



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN CON MEMORIA  
DE FORMA DEL TIPO Ni-Ti PROCESADA POR  
FUNDICIÓN, LAMINACIÓN Y SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**JULIO ARTURO HERNÁNDEZ ESCOBAR**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: MARÍA EUGENIA NOGUEZ AMAYA

**VOCAL:** Profesor: GUILLERMO FAUSTO SALAS BAUNET

**SECRETARIO:** Profesor: GABRIEL ÁNGEL LARA RODRÍGUEZ

**1er. SUPLENTE:** Profesor: GERARDO ARAMBURO PÉREZ

**2° SUPLENTE:** Profesor: JOSÉ GUADALUPE RAMÍREZ VIEYRA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** DEPARTAMENTO DE METÁLICOS Y CERÁMICOS DEL

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, U.N.A.M.

**ASESOR DEL TEMA:** GABRIEL ÁNGEL LARA RODRÍGUEZ

(nombre y firma)

**SUSTENTANTE:** JULIO ARTURO HERNÁNDEZ ESCOBAR

(nombre y firma)

## DEDICATORIA

A Betty, mi esposa, por el amor incondicional que me ha dado, por creer en mí y permitirme ser parte de ella, por los sueños que compartimos....Te Amo.

A Elda, mi hija, por su amor y por permitirme ser su papá e integrarme a su familia desde el primer día que nos conocimos y que compartió conmigo aquella paleta....Te Amo.

A Alicia, mi hija, por su amor, por enseñarme cuando nació que no existe obstáculo en la vida que no podamos vencer....Te Amo.

A mis padres Arturo y Elena, a mi abuelita Alicia, pilares fundamentales en mi vida, quienes han brindado todo el apoyo necesario para alcanzar mis metas y sueños, y han estado allí cada día de mi vida, compartiendo los buenos y los malos ratos desde el día en que nací....Los quiero mucho y gracias.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a todos aquellos que contribuyeron de alguna forma con mi formación académica y la realización de este trabajo.

A mis abuelos Alicia, Elena, José y Julio; por el apoyo que me han ofrecido a lo largo de mi vida.

A mis hermanos Anna y Arturo, a mis sobrinos Mariannita y BeboLino por su amor y apoyo; a mi cuñado Lino por su apoyo para terminar este trabajo.

A mis amigos Skandar y Mauricio, por los cerca de 25 años de amistad y confianza.

A la Familia Patjane Alonso por su cariño apoyo y confianza.

A mis suegros Azucena y Pablo por la ayuda que me han otorgado para poder terminar mi carrera y mi trabajo de tesis.

A mis tíos Maternos y Paternos por las palabras de aliento que me ayudaron a salir adelante con mis estudios.

A mis amigos de la Facultad: Fernanda, Angie, John, Emanuel, Luis, Enrique, Cheche, Cher, Columba, Alejandro, Marcos, Victor, Ariana, Hiram, Ana y Benjamín, a mis compañeros del SADAPI y de Metalurgia por todos los momentos que compartimos dentro y fuera del salón de clases.

A mis profesores que contribuyeron con mi formación, en especial a; Mtra. Asunción, M. en C. Ma Eugenia Noguez, MenC. Antonio Huerta Cerdán, Dr. Alejandro García Hinojosa, Dr. Benjamín Ruiz Loyola, Dr. Julián Cruz Borbolla, I.Q.M. Guillermo Salas, I.Q.M. José Ramírez Vieyra y al I.Q.M. Gerardo Aramburo Pérez.

A mi asesor de Tesis Dr. Gabriel Angel Lara Rodriguez por su interés, dedicación y apoyo en la realización de este trabajo.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las becas otorgadas para la realización de las estancias de investigación base de esta tesis y a la beca y facilidades concedidas para la realización de este trabajo.

Al Apoyo recibido por el Dr. Francisco Xavier Rodriguez y la M. en C. Ma. Eugenia Noguez del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y al Dr. Gabriel Lara del Departamento de Metálicos y Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Materiales, para asistir al X Congreso Nacional de Microscopia y presentar la plática "Caracterización por MO y MEB de Aleaciones con Memoria de Forma del tipo NiTi" referente a los resultados obtenidos en el presente trabajo.

Al Programa Universitario de Ciencia e Ingeniería de Materiales por haber sido el contacto para obtener la beca Roberto Rocca.

A Roberto Rocca *Education Program* por la beca otorgada para el término de mi carrera.

Al M. en .C Omar Novelo, la M. en C. Adriana Tejeda y los miembros del Instituto de Investigaciones en Materiales que contribuyeron en la realización de este trabajo.

“SI UNO NO PUEDE COMUNICAR LO QUE HA ESTADO HACIENDO,  
SU TRABAJO CARECERÁ DE VALOR”  
(Erwin Schrödinger)

# ÍNDICE.

ÍNDICE.....	i
LISTA DE ABREVIATURAS.....	i
INTRODUCCIÓN.....	iii
ANTECEDENTES.....	iv
• OBJETIVOS PARTICULARES.....	viii
CAPITULO 1. ASPECTOS TEÓRICOS.....	- 1 -
1.1 Transformación martensítica.....	- 1 -
1.2 Definición de una aleación con memoria de forma.....	- 7 -
1.3 Clasificación de las aleaciones con memoria de forma.....	- 8 -
1.4 Sistema Ni-Ti.....	- 9 -
1.4.1 Propiedades Químicas del Ni.....	- 9 -
1.4.2 Propiedades Químicas del Ti.....	- 9 -
1.4.3 La aleación Ni-Ti.....	- 10 -
1.5 Efectos de las aleaciones Memoria de forma.....	- 13 -
1.5.1 Efecto memoria de forma simple.....	- 13 -
1.5.2 Efecto memoria de forma doble.....	- 15 -
1.5.3 Superelasticidad.....	- 15 -
1.5.4 Efecto caucho o goma.....	- 16 -
CAPITULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	- 17 -
2.1 Horno de arco eléctrico.....	- 17 -
2.2 Horno de Inducción.....	- 17 -
2.3 Solidificación rápida.....	- 18 -
2.4 Laminación en caliente.....	- 20 -
2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido.....	- 21 -
2.6 Rayos X.....	- 23 -
2.7 Microscopía Óptica.....	- 24 -
2.8 Microscopia Electrónica de Barrido.....	- 25 -
2.9 Pruebas Mecánicas (Ensayo de Tensión).....	- 28 -
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	- 29 -
3.1 Fundición del sistema Ni-Ti.....	- 29 -

3.2	Procesos termomecánicos.....	- 34 -
3.2.1	Laminación en Caliente.....	- 34 -
3.2.2	Solidificación rápida por bloque frío.....	- 37 -
3.3	Caracterización.....	- 39 -
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		- 43 -
4.1	Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido.....	- 43 -
4.1.1	Muestra BA.....	- 43 -
4.1.2	Muestra BB.....	- 45 -
4.1.3	Muestra FA.....	- 47 -
4.1.4	Muestra FB.....	- 49 -
4.1.5	Muestra LA.....	- 50 -
4.1.6	Muestra LB.....	- 51 -
4.2	Calorimetría Diferencial de Barrido.....	- 52 -
4.2.1	Muestra BA.....	- 52 -
4.2.2	Muestra BB.....	- 53 -
4.2.3	Muestra FA.....	- 54 -
4.2.4	Muestra FB.....	- 55 -
4.2.5	Muestra LA.....	- 56 -
4.2.6	Muestra LB.....	- 57 -
4.2.7	Recopilado de Temperaturas de Transformación.....	- 58 -
4.3	Difracción de Rayos X.....	- 60 -
4.3.1	Muestra BA.....	- 60 -
4.3.2	Muestra BB.....	- 61 -
4.3.3	Muestra FA.....	- 62 -
4.3.4	Muestra FB.....	- 63 -
4.3.5	Muestra LA.....	- 64 -
4.3.6	Muestra LB.....	- 65 -
4.4	Ensayos Mecánicos de Ciclos de Carga y Descarga.....	- 66 -
4.4.1	Muestra BA.....	- 66 -
4.4.2	Muestra BB.....	- 67 -
4.4.3	Muestra LA.....	- 68 -
4.4.4	Muestra LB.....	- 70 -

CONCLUSIONES. ....	- 72 -
PERSPECTIVAS.....	- 73 -
APÉNDICE II.....	- 74 -
BIBLIOGRAFÍA.....	- 75 -

---

---

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\gamma$	Energía libre de superficie específica.
$\Delta G$	Cambio de energía libre de Gibbs.
$\Delta G^*$	Cambio de energía libre máxima al alcanzar el radio crítico.
$\Delta G_s$	Cambio de energía libre de superficie.
$\Delta G_T$	Cambio de energía libre de total.
$\Delta G_v$	Cambio de energía libre de Volumen.
$\sigma^{p-m}$	Esfuerzo al cual es posible inducir la transformación martensítica.
%at.	Composición química en por ciento atómico.
%w.	Composición química en porcentaje en peso.
Af	Temperatura en que finaliza la transformación Austenítica.
AMF	Aleaciones con Memoria de Forma.
AN	Apertura Numérica.
As	Temperatura en que inicia la transformación Austenítica.
CQ.	Composición Química.
DSC	Differential Scanning Calorimetry.
EDS	Energy Dispersive Spectrometer.
M	Masa molar.
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido.
Mf	Temperatura en que finaliza la transformación Martensítica.
MO	Microscopio Óptico.
Ms	Temperatura en que inicia la transformación Martensítica.
NA	Número de Abogado ( $6.022 \times 10^{23}$ átomos/mol).
NIST M&A	National Institute of Standard and Technology, Mergers and Acquisitions.

---

$r$	Radio del embrión o núcleo.
$r^*$	Radio crítico del núcleo.
$R_f$	Temperatura en que finaliza la transformación de la fase R.
$R_s$	Temperatura en que inicia la transformación a la fase R.
$T$	Temperatura.

---

---

## INTRODUCCIÓN.

Las Aleaciones con memoria de forma (AMF por sus siglas) son aleaciones metálicas que pueden sufrir una aparente deformación plástica y posteriormente regresar a su forma original después de un calentamiento. Dentro de un rango determinado de temperatura, estos materiales pueden ser deformados al ser sometidos a una carga y subsiguientemente recuperar su forma al retirar la carga.

El efecto Memoria de Forma se describe como la capacidad de un material de recordar su forma original después de sufrir una deformación y permanecerán deformados hasta ser calentados con lo cual recuperaran su forma inicial. Este efecto es posible ya que las AMF pueden sufrir una transformación de fase martensítica.

Estos efectos característicos de las AMF son llamados *Efecto Memoria de Forma* y *Superelasticidad*, respectivamente y son debidos a la llamada *transformación martensítica*. Las aplicaciones que pueden tener las piezas fabricadas con estas aleaciones son enormes debido a que pueden ser utilizadas para generar movimiento, fuerza o acumular energía. Estos materiales son comúnmente llamados “Inteligentes” debido a que responden a cambios de temperatura y esfuerzo.

Para comprender estas características se refiere una breve historia de las AMF; en el Capítulo 1 se describe la transformación de la fase martensítica, sus principios microscópicos y macroscópicos. Posteriormente se revisan las características que tienen estas aleaciones analizando a nivel microscópico las transformaciones de fase que dan origen al efecto memoria de forma que es observable físicamente, se describirá la clasificación de las AMF para después situarse en el sistema Ti-Ni y finalmente definir cada uno de los Efectos Memoria de Forma.

En el Capítulo 2 se detallan las Técnicas experimentales utilizadas para la caracterización y fabricación de los sistemas estudiados en este trabajo.

En el Capítulo 3 se presenta la metodología con que fueron elegidos fabricados y caracterizados los sistemas en estudio.

En el Capítulo 4 se muestran básicamente los resultados obtenidos de las distintas técnicas experimentales aplicadas a los sistemas trabajados como lo son metalografías, gráficas y su discusión.

---

---

## ANTECEDENTES.

Debido a sus propiedades, las aleaciones con memoria de forma (AMF) Ti-Ni son de gran importancia tecnológica y pueden ser utilizadas en una amplia gama de aplicaciones [1]. Las aleaciones ricas en Ni son de gran interés ya que las temperaturas de transformación pueden ser controladas a través de tratamientos térmicos [2].

Estudios realizados por H.C.Lin indican que la composición química de estas aleaciones influye directamente en su maquinabilidad ya que una pequeña diferencia les proporciona distintas características, es el ejemplo de la AMF Ti-Ni equiatómica que tiene menor dureza, menor resistencia de fluencia y mayor elongación que la 49Ti-51Ni (% atómico) [3].

La magnitud de la pseudoelasticidad y resistencia a la fluencia son factores que modifican el coeficiente de fricción en fase austenítica y en fase martensítica, así un bajo coeficiente de fricción en fase austenítica es atribuido a la pseudo elasticidad de la aleación y un alto coeficiente de fricción martensítico a una baja resistencia de fluencia [4].

Las distintas estructuras que se pueden obtener en una AMF Ti-Ni influyen en sus propiedades mecánicas, la fase Austenita (B2) tiene una alta resistencia al desgaste debido a un alto endurecimiento, por el contrario la Martensita (B19') tiene una menor resistencia al desgaste que la B2; tanto la estructura B2 como la B19' tienen un alto coeficiente de fricción lo que provoca una difícil utilización en ortodoncia [5].

Las características de transformación en las AMF Ti-Ni dependen de la temperatura de tratamiento térmico aplicado; se obtiene la estructura R a bajas temperaturas de recocido, esta desaparece y la austenita transforma directamente a martensita cuando la temperatura es superior a los 550°C. La temperatura de transformación en las aleaciones con alto contenido en Ni también puede ser controlada modificando la temperatura del recocido (*Tabla 1*), las  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $R_s$ ,  $R_f$  y  $M_s$  decrecen al incrementar la temperatura. Para temperaturas debajo de 500°C,  $M_f$  alcanza su mínimo y por arriba de esta aumenta al aumentar  $M_s$ . Las aleaciones Ti-Ni recocidas por una hora a una temperatura de entre 400 y 600°C presentan un rango de transformación de -60 a 140°C [6].

Temperatura de tratamiento °C	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$R_s$ (°C)	$R_f$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)
400	44	65	56	39	24	-15
450	34	57	41	31	12	-18
500	20	45	25	18	7	-26
550	13	48	23	--	--	-14
600	13	39	--	--	8	-12

**Tabla 1.** Temperaturas de transformación de muestras de la aleación NiTi equiatómica con diferentes temperaturas de recocido [6].

Dependiendo del tratamiento térmico la transformación Austenita – Martensita puede ocurrir en 1 o múltiples pasos de transformación; ya sea directa de B2 a B19' o a través de la fase intermedia R, B2 – R- B19'; la transformación directa se obtiene después de un temple a 0°C y la transformación por medio de la fase R ocurre después de un tratamiento de recocido [7], en esta fase intermedia (R) no hay efecto memoria [8].

En las aleaciones ternarias, la cantidad de carbono adicionado como aleante, disminuye la temperatura de transformación así para lingotes homogenizados a 1273K por un periodo de 24h, la Ms de la aleación (Ti-Ni)-0.1C es de 309K, para la (Ti-Ni)-0.5C de 307K, que son menores a la Ms de la aleación equiatómica Ti-Ni que es de 330 [9] K.

Otro factor importante en la temperatura de transformación es la velocidad de solidificación de la aleación, para las aleaciones ternarias Ti-Ni-Zr y Ti-Ni-Hf, se tienen valores menores de temperatura de transformación para una cinta obtenida por “meltspinning” (Solidificación rápida) que para un lingote obtenido en horno de arco y posteriormente recocido (

Aleación	Muestra	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)
Ti-Ni-Zr	lingote	128	99	19.6	139	159
	cinta	-7	-41	7.1	14	43
Ti-Ni-Hf	lingote	226	195	27	232	263
	cinta	157	132	20.2	175	199

**Tabla 2)** [10]. La temperatura de transformación de las AMF Ti-Ni ricas en Ti están arriba de la temperatura ambiente y dependen del recocido cuando este se realiza entre los 600 y los 1200K [11].

Aleación	Muestra	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)
Ti-Ni-Zr	lingote	128	99	19.6	139	159
	cinta	-7	-41	7.1	14	43
Ti-Ni-Hf	lingote	226	195	27	232	263
	cinta	157	132	20.2	175	199

**Tabla 2.** Influencia de la velocidad de solidificación en las temperaturas de transformación [41].

Se realizan también tratamientos de recocido electro térmico a las aleaciones ricas en Ni con lo cual se puede controlar la temperatura de transformación y las etapas de transformación (directa o por medio de la fase intermedia R) mediante la variación de la densidad de corriente aplicada. Al aplicar densidades de corriente de 8.4 a 9.3 A/mm<sup>2</sup> la transformación se da en dos pasos, de Austenita a fase R y fase R a Martensita, al alcanzar 12.2 A/mm<sup>2</sup> la fase R desaparece y la transformación es directa, Austenita a Martensita [2].

Mediante la deposición catódica se logran obtener láminas y polvos nanocristalinos (50nm) de AMF Ti-Ni a diferentes temperaturas, manteniendo la propiedad de memoria de forma, estas láminas y los polvos sinterizados tienen alto rendimiento en sistemas micromecánicos [12, 13, 14].

---

Otra forma de obtener láminas delgadas es mediante ataque químico; primeramente se producen lingotes que son laminados a 850°C hasta a 1mm de espesor, posteriormente laminados en frío (30% de reducción de espesor en cada paso) y recocidos a 700°C por 50 min en capsulas de cuarzo al vacío hasta alcanzar 0.1mm, finalmente se realiza el ataque químico utilizando soluciones de HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O con un potencial de 5V a 20°C, este mejorara si se realiza en un baño ultrasónico. La obtención de estas láminas será más rápido y con una superficie más suave al incrementar la concentración de los ácidos. Está técnica para obtener láminas finas es más rápida que la electrodeposición [15].

La electrodeposición de la aleación Ti-Ni es utilizada para obtener piezas porosas que presentan bajo modulo elástico ( $E=19.8$  GPa) y alta resistencia a la fluencia (255MPa) [16] por lo que se emplean para la fabricación de implantes de huesos.

Este material puede fabricarse en forma de cintas mediante solidificación rápida (melt spinnig); el tamaño de grano obtenido disminuirá al aumentar la velocidad de la rueda (aumenta la velocidad de enfriamiento) [17].

Otra forma de obtener piezas de AMF Ti-Ni, es por medio del sinterizado de polvos o láminas de Ti y de Ni. El sinterizado de láminas se realiza con multicapas intercaladas de Ti y Ni de 120 $\mu$ m de espesor a las que se les aplica una presión a una cierta temperatura y son posteriormente recocidas. Para una aleación 50.2%Ni-49.8%Ti sinterizadas a una presión de 200MPa a 600°C y recocidas por 6 horas a 650°C se tiene una Ms de  $\sim 60^\circ\text{C}$  con una histéresis de 30° [18].

Un novedoso proceso de fabricación de estas aleaciones es mediante la depositación de Ni y Ti mediante un sistema de pulverización catódica por radiofrecuencia donde la distancia entre el sustrato y el objetivo influyen en la uniformidad de la composición. En los trabajos utilizaron una frecuencia de 400w en una atmosfera de Ar. La depositación de Ti (46-62%) es proporcional a la potencia aplicada [19].

Las aleaciones Ti-Ni son también utilizadas en la fabricación de compuestos de fibras de AMF Ti-Ni en una matriz metálica o polimérica. Las fibras de Ti-Ni se producen por extrusión, son recocidas al vacío y templadas en agua; posteriormente las fibras son tensionadas y enfriadas en nitrógeno líquido, finalmente se calientan a 2K/min partiendo de una temperatura de 293K hasta llegar a 363K; la As de las fibras disminuye después de la tensión y el tratamiento [20, 21]. También se han investigado los efectos del espesor de películas de Ti-Ni en superficies de silicio donde las temperaturas de transformación, con excepción de la Ms, aumentan al aumentar el espesor [22].

Han encontrado que la soldadura base plata (52%Ag-22%Cu-18%Zn-8%Sn) empleada para unir la AMF Ti-Ni y el acero inoxidable presenta corrosión por picaduras, sin embargo la pérdida del efecto memoria es baja debido al correcto control de los parámetros de soldadura y presenta una resistencia a la fluencia de entre 320 y 360 MPa. Se ha encontrado que la tasa de pérdida de masa causada por la

---

corrosión aumenta al disminuir el pH de la solución (saliva artificial) [23]; y que la tasa de recuperación de forma y la superelasticidad disminuyen en un 30% [24].

Al evaluar y comparar la pasividad de la aleación Ni-Ti con la del acero inoxidable austenítico y una aleación Ti-6Al-4V han encontrado que la aleación Ti-Ni y el inoxidable austenítico tienen una pasividad menor que la aleación Ti-6Al-4V y que la AMF Ti-Ni posee una menor biocompatibilidad frente al inoxidable y la aleación Ti-6Al-4V [25].

Debido a que la corrosión puede influir en la biocompatibilidad de las aleaciones Ti-Ni y en la aparición de reacciones alérgicas en los pacientes, se ha estudiado el comportamiento de estas utilizando saliva artificial.

No toda la oxidación en estas aleaciones resulta ser perjudicial, han investigado técnicas de oxidación isotérmica con una presión de O<sub>2</sub> puro de 1 atm. Realizada a una temperatura entre 450 y 750°C en la que se forma una película de TiO<sub>2</sub> con Ti-Ni que protege al material de la oxidación, estas capas varían en composición y espesor en función de la temperatura [26]. El TiO<sub>2</sub> aumenta la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad [6].

Existe preocupación por la liberación del Ni al organismo ya que las aleaciones Ti-Ni equiatómica tienen baja resistencia al desgaste y a la corrosión por picadura; se ha diseñado otra técnica para proteger de la corrosión a este material; esta se utiliza en sistemas biomédicos y micro mecánicos, se realiza una depositación catódica de capas protectoras de TiN, que mejora la resistencia al desgaste, protege de la corrosión y mantiene el efecto memoria [6, 13, 27].

Las aleaciones Ti-Ni han sido esenciales para el diseño de micro bombas y micro actuadores con membranas de silicio cubiertas de AMF (Ti-Ni) [28]. En estos la AMF Ti-Ni es depositada por evaporación flash en una membrana de silicio, son recocidas al vacío y deformadas. Para el buen funcionamiento de estas membranas, la tasa de calentamiento debe ser alta y de esta forma lograr una recuperación de forma uniforme debido a la conducción térmica.

Con lo anterior se puede afirmar que la composición química y proceso de manufactura son dos aspectos que pueden modificar las características de memoria de forma de estas aleaciones.

---

- **OBJETIVO GENERAL.**

Caracterizar aleaciones con memoria de forma del tipo Ni-Ti de dos distintas composiciones obtenidas por fundición, laminación en caliente y solidificación rápida por bloque frío, y evaluar la influencia del proceso de manufactura en el efecto de Memoria de Forma.

- **OBJETIVOS PARTICULARES.**

1. Fabricación de aleaciones Ni-Ti en dos composiciones.
2. Obtención de muestras por solidificación rápida y la laminación de los dos especímenes a estudiar.
3. Caracterización de la las micro estructuras, fases presentes, y temperaturas de transformación.
4. Evaluación de propiedad.

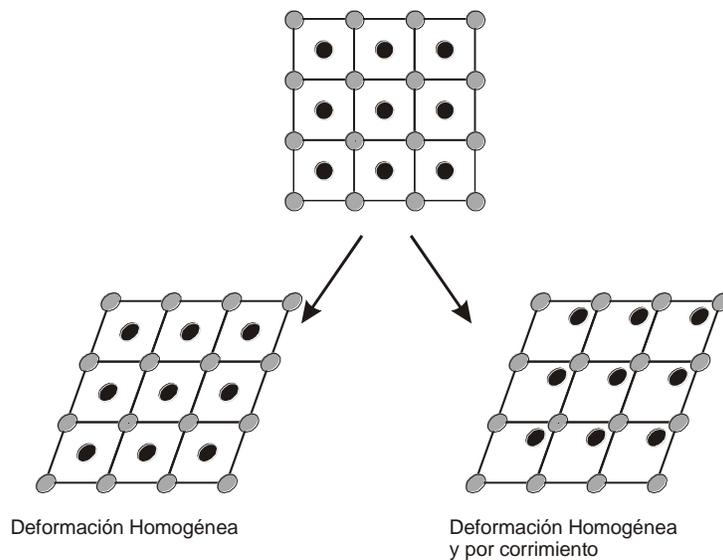
---

## CAPITULO 1. ASPECTOS TEÓRICOS.

### 1.1 Transformación martensítica.

Inicialmente el término martensita se atribuyó a un microconstituyente de elevada dureza que contienen ciertos aceros después de haber sido calentados hasta cierta temperatura en la que se obtiene una fase cubica centrada en las caras (fcc) llamada *austenita* y posteriormente templados para obtener una fase tetragonal centrada llamada *martensita*. Este término se utilizó incluyendo otras transformaciones de fase que tienen características típicas de la transformación en aceros pero tienen lugar en aleaciones no férricas, metales puros, cerámicos, entre otros [29].

Se nombra transformación martensítica a aquella que ocurre en estado sólido y que es displaciva (sin difusión atómica) acompañada de una deformación homogénea de la red o una deformación por maclado que produce un cambio en la estructura cristalina (*Figura 1.1* Esquema que muestra la deformación homogénea) [30].



**Figura 1.1** Esquema que muestra la deformación homogénea de la red y la deformación por maclado.

Al tratarse de una transformación no difusiva, implica que, mediante pequeños desplazamientos coordinados de átomos, se llega a la formación de una nueva fase. Esta se observa a altas temperaturas, y de manera casi instantánea a temperaturas bajo 0°C donde la difusión atómica es insignificante [29].

Los átomos inicialmente vecinos siguen siéndolo después de haber ocurrido la transformación con lo que la nueva fase mantiene la misma composición y orden atómico de la fase inicial. Esta

---

transformación tiene lugar preferentemente en bordes de grano, defectos y un posterior crecimiento de la fase previamente nucleada [9].

La interfase entre la estructura original o *austenita* y la formada o *martensita* está constituida por un plano macroscópicamente invariante denominado plano de hábito (*Figura 1.2* Desplazamiento producido por el surgimiento), esto significa que dos vectores cualesquiera sobre él mantienen sus módulos y orientación relativa constantes durante el avance de la transformación. La transformación produce un corte paralelo al plano de hábito [**Error! Marcador no definido.**].

**Figura 1.2** Desplazamiento producido por el surgimiento de una variante de martensita en un cristal.

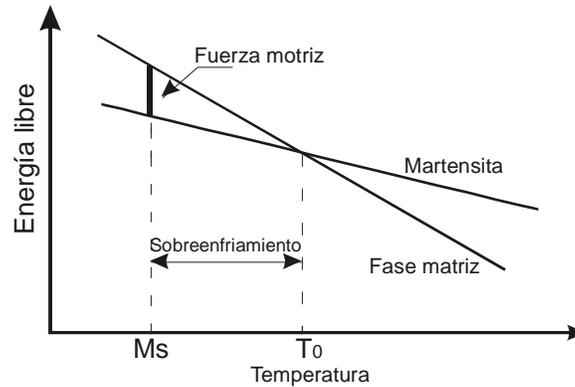
La fase de alta temperatura o fase madre, tienen una simetría mayor, que la fase de baja temperatura, esto produce que existan varias orientaciones o variantes de esta y que sean compatibles con la matriz (

Figura 1.3). Además la transformación lleva asociada una deformación del material (cizalladura sobre el plano de hábito) y un cambio de volumen.

Dentro de un cristal de austenita se logran formar 24 variantes de martensita que al formarse compensan sus deformaciones por lo que son llamadas autoacomodantes y generan una transformación sin deformación macroscópica significativa [**Error! Marcador no definido.**].

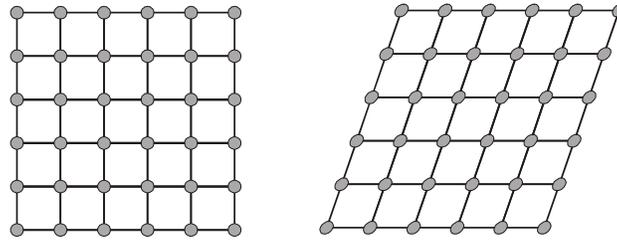
**Figura 1.3** Esquema de las variantes autoacomodadas.

Esto produce un almacenamiento de energía elástica en el entorno de la zona transformada, que finalmente será la que controle la transformación, requiriéndose un sobre enfriamiento por debajo de la temperatura de equilibrio  $T_0$  para producir y completar la transformación (*Figura 1.4* Presencia de un sobreenfriamiento respecto la temperatura).

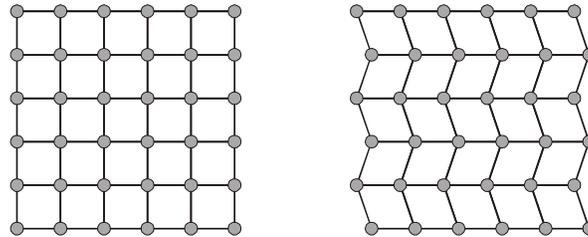


**Figura 1.4** Presencia de un sobreenfriamiento respecto la temperatura de equilibrio en la transformación martensítica.

