



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES



**“EFECTO DEL Ni Y Nb EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE UNA
ALEACION CON MEMORIA DE FORMA BASE CuAlBe”**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS EN:
Ciencia e Ingeniería de los Materiales**

P R E S E N T A:

ING. JUAN PABLO MARTÍNEZ ZENDEJAS

Tutor:

Dr. Gabriel A. Lara Rodríguez

Instituto de Investigaciones en Materiales

MÉXICO, D.F.

MAYO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

... gracias Dios por darme el tiempo que se necesitó para terminar este trabajo!!!

Una vez más, agradezco a mis padres y hermano el apoyo incondicional que me han brindado toda mi vida

Agradezco a la máxima casa de estudios de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por facilitar sus instalaciones y equipos para la realización de este proyecto.

A mi director de tesis el Dr. Gabriel A. Lara Rodríguez por sus valiosas observaciones y consejos en el desarrollo de este proyecto y su apoyo para la realización del mismo.

Agradezco también al Dr. Omar Novelo Peralta por sus consejos y apoyo en microscopia. A los técnicos M en C. Adriana Tejeda Cruz por su colaboración en el análisis de las muestras usadas en este trabajo. Al Ing. Esteban Fregoso por su el apoyo en DSC. Al Dr. Francisco Arévalo por sus observaciones y consejos en las pruebas mecánicas realizadas. A mis sinodales por sus comentarios para enriquecer y hacer de este trabajo lo mejor posible.

A mis amigos y compañeros de la maestría: Morin, Morro, Pepe, Chio, Rodo, Javier y Olinca por tantos buenos momentos y por tantos kilómetros ya que compartieron su tiempo conmigo durante estos años de aprendizaje y crecimiento.

Contenido

INTRODUCCIÓN	5
OBJETIVOS.....	12
OBJETIVO GENERAL	12
OBJETIVOS PARTICULARES	12
CAPÍTULO I.....	13
1 TEORÍA DEL EFECTO DE MEMORIA DE FORMA.....	13
1.1 INTRODUCCIÓN	13
1.2 ¿QUÉ ES LA MARTENSITA?.....	13
1.3 CLASIFICACIÓN DE TRASFORMACIONES MARTENSÍTICAS.....	15
1.4 TEMPERATURAS DE TRASFORMACIÓN.....	16
1.5 MARTENSITA DESDE UN PUNTO DE VISTA TERMODINÁMICO.....	17
1.6 MARTENSITA DESDE UN PUNTO DE VISTA MECÁNICO	18
1.6.1 FENÓMENO DE AUTOACOMODAMIENTO	19
1.7 TIPOS DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA	21
1.8 ALEACIONES FERROSAS CON MEMORIA DE FORMA.....	22
1.9 ALEACIONES MAGNÉTICAS CON MEMORIA DE FORMA.....	24
1.10 ALEACIONES BASE COBRE CON MEMORIA DE FORMA.....	25
1.11 SISTEMA Cu-Al.....	25
1.12 SISTEMA Cu-Al-Be	27
1.13 FASES PRESENTES EN EL SISTEMA Cu-Al-Be	29
1.14 TIPO DE MARTENSITAS.....	31
1.15 AMORTIGUAMIENTO MECÁNICO	33
1.15.1 CAPACIDAD DE AMORTIGUAMIENTO.....	36
1.15.2 HISTÉRESIS DE TRANSFORMACIÓN.....	37
CAPÍTULO II.....	38
2 MÉTODO EXPERIMENTAL.....	38
2.1 FABRICACIÓN DEL SISTEMA Cu-Al-Be.....	38
2.2 FUNDICIÓN.....	38
2.2.1 FUNDICIÓN DE ALEACIONES DOPADAS.....	39

Índice

TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	40
2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA: Medición de las Temperaturas de Transformación por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	40
2.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: <i>Microscopía y Difracción de Rayos X</i>	41
2.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	41
2.4.2 DIFRACCION DE RAYOS X (DR-X).....	42
2.5 PRUEBAS MECÁNICAS.....	42
2.5.1 FLEXIÓN DE UNA VIGA SIMPLEMENTE APOYADA.	42
CAPÍTULO III	48
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS	48
3.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	48
3.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.....	48
3.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	50
3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	52
3.2 CARACTERIZACION TÉRMICA	55
3.2.1 TEMPERATURAS DE TRASFORMACIÓN.....	55
3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	59
3.3.1 ANÁLISIS DE AMORTIGUAMIENTO MECÁNICO.....	59
3.4 OBSERVACIÓN DE LOS RESULTADOS.....	60
3.5 MARTENSITA.....	60
3.6 AUSTENITA.....	63
CAPÍTULO IV	66
3.7 DISCUSIÓN.....	66
4 CONCLUSIONES	69

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Transición en la estructura cristalina Austenita – Martensita [].....	14	
Figura 2 Mecanismos de deslizamiento (a) y maclado (b) en una transformación martensítica [32].....	14	
Figura 3 Transformación martensítica tipo “burst” (a). Transformación martensítica termolástica tipo I y tipo II [].....	16	
Figura 4 Temperaturas de transformación (% Austenita vs. Temperatura).	16	
Figura 5. Energía libre de la fase austenita (G_A) y de la martensita (G_m) en función de la temperatura [43].	17	
Figura 6. Representación del fenómeno de Autoacomodamiento de la martensita [28].....	19	
Figura 7. Efecto de la aplicación de un esfuerzo σ en estructura martensítica [28].	21	
Figura 8. Reorientación martensítica por campo magnético [31].	24	
Figura 9. Diagrama de fases Cu-Al	25	
Figura 10. Temperatura M_s con variaciones en el contenido de a) Be y b) Al [49].....	28	
Figura 11. Diagrama cuasi-binario de Cu-Al con 0.47% Be [49].....	29	
Figura 12. Diagrama de fases Cu-Al, zona rica en cobre [35].....	30	
Figura 13. Estructuras atómicas de la fase β en el sistema Cu-Al [35].	30	
Figura 14. Estructura atómica de la fase γ_2 []	31	
Figura 15. Tipo de martensitas [43].	32	
Figura 16. Martensita 9R [43]	33	
Figura 17. Energías en un ciclo de carga-descarga [82].....	34	
Figura 18. Secante de rigidez	35	
Figura 19. Áreas de interés en curvas de histéresis para amortiguamiento mecánico [62].....	35	
Figura 20. Formación de diferentes variantes martensíticas en un grano simple [63].	36	
Figura 21 Horno de Inducción con fuente de radio-frecuencia	Figura 22. Lingotera.....	39
Figura 23. Proceso de fabricación de los sistemas microaelados.	39	
Figura 24. Tratamiento térmico de Betatizado.	40	
Figura 25. Esquema de funcionamiento de un DSC y localización de las temperaturas críticas de transformación en un DSC	41	
Figura 26 Reflexión de planos cristalinos con espaciamento d_{hkl}	42	
Figura 27. Mordazas para pruebas de flexión.....	45	
Figura 28. Muestras para pruebas mecánicas.	45	
Figura 29. Muestra de Martensita base (FM) sin elementos microaleantes (5x).....	48	
Figura 30. Muestra en Austenita Base sin elementos microaleantes. (5x).....	49	
Figura 31. Efectos de Ni, Nb en muestra en martensita (a). Efectos de Ni, Nb en muestra en Austenita (b) (5x)	49	
Figura 32. Microestructura del sistema CuAlBe-0.6% Ni, 0.4%Nb (a ,b) y EDS (c).....	50	
Figura 33. Distribución de los precipitados de AlNb en el sistema CuAlBe (a), precipitados AlNb en fronteras de grano (b), Espectro EDS de los precipitados (c)	52	
Figura 34. Difractograma del sistema en martensita.....	53	
Figura 35. Difractograma de la muestra en austenita	54	

Índice

Figura 36. DSC Martensita base (FM) vs Martensita con microaleantes (FM-Mic)	56
Figura 37. Variaciones en el flujo de calor debido a transformaciones secundarias.....	57
Figura 38. DSC Austenita base (FA) vs Austenita con microaleantes (FA-Mic).....	58
Figura 39. Curva de ciclos de histéresis de los sistemas en fase martensítica	60
Figura 40. Comportamiento mecánico de la muestra en fase martensítica a diferente velocidad de aplicacion a) Secante de rigidez, b) Energía perdida por unidad de peso y c) Amortiguamiento viscoso equivalente.	61
Figura 41. Curvas de esfuerzo desplazamiento en tensión y compresión de los sistemas en fase martensítica, a) FM-0.2 Hz, b) FM-Mic-f 0.2Hz, c) FM-1Hz, d) FM-Mic-f 1Hz.....	62
Figura 42. Curvas de esfuerzo deformación en tensión y compresión de los sistemas en fase austenítica, a) FA-0.2 Hz, b) FA-Mic-f 0.2Hz, c) FA-1Hz, d) FA-Mic-f 1Hz.	64
Figura 43. Comportamiento mecánico de las muestras en fase austenítica en función de la velocidad de deformación y de la amplitud de deformación a) Secante de rigidez, b) Energía perdida por unidad de peso y c) Amortiguamiento viscoso equivalente.	65
Figura 1. Flexión en 3 puntos, diagrama de eje neutro.	77
Figura 2. Curvas de los datos obtenidos por extensometría	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición y propiedades térmicas de algunas AMF [].....	22
Tabla 2. Comparación de propiedades entre martensitas ferrosas y no ferrosas.	23
Tabla 3. Propiedades de los sistemas CuZnAl y CuAlNi.....	27
Tabla 4. Composición teórica de los sistemas Martensita y Austenita.....	38
Tabla 5 Protocolo para pruebas mecánicas.....	47
Tabla 6. Análisis porcentual de elementos mediante EDS.....	51
Tabla 7. Temperaturas de transformación de los diferentes sistemas.....	55
Tabla 8. Entalpías de Formación.....	59
Tabla 9. Histéresis térmica de transformación.....	59
Tabla 1. Factores de Ajuste para las curvas obtenidas con LVDT	78

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) es un término utilizado para describir a cierto tipo de aleaciones consideradas como materiales inteligentes que muestran respuestas térmicas y mecánicas muy particulares. Éstos son capaces de recuperar su forma original después de haber sufrido una aparente deformación plástica. Por esto radica el interés por aprovechar estas propiedades para aplicaciones en áreas de investigación tales como en: medicina, odontología, electrónica, robótica, energía, ingeniería, entre otras.

Han pasado más de 70 años desde la primera observación de este fenómeno, y más de 60 años desde que la gente comenzó a encontrar aplicaciones para ello. Sin duda mucha gente cree que las aplicaciones prácticas para el efecto de memoria de forma han prosperado más lento de lo esperado, ya que cuando se observó este fenómeno, se comenzó a idealizar posibles aplicaciones; sin embargo, al principio sólo la comunidad científica tenía conocimiento del efecto de memoria de forma y era, por el contrario, casi desconocido en el campo de la ingeniería (diseño). Debido a esto, las aleaciones con memoria de forma se han convertido en “una solución buscando problemas” [1]. Los primeros pasos en el descubrimiento del efecto memoria de forma fueron dados por A. Ölander [2] que descubrió un efecto superelástico en una aleación Au-Cd en **1932**, dicho efecto consiste en la posibilidad de producir deformaciones reversibles cercanas al 10% por la aplicación de cargas mecánicas. Años más tarde (**1938**), Greninger *et. al* [3], observaron la formación y disolución de fase martensita a causa de una variación en la temperatura en un sistema de Cu-Zn. Sin embargo, el descubrimiento más importante se realizó en **1962**, cuando Buehler *et. al*, en el Naval Ordnance Laboratory, desarrollaron una aleación de Níquel y Titanio (NiTi) con un efecto memoria de forma con mejores propiedades termoelásticas que el descubierto con el AuCd, denominado el nuevo material como Nitinol (derivado de Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory). El descubrimiento de Buehler abrió una gran puerta a la investigación en la búsqueda de nuevas aleaciones con capacidad de memoria de forma, así como al estudio de su comportamiento mecánico y sus posibles aplicaciones [4]. Actualmente el NiTi es una de las AMF que se comercializan en mayor cantidad, debido a sus propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Sin embargo, aunado a sus excelentes propiedades lleva implícito un alto costo en su producción. Por ello se han venido desarrollando sistemas alternativos que pretenden igualar o mejorar dichas propiedades con un bajo costo de fabricación. Por ello, con una buena conductividad eléctrica, térmica y una aceptable aptitud al conformado y buena capacidad de amortiguamiento, hacen de las aleaciones base Cu una buena alternativa sobre las Ni-Ti [5]. Sin embargo, es pertinente hablar de ciertas limitantes tales como: baja estabilidad térmica, fragilidad y una baja resistencia mecánica. Debido a esto las aplicaciones para esta aleación se reducen por lo que resulta necesario encontrar mejoras que nos permitan superar las limitantes ya comentadas, haciendo hincapié en mejorar las propiedades térmicas (estabilidad térmica), las cuales nos permitirán obtener una temperatura de transformación adecuada, y las propiedades mecánicas las cuales nos permitirán tener un sistema con una mejor resistencia mecánica. Finalmente, una mejora en el comportamiento pseudoelástico otorgando una mejor capacidad para disipar energía (amortiguamiento mecánico).

Introducción

Por lo antes mencionado se hace una breve mención de las aleaciones base Cu más utilizadas hoy en día. Las alternativas más viables y económicas de las aleaciones con memoria de forma base Cu son Cu-Zn-Al, Cu-Al-Mn y Cu-Al-Be. El sistema Cu-Zn-Al presenta una elevada ductilidad y aceptable resistencia a la fractura intergranular comparada con los otros sistemas, y más con el sistema Cu-Al-Mn el cual muestra la menor ductilidad de los tres. Por otro lado, el sistema Cu-Al-Be presenta una buena capacidad para disipar energía; por lo que en este estudio se centra la atención en dicho sistema.

Acorde con la literatura (Van Humbeeck [6][7], J. San Juan *et al.* [8], Ping Zhang *et al.* [9], Susana Montecinos *et al.*, [10]), la aleación Cu-Al se ha utilizado en estudios que tienen como objetivo principal el desarrollar elementos que presenten una alta capacidad para disipar energía por medio de amortiguamiento mecánico, utilizando métodos para modificar estructuralmente al material con el objetivo de mejorar dicha capacidad del material; dentro de estos métodos se encuentran:

- Refinamiento de Grano: Procesado en canal angular constante (ECAP, por sus siglas en inglés)
- Refinamiento de grano con la adición de elementos refinadores de grano (B,V, Co, Zr, Mn)
- Tratamientos térmicos

REFINAMIENTO DE GRANO

Una de las formas más usadas comúnmente para refinar el grano en una aleación es la adición de elementos refinadores de grano. Usualmente pequeñas cantidades de B, Ce, Co, Fe, Ti, V y Zr (en porcentajes menores al 1%) son usadas para refinar el tamaño de grano alrededor de entre 50-100 μm , ya que sin la adición de alguno de estos elementos, el tamaño de grano de las aleaciones base Cu pueden ser del orden de milímetros, lo que ocasiona fragilidad debido a que las fronteras de grano se vuelven grandes y la aleación fácilmente puede fallar, sin embargo la adición de elementos aleantes debe hacerse cuidadosamente ya que la estabilidad de la estructura puede ser afectada y esto modificaría las propiedades de memoria de forma [39] .

Y. Sotou *et al.*, reportaron los efectos del tamaño de grano en una aleación (Cu-Al-Mn) con memoria de forma mediante espectroscopía dinámica mecánica, analizando el amortiguamiento ($\tan \varphi$) en especímenes que se encontraban en fase martensítica [11]. Las muestras presentaron un aumento en $\tan \varphi$ con el incremento relativo del tamaño de grano (d/t) y por la formación de textura. Por otro lado, María Ofelia Moroni *et al.*, estudiaron el comportamiento mecánico para disipar energía sísmica en función de una amplitud de deformación, tamaño de grano y frecuencia en una aleación CuZnAlNi sometida a dos procesos termomecánicos: laminado en caliente y extrusión. En dicha investigación encontraron que después de los tratamientos termomecánicos las muestras presentaron un tamaño de grano de 0.20 mm para el laminado en caliente y para el proceso de extrusión que varío entre 0.30 y 0.79 mm además de que los tratamientos termomecánicos utilizados no marcaron diferencias en la capacidad para disipar energía del material y los resultados que obtuvieron fueron prácticamente independientes de las frecuencias de aplicación de la carga utilizadas (0.1-2 Hz) [12]. Otros métodos de refinamiento de grano hallados en la literatura fueron ECAP y la adición de un elemento refinador. Ping Zhang *et al.*, [5] sometió una aleación Cu-Al-Be-B a un proceso de deformación severa, donde el B se utilizó como elemento para refinar el grano de la aleación, y reporta un incremento en la resistencia

Introducción

mecánica del material debido al proceso de ECAP mejorando el esfuerzo a la tensión en un 53%, esto por la mejora en la morfología de la fase martensita, es decir, debido al refinamiento que se obtuvo, una estructura martensítica más compacta con un tamaño promedio de grano de 42 μm en comparación de la muestra en fundición que presentó un tamaño de grano de 227 μm .

TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

Se han reportado en la literatura que las AMF son sometidas a tratamientos térmicos antes de ser analizadas, esto con la finalidad de homogenizar la muestra e incluso como mecanismos de activación de las temperaturas de transformación. Los principales tratamientos térmicos son los de homogeneización, el cual se aplica en un intervalo de temperaturas que va de los 750 °C a 1050 °C; y tratamientos de solubilidad los cuales se aplican entre los 700 °C y 900 °C. Y en algunos casos particulares se aplican procesos de enfriamiento en aceite-agua, a temperaturas entre 120 °C y la T_{amb} [7, 12, 14, 71]

COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Antes de hacer una breve mención de lo que se ha reportado en la literatura respecto al comportamiento mecánico de las AMF sometidas a cargas estáticas y dinámicas, es necesario mencionar que existen propiedades o cantidades físicas usualmente utilizadas en el campo que concierne al estudio de la capacidad para disipar energía, tales como: la energía perdida por ciclo, energía perdida por unidad de volumen y/o peso, energía potencial máxima, factor de pérdida, secante de rigidez y el amortiguamiento viscoso equivalente. Sin embargo, estas propiedades serán definidas en el capítulo I.

En la actualidad, las AMF han sido estudiadas por diferentes autores en elementos como alambres, barras, etc,. Con la finalidad de entender la respuesta cuando son sometidos a diferentes condiciones de carga. A continuación se presenta una breve revisión bibliográfica de las investigaciones experimentales más recientes, enfocándonos en aquellas que son referentes a la caracterización mecánica que será útil para discutir la propiedad para disipar energía que presentan las AMF.

Lim *et. al.*, analizaron el comportamiento uniaxial en tensión y el comportamiento en un ciclo de cargas uniaxiales en tensión-compresión de alambres de 2.54 mm en una aleación con memoria de forma sometida a cargas cíclicas. En dichas pruebas encontraron que, bajo las condiciones de cargas cíclicas con una máxima deformación impuesta, ese esfuerzo crítico para inducir la transformación martensítica decrece y la velocidad de endurecimiento por deformación aumenta, además de que la curva de histéresis también decrece progresivamente después de varios ciclos de carga. Este comportamiento lo relacionan a la distribución de interfaces austenita-martensita involucradas durante la transformación [13].

Por otro lado Moroni y colaboradores centraron sus estudios en utilizar una AMF base Cu en elementos disipadores de energía, como en estructuras de ingeniería, en donde la idea fue diseñar una nueva y más eficiente columna usando materiales inteligentes. Para el análisis llevaron a cabo pruebas de

Introducción

tensión-compresión en barras en fase martensítica con diámetros de 5 y 7 mm utilizando diferentes procesos termomecánicos (laminación en caliente y extrusión). Además variaron diferentes tamaños de grano, llevando a cabo las pruebas mecánicas a través de un control de la deformación y el esfuerzo aplicados además de dos frecuencias de aplicación de la carga (0.1 y 2 Hz). Después de las pruebas mecánicas concluyeron que el sistema CuZnAlNi disipa energía mecánica de manera substancial y es apta para usarse como material en disipadores de energía sísmica. El amortiguamiento es dependiente de la amplitud de deformación y tiende a estabilizarse a altas deformaciones. Por otro lado, consideran que los tratamientos termomecánicos a los cuales fueron sometidas las barras no influyen en el comportamiento mecánico de éstas [14].

Piedboeuf *et. al.*, estudiaron el amortiguamiento mecánico en alambres de AMF NiTi de 100 μm de diámetro en más de 100 experimentos en donde fueron variados los niveles de amplitud (2, 3 y 4 %), frecuencia (0.01, 0.1, 1, 5 y 10 Hz) y temperatura (25 y 35 °C). Encontraron que al aumentar la temperatura se incrementan los esfuerzos de transformación. La frecuencia interactúa con la amplitud de la deformación y para altos valores de frecuencia, la energía disipada disminuye. Además de una disminución en el factor de pérdida con el incremento de la temperatura, el cual, es importante mencionar, no tiene un efecto significativo en la energía disipada [15].

En el mismo orden de ideas, Strandel *et. al.*, estudiaron las características mecánicas evaluadas mediante pruebas cíclicas de esfuerzo-deformación de los sistemas Ni-Ti y Ni-Ti-Cu además de analizar su comportamiento al variar la composición de Ni. Estos estudios demostraron que el sistema Ni-Ti-Cu, presenta menores esfuerzos de transformación, y el contenido de Ni en ambos sistemas influye en la velocidad de crecimiento de las deformaciones residuales en función del aumento de ciclos [16].

Wolons *et al.*, [17] analizaron alambres superelásticos de Ni-Ti con la finalidad de estudiar sus características de amortiguamiento. Estudiaron con gran detalle el efecto de los ciclos, con frecuencia de oscilación (0 a 10 Hz), y los niveles de temperatura (de 40 °C a 90 °C). En los resultados, reportan que una pequeña cantidad de ciclos mecánicos son requeridos por un alambre de AMF para alcanzar una curva de histéresis estable. La cantidad de deformación residual es dependiente tanto de la temperatura como de la amplitud de deformación, pero no de la frecuencia de carga. La forma de las curvas de histéresis cambia significativamente con la frecuencia, es decir, la transformación inversa de martensita-austenita es más afectada que la que se da de austenita-martensita. La capacidad para disipar energía es función de la frecuencia de aplicación de la carga, temperatura y amplitud de deformación, debido a que la energía disipada por unidad de volumen, inicialmente, disminuye por encima de 1-2 Hz y después aparece aproximarse a un valor estable a 10 Hz. La energía disipada por unidad de volumen de alambres de AMF sometidos a deformaciones cíclicas y moderadas deformaciones (alrededor de 1.5 %) es más grande, alrededor de 20 veces, que los típicos elastómeros sometidos a ciclos de deformación cortante.

En la literatura se puede encontrar diversas publicaciones de investigaciones llevadas a cabo en AMF base Cu, a continuación se presentan brevemente algunos resultados de gran interés para la realización de este presente trabajo de tesis. Montecinos *et al.*, (2008) [18], trabajaron con una probeta de composición nominal cuyos porcentajes en peso son Cu-11.4 Al-0.5 Be, aproximadamente a 20 °C, de

Introducción

sección útil de 3mm de diámetro y distintos tamaños de grano, encontrándose que el esfuerzo de transformación sigue la relación tipo Hall-Petch.

$$\sigma_s = 26.8 + 24.5 \left(\frac{d}{t}\right)^{-0.5}$$

Donde σ_s es el esfuerzo de inicio de martenita y $\left(\frac{d}{t}\right)$ la relación entre diámetro de tamaño de grano y espesor, la razón de este comportamiento radica en que los bordes de grano actúan como una barrera para la propagación del esfuerzo de corte entre grano y grano, por lo tanto, a menor tamaño de grano, mayor es la cantidad de esta barrera, por lo que el esfuerzo para inducir la transformación necesariamente debe ser mayor. Este mismo tipo de relación ha sido reportado para otras aleaciones, tal como: Sure *et. al.*, (1984) [19] que en su investigación encontraron una pendiente de 19.64 para el CuAlNi. Por su parte, Adnyana *et. al.*, (1986) [20] reportaron una pendiente de 7.75 para el sistema CuZnAl. Por otro lado, también desde hace ya varios años, se han realizado investigaciones en AMF relacionadas a la pendiente obtenida de graficar el comportamiento medido de la región cuasi-lineal entre el 1% y 2% de deformación pseudoelástica (PES), Montecinos *et al.*, (2008) encontraron una pendiente, PES-(d/t)^{-0.5}, de 0.25 GPa para la aleación CuAlBe; Sure & Brown (1984) reportaron un valor de 1.29 GPa para el sistema CuAlNi y a su vez Somerday *et al.*, (1997) [21] reportan un valor de 4.6 GPa para el CuZnAl.

Los trabajos más extensos que se encontraron acerca de las propiedades mecánicas en la aleación en porcentaje en peso Cu-11.8 Al-0.5 Ni, fueron desarrollados por G. Mussot-Hoinard *et. al.* [22] y Rodrigo Araya *et. al.*, [23] en cuyo trabajo de investigación estudiaron las propiedades mecánicas en alambres de 0.5 [mm] de diámetro y comprobaron que el comportamiento superelástico es dependiente del tamaño de grano, es decir, el esfuerzo de transformación aumenta con una disminución en el mismo, aunque las propiedades mecánicas son afectadas negativamente cuando el tamaño del grano es demasiado grande, pero el fenómeno de fractura para ninguno de los casos es intergranular. Cabe señalar que, ya que estos estudios se llevaron a cabo con alambres de diámetro tan pequeño, es probable que el alambre no se comporte isotrópicamente, lo que es muy común en aleaciones de esta naturaleza, lo que podría explicar, en parte, la gran dispersión encontrada en el módulo de Young. En un monocristal cualquiera, los parámetros mecánicos de módulo de Young, límite de ceno dencia, UTS y esfuerzo de fractura dependen de la orientación con respecto al eje de aplicación del esfuerzo, luego en un alambre de 500µm de diámetro y con los tamaños de granos considerados en estos dos estudios (entre 80 y 260 µm), por lo que se tienen muy pocos granos en cada sección transversal, pero deberá existir un factor adicional de compensación, tendiendo a la isotropía, en las secciones transversales sucesivas a lo largo del alambre. No obstante, no se puede asegurar que el alambre se comporte totalmente de forma isotrópica. Tal y como lo reportó Horikawa *et al.*, (1988) [24] en un estudio sobre un monocristal de la aleación superelástica Cu-14.1Al-3.9 Ni donde encontraron que los parámetros mecánicos dependen de su orientación con respecto al eje de aplicación del esfuerzo, y que tanto el módulo de Young como la deformación de transformación (límite superclásico) cambian con esta orientación.

Introducción

Recientemente, otros sistemas de AMF base Cu están en desarrollo, como el sistema CuAlMn, mismo que cuenta con una buena ductilidad y el sistema CuAlNb el cual es de gran interés para aplicaciones donde intervengan altas temperaturas. Por otro lado, desde hace algunos años (1982) el sistema CuAlBe, ha venido tomando una gran importancia en el campo de las AMF, por lo que su naturaleza será discutida en el siguiente apartado.

Con lo encontrado en esta revisión bibliográfica, es posible darse cuenta de las rutas de investigación que hay para caracterizar de manera mecánica el comportamiento de las aleaciones con memoria de forma. Podemos ver que hay cierto tipo de constantes en ello, es decir, pruebas cíclicas, que en su mayoría son pruebas universales de tensión-compresión, las cuales son las más utilizadas para determinar características de amortiguamiento en las AMF. Además, parámetros como la velocidad de aplicación de carga, amplitud de deformación, temperatura e incluso variación en la composición de los elementos que las conforman, son parámetros que permanecen inamovibles en estos estudios.

Por otro lado, uno de los principales campos de aplicación de las AMF es el de diseño estructural, esto debido a que existe un problema importante que surge de las vibraciones mecánicas, las cuales son nocivas, concerniente a máquinas, estructuras, fatiga de componentes e incluso vibraciones acústicas (contaminación acústica). De lo anterior surge la necesidad de implementar dispositivos que sean capaces de disipar energía mecánica. Es aquí donde las AMF juegan un papel importante, debido a la propiedad de amortiguamiento que está presente en la naturaleza de este tipo de materiales.

Por lo antes expuesto, el presente trabajo está enfocado en la mejora de las capacidades de amortiguamiento mecánico del sistema Cu-Al-Be. El objetivo de esta tesis es determinar el efecto de alea la aleación Cu-Al-Be con Ni y Ni y analizar su comportamiento mecánico y térmico.

Este trabajo está estructurado de la siguiente manera:

Capítulo I. Se muestran los antecedentes de las aleaciones con memoria de forma, conceptos básicos y los aspectos teóricos que están involucrados en el fenómeno de memoria de forma. En este capítulo se explica de manera concisa lo qué es una AMF, tipos de AMF, así como conceptos involucrados en transformaciones en estado sólido, en este caso, la transformación martensítica siendo la que genera el efecto de memoria de forma y además se hace una descripción de la naturaleza y propiedades del sistema CuAlBe.

Capítulo II. Se realiza una descripción de las técnicas experimentales utilizadas para la obtención de resultados y el proceso de preparación de las muestras, entre las que destacan: microscopía óptica y difracción de rayos X, que se utilizaron para determinar el tipo de microestructura que presentaron las muestras obtenidas después del proceso de fundición, calorimetría diferencial de barrido, con la cual se determinaron las temperaturas de transformación de las aleaciones en estudio, debido a que a transformación de austenita a martensita y viceversa es asociada con la liberación y absorción de calor latente.

Capítulo III. Se presentan los resultados que se obtuvieron durante la experimentación, proporcionando micrografías donde se observa el efecto de los elementos aleantes Ni y Nb

Introducción

como refinadores de grano. Además, se presentan los resultados de las pruebas mecánicas realizadas mediante un ensayo de flexión en 3 puntos, donde se pueden observar gráficas y tablas descriptivas de las propiedades térmicas y mecánicas de la aleación para poder comparar el efecto de refinamiento de grano que fue ocasionado por la adición de Ni y Nb al sistema CuALBe.

Capítulo IV. Se particulariza una discusión de los resultados obtenidos y las conclusiones a las que se llegaron después de haber analizado los resultados experimentales haciendo énfasis en las mejoras en las propiedades mecánicas, haciendo énfasis en la mejora de la capacidad para disipar energía mecánica (amortiguamiento) que presentan los sistemas que fueron aleados con Ni y Nb.

