



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio de la concentración del Al y Ni sobre la transformación martensítica de la aleación Cu-Al-Ni y efecto sobre las temperaturas de transformación”

T E S I S

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

PRESENTA

BRENDA DANIELA RODRIGUEZ JIMENEZ



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.,

2022



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.

Jurado Asignado

PRESIDENTE:

Profesor: OSCAR JESÚS RENDÓN GÓMEZ

VOCAL:

Profesor: BALBINA OJEDA RAMÍREZ

SECRETARIO:

Profesor: GABRIEL ÁNGEL LARA RODRÍGUEZ

1ER. SUPLENTE:

Profesor: AGUSTÍN GERARDO RUIZ TAMAYO

2DO SUPLENTE:

Profesor: LEOPOLDO ARZATE ORTEGA

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez

Firma

SUSTENTANTE:

Brenda Daniela Rodríguez Jiménez

Firma

A mis padres

Que me brindaron su cariño y amor incondicional

A mi hermano

Eres mi mejor amigo

A mi abuela

Que siempre me apoyaste

A mis mejores amigos

Reconocimientos

Deseo reconocer a mi asesor, el Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez, director de esta tesis. Por compartir sus conocimientos, confianza, y paciencia, lo cual fue base fundamental en el desarrollo de la presente tesis. Con respeto y admiración.

A mis sinodales: M en M. Balbina Ojeda Ramírez y M en I. Agustín Gerardo Ruiz Tamayo por sus valiosas observaciones y aportaciones al escrito de esta tesis.

A los doctores: Ignacio Figueroa y Enrique Salas por sus observaciones, recomendaciones y conocimientos transmitidos en mi formación profesional.

A mis amigos: Alex, Sara, Brenda, Christian, Liz y Sofía, por su amistad, apoyo y locuras durante mi trayecto en mi formación universitaria.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por brindarme una educación de alto nivel y los conocimientos adquiridos durante mi formación como universitaria.

A la Facultad de Química por forjar mi preparación profesional durante mis estudios de licenciatura.

A mis profesores que estuvieron presentes en mi vida de estudiante sin orden en particular: Andrés Vela, Fernando Flores, Leopoldo Arzate, Enrique Jardón, y Agustín Ruiz.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por la oportunidad de realizar mi proyecto en sus instalaciones para la realización de esta tesis.

Agradezco al proyecto UNAM-DGAPA-PAPIME "PE100622" por la beca otorgada para la realización de tesis de licenciatura.

A Omar Novelo, Carlos Ramos, Adriana Tejeda, Eriseth Reyes, Francisca García, Ana Bobadilla, Eliezer Hernández y Raúl Reyes por el gran apoyo en la parte experimental y pruebas químico-térmicas para el mejor sustento de nuestros resultados. Así mismo un agradecimiento particular a Teresa Vázquez y Oralia Jiménez por el apoyo brindado en la recopilación de información durante la época difícil de pandemia.

Introducción

Las AMF fueron descubiertas en 1932 con la aleación de Au-47.5Cd, posteriormente en la década de 1940 se encontró la aleación Ni-Ti (nitinol), su demanda surgió gracias a su gran compatibilidad con el cuerpo humano utilizándose como stents para angioplastia, otros implantes y/o dispositivos. Sin embargo, estas aleaciones se limitan a temperaturas de transformación martensítica (M_s) por debajo de 87°C.

Por lo que el objetivo principal de estudios recientes, es tratar de sustituir las aleaciones Ni-Ti por aleaciones base cobre para aplicaciones industriales con mayores intervalos de temperatura, teniendo buena recuperación de forma, facilidad de fabricación y buena conductividad térmica.

En el presente trabajo, se realizó una revisión bibliográfica, en donde se describe los aspectos teóricos de la transformación martensítica, los efectos asociados al fenómeno de memoria de forma y las aleaciones base cobre.

En el capítulo de metodología experimental se planteó el proceso de fabricación de las aleaciones Cu-Al-Ni y sus composiciones para lograr los objetivos del presente trabajo, donde se utilizaron elementos de pureza comercial de bajo costo, para determinar una relación lineal en función de la composición química que nos permita diseñar una aleación a la temperatura de transformación martensítica (M_s) deseada.

Posteriormente se describen los resultados obtenidos durante la elaboración de las aleaciones Cu-Al-Ni y la caracterización de estas utilizando las técnicas de microscopía óptica, difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido (DSC), obteniendo propiedades físicas y térmicas que nos permitieron determinar una relación lineal entre temperaturas de transformación vs. composición química.

El presente trabajo de tesis pretende contribuir al conocimiento de estas aleaciones comparando trabajos realizados con anterioridad para reproducir adecuando parámetros de fabricación y caracterización de este tipo de aleaciones.

Índice

RECONOCIMIENTOS	IV
AGRADECIMIENTOS	V
INTRODUCCIÓN	VI
ANTECEDENTES DE LA ALEACIÓN CU-AL-NI	5
OBJETIVO GENERAL	8
OBJETIVOS PARTICULARES	8
1. MARCO TEÓRICO	9
1.1. ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA (AMF)	9
1.2. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA (AMF)	9
1.2.1. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA: ASPECTOS TERMODINÁMICOS	11
1.2.2. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA: ASPECTOS GEOMÉTRICOS	13
1.2.3. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA INDUCIDA POR TEMPERATURA	15
1.2.4. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA INDUCIDA POR ESFUERZO	16
1.3. EFECTOS ASOCIADOS AL FENÓMENO MEMORIA DE FORMA	19
1.3.1. EFECTO DE MEMORIA DE FORMA SIMPLE	19
1.3.2. DOBLE EFECTO DE MEMORIA DE FORMA (DEMF)	21
1.3.3. EFECTO TIPO CAUCHO	22
1.3.4. PSEUDOELASTICIDAD	23
1.4. AMF BASE COBRE	24
1.4.1. DIAGRAMA DE FASES CU-AL	26
1.4.2. FASES MARTENSÍTICAS	28
1.4.3. ALEACIÓN CU-AL-NI	29
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
2.1. FABRICACIÓN Y ELABORACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE CU-AL-NI	31
2.2. OBTENCIÓN DE LAS ALEACIONES CU-AL-NI POR FUNDICIÓN	32
2.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y TÉRMICA	34
2.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA	35

2.3.2. <i>TRATAMIENTOS TÉRMICOS</i>	36
2.3.3. <i>DIFRACCIÓN DE RAYOS X</i>	38
2.3.4. <i>CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)</i>	40
<u>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	<u>41</u>
3.1. <i>ANÁLISIS DE EFICIENCIA DEL PROCESO DE FUNDICIÓN</i>	41
3.2. <i>MICROSCOPÍA ÓPTICA</i>	42
3.3. <i>DIFRACCIÓN DE RAYOS X</i>	46
3.4. <i>ANÁLISIS TÉRMICO</i>	47
3.5. <i>RELACIÓN DE TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN MS VS WT.% NI</i>	49
3.6. <i>RELACIÓN DE TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN MS VS WT.%AL</i>	51
<u>4. CONCLUSIONES</u>	<u>53</u>
<u>5. ANEXO</u>	<u>54</u>
5.1. <i>HORNO DE RESISTENCIA DE INDUCCIÓN</i>	54
5.2. <i>MICROSCOPÍA ÓPTICA</i>	56
5.3. <i>DIFRACCIÓN DE RAYOS X</i>	58
5.4. <i>GRÁFICAS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DCS)</i>	59
<u>6. BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>61</u>

Índice de figuras

Figura 1. 1. Difractogramas de Cu-Al-Ni a diferentes temperaturas [4].	5
Figura 1. 2. Comportamiento de la aleación Cu- 14 wt.% Al- 3.8wt.% Ni antes y después del tratamiento térmico [8].	6
Figura 1. 3. Curva de la transformación austenita-martensita en función de la temperatura [15].	11
Figura 1. 4. Esquema de la energía libre para la fase madre y martensita [20].	12
Figura 1. 5. a) Tipos de transformaciones martensíticas: (a) Tipo “Burst” no termoelástica, (b) Termoelástica tipo y (c) Termoelástica tipo II [23].	13
Figura 1. 6. a) Planos de hábito de las 24 variantes de martensita de una aleación Ni-Al, b) ejemplo macroscópico de una combinación de variantes [25].	14
Figura 1. 7. Esquema de las variaciones autoacomodantes en 2 y 3 dimensiones [27,30].	14
Figura 1. 8. Temperaturas críticas de la transformación martensítica [17].	15
Figura 1. 9. (a) Porcentaje de transformación de la fase madre a martensita por temperatura y (b) visto macroscópicamente [17,30].	16
Figura 1. 10. (a) Porcentaje de transformación de la fase madre a martensita por esfuerzo y (b) visto macroscópicamente [17,30].	17
Figura 1. 11. Diagrama esfuerzo vs temperatura, representando la transformación martensítica inducida por esfuerzo [23].	18
Figura 1. 12. Diagrama esfuerzo-temperatura-transformación [17].	19
Figura 1. 13. Efecto de memoria simple desde el punto de vista de las variantes de martensita [20].	20
Figura 1. 14. Efecto de memoria de forma simple [35].	20
Figura 1. 15. Comparación entre los efectos de memoria de forma simple y doble [31].	22
Figura 1. 16. Diagrama esfuerzo-deformación del efecto cauchótico [20].	23
Figura 1. 17. Surgimiento de una variante de martensita [36].	24
Figura 1. 18. Diagrama tridimensional esfuerzo-deformación-temperatura [38].	24
Figura 1. 19. Sistemas de aleaciones con memoria de forma [20,43].	25
Figura 1. 20. Diagrama binario Cu-Al por la parte alta en la concentración de Cu [43].	27
Figura 1. 21. Diferentes tipos de estructuras que se presentan en la fase β (metaestable) de las aleaciones Cu-Al con memoria de forma [32].	27
Figura 1. 22. La estructura cambia a B2 y varios tipos de martensitas [20].	28