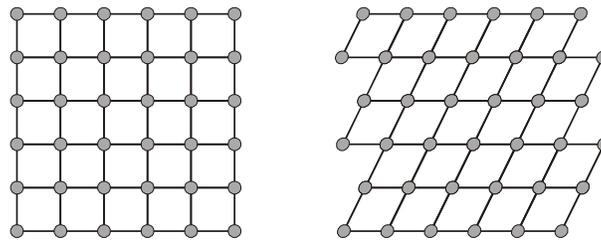
Se dan dos mecanismos de autoacomodación a la forma del cambio debido al deslizamiento cortante de la transformación martensítica: la autoacomodación por deslizamiento en la que la microestructura es dañada irreversiblemente, y el autoacomodamiento por maclado que es reversible pero no alcanza cambios significativos de volumen (*Figura 1.5* Representación de los mecanismos de autoacomodación.).



A) Cambio de forma debido a la transformación martensítica.



B) Autoacomodación por deslizamiento.



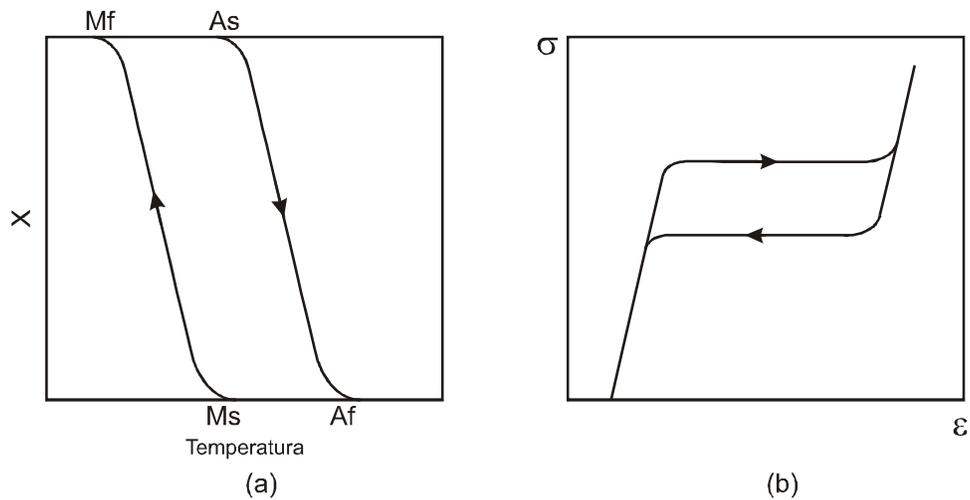
C) Autoacomodación por maclado.

**Figura 1.5** Representación de los mecanismos de autoacomodación.

Las transformaciones martensíticas tienen lugar en un intervalo finito de temperaturas durante el cual existe una coexistencia de las dos fases: austenita y martensita. La transformación directa, se induce al enfriar y la temperatura a la cual comienza el proceso se le conoce como  $M_s$  (*martensite start*), mientras que  $M_f$  (*martensite finish*) es la temperatura a la cual finaliza. Si el material está totalmente en martensita ( $T < M_f$ ), al calentarlo se produce la transformación inversa o retransformación, denominándose de manera análoga  $A_s$  (*austenite start*) a la temperatura a la cual empieza la formación de la austenita y  $A_f$  (*austenite finish*) a la que termina el proceso. Siempre se cumple que  $A_s > M_f$  y  $A_f > M_s$  por lo que existe una histéresis térmica (*Figura 1.6* Los gráficos muestran la fracción de material transformado en función de la temperatura (a) y la transformación inducida por esfuerzo (b) en los que se observa la histéresis producida.).

Las temperaturas de inicio de transformación ( $M_s$ ,  $A_s$ ) y las del final de la transformación ( $M_f$ ,  $A_f$ ) pueden ser bastante diferentes cuando la martensita no es monovariante (tiene más de una orientación cristalográfica de martensita) ya que interfieren unas con otras por lo que se dificulta la creación de las siguientes [31].

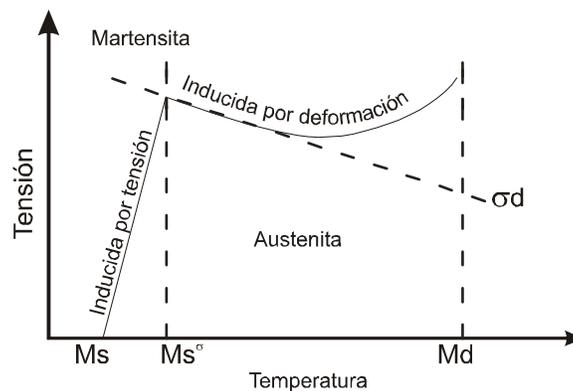
Entre otros factores, las temperaturas de transformación dependen de la composición química de la aleación, lo que hace necesario que estas sean fabricadas con mucha precisión en la composición si se requiere obtener una transformación controlada por la temperatura [11].



**Figura 1.6** Los gráficos muestran la fracción de material transformado en función de la temperatura (a) y la transformación inducida por esfuerzo (b) en los que se observa la histéresis producida.

También es posible inducir la transformación martensítica con la aplicación de un esfuerzo externo sobre el material pero a una temperatura mayor que  $A_f$ . Asimismo existe la nucleación por efecto de una deformación plástica en la que produce nuevos sitios de nucleación al alcanzar el esfuerzo crítico  $\sigma^{p-m}$  (Figura 1.7 Gráfico de la transformación martensítica inducida por esfuerzo en función

de la temperatura y el esfuerzo externo.). Cuando no se aplica ningún esfuerzo externo y la martensita se induce exclusivamente por temperatura, ésta se produce de manera espontánea a una temperatura  $M_s$ . Si aumentamos la temperatura se necesitará una tensión para inducir la transformación, obteniendo lo que se llama martensita inducida por esfuerzo. Al ser mayor la temperatura, se requerirá un mayor esfuerzo para inducir la transformación teniendo como límite la temperatura  $M_s^\sigma$  a la que se puede inducir la martensita exclusivamente con la aplicación de un esfuerzo [9].



---

**Figura 1.7** Gráfico de la transformación martensítica inducida por esfuerzo en función de la temperatura y el esfuerzo externo.

Normalmente, en el enfriamiento, la martensita puede formarse en  $M_s$  bajo ninguna tensión, pero en el mismo material, la martensita puede formarse por encima de  $M_s$  si se le aplica una tensión, a esta se le llama martensita inducida por tensión (SIM). La fuerza impulsora para la transformación es ahora mecánica y opuesta a la térmica.

Por encima de  $M_s$  la tensión requerida para producir SIM incrementa al aumentar la temperatura. La variación en la tensión necesaria para producir SIM incrementa linealmente con la temperatura por encima de  $M_s$ . La variación lineal de la tensión para inducir martensita en función de la temperatura, obedece la ecuación de Clausius-Clapeyron, expresada como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

Donde:

P es la presión, T la temperatura, H el calor latente de transformación y V el Volumen, la ecuación se modifica como:

$$\frac{d\sigma}{dM_s} = \frac{\Delta H}{\epsilon_0}$$

Donde: T es la temperatura, H el calor latente de transformación,  $\sigma$  la tensión aplicada,  $M_s$  la temperatura de transformación martensítica y  $\epsilon_0$  la deformación [36].

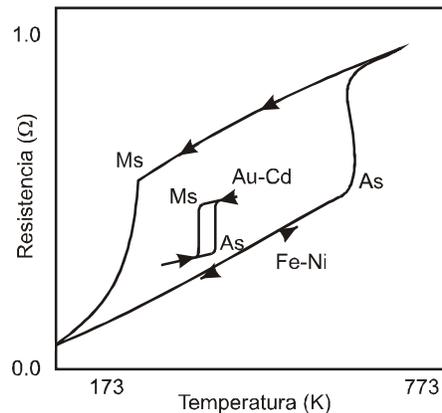
No solo se puede clasificar a las transformaciones martensíticas por la variable externa que las induce (temperatura o esfuerzo), también se pueden clasificar en *Transformaciones martensíticas termoelásticas* y *transformaciones martensíticas tipo burst*.

Las transformaciones martensíticas termoelásticas tienen una histéresis del orden de decenas de grados, con un cambio pequeño de volumen (0.5%) y una elevada cizalladura producida en el material [32].

En este grupo, la transformación se genera mientras disminuye la temperatura; si el enfriamiento se detiene, también lo hace la transformación manteniéndose constante la temperatura. La transformación inversa avanzará solo al aumentar la temperatura. Estas transformaciones son atómicas ya que solo dependen de la temperatura y son independientes del tiempo. La transformación es reversible, la martensita vuelve a la fase matriz en la orientación original [33].

Las transformaciones martensíticas del tipo *burst* o no termoelásticas, tienen lugar en intervalos muy pequeños de temperaturas, son menos reversibles y el cambio de volumen es mayor que las

anteriores teniendo histéresis de varios cientos de grados. La fuerza impulsora para la transformación es muy grande y la interfase se hace inmóvil. La transformación inversa se da mediante la renucleación de la fase matriz (*Figura 1.8* Gráfico de una transformación martensítica termoelástica y una tipo burst durante un ciclo térmico para los sistemas Au-Cd y Fe-Ni.) [34].



**Figura 1.8** Gráfico de una transformación martensítica termoelástica y una tipo burst durante un ciclo térmico para los sistemas Au-Cd y Fe-Ni.

Ya que las transformaciones se producen en el seno de la fase sin transformar, aparecen diferentes tipos de deformaciones como el maclado interno de la martensita llamado *twinning*, estas se forman cuando el mecanismo de autoacomodación se da por deslizamiento (*Figura 1.5* Representación de los mecanismos de autoacomodación.-B). La martensita utiliza como mecanismo para disminuir la energía de deformación la aparición de variantes autoacomodadas. Este fenómeno es el responsable de los comportamientos característicos de las AMF [34].

## 1.2 Definición de una aleación con memoria de forma.

Las Aleaciones con Memoria de Forma son aquellas que poseen la cualidad y capacidad de manifestar una transformación de fase adifusional como respuesta a la presencia de estímulos externos tales como: la corriente eléctrica, un campo magnético, calor o esfuerzo; esta respuesta inducida en la aleación es reversible obteniendo nuevamente la estructura original.

Las AMF son capaces de sufrir una deformación y posteriormente recuperar su forma inicial después de ser calentadas hasta una cierta temperatura gracias a un cambio de fase llamado transformación martensítica.

Las AMF presentan ciertos comportamientos singulares: Efecto memoria simple, efecto memoria doble, superelasticidad y efecto caucho, los cuales se describirán más adelante. Debido a la forma

peculiar de responder a cambios de temperatura y tensión (entre otros estímulos), las AMF han sido nombradas como *materiales inteligentes*.

La memoria de forma se refiere a la capacidad de estos materiales de recordar una forma específica, incluso después de sufrir una deformación después de la cual es calentado para volver espontáneamente a su forma original.

### 1.3 Clasificación de las aleaciones con memoria de forma.

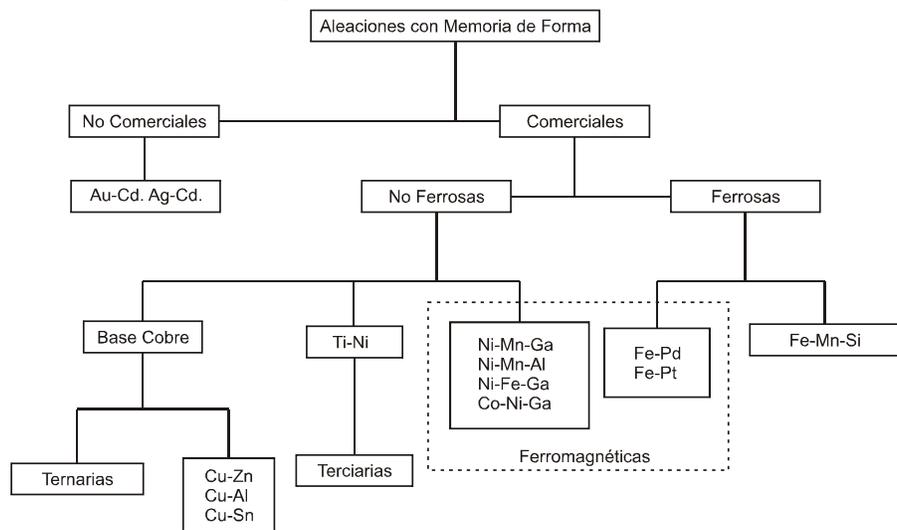
Las Aleaciones con Memoria de forma son clasificadas de manera similar en que en metalurgia se clasifican los metales y otras aleaciones.

La primer gran división se realiza al separar el grupo de AMF que se fabrican comercialmente y otro de aquellas no comerciales y que solo han sido fabricadas con fines de investigación entre las que se encuentran la aleaciones del tipo Au-Cd y Ag-Cd.

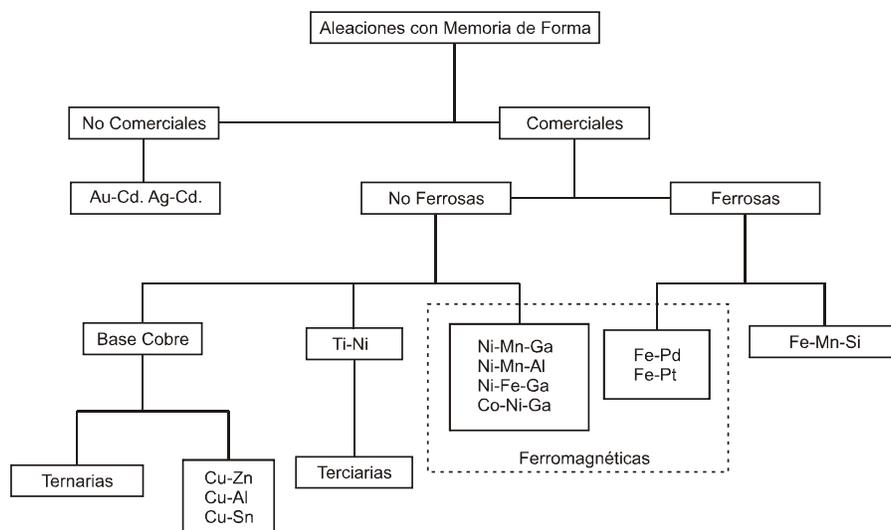
Las AMS Comerciales representan el grupo más numeroso en esta clasificación y es dividida en AMS Ferrosas, que como su nombre lo indica son aquellas cuyo principal componente es el Hierro, y las AMF No Ferrosas en las cuales el principal componente es un metal distinto al Hierro.

Dentro del subgrupo de aleaciones no ferrosas se encuentran las AMF base Cu y el sistema Ti-Ni junto con sus derivados.

Existen dos subgrupos de aleaciones que conforman a su vez a las AMF ferromagnéticas, que son un grupo muy importante de aleaciones ya que sus características de memoria de forma son afectadas por campos magnéticos, estas incluyen aleaciones Ferrosas y No Ferrosas (



**Figura 1.9** Diagrama de la clasificación de las Aleaciones con Memoria de Forma.).



**Figura 1.9** Diagrama de la clasificación de las Aleaciones con Memoria de Forma.

## 1.4 Sistema Ni-Ti.

### 1.4.1 Propiedades Químicas del Ni.

Símbolo Ni, número atómico 28, dureza 500 NHV, blanco plateado, dúctil y maleable. La masa atómica del níquel es  $58.71 \text{ g mol}^{-1}$ , su densidad es  $8.91 \text{ g cm}^{-3}$  (1 at y  $20^\circ\text{C}$ ) de estructura cristalina fcc, su temperatura de fusión es  $1455^\circ\text{C}$ .

El níquel tiene cinco isótopos naturales con masas atómicas de 58, 60, 61, 62,  $64 \text{ g mol}^{-1}$ . También se han identificado siete isótopos radiactivos, con números de masa de 56, 57, 59, 63, 65, 66 y  $67 \text{ g mol}^{-1}$ .

La mayor parte del níquel comercial se emplea en el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión. También es importante en monedas como sustituto de la plata.

El níquel es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas. En algunos tipos de meteoritos hay cantidades apreciables de níquel, y se piensa que existen grandes cantidades en el núcleo terrestre. Dos minerales importantes son el sulfuros de níquel, pentlandita (NiS), y el mineral garnierita,  $(\text{Ni,Mg})\text{SiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

El níquel se presenta en pequeñas cantidades en plantas y animales. Está presente en pequeñas cantidades en el agua de mar, el petróleo y en la mayor parte del carbón mineral.

### 1.4.2 Propiedades Químicas del Ti.

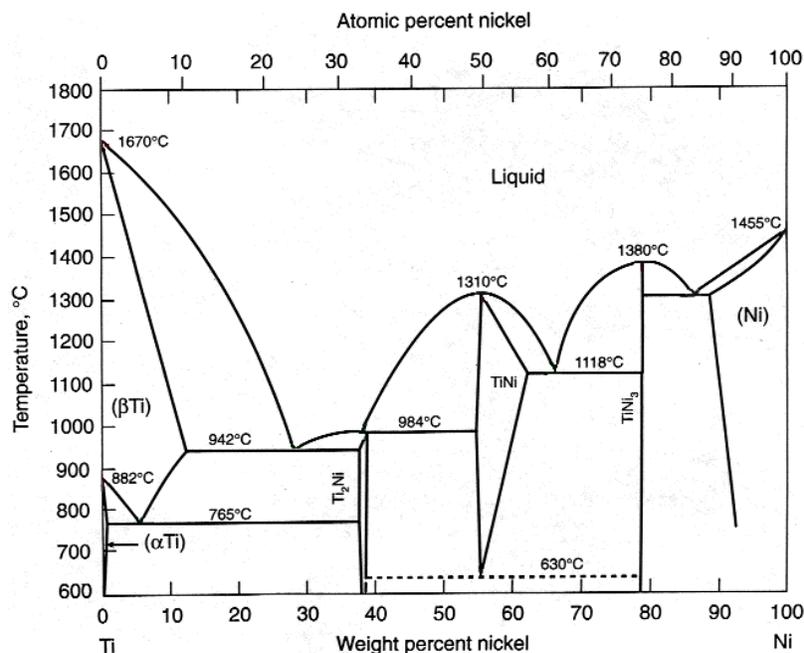
Símbolo Ti, número atómico 22, dureza 215 HB, plateado. La masa atómica del Titanio es de  $47.90 \text{ g mol}^{-1}$ , su densidad es  $4.51 \text{ g cm}^{-3}$  (1 at y  $20^\circ\text{C}$ ) de estructura cristalina hcp, su temperatura de fusión es de  $1670^\circ\text{C}$ .

El principal estado de valencia es 4+, aunque también se conocen los estados 3+ y 2+, que son menos estables. El elemento se oxida cuando se calienta para obtener el dióxido de Titanio,  $TiO_2$ . Reduce el vapor de agua para formar el dióxido e hidrógeno, y reacciona de manera parecida con ácidos concentrados calientes, aunque forma el tricloruro con ácido clorhídrico.

El dióxido de titanio,  $TiO_2$ , se encuentra comúnmente en una forma negra o de color castaño conocida como rutilo. Las formas naturales que se encuentran menos en la naturaleza son la anatasita y la brooquita. Tanto el rutilo como la anatasita puros son de color blanco. El óxido básico negro,  $FeTiO_3$ , se encuentra en forma natural como el mineral llamado ilmenita; éste es la principal fuente comercial del titanio.

### 1.4.3 La aleación Ni-Ti.

El sistema Ni-Ti es una aleación descrita en el diagrama de fases binario del mismo nombre (*Figura 1.10* Diagrama de fases binario Ni-Ti.). En este sistema es posible formar 3 soluciones sólidas sustitucionales distintas; la  $\beta Ti-xNi$  (hasta 10.26%at de Níquel disuelto), la  $\alpha Ti-yNi$  (hasta 0.60%at de Níquel disuelto) y la Ni-zTi (con hasta 20.73%at de Ti disuelto).



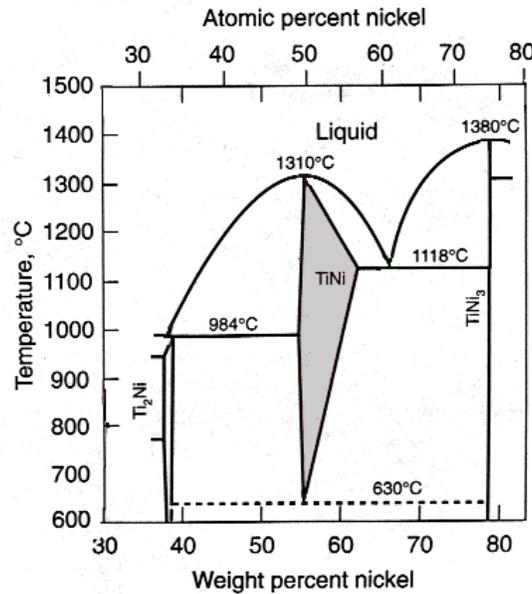
**Figura 1.10** Diagrama de fases binario Ni-Ti.

Existen 3 reacciones de fases eutécticas, y una eutectoide (*Tabla 3*. Reacciones de fases existentes en el sistema binario Ni-Ti.); así mismo pueden presentarse dos intermetálicos No estequiométricos, el  $Ti_2Ni$  y el  $TiNi_3$  que se obtienen en una composición de 33.53%at de Ni y 70.68%at de Ni respectivamente y un intermetálico estequiométrico, el  $xTi-yNi$ , que se forma en un intervalo de 49 a 57%at de Ni (*Figura 1.11*. Segmento del diagrama de fases binario Ni-Ti donde se sombrea), llamada en el contexto de las AMF

fase  $\gamma$ , fase madre o Austenita, de esta estructura se forma al enfriamiento la estructura Martensítica, de estas cuales es posible obtener las propiedades memoria de forma en este sistema.

Reacción	Tipo	Composición	Temperatura
$L \rightarrow \beta Ti + Ti_2Ni$	Eutéctica	23.63%at Ni	942°C
$L \rightarrow TiNi + TiNi_3$	Eutéctica	59.32%at Ni	1,118°C
$L \rightarrow TiNi_3 + Ni$	Eutéctica	77.46%at Ni	1,227°C
$\beta Ti \rightarrow \alpha Ti + Ti_2Ni$	Eutectoide	5.45%at Ni	765°C

**Tabla 3.** Reacciones de fases existentes en el sistema binario Ni-Ti.



**Figura 1.11.** Segmento del diagrama de fases binario Ni-Ti donde se sombrea en gris el intermetálico Ni-Ti o fase  $\gamma$ .

La fase  $Ti_2Ni$  aparece cuando el contenido de titanio en la matriz es mayoritario respecto al del níquel y resulta difícil de distinguir del  $Ti_4Ni_2O$  debido a que sus parámetros son sumamente parecidos. Su estructura es cúbica centrada en las caras (fcc) y su parámetro de red es  $a = 11.278 \text{ \AA}$ .

El  $TiNi_3$  es la única fase en equilibrio estable cuando el contenido de níquel en la aleación es mayor que el titanio. Presenta una estructura hexagonal compacta, sus parámetros de red son:  $a = 5.093 \text{ \AA}$  y  $c = 8.276 \text{ \AA}$

$Ti_3Ni_4$  es una fase metaestable que tiene una estructura romboédrica o trigonal con parámetros de red de la celda  $a = 6.70 \text{ \AA}$  y  $\alpha = 113.8^\circ$ .

El  $Ti_2Ni_3$  es una fase metaestable que tiene una estructura monoclínica cuyos parámetros de red son:  $a = 4.439 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.370 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.544 \text{ \AA}$  y  $\gamma = 89.3^\circ$  [34].

La transformación martensítica es una transformación de estado sólido entre dos fases cristalinas, en el caso de la aleación binaria Ni-Ti se distinguen la fase cúbica (B2) y varios tipos de martensita, en los que sobresalen una fase monoclínica (B19'), una ortorrómbica (B19) y una fase intermedia llamada fase R.

La austenita (B2) corresponde a la fase con composiciones cercanas a la equiatómica, de estructura cubica simple ordenada del tipo B2, también llamada estructura de CsCl, con posiciones de los átomos en  $0,0,0$  y  $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$  (Figura 1.12. Representación de la fase austenita (B2).)[34].

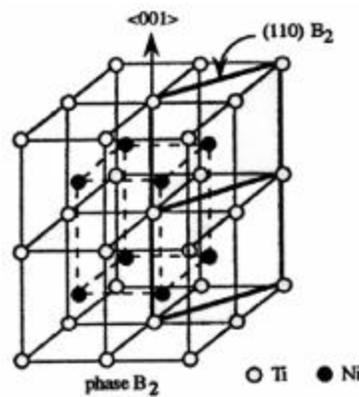
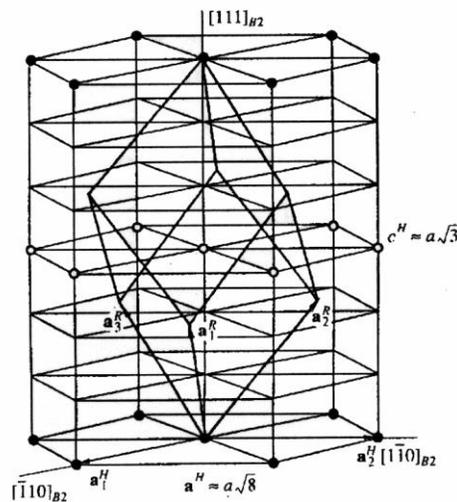


Figura 1.12. Representación de la fase austenita (B2).

La fase R es una estructura martensítica correspondiente a una distorsión ortorrómbica de la malla cúbica (B2) en la dirección  $\langle 111 \rangle$  (Figura 1.13. Representación de la fase R.), aunque es más común describirla como una red de tipo hexagonal con parámetros de red:  $a = 7.38 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.32 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0.7211$  [34,35].



**Figura 1.13.** Representación de la fase R.

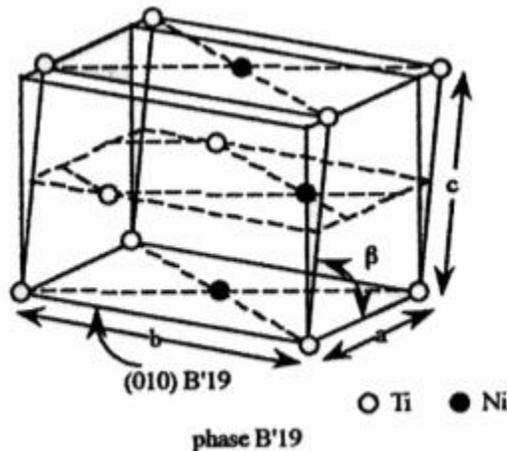
Esta fase martensítica, también es llamada premartensítica para describir una transformación que tiene lugar a una temperatura más alta que la martensita final ( $M_f$ ). forma grupos autoacomodados que pueden tener hasta 4 posibles variantes. La relación de orientación con la austenita es:

$$(111)_{B2} || (0001)_R \quad < -2,1,1 >_{B2} || < 2, -1, -1,0 >_R$$

La entalpía de la transformación  $B2 \rightarrow R$  es pequeña (debajo de los 6 j/g) comparada con las transformaciones  $B2 \rightarrow M$  o  $R \rightarrow M$ , esta también se caracteriza por la presencia de una histéresis pequeña ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ), ya que se trata de una pequeña deformación de la austenita, mientras que la transformación  $B2 \rightarrow M$  o  $R \rightarrow M$  implica un mayor cambio estructural de la red.

En una aleación equiatómica sometida a tratamiento de homogenización la fase R no aparece. Las aleaciones ricas en Ni favorecen la formación de la fase R mediante la transformación directa  $B2 \rightarrow R \rightarrow M$  y una inversa  $M \rightarrow B2$ , gracias a la presencia de precipitados de  $\text{Ti}_3\text{Ni}_4$  que introducen los campos de deformación favorables por lo que se produce por nucleación, preferentemente en zonas con esfuerzos internos grandes, y posterior crecimiento[34].

La fase martensita B19' tiene parámetros de red entorno a  $a = 2.88 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.12 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.62 \text{ \AA}$  y  $\beta = 97^\circ$  (Figura 1.14. Estructura de la martensita B19'). Entre la martensita monoclinica B19' y la fase matriz existen 12 correspondencias de red, lo que nos ofrece hasta doce posibles variantes en el proceso de autoacomodación de la martensita [34].



**Figura 1.14.** Estructura de la martensita B19'.

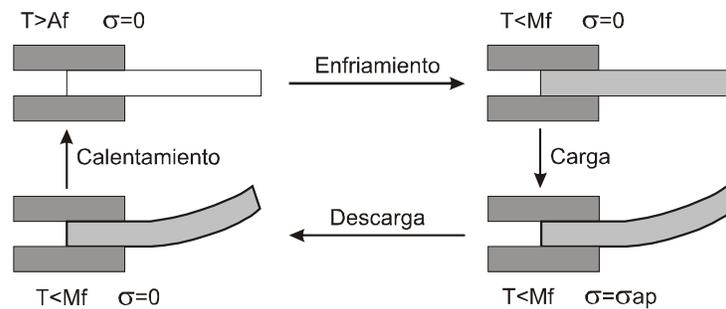
La fase martensita B19 aparece en sistemas ternarios, como el Ni-Ti-Cu cuando se sustituye el Ni por el Cu en cantidades aproximadas al 10%at. Esta se llega a considerar como fase premartensítica ya que precede a la B19', sin embargo si el contenido de cobre es suficientemente elevado la B19' puede no llegar a detectarse.