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL

- *Estudiar el efecto de los microaleales Ni, Nb sobre el comportamiento mecánico de una aleación con memoria de forma base Cu-Al-Be.*

OBJETIVOS PARTICULARES

- *Caracterizar microestructural, térmica y mecánicamente de la aleación base y la dopada*
- *Diseñar e implementar de una técnica alterna a una prueba de tensión-compresión para caracterizar el amortiguamiento mecánico de las aleaciones.*
- *Determinar el comportamiento de los microaleantes sobre las propiedades mecánicas: Secante de rigidez , energía perdida y amortiguamiento*
- *Analizar las propiedades mecánicas en función de la amplitud de deformación y variación de la velocidad de aplicación de la carga.*

CAPÍTULO I

1 TEORÍA DEL EFECTO DE MEMORIA DE FORMA.

1.1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) son aquellas que después de ser, aparentemente, deformadas plásticamente a baja temperatura son capaces de recuperar su forma inicial, siendo aptas para ser sometidas a una deformación de hasta casi un 5 - 10% y regresar a su forma inicial al ser descargados, mientras que se considera que los otros metales comienzan a deformarse plásticamente a partir de un 2% [25,26]. Estos efectos son llamados memoria de forma térmica (memoria de forma) y memoria de forma elástica (superelasticidad). Ambos efectos se deben a un cambio de fase llamado **transformación martensítica** termoelástica.

1.2 ¿QUÉ ES LA MARTENSITA?

Originalmente el término martensita describía un microconstituyente duro de los aceros obtenido tras un proceso de temple, a través del cual una fase cúbica centrada en las caras (FCC) denominada **austenita**, pasaba a una fase tetragonal centrada, llamada **martensita**, mediante un cambio de estado sólido conocido como **transformación martensítica**. Posteriormente se generalizó el término para incluir a otras transformaciones de fase que poseen ciertas características típicas de la transformación de los aceros pero que tienen lugar en otro tipo de materiales, como aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos, etc. [27].

La transformación martensítica se puede clasificar en **difusivas y displacivas**. Las difusivas son aquellas en las que solo se puede formar una nueva fase moviendo átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. Se requiere un amplio rango de difusión porque la nueva fase es de diferente composición química que la matriz de la que se forma, dependiendo así, del tiempo y la temperatura. En cambio, las transformaciones de tipo displacivas no requieren un amplio rango de movimiento y en este caso los átomos se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz de la cual proviene. Dado que no es necesaria una migración atómica, este tipo de transformaciones por desplazamiento generalmente son independientes del tiempo y dado que la cantidad de la nueva fase creada usualmente, depende de la temperatura en sí y no del tiempo al que se mantuvo esa temperatura, conociéndose como transformaciones atéricas [28]. Las transformaciones martensíticas son generalmente de este tipo, y se forman enfriando desde una fase de alta temperatura llamada fase madre o austenita. Estas transformaciones se denominan de primer orden, en el sentido de que se libera calor, en su formación, lo que se traduce como la existencia de una entalpía de transformación, puesto que al enfriar el material, ésta es acompañada por una liberación de calor, mientras que al calentar la transformación inversa se presenta una absorción de calor

Marco Teórico

obteniéndose así una histéresis térmica asociada con un intervalo de temperatura en el que coexisten austenita y martensita [29].

Desde un punto de vista cristalográfico se puede entender la transformación de austenita a martensita mediante dos mecanismos: deformación de la red cristalina y cizalladura invariante de la red. El primer mecanismo, consiste en todos los movimientos atómicos necesarios para producir la nueva estructura a partir de la antigua [30]. En la figura 1 se representa de manera esquemática la transición de una estructura totalmente austenítica a una totalmente martensítica, y se puede observar que los átomos en dicha transición se desplazan distancias relativamente cortas teniendo como resultado una nueva estructura cristalográfica.

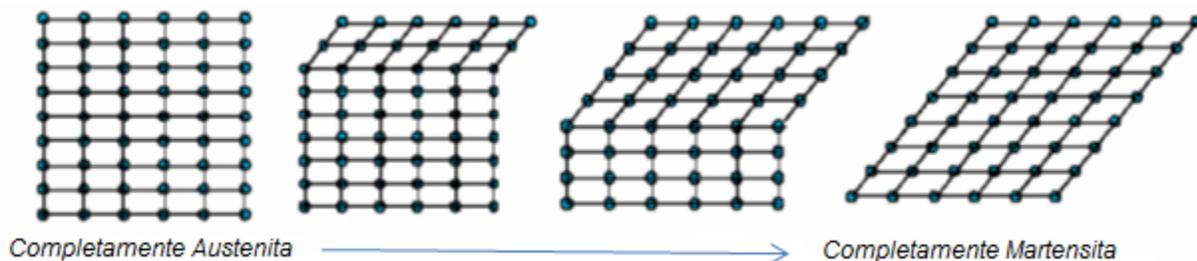


Figura 1 Transición en la estructura cristalina Austenita – Martensita [31]

El mecanismo de cizalladura invariante de la red, es un paso de auto- acomodamiento, es decir, al estructura martensítica obtenida por el paso anterior, es de diferente forma que la austenita circundante. En el caso de los aceros este proceso involucra un cambio de volumen y forma, mientras que en las AMF sólo está involucrado un cambio de forma y no de volumen. La nueva fase y la austenita circundante, deben ser “acomodadas” a una nueva estructura, para ellos se han reportado dos mecanismos: deslizamiento de la red y maclado [32] (véase Figura 2).

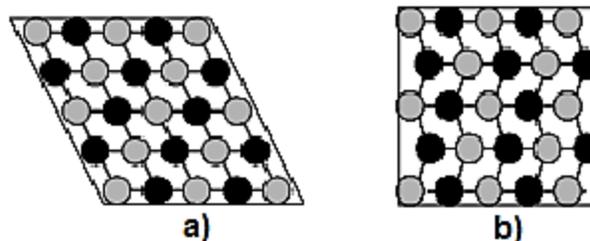


Figura 2 Mecanismos de deslizamiento (a) y maclado (b) en una transformación martensítica [32].

En ambos casos (Figura 2) cada paralelogramo, tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original debido a que, como ya se mencionó antes, no se da un cambio de volumen. Se puede observar (figura 2) que el deslizamiento es un proceso permanente, en cambio el proceso de maclado no se tiene cambio de volumen pero si se puede tener cambios de forma de manera reversible. Para que la memoria de forma ocurra, el mecanismo de acomodación tiene que ser

completamente reversible, es decir el proceso dominante en una transformación martensítica debe ser el proceso de maclado.

La superficie de separación entre la martensita y la fase creada es coherente, es llamada plano de “coexistencia” o “plano de hábito”, y se trata de un plano bien definido cristalográficamente. El cizallamiento se produce en una dirección paralela a este plano y esta interfase se mueve con facilidad. El crecimiento de las plaquetas de martensita se origina por el desplazamiento de estas interfaces y hay diversas posibilidades de orientación de la martensita que corresponde con las diferentes orientaciones de los planos de acomodación de las direcciones de cizalladura. Con lo mencionado anteriormente podemos decir que una **transformación martensítica** es una transformación displaciva de primer orden, con una deformación homogénea de red constituida principalmente por un cizallamiento [33].

1.3 CLASIFICACIÓN DE TRASFORMACIONES MARTENSÍTICAS.

Además de clasificar a las aleaciones con memoria desde un punto de vista cristalográfico, es posible también hacerlo por medio del ciclo de histéresis: **transformaciones martensíticas termoelásticas** y **transformaciones martensíticas no termoelásticas o tipo burst** (Figura 3a). La principal diferencia entre estas radica en los mecanismos de crecimiento, las plaquetas de martensita normalmente se crean en la fase austenítica mediante un enfriamiento. En el caso de los aceros como en la mayoría de las aleaciones base hierro, la transformación tiene muy a menudo un carácter explosivo y se acompaña de un cambio de volumen considerable, lo que crea una deformación plástica importante en la austenita. Tan pronto una plaqueta se forma hasta un cierto tamaño después de ser enfriada, ésta deja de crecer incluso si el enfriamiento continúa, la interfase entonces se ha hecho inmóvil. La transformación inversa no se produce por un movimiento de regreso de la interfase, sino por germinación de la austenita en el seno de las plaquetas de martensita. Finalmente la fase inicial (austenita) no recupera su orientación original. Por el contrario, en el caso de la martensita termoelástica, la transformación se produce mediante un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento. Si el enfriamiento se detiene, la transformación y el crecimiento de las plaquetas se interrumpe también. Si el enfriamiento continúa de nuevo, el crecimiento de las plaquetas continuará. La transformación inversa durante el calentamiento, en este caso sí se produce por el movimiento de regreso de la interfase y por consecuencia se recupera la orientación original. Las transformaciones termoelásticas involucran únicamente deformaciones elásticas que son el origen del efecto de memoria de forma en numerosas aleaciones no-ferrosas. [34].

Por otro lado, existen las transformaciones martensíticas no termoelásticas o tipo burst, las cuales se pueden presentar en intervalos muy pequeños de temperatura y son menos reversibles que las anteriores, el cambio de volumen es notablemente superior al producido en las transformaciones termoelásticas lo cual se traduce como una barrera energética muy grande reflejándose en una histéresis muy alta, la interfase se hace inmóvil a partir de que la martensita ha alcanzado un tamaño crítico, y en este caso la transformación inversa se lleva a cabo mediante la re-nucleación de la fase matriz. Por otro lado, se puede clasificar a las transformaciones termoelásticas en tipo I y tipo II teniendo como diferencia entre estos dos tipos solo la inclinación de la curva de histéresis (Figura 3b).

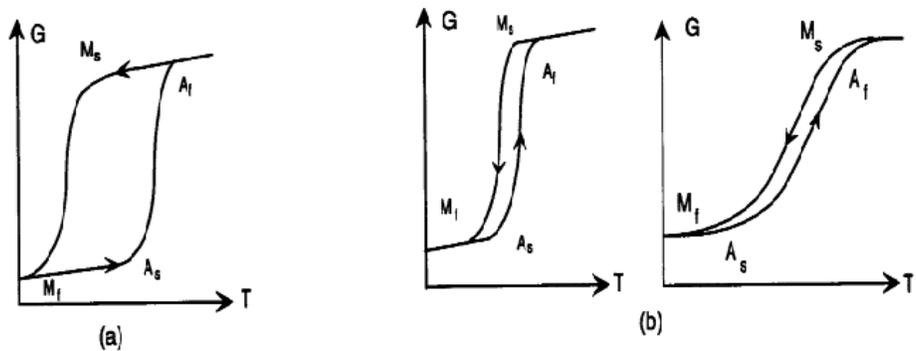


Figura 3 Transformación martensítica tipo “burst” (a). Transformación martensítica termolástica tipo I y tipo II [35]

1.4 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN.

En las aleaciones con memoria de forma tanto la austenita como la martensita presentan propiedades físicas diferentes, por ello durante el proceso de transformación mediante una variación de la temperatura, aparece una gran variedad de cambios en las propiedades [36]. En la figura 4 se muestran las temperaturas a las cuales se produce la transformación; no existe un determinado valor de temperatura, sino un intervalo de las mismas, que son llamadas temperaturas características o temperaturas de transformación las cuales son necesarias a la hora de caracterizar las AMF.

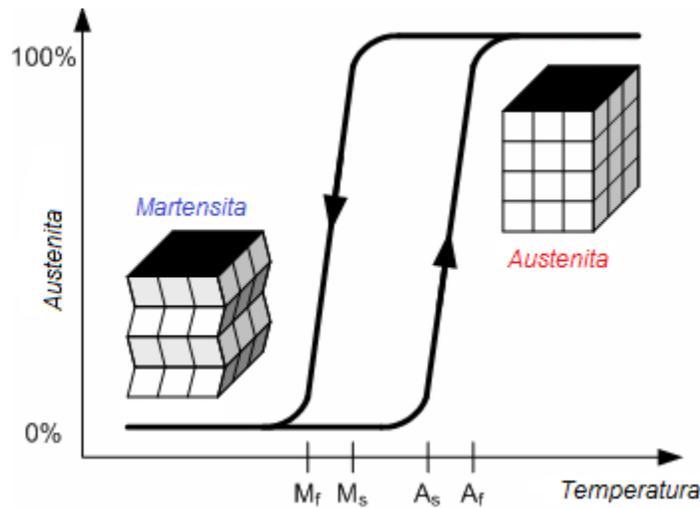


Figura 4 Temperaturas de transformación (% Austenita vs. Temperatura).

Marco Teórico

Las temperaturas M_s y M_f representan el inicio y el final de la transformación directa $A \rightarrow M$ respectivamente, y A_s y A_f indican el principio y fin de la transformación inversa $M \rightarrow A$. La formación de la fase austenita comienza mediante un proceso de calentamiento en el cual se alcanza la temperatura A_s . Se empieza a formar una estructura cristalina del tipo FCC y termina de formarse una vez que alcanza A_f . Cuando la aleación se calienta más allá de A_f , la deformación se recupera completamente obteniendo el efecto de memoria de forma.

1.5 MARTENSITA DESDE UN PUNTO DE VISTA TERMODINÁMICO.

En una transformación martensítica, por naturaleza de las transformaciones en estado sólido sin difusión, no se producen cambios de composición. El sistema termodinámico es un sistema compuesto de dos fases sólidas de diferente estructura.

Como ya se mencionó antes, se dice que la transformación martensítica es termoelástica cuando la deformación que se produce es absorbida elásticamente por la matriz que rodea a la martensita, de tal forma que debe de existir un equilibrio termoelástico entre una energía de origen químico y una de origen elástico que controla el avance de la transformación. Considerando que la composición química no cambia durante la transformación martensítica, se puede considerar como una transformación de un solo componente.

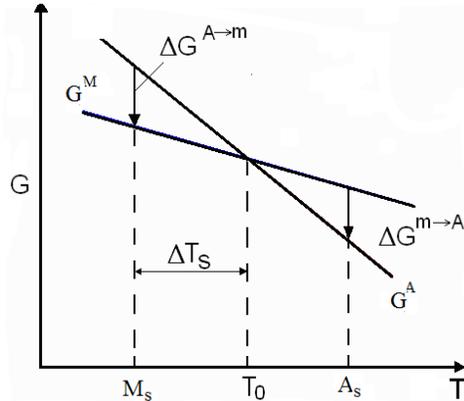


Figura 5. Energía libre de la fase austenita (G_A) y de la martensita (G_m) en función de la temperatura [43].

La transformación martensítica se produce cuando la energía de la martensita (G^M) es inferior a la de la austenita (G^A), es decir, para las temperaturas inferiores a la temperatura crítica T_0 (figura 5). En T_0 , la diferencia de energía libre $\Delta G_{m-\beta}$ entre las dos fases es nula y el equilibrio termodinámico se establece como:

$$\Delta G_{m-\beta} = \Delta G_m - \Delta G_\beta = 0, \text{ para } T = T_0 \quad \text{Ec. 1}$$

Marco Teórico

Una primera estimación de T_0 puede darse por la ecuación:

$$T_0 = \frac{(M_s - A_f)}{2} \quad \text{Ec. 2}$$

Sin embargo, en la práctica, la transformación martensítica comienza a una temperatura M_s , que es ligeramente inferior a T_0 . Este sub-enfriamiento es necesario para superar los efectos ligados a las contribuciones no químicas, tales como: acomodo elástico debido a los cambios de forma y volumen, así como la presencia de algunas contribuciones irreversibles. Dichas contribuciones están normalmente asociadas a esfuerzos de cizallamiento necesarios para desplazar las interfases, a cambios de energía ligados a la introducción de defectos provocados por la transformación y al acomodo parcial de deformaciones plásticas.

En la figura 4, las diferencias de temperaturas ($M_s - M_f$) o ($A_s - A_f$) son principalmente debidas a la energía elástica almacenada durante la transformación, y las diferencias entre las temperaturas de principio y fin de la transformación ($A_s - M_f$ y $A_f - M_s$) se deben a la existencia de una cierta energía disipada, siendo la responsable de la histéresis de transformación. De esta manera, los términos elásticos y disipativos (contribución irreversible) deben ser considerados en las condiciones de equilibrio (Ec. 1). Si la transformación avanza por una sucesión de estado de equilibrio metaestable, el balance de energía para una transformación termoelástica se puede expresar tal como se observa a continuación:

$$dG_{Tot} = (G_M - G_A)d\alpha + \frac{dG_{el}}{d\alpha} d\alpha + \frac{dG_{dis}}{d\alpha} d\alpha \quad \text{Ec.3}$$

Donde α representa la fracción de la martensita; G_{el} la energía de formación elástica y G_{dis} la energía disipada por el sistema. La condición de equilibrio representada por la ecuación anterior separa las tres contribuciones de energía: el calor de transformación, la energía elástica almacenada en el material y el trabajo irreversible que se utiliza principalmente en el movimiento de las interfaces [37, 38].

1.6 MARTENSITA DESDE UN PUNTO DE VISTA MECÁNICO

Por lo expuesto anteriormente, se puede decir que el efecto de memoria de forma presenta un comportamiento tanto térmico como mecánico, es decir, la martensita se forma inicialmente enfriando y deformando por debajo de M_s y luego calentando por encima de A_s para producir la recuperación de la forma inicial, en este caso el efecto de memoria de forma es causado por el calentamiento. Por otro lado, se puede considerar otro tipo de memoria de forma que es independiente de la temperatura, la cual es conocida como **superelasticidad**, misma que se da por un aumento del esfuerzo externo aplicado sobre el material, o incluso de forma mixta, con esfuerzo y variaciones de temperatura combinados. Sin embargo, para poder comprender este concepto es necesario mencionar primero otro fenómeno que presentan las AMF y que se presenta en el siguiente punto.

1.6.1 FENÓMENO DE AUTOACOMODAMIENTO

Las transformaciones martensíticas presentan la propiedad de asociar un cambio de forma a un cambio de estructura cristalina. Este fenómeno es provocado por una deformación creada por el cizallamiento a lo largo de un plano de coexistencia, como se muestra en la Figura 6. Durante el enfriamiento de un monocristal de austenita, se produce un cierto número de dominios de martensita llamados variantes, teniendo cada uno de ellos diferentes índices de planos de coexistencia y cizallamiento. Las variantes son de la misma estructura y difieren solo en su orientación y planos de coexistencia. Durante la transformación estas variantes son equiprobables y sus deformaciones se compensan de tal manera que el cambio de forma es nulo, esto es a lo que se conoce como fenómeno de autoacomodamiento

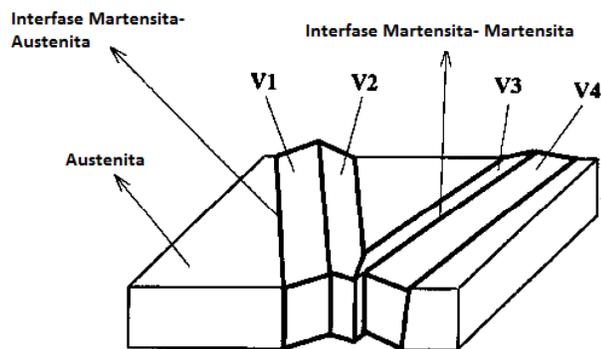


Figura 6. Representación del fenómeno de Autoacomodamiento de la martensita [28]

Regresando al concepto de superelasticidad, el cual se define como la capacidad del material de deformar elásticamente mucho más que los materiales metálicos convencionales (6-10% dependiendo de la aleación) cuando se deforma en estado austenítico (inducción de martensita por tensión) [39]. Este efecto es similar a la pseudoelasticidad, los dos son procesos reversibles, pero en este último no hay cambio de fase, pudiéndose explicar por reorientación de variables.

La aplicación de un esfuerzo sobre una AMF tiene diferentes consecuencias, dependiendo de donde sea aplicado el esfuerzo (ya sea en la fase martensita o austenita). Si el esfuerzo σ es aplicado sobre la fase martensita como se observa en la Figura 7, esto implicará que se favorezcan algunas variantes, mientras que otras, por el contrario, serán desfavorecidas, la muestra sufrirá entonces una deformación (ϵ) macroscópica importante donde la variante V1 se convierte en la variante dominante debido al esfuerzo aplicado (σ). Como consecuencia de esto, se presenta una aparente deformación plástica. Si posterior a la deformación, la martensita deformada es calentada por encima de la temperatura A_f , el estado inicial de la fase austenita es recuperado teniendo como resultado que la muestra vuelva a su forma original. Por otro lado, si el esfuerzo es aplicado sobre una muestra en fase austenítica, por encima de la M_s , puede provocarse la transformación martensítica. Sin embargo, durante la transformación se observa la aparición de un número limitado de variantes que son las que se encuentran mejor orientadas para acomodarse y provocar el cambio de forma [40]. Esto se puede explicar si se considera que la transformación martensítica es análoga a un cizallamiento, en donde los esfuerzos externos actúan de esta manera para favorecer la deformación. Ahora bien, desde un punto de vista termodinámico, este

Marco Teórico

esfuerzo modifica el equilibrio por la adición de la energía mecánica a la energía libre que acompaña la transformación martensítica y permite a ésta llevarse a cabo. Esto implica que el esfuerzo aumenta la temperatura M_s . De esta forma la transformación se manifiesta a una temperatura $M_s(\sigma) > M_s$, y en este caso el esfuerzo actúa como una variable termodinámica que obedece la ecuación Clausius-Clapeyron, expresada usualmente como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde P es la presión, T la temperatura, ΔH es el calor latente de transformación y ΔV el cambio de volumen en la transformación, la cual puede modificarse de la siguiente manera para relacionar la variación lineal de la tensión en función de la temperatura para inducir la martensita:

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} \cdot \rho}{T_0 \cdot \varepsilon} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde $\Delta H^{A \rightarrow M}$ es la entalpía de la transformación directa, ε es la deformación macroscópica asociada a la transformación directa de una transformación total mediante un esfuerzo y ρ es la densidad. Esta ecuación caracteriza la transición entre dos fases, que para el caso de las AMF son la martensita y la austenita. La dificultad para producir martensita inducida por tensión incrementa con la temperatura hasta M_d , por encima de la cual la tensión crítica para inducir la martensita es mayor que la necesaria para mover dislocaciones, esto hace que M_d sea la temperatura más alta a la cual es posible obtener martensita, es decir, por encima de ella, la martensita no puede llevarse a cabo. Sin embargo, ésta relación (Clausius-Clapeyron) es una forma idealizada que asume una transformación completa. Lui *et al.* [41] en su trabajo redefinieron la energía libre para un sistema que presenta una transformación incompleta en el rango superelástico, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta H f_m - T \Delta S f_v - \frac{1}{\rho} \sigma (\varepsilon^0 f_v \xi) \quad \text{Ec. 6}$$

$$= \Delta H f_v - T \Delta S f_v - \frac{1}{\rho} \sigma \varepsilon \quad \text{Ec. 7}$$

Donde f_v es la fracción de austenita que se transforma en martensita, ε^0 es la deformación teórica de transformación definida por la transformación cristalográfica (un promedio estadístico de la deformación de transformación en la dirección del esfuerzo aplicado para un material policristalino), $\xi \leq 1$ es un promedio de la orientación de todas las variantes de la martensita y $\varepsilon = \varepsilon^0 f_m \xi$ expresa la deformación de transformación general o la que se puede medir con un extensómetro. La expresión $\varepsilon = \varepsilon^0 f_v \xi$ implica que existen dos posibilidades de obtener una transformación incompleta: transformación incompleta ($f_v \leq 1$) y orientación incompleta de la martensita formada ($\xi \leq 1$). Entonces la relación de Clausius-Clapeyron toma una forma más precisa:

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{\rho \Delta S f_v}{\varepsilon^0 f_v \xi} = - \frac{\rho \Delta H}{T_0 \varepsilon^0 \xi} \quad \text{Ec. 8}$$

Marco Teórico

Esta última ecuación indica que la transformación incompleta en el rango superelástico no afecta el valor de $\frac{d\sigma}{dT}$, en otras palabras, $\frac{d\sigma}{dT}$ es dependiente de f_m . Sin embargo, $\frac{d\sigma}{dT}$ es directamente influenciado por el grado de orientación de la martensita formada.

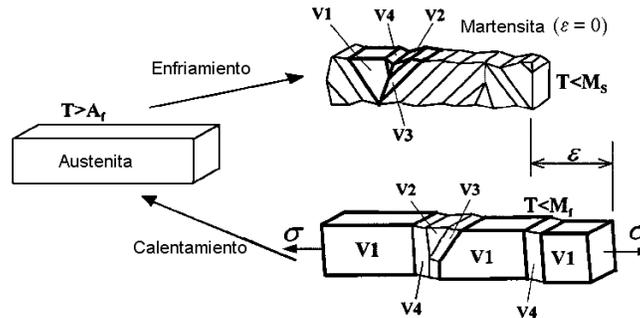


Figura 7. Efecto de la aplicación de un esfuerzo σ en estructura martensítica [28].

1.7 TIPOS DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

En la literatura es posible encontrar múltiples referencias de diferentes tipos de aleaciones que presentan los mecanismos de memoria de forma y superelasticidad explicados anteriormente, sin embargo, solo unas pocas han sido desarrolladas comercialmente, por ejemplo las NiTi, CuZnAl por mencionar algunas. De hecho el 90% de las nuevas aplicaciones están basadas en NiTi, NiTiCu y NiTiNb, sin embargo, una de las desventajas de estos sistemas es que solo pueden ser usadas hasta alrededor de los 100 °C, lo que ha dado paso a buscar aleaciones con mayores temperaturas de operación como lo son las base Pt que son capaces de operar hasta los 1000 °C. Por lo antes mencionado, se puede decir que los principales motivos en la búsqueda de nuevas aleaciones o la adición a éstas de un tercer o cuarto elemento, son debido a las temperaturas de transformación. Otro motivo para la adición de un tercer elemento es para poder alterar la histéresis del comportamiento de las AMF. A continuación se muestra una tabla comparativa de las principales AMF donde se muestran las composiciones químicas reportadas y el intervalo de temperaturas de las mismas:

Marco Teórico

Tabla 1. Composición y propiedades térmicas de algunas AMF provenientes de la referencia [42] y se anexaron datos de la aleación CuAlBe

<i>ALEACION</i>	<i>COMPOSICION</i>	<i>TEMPERATURAS [°C]</i>	<i>HISTERESIS [°C]</i>
Ag-Cd	44-49 % at Cd	-190 a -50	15
Au-Cd	46.5-50% Cd	30 a 100	15
Cu-Al-Ni	14-14.5% at Al; 3-4.5% wt Ni	-140 a 100	
Cu-Al-Be	10-12.5% Al; 0.3-0.65% Be	60 a 200	15
Cu-Sn	15 % at Sn	-120 a 30	35
Cu-Zn	38.5-41.5 % wt Zn	-180 a -10	10
In-Ti	18-23 % at Ti	60 a 100	4
Ni-Al	36-38 % at Ti	-180 a 100	10
Ni-Ti	49-51 % at Ni	50 a 110	30
Fe-Pt	25% at Pt	-130	4
Mn-Cu	5-35 % at Cu	-250 a 180	24
Fe-Mn-Si	32% wt Mn; 6% wt Si	-200 a 150	100

Para este presente trabajo se realizó una clasificación general de las AMF, quedando de la siguiente manera:

- *Aleaciones ferrosas con memoria de forma.*
- *Aleaciones magnéticas con memoria de forma.*
- *Aleaciones base cobre con memoria de forma.*

1.8 ALEACIONES FERROSAS CON MEMORIA DE FORMA.

Es bien sabido que el Fe es el material donde la historia de la martensita comenzó hace mucho tiempo, es por ello que ésta clasificación de AMF no debe ser omitida. La transformación martensítica en aleaciones férreas ha sido estudiada extensamente, especialmente la cristalografía y morfología la cual depende de la composición en la aleación. Se presentan esencialmente tres diferentes estructuras cristalográficas: una martensita b.c.c. o α' , una martensita h.c.p. ó ϵ y una que presenta un mayor ordenamiento martensita f.c.t.

Marco Teórico

Sin embargo, la martensita de los aceros es ciertamente en orden de magnitud más usada que la martensita de las aleaciones con memoria de forma. Aún no ha sido realizada una brecha real de estudio para las aleaciones con memoria de forma base Fe. Por otro lado, dos sistemas permanecen como candidatos para aplicaciones en el área del efecto de memoria de forma e incluso pseudoelasticidad: Fe-Mn-Si y Fe-Ni-Co-Ti [43]. En la Tabla 2 se presenta una comparación cualitativa entre la estructura martensítica presente en aleaciones ferrosas y no ferrosas:

Tabla 2. Comparación de propiedades entre martensitas ferrosas y no ferrosas.

Propiedades	Martensita Ferrosa	Martensita No Ferrosa
Naturaleza de la Aleación	Intersticial y/o sustitucional	Sustitucional
Dureza	La fase martensítica intersticial en una aleación ferrosa es más dura que la fase austenítica	La fase martensítica no es muy dura e incluso es más blanda que la fase austenítica
Histéresis de Transformación	Grande	Pequeña a muy pequeña
Deformación	Relativamente grande	Relativamente pequeña
Constantes elásticas de la fase madre	Valores altos cerca de Ms	Valores pequeños cerca de Ms
Coefficiente de temperatura de la constante de corte elástica	Negativo cercano a Ms en muchos casos	Positivo cercano a Ms en muchos casos
Entalpia de transformación	Alta	Baja a muy baja
Entropía de transformación	Grande	Pequeña
Carácter de crecimiento	El auto acomodamiento no es muy notorio	Las variantes de autoacomodamiento son bien desarrolladas
Cinética	Alta velocidad, "Burst", atérmica y/o transformación isotérmica	Velocidad baja, no presenta transformación isotérmica, balance termoelástico
Frente de crecimiento	No se observa una simple transformación en la interface	Posible interface simple
Movilidad de la interface	Baja y no reversible	Alta y reversible
Capacidad de amortiguamiento	Baja	Alta

1.9 ALEACIONES MAGNÉTICAS CON MEMORIA DE FORMA

A algunos sistemas de las AMF que son ferromagnéticas es posible inducirles una deformación macroscópica, esto mediante la aplicación de un campo magnético, a esta propiedad se le conoce como deformación inducida por campo magnético ó MFIS por sus siglas en inglés (Magnetic Field Induced Strain). Además de que este tipo de aleación presenta un fenómeno magneto-calórico con el cual se presenta una variación en la temperatura del sistema cuando se encuentra inmerso en un campo magnético. Esta propiedad tiene como origen la transformación martensítica, que provoca una estructura de dominios magnéticos ligada a la estructura de variantes. Por lo tanto, cuando el sistema se encuentra en fase martensítica y se encuentra bajo la acción de un campo magnético se genera una redistribución de variantes de martensita, por lo que el fenómeno se presentara a temperaturas inferiores a M_s y T_c .