<i>Figura 2. 1. Diagrama experimental empleado en la fundición.</i>	33
<i>Figura 2. 2. Bobina del HRF.</i>	34
<i>Figura 2. 3. Muestra obtenida del proceso de fundición.</i>	34
<i>Figura 2. 4. Corte transversal hecho en las muestras de Cu-Al-Ni.</i>	35
<i>Figura 2. 5. Muestra para Difractómetro de rayos X</i>	36
<i>Figura 2. 6. Horno BioBase MX8-12TP.</i>	36
<i>Figura 2. 7. Tratamiento térmico de homogenizado</i>	37
<i>Figura 2. 8. Tratamiento de Betatizado para la aleación Cu-Al-Ni.</i>	37
<i>Figura 2. 9. Betatizado en proceso a una temperatura de 900°C.</i>	38
<i>Figura 2. 10. Horno de resistencia eléctrica de carburo de silicio.</i>	38
<i>Figura 2. 11. Muestra 1A para el difractómetro de rayos X.</i>	39
<i>Figura 2. 12. Difractómetro Siemens D600.</i>	39
<i>Figura 2. 13. Calorímetro Diferencial de Barrido Q600 TA instruments.</i>	40
<i>Figura 3. 1. Aleaciones Cu-X wt. % Al- 4 wt. % Ni (X= 13.3, 13.5, 13.7, 14.0, 14.2)</i>	43
<i>Figura 3. 2. Aleaciones Cu- 13.2 wt. % Al- X wt. % Ni (X= 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5)</i>	45
<i>Figura 3. 3. Difractogramas para las muestras a)1A- 5A y b) 1N- 5N.</i>	46
<i>Figura 3. 4. Diagrama DSC para Cu- 13.3 wt.% Al- 4 wt.% Ni.</i>	48
<i>Figura 3. 5. Diagrama DSC variando wt.% Al.</i>	48
<i>Figura 3. 6. Diagrama DSC cambiando wt.% Ni.</i>	49
<i>Figura 3. 7. Gráfico a) aumento wt.% Ni vs Temperatura Ms, b) tendencia lineal en aumento y c) tendencia lineal decreciente.</i>	50
<i>Figura 3. 8. Gráfico de temperatura Ms vs a) aumento wt.% Al y b) tendencia lineal decreciente.</i> ..	51
<i>Figura 5. 1. Partes y principio del funcionamiento del horno de inducción [63].</i>	55
<i>Figura 5. 2. Partes del microscopio ópticas y mecánicas</i>	57
<i>Figura 5. 3. Esquema de difracción de Rayos X</i>	58
<i>Figura 5. 4. Diagramas DSC Aleaciones Cu- X wt.% Al- 4 wt.% Ni (X= 13.3, 13.5, 13.7, 14.0, 14.2) y Aleaciones Cu- 13.2 wt.% Al- X wt.% Ni (X= 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5).</i>	60

Antecedentes de la aleación Cu-Al-Ni

En el año de 1930 se descubrió el fenómeno de memoria de forma en las aleaciones de Au y Cd [1] y en los años 1960s se encontró el fenómeno en la aleación Ni-Ti que presenta mejores propiedades de memoria de forma. Tiempo después se empezó a trabajar con las aleaciones base cobre, siendo más frágiles que las aleaciones Ni-Ti, por ello se empezaron a adicionar elementos como Al y Zn surgiendo así las primeras aleaciones: Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, donde al agregar un tercer elemento se mejoraron sus propiedades [2].

Recarte et al., estudió la influencia de la concentración de Al y Ni en la transformación martensítica de las aleaciones de Cu-Al-Ni, comparando las expresiones experimentales encontradas para el cálculo de la temperatura crítica M_s [3], por otro lado se han realizado estudios sobre la evolución estructural mediante la técnica de difracción de rayos X, con el propósito de obtener las reflexiones con mayor intensidad, representativas de las fases que se pudieran presentar en el material en función de la temperatura, como se observa en la Figura 1. 1 [4].

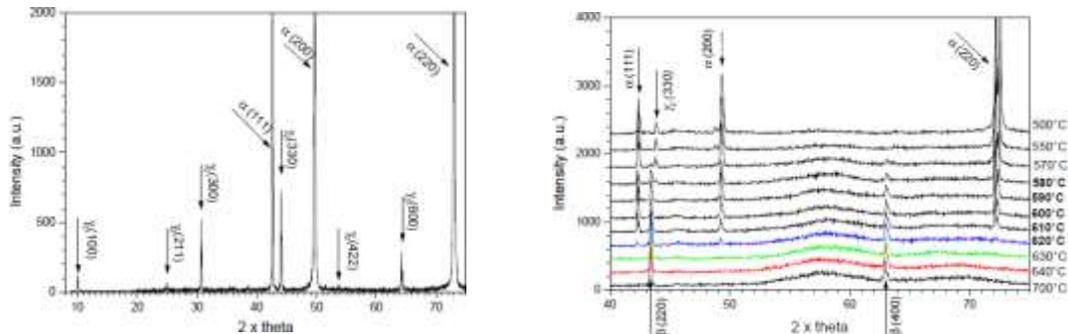


Figura 1. 1. Difractogramas de Cu-Al-Ni a diferentes temperaturas [4].

Así mismo, en la literatura se han hecho estudios para determinar las estructuras de martensitas presentes en la aleación Cu-11.92 wt% Al- 3.78 wt% Ni. La martensita β' presenta una morfología en Zig -Zag y una estructura de apilamiento 18R, mientras γ' (2H) presenta un arreglo grueso de acomodamiento de las martensitas [5]. Más adelante se estudió el efecto pseudoelástico de la aleación a diferentes temperaturas, observando la presencia de una transición de fases entre $\beta \leftrightarrow \beta'$ a 294K obteniendo una máxima histéresis por esfuerzo y por debajo de 266K se observó una transformación $\beta' \rightarrow \gamma'$ [6]. En otra investigación se estudió el efecto del tratamiento térmico de

envejecimiento a 300°C durante 24h, en donde se observó la formación de precipitados α y γ_2 cambiando la composición química y provocando una disminución de la temperatura M_s [7]. Wang et al., reportaron el efecto del precipitado γ_2 en la aleación Cu-Al-Ni, donde se observó que al aplicar un tratamiento térmico en un intervalo de 700 a 770°C el precipitado difunde en la matriz dando como resultado una mejora en las propiedades mecánicas como se muestra en la Figura 1. 2[8].

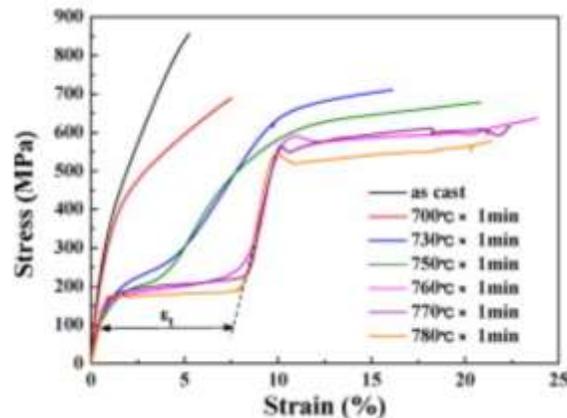


Figura 1. 2. Comportamiento de la aleación Cu- 14 wt.% Al- 3.8wt.% Ni antes y después del tratamiento térmico [8].

En la última década se ha estudiado la adición de varios elementos como el Mn en la aleación Cu-Al-Ni, el cual provoca la eliminación de la concentración de esfuerzos internos teniendo como resultado un menor tamaño de grano y dureza [9]. Para el año 2011, se estudió el efecto del Al, mostrando que, al aumentar la cantidad de este elemento, se obtiene como resultado una disminución de la fricción interna de la aleación, además se reportó que al aumentar el contenido de Al tiende a la formación de precipitados γ_2 lo que provoca un descenso de la temperatura M_s [10].