La martensita B19 es ortorrómbica y los parámetros de red varían ligeramente en función de la cantidad del Cu. Esta puede establecer seis correspondencias equivalentes de la red entre la austenita y la martensita y formar seis variantes diferentes [34].

## 1.5 Efectos de las aleaciones Memoria de forma.

### 1.5.1 Efecto memoria de forma simple.

El efecto memoria de forma simple es la capacidad que tiene una AMF para deformarse mediante la aplicación de un esfuerzo y posteriormente recuperar su forma inicial mediante un calentamiento (*Figura 1.15*. Esquema que explica el efecto memoria de forma simple.); efecto que se produce por la transformación martensítica.



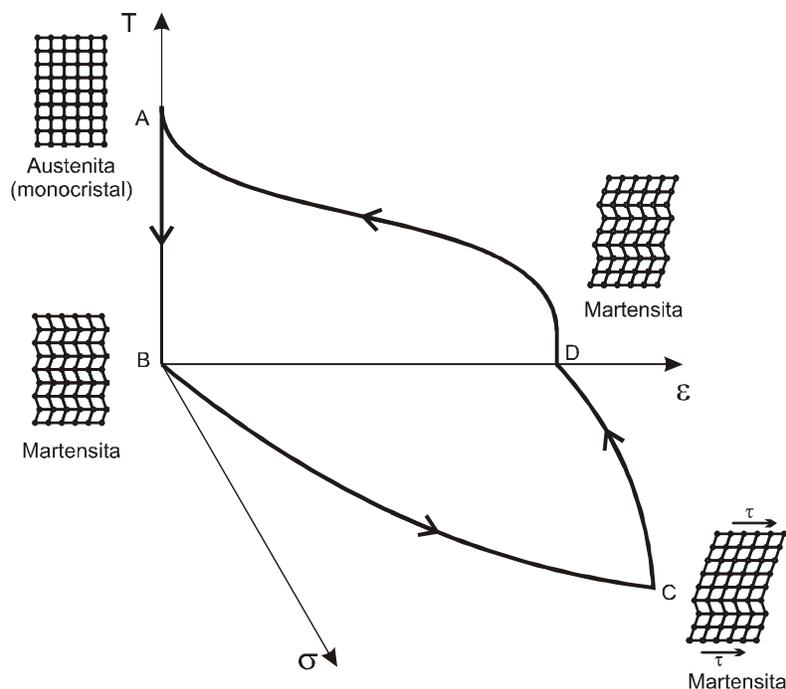
**Figura 1.15.** Esquema que explica el efecto memoria de forma simple.

Primero la AMF es enfriada desde una temperatura arriba de  $A_f$ , hasta una inferior a  $M_f$  con lo que se produce la transformación directa austenita-martensita. Para minimizar la energía del sistema, la martensita se forma de manera autoacomodada por lo que la forma macroscópica del material no cambia.

Posteriormente se aplica un esfuerzo de tal manera que la AMF se deforma. Esta deformación es resultado de la deformación elástica de la martensita y de la reorientación de las variantes formadas durante el enfriamiento. Puede llegarse a formar una martensita monovariante si se aplica el esfuerzo necesario con la dirección adecuada.

Si el esfuerzo aplicado es muy grande se puede introducir una deformación plástica u otro tipo de defectos que produzcan que el proceso no sea totalmente reversible.

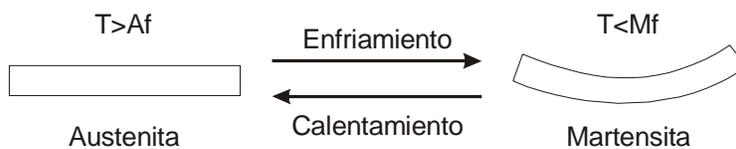
A continuación se relaja el esfuerzo conservándose la deformación del material para finalmente recuperar la forma original de la aleación elevando la temperatura por arriba de  $A_f$ . La deformación residual desaparece a través de la transformación inversa, martensita-austenita (*Figura 1.16*. Grafico esfuerzo deformación temperatura) [34,36].



**Figura 1.16.** Grafico esfuerzo deformación temperatura

### 1.5.2 Efecto memoria de forma doble.

Este proceso es el resultado de realizar un proceso de educación o entrenamiento en el que el material recuerda tanto la forma en estado austenítico como la forma que tenía en el martensítico, la cual adopta por debajo de  $M_s$  y hasta  $M_f$ . La deformación se logra de manera espontánea en el enfriamiento y la recuperación inicial se consigue mediante calentamiento (Figura 1.17 Muestra el efecto memoria de forma doble.).



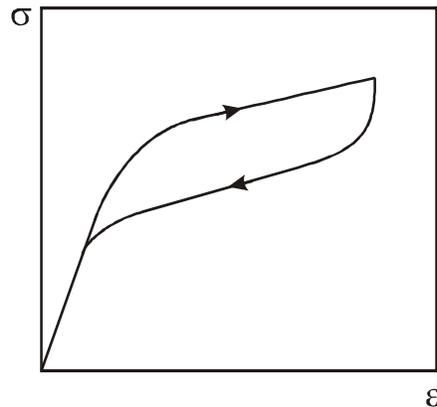
**Figura 1.17** Muestra el efecto memoria de forma doble.

### 1.5.3 Superelasticidad.

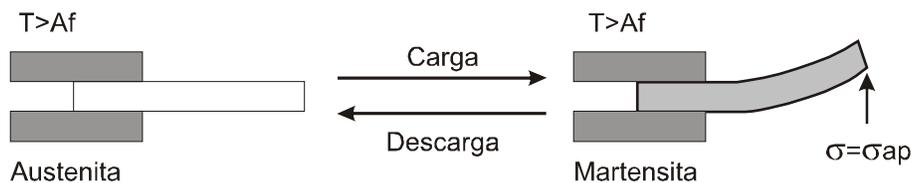
Se conoce como superelasticidad cuando se obtiene una gran deformación en un material mediante el aumento de carga y esta se recupera al retirar la carga a temperatura constante. Este efecto se consigue a causa de la transformación martensítica inducida por esfuerzo y ocurre cuando la deformación se realiza a una temperatura por encima de  $A_s$  (Figura 1.18. Curva tensión-deformación donde se muestra el comportamiento superelástico. Figura 1.19. Esquema que representa al efecto

superelástico.) [34]. La martensita puede hacerse estable con la aplicación de una carga y se vuelve inestable cuando la tensión se elimina [36].

Dentro de la superelasticidad se suele nombrar como comportamiento pseudoelástico cuando la deformación recuperada es parcial y comportamiento superelástico cuando la recuperación de la deformación es total.



**Figura 1.18.** Curva tensión-deformación donde se muestra el comportamiento superelástico.



**Figura 1.19.** Esquema que representa al efecto superelástico.

#### 1.5.4 Efecto caucho o goma.

En ciertas condiciones, la deformación al aplicar un esfuerzo al material en fase martensita multivariante puede ser de carácter reversible, así al relajar el esfuerzo aplicado se recupera la deformación. Este efecto es similar a la superelasticidad pero se produce en estado martensítico y no involucra ningún cambio de estructura (ni austenita-martensita, ni martensita-martensita). Para ello se requiere de un proceso previo en el cual se establezca una cierta configuración de variantes de la martensita que tenga una energía libre después de aplicado el esfuerzo sea mayor que en la configuración inicial.

Este efecto es similar a la superelasticidad pero se produce en estado martensítico y no involucra cambio de estructura. Este se atribuye al movimiento reversible de las interfases entre las variantes después del envejecimiento.

---

---

## CAPITULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1 Horno de arco eléctrico.

En el horno de arco eléctrico se utiliza la acción del calor producida por una corriente eléctrica. La generación de calor está libre de impurezas, ya que no existe ninguna llama de gas u otro combustible que desprenda compuestos contaminantes para la aleación como los sulfuros.

El horno de arco eléctrico tiene dos o tres electrodos, el cátodo se encuentra en la parte superior y generalmente esta hecho de grafito, el ánodo es el propio material cargado en el horno. La cuba del horno puede estar formada por material refractario o por un material metálico, como cobre, el cual contiene un sistema de enfriamiento.

Al conectar la corriente salta el arco eléctrico desde las barras de carbón hacia el material a fundir. El calentamiento se produce de forma muy rápida y la temperatura puede regularse fácilmente manteniendo una corriente aproximadamente constante durante la fusión.

Se alcanzan temperaturas de fusión de hasta 3800°C, por lo que es posible formar aleaciones con elementos de alto punto de fusión como lo son el tungsteno y molibdeno [37].

### 2.2 Horno de Inducción.

El horno de Inducción es un horno eléctrico en el que el calor es producido por la inducción eléctrica de un medio conductor en un crisol alrededor del cual se conforman bobinas.

La inducción electromagnética es el fenómeno que origina la producción de una fuerza electromotriz en un medio o cuerpo expuesto a un campo magnético variable, o bien en un medio móvil respecto a un campo magnético estático. Cuando dicho cuerpo es un conductor, se produce una corriente inducida. Este fenómeno fue descubierto por Michael Faraday<sup>1</sup> quién lo expresó indicando que la magnitud del voltaje inducido es proporcional a la variación del flujo magnético

Una ventaja del horno de inducción es que es limpio, eficiente desde el punto de vista energético, se usa en los procesos de fundición y de tratamiento de metales, es el más controlable comparado con otros sistemas de calentamiento. Otra de sus ventajas es la capacidad para generar una gran cantidad de calor de manera rápida.

---

<sup>1</sup> Michael Faraday (1837-1901): Físico y Químico británico que estudió el electromagnetismo y la electroquímica. Conocido principalmente por su descubrimiento de la inducción electromagnética, que ha permitido la construcción de generadores y motores eléctricos, y de las leyes de la electrólisis, por lo que es considerado como el verdadero fundador del electromagnetismo y de la electroquímica.

---

Los principales componentes de un sistema de calentamiento por inducción son: la bobina de inducción, la fuente de alimentación, la etapa de acoplamiento de la carga, una estación de enfriamiento y el material a fundir.

El rango de capacidades de los hornos de inducción abarca desde menos de un kilogramo hasta cien toneladas y son utilizados para fundir hierro y acero, cobre, aluminio y metales preciosos. Uno de los principales inconvenientes de estos hornos es la imposibilidad de refinamiento; la carga de materiales ha de estar libre de productos oxidantes y ser de una composición conocida y algunos aleantes pueden perderse debido a la oxidación.

El rango de frecuencias de operación va desde la frecuencia de red (50 ó 60 Hz) hasta los 10 KHz, en función del metal que se quiere fundir, la capacidad del horno y la velocidad de fundición deseada - normalmente un horno de frecuencia elevada (más de 3000 Hz) es más rápido, siendo utilizados generalmente en la fundición aceros, dado que la elevada frecuencia disminuye la turbulencia y evita la oxidación. Frecuencias menores generan más turbulencias en el metal, reduciendo la potencia que puede aplicarse al metal fundido.

En la actualidad los hornos de frecuencia de línea (50 ó 60 Hz, según país) han quedado en desuso, ya que los mismos poseían muy poca eficiencia energética y además cargaban con un alto coste de mantenimiento, dado que contenían una gran cantidad de elementos electromecánicos.

Un horno para una tonelada precalentado puede fundir una carga fría en menos de una hora. En la práctica se considera que se necesitan 600 kW para fundir una tonelada de hierro en una hora.

Un horno de inducción en funcionamiento normalmente emite un zumbido, silbido o chirrido (debido a la magnetostricción<sup>2</sup>), cuya frecuencia puede ser utilizada por los operarios con experiencia para saber si el horno funciona correctamente o a qué potencia lo está haciendo.

### 2.3 Solidificación rápida.

La técnica de solidificación rápida es también conocida por su nombre en inglés Melt-spinning y se refiere a una solidificación que ocurre con un descenso de temperatura de entre  $10^2$  a  $10^5$  K/s [34]. Dentro de esta técnica suelen obtenerse muestras en forma de cintas, pirámides truncadas, barras, entre otras.

---

<sup>2</sup> Magnetostricción es la propiedad de los materiales magnéticos que los hace cambiar de forma al encontrarse en presencia de un campo magnético. Las vibraciones en forma de sonido son causadas por la frecuencia de las fluctuaciones del campo es parte de la causa que se encuentren vibraciones de 100 Hz ó 120 Hz en máquinas eléctricas como motores y transformadores.

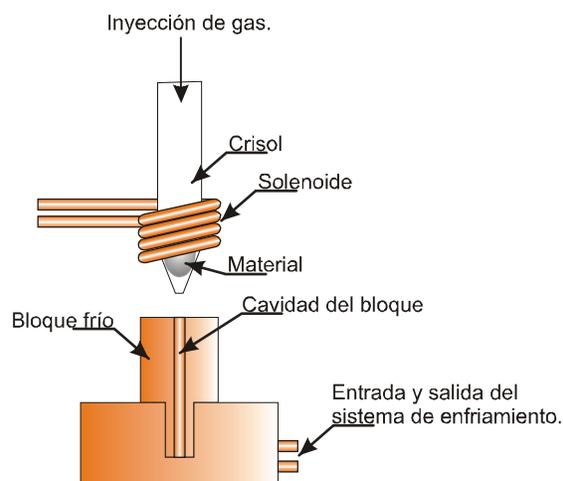
---

En el presente estudio se obtuvieron barras cilíndricas solidificadas en bloque frío sin sistema de enfriamiento.

Inicialmente se producen pequeños lingotes de la aleación con la composición deseada fabricadas mediante distintas técnicas de fundición, sinterizado o metalurgia de polvos.

Los lingotes fabricados se introducen en un crisol cilíndrico de cuarzo o vidrio cuyo extremo tiene forma cónica con un pequeño orificio. El crisol es colocado dentro de la cámara de fusión en la que es posible establecer una atmosfera controlada.

La aleación es fundida mediante inducción de alta frecuencia por medio de un solenoide de cobre enfriado por agua que envuelve al crisol. Al llegar a la temperatura de fusión la aleación es expulsada a través de la boquilla debido a una presión establecida ejercida por un gas (*Figura 2.1.* Diagrama del sistema de solidificación rápida por bloque frío.).



**Figura 2.1.** Diagrama del sistema de solidificación rápida por bloque frío.

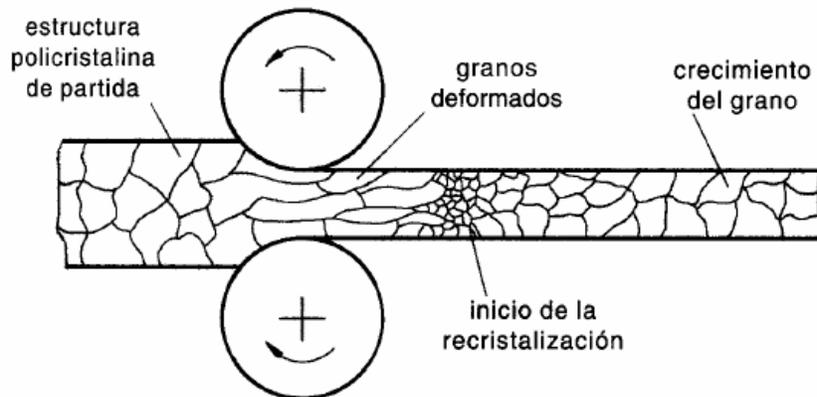
El material líquido es contenido en un molde de cobre llamado bloque frío el cual puede mantenerse a temperatura ambiente; la temperatura puede ser establecida por medio de un sistema interno de enfriamiento. El material solidifica rápidamente al estar en contacto con el bloque obteniendo así el material de la forma preestablecida.

Este proceso es sensible a diversos parámetros que deben modificarse dependiendo del material con el que se trabaje. Factores como la presión de expulsión, la temperatura del líquido, el diámetro del orificio, la distancia entre el crisol y el bloque, la potencia de inducción y la temperatura del bloque afectan la viscosidad del fluido y con ello el correcto llenado del molde por lo que estas deben optimizarse.

El sobrecalentamiento de la aleación fundida es uno de los principales factores que afectan el correcto llenado del bloque debido a la variación en la viscosidad del líquido.

## 2.4 Laminación en caliente.

Para la obtención de láminas de dimensiones determinadas, se requiere del conformado plástico que se realiza en frío o en caliente. La laminación en caliente se realiza llevando el material a elevadas temperaturas, a fin de obtener deformaciones importantes aplicando esfuerzos relativamente limitados. El proceso de laminación en caliente permite la modificación de la estructura metálica y el tamaño de grano (*Figura 2.2. Influencia de la laminación en caliente sobre la estructura cristalina.*).



**Figura 2.2.** Influencia de la laminación en caliente sobre la estructura cristalina.

Durante la laminación en caliente, el proceso que controla el tamaño de grano resultante es la recrystalización que depende a su vez de la microestructura de partida del material, su composición química y de las condiciones de deformación (temperatura, velocidad de deformación y grado de deformación).

La laminación en caliente comienza con una etapa de endurecimiento por deformación caracterizada por la multiplicación de dislocaciones como consecuencia del acomodo de la red cristalina con la deformación plástica aplicada. Estas mismas dislocaciones se mueven en la red cristalina de dos formas: por deslizamiento o por escalada. Cada estructura cristalográfica tiene unos planos privilegiados de deslizamiento que son generalmente los planos más densos de la red cristalina. En valores bajos e intermedios de temperatura el proceso de deformación está controlado por el deslizamiento. El endurecimiento de un material, se pone de manifiesto tanto mecánica como microestructuralmente. Desde el punto de vista mecánico aumenta la resistencia del metal durante la deformación cuando la tensión aplicada supera su límite elástico y tiene como consecuencia el aumento de la dureza. A nivel microestructural se manifiesta un aumento en la densidad de dislocaciones, activando las fuentes que generan dislocaciones y la formación de celdas de subgranos.

---

De igual manera, la recristalización se manifiesta tanto mecánica como microestructural. Esta consiste en la nucleación y el crecimiento de nuevos granos que permite eliminar una parte de las dislocaciones generadas durante la etapa de endurecimiento.

La etapa de transición está asociada a una caída en la tensión de fluencia donde la recristalización, que modifica la microestructura, es el mecanismo responsable del ablandamiento producido. Esta caída de tensión está acompañada de una disminución de la densidad de dislocaciones.

La formación de nuevos granos esencialmente en los bordes de granos deformados y su crecimiento mediante la migración de sus bordes bajo la fuerza motriz consecuencia de la diferencia en densidad de dislocaciones, es el mecanismo que disminuye la densidad de dislocaciones. La recristalización está compuesta de dos procesos fundamentales: nucleación y crecimiento.

Las teorías clásicas del proceso de nucleación heterogénea no se puede aplicar en este caso por que las fuerzas motrices son bastantes bajas y la energía interfacial entre dos granos fuertemente desorientados es grande. La importancia del proceso de nucleación viene dada por que es un factor crítico en la determinación del tamaño y la orientación de los granos resultantes. El mecanismo de migración del límite de grano inducido por deformación es uno de los mecanismos reconocidos para la explicación del proceso de nucleación y consiste en una migración de una parte del borde de grano de alto ángulo de desorientación [38].

## 2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido.

Las técnicas termoanalíticas han sido y siguen siendo en la actualidad ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material. Las condiciones de fabricación de un producto, así como su historia y tratamientos térmicos, son decisivas en las propiedades finales del material, por lo que las técnicas termoanalíticas son imprescindibles en cualquier proceso de control sobre la fabricación de un material.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción, transformación de fases etc.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600 °C. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros.

---

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC:

- i) DSC de potencia compensada
- ii) DSC de flujo de calor.

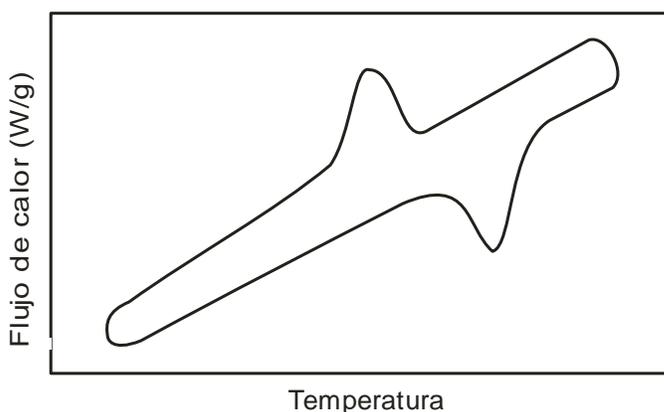
En el primero, la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. En el segundo, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente.

El DSC mide el flujo de calor en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente. Ambas células que contienen la muestra y la referencia, están equipadas con un sensor para la medida de su temperatura, y una resistencia de calentamiento independiente para cada una de ellas. Estas resistencias mantienen ambas células a una temperatura programada  $T_p$ . Las temperaturas instantáneas de cada célula,  $T_m$  y  $T_R$  (Temperatura de la muestra y de la referencia respectivamente) se miden y comparan continuamente con el valor programado  $T_p$ . El sistema trabaja de modo que la energía suministrada en cada momento por cada resistencia de calentamiento, es función de la diferencia entre las temperaturas de cada célula y la temperatura programada, es decir:

$$E_m = W_m \cdot (T_m - T_p); E_R = W_R \cdot (T_R - T_p)$$

Donde  $E_m$  y  $E_R$  son las energías eléctricas suministradas por las resistencias (de la muestra y de la referencia respectivamente), y  $W_m$  y  $W_R$  son constantes del sistema (de la celda de la muestra y de la celda de referencia respectivamente), que dependen de las características de cada material, como la masa y su capacidad calorífica. La diferencia de energía,  $\Delta E = E_m - E_R$ , requerida para mantener las dos células a la temperatura programada, es la cantidad que se representa en función de la temperatura ( $T_p$ ,  $T_m$  ó  $T_R$ ) o en función del tiempo a temperatura constante. A estas dos representaciones se las denomina termogramas (

**Figura 2.3.** Termograma típico donde se observa transformación de fases.) [39].



**Figura 2.3.** Termograma típico donde se observa transformación de fases.

---

## 2.6 Rayos X.

Los rayos X, son radiaciones cuya longitud de onda oscila entre 0.02 Å a 100 Å y al igual que la luz ordinaria, se manifiesta en forma de energía radiante, siendo emitidos por los átomos debido a profundas perturbaciones en sus estructuras electrónicas. El fenómeno es de carácter electromagnético y de la misma naturaleza de la luz visible.

Cuando un haz de rayos X alcanza la superficie del compuesto a cualquier ángulo, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra a la segunda capa de átomos, donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la dispersión del haz.

Los requisitos para la difracción de rayos X son que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación, y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

W.L. Bragg<sup>3</sup> determinó la ecuación que permite establecer la relación existente entre la longitud de onda de los rayos X y los espacios interplanares de los cristales.

La ecuación establecida por Bragg es:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde:

n = un número entero que representa el orden de reflexión.

$\lambda$  = la longitud de onda de los rayos X.

d = la distancia interplanar del cristal.

$\theta$  = el ángulo de Bragg o ángulo de incidencia (variado continuamente durante el análisis).

Toda sustancia cristalina dispersa rayos X en su propio patrón de difracción, produciendo una *huella* de su estructura atómica y molecular. La difracción de rayos X presenta una característica única con la cual los componentes se identifican como compuestos específicos a partir de sus diagramas de difracción.

---

<sup>3</sup> Sir William Lawrence Bragg (1890-1971): Físico Australiano que compartió el Premi Nobel de Física en 1915 junto a su padre Sir William Henry Bragg. Famoso por su ley sobre la difracción de rayos X en cristales. Hizo este descubrimiento en 1912, durante su primer año como estudiante de investigación en Cambridge. Él discutió sus ideas con su padre, quien desarrolló el espectrómetro de rayos X en Leeds.

---

El equipo de difracción de rayos X básicamente se compone por un generador que alimenta el tubo de rayos X con voltaje y corrientes seleccionados, un tubo de rayos X compuesto por la fuente de electrones acelerados (cátodo) y fuente de rayos X (ánodo de Cu), un goniómetro de tipo vertical controlado automáticamente sobre un rango angular, un monocromador, un detector, un procesador, un sistema de enfriamiento de tubos de rayos X y una computadora.

El cátodo del tubo de rayos X produce electrones los cuales son fuertemente acelerados hacia el ánodo del tubo. El choque ocasionado produce la emisión de rayos X. Los rayos X producidos, pasan a través de una ranura o rejilla que orienta el haz, haciéndolo incidir sobre la muestra. Se produce la reflexión del haz de rayos X al incidir en un plano de la red cristalina del material irradiado. Los rayos X son difractados y filtrados por un cristal analizador (monocromador), el cual absorbe todas las radiaciones que van en dirección distinta dada experimentalmente por un goniómetro o aquellas que tienen distinta longitud de onda. Estas radiaciones filtradas son detectadas por el detector cuya función es ampliar las radiaciones que inciden en él.

Las radiaciones amplificadas son registradas en un graficador, obteniendo un difractograma. Éste consiste de una gráfica donde se encuentran una serie de picos representando cada uno de ellos la distancia interplanar de un cristal, la altura del pico depende de la intensidad de las reflexiones que lo causaron en un determinado ángulo. Las proporciones relativas de las diferentes sustancias cristalinas en la muestra, pueden calcularse por la intensidad de sus picos.

Los valores  $d$  se obtienen de la ley de Bragg y se puede recurrir a tablas elaboradas en función a las variaciones de  $\theta$  (normalmente  $2\theta$ ) y finalmente, con dichos datos y de acuerdo a la intensidad relativa de los picos o reflexiones, se consultan índices hasta encontrar los compuestos que mejor coincidan para identificarlos [40].

## 2.7 Microscopía Óptica.

El microscopio óptico es la herramienta más importante del metalurgista tanto desde el punto de vista científico como técnico. Es posible determinar el tamaño de grano, y el tamaño, forma y distribución de varias fases e inclusiones que tienen gran efecto sobre las propiedades mecánicas del metal. La micro estructura revelará el tratamiento mecánico y térmico del metal, bajo un conjunto de condiciones dadas, podrá predecirse su comportamiento esperado.

El sistema óptico del microscopio metalúrgico consiste en dos lentes compuestas, conocida como objetivo, y la otra, el ocular, colocada a una distancia de 150 a 250mm del objetivo. El objetivo produce una imagen real ampliada de una parte del objeto sometido a examen. Para el examen visual, el ocular se ajusta de modo que dé una imagen virtual con un aumento adicional de la imagen obtenida por el objetivo.

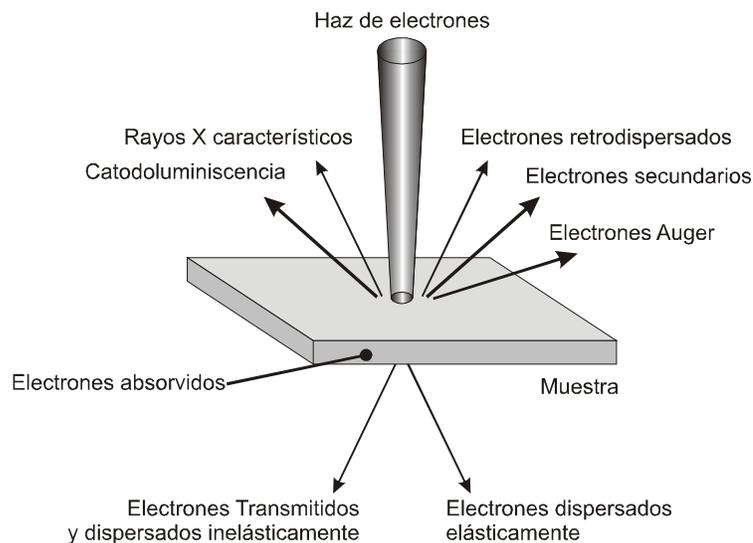
---

Los metales son opacos a la luz ordinaria y por lo tanto hay que examinarlos con luz reflejada. Por esta razón, el microscopio metalúrgico no está dotado de la tercera lente condensadora, que en los microscopios diseñados para otra clase de trabajo se encuentra situada debajo de la platina, que sirve para controlar el haz de luz que ilumina los objetos transparentes.

Los poros, las grietas, las rayas de desgaste o pulido y los límites de grano aparecen como zonas brillantes. También se pueden notar diferencias en los precipitados y en las inclusiones no metálicas. Puesto que el rayo luminoso pasa por un condensador y luego es rechazado, la intensidad es baja. El condensador reduce la apertura numérica y, por tanto, el poder de resolución [41,42].

## 2.8 Microscopía Electrónica de Barrido.

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es una importante herramienta en la caracterización de materiales, este realiza un barrido en la superficie del espécimen utilizando un haz de electrones de entre 4 y 200 nm de diámetro por lentes electromagnéticas creadas por el paso de la corriente a través de bobinas, el haz interactúa con la muestra generando señales de distintos tipos (*Figura 2.4. Señales producidas en un MEB.*) que son colectadas por un detector específico, finalmente se obtiene la imagen en un monitor analógico o digital.