Para que se produzca el efecto MFIS, es decir, para que se pueda inducir una deformación bajo campo magnético, es necesario conocer la relación entre los dominios magnéticos y la tensión en las fronteras de las variantes. Si la energía de anisotropía es elevada, las imanaciones, que es el momento magnético dipolar por unidad de volumen del material en cuestión, están fuertemente ligadas a las orientaciones cristalográficas de cada variante. Por este motivo, si dicha energía de anisotropía es mayor que la energía de movimiento de las fronteras de cada variante, la aplicación de un campo magnético creara una presión en la frontera que provocara el crecimiento de las variantes orientadas en la dirección del campo externo (Figura 8). Si se da este suceso, en donde se redistribuyen los dominios magnéticos, se produce un movimiento de variantes que implica la deformación macroscópica del material. En este caso, la deformación no desaparece al retirar el campo magnético, como ocurría en la superelasticidad al retirar la tensión mecánica, si no que perdura. Además, este fenómeno es diferente de la magnetostricción típica, en la cual la imanación rota hacia la dirección del campo, pero sin cambiar la orientación de los dominios cristalinos.

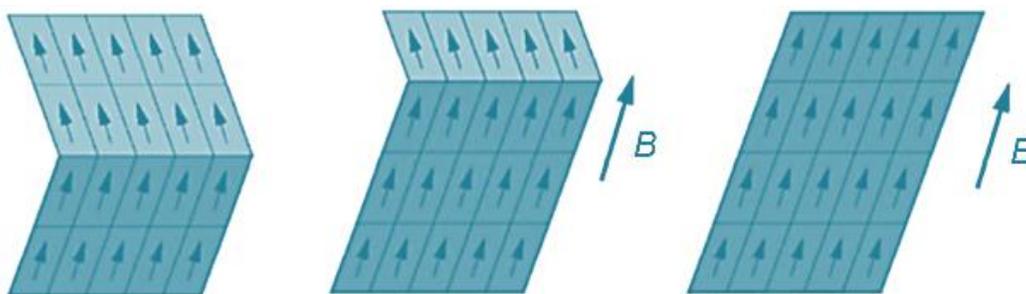


Figura 8. Reorientación martensítica por campo magnético [31].

T. Kakeshita *et al.*, Definieron una transformación martensítica magnetoelástica, a la cual se refiere cuando un campo magnético es aplicado (por encima de A_f) a la aleación la cual exhibe una transformación martensítica termoelástica, las variantes de martensita pueden ser inducidas mientras un campo magnético es aplicado y revertir el proceso a una fase austenita cuando el campo magnético es removido, este fenómeno ha sido observado en los sistemas Fe-31.9 Ni-9.8 Co- 4.1 Ti (% at.). Por otro lado, no solo los sistemas base Fe pueden presentar un fenómeno de martensita magnetoelástica, se ha reportado que aleaciones base Ni, tales como: Ni-Mn-Ga donde se presenta el intermetálico Ni_2MnGa el

cual es una aleación ferromagnética. Sin embargo la propiedad fundamental que más interesa de estos sistemas, es su capacidad de respuesta mayor que las clásicas AMF, mismas que son manejadas térmicamente, en los cuales el ancho de banda está limitado a unos cuantos Hertz (para alambres muy delgados) debido a las restricciones de enfriamiento. En el caso de las transformaciones martensítica magnetoelásticas presentan un orden mayor [15].

1.10 ALEACIONES BASE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones NiTi ofrecen unas excelentes propiedades de pseudoelasticidad y biocompatibilidad. Sin embargo, son relativamente costosas comparadas con las aleaciones con memoria de forma base Cu. Una buena conductividad térmica y eléctrica acompañada de una buena maquinabilidad hacen a las aleaciones base Cu, una alternativa muy atractiva a las base NiTi. Estas aleaciones, generalmente, exhiben una histéresis menor a las NiTi, y temperaturas de transformación dependientes de la composición de los elementos que la constituyen, esto es, un cambio de 10^{-3} a 10^{-4} en porcentaje atómico en la composición. Esto, en algunas ocasiones es necesario para mejorar la reproducibilidad de las temperaturas de transformación con un intervalo de 5°C .

1.11 SISTEMA Cu-Al

En el sistema Cu-Al (Figura 9), cerca de la zona eutécticoide ($\sim 88\%$ en peso de Cu), se presenta una fase desordenada austenítica β , la cual permanece estable por encima de los 567°C , por debajo de esta temperatura, se presentan fases de equilibrio tales como una fase α FCC y una fase $\text{Cu}_9\text{Al}_4\text{-}\gamma_2$. Con la presencia de un enfriamiento, la fase β puede cambiar a una estructura ordenada DO_3 (fase metaestable β_1) e incluso transformarse a una fase con micro estructura martensítica 18R y con la adición de un tercer elemento "X" al sistema. Se favorece a la formación de esta fase con una composición estequiométrica $(\text{CuX})_3\text{Al}$, en la cual los átomos de cobre y de elemento X son intercambiables en sus posiciones en la red cristalina. Al aumentar la concentración de X, la microestructura cambia a un tipo L2_1 con una estequiometría similar a Cu_2XAl [44]. Para el sistema CuAlBe utilizado en este trabajo, en la literatura hay estudios que muestran sólo una transición a un sistema cristalino DO_3 [45].

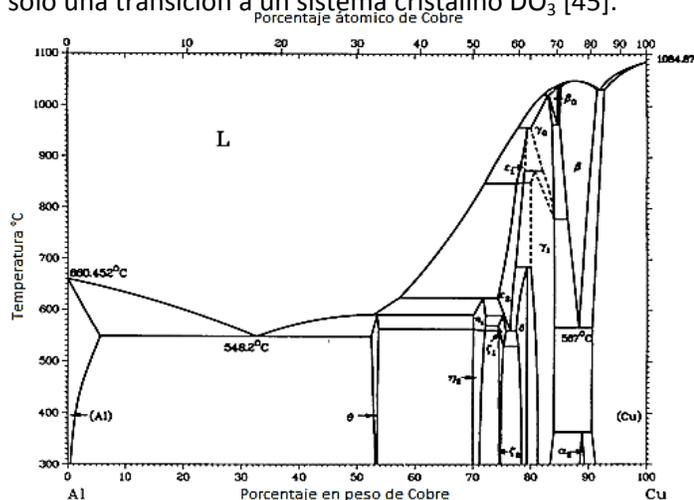


Figura 9. Diagrama de fases Cu-Al

Marco Teórico

Los sistemas más representativos de las AMF base Cu son: Cu-Zn y Cu-Al, en esta sección serán discutidos las aleaciones de este sistema que son más utilizadas.

CuZnAl- El sistema binario CuZn presenta una ductilidad muy alta, así como una mejor resistencia a la fractura intergranular, comparada con los demás sistemas [46]. La adición de Al a la aleación, provoca un incremento en las temperaturas de transformación, y si se varía la composición de Al entre un 5 % wt., y 10% en peso es posible fijar la temperatura de Ms de -180°C a 100°C . Sin embargo, la fase madre presenta una fuerte tendencia a descomponerse en las fases de equilibrio cuando ésta es sobrecalentada o se somete a un tratamiento de envejecimiento. Debido a esto las temperaturas de transformación son restringidas a operar aproximadamente a 100°C . Las temperaturas de transformación de este sistema son extremadamente sensibles a la composición, y el Zn puede perderse durante el proceso de fundición si no se tiene cuidado, es por ello que el proceso de fabricación necesita ser altamente controlado. El sistema CuZnAl es muy sensible a los tratamientos térmicos, por ejemplo, la velocidad de templado puede dejar una fase intermetálica o incluso modificar las temperaturas de transformación. Su comportamiento mecánico está limitado a niveles de esfuerzo que rondan los 200 MPa como consecuencia de un bajo esfuerzo crítico de deslizamiento. Si se hace a un lado el intervalo de operación a la que la aleación puede ser sometida, este sistema presenta un excelente efecto de memoria de forma y pseudoelasticidad, pero la deformación de la transformación es limitada alrededor de 3-4% [17][47].

CuAlNi- El sistema CuAlNi presenta una menor sensibilidad al fenómeno de estabilización y envejecimiento. Similar al CuZnAl, las temperaturas de transformación del sistema CuAlNi pueden variar cuando se modifica el contenido de Ni o Al. Si se varía el contenido de Al entre 14-14.5 % at., la temperatura de Ms puede cambiar de -140°C a 100°C . Este cambio relativo en las temperaturas de transformación no es significativo y la histéresis del sistema permanece constante. Esta aleación es difícil de producir por lo que, en ocasiones, se adiciona Mn al sistema para mejorar la ductilidad y Ti como un refinador de grano. Sin embargo, la principal limitante de esta aleación es que presenta una baja ductilidad debido a un fenómeno de fractura intergranular. Este fenómeno también afecta el comportamiento mecánico de la aleación, ya que el material presenta fractura cuando es sometido a esfuerzos con una magnitud alrededor de 280 MPa, por consiguiente, el material exhibe un comportamiento cíclico pobre [18][48]. Así mismo, las características térmicas de esta aleación están directamente ligadas a una transformación martensítica de primer orden entre una fase β y fases martensíticas metaestables. Esta fase desordenada a alta temperatura se somete a dos procesos sucesivos de ordenamiento durante el enfriamiento. Este enfriamiento es llevado a cabo para retener a temperatura ambiente a la fase β en un estado metaestable. Además de que el límite de estabilidad del sobre enfriamiento de dicha fase debe ser estabilizado con el fin de evitar la formación de las fases estables precipitadas, α y γ_1 [49].

En la Tabla 3 se muestran las principales características de los sistemas discutidos anteriormente.

Marco Teórico

Tabla 3. Propiedades de los sistemas CuZnAl y CuAlNi [47].

PROPIEDAD	Cu-Zn-Al	Cu-Al-Ni
Propiedades térmicas		
Temperatura de Fusión [°C]	950-1020	1000-1050
Densidad [g/cm ³]	7.64	7.12
Resistividad eléctrica [μΩ·cm]	8.5-9.7	11-13
Conductividad Térmica [W/m·°C]	120	30-43
Capacidad Térmica [J/Kg·°C]	400	373-574
Propiedades Mecánicas		
Módulo de Young [GPa] (a)		
Fase β	72	85
Martensita	70	80
Esfuerzo de Cedencia [MPa]		
Fase β	350	400
Martensita	80	130
UTS [MPa]	600	500-800
Propiedades de Memoria de Forma		
Temperaturas de transformación [°C]	<120	<200
Deformación reversible [%]	4	4
Histéresis [Δ°C]	15-25	15-20
(a) El módulo de Young de las aleaciones con memoria de forma es difícil de definir éntrelas temperaturas de trasformación Ms y As, a esas temperaturas, la aleación presenta una elasticidad no lineal, y el módulo es dependiente tanto de la temperatura como de la deformación.		

1.12 SISTEMA Cu-Al-Be

Fundamentos del sistema de aleación Cu-Al-Be

El sistema de aleación CuAlBe (CAB) fue desarrollado originalmente por Higushi *et al.*, [1982]. Posteriormente, fue estudiado y caracterizado desde el punto de vista metalúrgico (diagramas de fase) y de la transformación martensítica por Belkhala [1990], quien obtuvo la siguiente ecuación a través de la cual se puede determinar la temperatura de transformación:

Marco Teórico

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

La ecuación anterior, se obtuvo tras estudiar diferentes variaciones en la composición del material. Esta ecuación es el resultado del ajuste realizado a las variaciones mostradas en los gráficos de la Figura 10. La Figura 10 a) corresponde a las muestras en los que se varió el porcentaje de Be, manteniendo el porcentaje de Al constante, y en la Figura 10 b) se varió el porcentaje Al de y se mantuvo constante el porcentaje de Be.

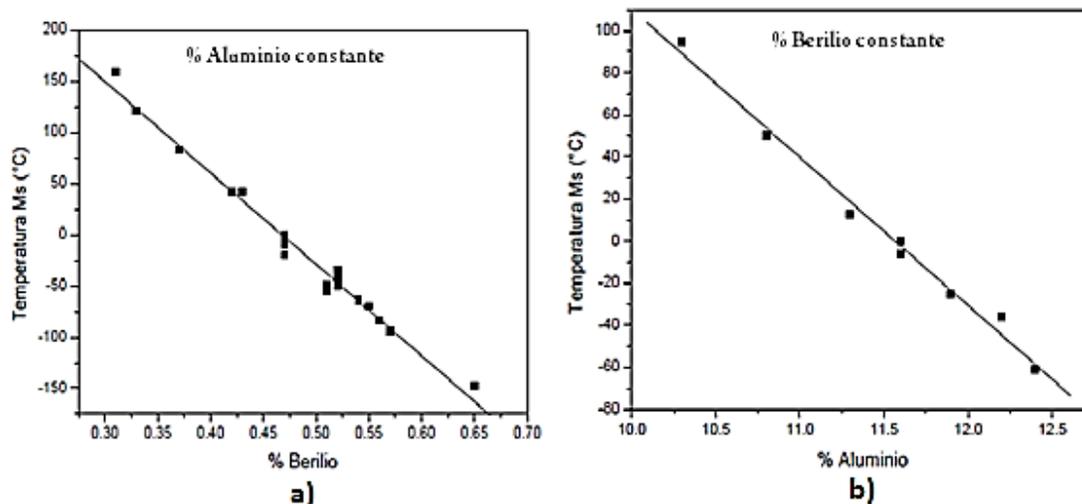


Figura 10. Temperatura Ms con variaciones en el contenido de a) Be y b) Al [49]

La variación del porcentaje de aluminio fue de 10.3%wt a 12.4%wt debido a que este porcentaje ubica al sistema Cu-Al-Be dentro de la fase β , que corresponde a la fase que presenta los efectos relacionados con el fenómeno de memoria de forma [50] (Figura 8).

El sistema Cu-Al-Be presenta una buena estabilidad térmica a temperaturas relativamente altas de entre 200 y 300 °C, acompañadas de temperaturas de transformación que pueden presentarse incluso a -200 °C; en otras palabras esto es que el sistema Cu-Al-Be puede tener temperaturas de transformación Ms bajas y por otro lado tener a altas temperaturas una buena estabilidad térmica [51].

Belkhala *et. al.*, realizaron investigaciones en un sistema Cu-Al-Be rico en Cu (~ 88% en peso de Cu) donde propone un diagrama binario alternativo (Figura 11) al diagrama de fases mostrado en la Figura 9, con la diferencia que la isoterma del punto eutectoide localizado a una temperatura de 567°C y a una composición de 76 % at. Cu es desplazada aproximadamente -50 °C [26,52].

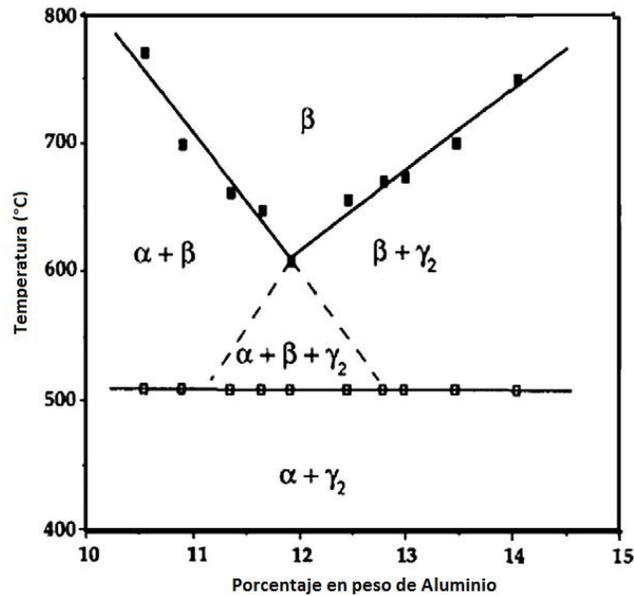


Figura 11. Diagrama cuasi-binario de Cu-Al con 0.47% Be [49]

1.13 FASES PRESENTES EN EL SISTEMA Cu-Al-Be

Como se puede observar en la Figura 12, el diagrama de fases presenta 5 zonas que son dependientes del contenido de aluminio, obteniéndose fases estables y metaestables [53]. Jewelett *et. al.*, analizaron el sistema Cu-Al rico en cobre, reportando que de las fases metaestables, se pueden derivar diferentes tipos de martensitas ordenadas o desordenadas dependiendo de la composición química y el ordenamiento de la fase madre β de la cual se origina, teniendo como fases en equilibrio a α_1 , α_2 , β γ_2 (Figura 11). La **fase α** presenta una estructura FCC con un parámetro de red entre 0.362 y 0.366 nm. Esta fase presenta una buena maleabilidad sin embargo su dureza crece con el contenido de aluminio.

A diferencia de α , **la fase β** puede presentarse con diferentes ordenamientos atómicos como pueden ser ordenamiento B_2 tipo Cs-Cl, DO_3 tipo Fe_3 -Al, $L2_1$ tipo Cu₂-Al-Mn y la fase β de alta temperatura es de desordenada con una estructura atómica BCC [54,55]. En la Figura 12 se observa, los diferentes arreglos atómicos que puede tener la fase β .

Marco Teórico

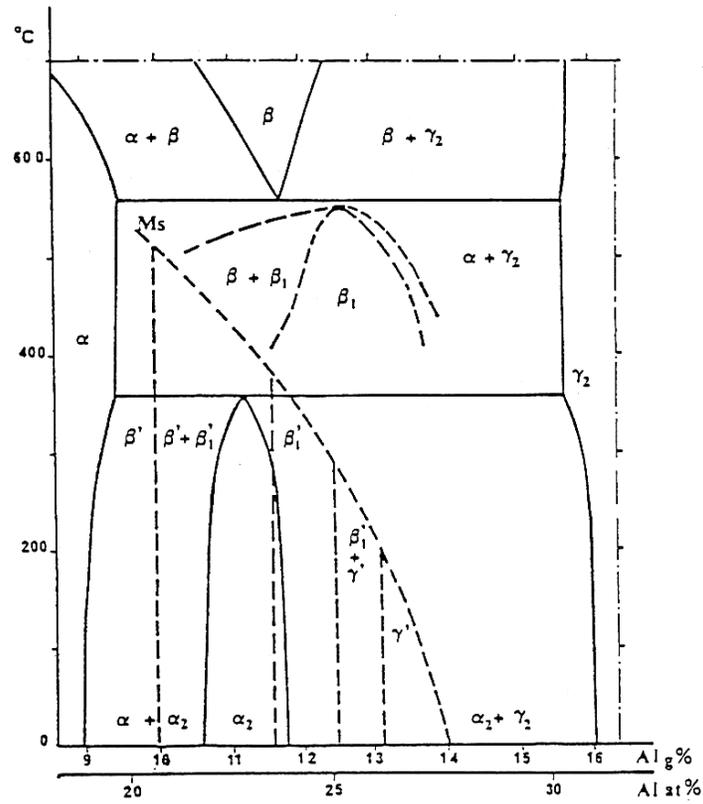


Figura 12. Diagrama de fases Cu-Al, zona rica en cobre [35]

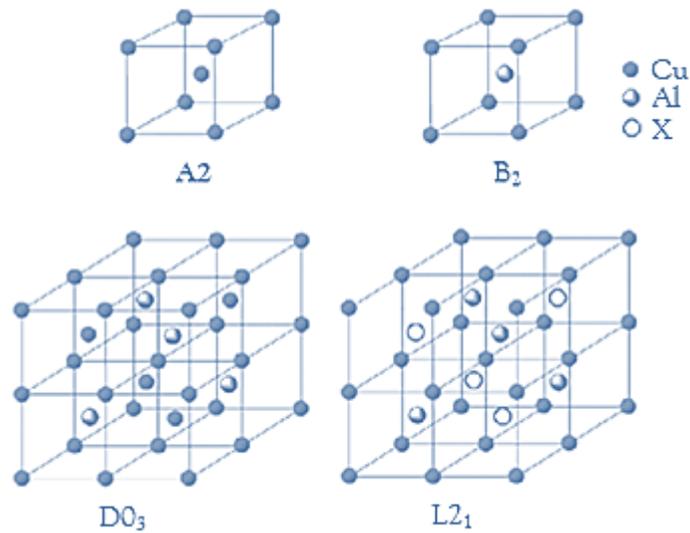


Figura 13. Estructuras atómicas de la fase β en el sistema Cu-Al [35].

Marco Teórico

La fase β A2 (BCC), después de un enfriamiento sufre una transición de orden a una estructura tipo B_2 con un parámetro de red de 0.291 nm y posterior a ello, si se presenta un nuevo enfriamiento, se producirá un cambio a una estructura tipo $L2_1$ que es válida para la estequiometría Cu_2XAl donde X es un tercer elemento. El orden DO_3 solo se presenta en composiciones estequiométricas $\text{Cu}_3\text{-Al}$ y si es un sistema ternario $(\text{CuX})_3\text{Al}$

La **fase α_2** presenta una estructura tipo FCC y es estable para una composición en peso de aluminio entre 9 y 16% y temperaturas menores a los $350 \text{ }^\circ\text{C}$ [56].

La **fase γ_2** cuya composición estequiométrica es Cu_3Al_4 presenta una estructura cubica compleja con un parámetro de red de $a = 0.877 \text{ nm}$, que comparado con β , es 3 veces mayor; siendo un cubo formado por 27 celdas unitarias de tipo BCC (figura 14).

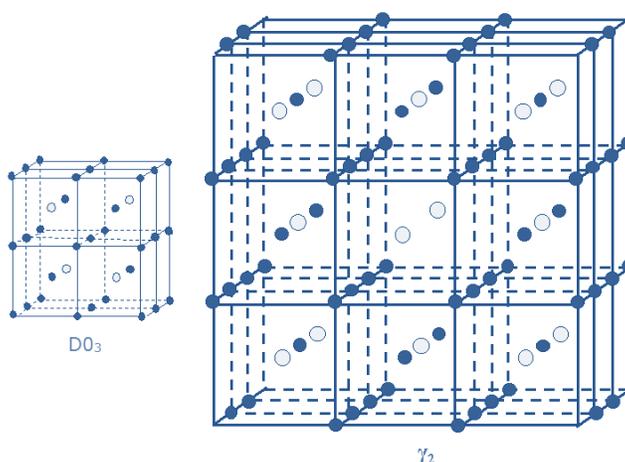


Figura 14. Estructura atómica de la fase γ_2 [57]

1.14 TIPO DE MARTENSITAS

Observando la región rica en cobre en el diagrama de equilibrio mostrado previamente, se observa que a partir de la fase β se pueden obtener 5 diferentes tipos de fases martensíticas (ver Figura 15) que son dependientes del contenido de aluminio. Si el contenido de aluminio varía entre 9-10% wt., de Al se obtiene una estructura desordenada (9R) denominada β' . Si se tiene una concentración de aluminio entre 10-11.6%, de la combinación de β y β_1 (DO_3) se obtiene $\beta'+\beta'_1$, la cual presenta una estructura 9R desordenada y una 18R ordenada. Partiendo de β_1 (entre 11.6 y 12.5% wt., Al) se desprende β'_1 cuya estructura atómica es una 18R ordenada. Por otro lado, también como producto de β_1 se tiene $\beta'_1+\gamma'_1$ de estructura ordenada 18R y 2H y ésta se encuentra en una composición en peso de aluminio entre 12.5 y 13.2%. γ'_1 producto también de β_1 , se encuentra entre 13.2-14% wt., Al y tiene una estructura ordenada 2H [29,58].

Es necesario mencionar que para que el sistema Cu-Al-Be presente buenas propiedades de memoria de forma, se necesita que la transformación martensítica sea lo más termoelástica posible, en este caso, β' y β'_1 son las martensitas más termoelásticas a diferencia de γ'_1 que es la menos termoelástica. Lo anterior

Marco Teórico

es indicio de que la composición química de la aleación puede y debe controlarse para evitar, si así se desea, transformaciones poco termoelásticas que influyan de manera directa en las propiedades de memoria de forma [59].

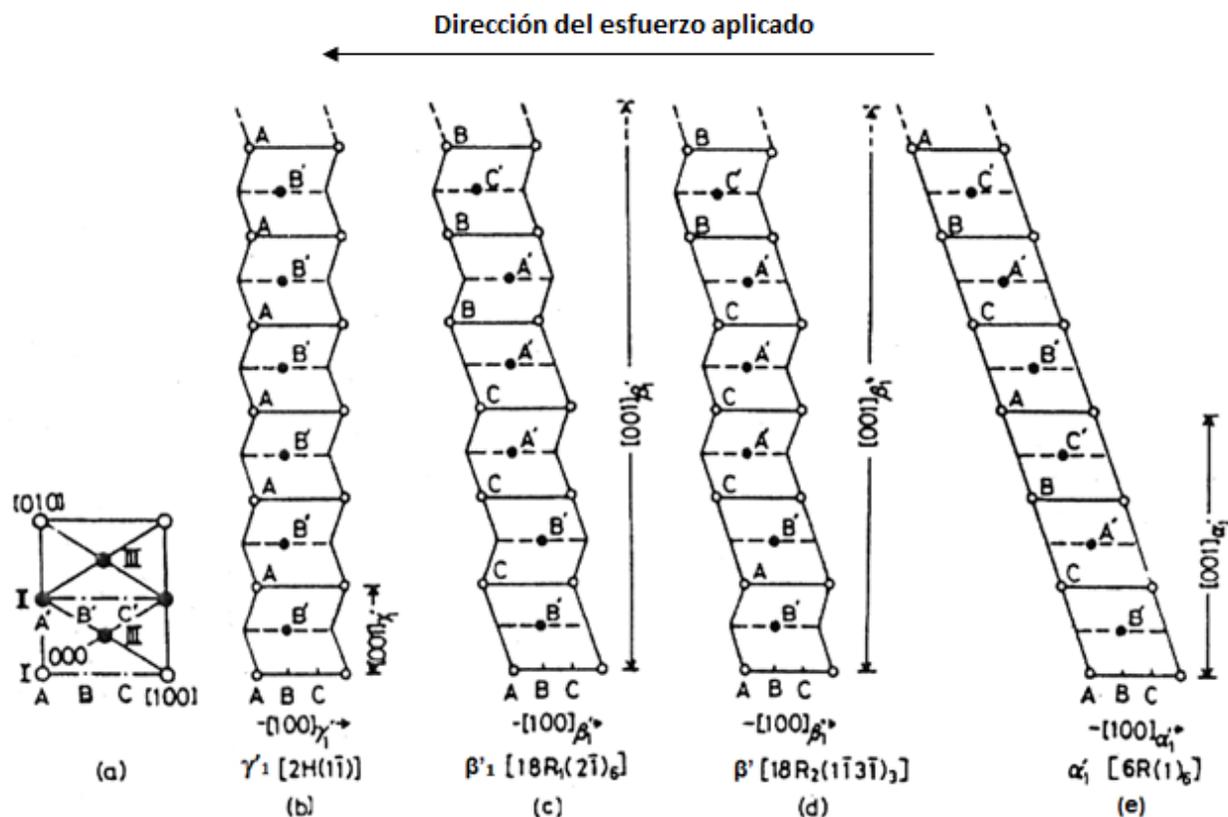


Figura 15. Tipo de martensitas [43].

Cabe resaltar que en la transformación martensítica, el cambio de estructura se produce por el movimiento cooperativo de todos los átomos, en otras palabras, cada átomo se mueve siguiendo el mismo vector de desplazamiento que tiene el átomo vecino, lo que provoca que la martensita adquiera el mismo ordenamiento que la fase madre. En el caso de las martensitas β' y β'_1 se debe tomar en cuenta la naturaleza de los átomos desde el punto de vista geométrico, es decir, las posiciones de estos en la celda ya que podrían ser idénticas. A estas martensitas les corresponden un apilamiento de planos de tipo compacto siguiendo una secuencia de tipo: ABCBCACAB, A, B y C (ver figura 15) designado de manera clásica las tres posibles posiciones de los planos compactos; a este tipo de estructura se le conoce como 9R, la cual tiene parámetros de red $a = 0.4493$ [nm]; $b = 0.2594$ [nm]; $c = 1.906$ [nm] (Figura 16). Por otro lado, para la estructura 18R se tienen seis tipos de planos compactos denominados AA'BB'CC', A y A', se diferencian únicamente en la distribución de los átomos en la misma posición. La secuencia está dada por AB'CB'CA'CA'BA'BC'AC'AB' de donde se obtiene la estructura 18R.

Marco Teórico

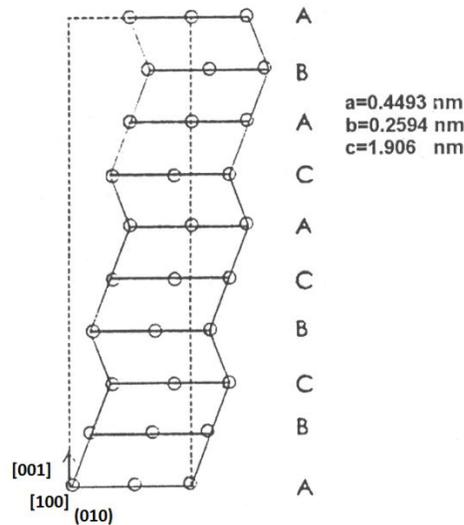


Figura 16. Martensita 9R [43]

1.15 AMORTIGUAMIENTO MECÁNICO.

En este apartado, se discutirá el uso de las AMF en dispositivos disipadores de energía sometidos a condiciones de cargas estáticas y dinámicas. En ingeniería, en el campo de diseño, surge de las vibraciones mecánicas las cuales son nocivas en cuanto concierne a máquinas o herramientas de precisión, fatiga de componentes o simplemente contaminación acústica. De lo anterior, surge la necesidad de incrementar la capacidad de amortiguamiento de las aleaciones ligeras usadas en ingeniería y las cuales se someten a un entorno dinámico severo. Para esto lo que es necesario el conocimiento de las propiedades físicas de los materiales que permitirá optimizar su uso en el diseño de los mismos para aplicaciones reales.

El amortiguamiento mecánico está ampliamente ligado a las fricciones internas que ocurren en los materiales. La característica más importante de la fricción interna es que está relacionada directamente con el número y tipo de unidades móviles microestructurales al interior de un material y con el tipo específico de movimiento generado, y con esto se puede determinar la capacidad de amortiguamiento de un material [60].

Antes de dar una descripción del comportamiento de las AMF, cuando se someten a cargas estáticas o dinámicas, es necesario, mencionar algunos conceptos importantes utilizados para caracterizar la capacidad de disipar energía de un material bajo estudio, tal y como lo son: **energía perdida por ciclo**, **energía perdida por unidad de peso**, **energía potencial máxima**, **factor de pérdida**, **secante de rigidez** y **el amortiguamiento viscoso equivalente**.

- La **energía perdida por ciclo**, es evaluada como el área medida de ciclos de histéresis (tensión vs compresión) con la misma amplitud

Marco Teórico

- La **energía perdida por unidad de peso**, es obtenida al dividir la energía perdida por ciclo entre el peso de la muestra en estudio. Esta propiedad expresa la efectividad del espécimen en términos de su capacidad para disipar energía.
- La **energía potencial máxima** para un material viscoelástico lineal bajo amortiguamiento es igual a $U = \frac{1}{2}\epsilon_{max}\sigma_{max}$, donde σ_{max} y ϵ_{max} , son el esfuerzo y deformación máximos respectivamente. De cualquier forma, para un material no lineal, una definición más precisa está dada por $U = W - \frac{1}{2}\Delta W$, siendo W la máxima energía de deformación a una ϵ_{max} y $\frac{1}{2}\Delta W$ el área dentro de la curva de histéresis (ver Figura 17).