Saud, et al., investigó el efecto de la Ag en la aleación Cu-Al-Ni, donde se observó la disminución de la fase γ'_1 estimulando la formación de precipitados ricos en Ag dando como resultado un ligero aumento en las temperaturas de transformación, así mismo, se reportó una mejora en la resistencia a la corrosión observando la formación de una capa de óxido que actúa como una capa pasiva [11].

Así mismo, al adicionar más del 1 wt. % V se observó una disminución de la fase β' y un aumento del precipitado $(Al,Cu,Ni)V_3$, mejorando las propiedades de recuperación a la deformación mecánica

[12]. Por otro lado, en otra investigación se estudió la adición de Hf donde se observó que no afecta significativamente la temperatura M_s y que al incrementar este elemento se obtienen precipitados ricos en Cu y Hf dando como resultado una menor dureza en la aleación. [13].

En el año 2020 se reportó que la adición de 0 a 3 wt.% de Ta en una aleación de Cu-Al-Ni-Mn provocó la formación de la fases martensítica ($\beta'_1 + \gamma'_1$) para $X=0$ y 1, mientras que para $X=2$ y 3 solo se presentó β'_1 , además todas las muestras exhibieron una temperatura M_s similares entre 400°C y 500°C, también se observó que el porcentaje de recuperación del efecto memoria de forma es proporcional al contenido de Ta [14].

Debido a la revisión de los antecedentes sobre la aleación Cu-Al-Ni y a que en la actualidad en México hay pocos estudios sobre las AMF y en específico a la aleación Cu-Al-Ni, se establecieron los siguientes objetivos:

Objetivo General

Estudiar el efecto de la variación de los contenidos de Al y Ni sobre la temperatura de transformación martensítica (M_s) en la aleación Cu-Al-Ni, utilizando elementos de pureza comercial, para determinar si existe una relación lineal entre temperatura M_s vs la cantidad de Ni y Al.

Objetivos Particulares

1. Fabricar por fundición una aleación de Cu-Al-Ni:
 - a) fijando Ni y variando cantidad de Al.
 - b) fijando Al y variando la cantidad de Ni.
2. Determinar la eficiencia de la fundición de las aleaciones.
3. Estudiar el comportamiento de memoria de forma de las aleaciones fabricadas mediante técnicas de caracterización de microscopía óptica, calorimetría diferencial de barrido y difracción de rayos X.
4. Establecer si existe una relación lineal entre temperaturas de transformación (M_s) y porcentajes de contenido de Al y Ni.

1. Marco Teórico

1.1. Aleaciones con Memoria de Forma (AMF)

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) o comúnmente llamados materiales inteligentes, son aquellos que tienen la capacidad de regresar a su forma original incrementando su temperatura, después de haber sido deformados a baja temperatura de manera plástica.

El efecto de memoria de forma se presenta en algunas aleaciones no ferrosas, siendo las más comunes: Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be, entre otras.

Existen varios efectos asociados al fenómeno de memoria de forma, que son: el efecto de memoria de forma simple, el doble efecto de memoria, el efecto pseudo-elástico y el efecto caucho, entre otros [15,16,17].

Las AMF se destacan por presentar un comportamiento distinto al de los materiales convencionales. La mayoría de los materiales comienzan a deformarse de manera plástica al sufrir una elongación mayor al 0.2% cuando son sometidos a un ensayo de tracción. Este tipo de materiales pueden soportar deformaciones mayores, hasta 200 veces más que los materiales convencionales, sin llegar a la deformación plástica [20,21].

Para entender este tipo de materiales es necesario dar la definición del fenómeno memoria de forma, el cual se define como la capacidad de un material para recuperar su forma inicial, después de haber sido deformado de manera aparentemente plástica, mediante un estímulo externo [20].

1.2. Transformación Martensítica en Aleaciones con Memoria de Forma (AMF)

Existen dos tipos de transformación en estado sólido: difusional y adifusional. Las transformaciones difusionales consisten en una nueva fase que es formada solo por el movimiento de los átomos sobre distancias relativamente grandes en la cual hay cambio en la composición química. La transformación displasiva o adifusional que se presenta en las AMF, en la cual los átomos se mueven de manera cooperativa para formar la nueva fase, desplazándose distancias menores al parámetro

de red, principalmente por una deformación cortante [21]. De esta manera se forma una estructura cristalina más estable sin el cambio de la composición química. La transformación martensítica en las AMF, son generalmente del segundo tipo y se forman por enfriamiento rápido de una fase de alta temperatura (fase madre o austenita).

A finales del siglo XIX, Martens identificó una nueva fase en el acero obtenida mediante un templado la cual está relacionada con el endurecimiento de este material. En 1885 esta fase fue llamada martensita [18]. En general el término se ha generalizado en todas las fases obtenidas de la misma manera (mediante un templado). Las transformaciones martensíticas se han observado en varios tipos de materiales como: aleaciones metálicas, superconductores, cerámicos y polímeros [19].

Usualmente, la fase de la que se parte es llamada fase madre o primitiva (fase austenítica). La cual generalmente es una supercelda del tipo cúbico DO_3 , al disminuir la temperatura, se promueve el cambio de fase provocando una transformación de una fase madre a una fase martensita [20]. Es importante resaltar que este tipo de transformación es reversible; por lo tanto, es posible inducir una transformación inversa de martensita a austenita simplemente aplicando un calentamiento. En este último es evidente un cambio de fase, pero no un cambio de forma.

La transformación martensítica (TM) en este tipo de materiales es por desplazamientos, en ella los átomos se mueven fácilmente desplazándose distancias menores al parámetro de red para formar una nueva fase. De esta manera los átomos forman una estructura cristalina más estable y sin cambiar la naturaleza química de la matriz, esto ocurre porque no es necesaria una migración atómica y generalmente progresa dependiente de la temperatura o del esfuerzo e independientemente del tiempo. El movimiento de la interfase entre las dos fases es casi instantáneo y reversible [16,17].

Actualmente la definición más aceptada para la TM es la publicada por Olson y Cohen [16]. “Es una transformación por desplazamientos, de primer orden, con una deformación homogénea de red constituida principalmente por una deformación cortante”. La transformación es de primer orden ya que se acompañan de una discontinuidad en propiedades como el volumen, la presión, etc., que son primeras derivadas de los potenciales termodinámicos.

1.2.1. Transformación Martensítica: Aspectos Termodinámicos

Para poder hablar de los aspectos termodinámicos de la transformación martensítica (TM), primero se deben definir las temperaturas críticas que se muestran en la Figura 1.3.

- ❖ Ms: temperatura a la cual inicia la transformación martensítica
- ❖ Mf: temperatura a la cual termina la transformación martensítica
- ❖ As: temperatura a la cual inicia la fase madre
- ❖ Af: temperatura a la cual termina la fase madre

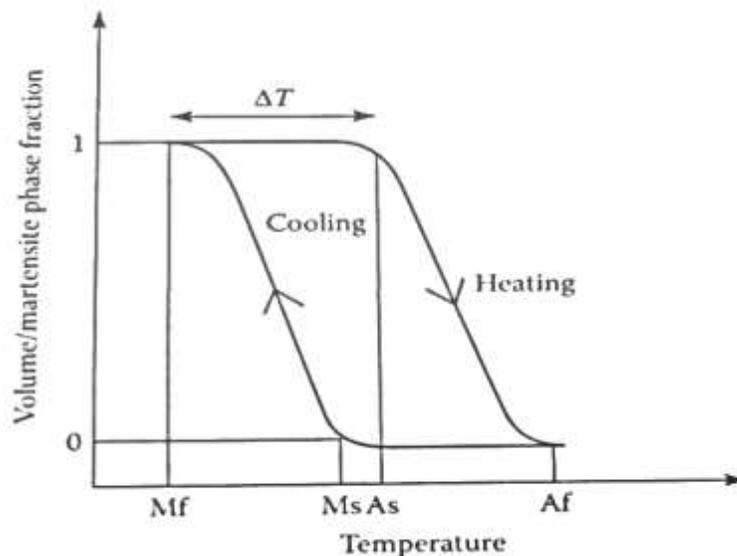


Figura 1. 3. Curva de la transformación austenita-martensita en función de la temperatura [15,21].

Las temperaturas de transformación se pueden determinar mediante propiedades del material como: la dilatación térmica, cambio de flujo de calor, resistividad eléctrica, etc. [25].