**Figura 2.4.** Señales producidas en un MEB.

El MEB tiene la posibilidad de observar estructuras en un rango mucho más pequeño que el microscopio óptico (MO) debido a que tiene mayor poder de resolución, que es la distancia mínima que separa dos puntos en una muestra y que se pueden observar como dos puntos separados. El MEB tiene un límite de resolución de 10 a 100 nm, mientras que el MO alcanza una resolución de 0.1 a 1  $\mu\text{m}$ .

---

El límite de resolución en un MEB depende principalmente de 3 factores: La longitud de onda, el voltaje de aceleración, el *spot size* y la profundidad de campo.

La Resolución (R) del MEB y su relación con la longitud de onda ( $\lambda$ ) se establecen en la ecuación de Abbe<sup>4</sup>, mientras el valor  $\lambda$  sea menor, R será mayor, el microscopio tendrá mayor capacidad de revelar estructuras muy pequeñas en la superficie de la muestra.

Ecuación de Abbe:

$$R = K \frac{\lambda}{n \operatorname{sen} \alpha}$$

Donde:

R = resolución.

$\lambda$  = longitud de onda de la radiación utilizada.

K = constante del microscopio.

n = índice de refracción del medio.

$\alpha$  = apertura numérica.

El voltaje de aceleración se refiere a la velocidad con que son acelerados los electrones, al incrementar esta, se obtienen longitudes de onda menores según la ecuación de De Broglie<sup>5</sup>, por lo que a mayor voltaje de aceleración la longitud de onda de los electrones es menor e incrementa la resolución.

Ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Donde:

---

<sup>4</sup> Ernst Karl Abbe (1840 -1905): Físico Alemán conocido por sus trabajos sobre óptica. Trabajó con Carl Zeiss en el diseño de microscopios y otros instrumentos ópticos corrigiendo gran parte de las aberraciones ópticas presentes en los instrumentos ópticos de la época. Abbe desarrolló la mayor parte de su actividad académica en la Universidad de Jena siendo también durante un tiempo director del observatorio astronómico de Jena.

<sup>5</sup> Prince Louis-Victor Pierre Raymond de Broglie (1892 -1987): Fue profesor de física teórica en la Universidad de París, en el Instituto Henri Poincaré, hasta 1962. Miembro de la Academia de Ciencias y de la Academia francesa, Secretario permanente de la Academia de Ciencias y consejero de la Comisión de Energía Atómica Francesa, galardonado en 1929 con el Premio Nobel de Física, por su descubrimiento de la naturaleza ondulatoria del electrón, conocida como hipótesis de De Broglie.

---

$\lambda$  = resolución.

$h$  = constante de Planck ( $6.66 \times 10^{-24}$  Js).

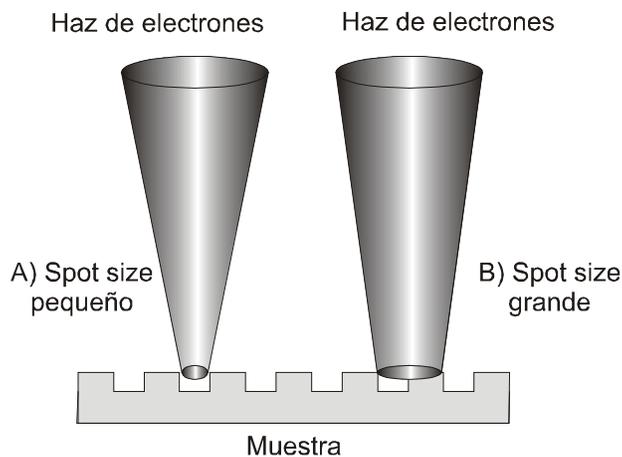
$m$  = masa del electron ( $9.11 \times 10^{-31}$  kg).

$v$  = velocidad del haz de electrones.

El spot size es el diámetro de la punta del haz de electrones e influye en el límite de resolución del microscopio, y depende de la capacidad que tenga el sistema óptico-electromagnético para disminuir este diámetro.

Entre menor sea el diámetro del spot size con que se barre la superficie de la muestra, mayor será la sensibilidad para detectar los rasgos de su topografía (Figura 2.5. (A) Muestra mayores rasgos topográficos de la muestra debido a un spot size pequeño,

(B) no se logran rasgos topográficos finos a causa de un spot size grande.).



**Figura 2.5.** (A) Muestra mayores rasgos topográficos de la muestra debido a un spot size pequeño, (B) no se logran rasgos topográficos finos a causa de un spot size grande.

Es necesario que exista un equilibrio entre el spot size y la corriente requerida ya que al disminuir el haz también disminuye la cantidad de electrones secundarios o electrodispersados que salgan de la muestra para formar la imagen.

La profundidad de campo se refiere a la distancia existente entre dos planos en relación con el objeto que pueden observarse en foco en el plano imagen, define la capacidad de un microscopio de mostrar en foco estructuras de diferentes niveles de profundidad. El MEB puede mostrar grandes profundidades de campo en comparación al MO con lo que se obtienen imágenes de aspecto tridimensional obtenidas por el MEB [43].

## 2.9 Pruebas Mecánicas (Ensayo de Tensión).

El ensayo de tracción o Tensión se encuentra estandarizado bajo la norma ASTM E8-46, Esta describe que el ensayo debe realizarse en probetas cilíndricas a las que se les someterá a una carga. La carga aplicada y la longitud desarrollada se miden conjuntamente y se utilizan para calcular el esfuerzo ingenieril ( $S$ ) y la deformación ( $e$ ) resultantes mediante las ecuaciones:

$$S = \frac{P}{A_0} \quad \text{y} \quad e = \frac{\Delta \ell}{\ell_0} = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0}$$

Donde:

$P$  es la carga aplicada.

$\ell_0$  es la longitud inicial de la probeta.

$\ell$  es la longitud instantánea de la probeta.

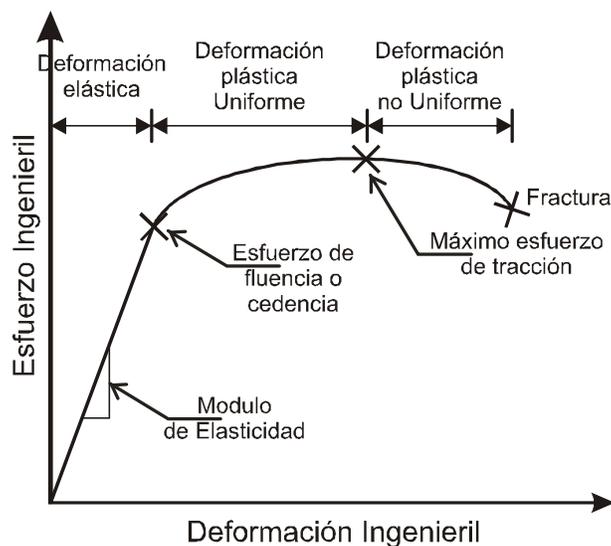
$A_0$  es el área transversal inicial de la probeta.

$\Delta \ell$  es el cambio de longitud.

Estos valores ingenieriles son adecuados, sin embargo, se logra tener información con mayor veracidad al obtener el esfuerzo real ( $\sigma$ ) y la deformación real ( $\varepsilon$ ) que son determinadas mediante las dimensiones instantáneas de la probeta, estas se obtienen mediante las ecuaciones:

$$\sigma = \frac{P}{A_i} = S(1 + e) \quad \text{y} \quad \varepsilon = \ln\left(\frac{\ell_i}{\ell_0}\right) = (1 + e)$$

Debido a que las dimensiones instantáneas no suelen medirse, el esfuerzo real y la deformación real se calculan por medio de la tensión y esfuerzo ingenieriles, estas aproximaciones son validas sólo para deformaciones uniformes (*Figura 2.6. Curva típica de esfuerzo vs deformación ingenieriles.*) y no para todo el rango de deformacione [44].



**Figura 2.6.** Curva típica de esfuerzo vs deformación ingenieriles.

---

---

## CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

### 3.1 Fundición del sistema Ni-Ti.

Para la fabricación de las muestras empleadas para el presente estudio se realizó un compilado de 54 experiencias diferentes obtenidas de la literatura, con estos datos se generó una tabla en la cual se expresan su composición química y temperaturas de transformación, entre otras variables (Tabla 4.).

De la tabla generada se eligieron dos composiciones químicas distintas teniendo como criterio que una de ellas tuviera la temperatura de transformación martensítica (Ms) por encima de la temperatura normal (25°C) y el otro sistema la tuviera por debajo.

De esta forma se eligieron la composición 50.7Ni-49.3Ti (%at.) [6] y la composición 50.2Ni-49.8Ti (%at.) [2], nombradas para el presente trabajo como aleación "A" y aleación "B" respectivamente. En la elección no se tomó en cuenta los tratamientos térmicos realizados ya que en el presente trabajo se marcó como objetivo el lograr fabricarlas en pequeña escala y caracterizarlas directamente de la fundición.

Para obtener las muestras requeridas de cada aleación se utilizó granalla de Ti de 99.95% de pureza y trozos de Ni de 99.95% de pureza.

Las composiciones fueron convertidas de %at a %w (Ecuación 1 .) para poder conocer la masa requerida de cada elemento que se requiere para tener muestras de aproximadamente 10g cada una.

**Ecuación 1 .**

$$\frac{CQ(\%at.) * M(\frac{g}{mol})}{NA} = CQ(\%w)$$

Donde:

CQ es la composición química.

M es la masa molar.

NA es el número de Avogadro<sup>6</sup>.

Para obtener la masa requerida de cada elemento de la aleación se utilizó una balanza analítica Ohaus, modelo AP110S con una resolución de 0.1 mg y  $\pm 0.2$  mg de incertidumbre.

La fusión de las muestras se realizó en un horno de arco eléctrico con atmosfera controlada mca. Leybold Heraeus mod. LK8 acoplado a una fuente de poder mca. Dalex Werke mod.G393Si (Figura 3.1. Horno de arco eléctrico mca, mod con fuente de poder mca. Mod y bomba de vacío mca. Mod.).

---

<sup>6</sup> El Número de Avogadro (NA) representa el número de entidades fundamentales o partículas unitarias contenidas en un mol de materia que es igual al número de átomos contenidos en 12 g de <sup>12</sup>C.

Composición Química			Tratamiento térmico/obtención	t (min)	T (°C)	* otra variable	Temperaturas de transformación (°C)						notas	Referencia		
Ti	Ni	otro					As	Af	Rs	Rf	Ms	Mf				
49.8	50.2		recocido electrotérmico	60		8.4	69	76	68	45	22	20	*A/mm <sup>2</sup>	2		
		60			9.3	66	75	54	49	26	22					
		60			10.5	69	79	48			36					
		60			12.2	69	86			56	44					
		60	400		68	74	51	47	36	28	recocido					
		60	450		69	82			49	42						
50.8	49.2		recocido	30	823	-0.15	15.85				9.85	-8.15	anillos	3		
50.3	49.7		recocido	12 h	1000		24.5	45			16	-0.9	forjado a 800°C, sumergido en agua 1h a 400°C	5		
49.2	50.8							65			40			7		
49.3	50.7		recocido	60	400		44	65	56	39	24	-15		8		
		450				34	57	41	31	12	-18					
		500				20	45	25	18	7	-26					
		550				13	48	23			-14					
		600				13	39			8	-12					
32.2	51.1	16.7 Zr	recocido		800		139	159			128	99	lingote	12		
			melt spinning				14	43			-7	-41	cintas			
32.2	50	17.7 Hf					232	263			226	195				
							175	199			156	132				
48	52		recocido	15	420		12					-56	películas deposición catódica, temperaturas promedio de s y f	13		
		600				17				-46						
		750				11				-44						
52	48				420				56							
		600				73		59		33						
		750				88				58						
50	50		sinterizado				27	62			57	-6	pieza porosa	18		
50	25	25 Cu	melt spinning											19		
40.5	39.5	10 Cu														
50	32	18 Hf														
49.8	50.2		sinterizado								60		lamina multicapas	20		
50.2	49.8		deposición catódica	10		105	60	78	58	44	43	16**	* espesor en nm, ** estimadas	21		
		30			425	66	86	72	59	52	20					
		60			820	62	82	73	62	51	17**					
		120			1550	57	78	74	62	51	15**					
		180			2530	65	94	80	66	58	22					
		300			4110	66	112	91	68	59	19**					
50.2	49.8		recocido	1.2 h	600		63.85	79.85			30	21.34	3.75	fibra compósito	23	
50.3	49.7		recocido	5	399.85		-0.88	18.75				-5.75	-42.5	24		
		5		499.85		4.34	27.5	2.5	-30	-46.25	-47.5					
		120		499.85		53.8	62.5	47.5	29.84	16.72	8.75					
		5		599.85		-10.02	16.25			-11.16	-48.75					
		5		749.85		-11.64	20			-6.98	-41.25					
		10		749.85		-11.06	15			-9.5	-46.25					
		20		749.85		-6.65	15			-9.09	-33.75					
		60		500			708				608					recocido al vacío
50.2	49.8		recocido	20	873		48	63			44	20	fibras extruidas, templado en agua	31		
50.7	49.3		recocido	30	973		66	87			56	36	laminado en caliente	32		
48.9	51.1		recocido	60	850		42	60			18	15	laminado 850°C	42		
laminas sinterizadas			recocido	18 h	730	97	79.1	95.5			61.9	49.3	* %red. Area, al vacío (5e-6 Torr), presión: 200-240MPa)	43		
		18 h		800	97	84.5	96.4			66.4	52.9					
		12 h		730	88	55.2	98.7			65.6	50.9					
49.95	49.95	0.1 C	homogenización	24 h	1000		35	67			36	8	56			
49.75	49.75	0.5 C	homogenización				36	65			34	7				
44.1	55.9		recocido	30	600		68	105			63	29	recocido al vacío	60		

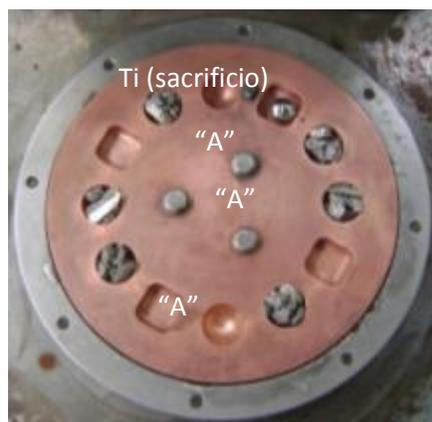
Tabla 4. Sistemas obtenidos en la Literatura



**Figura 3.1.** Horno de arco eléctrico mca, mod con fuente de poder mca. Mod y bomba de vacío mca. Mod.

El crisol de cobre del horno fue limpiado con una solución de HCl al 50% y posteriormente secado con acetona, esta limpieza se realizó con la finalidad de eliminar posibles contaminantes que creen impurezas en la aleación a fabricar.

El material requerido para la fabricación de las muestras de las aleaciones “A” y “B” fue colocado en el crisol en sentido horario comenzando por una muestra de sacrificio de Ti, seguidas del material que conforma las muestras de la aleación “A” y finalmente las de la aleación “B” (**Figura 3.2.** Fotografía del crisol de cobre en que se muestra el material.). Una vez cargado el crisol, se cerró la cámara de fusión del horno.



**Figura 3.2.** Fotografía del crisol de cobre en que se muestra el material previo a la fusión.

Debido a que se trata de la fusión de elementos puros se colocó en Ni antecediendo al Ti (**Figura 3.3.** Detalle del acomodo del Ni y el Ti en el crisol.) para fundir primero al Ni y, una vez líquido, cubra y

---

comience a disolver al Ti y de esta forma evitar que el material se proyectara y existan perdidas, lo que modificaría la composición de la aleación.



**Figura 3.3.** Detalle del acomodo del Ni y el Ti en el crisol.

La fusión de las muestras se realizó en una atmosfera de Ar de alta pureza, para llevarlo a cabo se realizaron 3 ciclos de purga, cada ciclo consto de dos etapas:

1ª. Etapa: Generación de vacío. Para ello se conectó una bomba de vacío Varian mod. PS602 a la cámara del horno, se abrió la válvula correspondiente en el horno y se encendió la bomba hasta llegar a un vacío del orden de  $10^{-2}$  Torr. Una vez generado el vacío, se cerró la válvula y se apago la bomba. El vacío fue monitoreado utilizando un monitor MKS products mod. 945 Pirani conectado a un detector de vacío mca. MKS Products Series 345 Pirani gauge. acoplado a la cámara de fusión del horno (*Figura 3.4.* Detector de vacío (izquierda), Monitor de vacío (derecha).).



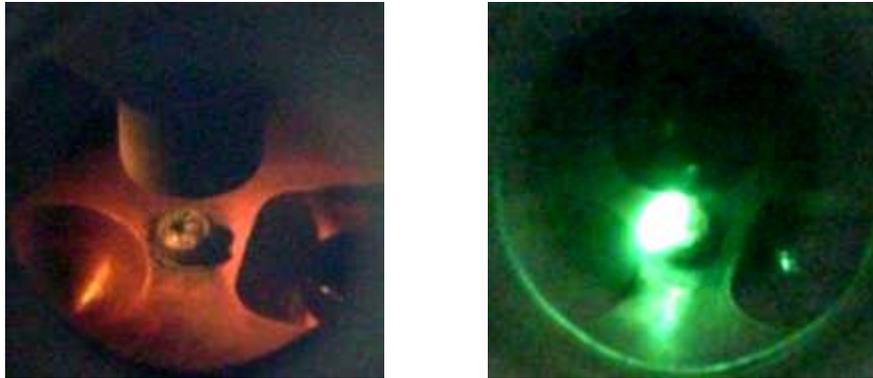
**Figura 3.4.** Detector de vacío (izquierda), Monitor de vacío (derecha).

2ª Etapa: Inyección de gas. En este paso se abrió la válvula de inyección de gas y se introdujo el Ar de alta pureza a la cámara de fusión hasta igualar la presión atmosférica.

Para iniciar la fusión se enciende la fuente de poder a una potencia de 80 amp, se enciende la bomba del sistema de enfriamiento y se energiza el horno. Inicialmente se giró el crisol hasta colocar el cátodo justo abajo del ánodo, empleando una manivela se baja el ánodo hasta hacer un ligero

---

contacto con el cátodo y así generar el arco eléctrico (*Figura 3.5.* Izquierda, se observan el ánodo y el cátodo del horno.).



**Figura 3.5.** Izquierda, se observan el ánodo y el cátodo del horno. Derecha, arco eléctrico generado en la cámara de fusión del horno.

El crisol se giro para acercar las muestras al arco eléctrico, primero se fundió el Ti de sacrificio con la intención de consumir el O<sub>2</sub> residual en la cámara y evitar la oxidación de las muestras. Finalmente se fundieron las muestras iniciando con él Ni, seguido del Ti hasta completar la fusión de cada una de ellas (*Figura 3.6.* Arco eléctrico realizando la fusión del material.).



**Figura 3.6.** Arco eléctrico realizando la fusión del material.

Terminada la fusión de las 6 muestras se cortó la energía del horno, se apagó la fuente de poder y se inyectó Ar a la cámara para igualar la presión interna con la atmosférica y así poder abrirla. Las muestras quedaron fundidas, sin embargo, para homogenizar la fusión, se giraron las muestras y se realizó nuevamente el procedimiento de limpieza, purgas y fusión, descritos anteriormente, hasta completar 2 fusiones más (*Figura 3.7.* Muestras obtenidas después de la fusión (izquierda),).



**Figura 3.7.** Muestras obtenidas después de la fusión (izquierda), crisol limpio y muestras giradas para realizar refusión (derecha).

Una vez que se fabricaron los botones de las aleaciones elegidas, se creó una sencilla nomenclatura para identificarlas en los procesos subsecuentes y en su caracterización. Para ello se utilizaron las iniciales de cada proceso: fundición (*F*), laminación (*L*), y solidificación rápida por bloque frío (*B*) seguidas de las letras A y B, que se refieren a la composición de las dos composiciones empleadas como se comentó con anterioridad (*Tabla 5. Nomenclatura de las muestras fabricadas.*).

Nomenclatura de la muestra	Proceso de fabricación	Aleación
FA	Fundición	A (50.7Ni- 49.3Ti %at)
FB		B (50.2Ni- 49.8Ti %at)
LA	Laminación	A (50.7Ni- 49.3Ti %at)
LB		B (50.2Ni- 49.8Ti %at)
BA	Solidificación rápida por bloque frío	A (50.7Ni- 49.3Ti %at)
BB		B (50.2Ni- 49.8Ti %at)

**Tabla 5.** Nomenclatura de las muestras fabricadas.

## 3.2 Procesos termomecánicos.

### 3.2.1 Laminación en Caliente.

Para obtener las láminas de las aleaciones “A” y “B” se utilizó una laminadora mca. *D.O. James de Chicago Gear D.O. James Corporación de 25 HP, y 1750 rpm (Figura 3.8. Laminadora D.O. James.)*, el proceso se realizó a una velocidad de laminación de 10 m/s a una temperatura aproximada de 850°C.



**Figura 3.8.** Laminadora D.O. James.

Las muestras fueron calentadas en una mufla *Thermoline 1500 Sybron* hasta los 900°C para compensar la pérdida de calor al colocarla en la laminadora y lograr que el proceso se lleva a cabo a aproximadamente 850°C para recristalizarlas (*Figura 3.9.* Muestra colocada en la mufla a 900°C.). Esta temperatura se eligió debido a que a esta temperatura las aleaciones fabricadas se encuentran en la fase  $\beta$  (o Austenita) según el diagrama de fases Ni-Ti (*Figura 1.10* Diagrama de fases binario Ni-Ti.) [15].



**Figura 3.9.** Muestra colocada en la mufla a 900°C.

Antes de comenzar el proceso de laminación, las muestras se calentaron a 900°C durante 30 min, posteriormente se laminó para lograr una reducción de aproximadamente 1 mm de espesor en cada paso (*Figura 3.10.* Muestra calentada a 900°C previa a ser laminada.). En el resto de los pasos de laminación las muestras se calentaron por 5 o 10 min a 900°C.



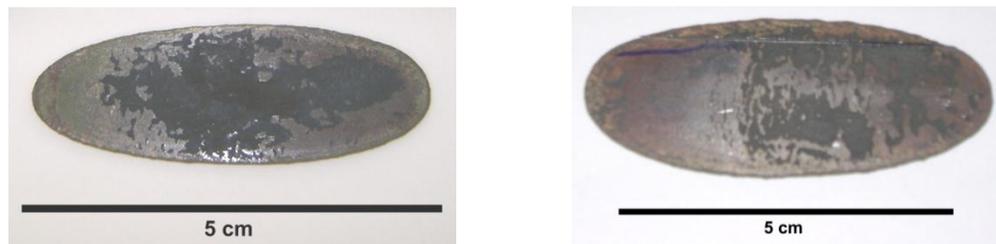
**Figura 3.10.** Muestra calentada a 900°C previa a ser laminada.

Se realizaron los pasos de laminación necesarios para llegar a un espesor final cercano a 1 mm (*Tabla 6*. Pasos de laminación de las muestras LA y LB.).

Muestra LB				Muestra LA			
Paso de laminación	espesor (mm)	$\Delta e$ (mm)	$t_{\text{recristalización}}$ (min)	Paso de laminación	espesor (mm)	$\Delta e$ (mm)	$t_{\text{recristalización}}$ (min)
0	11.48	-	30	0	11.20	-	30
1	9.93	1.27	10	1	10.23	0.97	10
2	7.90	2.03	10	2	9.25	0.98	10
3	6.05	1.85	10	3	8.32	0.93	10
4	5.65	0.40	10	4	7.22	1.10	10
5	4.34	1.30	10	5	6.09	1.13	10
6	2.89	1.45	5	6	5.11	0.98	10
7	1.94	0.95	5	7	4.16	0.95	10
8	0.96	0.98	5	8	3.10	1.06	5
				9	2.14	0.96	5
				10	1.20	0.94	5
$e_0 = 11.48$ mm		$e_f = 0.96$ mm		$e_0 = 11.20$ mm		$e_f = 1.20$ mm	

**Tabla 6.** Pasos de laminación de las muestras LA y LB.

Al completar los pasos de laminación, la muestra LA tuvo un 91.64% de reducción y la muestra LB un 89.29% de reducción de espesor. Las muestras se llevaron a la mufla y se calentaron a 900°C durante 30 min para recristalizarlas y finalmente fueron templadas en agua quieta a temperatura ambiente (18°C) obteniendo así muestras “LA” y “LB” (*Figura 3.11*. Muestras LA (izquierda) y LB (derecha).).



**Figura 3.11.** Muestras LA (izquierda) y LB (derecha).

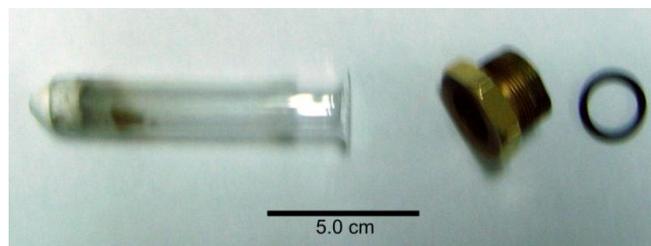
### 3.2.2 Solidificación rápida por bloque frío.

Para producir las muestras de solidificación rápida por bloque frío se empleó horno de inducción con fuente de poder Linn Elektronik mod. HFG-3 con enfriamiento por agua recirculada (*Figura 3.12. Equipo de Solidificación rápida por bloque frío.*).



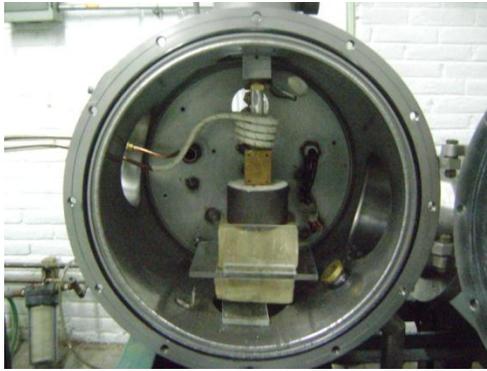
**Figura 3.12.** Equipo de Solidificación rápida por bloque frío.

Inicialmente se lijaron las puntas de los crisoles de vidrio que se utilizaron hasta lograr un pequeño orificio por donde sería expulsada la aleación fundida. A los crisoles se les formó una capa cerámica en la zona de fusión mediante un baño de Nitruro de Boro, por dentro y por fuera, y secándolo a 100°C (*Figura 3.13. Crisol de vidrio, rosca unión y anillo de hule (o-ring).*), de igual forma se nitruró la parte interna del bloque de cobre y se dejó secar al aire.



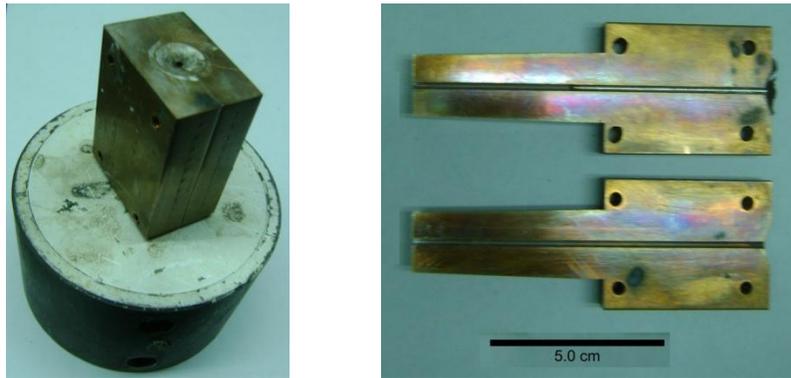
**Figura 3.13.** Crisol de vidrio, rosca unión y anillo de hule (o-ring).

Los parámetros con que se fabricaron las muestras fueron obtenidos empíricamente, para ello se colocó un trozo de Ni dentro de uno de los crisoles, anteriormente preparados, y con ayuda de una rosca unión y un anillo de hule (o-ring) se situó al centro de la bobina de inducción dentro de la cámara del horno (*Figura 3.14. Cámara de fusión con el crisol y bloque de cobre.*), esta se cerró y se realizaron 3 purgas de vacío (como se menciona en la sección 3.1). Se utilizaron la bomba, detector y consola de vacío descritas en la sección 3.1.



**Figura 3.14.** Cámara de fusión con el crisol y bloque de cobre.

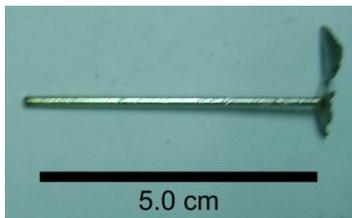
Se estableció la presión de Ar para expulsar el líquido y se inició la fusión aumentando la potencia del horno hasta fundir totalmente la muestra y finalmente expulsarla para llenar el bloque de cobre (Figura 3.15. Bloque de cobre acoplado al sistema de enfriamiento (izquierda), bloque de cobre abierto (derecha)).



**Figura 3.15.** Bloque de cobre acoplado al sistema de enfriamiento (izquierda), bloque de cobre abierto (derecha).

Con este procedimiento se varió en distintas pruebas la presión de expulsión, y la potencia del horno, con ello se encontró que los valores óptimos para elaborar los bloques son: 20 psi de presión de expulsión y una elevación secuencial de la potencia del horno de 0 a 30, 50 y hasta llegar a 70%.