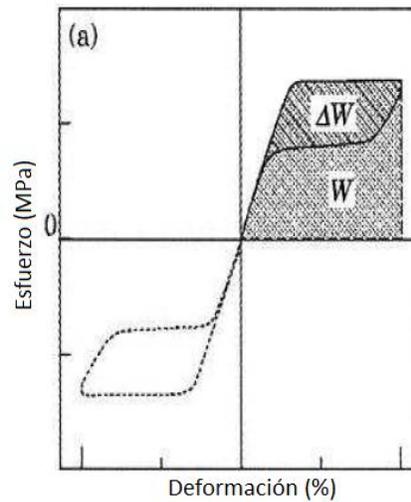


Figura 17. Energías en un ciclo de carga-descarga [82]

- El *factor de pérdida* está definido por la relación:

$$\eta = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \left(\frac{2\Delta W}{U}\right) \quad \text{Ec. 9}$$

Donde el coeficiente numérico 2 en el numerador, está justificado por el hecho de que en una carga cíclica la energía total disipada es igual a dos veces la energía disipada solo en tensión.

- La *secante de rigidez* está dada mediante la expresión:

$$K_s = \frac{(F_{max} - F_{min})}{(\delta_{max} - \delta_{min})} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde F_{max} y F_{min} son las fuerzas resultantes del desplazamiento máximo en un ciclo (δ_{max} y δ_{min}). En la Figura 18 se ilustra de manera gráfica el concepto de la secante de rigidez.

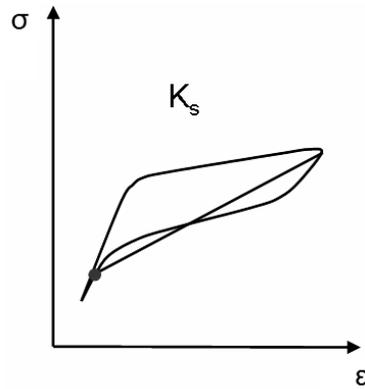


Figura 18. Secante de rigidez

- El **amortiguamiento viscoso equivalente**, expresa la efectividad del material para el amortiguamiento de vibraciones y está dado por:

$$\xi_{eq} = \frac{W_D}{(2\pi K_s \delta^2)} \quad \text{Ec. 11}$$

Donde W_D es la energía perdida por ciclo y δ es el desplazamiento máximo del ciclo en consideración [61].

Por otro lado, para fines prácticos de este trabajo de investigación, es necesario mencionar una propiedad relacionada con la capacidad en los materiales para disipar energía.

Factor de amortiguamiento: Es un factor fundamental para poder cuantificar la disipación de energía mecánica, el cual viene determinado por la histéresis generada en un ensayo de ciclos de carga-descarga. En la figura 19 se presentan las áreas consideradas para la determinación de los coeficientes de amortiguamiento y están definidas como área de ciclo ΔW , área envolvente W y área secante W_s [62].

$$\beta = \frac{\Delta W}{2\pi W} \quad \text{Ec. 12}$$

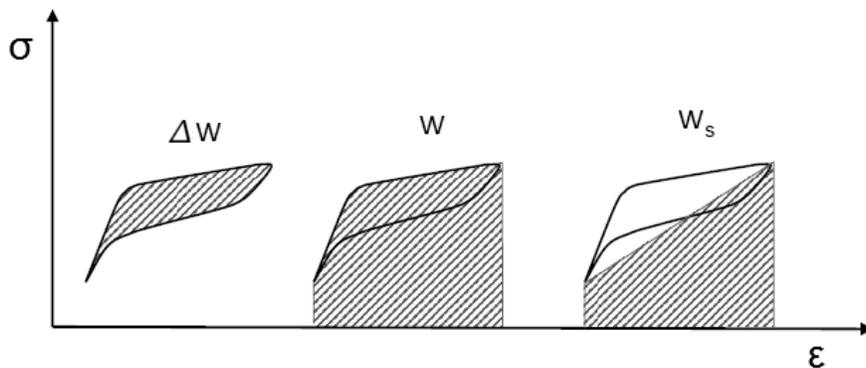


Figura 19. Áreas de interés en curvas de histéresis para amortiguamiento mecánico [62].

1.15.1 CAPACIDAD DE AMORTIGUAMIENTO.

La capacidad de amortiguamiento, la cual consiste en la disipación en forma de calor de energía mecánica, esta propiedad no es un comportamiento característico de las AMF. Sin embargo, las aleaciones con memoria de forma presentan una mayor capacidad de amortiguamiento que los materiales comunes. Lo anterior va ligado a la existencia de numerosas interfaces relacionadas a la transformación martensítica: aquellas que se encuentran entre austenita y martensita, otras entre las diferentes variantes de martensita (como se observa en la Figura 20) e incluso las fronteras entre maclas dentro de la martensita [63].

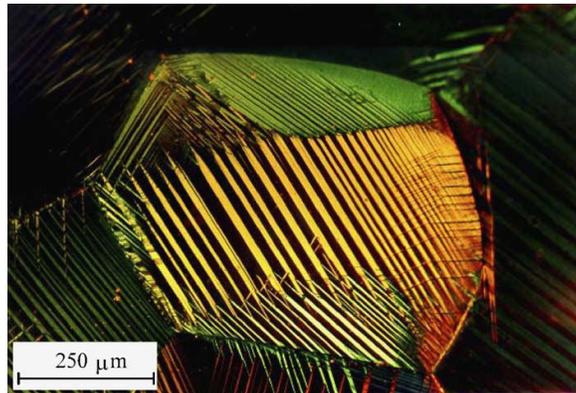


Figura 20. Formación de diferentes variantes martensíticas en un grano simple [63].

Esto conlleva a que, en lugar de que exista una transformación de carácter termoelástico, se presentan varios eventos irreversibles (aparición de defectos, movimientos de dislocaciones, etc.). La histéresis observada en el fenómeno de pseudoelasticidad es una de las manifestaciones de disipación de energía [64].

Durante un ciclo de transformación (o una reorientación única), el amortiguamiento de un material isotrópico está caracterizado por la relación de la energía disipada y la energía total desarrollada en el proceso. Esta relación depende tanto de la frecuencia de excitación así como de la amplitud y la temperatura. Para las AMF, esto también es dependiente de la diferencia entre las temperaturas de operación y las temperaturas de transformación. En general, son distinguidos tres regímenes de amortiguamiento en las aleaciones con memoria de forma:

1. Para un material inicialmente en fase austenítica, con temperaturas de operación mayores a la temperatura M_s y una débil excitación mecánica, la AMF permanecerá en la fase austenítica, por consiguiente la capacidad de amortiguamiento es pequeña.
2. Para temperaturas de operación por debajo de M_f , la capacidad de amortiguamiento se incrementa. Lo anterior está ligado al gran número de interfaces presentes en el material que existen en fase martensítica.
3. Para temperaturas de operación por encima de A_s y niveles de esfuerzo suficientemente grandes para inducir una transformación martensítica, la capacidad de amortiguamiento es máxima. Un proceso de creación y desplazamiento de interfaces austenita-martensita durante

los ciclos de carga son acompañados por un alto nivel de generación de defectos y una gran acoplamiento termomecánico.

1.15.2 HISTÉRESIS DE TRANSFORMACIÓN.

El comportamiento histéretico es una de las características peculiares de las transformaciones martensíticas, ya sean inducidas térmicamente o por esfuerzo. En diversos estudios encontrados en la literatura, se ha estudiado el origen de la resistencia por fricción oponiéndose al movimiento interfacial de las “agujas” de martensita; y desde un punto de vista práctico, el fenómeno de histéresis es un problema importante en la aplicación de las AMF. En general, la histéresis aparece cuando se pasa a través de un valor local, este puede ser máximo o mínimo, de cualquier parámetro de control como temperatura o esfuerzo, y una o más variables no sigue el camino original. Cuando todas las variables de estado, incluyendo el parámetro de control, regresan a sus valores originales, se genera una curva cerrada. El área dentro de la curva (ΔW) siempre es tomada como positiva y representa la energía perdida en el ciclo del proceso. Este comportamiento de histéresis siempre se relaciona con un proceso de disipación de energía [65].

CAPÍTULO II

2 MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 FABRICACIÓN DEL SISTEMA Cu-Al-Be

Para obtener el sistema Cu-Al-Be, primero se calculó de manera teórica la temperatura de inicio de transformación martensítica, eso se llevó a cabo mediante el uso de la ecuación empírica de Belkahlá, como ya se mencionó en el capítulo I, esta ecuación estima la temperatura Ms en base a las composiciones en peso de los elementos en el sistema.

La aleaciones maestras fueron fabricadas a partir de un aluminio de pureza 99.9%, cobre de pureza 99.5% y una liga Cu-Be al 4%. Las aleaciones que fueron aleadas con Ni y Nb se realizaron agregando 0.6% y 0.4% en peso de estos elementos respectivamente. Las composiciones estimadas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición teórica de los sistemas Martensita y Austenita

Aleación en fase Martensítica (FM)			
Material	Peso en gramos	Porcentaje Final	Ms Teórica (°C) -50.41
Cobre (Cu)	765.5	76.55	
Aluminio (Al)	117	11.7	
Berilio (Be)	4.7	0.47	
Cobre-Berilio	117.50	11.75	

Aleación en fase Austenítica (FA)			
Material	Peso en gramos	Porcentaje Final	Ms Teórica (°C) -78.79
Cobre (Cu)	741.5	74.15	
Aluminio (Al)	113.5	11.35	
Berilio (Be)	5.8	0.58	
Cobre-Berilio	145	14.5	

2.2 FUNDICIÓN.

La fundición de los elementos se llevó a cabo con una atmósfera controlada de argón de alta pureza en un horno de inducción Leybold Heraeus (Figura 21) usando una fuente de radio frecuencia de 40 kVA. Se realizaron varios pasos de purga para eliminar en su totalidad el oxígeno presente.



Figura 21 Horno de Inducción con fuente de radio-frecuencia



Figura 22. Lingotera

Las fundiciones fueron coladas y solidificadas en una lingotera rectangular como se muestra en la Figura 22.

2.2.1 FUNDICIÓN DE ALEACIONES DOPADAS.

Después del proceso de fundición de las aleaciones madre (FM, FA), se cortaron ambos lingotes por mitad (Figura 23a), de los cuales, se tomó una parte de cada muestra para fabricar los sistemas dopados con 0.6Ni y 0.4Nb por ciento en peso. Para ello, de cada mitad seleccionada, se cortaron fragmentos (Figura 23b) para hacer botones mediante fundición por horno de arco eléctrico (Figura 23c), esto con la finalidad de asegurarse que los elementos microaleantes se integren homogéneamente en el sistema. Una vez obtenidos los botones (Figura 23d), fueron nuevamente aleados, por fundición en horno de inducción con la porción restante del lingote del cual se habían cortado los fragmentos, obteniendo así, dos nuevos sistemas ahora microaleados: FM-Mic y FA-Mic.

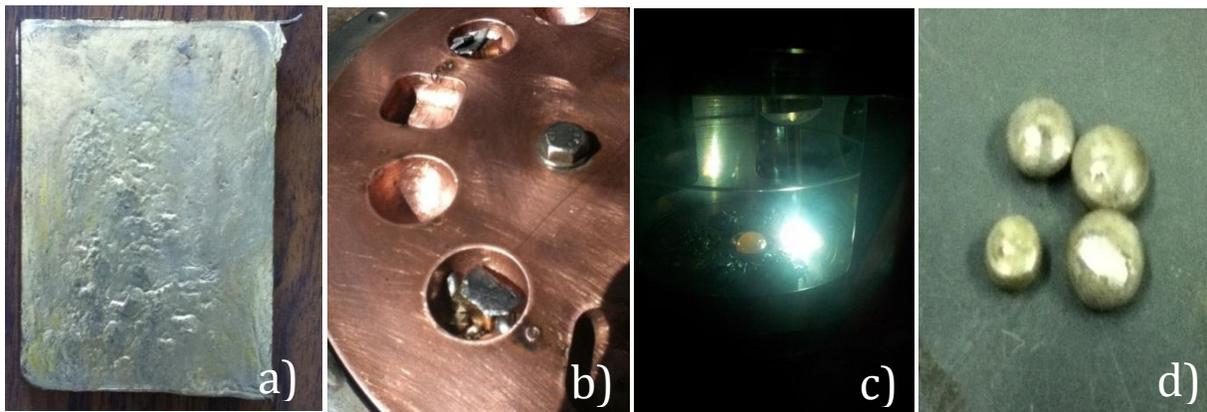


Figura 23. Proceso de fabricación de los sistemas microaleados.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

Una vez obtenidas las fundiciones de los sistemas, se realiza un tratamiento térmico de betatizado (Figura 23), dicho tratamiento permite que el material presente los efectos de memoria de forma asociados a las AMF [66]. El tratamiento de betatizado consiste en calentar la muestra hasta 750 °C durante 20 min (temperatura a la cual, según el diagrama de equilibrio, la austenita es estable) y posterior a esto se llevó a cabo un proceso de templado escalonado en agua hirviendo (aproximadamente 100 °C) por 15 min y después se dejó enfriar la muestra al aire libre hasta alcanzar la temperatura ambiente. El tratamiento se realizó en un horno THERMOLYNE modelo 1500

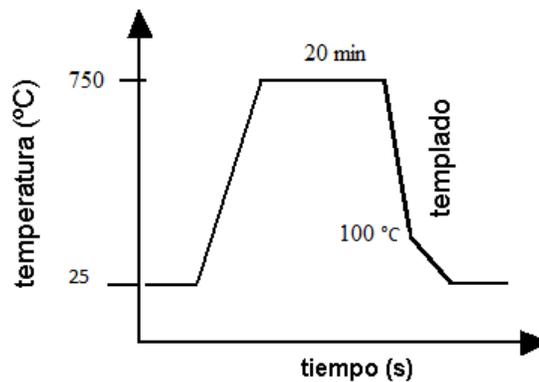


Figura 24. Tratamiento térmico de Betatizado.

Este tratamiento permite tener una temperatura de transformación estable y una estructura ordenada; para llevarlo a cabo se utilizó un horno tipo mufla de resistencias eléctricas y la temperatura de temple fue de 95 °C, que es la temperatura a la que el agua hierve en la ciudad de México.

2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA: Medición de las Temperaturas de Transformación por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para este trabajo de tesis, se caracterizó térmicamente la aleación mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés), la cual es una técnica utilizada, entre otras cosas, para determinar las transiciones de fase en materiales, esto con la finalidad de determinar las transformaciones cristalinas durante el calentamiento. La técnica de DSC consta de un equipo sensible al flujo de calor en una muestra patrón y una muestra a analizar, el cual mide la energía necesaria para establecer una temperatura de referencia entre ambas muestras, como los dos especímenes están al mismo régimen de temperaturas en un entorno de calentamiento o enfriamiento a una velocidad controlada [67]. La temperatura de ambas muestras es incrementada a un ritmo constante. El DSC es realizado a presión constante, el flujo de calor es equivalente a los cambios de entalpia:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt}$$

Metodología Experimental

En donde dQ/dt es el flujo de calor, C_p es la capacidad calorífica de la muestra, y dT/dt es la tasa de calentamiento, t es el tiempo, T la temperatura absoluta, y $f(t, T)$ es una función del tiempo y la temperatura que gobierna la respuesta cinética de alguna transición física o química. En un proceso endotérmico, como en la mayoría de las fases de transición, el calor es absorbido, y debido a esto, el flujo de calor en la muestra analizar, es mayor que en la muestra referencia, por lo tanto $\Delta dH/dt$ es positivo. En un proceso exotérmico; como la cristalización, reacciones de oxidación y algunas reacciones de descomposición, es todo lo contrario y $\Delta dH/dt$ es negativo [68]. Un diagrama esquemático de un sistema DSC es presentado a continuación en la Figura 25. Un flujo de gas nitrógeno es mantenido sobre las muestras para crear una atmósfera reproducible y seca. La atmósfera de nitrógeno también elimina la oxidación del aire en las muestras a altas temperaturas.

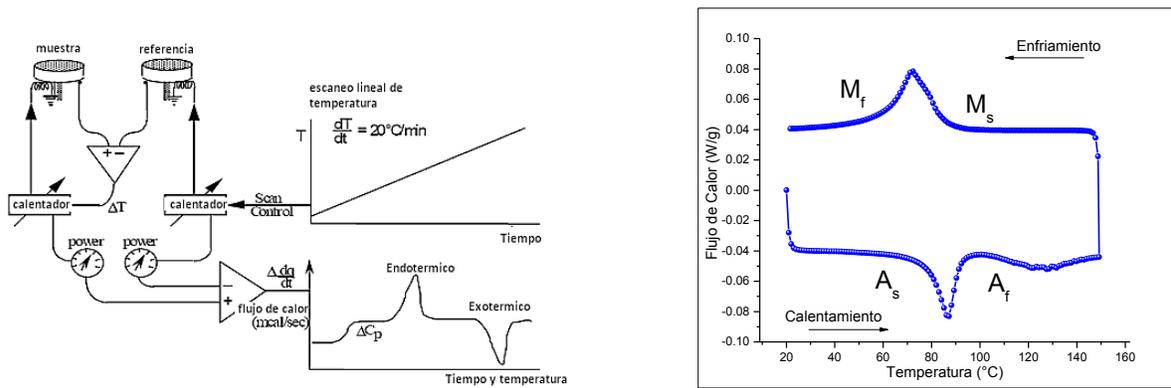


Figura 25. Esquema de funcionamiento de un DSC y localización de las temperaturas críticas de transformación en un DSC

2.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL: Microscopía y Difracción de Rayos X

2.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Con el microscopio óptico se utiliza la luz para estudiar la microestructura; posee lentes ópticos y sistemas de iluminación, que son los principales elementos. Las distintas regiones de la microestructura originan las diferencias en la reflexión de la luz y estas diferencias producen el contraste en la imagen. Los detalles importantes de la microestructura son revelados después de preparar cuidadosamente las superficies. La superficie a observar debe desbastarse y pulirse hasta que quede como un espejo. Esta condición se consigue utilizando lijas de diferente tamaño de abrasivo, y el empleo de Al_2O_3 de distinto tamaño (1-0.3 μm) utilizando paños. Se revela la microestructura tratando la superficie con un reactivo químico apropiado en un procedimiento denominado "ataque", el cual se realizó utilizando una solución: 95 ml de etanol + 2 g de FeCl_3 + 2ml de HCl como agente de ataque para las aleaciones utilizadas en este trabajo de tesis. Las muestras se analizaron a través de un microscopio óptico Olympus modelo Vanox AHMT3

2.4.1.1 Medición del tamaño de grano

Una vez que fue llevado a cabo el proceso de metalografía y fue revelada la microestructura, se procedió a medir el tamaño de grano con la ayuda de las micrografías obtenidas y el software *Carnoy*. Para ello fue necesario conocer el aumento al que fue tomada y la resolución óptica de la misma, ya con estos

datos, se tiene una fotografía de una rejilla de cobre que fue tomada a la misma resolución de la micrografía y conociendo la distancia entre rejillas ($64 \mu\text{m}$) se trazó, en Photoshop, una línea sobre la rejilla con la finalidad de conocer al equivalencia de $64 \mu\text{m}$ en pixeles. Una vez obtenida la relación se ajustó en el programa Carnoy la relación de tamaño con la herramienta “add measurement to list” y se procedió a medir el tamaño de grano sobre cada micrografía.

2.4.2 DIFRACCION DE RAYOS X (DR-X)

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización que permite identificar en un sólido las fases cristalinas que lo conforman mediante un patrón de “picos”, que representan las familias de planos particulares de una fase. Esta técnica se basa en la ley de Bragg para conocer la distancia interplanar correspondiente a la posición del pico. De acuerdo con Bragg, la difracción de Rayos-X puede ser vista como un proceso similar a la reflexión de planos de átomos en un cristal. Los cristales son iluminados en un ángulo θ y los Rayos -X son desviados con un ángulo también igual a θ , Figura 26.

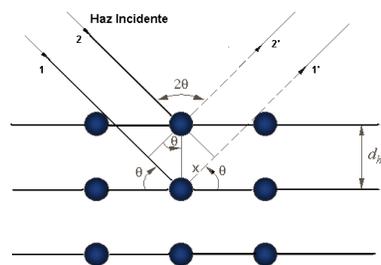


Figura 26 Reflexión de planos cristalinos con espaciamiento d_{hkl}

Donde 2θ representa la desviación del haz, la diferencia de la trayectoria se define como: $2d_{hkl} \text{ Sen } \theta$

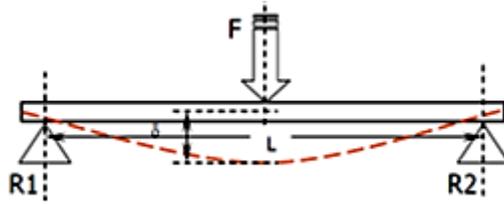
Y como condición para que ocurra interferencia constructiva está dada por la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ Sen}\theta$$

Las muestras para rayos X no requieren de una forma especial, se tiene que asegurar que la superficie en la cual incide el haz esté completamente plana. Para ello las muestras de cada sistema fueron desbastadas con lija y sometidas a un proceso de betatizado. Todas las muestras de fundición fueron analizadas utilizando un difractómetro de rayos X Bruker AXS modelo D8 Advance con radiación $K\alpha$ de Cu a 30 kV y 30 mA con un barrido de 15 a 120° .

2.5 PRUEBAS MECÁNICAS

2.5.1 FLEXIÓN DE UNA VIGA SIMPLEMENTE APOYADA.



La ecuación diferencial de la elástica para una viga sometida a flexión, en general, se expresa de la siguiente manera [69]:

$$EI \frac{d^2y}{dx^2} = \pm M(x) \quad \text{Ec. 13}$$

Donde, EI es la rigidez a la flexión, y es la deflexión, x es la variable independiente y $M(x)$ es el momento flector, el cual depende de la variable x . El signo se elige de acuerdo a la curvatura que presenta la viga en su configuración de equilibrio. Resolviendo la ecuación diferencial de segundo orden, de acuerdo a las condiciones de frontera como se muestra a continuación, se obtiene la deflexión δ max:

$$EI \frac{d^2y}{dx^2} = \pm M(x) \quad \text{Ec. 14}$$

Se establece el equilibrio externo.

$$R_1 = R_2 = \frac{F}{2} \quad \text{Ec. 15}$$

Se determina la ecuación general del momento flector sobre la viga.

$$M_x = \frac{F}{2}x \quad \text{Ec. 16}$$

Sustituyendo Ec. (16) en Ec. (14) se tiene que:

$$EI \frac{d^2y}{dx^2} = \frac{F}{2}x \quad \text{Ec. 17}$$

Lo que da una ecuación diferencial de segundo orden que, para resolverla se integra dos veces la ecuación y se tiene:

$$EI \frac{dy}{dx} = \frac{Fx^2}{4} + C_1 \quad \text{Ec. 17}$$

$$EI \cdot y = \frac{Fx^3}{12} + C_1x + C_2 \quad \text{Ec. 18}$$

Condiciones de frontera:

-Por simetría $\frac{dy}{dx} = 0$ en $x = \frac{L}{2}$
 - $y = 0$ en $x = 0$

Sustituyendo $\frac{dy}{dx} = 0$ en Ec.17

$$0 = \frac{F}{4}x + C_1 ; \text{ Pero } x = \frac{L}{2}$$

$$0 = \frac{F}{4} \left(\frac{L}{2} \right)^2 + C_1$$

Metodología Experimental

$$0 = \frac{F L^2}{4} + C_1$$

$$C_1 = -\frac{FL^2}{16}$$

Sustituyendo $y = 0$; $x = 0$ en Ec. 18

$$0 = \frac{F(0)^3}{12} + C_1(0) + C_2$$

$$C_2 = 0$$

Por lo que al sustituir los valores de las constantes de integración, C_1 y C_2 , la ecuación general de la flecha

$$EI \cdot y = \frac{Fx^3}{12} - \frac{FL^2x}{16}$$

Y al sustituir $x = \frac{L}{2}$ se tiene el valor de la flecha máxima:

$$\delta_{max} = \frac{FL^3}{48EI} \quad \text{Ec. 19}$$

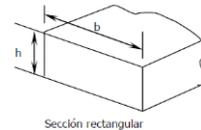
Dónde:

E = Módulo de elasticidad

L = Distancia entre apoyos

I = Momento de inercia de sección

δ = Deflexión (pandeo de la viga)



Momento de inercia respecto al centroide: $I = \frac{bh^3}{12}$

El módulo de elasticidad E, se puede obtener de la ecuación anterior, esto es:

$$E = \frac{FL^3}{48I\delta_{max}} \quad \text{Ec. 20}$$

Conforme se aplica la carga sobre la probeta, esta experimenta una deformación que se manifiesta como pandeo, el eje neutro de la viga se desplaza una distancia conocida como deflexión. Deben registrarse tanto las cargas aplicadas como los cambios en la deflexión debidos a esas cargas. Una vez hecho esto, es posible calcular los momentos flexionantes y los esfuerzos utilizando la fórmula []:

$$\sigma = \frac{Mc}{I}$$

Donde c es la distancia del eje neutro a la superficie de la probeta, y sustituyendo las ecuaciones correspondientes al momento flector (M) y el momento de inercia (I) se tiene que:

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad \text{Ec. 21}$$

Metodología Experimental

Las deflexiones se registran con la ayuda del LVDT, el cual permite asegurar una señal eléctrica proporcional a la deflexión experimentada durante los ciclos en cada prueba. Durante el ensayo se recolectaron datos de fuerza en Newtons y deflexión en milímetros (δ). Con estos valores se calculó el esfuerzo y el desplazamiento mediante las ecuaciones mostradas anteriormente.

Las pruebas mecánicas fueron llevadas a cabo mediante una configuración de una viga simplemente apoyada, para ello fue necesario hacer el diseño de unas mordazas de acero inoxidable (véase Figura 27). Estas mordazas fueron diseñadas para acoplarse a una máquina universal MTS Minibionix 828; y permitieran sujetar las probetas, las cuales tienen las siguientes especificaciones: 45mm x 4.5mm x 2.5mm (Figura 28), asegurando someter a las probetas a un ensayo de flexión en 3 puntos. Los detalles del diseño de dichas mordazas son presentados en el anexo I. Las probetas serán instrumentadas con galgas extensométricas de la marca MM modelo EA-09-062AQ-350 con un factor de ajuste de 2.075, donde: EA= es la configuración de la manufactura de la galga, en este caso una lámina resistente y flexible sobre una polimida de respaldo, 09= coeficiente de expansión térmica el material a analizar. 062AQ= Modelo de la galga. 350= resistencia eléctrica [Ω]. El objetivo de utilizar extensometría eléctrica recae en que los equipos utilizados no son ajenos a sufrir fallas, por lo que se optó por este método con la finalidad de equiparar resultados tanto de extensometría eléctrica como los resultados obtenidos con el equipo de pruebas mecánicas. *Para más información vea anexo II*

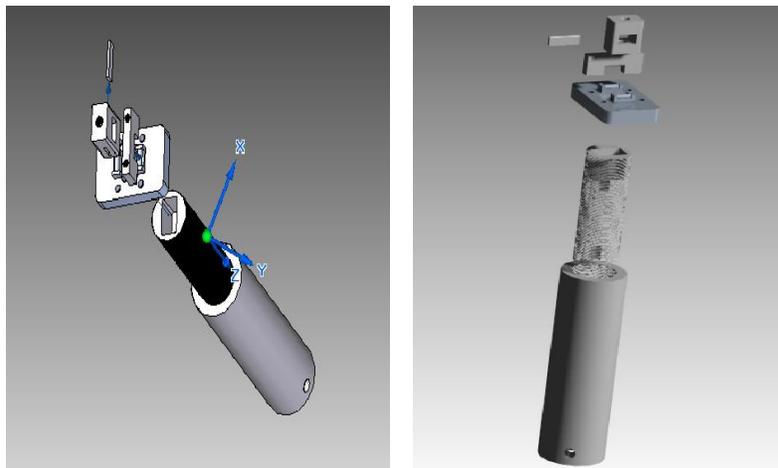


Figura 27. Mordazas para pruebas de flexión



Figura 28. Muestras para pruebas mecánicas.

Metodología Experimental

Uno de los objetivos de este trabajo de tesis es, entre otros, el poder analizar el comportamiento mecánico tanto de las aleaciones base como de las aleadas y evaluarlo en función de un refinamiento de grano obtenido y de cómo éste afecta propiedades tales como son: secante de rigidez, la energía perdida por unidad de peso y el amortiguamiento mecánico.

Por lo anterior, la adquisición de datos se realizó mediante la colocación de galgas extensométricas en las probetas, siguiendo el procedimiento citado a continuación:

1. Limpiar con desengrasante, CSM-Degreaser o GC-6 Alcohol Isopropil, el área de la muestra donde será colocada la galga.
2. Es necesaria una abrasión con carburo de silicio (220 o 320) para eliminar, en la superficie de la muestra, cualquier residuo u óxido. Al final de abrasión se realiza, con un lápiz, marcas de alineación sobre el espécimen. Aplicar repetidamente Acondicionador M-Prep A y frote con algodón hasta quede limpio, las marcas ya no se decoloran.
3. Posteriormente una generosa cantidad de M-Prep Neutralizer 5A fue utilizada y se frotó la muestra con una gasa para secar cuidadosamente la superficie teniendo cuidado de no limpiar ida y vuelta, ya que puede permitir contaminantes que se vuelvan a depositar.
4. Con unas pinzas se retira la galga del sobre transparente, y se coloca sobre una placa de vidrio limpia. Ponga poco de cinta de instalación Micro-Measurements PCT-2M sobre la galga teniendo cuidado de que la galga quede al centro en la cinta. Levante con cuidado la cinta con un ángulo pequeño (Aproximadamente 45 grados de la superficie de la muestra).
5. Coloque el conjunto de galga / cinta sobre la muestra alineándola con las marcas hechas previamente.
6. Levante un extremo de la cinta hasta que la galga quede descubierta y aplique catalizador M-Bond 200 ahora se puede aplicar a la superficie de unión de la galga y la muestra. Levante la tapa del cepillo de la botella de catalizador y limpie el cepillo aproximadamente 10 golpes contra el interior del cuello de la botella de exprimir la mayor parte del catalizador.
7. Levante el extremo, y, sosteniendo en la misma posición, aplique una o dos gotas de adhesivo M-Bond 200 entre la unión de la cinta y la superficie de la muestra.
8. No es necesario retirar la cinta inmediatamente después de la instalación de la galga. La cinta ofrecerá protección mecánica para la misma. Para quitar la cinta, tirar de ella directamente, lentamente y de manera constante fuera de la superficie. Esta técnica se evita la posible elevación de la galga u otros daños en la instalación.