La transformación martensítica displasiva o no difusiva no está asociada a un cambio de composición química, sino que la energía libre de ambas fases (austenita y martensita) son función de la temperatura. En dicha transformación puede existir una temperatura T_0 que representa el equilibrio termodinámico que hay entre las dos fases, y $\Delta G^{p-m} |_{Ms} = G^m - G^p$ representa la fuerza motriz para dar inicio a la nucleación de la martensita, donde G^m y G^p representan la energía libre de Gibbs de la martensita y de la austenita respectivamente. El argumento es similar para la

transformación inversa. T_0 se puede aproximar mediante la siguiente expresión $\frac{1}{2(M_s+A_s)}$ [4]. Por lo tanto, la energía libre de Gibbs queda representada como:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (1.1)$$

En donde ΔG_c es la energía térmica originada por el cambio de fase madre a martensita, ΔG_s es la energía de superficie entre la fase madre y la martensita, ΔG_e es la energía elástica de la martensita, y $\Delta G_{nc} = \Delta G_s + \Delta G_e$ es la energía de transformación [25].

En la mayor parte de las transformaciones martensíticas ΔG_{nc} es tan grande como ΔG_c , por lo que es necesario un sobre enfriamiento (ΔT_s) para la nucleación de la martensita, así mismo es necesario un sobrecalentamiento para el regreso de la transformación como se observa en la Figura 1. 4.

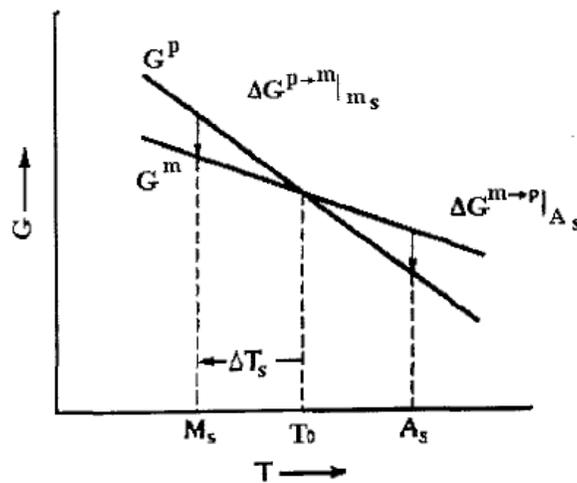


Figura 1. 4. Esquema de la energía libre para la fase madre y martensita [20].

De esta manera se pueden clasificar las transformaciones martensíticas como termoelásticas y no termoelásticas. Cuando la histéresis de temperatura es pequeña, la interfase entre la fase madre y la martensita es muy móvil hacia temperaturas más altas o más bajas y la transformación es cristalográficamente reversible en el sentido de que la martensita pueda regresar a la fase de la que se parte (fase madre), a este proceso se le llama transformación termoelástica [20,25]. Por otro lado, si se observa que es muy grande la histéresis, las fuerzas motrices son muy grandes

provocando que la interfase entre la fase madre y la martensita sea inmóvil, la martensita crece de forma violenta y el regreso de la transformación ocurre por la renucleación de la fase madre, por lo tanto, no es reversible, a estas transformaciones se le llaman no termoelásticas o tipo Burst como se muestra en la Figura 1. 5.

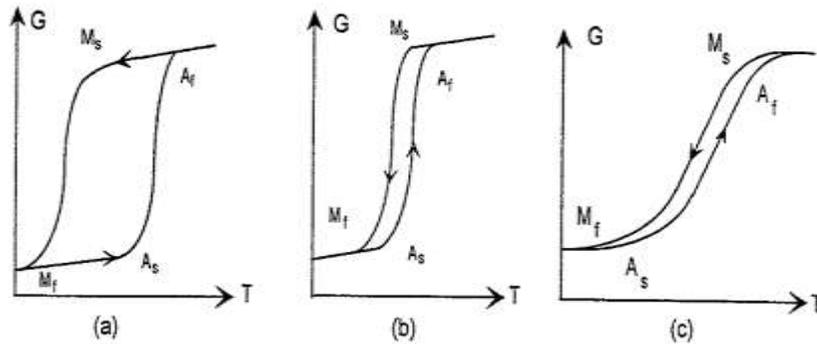


Figura 1. 5. a) Tipos de transformaciones martensíticas: (a) Tipo “Burst” no termoelástica, (b) Termoelástica tipo I y (c) Termoelástica tipo II [23].

1.2.2. Transformación Martensítica: Aspectos Geométricos

El plano de habitad o de hábito se define como la frontera del plano de transformación en donde se da el crecimiento de la martensita en dirección transversal. A escala macroscópica se observa una interfase coherente entre la fase madre y la martensita que corresponde a un plano invariante. Geométricamente las transformaciones martensíticas equivalen a un corte combinado con una tracción o compresión uniaxial normal al plano de hábito como se ilustra en la Figura 1. 6 (a)[22]. El plano de hábito es irracional, pero se le asigna índices de Miller racionales correspondientes a un plano cercano [26].

A partir de un monocristal cúbico de austenita, existen 24 posibles variantes de martensita, la diferencia entre cada variante es la orientación de su plano de hábito y su dirección del cizallamiento. A este grupo de variantes se le conoce como “autoacomodantes” ya que estas generan una fase martensítica sin deformación macroscópica notable y compensan los esfuerzos internos posibles generados durante la transformación martensítica [23].

En la Figura 1. 6 (b), se muestra un ejemplo de la formación de variantes en un material policristalino, la primera variante de martensita formada crea una deformación por cizallamiento. Las siguientes variantes se forman influidas por el campo de esfuerzos internos y tienden a minimizar la deformación [24].

En la Figura 1. 7, se muestra un esquema de cómo se obtienen las diferentes variantes de martensita a partir de un cristal cúbico de austenita. Las 24 variantes se obtienen considerando los 6 planos de un cristal cúbico y cuatro direcciones por cada uno de ellos [25,26].

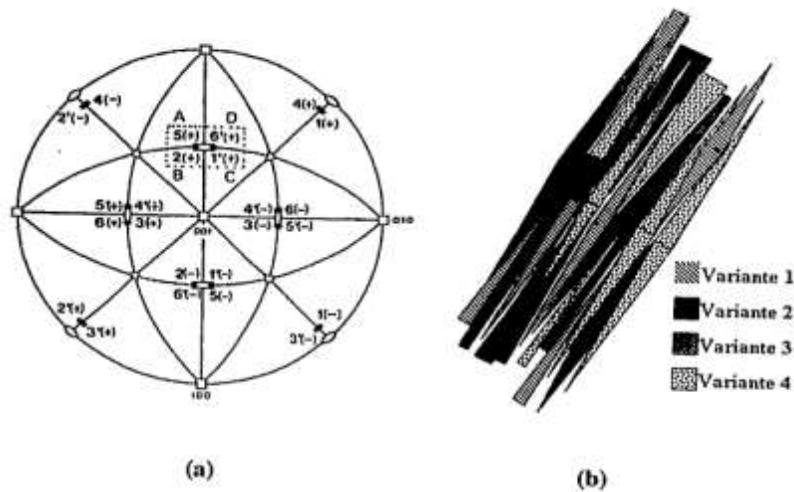


Figura 1. 6. a) Planos de hábito de las 24 variantes de martensita de una aleación Ni-Al, b) ejemplo macroscópico de una combinación de variantes [25].

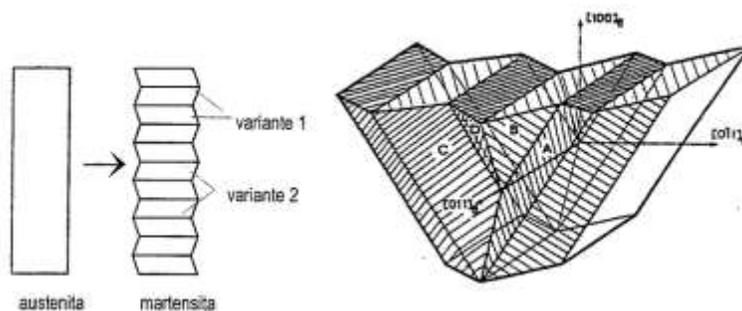


Figura 1. 7. Esquema de las variaciones autoacomodantes en 2 y 3 dimensiones [27,30].

1.2.3. Transformación Martensítica Inducida por Temperatura

La transformación martensítica puede ser inducida por enfriamiento hasta alcanzar un punto crítico llamado temperatura M_s , mismo que define un cambio de fase en el material, pasando de DO_3 o $L2_1$ a martensita. En la Figura 1. 8, se muestra el diagrama el cual indica la transformación martensítica por temperatura y las cuatro temperaturas críticas que definen la transformación martensítica y su reversibilidad en una AMF. Las temperaturas M_s y M_f corresponden al principio y final de la transformación martensítica a la fase madre, A_s y A_f definen el proceso inverso [24,27,28].

Como se reporta en la literatura estos cuatro puntos dependen esencialmente de la composición química y del historial térmico de las aleaciones metálicas, esto quiere decir que dependiendo de los tratamientos termomecánicos o térmicos a los que es sometida la AMF, las temperaturas críticas se verán afectadas [2,29].