Teniendo los parámetros requeridos, se fabricaron las muestras “BA” Y “BB” en una atmósfera de Ar según el procedimiento descrito (Figura 3.16. Barra procesada por solidificación rápida por bloque frío.).



**Figura 3.16.** Barra procesada por solidificación rápida por bloque frío.

---

### 3.3 Caracterización.

#### *3.3.1 Microscopía óptica.*

Las distintas muestras elaboradas en este trabajo fueron preparadas para realizar las metalografías correspondientes según se indica en el Apéndice I.

Las metalografías se realizaron utilizando un microscopio óptico Olympus Vanox mod. AHMT3, las imágenes fueron capturadas con una cámara digital mca. Evolution mod. LC Color PL-A642 utilizando el software PixeLink Capture Mega Pixel Fire Wire Camara ver. 3.2.

Se obtuvieron las imágenes necesarias y a los aumentos requeridos para lograr la información empleada para la caracterización de las diferentes muestras como lo es la existencia de las fases Austenita o Martensita así como diferentes precipitados.

Las imágenes fueron calibradas y se les colocó la barra de escala utilizando el software Carnoy 2.0 de Peters School laboratory of Plant Systematics Katholieke Universiteit of Leuven.

#### *3.3.2 Microscopía electrónica de barrido.*

Al igual que en la técnica de microscopia óptica, para la MEB se prepararon las muestras para realizar las metalografías correspondientes según se indica en el Apéndice II.

Las imágenes de MEB se procesaron utilizando un microscopio electrónico de barrido mca. Pentafel Link Oxford mod. Stereoscan 440.

Se obtuvieron las imágenes precisas para adquirir la información necesaria para la caracterización de las diferentes muestras como lo con las fases austenita y martensita, así como distintos precipitados.

#### *3.3.3 Rayos X.*

Para realizar la caracterización mediante Difracción de Rayos X (*Rx*) se utilizó un equipo mca. Advance Bruker mod. D8 con un detector de posición PSD Vantec 1 de la misma marca.

Los datos adquiridos se graficaron utilizando el software Origin 8 SRL V.8.0724 para generar el difractograma de cada una de las muestras trabajadas.

Las fases y microconstituyentes que forman cada una de las muestras se caracterizaron indexando los picos representativos de los difractogramas empleando los Patrones para aleaciones Níquel – Titanio

de la colección NIST M&A<sup>7</sup> descritos en la *Tabla 7*. Patrones de difracción de Rx para aleaciones xNi-yTi de la NIST M&A.

Patron	Fase o microconstituyente	Latice	Parametros de red				$\beta$
			a	b	c	z	
03-065-3957	Ni <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub>	Romboédrico	11.2400		5.0770	6	
03-065-2123	Ni <sub>2</sub> Ti	Romboédrico	2.5490		43.6480	7	
00-019-0850	NiTi	Cubica	2.9720			1	
03-065-0145	NiTi	Monoclinica	2.9880	4.1080	4.6460	2	97.78
00-018-0898	Ti <sub>2</sub> Ni	FCC	11.2780			32	
00-051-1169	Ni <sub>3</sub> Ti	Hexagonal	5.0924		8.2975	4	
00-035-1281	NiTi	Monoclinica	2.8850	4.6220	4.1200	2	96.80
01-072-0442	NiTi <sub>2</sub>	FCC	11.3193			32	
01-075-0878	Ni <sub>3</sub> Ti	Hexagonal	5.0960		8.3040	4	
03-065-2038	Ni <sub>3</sub> Ti	Hexagonal	5.1010		8.3067	4	
03-065-4572	NiTi	Cubica	3.0070			1	
03-065-5537	NiTi	Cubica	2.9980			1	
03-065-5746	Ni <sub>1.02</sub> Ti <sub>0.98</sub>	Cubica	3.0100			1	
01-072-0443	Ni <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O	FCC	11.3279			16	

**Tabla 7.** Patrones de difracción de Rx para aleaciones xNi-yTi de la NIST M&A.

### 3.3.4 Calorimetría diferencial de barrido.

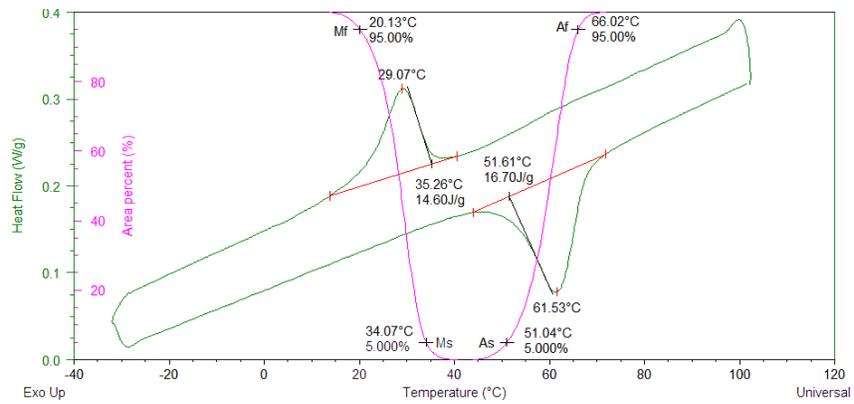
EL estudio de Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) se realizo en un rango de -50°C a 150°C con un equipo mca. TA Instruments mod. DSC 2910.

Los datos obtenidos fueron analizados con ayuda del software TA Instruments Universal Analysis 2000.

Para adquirir las temperaturas de transformación ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $R_s$  y  $R_f$ ) se calculó la integral del porcentaje de transformación de los picos de la curva, teniendo como límites los cambios de pendiente entre estos, una vez integrado el pico, se valuó la temperatura al 5% y 95% de transformación (Figura 3.17. Ejemplo de un termograma obtenido por DSC donde se muestran la integral de los picos, y las temperaturas al 5% y 95% de transformación.) (donde el 5% se refiere al inicio de la transformación y el 95% al final<sup>8</sup>) [45].

<sup>7</sup> NIST, fundado en 1901, es un organismo federal no regulador que forma parte de la Administración de Tecnología del Departamento de Comercio de los Estados Unidos (United States Department of Commerce Technology Administration). La misión del NIST consiste en elaborar y promover patrones de medición, normas y tecnología con el fin de realzar la productividad y facilitar el comercio.

<sup>8</sup> Por convención se calculan las temperaturas de transformación al 2%, 5% ó 10% [45].



**Figura 3.17.** Ejemplo de un termogr ama obtenido por DSC donde se muestran la integral de los picos, y las temperaturas al 5% y 95% de transformación.

### 3.3.5 Pruebas mecánicas.

Las pruebas mecánicas consistieron en ciclos de carga y descarga unidireccionales basados en el ensayo de tracción realizando extensiones a cada una de las probetas a velocidades establecidas obteniendo como resultante la carga necesaria para realizar tal extensión, posteriormente se liber  la carga a la misma velocidad hasta regresar al punto inicial, este ciclo se realizó el número de veces necesario aumentando la extensión cada vez hasta la ruptura de la probeta.

Al graficar los datos, los cambios de pendiente indican las transformaciones de fase ocurridas y el esfuerzo requerido para lograrlo.

No se siguieron las dimensiones de las probetas descritos en la norma ASTM E 8-46<sup>9</sup> debido a que el tamaño de las muestras fabricadas no lo permit an.

Las muestras FA y FB, fabricadas por fundición en horno de arco eléctrico no fueron ensayadas por ser de dimensiones pequeñas, con un largo aproximado de 1cm.

Las muestras de solidificación rápida por bloque frío fueron cortadas a una longitud de 1.5in para realizar el ensayo.

Las muestras de laminación en caliente fueron cortadas a lo largo con una cortadora de precisión mca. Buehler mod. Isomet 2000 con un disco de diamante mca. Buehler a un ancho de 2mm teniendo barras de 50.8mm de largo para realizar el ensayo.

Se utilizó una máquina de ensayos universales Instron mod. 5500R (*Figura 3.18.* Máquina de ensayos universales mca. Instron mod. 5500R.) controlada por el software Merlin; la maquina fue programada

<sup>9</sup> Standard Methods of Tension Testing of Metallic Materials, ASTM, 2006.

para realizar los ciclos de carga y descarga variando los parámetros velocidad y extensión según el ciclo (*Tabla 8*. Parametros programados en el software Merlin para).



**Figura 3.18.** Máquina de ensayos universales mca. Instron mod. 5500R.

Muestras LA y LB	
Extensión (mm)	Velocidad (mm/min)
0.02	0.05
0.04	
0.06	
0.08	0.20
0.10	
0.50	
0.70	0.50
1.00	
1.50	
2.00	1.00
Rotura	

Muestras BA y BB	
Extensión (mm)	Velocidad (mm/min)
0.10	0.05
0.20	
0.50	0.20
0.70	0.50
1.00	
1.50	
2.00	1.00
Rotura	

**Tabla 8.** Parametros programados en el software Merlin para realizar los ciclos de carga y descarga.

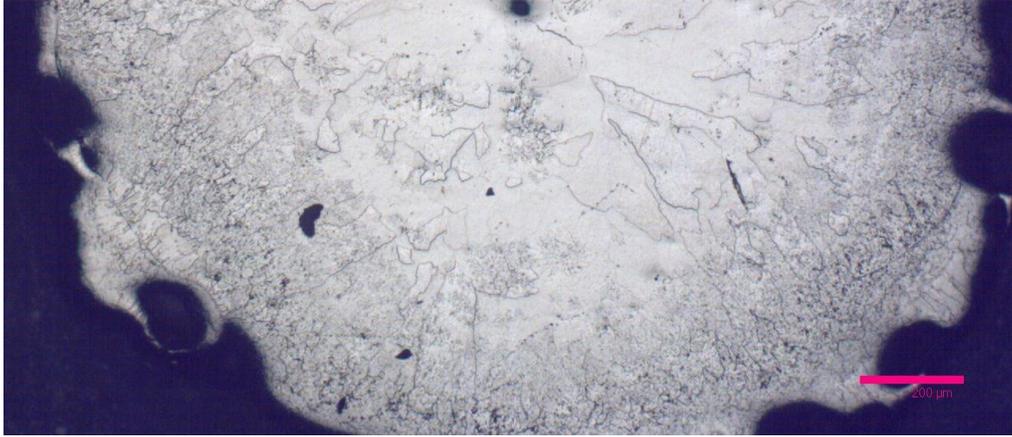
Los Datos adquiridos en este ensayo se procesaron con el software Origin 8 SRL V.8.0724 para construir los gráficos esfuerzo-deformación y calcular el esfuerzo crítico ( $\sigma^{p-m}$ ) al cual inicia la transformación martensítica inducida por esfuerzo.

---

## CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 4.1 Microscopia Óptica y Microscopia Electrónica de Barrido.

#### 4.1.1 Muestra BA



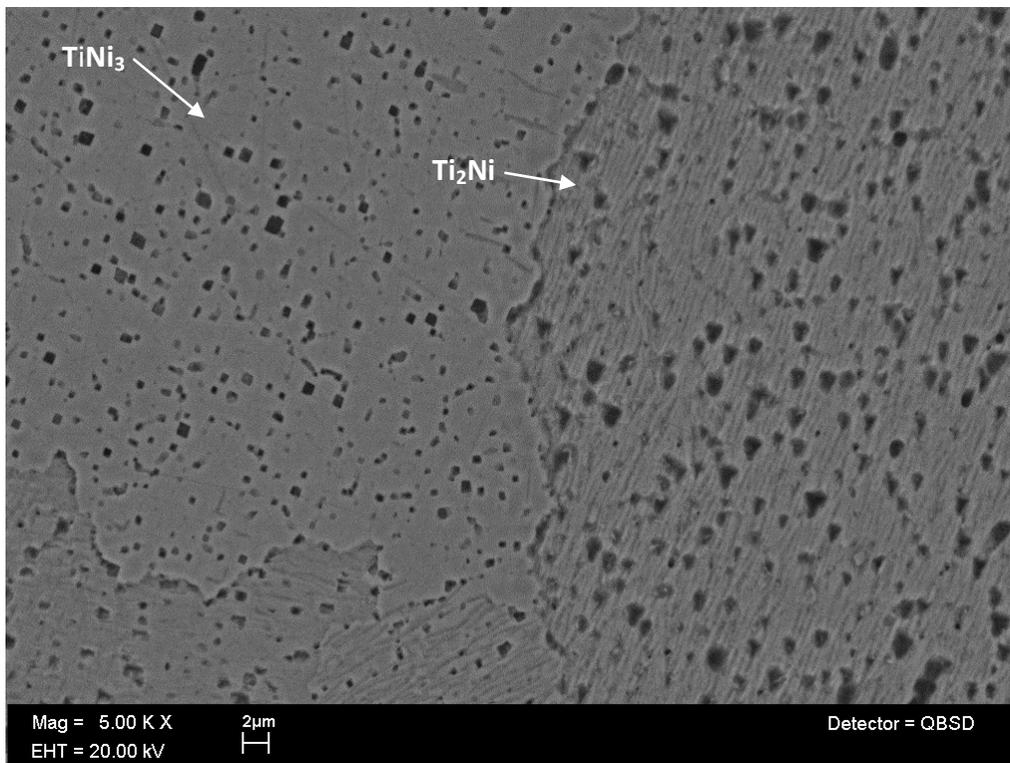
**Metalografía 4. 1.** Muestra BA, objetivo 50x, AN 0.70, barra 200μm, corte transversal.

La metalografía 4.1 muestra un corte transversal de la muestra BA. Se observan dos principales zonas características de solidificación en molde, la zona de enfriamiento rápido o Chill, con tamaño de grano ASTM 7 y la zona columnar con tamaño de grano ASTM 3. En la metalografía 4.2 se logra resolver que no hay presencia de martensita ni de austenita.



**Metalografía 4. 2.** Muestra BA, objetivo 50x, AN 0.70, barra 200μm, corte longitudinal.

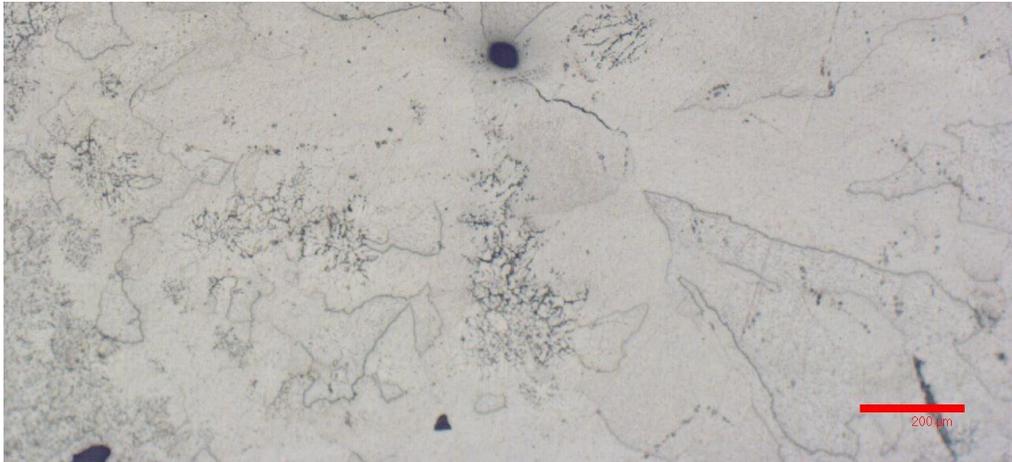
Utilizando la MEB (metalografía 4.3.), se logran observar una fase clara uniforme y otra clara rugosa, la primera es el eutéctico  $Ni_3Ti$  y la segunda el eutéctico  $NiTi_2$  según el análisis por EDS. Dentro de estas dos fases se observan pequeños huecos semi esferoidales que revelan la existencia de pequeñas precipitados de que pudieron ser disueltos por el ataque químico y que no se identifican por esta técnica y no se logran indexar en difracción de rayos x.



**Metalografía 4. 3.** Muestra BA, MEB, 5.00 K X, barra 2µm.

La composición química con que se fabricó la muestra BA fue la utilizada por Z.G. Wanga [7], las diferencias principales con el presente trabajo son el proceso de fabricación y el tratamiento térmico aplicado. Z.G. Wang fabricó lingotes a los que se les sometió a tratamiento térmico de recocido durante 60min a temperaturas de entre 400 y 600°C, con lo que se consiguió obtener las fases austenita y martensita y con ello diferentes temperaturas de transformación en función de las temperaturas de recocido, en el presente trabajo se fabricaron barras por solidificación rápida a las que no se les realizó tratamiento térmico alguno, con esto se obtuvieron las fases  $NiTi_2$  y  $Ni_3Ti$  por lo que la muestra carece de transformaciones de fase austenita-martensita.

#### 4.1.2 Muestra BB



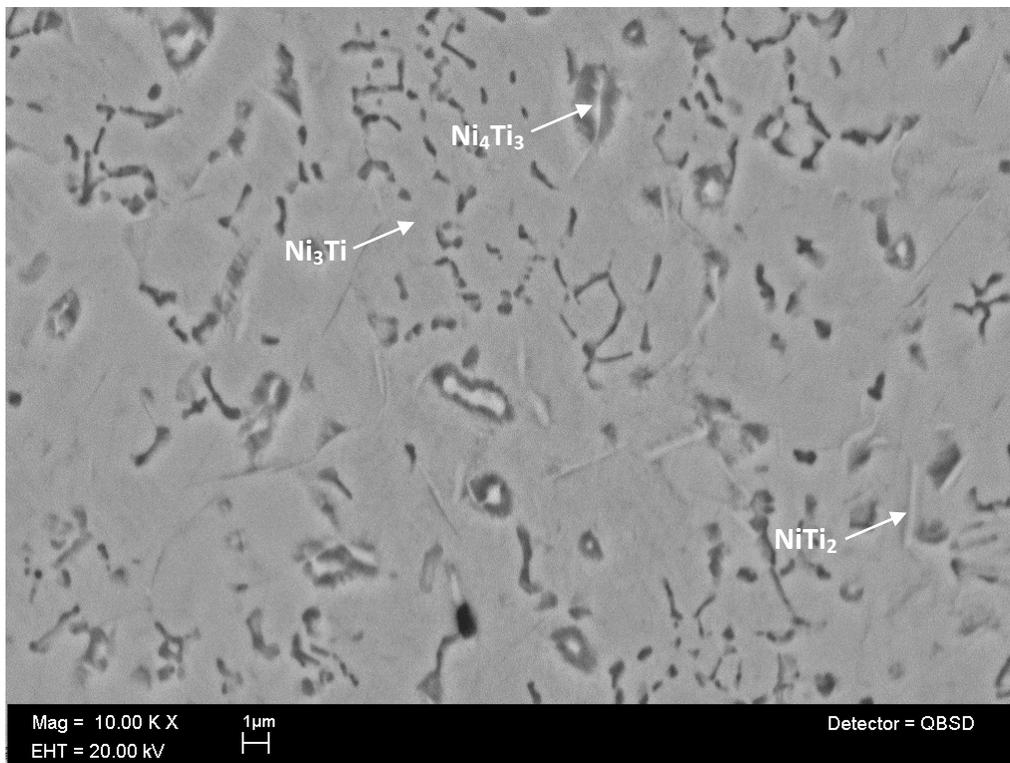
**Metalografía 4. 4.** Muestra BB, objetivo 50x AN 0.70, barra 200 μm.

El corte transversal en la metalografía 4.4 y en el corte longitudinal en la metalografía 4.5 de la muestra BB, presentan, al igual que en la muestra BA, una zona de enfriamiento rápido o Chill y una zona columnar con tamaños de grano ASTM 7 y 3 respectivamente, no se observa granos austeníticos ni martensíticos.



**Metalografía 4. 5.** Muestra BB, objetivo 50x AN 0.70, barra 200 μm.

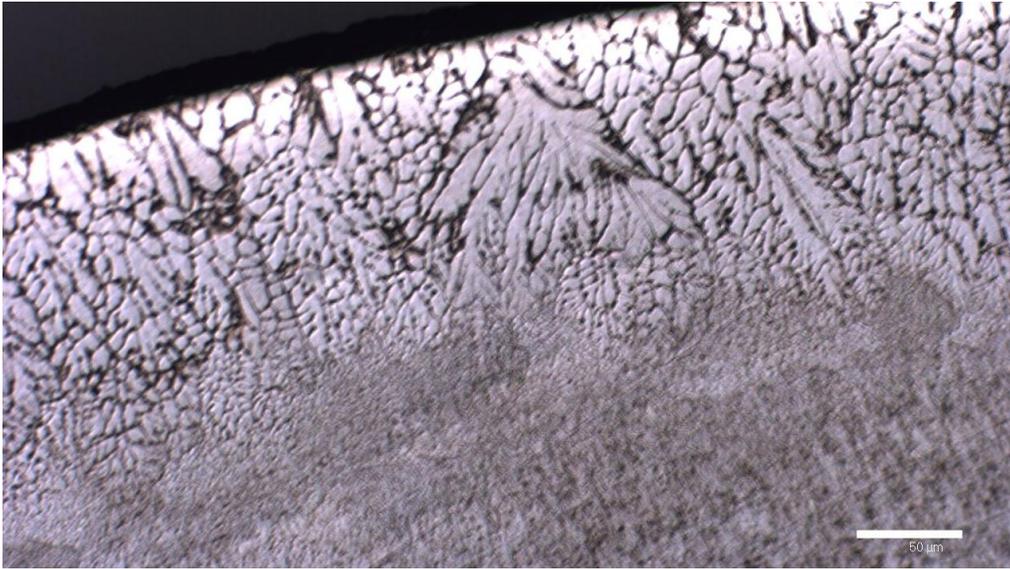
Mediante MEB y el análisis por EDS (metalografía 4.6.), se observa que la imagen presenta precipitados alargados, gruesos y brillantes de  $Ni_4Ti_3$  y otros precipitados delgados, alargados y brillantes de  $NiTi_2$  contenidos en una matriz de  $Ni_3Ti$ .



**Metalografía 4. 6.** Muestra BB, MEB, 10.00 K X, barra 1µm.

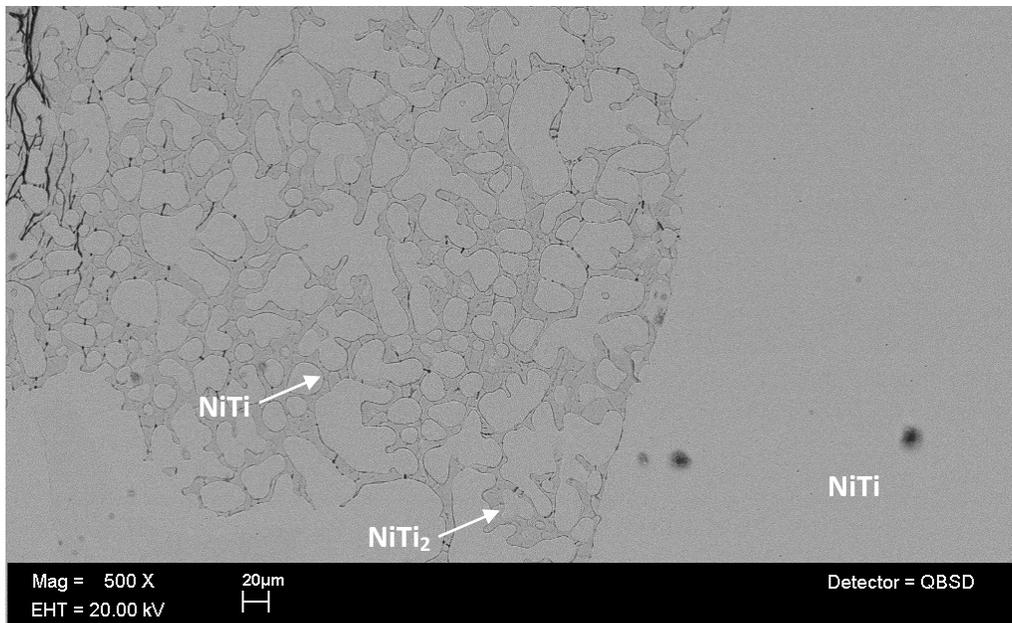
La muestra BB se fabricó con la misma composición química utilizada por Z.G. Wanga [2], Al igual que en la muestra BA, la fabricación de las muestras difirió con el realizado por Z.G. Wanga quién fabrico lingotes a los que realizó un tratamiento de recocido electrotérmico durante 60min, con lo obtuvo las fases austenita y martensita. Las muestras BB del presente trabajo fueron barras fabricaron a las que no se les realizó tratamiento térmico alguno, con esto se obtuvieron las fases  $\text{NiTi}_2$  y  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  por lo que la muestra carece de transformaciones de fase austenita-martensita.

### 4.1.3 Muestra FA



**Metalografía 4. 7.** Muestra FA, MO, objetivo 20x AN 0.40, barra 50μm.

En la muestra FA se obtuvo en la periferia una estructura dendrítica en la que la distancia interdendrítica tiene un rango de 8 a 17 μm, en la parte central puede verse una zona rugosa homogénea de enfriamiento rápido o Chill que no puede ser resuelta mediante la microscopía óptica.



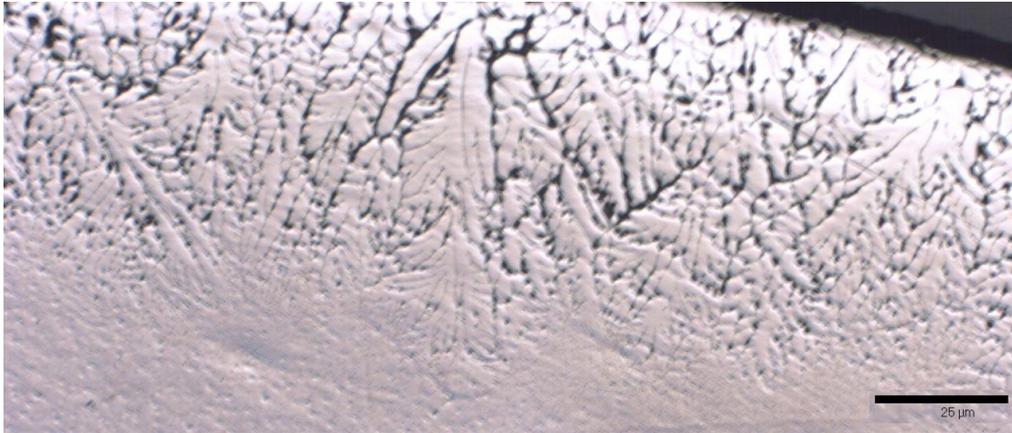
**Metalografía 4. 8.** Muestra FA, MEB, 500x, barra 20μm.

---

La metalografía 4.8 obtenida por MEB revela la presencia de una zona de estructura dendrítica de NiTi embebida por NiTi<sub>2</sub> y una zona clara homogénea de NiTi, analizadas por EDS,. No se observan agujas de martensita.

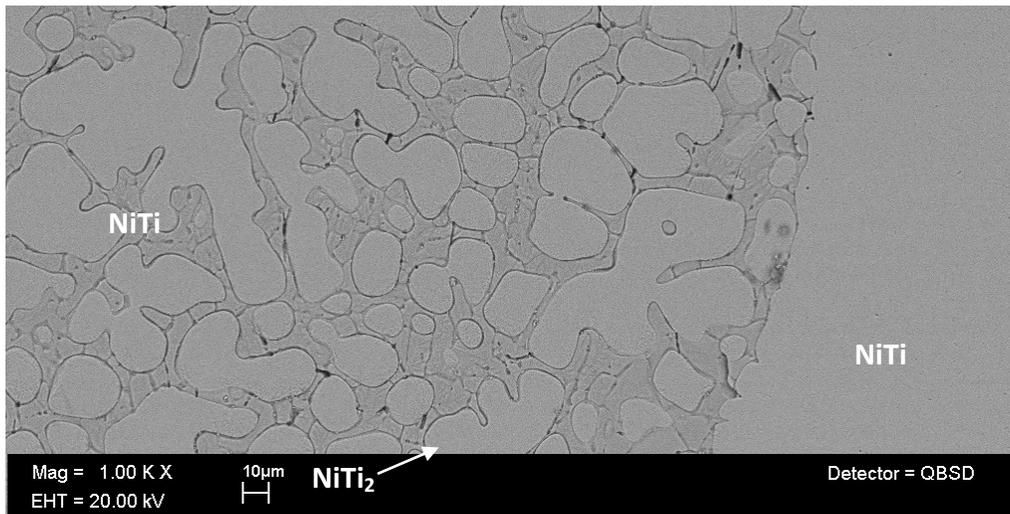
La muestra FA fue fabricada en lingote al igual que la utilizada por Z.G. Wanga [7] y con la misma composición química, sus diferencias fueron mencionadas anteriormente en el inciso 4.1.1. Z.G. Wanga obtuvo en sus muestras las fases austenita y martensita con diferentes temperaturas de transformación dependientes de la temperatura de recocido, la muestra FA presenta una fase de NiTi cuya estructura es austenítica y se confirmara con la técnica de Rx.

#### 4.1.4 Muestra FB



**Metalografía 4. 9.** Muestra FB, objetivo 20x AN 0.40, barra 50μm.

En la metalografía 4.9 referente a la muestra FB se observa una estructura dendrítica, en la periferia con una distancia interdendrítica dentro de un rango de 6.25 a 33.33 μm y un rango de 2 a 5 μm en la parte central, puede verse una zona lisa homogénea de NiTi. No presenta estructuras martensíticas.