Los datos generados fueron capturados mediante un sistema de adquisición P3 Strain indicator and recorder de la marca MM utilizando una configuración de tipo $\frac{1}{4}$ de puente de Wheatstone. Las probetas, una vez empotradas en las mordazas, fueron sometidas a una carga dinámica uniaxial de tipo senoidal. El protocolo de trabajo para las pruebas mecánicas se presenta en la Tabla 5, en donde los intervalos de frecuencias se establecieron entre 0.2 y 1 Hz para los cuatro sistemas con 10 ciclos por

Metodología Experimental

configuración, debido a que en investigaciones recientes se han utilizado frecuencias que van desde 0.001 Hz hasta 5 Hz [12, 14, 18, 58].

Tabla 5 Protocolo para pruebas mecánicas.

Muestra	Amplitud [mm]	Frecuencia [Hz]
FM		
FM-Mic	0.1, 0.2, 0.25, 0.35, 0.4,	0.2,1
FA	0.5	
FA-Mic		

CAPÍTULO III

3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.

3.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

3.1.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Para realizar una caracterización microestructural en la aleación CuAlBe, previamente las muestras de cada sistema fueron sometidas a un proceso metalográfico para poder determinar el tipo de microestructura y fases presentes en ellas. La muestra FM (Figura 29) presentó una distribución homogénea en el tamaño de los granos y aunado a esto, una morfología de granos equiaxiados en fase martensítica con un tamaño aproximado de $328 \mu\text{m}$ determinado mediante software Carnoy.

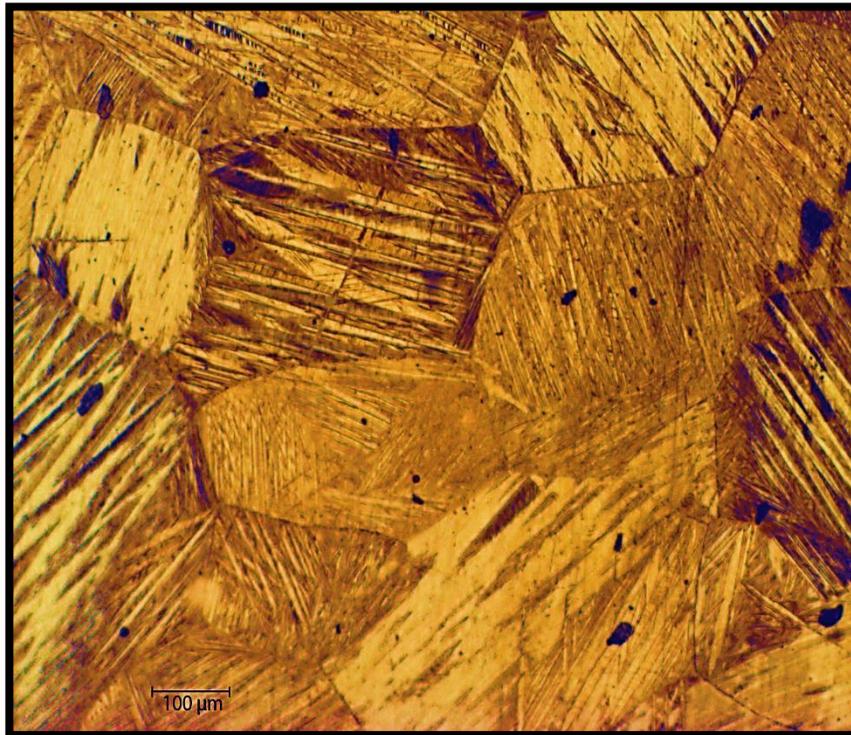


Figura 29. Muestra de Martensita base (FM) sin elementos microaleantes (5x)

Por otro lado, en la Figura 30 se observa la morfología de la muestra en fase austenítica, en la cual, se nota una distribución homogénea de tamaño de grano equiaxiado siendo mayor el tamaño de grano, comparado con el sistema FM, con un orden alrededor de milímetros.



Figura 30. Muestra en Austenita Base sin elementos microaleantes. (5x)

EFFECTOS DEL Ni Y Nb EN EL SISTEMA CuAlBe

Los efectos de los elementos microaleantes en el sistema CuAlBe pueden observarse en las Figuras 31a y 31b, donde cada una corresponde al sistema Cu-Al-Be-0.6% Ni-0.4% Nb en fases Martensita y Austenita respectivamente. En ambas micrografías se presenta una notable disminución en el tamaño de grano en comparación a las muestras puras, que va de 10-100 μm, esta refinación en el tamaño de grano se cree que sea debido a la adición de los elementos dopantes. Sin embargo, por la limitante de la técnica de

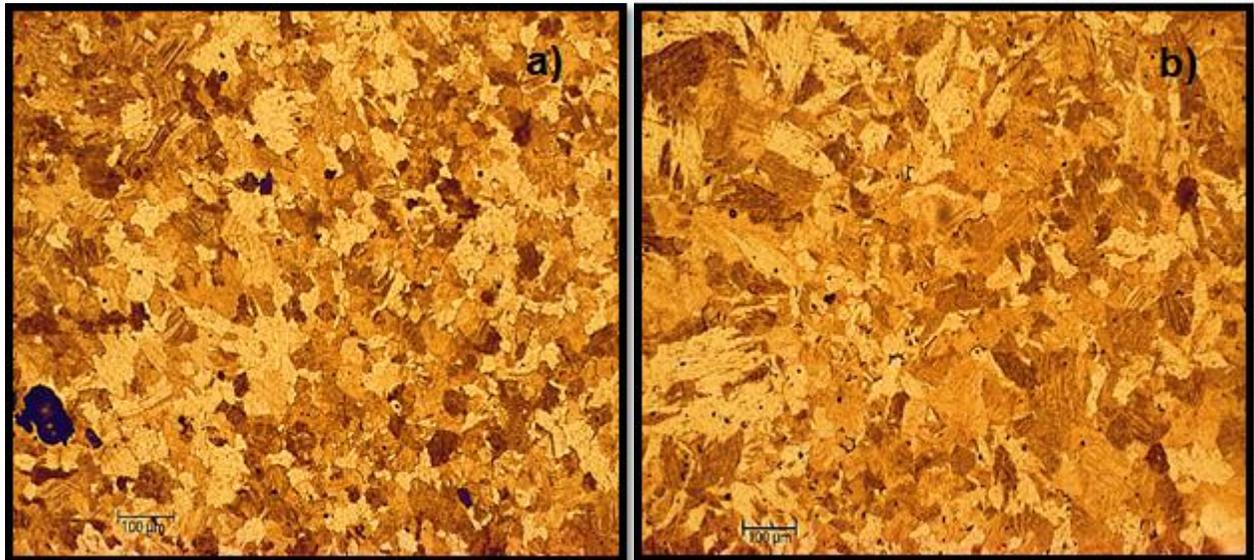


Figura 31. Efectos de Ni, Nb en muestra en martensita (a). Efectos de Ni, Nb en muestra en Austenita (b) (5x)

Resultados y Análisis

microscopía utilizada no fue posible observar el mecanismo causante del refinamiento de grano presentado. Para ello, fue conveniente buscar alternativas que nos permitiera un análisis más detallado de este mecanismo.

3.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En la Figura 32 se observa con mayor detalle la formación y distribución de la fase martensítica dentro de la estructura granular, en donde también, se logran ver los precipitados que se forman en el sistema por la adición de los elementos microaleantes, los cuales no presentan una distribución homogénea dentro de la matriz (Figura 32 a), es decir, tienden a ser segregados hacia las fronteras de grano. Dichos precipitados, presentan una morfología romboédrica con un tamaño aproximado que se encuentra entre 1 y 2 μm aproximadamente. Mediante EDS se obtuvo un análisis porcentual de elementos (Tabla 6) con el cual se determinó que los precipitados son ricos en Nb y Si, y debido a los porcentajes obtenidos, se observa una relación 2:1 en el caso del Si, por lo que al compararlo con lo reportado en la literatura [72-74], es posible que los precipitados tengan una estequiometría NbSi_2 y Al_2Nb . No obstante en los difractogramas de difracción de rayos X, no fue posible notar la presencia de los precipitados debido a que la concentración de los elementos microaleantes se encuentran por debajo de la capacidad de detección de dicha técnica.

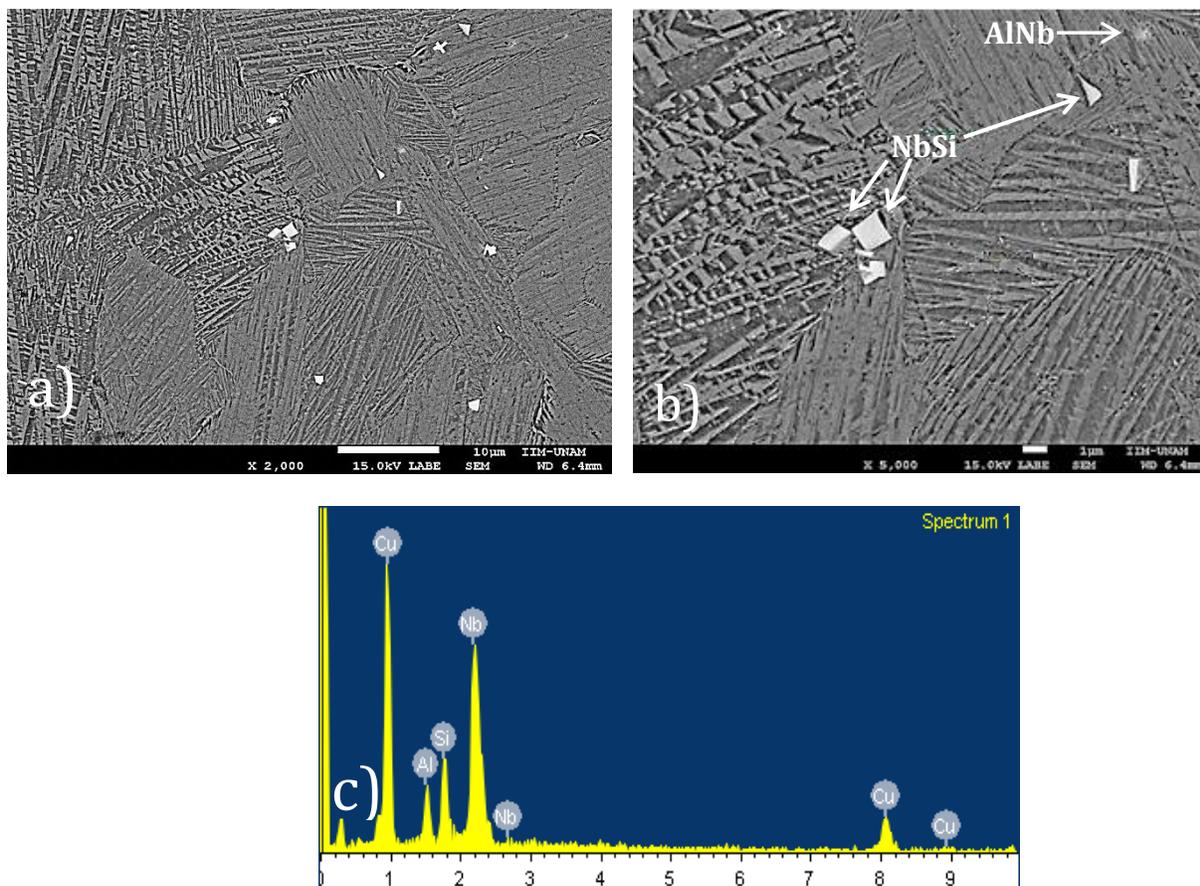


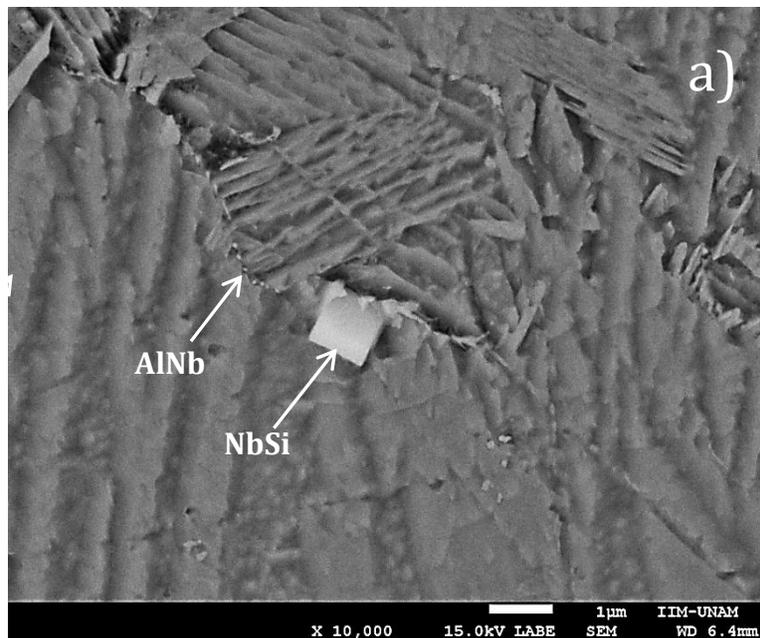
Figura 32. Microestructura del sistema CuAlBe-0.6% Ni, 0.4%Nb (a ,b) y EDS (c)

Resultados y Análisis

Tabla 6. Análisis porcentual de elementos mediante EDS

Elemento	% at.	% Wt.
Al K	1.6	3.99
Si K	9.32	22.33
Cu L	27.36	28.97
Nb L	61.72	44.7

Así mismo, en la Figura 33 a) se observan los precipitados ricos en AlNb, los cuales se encuentran principalmente entre los granos, es decir, presentan una tendencia a ser segregados hacia las fronteras de grano (Figura 33b). Esta condición, es favorable para que se presente el refinamiento de grano obtenido, ya que los precipitados pueden servir como una barrera que impide el crecimiento de grano e incluso podrían ser propicios a generar zonas de nucleación para que se generen nuevos y más granos. Por lo que la microestructura presenta una notable reducción en el tamaño de grano como se mostró anteriormente en los resultados de microscopía óptica.



Resultados y Análisis

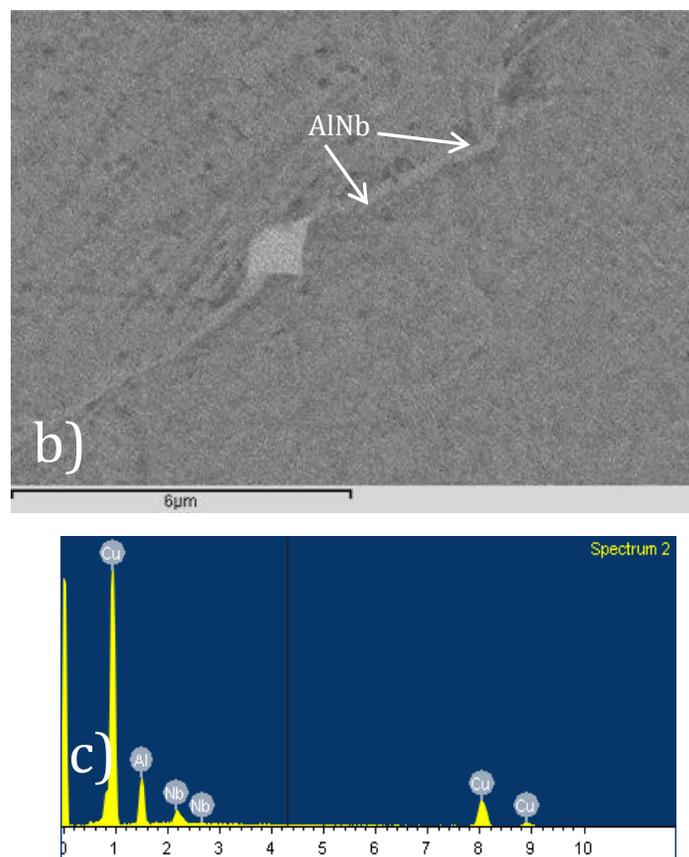


Figura 33. Distribución de los precipitados de AlNb en el sistema CuAlBe (a), precipitados AlNb en fronteras de grano (b), Espectro EDS de los precipitados (c)

3.1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los resultados que se obtuvieron mediante difracción de rayos X, permitieron identificar las posiciones de las reflexiones asociadas con todas las posibles fases que se encontraron en el sistema. En primera instancia se presenta el difractograma que correspondiente a la muestra en fase martensítica como se observa en la Figura 34 donde se identificaron las fases: β de estructura cristalina BCC, α de estructura cristalina FCC y γ_2 con una estructura cristalina Cu_9Al_4 . Además, fue posible identificar reflexiones correspondientes a la fase martensita (m) de estructura cristalina ortorrómbica. Las reflexiones asociadas a la fase β , son compatibles con las estructuras ordenadas de tipo A2 ($Im3m$), B2 ($Pm3m$) y $DO3$ o $L2_1$, ($Fm3m$). Todas estas estructuras pueden ser descritas por una celda compuesta por 8 celdas unitarias BCC. Por otro lado, existen reportes en la literatura de que a este tipo de sistemas prevalece un ordenamiento de tipo DO_3 [68] la cual es una estructura típica de las aleaciones con memoria de forma base Cu. En este tipo de ordenamiento se tiene que los átomos de Cu y Be son distribuidos uniformemente en las sub redes de α y β y los átomos remanentes de Be y Al son distribuidos en la estructura que forma la fase γ [70].

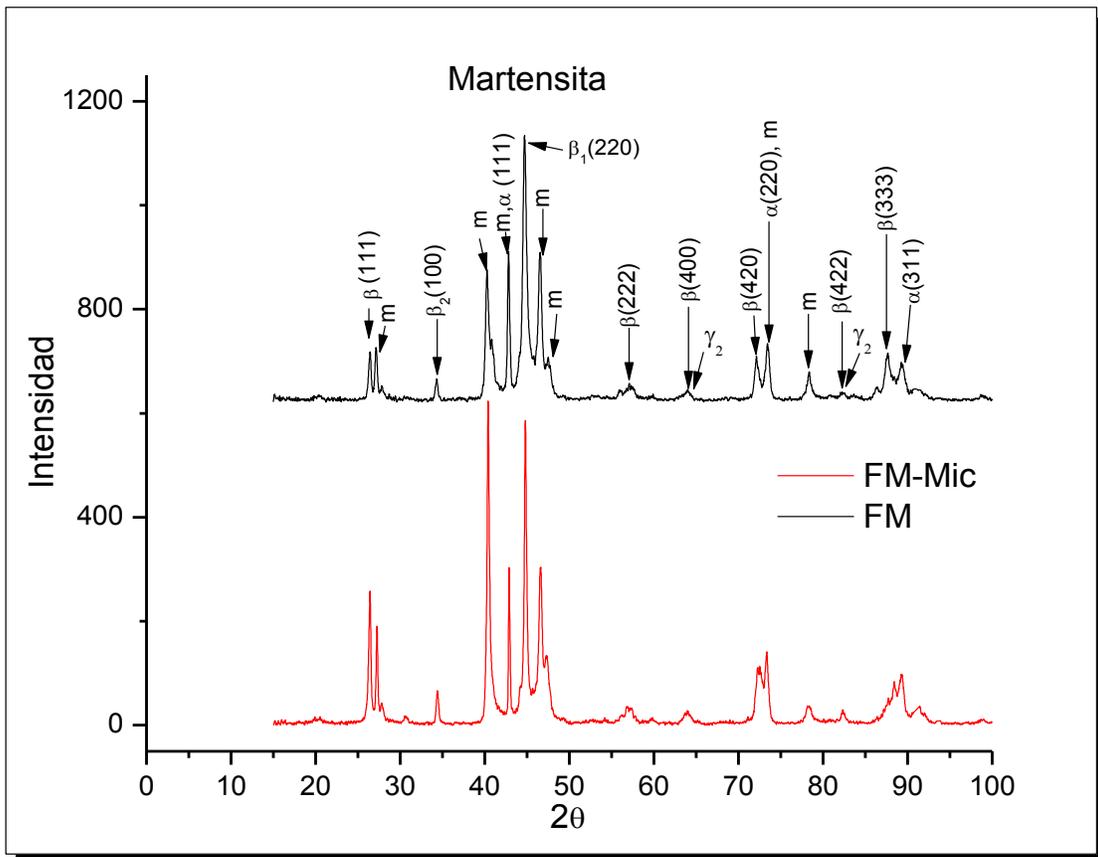


Figura 34. Difractograma del sistema en martensita

Resultados y Análisis

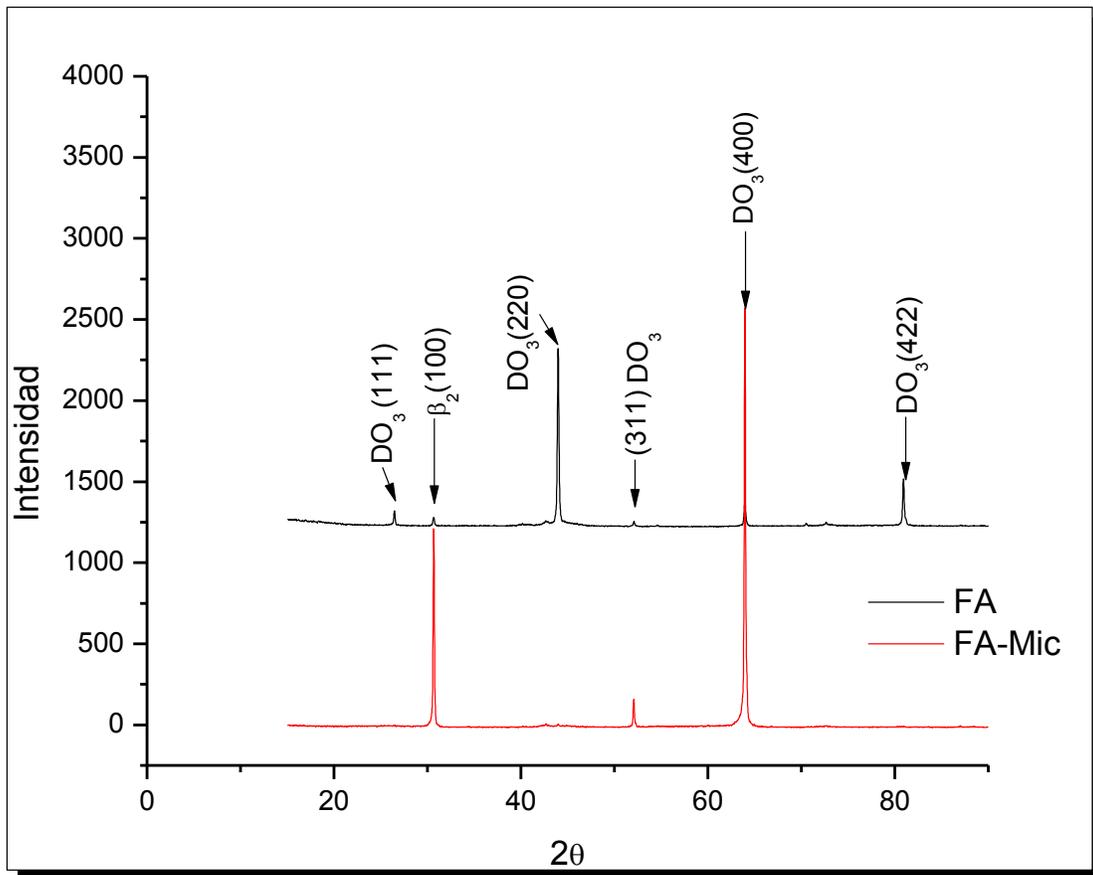


Figura 35. Difractograma de la muestra en austenita

La Figura 35 corresponde a las muestras en fase austenítica, la diferencia más notable entre ambos sistemas se encuentra en la reflexión que corresponde a la que se identificó como fase DO_3 (β_1) [71], ubicada en el plano (400). Esta muestra una variación en la intensidad al comparar las muestras FA y FA-Mic, siendo en ésta última de mayor intensidad que en el sistema base, lo cual indica un efecto en el material en consecuencia del refinamiento de grano. Cabe mencionar que no se logró identificar fase alguna de precipitados de los elementos microaleantes, esto debido a que el porcentaje en peso de los precipitados se encuentra fuera del alcance de detección por medio de la técnica de difracción de rayos X.

3.2 CARACTERIZACION TÉRMICA

3.2.1 TEMPERATURAS DE TRASFORMACIÓN.

Para obtener las temperaturas de transformación se llevó a cabo un estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que inició a temperatura ambiente y se elevó hasta 150 °C, posteriormente, dejando enfriar nuevamente hasta temperatura ambiente para los sistemas en fase martensítica. Y de -70 °C a T_{amb} y enfriando nuevamente a -70 °C para las muestras en fase austenítica, ambas, con un barrido de temperaturas de 10 °C/min. Aunado a esto, se empleó un método de integración del área bajo la curva con una convención al 10% para determinar las temperaturas de transformación. A continuación se muestran los valores obtenidos de manera experimental de las temperaturas de transformación.

Tabla 7. Temperaturas de transformación de los diferentes sistemas.

	FM	FM-Mic	FA	FA-Mic
Ms	80.33	82.20	-54.69*	-36.51
Mf	56.52	58.74	-64.94*	-56.39
As	75.47	88.69	-56.07	-33.52
Af	89.81	104.65	-45.06	-13.86

*NOTA: La resolución del equipo está limitada a -60 °C, por lo que las temperaturas que se presentan son una aproximación a las temperaturas a las cuales es posible la transformación.

3.2.1.1 SISTEMAS EN FASE MARTENSÍTICA

La Figura 36 muestra los termogramas de la muestras FM (Negro) y FM-Mic (Rojo) en donde se pueden apreciar picos endotérmicos y exotérmicos durante el proceso de calentamiento y enfriamiento respectivamente, los cuales indican la disolución y formación de una fase, en este caso corresponde a la transición de fases martensita-austenita y viceversa.

Resultados y Análisis

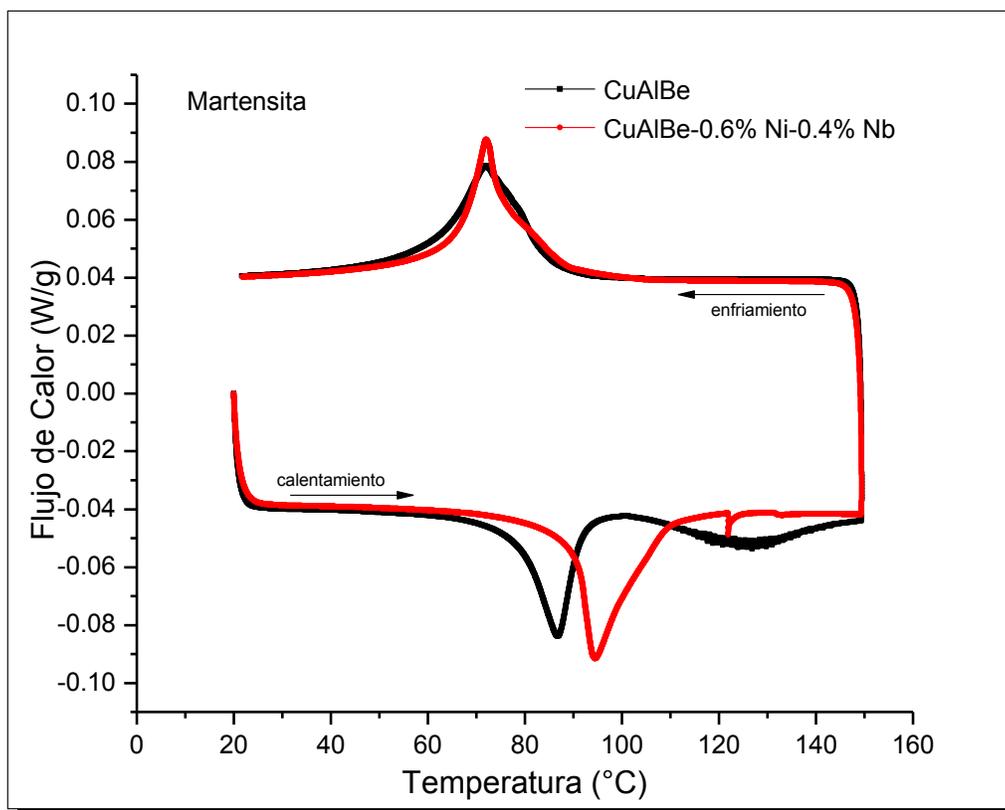


Figura 36. DSC Martensita base (FM) vs Martensita con microaleantes (FM-Mic)

Al comparar ambos sistemas, en la línea que corresponde a proceso de calentamiento dentro del ciclo térmico, se observa un desfase en los valores de las temperaturas de transformación para la muestra FM-Mic, es decir, el pico endotérmico de la muestra FM-Mic está desfasado con respecto al de la muestra FM, lo cual es coherente con lo reportado en la literatura por V. Albuquerque *et. al.*, donde reportan resultados de DSC en un sistema como el utilizado en este trabajo de tesis, donde también es visible un desfase de las temperaturas de transformación en el sistema microaleado. Así mismo se puede ver una tendencia a aumentar las entalpías de formación, esto por la acción de los elementos con microaleantes

En la Figura que se mostró anteriormente (Figura 36), además de observar los cambios en las entalpías de transformación, en el intervalo de temperaturas de 100 °C a 150°C, fue posible observar una variación en el flujo de calor para ambas muestras, esto podría corresponder a una transformación secundaria (ver Figura 37) en el sistema debido a los aleantes agregados, lo cual da pauta a estudios relacionados con transformaciones de fase en el sistema CuAlBeNiNb, ya que no hay información reportada de este fenómeno en la literatura, por lo que resulta de gran interés [72].

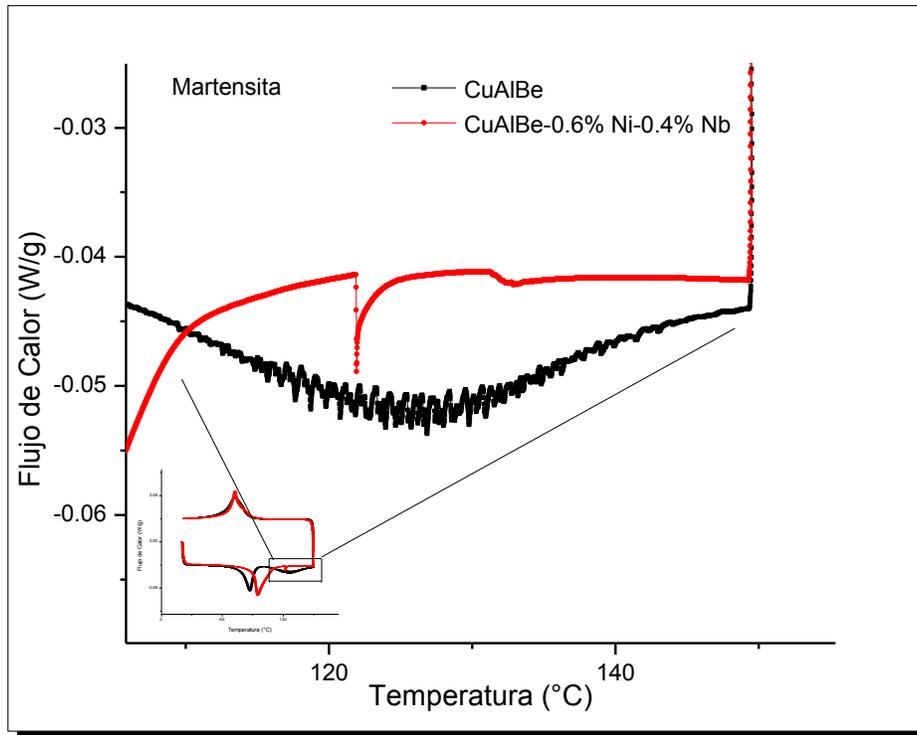


Figura 37. Variaciones en el flujo de calor debido a transformaciones secundarias.