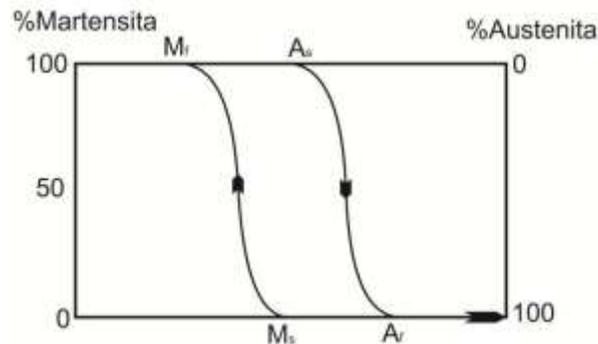


Figura 1. 8. Temperaturas críticas de la transformación martensítica [17].

Cuando la transformación martensítica es inducida sólo por temperatura ocurre lo siguiente: en la zona I de la Figura 1. 9 (a), la AMF se encuentra a una temperatura $T_1 > M_s$ el cual tiene como fase predominante la fase madre, este es sometido a un enfriamiento de manera constante y controlada hasta cumplir la condición $T_1 = M_s$, en este punto comienza la transformación martensítica, es decir, inicia el crecimiento de las agujas de martensita. Si se prosigue con este enfriamiento se encontrará la zona II, en donde coexisten ambas fases. Posteriormente se continúa enfriando hasta llegar a la zona III donde la temperatura $T \leq M_f$, lo cual provoca que la transformación martensítica llegue a su fin obteniendo en el material 100% martensita. Esto se puede apreciar en la Figura 1. 9 (b), por una

disminución de temperatura aparecen las plaquetas de martensita con diferentes orientaciones en el interior de cada grano de la fase madre. Esta transformación es reversible.

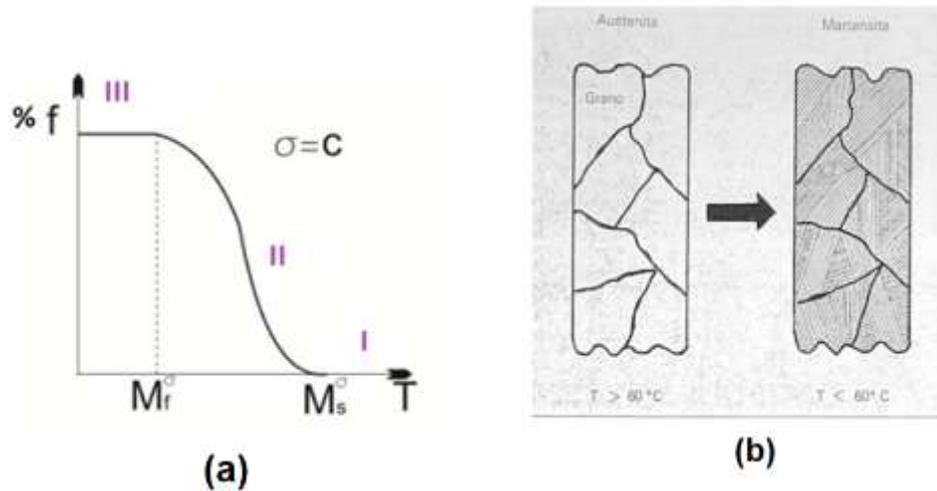


Figura 1. 9. (a) Porcentaje de transformación de la fase madre a martensita por temperatura y (b) visto macroscópicamente [17,30].

1.2.4. Transformación Martensítica Inducida por Esfuerzo

La transformación martensítica inducida por esfuerzo (TMIE) se produce cuando el material se encuentra en fase austenítica y a una temperatura por encima de la temperatura inicial de la transformación martensítica (M_s), y se aplica un esfuerzo, es decir, el material se encuentra en la fase madre y debido a la aplicación del esfuerzo se inducirá la transformación martensítica y únicamente se formarán aquellas variantes de martensita que se encuentren orientadas en la aplicación de la carga. Bajo estas condiciones el material transformará una vez que el esfuerzo aplicado llegue a un esfuerzo crítico de transformación (σ_c), mostrando un cambio en su forma. Una vez llegado a este valor, se inicia el proceso de transformación inducida por esfuerzo conocido como “twinning” o maclado.

Cuando la transformación martensítica es inducida sólo por esfuerzo se tiene que mantener la temperatura constante. Un ejemplo para entender este fenómeno es el que se muestra en la Figura 1. 10 (a): si mantenemos una temperatura $T_1 > M_s$ y posteriormente se le aplica un esfuerzo que

incrementa paulatinamente desde cero hasta alcanzar un valor crítico conocido como σ_c se llegará al límite de la línea M_s , al sobrepasar este valor y seguir aplicando un esfuerzo se llega a la zona II en donde se aprecia el desarrollo de la fase martensítica en forma de agujas únicamente en aquellos granos que se vieron favorecidos, en este punto coexisten las dos fases. Por último, si el esfuerzo continúa incrementando se llega a la zona III donde toca un límite de transformación por esfuerzo llamado σ_f , no obstante, no se alcanzará el 100% de la transformación. Lo anterior se muestra en la Figura 1. 10 (b), la fase madre se transforma en martensita mediante un esfuerzo (σ), si el esfuerzo es retirado el material recupera su forma original.

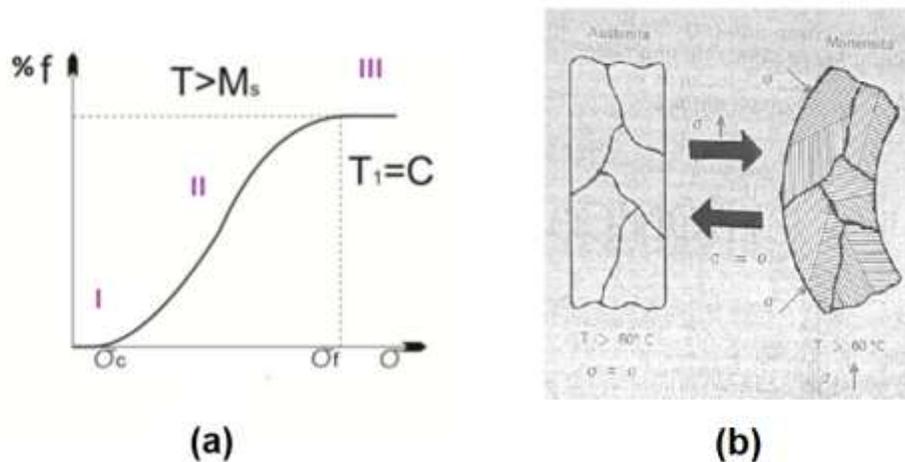


Figura 1. 10. (a) Porcentaje de transformación de la fase madre a martensita por esfuerzo y (b) visto macroscópicamente [17,30].

Al aplicarse un esfuerzo superior al esfuerzo crítico inducen variantes de martensitas orientadas que aumentan la deformación, la cual es reversible, cuando se retira el esfuerzo aplicado y la martensita re-transforma a austenita. El esfuerzo al cual re-transforma es menor debido a la existencia de una histéresis. Este fenómeno puede ser descrito por la ley de Clausius – Clapeyron [27]:

$$\frac{d\sigma}{dM_s^\sigma} = - \frac{\Delta H}{T\varepsilon_0} \quad (1.2)$$

En donde:

σ = esfuerzo aplicado, M_s^σ = temperatura de inicio de transformación modificada debido al esfuerzo aplicado, ΔH = es el calor latente de transformación, ε_0 = deformación por transformación en dirección de la aplicación de la carga.

En el diagrama de esfuerzo-temperatura se aprecian las zonas de estabilidad de la fase madre y martensítica (Figura 1. 11). Se aprecia que se ha establecido una trayectoria (1) correspondiente al efecto superelástico, donde se inicia en la fase madre y esta transforma en martensita cuando el valor del esfuerzo sobrepasa al esfuerzo crítico

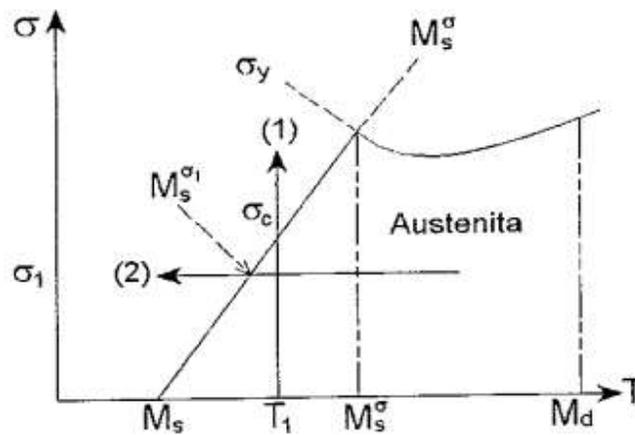


Figura 1. 11. Diagrama esfuerzo vs temperatura, representando la transformación martensítica inducida por esfuerzo

[23]

En la Figura 1. 12, se muestra una gráfica de esfuerzo vs temperatura, donde se presentan los casos de transformaciones de fase por temperatura, esfuerzo o mezcla de ambos para una AMF. Consta de tres regiones bien definidas para las fases involucradas. En la zona I radica la fase martensítica para temperaturas menores a M_f . La zona II se encuentra en el centro la cual está delimitada por dos rectas paralelas iguales distintas de cero que cortan el eje de la temperatura M_s y M_f , en esta zona coexisten la fase madre o austenita y la fase martensítica. Por último, en la zona III se sitúa la fase madre para temperaturas mayores de M_s .