**Metalografía 4. 10.** Muestra FB, MEB, 1.00 K X, barra 10μm.

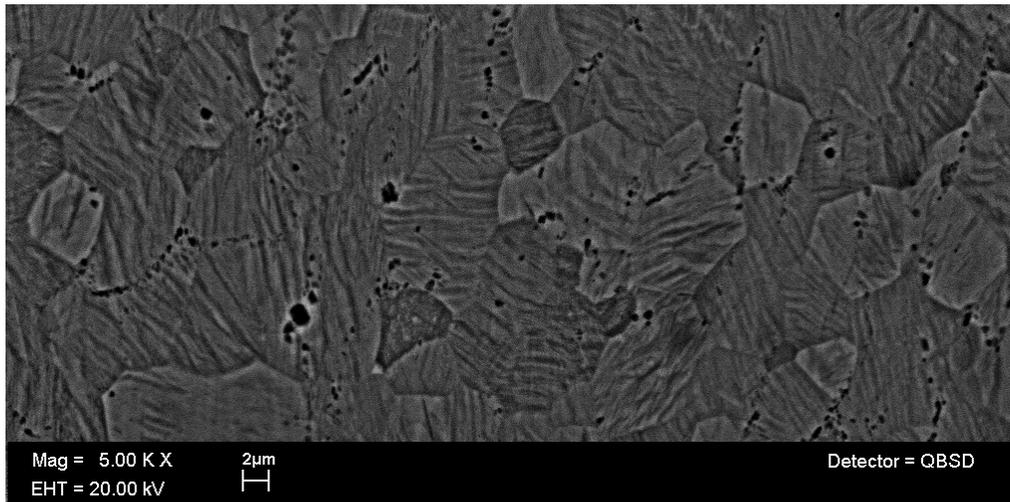
La muestra FB y la utilizada por Z.G. Wanga [2] difieren según se menciona en el inciso 4.1.2. En la muestra FB se observa una fase de estructura dendrítica y otra fase lisa de color claro, esta última se puede determinar que se trata de una estructura austenítica, lo que se confirmará más adelante mediante Rx..

#### 4.1.5 Muestra LA



**Metalografía 4. 11.** Muestra LA, MO, objetivo 50x AN 0.70, barra 25μm.

La muestra de laminación LA revela en la metalografía 4.11, obtenida por microscopía óptica, una estructura homogénea de granos equiaxiales de tamaño ASTM 5, con esta técnica no se resuelve si los granos contienen estructuras martensíticas o austeníticas.



**Metalografía 4. 12.** Muestra LA, MEB, 5.00 K X, barra 2μm.

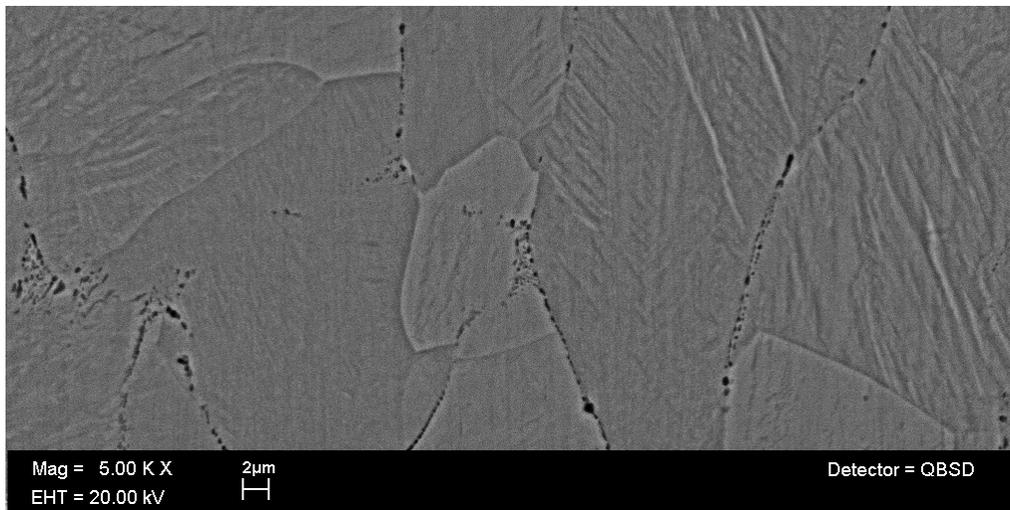
La Microscopía Electrónica de Barrido resuelve en la metalografía 4.12 de la muestra LA la existencia de placas de martensita dentro de una matriz de austenita, también se logran observar pequeños huecos semi esféricos. La muestra LA fue obtenida de un lingote laminado en caliente con la misma composición química que la usada por Z.G. Wanga [7]. Los granos equiaxiales de la muestra LA fueron logrados después del proceso termomecánico aplicado a las muestras, a diferencia de Z.G. Wanga que los logró al realizar un tratamiento de recocido (diferencia que se menciona en el inciso 4.1.1.). En ambos trabajos, se tienen estructuras austeníticas y martensíticas y con ello la transformación de fases con las que se logra el efecto memoria de forma.

#### 4.1.6 Muestra LB



**Metalografía 4. 13.** Muestra LB, objetivo 20x AN 0.40, barra 50 $\mu$ m.

En la metalografía 4.13 obtenida por microscopía óptica, de la muestra LB, se revela una estructura homogénea de granos alargados de austenita de tamaño ASTM 1, no se observa la presencia de martensita.

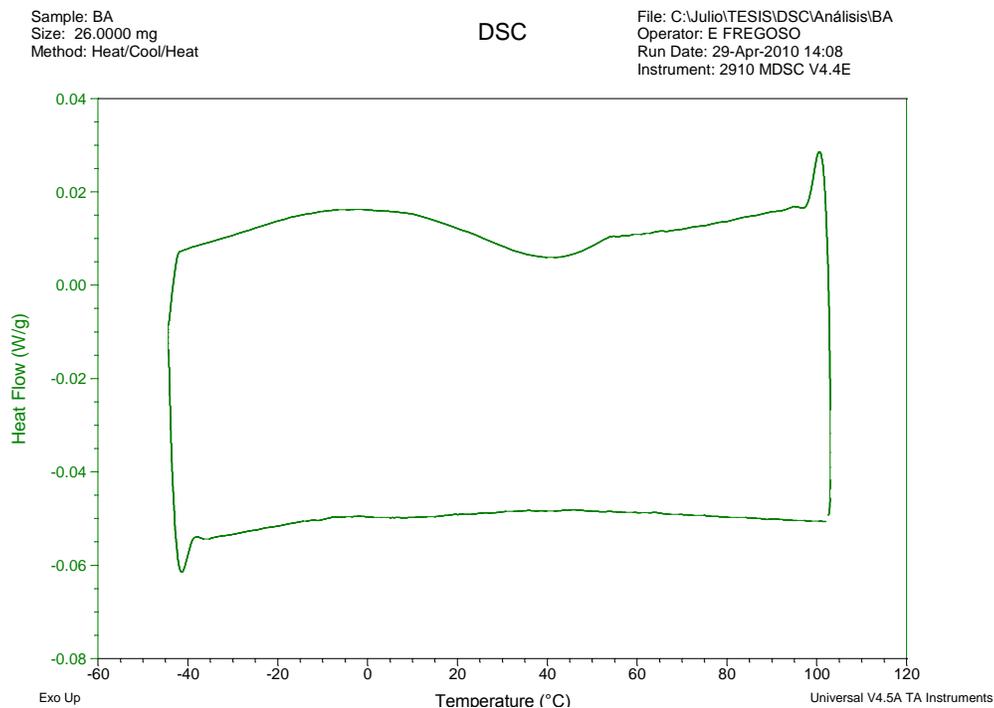


**Metalografía 4. 14.** Muestra LB, MEB, 5.00 K X, barra 2 $\mu$ m.

En la metalografía 4.14 de la muestra LB obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido se observa la existencia de agujas de martensita dentro de una matriz de austenita, aunque en menor cantidad que en la muestra LA; también se logran ver pequeños huecos semi esféricos en el límite de grano de una fase que pudo ser disuelta por el ataque químico. La muestra LB fue obtenida mediante la laminación en caliente de un lingote cuya composición química fue la misma usada por Z.G. Wanga[7]. En la muestra LB, los granos equiaxiales se formaron después del proceso termomecánico, Z.G. Wanga los obtuvo después de realizar un recocido electro térmico. En ambos estudios se tienen estructuras austeníticas y martensíticas y con ello la transformación de fases característica de las AMF.

## 4.2 Calorimetría Diferencial de Barrido.

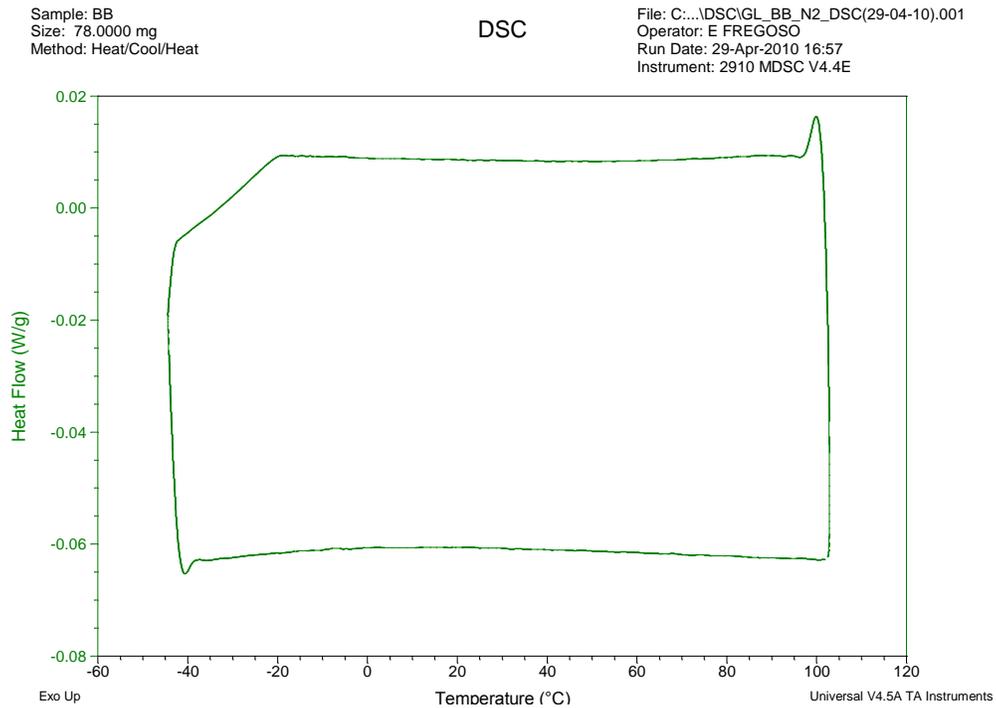
### 4.2.1 Muestra BA



**Termograma 4. 1.** Obtención de las temperaturas de transformación para la muestra BA por Calorimetría Diferencial de Barrido.

En el análisis por Calorimetría diferencial de barrido para la muestra BA, Termograma 4.1, no existen los picos que indican el inicio y final de la transformación por lo que no hay transformaciones de fase en esta muestra y por lo tanto esta carece de propiedades memoria de forma.

## 4.2.2 Muestra BB



**Termograma 4. 2.** Obtención de las temperaturas de transformación para la muestra BB por Calorimetría Diferencial de Barrido.

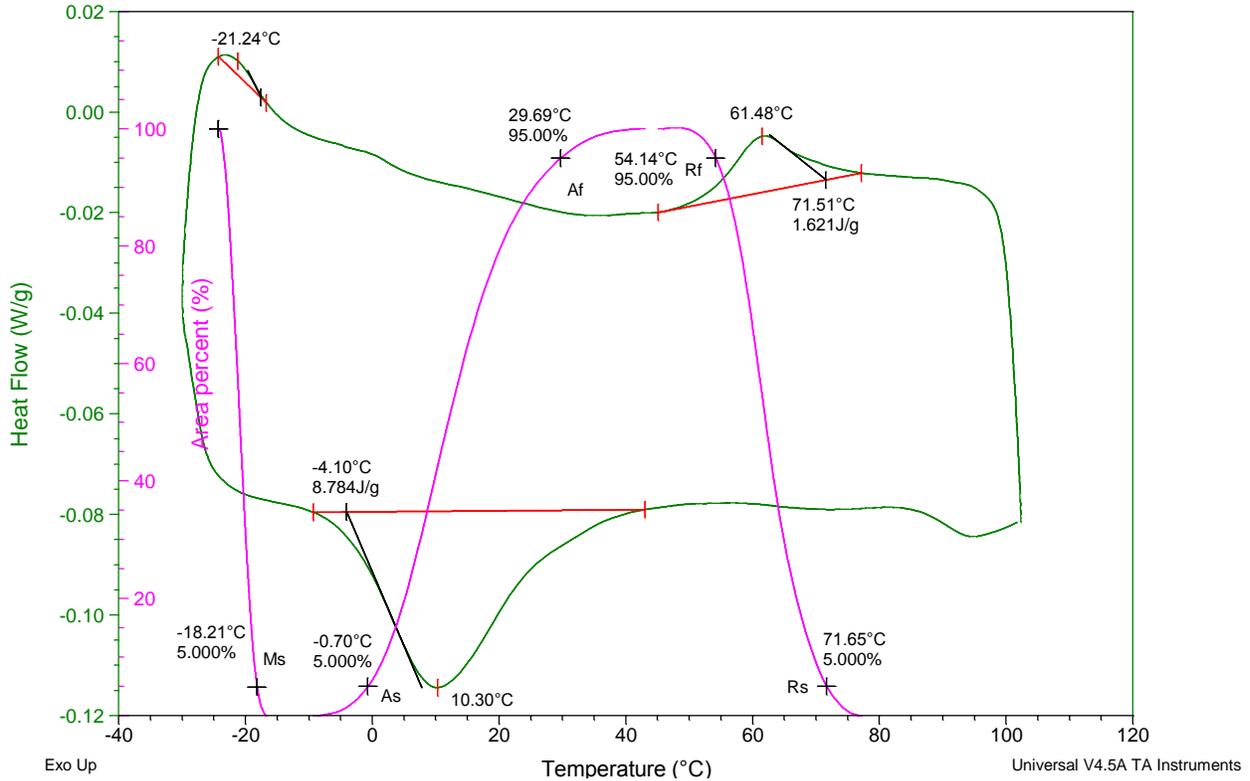
Al igual que en la muestra BA, al realizar el análisis por Calorimetría diferencial de barrido para la muestra BB (termograma 4.2.), no se observan picos representativos de la transformación de fases lo que manifiesta que no existen propiedades de memoria de forma.

### 4.2.3 Muestra FA

Sample: FA  
Size: 180.0000 mg  
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...\DSC\GL\_FA\_N2\_DSC(04-05-10).001  
Operator: E FREGOSO  
Run Date: 04-May-2010 17:46  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



**Termograma 4. 3.** Obtención de las temperaturas de transformación para la muestra FA por Calorimetría Diferencial de Barrido.

El termograma 4.3 de la muestra FA revela la existencia de tres transformaciones de fase, inicialmente se observa el pico referente a la transformación austenítica con temperaturas de transformación  $A_s$  de  $-0.7^\circ\text{C}$  y  $A_f$  de  $29.69^\circ\text{C}$ , seguido a esta aparece la transformación de la fase **R** con una  $R_s$  de  $71.65^\circ\text{C}$  y una  $R_f$  de  $54.14^\circ\text{C}$ , finalmente se obtiene la transformación martensítica, en esta no se logró un pico adecuado para calcular las temperaturas de transformación, por ello se tomaron como límites el inicio del cambio de pendiente del pico y el final del ciclo, que se encuentra cercano al punto máximo, por lo que solo se logra sólo un estimado de la temperatura  $M_s$  a  $-18.21^\circ\text{C}$ . Las transformaciones que se muestran en el termograma son evidencia de que la pieza tiene propiedades memoria de forma.

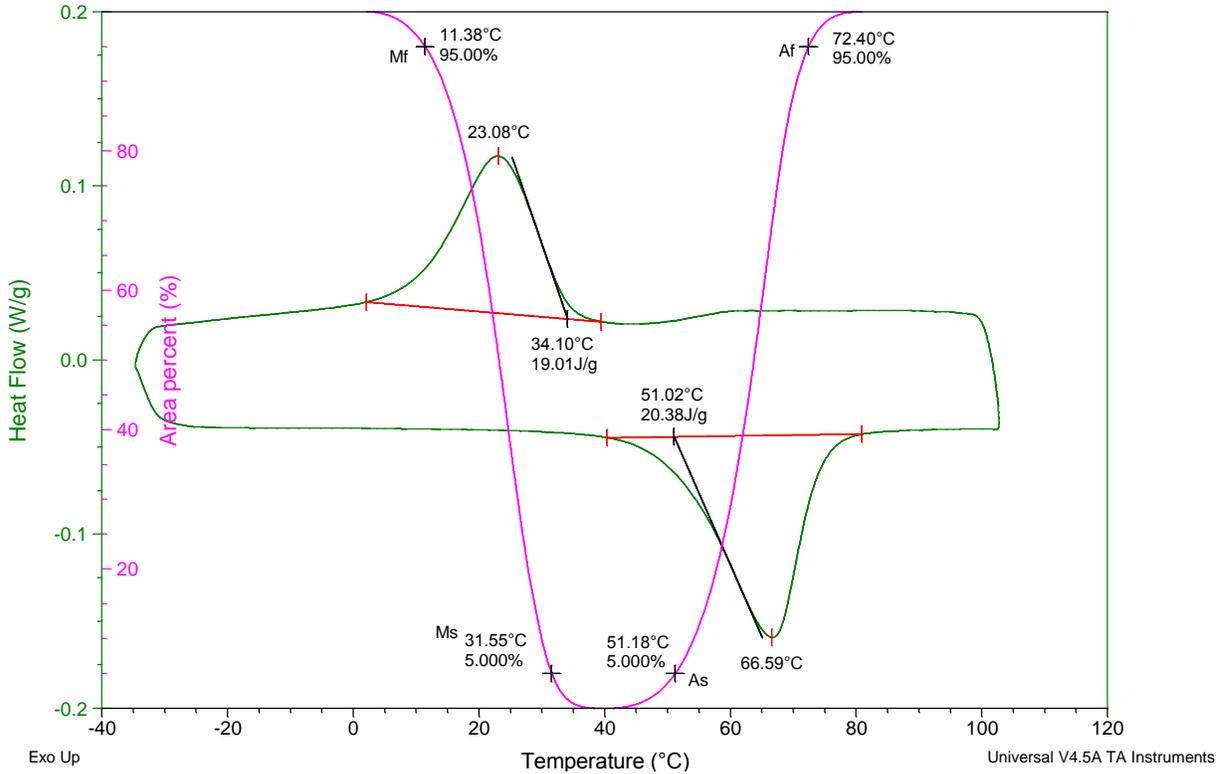
Como se menciona en el punto 4.1.3, la muestra FA se fabrica con un distinto proceso al utilizado por Z.G. Wanga [7]. Las temperaturas de transformación difieren entre ambos trabajos.

#### 4.2.4 Muestra FB

Sample: FB  
Size: 142.0000 mg  
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...\DSC\GL\_FB\_N2\_DSC(04-05-10).001  
Operator: E FREGOSO  
Run Date: 04-May-2010 20:30  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



**Termograma 4. 4.** Obtención de las temperaturas de transformación para la muestra FB por Calorimetría Diferencial de Barrido.

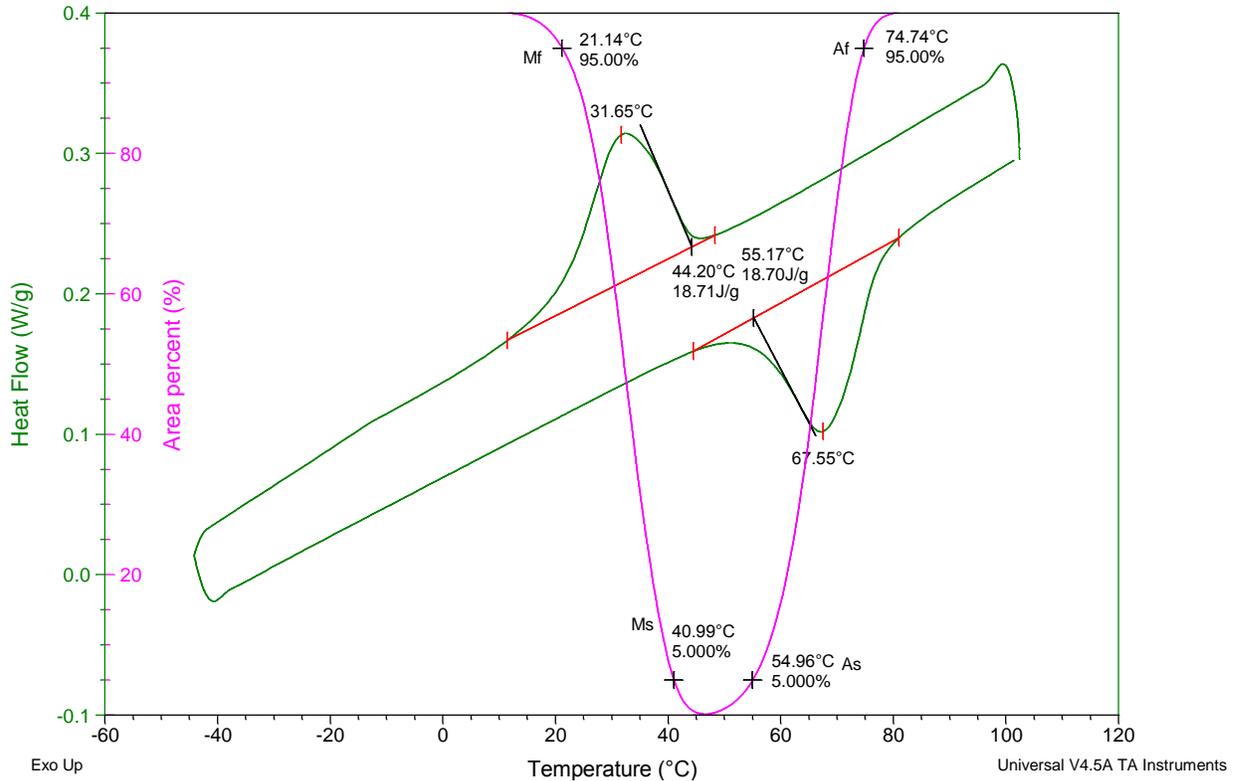
En el termograma 4.4 de la muestra FB, se identifican dos picos que evidencian las transformaciones de fase austenítica y martensítica, inicialmente se observa el pico referente a la transformación austenítica con temperaturas  $A_S$  a 51.18°C y  $A_f$  a 72.40°C, posteriormente se tiene la transformación martensítica con temperaturas  $M_S$  a 31.55°C y  $M_f$  a 11.38°C. Estas transformaciones son certeza de que la pieza tiene propiedades memoria de forma. La muestra FB y la procesada por Z.G. Wang [2] fueron fabricadas con la misma composición química pero por distintos procesos, como se menciona en el apartado 4.1.4. Las temperaturas de transformación difieren entre sí.

## 4.2.5 Muestra LA

Sample: LA  
Size: 51.0000 mg  
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...DSC\GL\_LA\_N2\_DSC(23-04-10).001  
Operator: E FREGOSO  
Run Date: 23-Apr-2010 14:16  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



**Termograma 4. 5.** Obtención de las temperaturas de transformación para la muestra LA por Calorimetría Diferencial de Barrido.

En el termograma 4.5 de la muestra LA se observa inicialmente el pico de la transformación austenítica con temperaturas de transformación A<sub>S</sub> de 54.96°C y A<sub>f</sub> de 74.74°C, seguido a esta aparece la transformación martensítica, con una M<sub>S</sub> de 40.99°C y una M<sub>f</sub> de 21.14°C. La muestra LA tiene propiedades memoria de forma debido a estas transformaciones de fase.

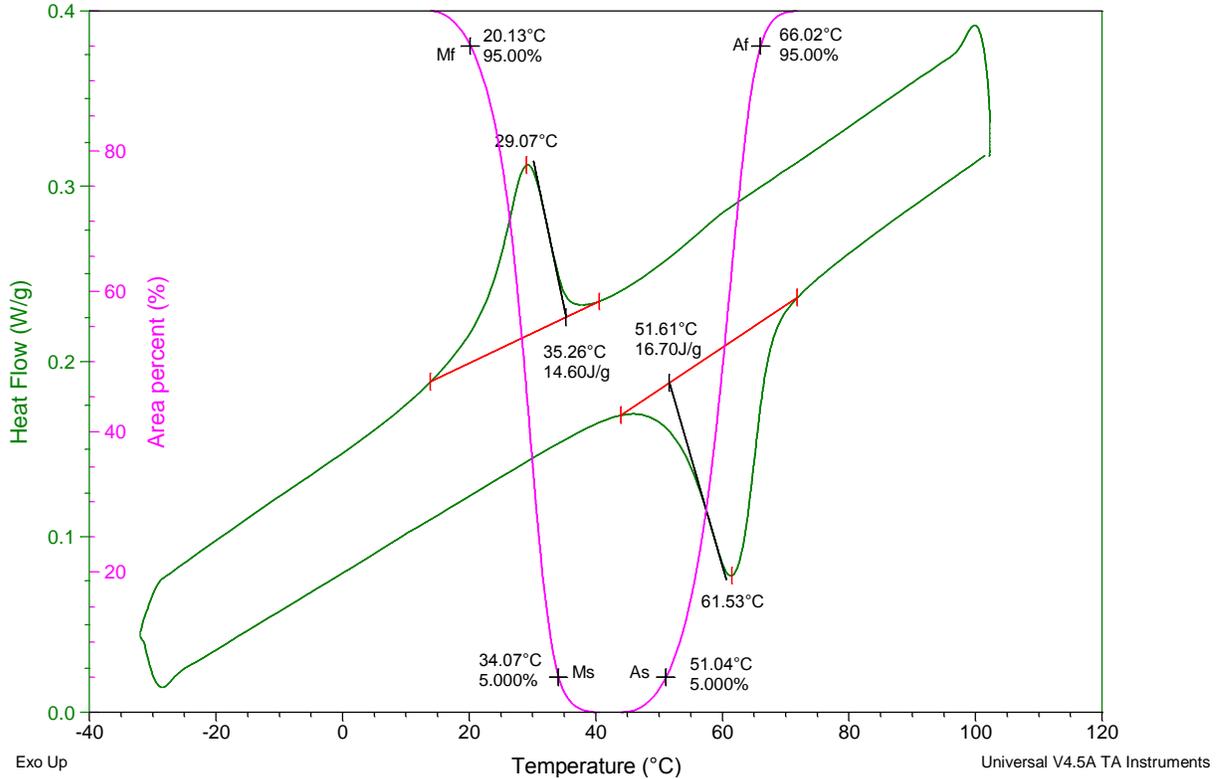
Como se mencionó en el inciso 4.1.3, la muestra estudiada por Z.G. Wanga [7] y la muestra LA de este trabajo, fueron obtenidas de distintos procesos y con la misma composición química, resultando distintas las temperaturas de transformación entre ambos trabajos.

## 4.2.6 Muestra LB.

Sample: LB  
Size: 48.7000 mg  
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

File: C:\...\DSC\GL\_LB\_N2\_DSC(26-04-10).001  
Operator: E FREGOSO  
Run Date: 26-Apr-2010 12:47  
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

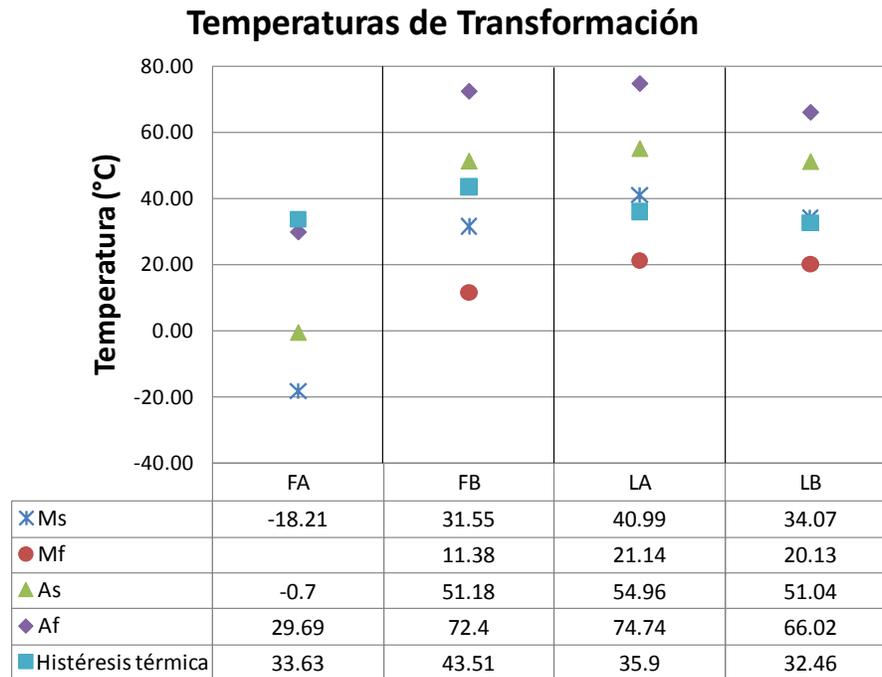


**Termograma 4. 6.** Obtención de las temperaturas de transformación para la muestra LB por Calorimetría Diferencial de Barrido.