3.2.1.2 SISTEMAS EN FASE AUSTENÍTICA

Por otro lado, en la Figura 38 se muestran los termogramas de los sistemas en fase austenítica donde también se ven afectadas las entalpías de formación, en las cuales se presentó un aumento en ellas para la muestra microaleada y existe un desfase más notable de las temperaturas de transformación, haciendo que el intervalo de temperaturas sea mayor en el sistema con microaleantes al comparar ambos sistemas.

Resultados y Análisis

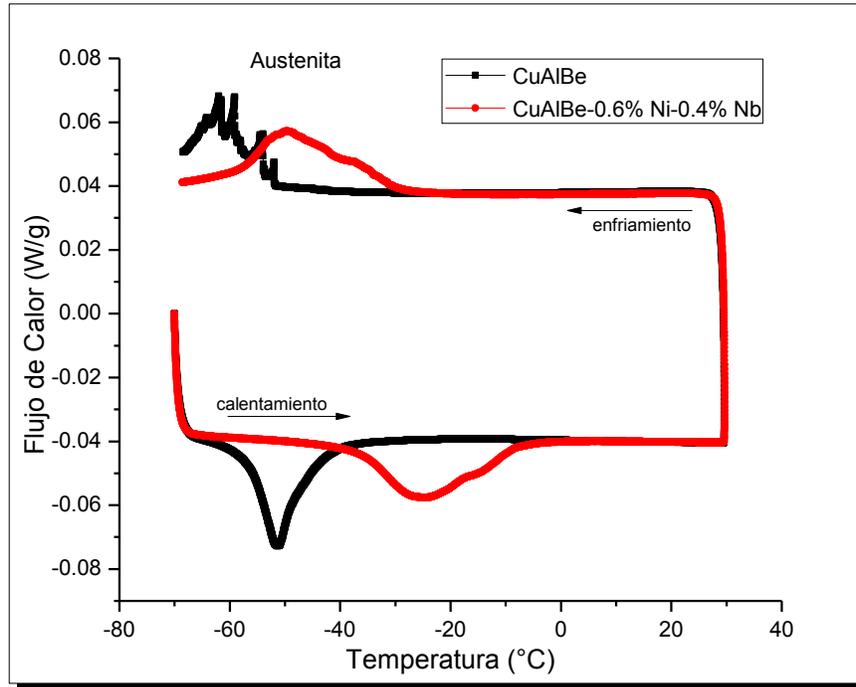


Figura 38. DSC Austenita base (FA) vs Austenita con microaleantes (FA-Mic)

Así mismo, en la zona que corresponde al ciclo de enfriamiento, el pico exotérmico presenta variaciones en el flujo de calor (ver Figura 38), siendo posible a que el equipo de DSC tiene una resolución limitada a los $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ o incluso esta variación puede ser posible a múltiples transformaciones grano a grano que se llevaron a cabo en ese intervalo de temperaturas descartando transformaciones de fase sucesivas, ya que en el sistema CuAlBe no se presenta este tipo de transformaciones como sucede en otras AMF, por ejemplo CuAlNi [40]. En el mismo orden de ideas, los elementos microaleantes influyen en las entalpías de formación del sistema, como se puede observar en los termogramas mostrados anteriormente, en la Tabla 8, se presentan las entalpías de formación correspondientes a los sistemas utilizados en este trabajo de tesis en donde podemos ver que los microaleantes ocasionan una tendencia a aumentar las entalpías de formación. Lo anterior, también se ve reflejado en los resultados de microscopía óptica, ya que un aumento en la energía interna del material es consecuencia de la reducción de tamaño de grano y por ello es requerida una mayor energía para que exista una transición de fases.

Resultados y Análisis

Tabla 8. Entalpías de Formación.

	Entalpía de Formación [J/g]	
	Calentamiento	Enfriamiento
FM	4.409	7.646
FM-Mic	6.362	5.435
FA	3.285*	1.456*
FA-Mic	3.865	3.786

*NOTA: La resolución del equipo está limitada a -60 °C, por lo que las temperaturas que se presentan son una aproximación a las temperaturas a las cuales es posible la transformación.

En otro contexto, al calcular la histéresis térmica de transformación de cada sistema (Tabla 9), que es la diferencia entre las temperaturas medias de transformación austenítica y martensítica: $A_{50} - M_{50}$ se puede observar un aumento en la histéresis a causa de los elementos microaleantes, ya que para la muestra de martensita base, la histéresis térmica aumentó un 53% con la presencia de los precipitados NiSi y NbAl. De igual manera, en el sistema en fase austenítica, se presentó un aumento en los valores de la histéresis para las muestras microaleadas.

Tabla 9. Histéresis térmica de transformación

	A50	M50	Histéresis
			$A_{50} - M_{50}$
FM	86.82	72.14	14.68
FA	-51.42*	-59.1*	7.68*
FM-Mic	94.5	72.01	22.49
FA-Mic	-24.78	-49.53	24.75

3.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

3.3.1 ANÁLISIS DE AMORTIGUAMIENTO MECÁNICO.

Para determinar el comportamiento mecánico del sistema CuAlBe, las pruebas mecánicas fueron llevadas a cabo mediante una prueba ciclos de carga y descarga en flexión en 3 puntos, en donde cada muestra en estudio (FM, FA, FM-Mic, FA-Mic) fue sometida a 6 pasos de deformación y dos diferentes frecuencias de oscilación como ya se mostró en el capítulo anterior (protocolo de pruebas mecánicas, sección 2.5).

Resultados y Análisis

Todos los ensayos fueron realizados en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, en el laboratorio de micromecánica, en una máquina MTS Minibionix 828 con una celda de carga con una capacidad de 2226 [N]. Las pruebas se realizaron de manera cíclica (10 ciclos por muestra) donde fue posible controlar el número de ciclos realizados en un segundo y la amplitud de deformación.

3.4 OBSERVACIÓN DE LOS RESULTADOS.

Como se mencionó en la sección 5.5, para llevar a cabo las pruebas mecánicas fue necesario diseñar unas mordazas, en el anexo I se muestran los detalles de fabricación de dichas mordazas. Sin embargo, al momento de analizar los resultados presentados a continuación, fue posible observar que las muestras al ser sometidas a una prueba de flexión en tres puntos sufrieron deformación y un desplazamiento no evaluado al momento de procesar los datos de σ vs ε , por lo que los resultados presentados muestran únicamente las tendencias que presentan las aleaciones bajo las condiciones de estudio a las que fueron sometidas en el presente trabajo.

3.5 MARTENSITA

La Figura 39 muestra la curva de ciclos de histéresis de los sistemas en fase martensítica con y sin elementos aleantes. Antes se mencionó el efecto que tenía la adición aleantes en la microestructura del sistema CuAlBe. Sin embargo, la adición de estos elementos refinadores, de igual forma, tienen una influencia directa en las propiedades mecánicas de la aleación, tal y como se observa en el aumento de área que se presentó dentro de las curvas de histéresis para la muestra FM-Mic a causa del refinamiento de grano obtenido. Se observa que, la muestra FM-Mic presentó una mayor área en la curva de histéresis debido al refinamiento de grano obtenido, comparada con la curva de la muestra FM. Esta disminución en el tamaño de grano tiene como consecuencia que la muestra FM-Mic también presenta un aumento en el intervalo de esfuerzos durante el ciclo dinámico en donde la curva correspondiente a FM-Mic alcanza valores de hasta 60 MPa y la muestra FM alcanza un máximo de 35 MPa.

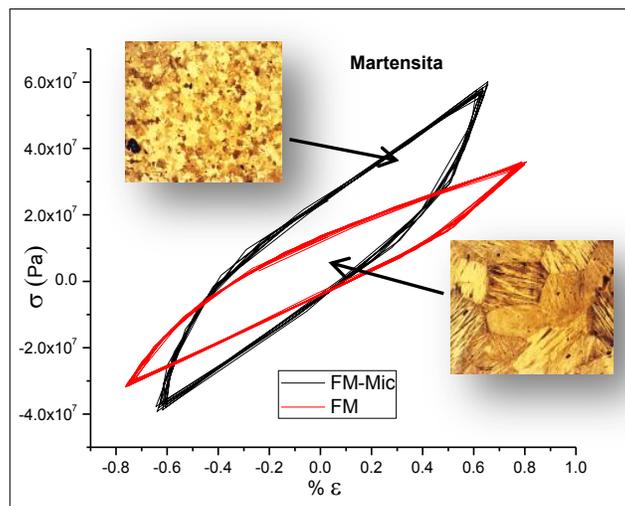


Figura 39. Curva de ciclos de histéresis de los sistemas en fase martensítica

Resultados y Análisis

Por otra parte, los resultados de: **a)** Secante de rigidez, **b)** Energía perdida por unidad de peso y **c)** Amortiguamiento viscoso equivalente, en función de una amplitud de deformación y una frecuencia de aplicación de la carga se muestran en la Figura 40 a-c, respectivamente.

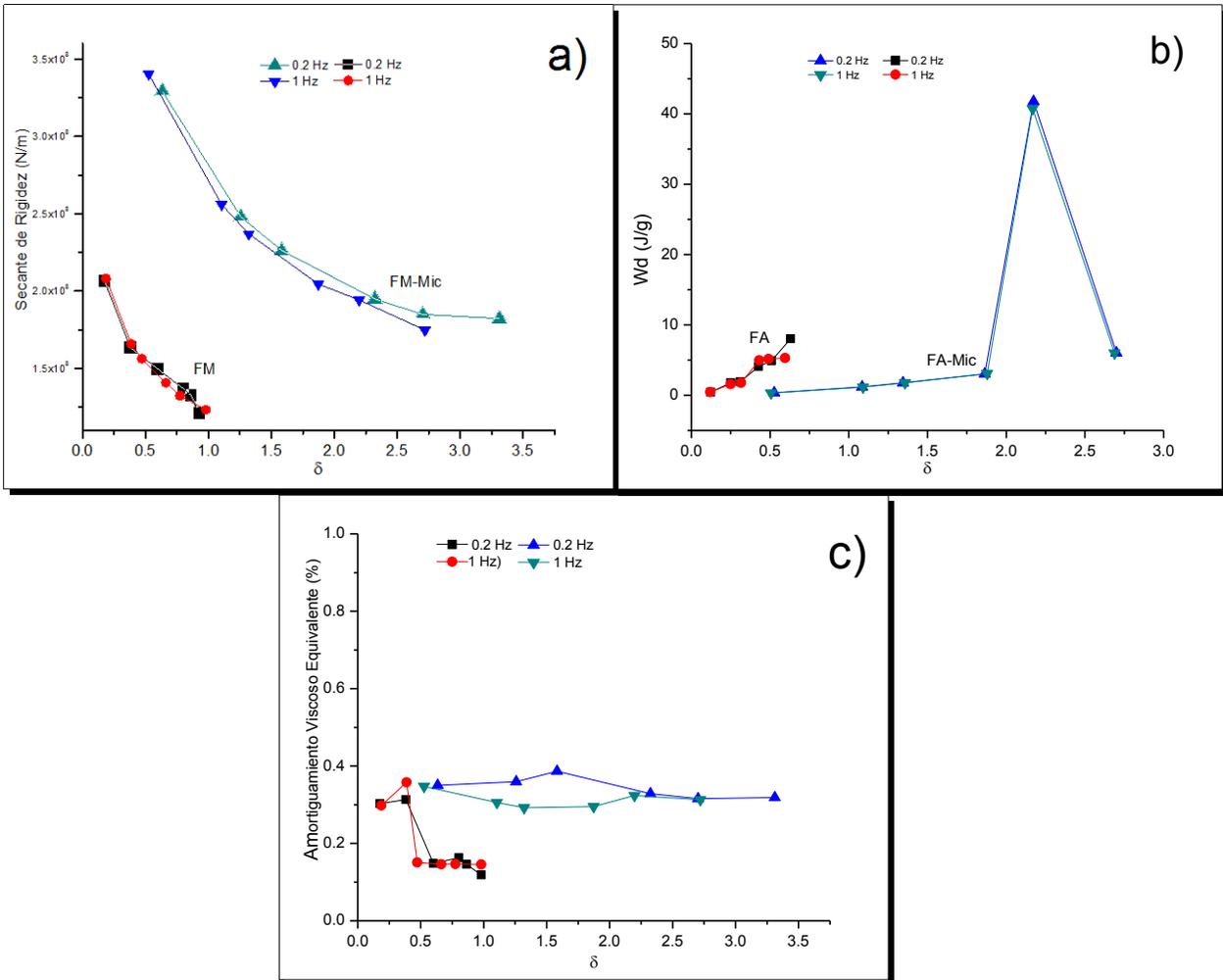


Figura 40. Comportamiento mecánico de la muestra en fase martensítica a diferente velocidad de aplicación a) Secante de rigidez, b) Energía perdida por unidad de peso y c) Amortiguamiento viscoso equivalente.

El aumento de área en la curva de histéresis en la muestra FM-Mic que antes se mencionó, se ve reflejado en la tendencia de las curvas correspondientes a la secante de rigidez del material (Figura 40a), en donde la diferencia más notable, se presenta en la muestra con microaleantes, la cual presenta valores más altos en esta propiedad y permitiendo un mayor porcentaje de deformación en comparación con la muestra FM. Por otro lado, esta tendencia decreciente mostrada en los valores de la secante de rigidez es congruente con los resultados que se muestran en la Figura 41, en la cual se observa los efectos de la amplitud de deformación y de la frecuencia de aplicación de la carga, donde se puede corroborar la tendencia decreciente que tiene la secante de rigidez la cual varía inversamente proporcional al valor de deformación, es decir, la pendiente de la secante tiende a decrecer conforme aumenta la deformación. De manera similar se puede analizar la relación que presenta la energía

Resultados y Análisis

perdida por unidad de peso con los ciclos de histéresis de la Figura 41 a-d, en la cual podemos analizar de manera gráfica, caso contrario a la secante de rigidez, que la energía disipada por ciclo aumenta de manera proporcional a la deformación aplicada. Esto es congruente con los gráficos de la Figura 40 b) en donde se puede observar que para mayores desplazamientos, el área dentro de la curva de histéresis aumenta ocasionando una mayor cantidad de energía disipada; siendo esta mayor, en la muestra FM-Mic en donde alcanza valores de hasta 6 J/g, siendo este valor aproximadamente dos veces más grande que el máximo obtenido para la muestra FM (2.9 J/g).

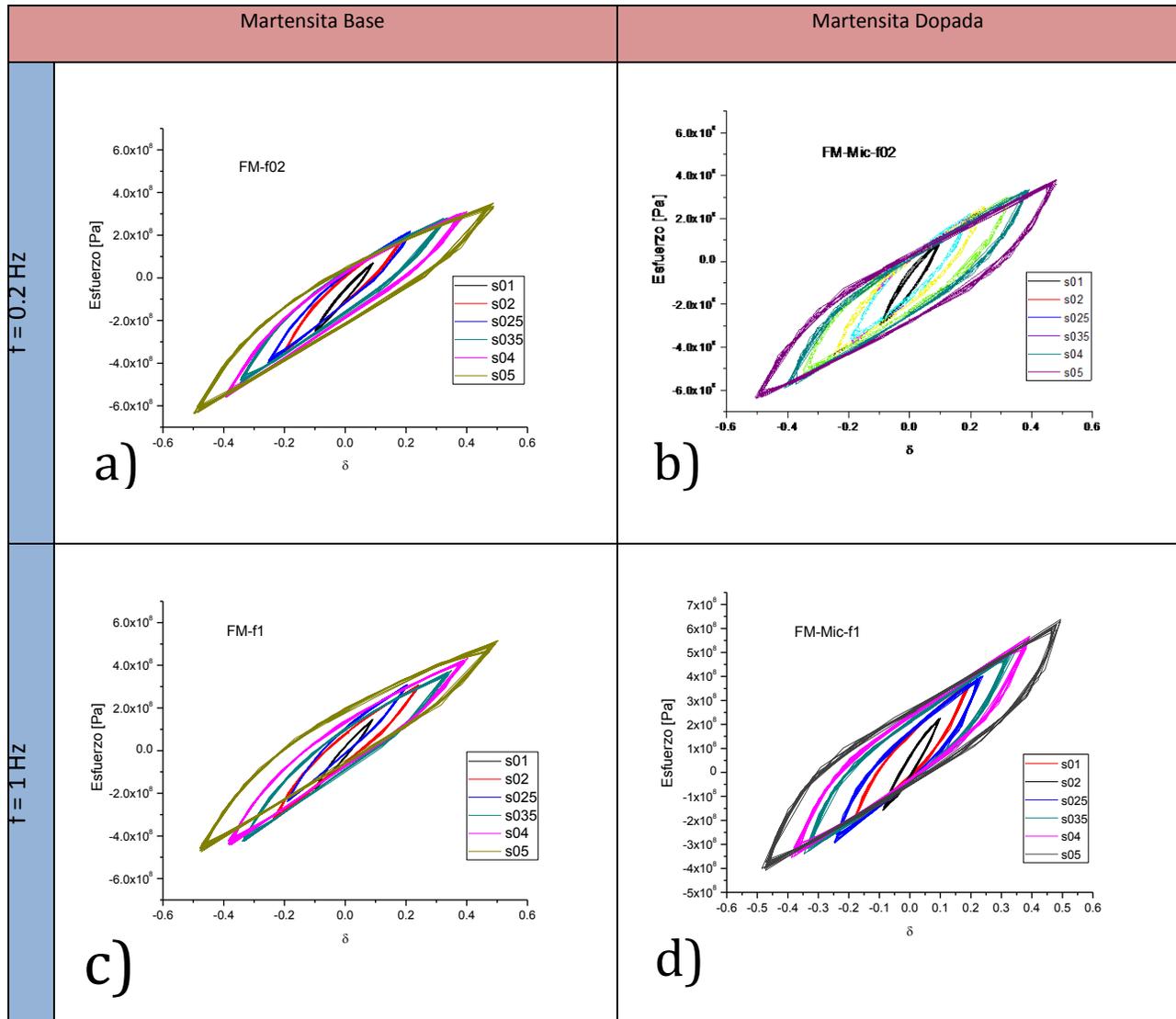


Figura 41. Curvas de esfuerzo desplazamiento en tensión y compresión de los sistemas en fase martensítica, a) FM-0.2 Hz, b) FM-Mic-f 0.2Hz, c) FM-1Hz, d) FM-Mic-f 1Hz.

En el mismo orden de ideas, el aumento de área en las curvas de histéresis se ve reflejado de manera directa en las curvas de amortiguamiento viscoso equivalente de la Figura 40 c), donde se observa que la muestra FM-Mic presenta un aumento en su capacidad para disipar energía mecánica. Además, de manera particular, al analizar la muestra FM-Mic, podemos ver que hay una ligera variación en la tendencia de las curvas para las frecuencias de aplicación de carga a las que fueron sometidas, ya que

Resultados y Análisis

para una frecuencia de 0.2 Hz la curva presenta al inicio de la misma, un aumento en los valores hasta llegar a un valor máximo y a partir de éste, desciende hasta valores donde se mantiene constante. Y de manera inversa, para una frecuencia de 1 Hz, al inicio de la curva se presentó una tendencia decreciente hasta llegar a un valor mínimo y a partir de éste, los valores aumentan hasta mantenerse constante ambas frecuencia posterior al 3% de la deformación.

Con lo expuesto anteriormente, se observa que las muestras que fueron aleadas presentan una mejora en las propiedades mecánicas analizadas. Además, también fue posible observar que los resultados obtenidos son prácticamente independientes de la frecuencia de aplicación de la carga, debido a que no hay diferencias que sean de consideración en los gráficos presentados.

3.6 AUSTENITA

Los resultados de las muestras en fase austenítica también mostraron una mejora en las propiedades mecánicas para las muestras que fueron microaleadas como se puede ver en los gráficos de la Figura 42. Estos muestran un aumento en el área de la curva de histéresis como consecuencia de la acción de los microaleantes en el sistema, y que se refleja en las propiedades mecánicas del sistema. Pues el incremento en el área de la curva de histéresis es un indicativo de un aumento en la capacidad que tiene el material para disipar energía mecánica y se puede relacionar de manera directa en las curvas de la Figura 43 b), en donde se analizó la capacidad de disipar energía por unidad de peso del sistema. En la misma figura, se observa una tendencia creciente en el comportamiento de las curvas para ambas frecuencias. Ahora bien, cabe mencionar que en el sistema FA-Mic, para una deformación en el intervalo de 0.4 a 0.55 se registró un “salto” en los valores de la energía disipada, lo cual podría atribuirse a la transformación martensítica inducida por esfuerzo ya que se ha reportado en la literatura estudios en donde se ha caracterizado mecánicamente a AMF mediante DMA y atribuyen estos picos al movimiento de las interfaces de variantes de martensita [73]. Esto puede ser explicado debido a que en una AMF policristalina la transformación de fase inducida por esfuerzo de austenita a martensita no es instantánea, sino que ocurre gradualmente, por ejemplo, la fase inicial de transformación de austenita a martensita seguida por una reorientación de las variantes de martensita. La formación y disolución de interfaces de variantes y su relativo movimiento influyen en el comportamiento esfuerzo-deformación durante la transformación [74].

Resultados y Análisis

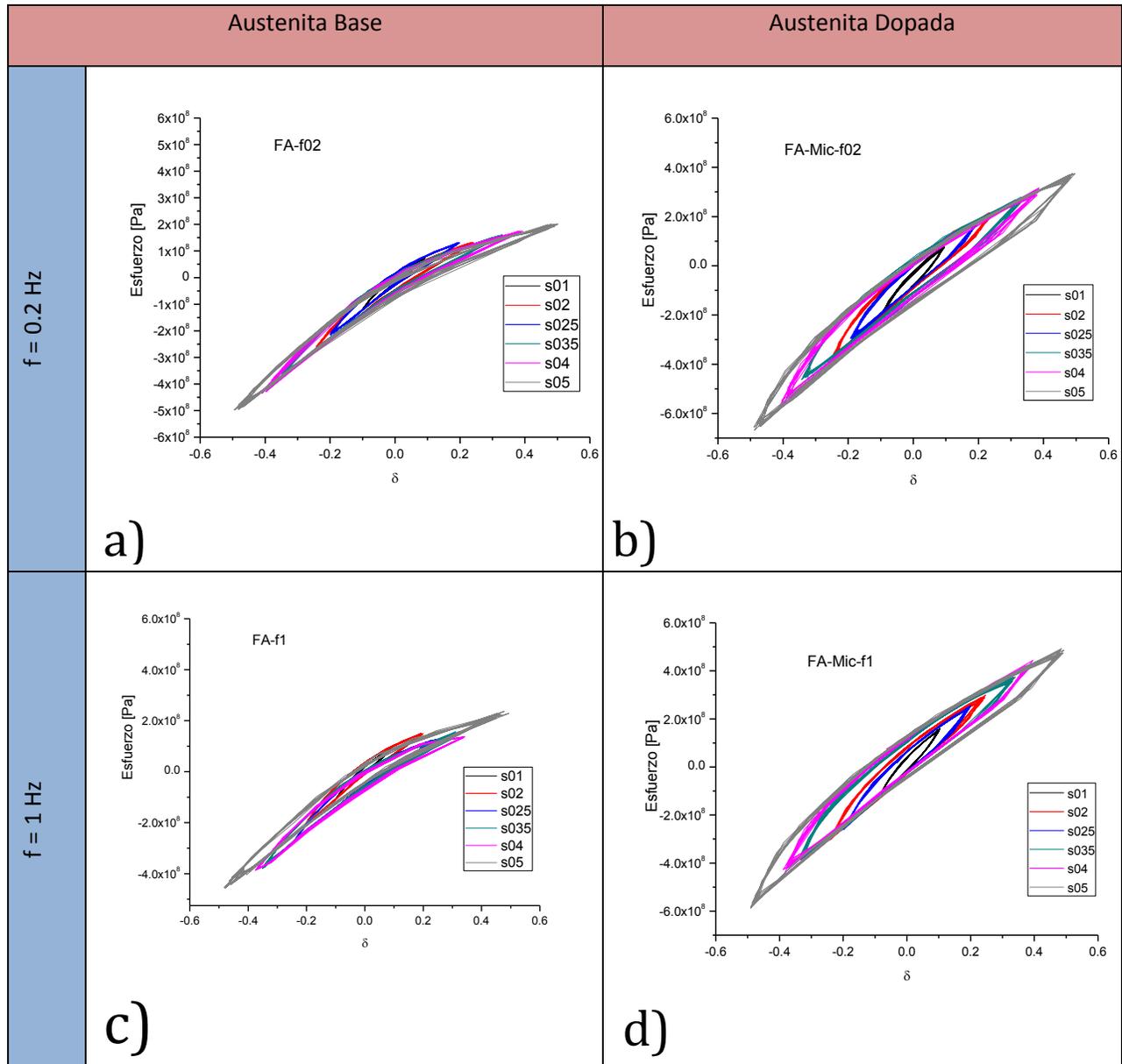


Figura 42. Curvas de esfuerzo deformación en tensión y compresión de los sistemas en fase austenítica, a) FA-0.2 Hz, b) FA-Mic-f 0.2Hz, c) FA-1Hz, d) FA-Mic-f 1Hz.

Por otro lado, los valores de la secante de rigidez (Figura 43a) presentan un comportamiento decreciente para ambos sistemas, siendo esta propiedad independiente de la frecuencia de aplicación de carga. Así mismo, la muestra FA-Mic exhibe valores más altos que la que presenta FA. Lo expuesto anteriormente es coherente con la Figura 42, donde se analizan los resultados de las curvas esfuerzo vs deformación, pudiéndose observar el comportamiento de los gráficos para ambos sistemas en función de la frecuencia, donde también se puede apreciar que la secante de rigidez varía inversamente proporcional a la deformación aplicada. Otro de los cambios relevantes entre los sistemas, es el notable aumento en el área de la curva de histéresis, debido a que la muestra FA-Mic demostró una mayor

Resultados y Análisis

capacidad disipativa de energía mecánica en comparación con la muestra FA, alcanzando valores máximos de 6 y 8 J/g respectivamente, y aunque la muestra FA tiene un mayor valor en esta propiedad, la muestra FA-Mic alcanza valores mayores en deformación, lo que nos indica que la muestra sigue disipando energía mecánica conforme se sigue deformando. Lo anterior se ve reflejado en el comportamiento de la Figura 43 c), donde de manera directa se cuantifica el amortiguamiento mecánico de la aleación, siendo éste mayor en la muestra FA-Mic ya que para el sistema sin aleantes (FA) se tiene un valor promedio de amortiguamiento 0.2% y un 0.33% para la probeta FA-Mic aunado a esto también se exhibieron valores mayores en la deformación alcanzada de 2.7 en esta última por encima de 0.6 para la muestra FA.

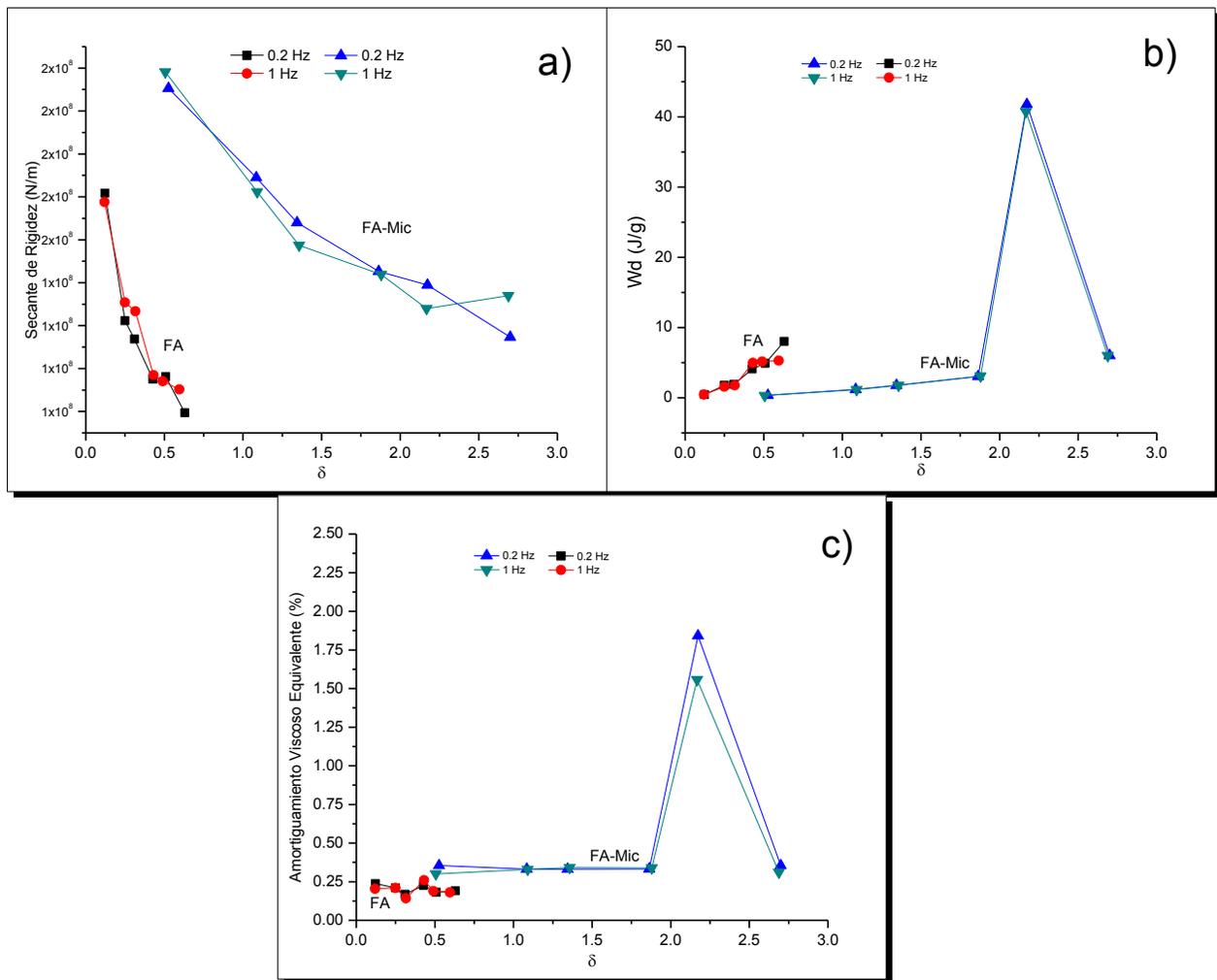


Figura 43. Comportamiento mecánico de las muestras en fase austenítica en función de la velocidad de deformación y de la amplitud de deformación a) Secante de rigidez, b) Energía perdida por unidad de peso y c) Amortiguamiento viscoso equivalente.