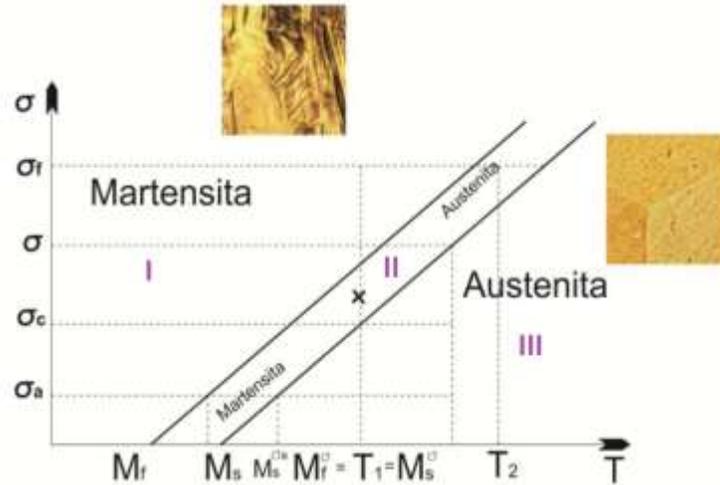


Figura 1. 12. Diagrama esfuerzo-temperatura-transformación [17].

Existe la posibilidad de inducir la transformación martensítica empleando los dos estímulos mencionados anteriormente como se puede ver en la Figura 1. 12. Cabe mencionar que existen otros estímulos para inducir la TM como los campos magnéticos; sin embargo, para la aleación empleada en este proyecto no aplica dado que es un material no ferroso [17,31].

1.3. Efectos Asociados al Fenómeno Memoria de Forma

1.3.1. Efecto de Memoria de Forma Simple

El efecto de memoria de forma simple es la recuperación mediante un calentamiento de una forma de alta temperatura (predefinida) desde una forma de baja temperatura obtenida por deformación.

En la Figura 1. 13, se observa un comportamiento desde el punto de vista de las variantes de martensita, es un diagrama de temperatura-esfuerzo-deformación ($T-\sigma-\epsilon$). Si se inicia de una muestra en estado austenítico, punto 1 ($T > A_f$) y se enfría hasta llegar al estado martensítico ($M_f > T$), punto 2, donde las variantes producidas de esta manera están repartidas al azar y la forma no se modifica debido al fenómeno de auto acomodamiento. La aplicación de un esfuerzo provoca la reorientación de algunas variantes de martensita, provocando una deformación macroscópica

llegando al punto 3, al retirar el esfuerzo no todas las variantes regresan a su orientación original produciendo una deformación permanente, punto 4. Para regresar al punto 1, las variantes, aunque estén repartidas de manera diferente, se pueden re-transformar por calentamiento ($A_f > T$), logrando su forma inicial [20,25,27].

En la Figura 1. 14., se visualiza un esquema de este efecto de forma macroscópica.

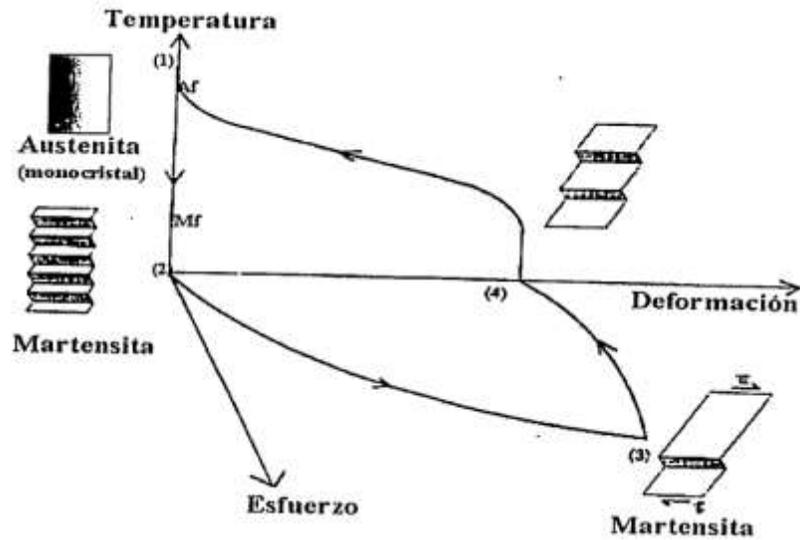


Figura 1. 13. Efecto de memoria simple desde el punto de vista de las variantes de martensita [20].

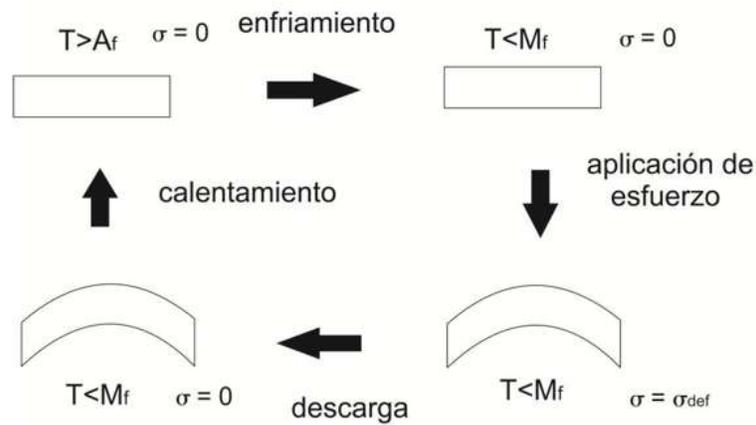


Figura 1. 14. Efecto de memoria de forma simple [35].

1.3.2. Doble Efecto de Memoria de Forma (DEMF)

Este efecto consiste en el cambio reversible de una forma inicial del material a alta temperatura a otra forma a baja temperatura de forma espontánea. Para lograr este fenómeno se debe hacer un tratamiento termo-mecánico particular a la aleación. Este tratamiento se conoce como educación, el cual consiste en efectuar ciclos de transformación en cada uno de los cuales el material es calentado y enfriado entre temperaturas en el intervalo $T < M_f$ y $T > A_f$ bajo un esfuerzo aplicado [21].

La intención de aplicar estos ciclos es crear defectos cristalinos orientados que influyen en la formación de ciertas variantes de martensita las cuales se producen en función de las condiciones energéticas de material y permanecen durante el enfriamiento en cada ciclo. De modo que, después de concluir el proceso de educación, el material será capaz de recuperar su forma original con una morfología definida a baja temperatura [30] y a alta temperatura logrando el DEMF. En la Figura 1.15., se representa este efecto.

Al irse incrementando el número de ciclos termomecánicos, el número de defectos se incrementan y terminan por impedir el crecimiento de las variantes de martensita que no son compatibles con ellos. Por lo que, una vez terminado el proceso de educación, las variantes que logran formarse de manera espontánea al enfriar la aleación son las que mantienen una compatibilidad con el tipo de defectos existentes. Además, energéticamente las dislocaciones disminuyen la energía libre de formación de las variantes favorecidas, por ello se genera una estabilidad en la configuración de las dislocaciones y en las variantes de martensitas [30,31].

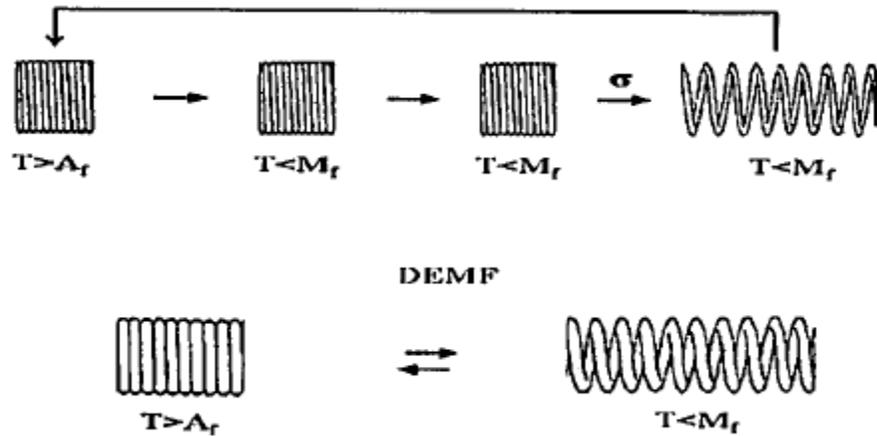


Figura 1. 15. Comparación entre los efectos de memoria de forma simple y doble [31].