El termograma 4.6 de la muestra LB presenta dos picos, evidencia de las transformaciones de fase, con temperaturas austeníticas A<sub>S</sub> a 51.04°C y A<sub>F</sub> a 66.02°C y martensíticas M<sub>S</sub> a 34.07°C y M<sub>F</sub> a 20.13°C. Estas transformaciones son certeza de que la muestra posee propiedades memoria de forma.

La composición química de la muestra LB y la fabricada por Z.G. Wanga [2] es la misma, estos difieren en su proceso de fabricación como se menciona en la sección 4.1.4. Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que las temperaturas de transformación son distintas a las reportadas por Z.G. Wanga.

#### 4.2.7 Recopilado de Temperaturas de Transformación.



**Grafico 4. 1.** Gráfico comparativo de las temperaturas de transformación obtenidas.

En el gráfico 4.1 se observa que para las aleaciones A y B obtenidas por fundición (FA y FB) existe una diferencia cercana a 50°C entre las  $M_s$  de dichas muestras, existe también una diferencia considerable entre las  $M_s$  de las muestras LA y LB, cercana a los 13°C, de igual forma las  $M_s$  de las aleaciones obtenidas por fundición varían con respecto a las  $M_s$  de las muestras obtenidas por laminación; Esto muestra que la  $M_s$  varía con respecto a la composición química y con respecto al proceso de fabricación.

Debido a que no se obtuvo la  $M_f$  de la muestra FA, solo se pueden comparar las  $M_f$  de las muestras obtenidas por laminación, las cuales son muy cercanas, solo difiriendo en 1°C por lo que las  $M_f$  pueden no ser modificadas por la composición química.

Las  $A_s$  varían en 52°C aproximadamente para las muestras obtenidas por fundición y alrededor de 4°C para las procesadas por laminación, estas temperaturas también varían entre procesos de fabricación para las muestras FA y LA por lo que se puede afirmar que la  $A_s$  puede ser modificada por composición química y por el proceso de fabricación y que estos influyen en el tamaño de grano obtenido ya que los parámetros que controlan la nucleación y el crecimiento de grano son diferentes para cada proceso.

Las  $A_f$  obtenidas en las muestras de fundición difieren por 42°C aproximadamente y unos 11°C para las muestras de laminación; existe también diferencia de  $A_f$  entre las muestras de la misma

composición, cerca de 34°C entre las muestras FA y LA y 14°C entre las FB y LB; con esto se puede manifestar que la Af puede ser modificada con la composición química y con el proceso de fabricación debido a que estos intervienen en el crecimiento y por tanto el tamaño del grano.

La histéresis térmica es formada por la diferencia entre el pico de la transformación Austenítica y el pico de la transformación Martensítica y este cambia según el proceso de fabricación y la composición química al ser diferentes los parámetros que controlan la nucleación y el crecimiento del grano.

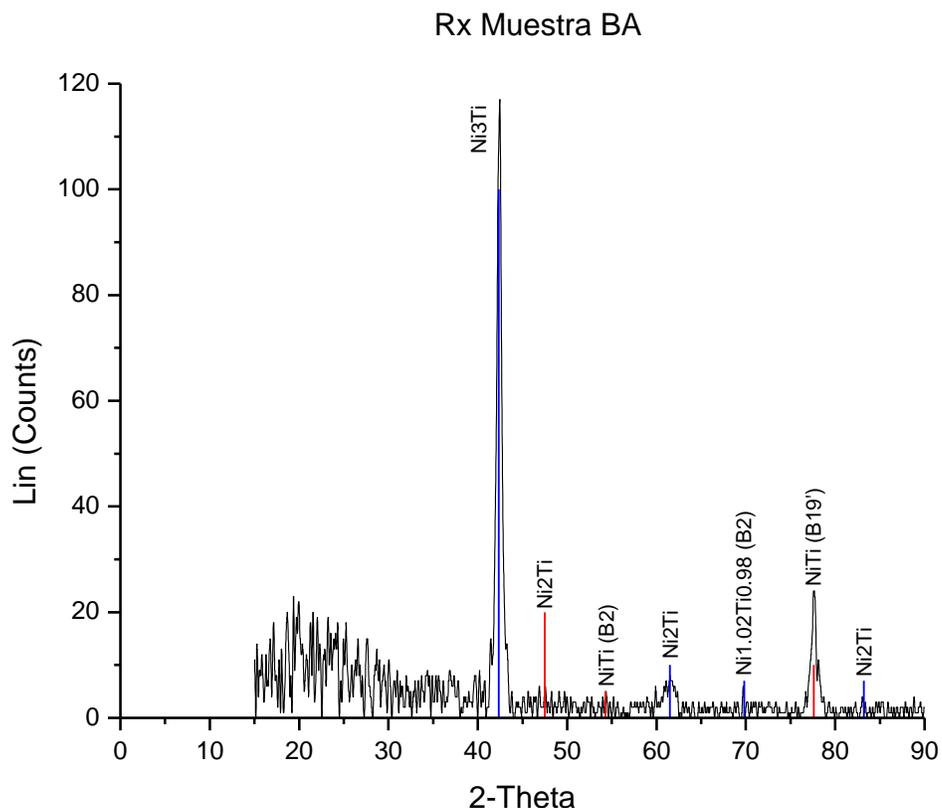
Muestra	Temperaturas de Transformación (°C)						Histeresis térmica (°C)
	Ms	Mf	Rs	Rf	As	Af	
BA	---	---	---	---	---	---	---
BB	---	---	---	---	---	---	---
FA	-18.21	---	71.65	54.14	-0.7	29.69	33.63
FB	31.55	11.38	---	---	51.18	72.4	43.51
LA	40.99	21.14	---	---	54.96	74.74	35.9
LB	34.07	20.13	---	---	51.04	66.02	32.46

**Tabla 9.** Tabla comparativa de las temperaturas de transformación obtenidas.

En la Tabla 8 se recopilan las temperaturas de transformación de fase, austenítica, martensítica y R, así como la histéresis térmica de las muestras elaboradas en los diferentes procesos de fabricación y su distinta composición química.

## 4.3 Difracción de Rayos X.

### 4.3.1 Muestra BA



**Difractograma 4. 1.** Indexación de micro constituyentes por Rayos X de la muestra BA.

En el Difractograma 4.1, de la muestra BA, se indexan las fases que conforman la muestra BA. Se observa un pico intenso en  $2\theta=42.35$  correspondiente a  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ <sup>10</sup>, otros picos de menor intensidad en  $2\theta=42.48$ ,  $54.31$  y  $77.60$  que corresponden al  $\text{NiTi}(\text{B}2)$ ,  $\text{NiTi}(\text{B}2)$  y  $\text{NiTi}(\text{B}19')$ <sup>11,12</sup> respectivamente;  $2\theta=42.36$  del  $\text{Ni}_2\text{Ti}$ <sup>13</sup>;  $2\theta=69.81$  de  $\text{Ni}_{1.02}\text{Ti}_{0.98}$ <sup>14</sup> y  $2\theta=83.19$ ,  $61.48$ ,  $47.48$  del  $\text{Ni}_2\text{Ti}$ <sup>15</sup>.

La muestra BA contiene de forma predominante la fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  la cual no tiene propiedades memoria de forma, esta muestra contiene una pequeña fracción de fases B2 y B19'. A las piezas obtenidas por este proceso de fabricación se les debe realizar un tratamiento térmico de recocido para obtener Austenita y/o Martensita, fases necesarias para lograr el efecto memoria de forma en las aleaciones NiTi.

<sup>10</sup> Ficha JCPDS 01-075-0878

<sup>11</sup> Fichas JCPDS 03-065-4572 y 03-065-0145

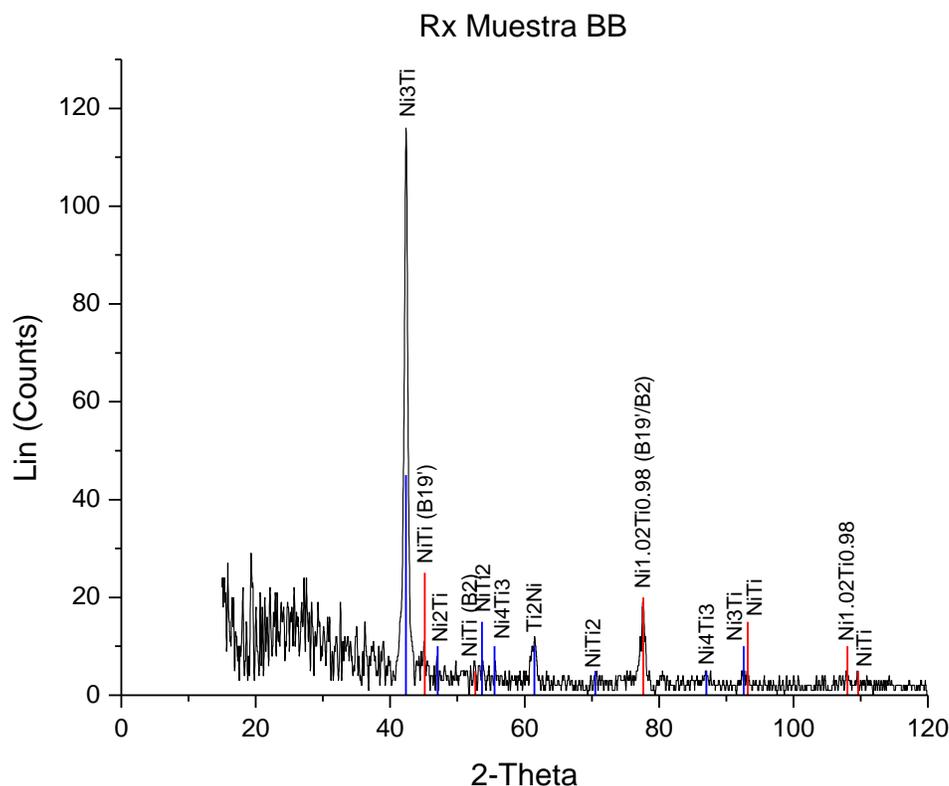
<sup>12</sup> SANTAMARTA M. R. Caracterización de Aleaciones Base NiTi Producidas por Solidificación Rápida. Universitat de les Illes Balears, 2001. p.p. 96-103

<sup>13</sup> Ficha JCPDS 03-065-2123

<sup>14</sup> Ficha JCPDS 03-065-5746

<sup>15</sup> Ficha JCPDS 03-065-2123

### 4.3.2 Muestra BB



**Difractograma 4. 2.** Indexación de microconstituyentes por Rayos X de la muestra BB.

En el Difractograma 4.2, se indexan las fases que conforman la muestra BB. Se observa un pico intenso en  $2\theta=92.59$  y uno menos intenso en  $2\theta=42.37$  correspondiente a  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ <sup>16</sup>, otros picos de menor intensidad en  $2\theta=77.64$  y  $108.05$  que corresponden al  $\text{Ni}_{1.02}\text{Ti}_{0.98}$  (B19'/B2)<sup>17,18</sup>;  $2\theta=47.07$  y  $53.67$  del  $\text{Ni}_2\text{Ti}$ <sup>19</sup>;  $2\theta=92.59$  del  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ <sup>20</sup>;  $2\theta=55.55$  y  $87.03$  del  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$ <sup>21</sup>, y  $2\theta=45.14$ ,  $93.23$ ,  $109.60$  y  $52.68$  del  $\text{NiTi}$ <sup>22</sup>.

La muestra BB contiene mayormente la fase  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , fase que carece de propiedades memoria de forma, esta muestra contiene una pequeña fracción de fases B2 y B19'. Las piezas obtenidas por este proceso de fabricación no tienen propiedades memoria de forma, para lograrlo se les debe realizar un tratamiento térmico de recocido para tener las fases Austenita y Martensita.

<sup>16</sup> Ficha JCPDS 00-051-1169

<sup>17</sup> Ficha JCPDS 03-065-5746

<sup>18</sup> SANTAMARTA M. R. Caracterización de Aleaciones Base NiTi Producidas por Solidificación Rápida. Universitat de les Illes Balears, 2001. p.p. 96-103

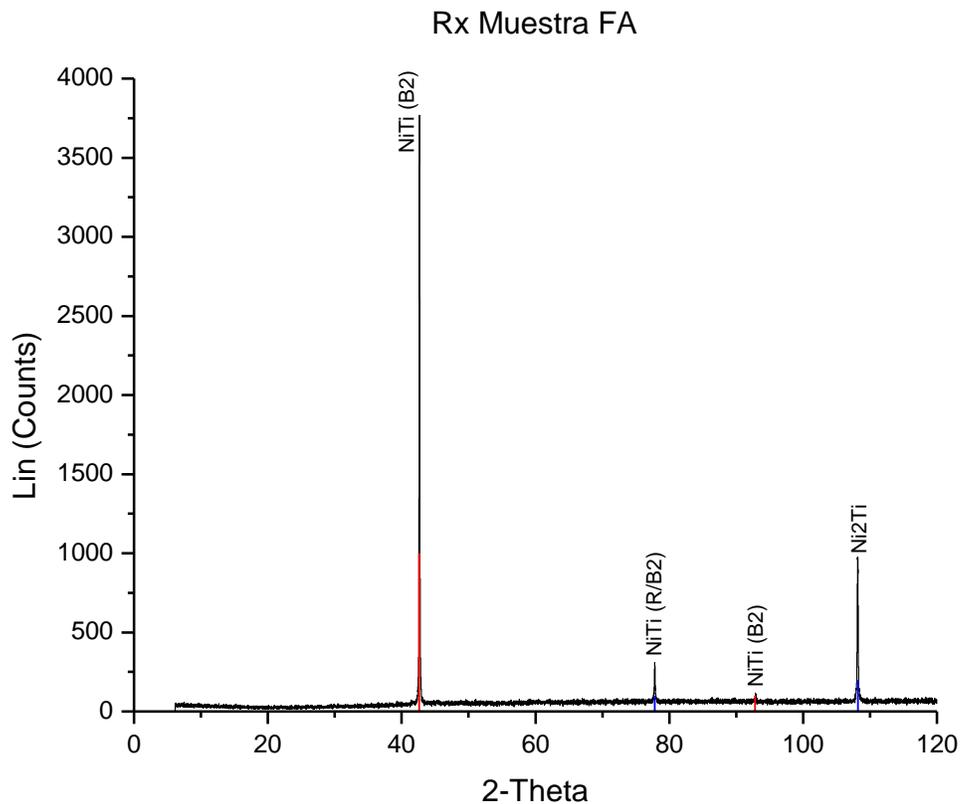
<sup>19</sup> Ficha JCPDS 03-065-2123

<sup>20</sup> Ficha JCPDS 00-051-1169

<sup>21</sup> Ficha JCPDS 03-065-3957

<sup>22</sup> Fichas JCPDS 03-065-0145, 03-065-5537 y 03-065-4572

### 4.3.3 Muestra FA



**Difractograma 4. 3.** Indexación de micro constituyentes por Rayos X de la muestra FA.

En el Difractograma 4.3, se indexan las fases que conforman la muestra FA. Se observa un pico intenso en  $2\theta=92.84$  y uno menos intenso en  $2\theta=42.61$  correspondiente al  $\text{NiTi}(\text{B}2)^{23,24}$ , otros picos de menor intensidad en  $2\theta=77.82$  que corresponden al  $\text{NiTi}(\text{R}/\text{B}2)^{25,25}$  y  $2\theta=108.19$  del  $\text{Ni}_2\text{Ti}^{26}$ .

La muestra FA está formada en su mayoría por Austenita, por lo que las piezas obtenidas por este proceso de fabricación poseen propiedades memoria de forma.

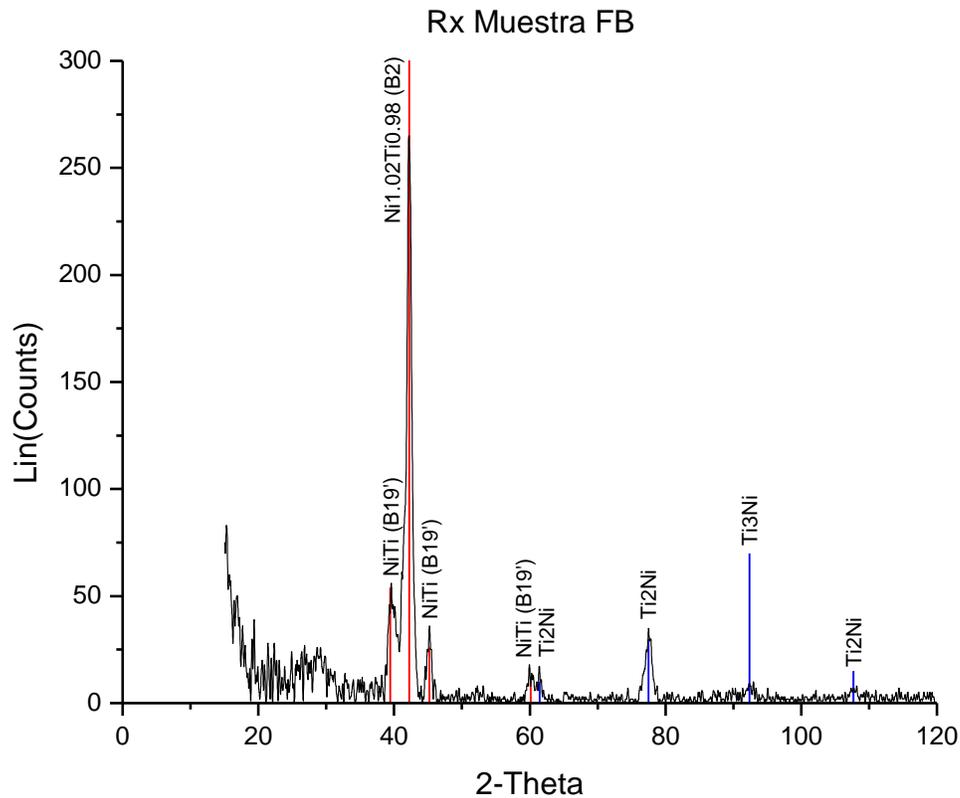
<sup>23</sup> Fichas JCPDS 03-065-0145 y 03-065-5537

<sup>24</sup> SANTAMARTA M. R. Caracterización de Aleaciones Base NiTi Producidas por Solidificación Rápida. Universitat de les Illes Balears, 2001. p.p. 96-103

<sup>25</sup> Ficha JCPDS 03-065-3957

<sup>26</sup> Ficha JCPDS 00-018-0898

#### 4.3.4 Muestra FB



**Difractograma 4. 4.** Indexación de micro constituyentes por Rayos X de la muestra FB.

En el Difractograma 4.4, se indexan las fases que conforman la muestra FB. Se observa un pico intenso en  $2\theta=42.23$  correspondiente a  $\text{Ni}_{1.02}\text{Ti}_{0.98}(\text{B2})$ <sup>27,28</sup>, otros picos de menor intensidad en  $2\theta=39.43$ ,  $45.19$  y  $60.11$  que corresponden al  $\text{NiTi}(\text{B19}')$ <sup>29,29</sup>;  $2\theta=61.48$  y  $77.48$  del  $\text{NiTi}_2$ <sup>30</sup>;  $2\theta=92.39$  del  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ <sup>31</sup> y  $2\theta=107.68$  del  $\text{Ni}_2\text{Ti}$ <sup>32</sup>.

La muestra FB está formada en su mayoría por Austenita y Martensita, por lo que las piezas obtenidas por este proceso de fabricación poseen propiedades memoria de forma.

<sup>27</sup> Ficha JCPDS 03-065-0145

<sup>28</sup> SANTAMARTA M. R. Caracterización de Aleaciones Base NiTi Producidas por Solidificación Rápida. Universitat de les Illes Balears, 2001. p.p. 96-103

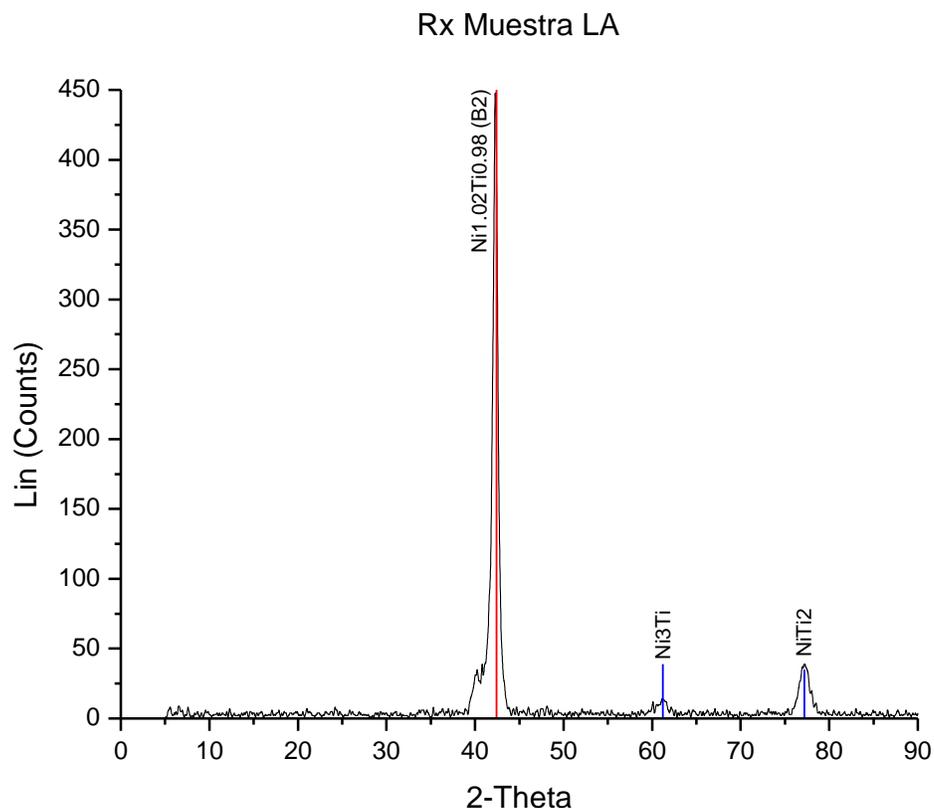
<sup>29</sup> Ficha JCPDS 00-035-1281

<sup>30</sup> Ficha JCPDS 00-018-0898

<sup>31</sup> Ficha JCPDS 03-065-2038

<sup>32</sup> Ficha JCPDS 03-065-2123

### 4.3.5 Muestra LA



**Difractograma 4. 5.** Indexación de micro constituyentes por Rayos X de la muestra LA.

En el Difractograma 4.5, se indexan las fases que conforman la muestra LA. Se observa un pico intenso en  $2\theta=42.44$  correspondiente a  $\text{Ni}_{1.02}\text{Ti}_{0.98}(\text{B2})$ <sup>33,34</sup>, otros picos de menor intensidad en  $2\theta=61.21$  que corresponden al  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ <sup>35</sup> y  $2\theta=77.17$  del  $\text{NiTi}_2$ <sup>36</sup>.

La muestra LA está formada por Austenita. Las piezas obtenidas por este proceso de fabricación poseen propiedades memoria de forma.

<sup>33</sup> Ficha JCPDS 03-065-5746

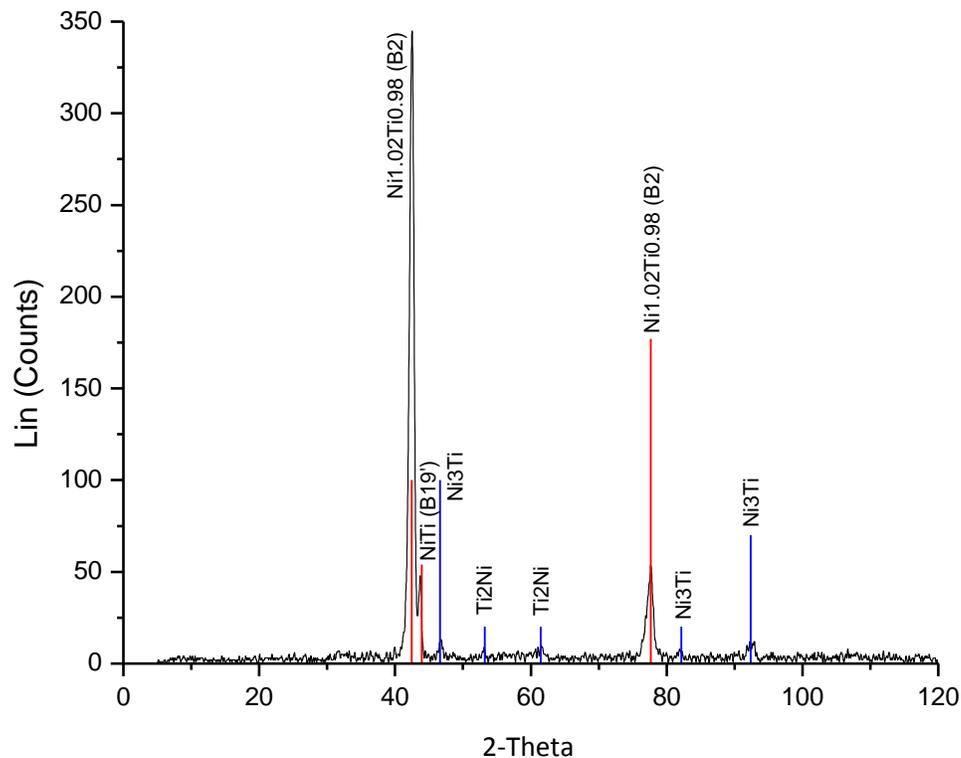
<sup>34</sup> SANTAMARTA M. R. Caracterización de Aleaciones Base NiTi Producidas por Solidificación Rápida. Universitat de les Illes Balears, 2001. p.p. 96-103

<sup>35</sup> Ficha JCPDS 03-065-2038

<sup>36</sup> Ficha JCPDS 01-072-0442

#### 4.3.6 Muestra LB

#### Rx Muestra LB



**Difractograma 4. 6.** Indexación de micro constituyentes por Rayos X de la muestra LB.

En el Difractograma 4.6, se indexan las fases que conforman la muestra LB. Se observa un pico intenso en  $2\theta=42.44$  y otro de menor intensidad en  $2\theta=77.64$  correspondiente a  $Ni_{1.02}Ti_{0.98}(B2)^{37,38}$ , otros picos de menor intensidad en  $2\theta=46.61$ ,  $82.14$  y  $92.39$  que corresponden al  $Ni_3Ti^{39}$ ;  $2\theta=53.21$  y  $61.48$  del  $NiTi_2^{40}$  y  $2\theta=43.92$  del  $Ni_2Ti^{41}$ .

La muestra LA está formada por Austenita. Las piezas obtenidas por este proceso de fabricación poseen propiedades memoria de forma.

En las muestras obtenidas por laminación en caliente se encuentran presentes las fases Austenita y Martensita debido al calentamiento realizado dentro de su procesamiento, con esto desaparecen las estructuras dendríticas formando granos equiaxiales.