CAPÍTULO IV

3.7 DISCUSIÓN.

Partiendo de los resultados de caracterización óptica del material, en las micrografías, se observa un efecto de refinamiento de grano en ambos sistemas, directamente después del proceso de fabricación de la aleación, a causa de la adición de los elementos aleantes Ni y Nb en composiciones en peso de 0.6% y 0.4% respectivamente. Así mismo, por medio de microscopía electrónica de barrido se logró ver de cerca los precipitados presentados por la adición de Nb, en donde se aprecian que tienen forma romboédrica y tienden a ser segregados hacia las fronteras de granos. Sin embargo, no se consiguió ver precipitados de Ni, y por medio de difracción de rayos X no se observó la influencia alguna de dicho elemento.

Mediante un análisis EDS se determinó que los precipitados, antes mencionados, son ricos en Nb, Si y Al. Y se ha estimado que sean de la forma $Nb(Si,Al)_2$ y que tengan una distribución atómica $NbSi_2$ y Al_2Nb ya que se ha reportado en la literatura diferentes trabajos de investigación referentes al sistema $AlNbSi$ [75,76,77], en los cuales se presentan micrografías que muestran precipitados con una morfología similar a la que se obtuvieron en el presente trabajo, siendo $AlNb$ los causantes del refinamiento de grano en el sistema por su tendencia a ser segregados hacia las fronteras de grano. De igual manera, se observó precipitados de $NbSi_2$, y al no haber sido agregado Si en las aleaciones, una explicación probable es que el Nb esté actuando como purificador del silicio que contengan los elemento que fueron utilizados, como el Al, Cu, Cu-Be los cuales no tienen una pureza electrolítica. Con lo anterior, es posible que se presente una nueva brecha de investigación futura en donde se haga un profundo análisis microestructural del sistema $CuAlBeNiNb$ en el cual uno de los principales objetivos sea el determinar la estequiometría de los precipitados que se generan en el sistema.

Por otro lado, los elementos añadidos (Nb-Ni) tienen una cierta influencia en el comportamiento térmico de la aleación, pero no directamente en las temperaturas de transformación, ya que no hay un cambio significativo en ellas. No obstante, las entalpías de formación sí presentan cambios, siendo estas mayores en los sistemas que fueron aleados con Ni y Nb. Esto se puede corroborar con los resultados que se obtuvieron mediante calorimetría diferencial de barrido, ya que la entalpía de formación está definida como la energía necesaria para crear un compuesto a partir de sus elementos bases, y el aumento en los valores de la entalpía en los sistemas que fueron aleados, indica que el material requiere una mayor cantidad de energía para que exista una transformación de fase austenita-martensita. Esto es consecuencia de los elementos aleantes y los precipitados que estos generan, además de que por la inclusión de los dos elementos dopantes es probable que la densidad de defectos, ya sean puntuales, de línea o volumétricos, haya aumentado en los sistemas. Siendo principalmente, los defectos de línea, los causantes de dicho comportamiento [78], ya que es posible encontrar en la literatura referencias acerca de cómo las dislocaciones son capaces de producir sitios favorables de nucleación heterogénea de variantes de martensita, y que al tener una mayor concentración de dislocaciones en la estructura cristalina del material, estos pueden disminuir la ΔT necesaria para la nucleación de la martensita [79,80].

Resultados y Análisis

Así mismo, en las AMF, aunque el factor principal que controla las temperaturas de transformación de las fases es la composición de la aleación, existen otros factores que también las afectan significativamente tales como: los tratamientos térmicos, velocidad de enfriamiento, y el tamaño de grano [81]. Así, la aleación al estar sometida bajo un régimen de esfuerzos, éstos tendrán una influencia directa en el equilibrio térmico de la aleación, es decir, los esfuerzos modifican el equilibrio termodinámico al añadir energía mecánica a la energía libre que está implícita en la transformación martensítica. En otras palabras, con los resultados antes expuestos se determinó, que las Ms varían de manera inversa con el tamaño de grano de la muestra, debido al refinamiento de grano que se presentó en las muestras microaleadas, ya que al existir una cantidad mayor de granos, aumenta también el número de fronteras de grano. Lo anterior se verá reflejado en los esfuerzos que necesita el material para ser deformado, ya que las muestras microaleadas necesitarán un mayor esfuerzo (σ) para ser deformadas al aumentar las temperaturas de transformación. Siendo coherente con los resultados que se discuten a continuación [78].

Con respecto al comportamiento mecánico de la aleación utilizada, se observó una mejora en su capacidad para disipar energía mecánica debido a un incremento en las curvas de histéresis de los sistemas que fueron aleados. Es decir, estos sistemas (FM-Mic y FA-Mic) tienen una mayor capacidad para disipar energía mecánica en forma de calor que los sistemas que no fueron dopados. Se sabe que la fricción interna es uno de los principales mecanismos de absorción de energía en los materiales, en las AMF se considera que el efecto de amortiguamiento es la resultante de la fricción interna, es causado por la resistencia al movimiento que se presenta en la interface entre la austenita y martensita o el límite entre las variantes de martensita, en el intervalo de temperatura donde las barreras de energía al movimiento de dicha interfaz son bastante bajas [82], pues se trata de una transformación del tipo displaciva, en la cual hay un movimiento coordinado dentro de la estructura cristalina. Dicho movimiento genera fricciones internas en el material; al haber agentes que impidan o dificulten ese movimiento de átomos, ya sean defectos en la red cristalina o inclusiones de otro material (en el presente trabajo pueden ser precipitados NbSi₂) se genera una mayor fricción y esto se traduce como un aumento en el esfuerzo para que los átomos logren desplazarse. Lo cual se ve reflejado en las curvas de tensión-compresión de las Figuras 40 y 41. En estas figuras es posible observar una ligera disminución del área conforme aumentan el número de ciclos, esta disminución en el área de la curva de histéresis corresponde a la de la energía perdida por fricción debido al movimiento de las interfaces [83]. El ciclo de histéresis, que representa la capacidad de disipación de energía durante todo el proceso de carga-descarga, indica una buena capacidad de amortiguamiento en los materiales AMF. Se ha reportado un alto valor de la fricción interna correspondiente a casi el 50 % de la fase martensítica o aparentemente en el punto de la temperatura donde se produce la transformación de la fase romboédrica (fase-R) para una aleación con memoria de forma NiTi [84]. Otro factor que influye de manera directa en la capacidad disipativa del material, es la variación de la velocidad de aplicación de la carga, en este trabajo se emplearon dos diferentes velocidades de aplicación de la carga (0.2 y 1 Hz) ya que existe un intervalo de frecuencias efectivo en el comportamiento de amortiguamiento causado por la fricción interna, el cual, acorde con Elena Sitnikova *et. al* [85], es bastante grande, especialmente siendo más significativo a altas frecuencias de hasta 5 Hz. Por ello las aplicaciones de este tipo de materiales se

Resultados y Análisis

presentan con frecuencia en el área de estructuras bajo cargas cíclicas (causadas por sismos o incluso viento), sonido o reducción de vibraciones en la maquinaria [86].

Acorde a la literatura, propiedades tales como la capacidad para disipar energía, el factor de pérdida, por mencionar algunas, son afectadas por la acción de tres variables independientes: temperatura, deformación y frecuencia. Anteriormente se expusieron los efectos de la amplitud en los resultados obtenidos, además de que en este trabajo de tesis la experimentación se realizó a temperatura ambiente y dos diferentes velocidades de aplicación de la carga (0.2 y 1 Hz), y ya que para este trabajo de tesis las pruebas fueron realizadas a temperatura constante (T_{amb}), en este caso, la temperatura ambiente no tiene un efecto significativo en los resultados obtenidos. Por otro lado, la frecuencia es otro factor que influye de manera directa en la capacidad disipativa del material, en la literatura se han llevado a cabo pruebas mecánicas en donde se varía la velocidad de aplicación de la carga en donde se ha reportado que la capacidad para disipar energía en el material disminuye conforme aumenta la frecuencia [61, 84], este comportamiento lo podemos ver en las Figuras 39 y 42, en donde se observó que para una frecuencia alta (1 Hz) existe una ligera disminución en la capacidad para disipar energía del material, ya que la curva correspondiente a la 1 Hz, siempre está por debajo de los valores correspondientes a 0.2Hz.

4 CONCLUSIONES.

En el presente trabajo podemos llegar a las siguientes conclusiones:

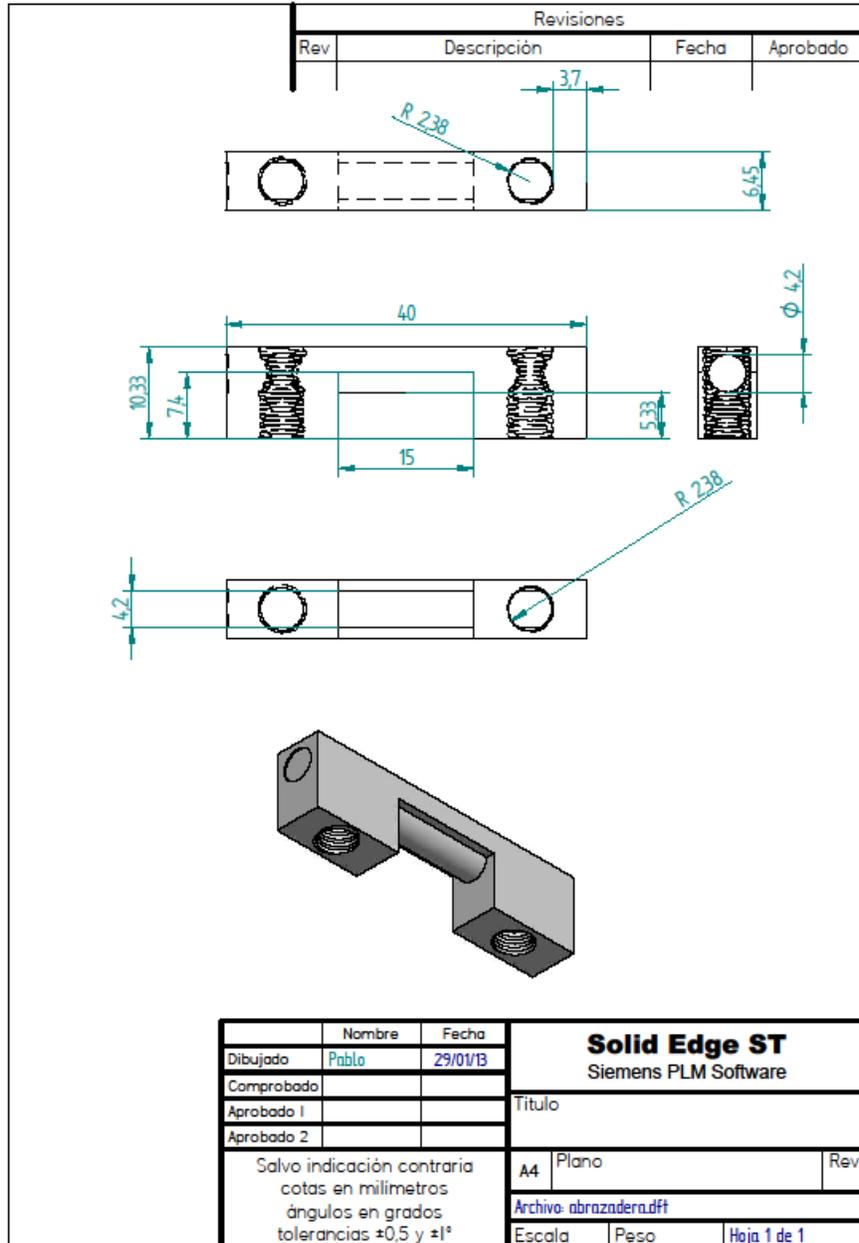
- Al microalejar el sistema CuAlBe en fases austenita y martensita con Ni y Nb tiene como consecuencia un refinamiento en el tamaño de grano, ya que la adición de estos elementos produce precipitados ricos en Nb y Al, siendo estos los causantes de dicho refinamiento de grano, debido a que presentaron una tendencia a ser segregados hacia las fronteras de grano.
- Al presentarse una reducción en el tamaño de grano tiene como consecuencia un aumento en la densidad de las fronteras de grano dando como resultado que las entalpías de formación en los sistemas presentaran una tendencia creciente en aquellos que fueron microaleados.
- Como efecto del refinamiento de grano obtenido en el sistema, se obtiene una mejora en la capacidad de disipar energía mecánica, y esta es más notable a mayores deformaciones.
- El comportamiento mecánico de la aleación es dependiente de la amplitud de deformación, y aunque la variación en la velocidad de aplicación de carga prácticamente no influye en dicho comportamiento, el material presenta una mejora en la capacidad de amortiguamiento a bajas frecuencias.
- La adición de elementos microaleantes genera una mejora en la capacidad de amortiguamiento en el sistema CuAlBe; el sistema en fase martensítica tiene una mayor capacidad de amortiguamiento mecánico al ser comparado con el sistema en fase austenítica (alrededor de 40%). No obstante, el sistema en fase austenítica microaleado de igual forma presenta un aumento considerable en dicha capacidad, aunque en menor proporción que el que se encuentra en fase martensítica.

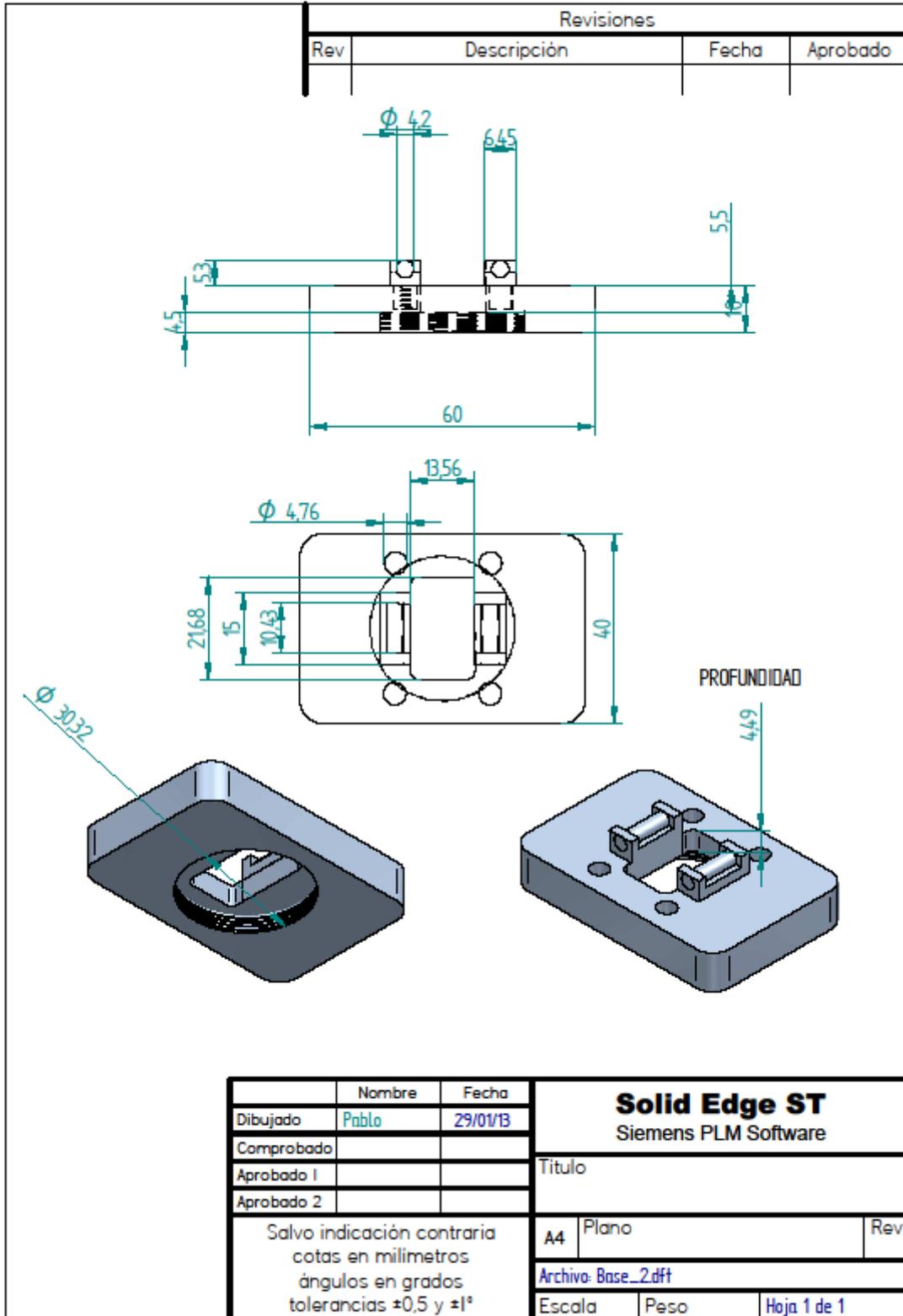
En el presente trabajo de tesis, se ha propuesto una metodología completa para el análisis de la capacidad para disipar energía de materiales sólidos, la cual será una poderosa herramienta para obtener cuantitativamente información de la capacidad para disipar energía mecánica, por ejemplo, el amortiguamiento mecánico durante el fenómeno de la transformación martensítica ya que la transformación martensítica termoelástica tiene gran potencial de uso en aplicaciones de amortiguamiento. Así mismo, con los resultados expuestos, es posible que los dos sistemas (martensita y austenita) puedan combinarse para el diseño de sistemas oscilatorios.

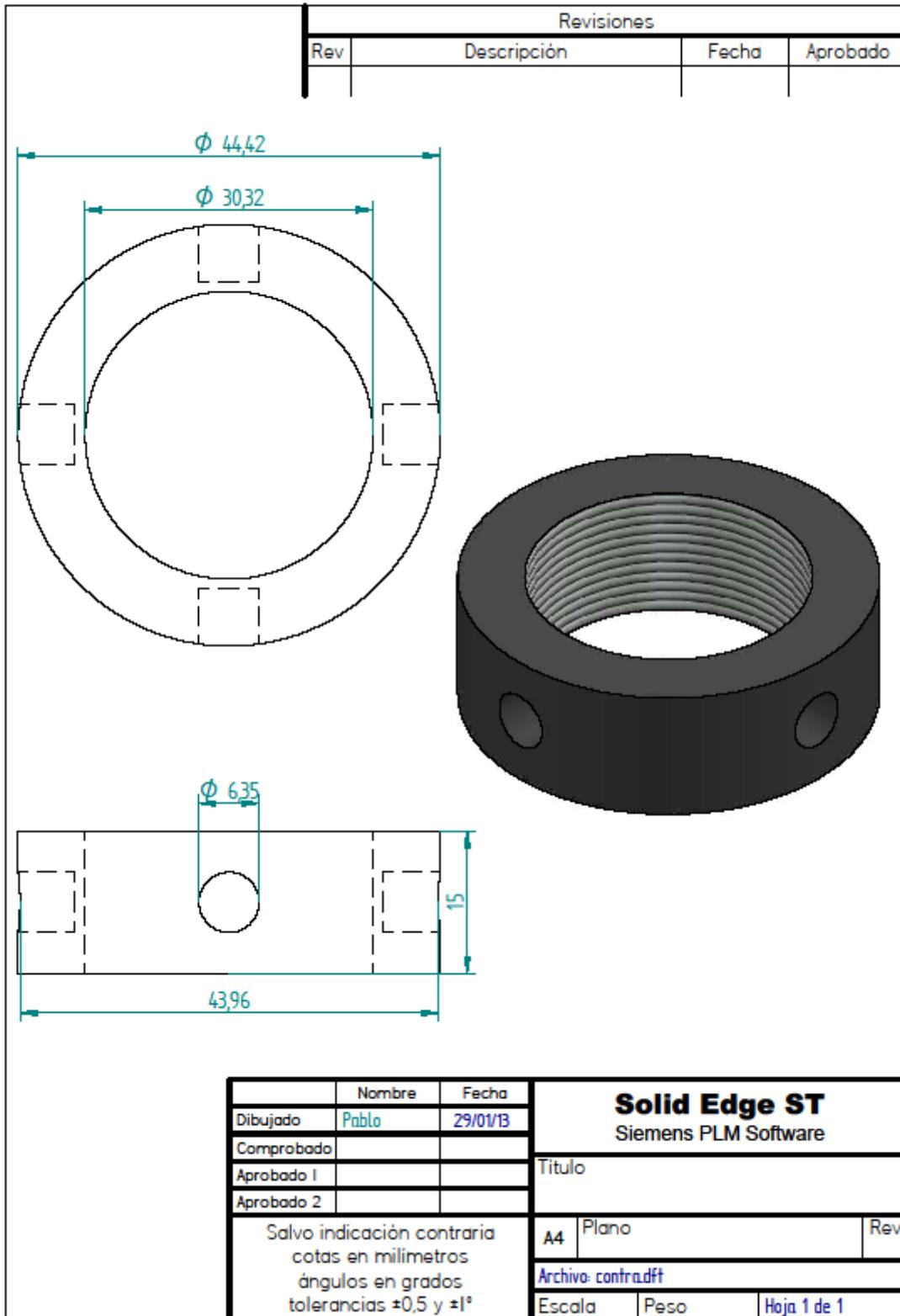
ANEXO I

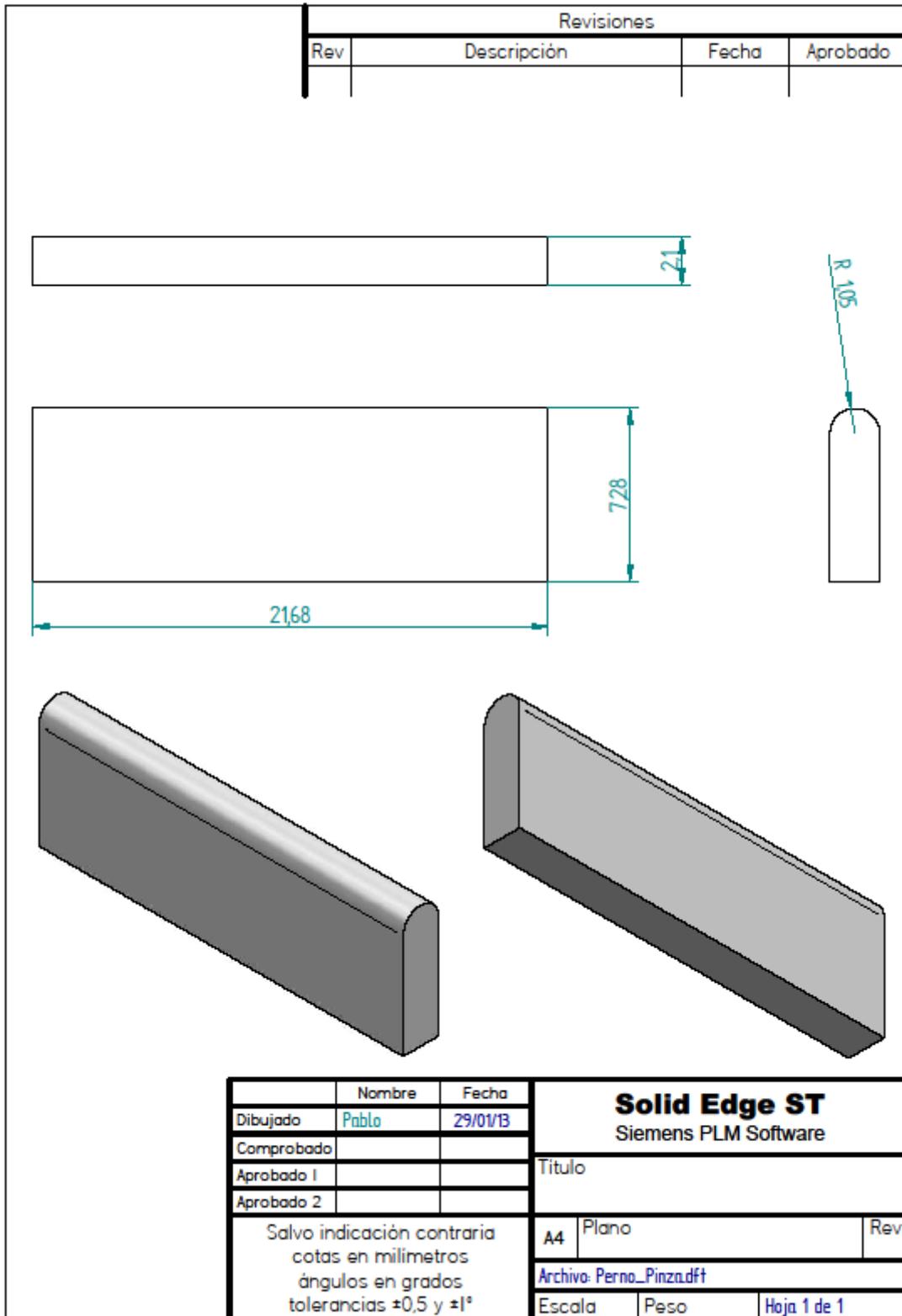
DETALLES DE DISEÑO DE MORDAZA PARA FLEXION EN 3 PUNTOS

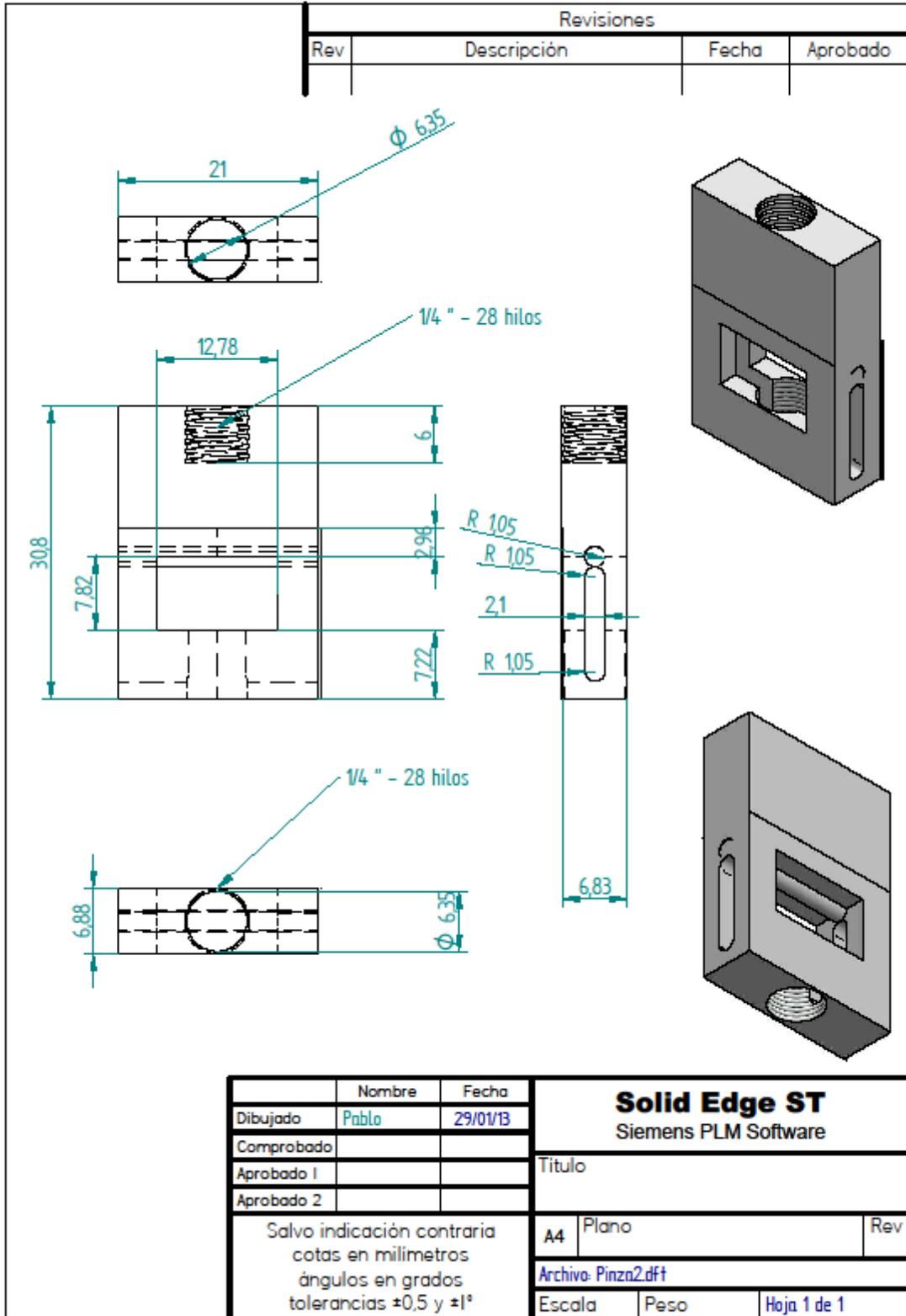
Las pruebas mecánicas fueron llevadas a cabo mediante una configuración de una viga simplemente apoyada, para ello fue necesario hacer el diseño de unas mordazas de acero inoxidable. Estas mordazas fueron diseñadas para acoplarse a una maquina universal MTS Minibionix 828; y permitieran sujetar las probetas