1.3.3. Efecto Tipo Caucho

Este efecto se presenta cuando el material se encuentra a una temperatura menor a M_f , el cual es sometido a un esfuerzo teniendo como resultado una reorientación y formación de nuevas variantes de martensitas favorecidas por una la dirección de la aplicación de la carga como se observa en la Figura 1. 16 (I→II). Esto a su vez provoca que las variantes de martensita producidas por el enfriamiento del material decrezcan. Cuando se retira el esfuerzo, es parcialmente reversible, es decir, solo algunas variantes se recuperan (II→III). Si nuevamente se aplica un esfuerzo la deformación esta vez sí es reversible (III→II) [20,35].

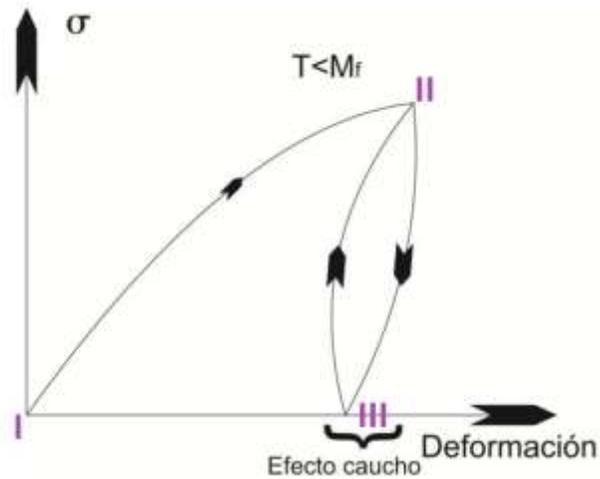


Figura 1. 16. Diagrama esfuerzo-deformación del efecto cauchótico [20].

1.3.4. Pseudoelasticidad

La transformación martensítica se produce por enfriamiento por debajo de la temperatura M_s , aunque puede ser inducida a temperaturas por encima de A_f al aplicar un esfuerzo, provocando la aparición de un corte macroscópico paralelo al plano de hábito, el cual favorece la aparición de una variante única de martensita (Figura 1. 17)[32,33]. De forma alternativa, si se aplica un esfuerzo ($\sigma > \sigma_c$) aumenta la temperatura de transformación de las variantes cuya deformación se produce en la misma dirección del esfuerzo aplicado, por lo que, si el esfuerzo se retira o disminuye, la martensita desaparecerá dando lugar a una fase de mayor estabilidad (fase madre). A este fenómeno se le conoce como “efecto superelástico” o pseudoelasticidad y corresponde a una elasticidad no lineal. En la Figura 1. 18., se observa un diagrama tridimensional explicando el fenómeno [25,27,34,35,36,37,38].

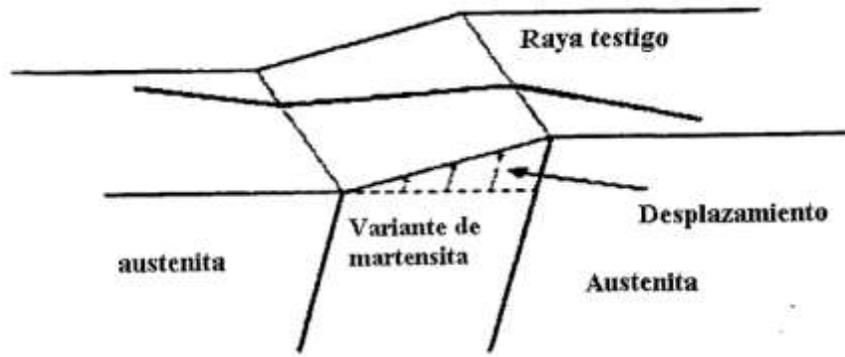


Figura 1. 17. Surgimiento de una variante de martensita [36].

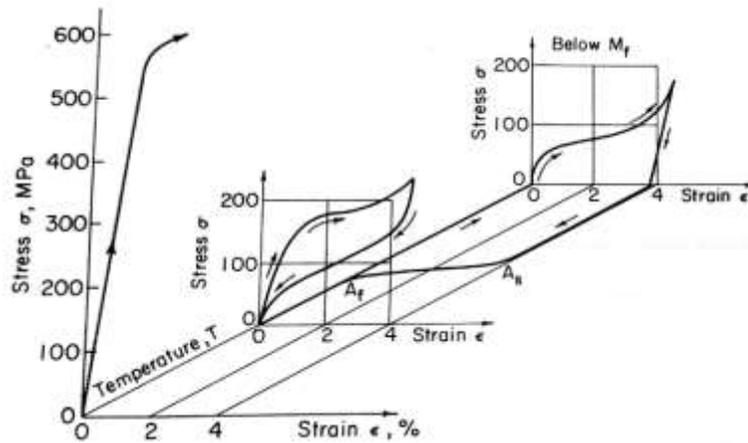


Figura 1. 18. Diagrama tridimensional esfuerzo-deformación-temperatura [38].

1.4. AMF Base Cobre

Las aleaciones base cobre constituyen gran parte de las aleaciones con memoria de forma, las cuales están basadas en los siguientes sistemas: Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn. En la Figura 1. 19, se muestra la clasificación general de estas y las que no tienen base cobre. Las aleaciones base Ni-Ti exhiben excelentes propiedades de memoria de forma con recuperaciones de 8% a 10% y buenas propiedades mecánicas como ductilidad, resistencia a la corrosión y fatiga. Las excelentes propiedades mecánicas de las aleaciones Ni-Ti son usualmente atribuidas a su baja anisotropía

elástica y su tamaño de grano pequeño. No obstante, estas aleaciones son costosas, comparadas con las aleaciones base cobre [25].

Cada grupo incluye aleaciones ternarias derivadas que resultan de adicionar un elemento o más, con la afinidad de refinar el grano y modificar las temperaturas de transformación martensítica para mejorar la estabilidad térmica y sus propiedades mecánicas [25,27]. En la actualidad se ha reportado en la literatura que los elementos empleados como cuarto elemento (Y) aleante como refinador de grano en aleaciones base cobre que presentan memoria de forma son: B, Ce, Co, Fe, Ti, V, Zr [39,40,41,42].

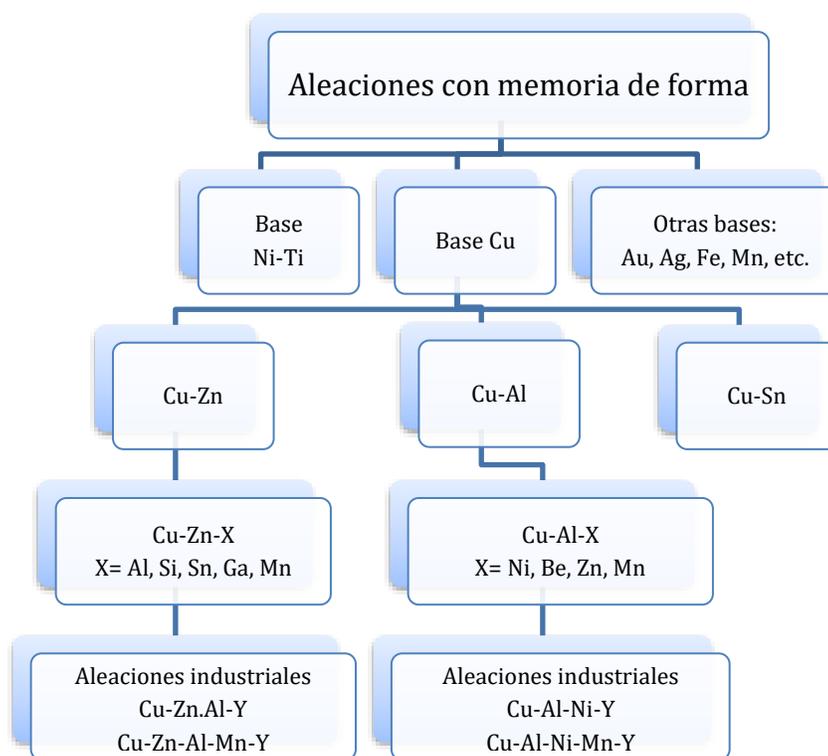


Figura 1. 19. Sistemas de aleaciones con memoria de forma [20,43].

1.4.1. Diagrama de Fases Cu-Al

En la Figura 1. 20, se presenta el diagrama binario Cu-Al publicado en 1963 por Jewlet [43]. Para propósitos de este trabajo solamente se analizará la zona de 0-16% de Al en peso. En este diagrama se aprecian las fases en equilibrio y aquellos de la meta-estables [44], estos últimos denotados por líneas punteadas.