<sup>37</sup> Ficha JCPDS 03-065-5746

<sup>38</sup> SANTAMARTA M. R. Caracterización de Aleaciones Base NiTi Producidas por Solidificación Rápida. Universitat de les Illes Balears, 2001. p.p. 96-103

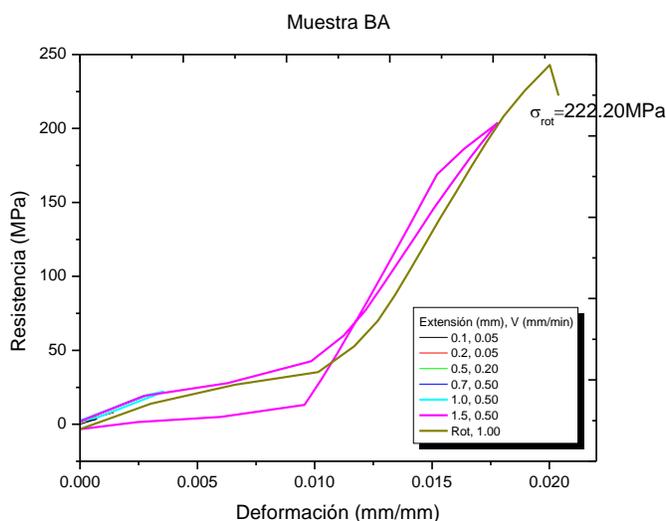
<sup>39</sup> Fichas JCPDS 00-051-1169, 01-075-0878 y 03-065-2038

<sup>40</sup> Ficha JCPDS 00-018-0898

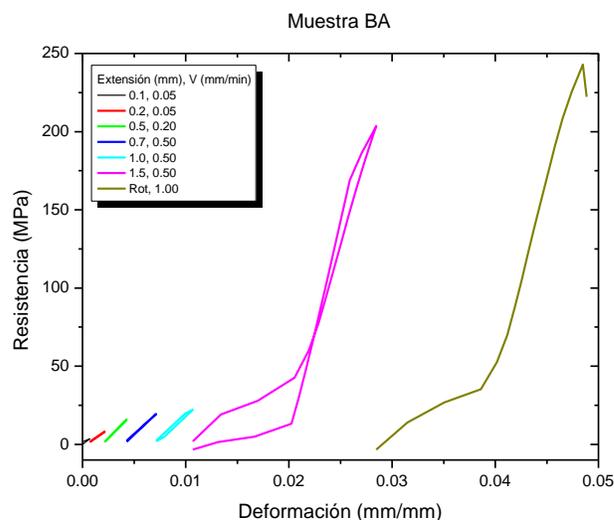
<sup>41</sup> Ficha JCPDS 03-065-2123

## 4.4 Ensayos Mecánicos de Ciclos de Carga y Descarga

### 4.4.1 Muestra BA



**Gráfico 4. 2.** Ensayo unidireccional de ciclos de carga y descarga para la muestra BA.

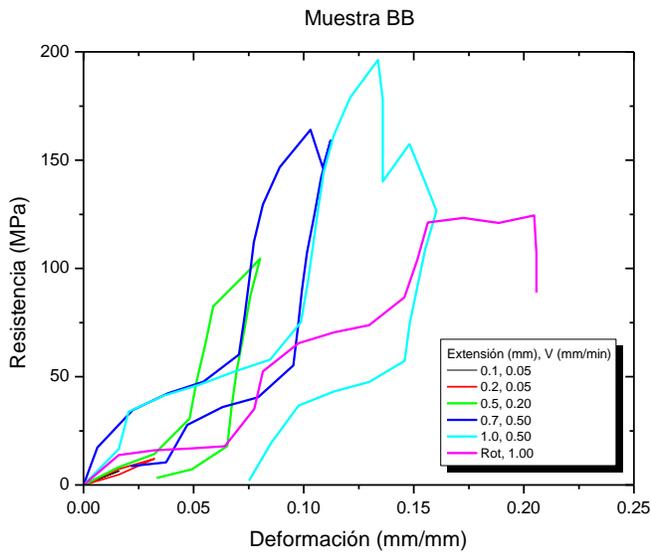


**Gráfico 4. 3.** Ensayo unidireccional de ciclos de carga y descarga para la muestra BA, los ciclos se muestran espaciados entre sí.

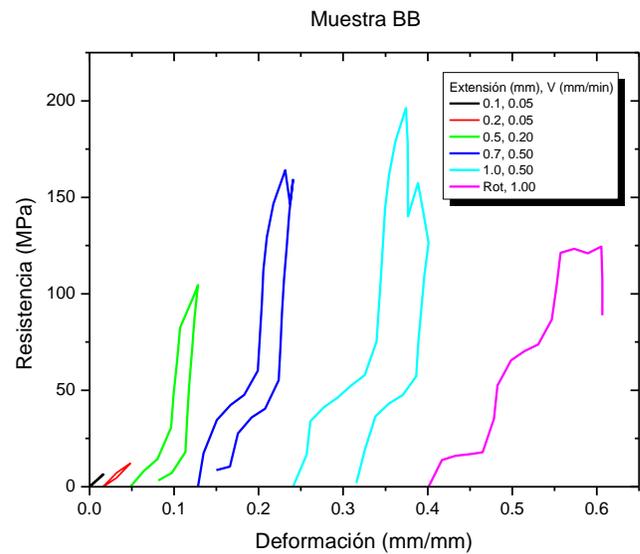
El gráfico 4.2 arrojan los resultados del ensayo unidireccional de carga y descarga practicados a la muestra BA, de estos no puede obtenerse el esfuerzo crítico  $\sigma^{p-m}$  al cual ocurre la transformación martensítica por esfuerzo debido a que no existe tal transformación en ella.

En el gráfico 4.3 se muestran los resultados del ensayo unidireccional de carga y descarga practicados a la muestra BA espaciados entre sí para localizar el esfuerzo crítico  $\sigma^{p-m}$ , al igual que en el gráfico anterior, no existe esfuerzo crítico debido a que la muestra no presenta transformación de fase.

#### 4.4.2 Muestra BB



**Gráfico 4. 4.** Ensayo unidireccional de ciclos de carga y descarga para la muestra BB.

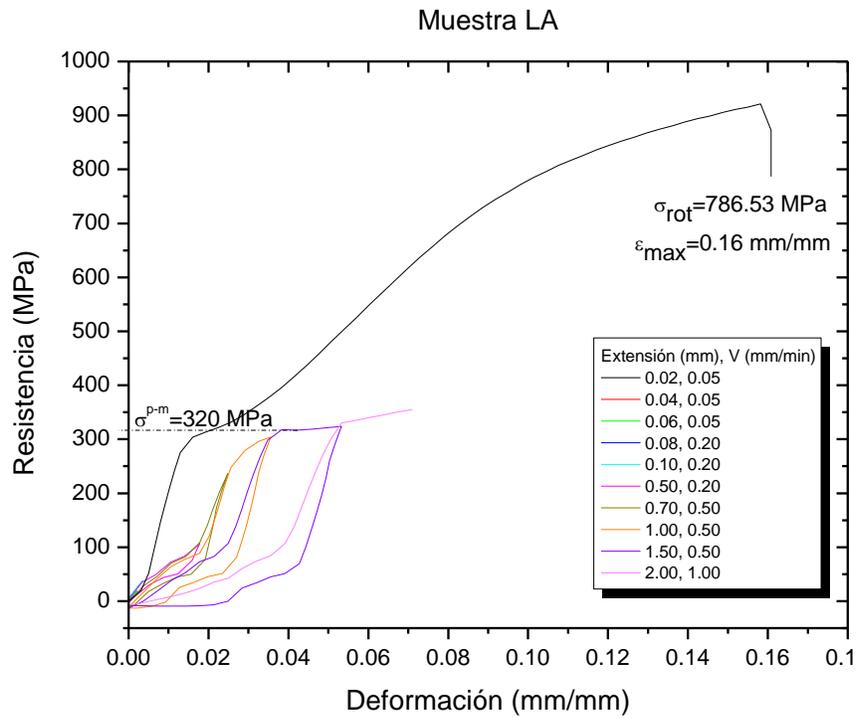


**Gráfico 4. 5.** Ensayo unidireccional de ciclos de carga y descarga para la muestra BB, los ciclos se muestran espaciados entre sí.

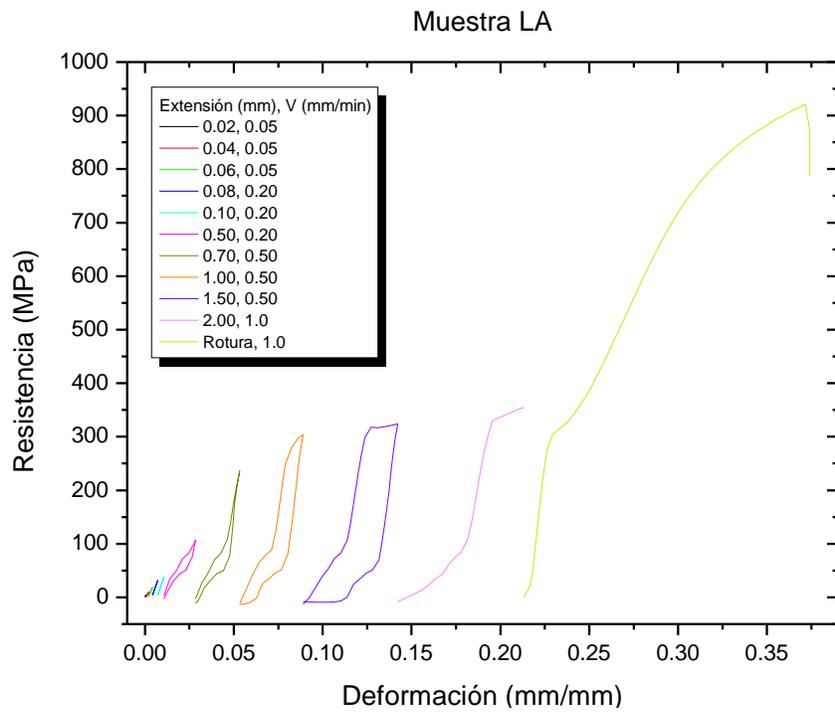
El gráfico 4.4 muestran los resultados del ensayo unidireccional de carga y descarga practicados en la muestra BB, de estos no puede obtenerse el esfuerzo crítico  $\sigma^{p-m}$  al cual ocurre la transformación martensítica por esfuerzo debido a que no existe dicha transformación en esta.

En el gráfico 4.5 se muestran los resultados del ensayo unidireccional de carga y descarga practicados a la muestra BB, espaciados entre sí para localizar el esfuerzo crítico  $\sigma^{p-m}$ , de la misma forma que en el gráfico anterior, no existe esfuerzo crítico debido a que la muestra no presenta transformación de fase.

#### 4.4.3 Muestra LA



**Gráfico 4. 6.** Ensayo unidireccional de ciclos de carga y descarga para la muestra LA.



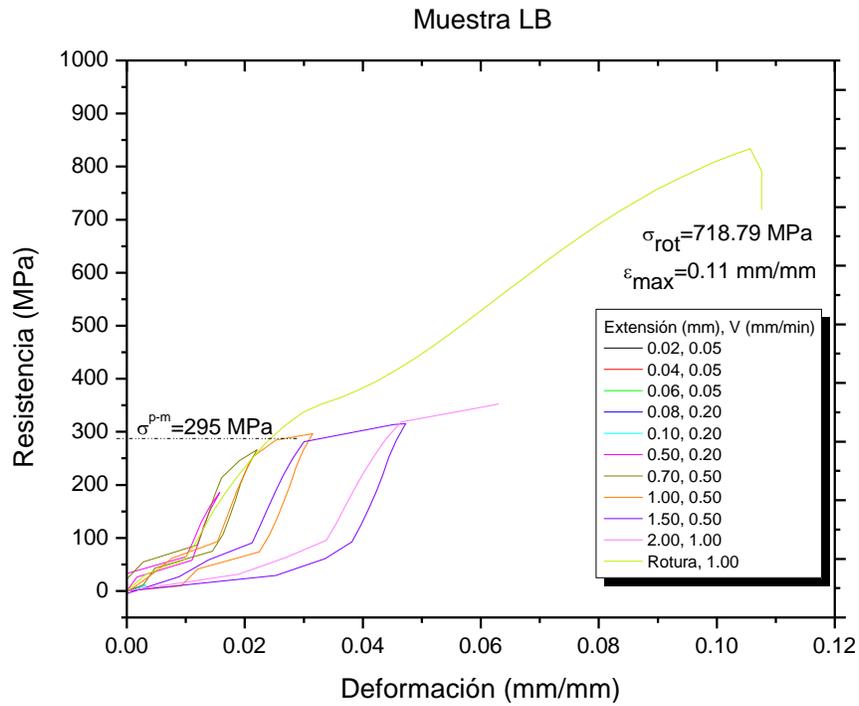
**Gráfico 4. 7.** Ensayo unidireccional de ciclos de carga y descarga para la muestra LA, los ciclos se muestran espaciados entre sí.

---

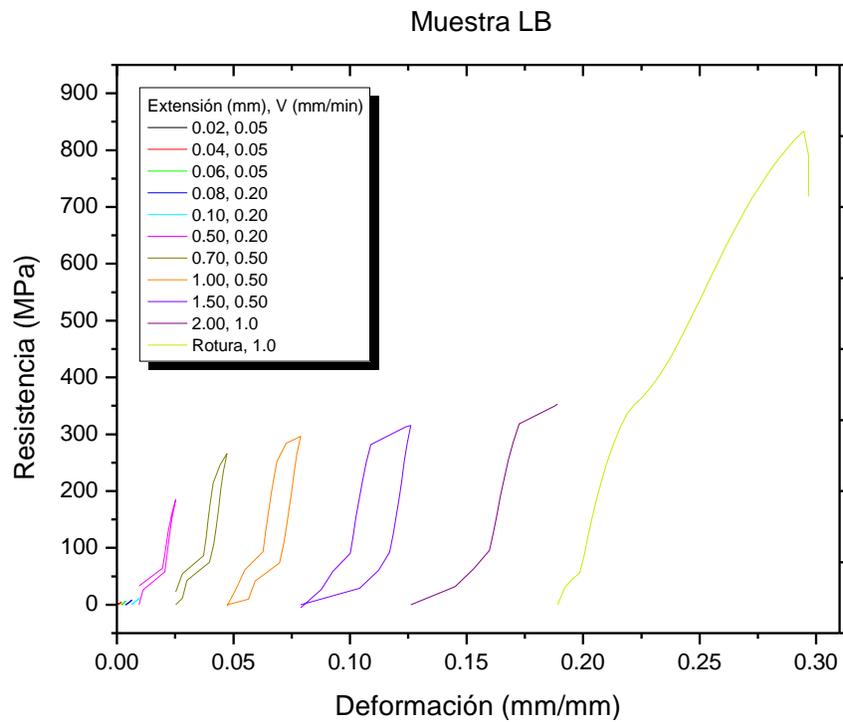
En el gráfico 4.6 referente al ensayo de carga y descarga realizado para la muestra LA se identifica el esfuerzo crítico de transformación martensítica por deformación:  $\sigma^{p-m} = 320\text{MPa}$ ; un esfuerzo de fractura:  $\sigma_{\text{rot}} = 786.5\text{ MPa}$  y una deformación máxima:  $\varepsilon_{\text{max}} = 0.16\text{ mm/mm}$ .

En el gráfico 4.7 se muestra por separado la secuencia de ciclos de carga y descarga ensayados en la muestra LA, en el puede distinguirse la histéresis existente entre la carga y la descarga y el inicio de la transformación en la curva referida a una extensión de 1mm.

#### 4.4.4 Muestra LB



**Grafico 4. 8.** Ensayo unidireccional de ciclos de carga y descarga para la muestra LB.



**Grafico 4. 9.** Ensayo unidireccional de ciclos de carga y descarga para la muestra LB, los ciclos se muestran espaciados entre sí.

---

En el gráfico 4.8 del ensayo de carga y descarga practicado a la muestra LB se identifica el esfuerzo crítico de transformación martensítica por deformación:  $\sigma^{p-m} = 295\text{MPa}$ ; un esfuerzo de fractura:  $\sigma_{\text{rot}} = 718.8\text{ MPa}$  y una deformación máxima:  $\epsilon_{\text{max}} = 0.11\text{ mm/mm}$ .

En el gráfico 4.9 se muestra por separado la secuencia de ciclos de carga y descarga ensayados en la muestra LB, en el puede distinguirse la histéresis existente entre la carga y la descarga y el inicio de la transformación en la curva referida a una extensión de 1mm.

Las muestras FA y FB no fueron ensayadas mediante ciclos de carga y descarga debido a que su tamaño no lo permitió. Los resultados obtenidos de ensayar las muestras BA y BB no arrojan ninguna información referente al esfuerzo critico, esto debido a que la fracción que existe de fases B2 y B19' son muy pequeñas y están formadas principalmente por  $\text{Ni}_2\text{Ti}$   $\text{Ni}_3\text{Ti}$  y  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  las cuales son fases que carecen de propiedades memoria de forma.

En los resultados obtenidos por los ensayos de las muestras LA y LB se observan los cambios de pendiente que se forman al existir una transformación de fase, estos esfuerzos críticos cambian en función de la composición química de la aleación, disminuyendo al disminuir el porcentaje atómico de Ni teniendo un mayor esfuerzo crítico (320MPa) en la aleación **A** (50.7%at Ni) y un menor esfuerzo crítico (295MPa) en la aleación **B** (50.2%at Ni).

---

## CONCLUSIONES.

De acuerdo a los objetivos planteados derivados de los antecedentes para este trabajo, se concluye lo siguiente:

1. La temperatura de inicio y final de transformación martensítica,  $M_s$  y  $M_f$ , varían con respecto a la composición química de la aleación y al proceso de fabricación utilizado.
2. La temperatura de inicio y final de transformación austenítica,  $A_s$  y  $A_f$ , pueden ser modificadas al cambiar la composición química de la aleación y su proceso de fabricación.
3. Las piezas obtenidas en solidificación rápida por bloque frío, dentro de los parámetros estudiados en este trabajo, requieren de tratamientos térmicos posteriores para lograr estructuras austeníticas y/o martensíticas y así tener propiedades memoria de forma ya que la solidificación rápida congela las fases  $Ni_2Ti$ ,  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_4Ti_3$  y  $NiTi_2$  que no son adecuadas para que se presente una transformación de fase.
4. El esfuerzo crítico de transformación martensítica por deformación es modificado por la composición química de la aleación ya que según la ecuación de Clausius Clapeyron el esfuerzo crítico depende de la  $M_s$ .
5. Las piezas procesadas por fundición poseen estructura tanto dendrítica como granos equiaxiales de fase austenita, en esta última es donde se presentan las propiedades memoria de forma.

---

## PERSPECTIVAS.

Se enumeran las siguientes perspectivas con la finalidad de dar continuidad al presente trabajo en el estudio de las aleaciones Ni-Ti:

1. Estudiar las propiedades memoria de forma en piezas de fundición producidas en moldes con distinta conductividad térmica para lograr distintas velocidades de solidificación y enfriamiento.
2. Estudiar piezas procesadas en laminación en caliente a distintas temperaturas y diferentes tiempos y enfriadas en distintos medios.
3. Producir piezas de fundición de tamaños adecuados para lograr realizar ensayos mecánicos de ciclos de carga y descarga, y así obtener los esfuerzos críticos para estas aleaciones.
4. Estudiar cada una de las fases formadas por solidificación rápida así como la cinética de cristalización del sistema NiTi.

---

## APÉNDICE I.

### PREPARACIÓN METALGRÁFICA.

Para realizar las distintas observaciones de las muestras por MO y MEB se realizó previamente la preparación metalográfica de cada una de ellas.

Inicialmente cada muestra fue cortada utilizando una cortadora de precisión mca. Buehler mod. Isomet 2000 con un disco de diamante mca. Buehler. Utilizando agua recirculada como lubricante y sistema de enfriamiento.

Debido a que las muestras son muy pequeñas, fueron montadas en resina epóxica para lograr una mejor manipulación.

Una vez montadas, las muestras se desbastaron empleando secuencialmente lijas abrasivas de SiC de los números 240, 320, 400, 600, 1000, 1500 y 2000 utilizando circulación de agua como medio de enfriamiento y para evitar que se incrusten partículas ajenas a la aleación.

Posteriormente se realizó el pulido a “espejo” empleando consecutivamente una pasta de alúmina de  $1\mu\text{m}$ ,  $0.3\mu\text{m}$  y  $0.1\mu\text{m}$  con agua sobre un paño suave montado en una placa de acrílico.

Para realizar el ataque se elaboró un reactivo utilizando 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, 45 mL de glicerina, 25 mL de  $\text{HNO}_3$  y 10 mL de HF [46]. Cada muestra fue sumergida en el reactivo de ataque por intervalos de 15 segundos seguido de enjuague en agua destilada y secado con acetona. Entre cada intervalo, las muestras se observaron al microscopio óptico hasta alcanzar en grado de ataque necesario.

Para realizar la observación por MEB, se les colocaron cintas de grafito haciendo contacto con cada una de las muestras para lograr la conducción eléctrica requerida.

---

---

## BIBLIOGRAFÍA.

- [1] S.K. Wu (et al). *A study on the machinability of a Ti49.6Ni 50.4shape memory alloy*. Materials Letters **40** (Julio 1999). 27–32.
- [2] Z.G. Wanga (et al). *Effect of electrothermal annealing on the transformation behavior of TiNi shape memory alloy and two-way shape memory spring actuated by direct electrical current*. Physica **B 349** (2004) 365–370.
- [3] H.C. Lin (et al). *A study on the machining characteristics of TiNi shape memory alloys*. Journal of Materials Processing Technology **105** (2000) 327-332.
- [4] M. Abedini (et al). *Tribological behavior of NiTi alloy in martensitic and austenitic states*. Materials and Design **30** (2009) 4493–4497.
- [5] Yongqing Fua (et al). *Deposition of TiN layer on TiNi thin films to improve surface properties*. Surface and Coatings Technology **167** (2003) 129–136.
- [6] Z.G. Wanga, (et al). *Annealing-induced evolution of transformation characteristics in TiNi shape memory alloys*. Sensors and Actuators **77** (1999) 34–38.
- [7] Z.G. Wanga (et al). *Calorimetric study of multiple-step transformation in TiNi shape memory alloy with partial transformation cycle*. Materials Letters **58** (2004) 3141– 3144.
- [8] N. Liu, W.M. Huang. *Comments on “Incomplete transformation induced multiple-step transformation in TiNi shape memory alloys”*. Scripta Materialia **55** (2006) 493–495.
- [9] Haydn Chen, Hiroshi Kubo. *Martensitic phase transformations and shape memory alloys*. Current Opinion in Solid Stats and Materials Science **1** (1996) 349-354.
- [10] E. Cesari (et al). *Structure and properties of Ti–Ni–Zr and Ti–Ni–Hf melt-spun ribbons*. Materials Science and Engineering **A273-275** (1999) 738-744.
- [11] Patrick Surbledb (et al). *Effect of the composition and thermal annealing on the transformation temperatures of sputtered TiNi shape memory alloy thin films*. Thin Solid Films **401** (2001) 52–59.
- [12] Peter Chen (et al). *Characteristics of TiNi alloy thin films*. Thin Solid Films **398 -399** (2001) 597–601.
- [13] Yongqing Fu (et al). *Characterization of nanocrystalline TiNi powder*. Scripta Materialia **50** (2004) 319–323.
- [14] Yongqing Fu (et al). *Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS applications*. Surface Coatings and Technology **145** (2001) 107–112.

- 
- [15] J.Z. Chen (et al). *Chemical machined thin foils of TiNi shape memory alloy*. Materials Chemistry and Physics **58** (1999) 162-165.
- [16] S.K. Sadrnezhaad (et al). *Fabrication of porous NiTi-shape memory alloy objects by partially hydride titanium powder for biomedical applications*. Materials and Design **30** (2009) 4483-4487.
- [17] R. Santamarta (et al). *Effect of amorphous-crystalline interfaces on the martensitic transformation in Ti50Ni25Cu25*. Scripta Materialia **50** (2004) 1423-1427.
- [18] Hong-Sheng Ding (et al). *Effects of subsequent heat treatment on the shape memory behaviors of a Ti/Ni sheet fabricated by bonding and cold rolling of Ti/Ni multilayers*. Materials Science and Engineering **A444** (2007) 265-270.
- [19] Ohta (et al). *Novel fabrication technique of TiNi shape memory alloy film using separate Ti and Ni targets*. Sensors and Actuators **86** (2000) 165-170.
- [20] Yan Li (et al). *Phase transformation behaviors of prestrained TiNi shape memory alloy fibers under the constraint of a hard substrate*. Materials Letters **49** (Junio 2001) 224-227.
- [21] Yan Li (et al). *DSC study of the reverse martensitic transformation in prestrained TiNi shape memory alloy in different composites*. Materials Letters **51** (Octubre 2001) 73-77.
- [22] Y.Q. Fu (et al). *On the lower thickness boundary of sputtered TiNi films for shape memory application*. Thin Solid Films **515** (2006) 80-86.
- [23] M.G. Li (et al). *Corrosion behavior of the laser-brazed joint of TiNi shape memory alloy and stainless steel in artificial saliva*. Materials Science and Engineering **A 441** (2006) 271-277.
- [24] M.G. Li (et al). *Effects of laser brazing parameters on microstructure and properties of TiNi shape memory alloy and stainless steel joint*. Materials Science and Engineering **A424** (2006) 17-22.
- [25] Gianni Rondelli. *Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy*. Italy Biomaterials **17** (1996) 2003-2008.
- [26] C.H. Xu (et al). *Oxidation behavior of TiNi shape memory alloy at 450-750 °C*. Materials Science and Engineering **A371** (2004) 45-50.
- [27] Yongqing Fu (et al). *Functionally graded TiN/TiNi shape memory alloy films*. Materials Letters **57** (2003) 2995-2999.
- [28] Eiji Makino (et al). *Fabrication of TiNi shape memory micropump*. Sensors and Actuators **A88** (2001) 256-262.
- [29] Wayman C. *Phase transformations, nondiffusive*. Elsevier Science Publishers **BV** (1983) 1031-1074.

- 
- [30] Cohen M. (et al). *On the classification of displacive phase transformations*. Proceedings of the international conference on martensitic transformations ICOMAT 1979, Massachusetts Institute of Technology (1979) 1-11.
- [31] Ortin J. (et al). *Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations*. Acta metallurgica **36** (1988) 1873-89.
- [32] Nam T.H. (et al). *Shape memory characteristics and lattice deformation in Ni-Ti-Cu alloys*. Materials Transactions **31** (1990) 1050-1056.
- [33] Callister W.D. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, Barcelona, España 2007.
- [34] Santamarta M. *Caracterización de Aleaciones Base Ni-Ti Producidas por Solidificación Rápida*. Palma, Universitat de les Illes Balears, Depto. de Física (noviembre 2001) 5-7.
- [35] Y. Zhou (et al). *Understanding of multi-stage R-phase transformation in aged Ni-rich Ti-Ni shape memory alloys*. Materials Science and engineering **A 438** (2006) 602-607.
- [36] De la Flor Silvia. *Aleaciones con Memoria de Forma*. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Química, Unniversitat Rovila i Virgili, pp. 24-36
- [37] H.Appold. *Tecnología de los metales para profesiones técnico - mecánicas*. Editorial Reverte, España 2005, pp. 51.
- [38] Trinks W., Montero J. *Fundamentos de la Laminación*, 2ª Edición, Ed. Interciencia, Libros Técnicos, Madrid 1964, pp. 19-32.
- [39] Gómez R. (et al). *Análisis Térmico (DSC)*. 1ª Edición, Ed. Unde, Universidad Nacional de Educación a Distancia, España 1993, pp. 3-32.
- [40] Wormald J. *Métodos de Difracción*. Edición en Español, Ed. Reverté S.A., España 1979, pp. 1-9, 39-47
- [41] Henry G. Richard. *Metalografía Microscópica Práctica*. 4ª edición, Editorial Urmo S.A. de Ediciones. Bilbao, España, 1979. Pp. 36
- [42] Gil M. Francisco (et al). *Metalografía*. 1ª edición, Ediciones Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona España, 2005, pp. 28.
- [43] González G., Noguez M. *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. 1ª Edición, Facultad de Química, U.N.A.M., Ciudad Universitaria, México 2006, pp. 19-26.

- 
- [44 ] *Mechanical Testing and Evaluati3n*, ASM Handbook Vol.8, ASM International 2000.
- [45] V. Recarte (et al). *Thermodynamics of thermally induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni shape memory alloys*. Acta Materialia. **52** (2002) 3941-3948.
- [52] Chavarria S. Luis. *Puesta en Marcha de un Dispositivo para Obtener Muestras con Doble Efecto Memoria de Forma*. Tesis de Licenciatura, Escuela Nacional de Estudios Profesionales Arag3n, U.N.A.M M3xico 1997, pp. 3-21.
- [53] De la Flor S. (et al). *Constitutive model of shape memory alloys: theoretical formulation and experimental validation*. Materials Science & Engineering **A427 (2006)** 112-122.
- [54] S.H. Chang, S.K. Wu. *Inherent internal friction of B2→R and R→B19' martensitic transformations in equiatomic TiNi shape memory alloy*. Scripta Materialia **55** (2006) 311-314.
- [55] S.H. Chang (et al). *Internal friction of R-phase and B19-martensite in equiatomic TiNi shape memory alloy under isothermal conditions*. Journal of Alloys and Compounds **437** (2007) 120-126.
- [56] Y.F. Li (et al). *Thermo-mechanical cyclic transformation behavior of Ti-Ni shape memory alloy wire*. Materials Science and Engineering **A509** (2009) 8-13.
- [57] Haydn Chen, Hiroshi Kubo. *Martensitic phase transformations and shape memory alloys*. Current Opinion in Solid Stats and Materials Science **1** (1996) 349-354.
- [58] Y. Yin a (et al). *Martensitic transformation and anomalies in resistivity of (Ti-50Ni)<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> (x = 0.1, 0.5 at.%) shape memory alloys*. Journal of Alloys and Compounds **464** (2008) 422-428.
- [59] Tokujiro Yamamoto (et al). *Martensitic transformation and microstructure of Ti-rich Ti-Ni gas-atomized powders*. Acta Materialia **56** (2008) 5927-5937.
- [60] Rui M.S. (et al). *Development of sputtered Shape Memory Alloy (SMA) Ni-Ti films for actuation in ice cooled environments*. Vacuum **83** (2009) 1299-1302.
- [61] NEiji Makino (et al). *Micromachining of TiNi shape memory thin film for fabrication of micropump*. Sensors and Actuators **79** (2000) 251-259.
- [62] Niraj Nayana (et al). *Effect of mechanical cycling on the stress-strain response of a martensitic Nitinol shape memory alloy*. Materials Science and Engineering **A525** (2009) 60-67.
- [63] Ohta (et al). *Novel fabrication technique of TiNi shape memory alloy film using separate Ti and Ni targets*. Sensors and Actuators **86** (2000) 165-170.
- [64] Y.Q. Fu (et al). *On the lower thickness boundary of sputtered TiNi films for shape memory application*. Thin Solid Films **515** (2006) 80-86.