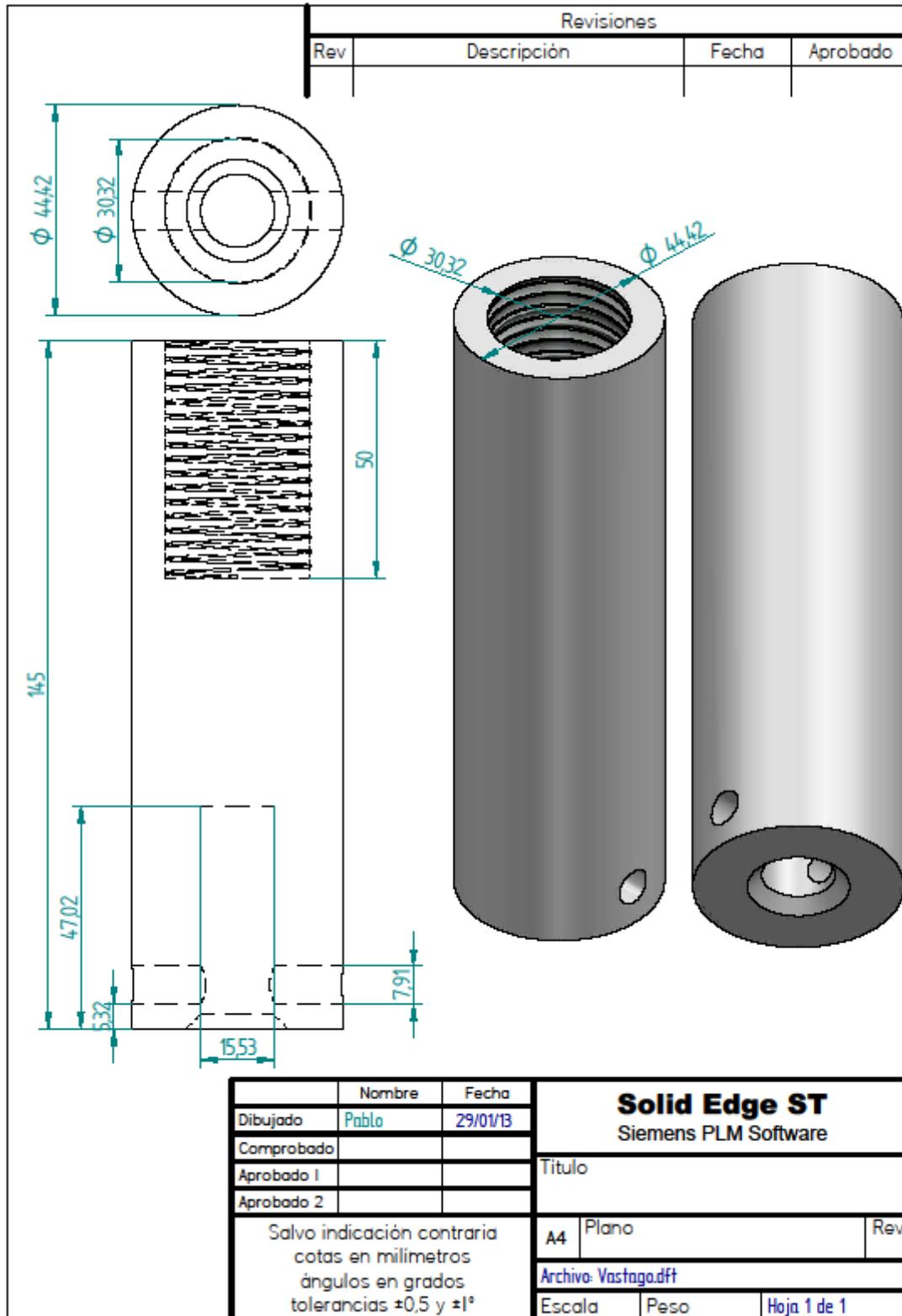












ANEXO II

JUSTIFICACION DEL USO DEL METODO FLEXIÓN EN 3 PUNTOS

Otro de los principales objetivos de este trabajo de tesis, fue el análisis de la influencia sobre las propiedades mecánicas del sistema CuAlBe microaleado con Ni y Nb, antes de plantear una metodología para llevar a cabo el análisis, fue necesario hacer una consulta bibliográfica de los trabajos de investigación que se habían llevado a cabo previamente con el sistema CuAlBe, debido a que, como ya se mencionó anteriormente, esta aleación ha sido de gran interés dentro del campo de las AMF. En dicha revisión bibliográfica se logró encontrar trabajos donde caracterizaban de manera mecánica este sistema, y en la mayoría de los casos las pruebas mecánicas que se utilizan fueron ensayos de tensión-compresión (de manera cíclica y monotónica en algunos casos), péndulo de torsión por mencionar algunas. Sin embargo, es muy poca e incluso nula la información acerca de ensayos de flexión en el sistema utilizado para este trabajo. Una de las principales ventajas de este método sobre los demás, es que es posible obtener la misma información y parámetros (Modulo elástico, rigidez, ductilidad, curvas de histéresis) pero con una normalización de probetas más sencilla comparada con las probetas comunes utilizadas en un ensayo de tensión-compresión. Por otro lado, la geometría de las probetas ensayadas nos permitió homologar un ensayo de tensión-compresión, ya que, basándonos en teoría de la mecánica de sólidos, una viga en flexión por la acción de una fuerza externa presenta, a partir del eje neutro, un lado de la viga se encuentra sometido a tensión y el otro a compresión. En la siguiente figura puede apreciarse como la porción de viga que está en la parte superior, experimenta esfuerzos de compresión, y la zona adyacente al eje neutro a tensión (véase Figura 1). Con lo que es posible homologar resultados de esta técnica a los que se obtendrían mediante un ensayo universal de tensión-compresión.

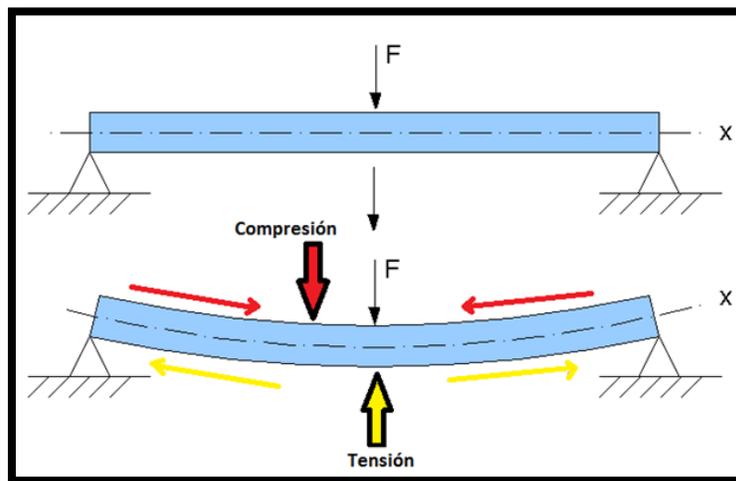


Figura 44. Flexión en 3 puntos, diagrama de eje neutro.

A continuación serán presentadas las tendencias con los resultados que se obtuvieron posteriores a la prueba de flexión en 3 puntos. Fueron analizados los cuatro sistemas (FM, FA, FM-Mic, FA-Mic) con la

finalidad de estudiar la influencia de los elementos microaleantes en el sistema CuAlBe y determinar qué sistema presenta una mejora en su capacidad para disipar energía. Para ello se obtuvieron valores para calcular la rigidez secante, energía perdida por ciclo y el amortiguamiento viscoso equivalente en función de la amplitud de la deformación y la frecuencia de aplicación de la carga (ver sección 4.15). Los resultados de estas propiedades intrínsecas serán presentados a continuación.

VALIDACIÓN DE EXPERIMENTO DE PRUEBAS MECÁNICAS

Como ya se mencionó en la sección 2.5, las pruebas mecánicas se llevaron a cabo con la ayuda de un equipo MTS Minibionix 828, este equipo cuenta con un dispositivo de LVDT el cual es utilizado para censar posición a través de un voltaje de salida AC que es proporcional a un desplazamiento de un núcleo interno. Este tipo de equipos y configuraciones no son exentas a sufrir algún tipo de falla, ya sea por el simple uso o incluso alguna variación en la corriente eléctrica que los alimenta. Por ello, es recomendable tener una medida de referencia fiable para poder corroborar datos. Con esa necesidad y para este trabajo de tesis, antes de tomar mediciones con el equipo MTS, se hizo un procedimiento utilizando galgas extensométricas (ver sección 2.5) con la finalidad de tener un conjunto de resultados que sean tomados de una manera directa y fiable con los cuales se puedan vincular los datos que se tomen del equipo MTS para poder minimizar cualquier tipo de error a la hora del procesamiento de datos.

La Figura 2, muestra los gráficos que se obtuvieron para cada sistema (FM, FA, FM-Mic, FA-Mic) con la ayuda de las galgas extensométricas. Esto se hizo con la finalidad de obtener dos factores de ajuste, uno que involucró pendientes (en la zona positiva), es decir se analizó la parte lineal tanto de la curva obtenida de extensometría como también de la curva obtenida de pruebas mecánicas, y al obtener ambas pendientes se saca una relación de proporciones. De manera análoga a este, se obtuvo uno relacionado a la deformación, para poder vincular ambos resultados con la finalidad de minimizar un posible error. Al procesar datos, se obtuvieron los valores que se muestran en la Tabla 1 mostrada a continuación:

	Factor de Pendiente	Factor de Deformación
FM	0.9591	1.168258633
FA	1.4758	1.417207334
FM-Mic	1.5005	0.530398614
FA-Mic	1.5204	1.089463817

Tabla 10. Factores de Ajuste para las curvas obtenidas con LVDT

Anexos

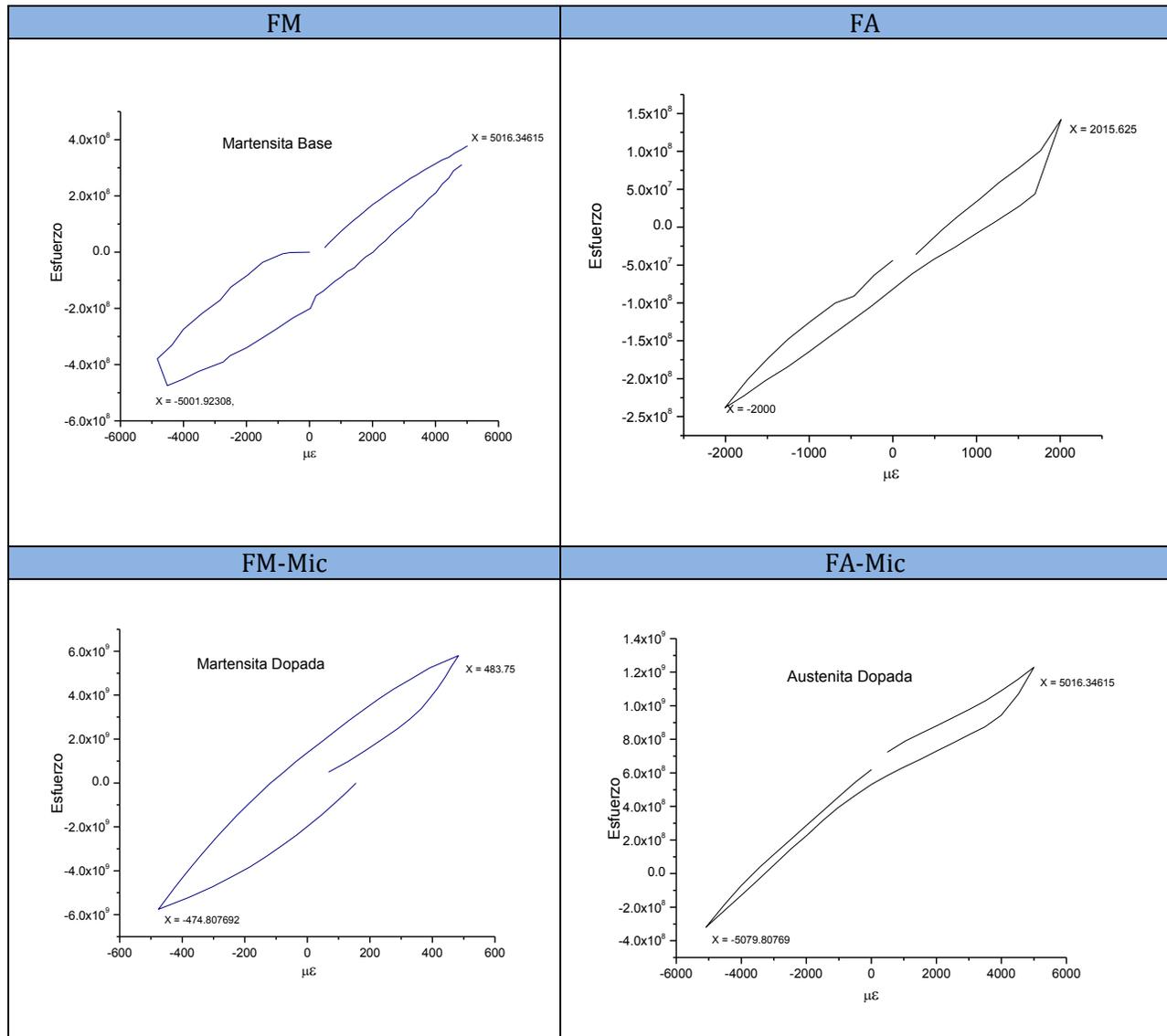


Figura 45. Curvas de los datos obtenidos por extensometría

REFERENCIAS.

- [1] Duerig. **Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. Butterworth-Heinemann Ltd. (1990).
- [2] Ölander A. *An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys*. Journal of American Chemical. Society, 54, pp. 38 19-3833. (1932).
- [3] Greninger, A.B.; Mooradian, V.G. **Strain transformation in metastable beta copper-zinc and beta copper-tin alloys**. Trans. AIME. 128. pp. 337-368.
- [4] Darel E. Hodgson, Shape Memory Applications, Inc., Ming H. Wu, Memry Corporation. **Shape Memory Alloys**. ASM Handbook, Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials ASM Handbook Committee, p 897-90, (1990).
- [5] Ping Zhang, **Effect of grain refinement on the mechanical properties of Cu-Al-Be-B shape memory alloy**. Materials and Design 332 348-352. (2011).
- [6] Jan Van Humbeeck, **Non- medical applications of shape memory alloys**, Materials Science and Engineering A273-275 134-138. (1999).
- [7] Jan Van Humbeeck. **Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys**, Journal of Alloys and Compounds 355 58-64. (2003).
- [8] J. San Juan, M.L No, **Damping behavior during martensitic transformation in shape memory alloys**, Journal f Compounds 355 65-71. (2003).
- [9] Ping Zhang, Aibin Ma, Guanguo Liu, Pinghua Lin, Chenglin Chu. **Effect of Grain refinement on the mechanical properties of Cu-Al-Be-B**. Materials and Design 32 348-352. (2011).
- [10] Susana Montecinos, Maria Ofelia Moroni, Aquiles Sepulveda. **Superelastic behavior and damping capacity of CuAlBe**. Materials Science an Engineering A 419 91-97. (2006).
- [11] Y. Sotou, T Omori, N. Koeda, R. Kainuma. **Effects of grain size and texture on damping properties of Cu-Al-Mn based shape memory alloys**. Materials Science and Engineering A 438-440 743-746. (2006).
- [12] Maria Ofelia Moroni, Rodrigo saldivia, Mauricio Sarrazin, Aquiles Sepulveda. **Damping characteristics of a CuZnAlNi shape memory alloys**. Materials Science and Engineering A 335 313-319. (2002).

Referencias

- [13] T.J. Lim, D. L. McDowell. **Path of dependence of shape memory alloys during cycling loading.** Journal of intelligent systems and structures, 6: 817-830, (1995).
- [14] María Ofelia Moroni, Rodrigo Saldivia , Mauricio Sarrazin , Aquiles Sepúlveda. **Damping characteristics of a CuZnAlNi shape memory alloy.** Materials Science and Engineering A335 313–319. (2002).
- [15] M. C. Piedeboeuf, R Gauvin. **Damping behaviour of shape memory alloys: strain amplitude, frequency and temperature effects.** Journal of sound and vibrations, 214: 885-90. (1998).
- [16] B. Strnadel, S. Ohashi, H. Ohtsuka, T. Ishihara, S. Miyazaki. **Cyclic stress-strain characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu shape memory alloys.** Materials Science and Engineering, pp 148-156, A202. (1995).
- [17] D. Wolons, F. Gabdhi, B. Malovrh. **Experimental investigation of pseudoelastic hysteresis damping characteristics of shape memory alloys wires.** Journal of Intelligent Material Systems and structures. 9:116-126. (1998).
- [18] Montecinos, S., Cuniberti, A., & Sepulveda, A. **Grain size and pseudoelastic behavior of a CuAlBe alloy.** Materials Characterization, 59(2), 11-123. (2008).
- [19] Sure, G. N., & Brown, L. C. **Mechanical properties of grain refined beta-CuAlNi strain-memory alloys.** Metallurgical transactions A. (1984).
- [20] Adnyana, D. N. **Effect of grain size on transformation temperatures in a grain-refined copper-based shape-memory alloy.** Metallography (1986).
- [21] Someday, M., Comstock, R. J., & Wert, J. A. **Effect of grain size on the observed pseudoelastic behavior of a Cu-Zn-Al shape memory alloy.** Metallurgical and Materials Transactions A. (1997).
- [24] G. Mussot-Hoinard, E. Patoor, A. Eberhardt, **Influence of wire-drawing on the properties of a Cu–Al–Be polycrystalline shape memory alloy.** Materials Science and Engineering. 345–349 (2007) .
- [23] Rodrigo Araya, Marco Marivil, Cristóbal Mir, Ofelia Moroni, Aquiles Sepúlveda. **Temperature and grain size effects on the behavior of CuAlBe SMA wires under cyclic loading.** Materials Science and Engineering A 496, 209–213 (2008).

Referencias

- [24] Horikawa, H., Ichinose, S., Morii, K., Miyasaki, S., & Otsuka, K.. **Orientation dependence of $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ stress-induced martensitic transformation in a Cu-Al-Ni alloy.** Metallurgical Transactions A, 19A, 915-923 (1988).
- [25] Enrique-López Cuellar. Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Parte I. Ingenierías, Julio- Septiembre, Vol. V, No. 16.). (2002)
- [26] Dieter Stoeckel, **The Shape Memory Effect • Phenomenon**, Alloys and Applications NDC • Nitinol Devices & Components, Inc., Fremont, CA. Proceedings: Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI pp. 1-13, (1995).
- [27] Wayman C.M. and Duerig T.W. *An introduction to martensite and shape memory en Engineering aspects of shape memory alloys*, Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., 3-20 (1990).
- [28] López-Cuellar E. **Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Parte I.** Ingenierías, Vol. V, No. 16, pp. 5-15. (2002).
- [29] Otsuka, K. **An introduction to the R phase transition in engineering aspects of shape memory alloys.** Ed. T.W. Duerig; K.N. Melton; d. Stöckel; C. M. Wayman. Butterworth Heinemann. London, p.36-46. (1990).
- [30] Wayman ,C.M. **Shape memory alloys and related phenomena.** Progress in Materials Science. Vol 36, p.203-224. (1992).
- [31] Ekaitz Rubio Alcaiza. “Efecto de la adición de Ti en las propiedades microestructurales y mecánicas de las aleaciones metamagnéticas con memoria de forma Ni-Mn-Sn”. Escuela Técnica Superior de Ingenieros. Industriales y de Telecomunicaciones Departamento de Física. Pamplona, 29 de Junio del 2012
- [32] P. K. Kumar and D. C. Lagoudas. **Introduction to Shape Memory Alloys. Modeling and Engineering Applications**, Vol. 1, pp 1-51, p 5-7. Springer-link. (2008).
- [33] M. Olson, G.B Cohen, P.C Clapp. **On the classification of displacive phase transformations.** Proceedings of the International Conference on Martensitic transformation. Cambridge-Massachussets, U.S.A. (1979).
- [34] Nam T.H., Saburi T., Nakata Y. and Shimizu K. **Shape memory characteristics and lattice deformation in Ni-Ti-Cu alloys.** Materials Transactions JIM 31, 1050-1056 (1990).
- [35] Lara-Rodríguez G. A. **Estudio sobre refinamiento de grano en la aleación Cu-Al-Be y su**

Referencias

efecto en las temperaturas de transformación. Tesis doctoral, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (2009).

[36] Harrison J.H. **Measurable changes concomitant with shape memory transformations. In engineering aspects of shape memory alloys.** Ed. T.W. Duering; K.N. Melton; d. Stöckel; C. M. Wayman. Butterworth Heinemann. London , pp.106-105. (1990).

[37] Olson G. B., Cohen M. **Thermoelastic behavior in martensitic transformations.** Scripta Metallurgica, , vol. 9, p. 1247-1254. (1975).

[38] Ortin J., Planes A. **Thermodynamics analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations.** Acta metall., Vol. 36, , p. 1873-1889. (1988).

[39] Cimpric Darjan. **Shape memory alloys.** Seminario, Universidad de Ljubljana Facultad de Matemáticas y Física, Departamento de Física. (2007).

[40] Van Humbeeck J. **Aspect microstructuraux: relations entre la transformation martensitique et les proprietés thermomécaniques.** Patoor, E., Berveiller. Technologie des alliages à mémoire de forme. Paris : Hermès,. 89-101 p. ISBN 2-86601-426-X. (1994).

[41] Liu, Y., Mahmud, A., Kursawe, F., & Nam, T. **Effect of pseudoelastic cycling on the Clausius- Clapeyron relation for stress-induced martensitic transformation in NiTi.** Journal of Alloys and Compounds. (2006).

[42] Flor López, Silvia de la. **Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma.** Tesis doctoral, Departamento de Resistencia de Materiales y Estructuras en Ingeniería, Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona. Universidad Politécnica de Cataluña. (2005).

[43] J. Van Humbeeck. **Shape Memory Materials: State of the Art and Requirements for Future Applications.** Colloque C5, Supplement au Journal de Physique I, 11 de novembre (1997).

[44] S.M. Chentouf, M. Bouabdallah, H. Cheniti, A. Eberhardt, E. Patoor, A. Sari. **Ageing study of Cu–Al–Be hypoeutectoid shape memory alloy.** Materials Characterization 61, 1187–1193, (2010).

[45] J.H. Hernández, M.T. Ochoa, H. Flores-Zúñiga, F. Espinosa-Magaña, D. Ríos-Jara. **Study of the order–disorder transition and martensitic transformation in a Cu–Al–Be alloy by EELS.** Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 151, 149–154. (2006).

Referencias

- [46] K. Otsuka, C. M. Wayman (Eds.), **Shape Memory Materials**, Cambridge University Press, Cambridge, (1999).
- [47] Darel E. Hodgson, **Shape Memory Alloys**, Shape Memory Applications, Inc., Ming H. Wu, Memory Corporation, (1990).
- [48] H. Funakubo (Ed.), **Shape Memory Alloys**, Gordon and Breach Science Publishers, (1987).
- [49] J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, J. Campo, M.L. Nó, J. San Juan. **Neutron diffraction analysis of the β decomposition process in a texture free Cu–Al–Ni shape memory alloy**. Physica B 350 e1007–e1009. (2004).
- [50] Belkahla, H. Flores Zuñiga and G. Guenin: Mater. Sci. Eng. A, A 116, 119-124. (1993).
- [51] Belkahala (S), Guenin (G). **Martensitic Transformation and Metallurgical Study of low Temperature Cu-Al-Be Ternary Alloy**. European Symposium on Martensitic Transformation and Shape Memory Properties. Ausuis, FRA: Edited by G. Guenin, J. De Phys. IV. Colloque C-4, 145-150, (1991).
- [52] H. Flores Zúñiga, D. Rios-Jara, F.C. Lovey and G. Guénin. **Thermal stability of Beta Phase in a Cu-Al-Be Shape Memory Alloy**. Proceedings of the European symposium on Martensitic Transformations, Barcelona, Spain: Planes a, (ed), J. de Physique Colloque C-2, pp. 171. (1994).
- [53] Jewelett (R.P) Mark (D.J) **Further investigation of copper aluminum alloy mechanism of martensite**. Theoretical considerations. Materials characterization, vol. 92, pp. 59-61.
- [54] Kuwano (P.), Doi (T.). **Period of interphase and tetragonality in the α_2 phase of Cu-Al alloys**. Trans. Jap. Inst. Met, Vol. 18, pp 807-815. (1977).
- [55] Jewelett (R.P) Mark (D.J) **Further investigation of Copper aluminum alloy mechanism of martensite**. Theoretical considerations. Materials characterization, vol. 92, pp. 59-61, (2004).
- [56] Kuwano (P.), Doi (T.). **Period of interphase and tetragonality in the α_2 phase of Cu-Al alloys**. Trans. Jap. Inst. Met., 1977. Vol. 18, pp 807-815.
- [57] Martha T. Ochoa Lara. **Estudio de las precipitaciones de la fase γ^2 y su influencia en el doble efecto de memoria y el orden químico de las aleaciones CuAlBe**. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias (2004).

Referencias

- [58] H. Flores. **Satabilité Thermodynamique de la phase Beta et de L' effet Momoire Doble sens d' un alliage a Memoire de Forma du type Cu-Al-Be.** Thèse de doctoral: Isnt. Nat. Sc. Appl., Lyon Francia, (1993).
- [59] Tokonami M., Otzuka K., Shimizu K., Iwata Y., Shibuya i., **Neutron diffraction studies of crystal structures of stress-induced martensites in a Cu-Al-Ni alloy.** Proceedings of the international Conference On Martensitic Transformations, ICOMAT-79. Cambridge Massachusetts (Ed.). pp. 639-644.
- [60] Henry A. Colorado, Cesar Chávez Roldan, Juan Maids Velez. **Internal Friction and anelastic behavior in solids.** Revista de la Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellin, pp 39-49. (2005).
- [61] Mauro Dolce , Donatello Cardone. **Mechanical behaviour of shape memoryalloy s for seismic applications 1. Martensite and austenite NiTi bars subjected to torsion.** International Journal of Mechanical Sciences 43 2631–2656. (2001).
- [62] Liu, Y., & Van Humbeeck, J. **On the damping behaviour of NiTi shape memory alloys. J. Phys. IV, France, 7 (C5), 519{524.** (1997).
- [63] Etienne Patoor, Dimitris C. Lagoudas b, Pavlin B. Entchev b, L. Catherine Brinson c, Xiujie Gao c. **Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals.** Mechanics of Materials 38 391–429. (2006).
- [64] Stoiber, J., Humbeeck, J.V., Gotthardt, R. **Hysteresis effects during martensitic transformation in a Cu–Zn–Al studied by internal friction measurements.** Mater. Sci. Forum 56–58 (7), 505–510. (1990).
- [65] Delaey L. **Diffusionless Transformations**, in Phase Transformation in Materials (ed G. Kostorz), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, FRG. Doi: 10.1002/352760264X.ch9. (2005).
- [66] Flores H. **Stabilite thermique de la phase β et de l' effect memoire doublé sens d' un alliage a memoirede forme du type Cu-Al-Be.** Tesis de Docotorado: Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon Francia. (1993).
- [67] H K D H Bhadeshia, **Differential Scanning Calorimetry**, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy, www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2002/Thermal2.pdf
- [68] Z. G. Wei. **Transformation relaxation and aging in a CuZnAl shape-memory alloy studied by modulated differential scanning calorimetry.** Metallurgical and Materials Transactions, Warrendale; Vol. 29A, Iss. 11; pg. 2697, 9. (1998).

Referencias

- [69] Ferdinand Beer, E. Russell Johnston. **Mechanics of Materials**. Mc Graw-Hill Science/Engineering/Math, 5th edition, May 2008.
- [70] Mariàngels Jurado, Teresa Castàn, Luis Mañosa, Antoni Planes, Josep Bassas, Xavier Alcobé & Michel Morin. **Study of the order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be shape memory alloys**. Philosophical Magazine A, 75:5, 1237-1250. (1997).
- [71] M. T. Ochoa-Lara, H. Flores-Zúñiga, D. Rios-Jara G., Lara-Rodríguez. **In situ X-ray study of order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be melt spun ribbons**. Springer Science 41:4755–4758. (2006).
- [72] Victor Hugo C. de Albuquerque, Tadeu Antonio de A. Melo, Rodinei M. Gomes, Severino Jackson G. de Lima, João Manuel R.S. Tavares. **Grain size and temperature influence on the toughness of a CuAlBe shape memory alloy**. Materials Science and Engineering A, 528 459–466. (2010).
- [73] S.H. Chang, S.K. Wu. **Determining transformation temperatures of equiatomic TiNi shape memory alloy by dynamic mechanical analysis test**. Journal of Alloys and Compounds, article in press. (2012).
- [74] Debdutta Roy, V. Buravalla, P.D. Mangalgi, S. Allegavi, U. Ramamurty. **Mechanical characterization of NiTi SMA wires using a dynamic mechanical analyzer**. Materials Science and Engineering A 494, 429–435. (2008).
- [75] T. Murakami, S. Sasaki, K. Ito. **Oxidation behavior and thermal stability of Cr-doped Nb(Si,Al)₂ and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering**. Intermetallics 11 269–278. (2003).
- [76] Shiyu Qu, Yafang Han, Liguang Song. **Effects of alloying elements on phase stability in NbSi system intermetallics materials**. Intermetallics 15, 810-813. (2007).
- [77] J. Lelatko, H. Morawiec. **The effect of Ni, Co and Cr on the primary particle structure in Cu-Al-Nb-X shape memory alloys**. Materials Chemistry and Physics 81, 472–475. (2003).
- [78] G.A. Lara-Rodríguez, G. Gonzalez, H. Flores-Zúñiga, J. Cortés-Pérez. **The effect of rapid solidification and grain size on the transformation temperatures of Cu-Al-Be melt spun alloys**. Materials Characterization 57 154–159. (2006).
- [79] S. Montecinos, A. Cuniberti. **Martensitic transformation and grain size in a Cu-Al-Be alloy**. Procedia Materials Science 1 149 – 155. (2012).

Referencias

- [80] Guénin, P. F. Gobin. **A Localized Soft Mode Model for the Nucleation of Thermoelastic Martensitic Transformation: Application to the 13 > 9R Transformation.** *Metallurgical Transactions A*; Volume 13, Issue 7, pp 1127-1134. (1982).
- [81] María M., Paris G., Mauricio S., Aquiles S. **Use Copper-Base shape memory alloys in seismic energy dissipation devices.** 13th World Conference on Earthquake Engineering Vancouver, B.C., Canada Paper No. 3344, (2004).
- [82] I. Yoshida, T. Ono, M. Asai. **Internal friction of Ti-Ni alloys.** *Journal of Alloys and Compounds* Volume 310, Issues 1-2, Pages 339-343, (2000).
- [83] Qiang Pan and Chongdu Cho. **The Investigation of a Shape Memory Alloy Micro-Damper for MEMS Applications.** *Sensors*, 7, 1887-1900, (2007).
- [84] J Uchil, K.K Mahesh, K.Ganesh Kumara. **Electrical resistivity and strain recovery studies on the effect of thermal cycling under constant stress on R-phase in NiTi shape memory alloy.** *Physica B*, 324, pp 419-428, (2002).
- [85] Elena Sitnikova, EkaterinaPavlovskaja, MarianWiercigroch , Marcelo A.Savi. **Vibration reduction of the impact system by an SMA restraint: numerical studies.** *International Journal of Non-Linear Mechanics* 45 837-849. (2010)
- [86] N.B. Morgan and C.M. Friend. **A review of shape memory stability in NiTi alloys.** *J. Phys. IV France* Volume 11, Number PR8, Fifth European Symposium on Martensitic Transformations and Shape Memory Alloys. Pr8-325 - Pr8-332. (2001).