La fase α predomina del 0% hasta 8.5% en peso de aluminio, es una estructura cúbica centrada en las caras (F.C.C) y tiene un parámetro de red comprendido entre 0.361 y 0.366 nm. Esta fase es maleable y su dureza crece con el contenido de aluminio. Continúa una región donde coexisten las fases $\alpha+\beta$ dentro del 8.5% hasta el 12% en peso de Al en temperatura en un intervalo de 1013°C hasta 712°C. [32,45,46,47]. A partir del 9% en peso de aluminio aparece la fase β la cual es una estructura cubica centrada en el cuerpo (BCC) que se encuentra a una temperatura mayor a los 567°C. La fase β pasa por una descomposición eutectoide a 565°C en $\alpha+\gamma_2$ (Cu_9Al_4 , fase D8₃). Al ser enfriada, la reacción eutectoide genera una estructura laminar que contiene un compuesto frágil γ_2 , esta fase tiene baja ductilidad, pero se puede templar al material para conseguir una fase β' (martensita) con una mayor resistencia, pero con baja ductilidad [48].

Las aleaciones con mayor porcentaje de aluminio son susceptibles a tener precipitados de la fase γ_2 ; esto no es deseable porque la presencia de γ_2 fragiliza el material. En caso de ser necesaria una temperatura crítica de transformación cercana el medio ambiente es posible emplear el 14% en peso de aluminio más un tercer o cuarto elemento aleante que inhiba la formación de la fase γ_2 .

La fase β después de un enfriamiento sufre una transición de orden para tener un orden tipo B_2 con parámetro de red de 0.291nm, si se enfría nuevamente se produce un orden de tipo DO_3 con $a=0.580\text{nm}$, en ciertas aleaciones ternarias puede producirse un orden del tipo $L2_1$ [49, 50, 51]. La Figura 1. 21, muestra los cuatro tipos de estructura en la fase.

El orden DO_3 solo es válido para composiciones estequiométricas: Cu_3Al . En algunas ocasiones se logra para $(\text{CuX})_3\text{Al}$ y el orden $L2_1$ para $(\text{CuX})_2\text{Al}$.

La fase α_2 es estable para contenidos de aluminio entre 10.7% y 12.4% en peso de aluminio y en temperaturas inferiores a 350°C.

La fase γ_2 tiene una composición química estequiométrica Cu_3Al_4 tiene una estructura con parámetro de red de 0.0877nm (tres veces el de la fase β), se visualiza como un supercubo formado por 27 celdas unitarias de β (BCC). Su dominio de estabilidad se encuentra entre 16 y 20% en peso de aluminio [44,45,46].

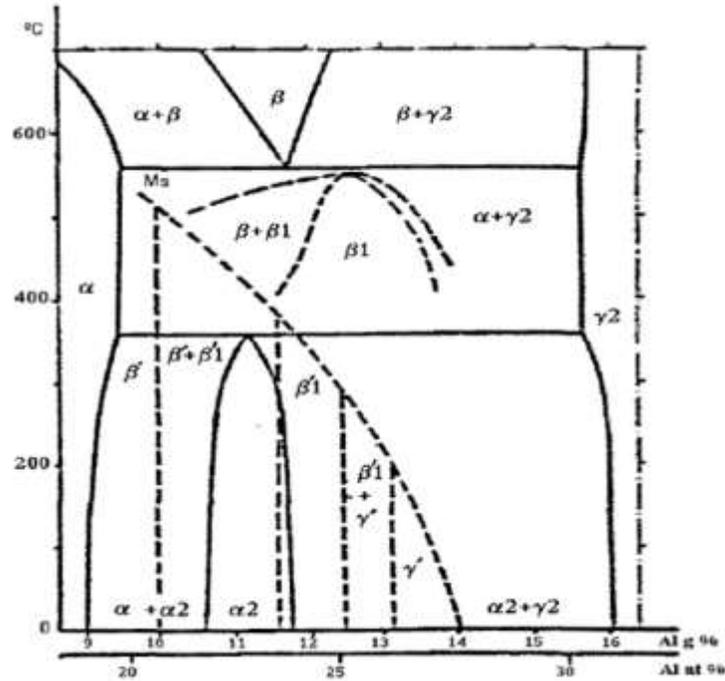


Figura 1. 20. Diagrama binario Cu-Al por la parte alta en la concentración de Cu [43].

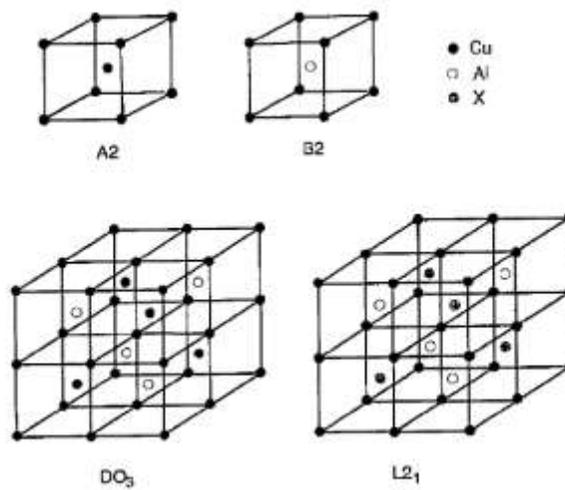


Figura 1. 21. Diferentes tipos de estructuras que se presentan en la fase β (metaestable) de las aleaciones Cu-Al con memoria de forma [32].

1.4.2. Fases Martensíticas

La fase β antes de una solidificación rápida sufre una transformación súbita termoelástica. El tipo de martensita producida depende del orden de la fase β y la composición química. En el diagrama binario (Figura 1. 20), se muestran cinco zonas bien definidas según el contenido de aluminio y en la Figura 1. 22, se muestran algunas de las estructuras descritas a continuación:

1. β' martensita desordenada (R9) es producto de β : entre 9 y 10% de peso de Al (entre 18.9 y 20.7% de peso atómico).
2. $\beta' + \beta'1$ martensita que proviene de β y de β_1 (DO3): entre 10 y 11.6% de peso de Al (entre 20.7 y 23.6% de peso atómico).
3. $\beta'1 + \gamma'1$ martensita ordenada (18R) producto de β_1 : entre 11.6 y 12.5% de Al en peso (entre 23.6 y 25.2% peso atómico).
4. $\gamma'1$ martensita ordenada (2H) producto de β_1 : entre 13.2 y 14% de Al en peso (entre 26.4 y 27.7% de peso atómico).

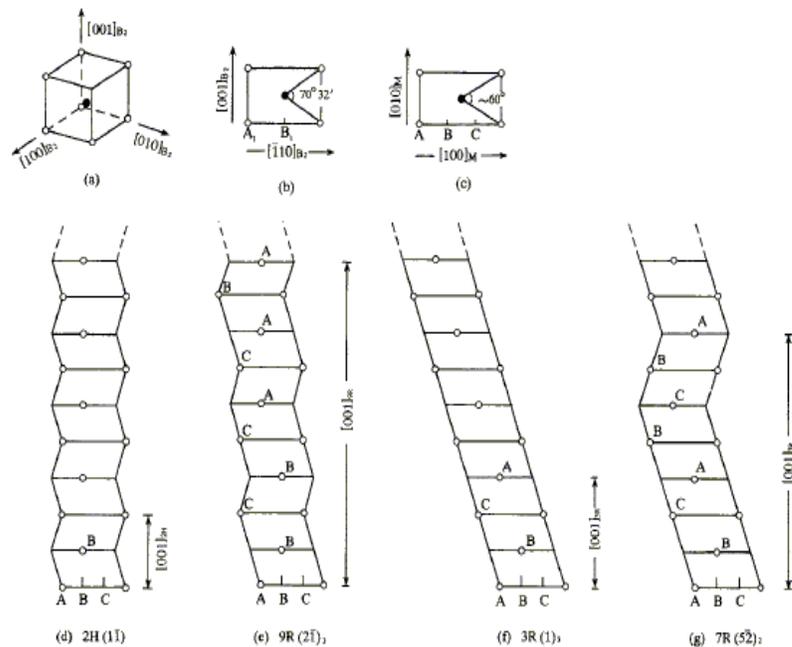


Figura 1. 22. La estructura cambia a B2 y varios tipos de martensitas [20].

1.4.3. Aleación Cu-Al-Ni

El efecto de memoria de forma en la aleación Cu-Al-Ni es producido por el tipo de transformación martensítica (displaciva) y para controlar esta transformación es necesario manipular las temperaturas críticas a las que se lleva a cabo (M_s , M_f) por medio de la composición química del material. La aleación Cu-Al-Ni se caracteriza por ser un material frágil debido a que presenta granos grandes, por lo cual se debe refinar el grano, es por ello que se utilizan varias alternativas desde la adición de otros elementos, procesos de conformado, metalurgia de polvos, etc.

Uno de las más utilizadas es el empleo de dopantes, entre los cuales destacan los aleantes Ti, Mn y B; los tres refinan el grano y la adición de Mn aumenta la ductilidad de la aleación [8]. Los dopantes no solo cambian las propiedades mecánicas de la aleación base, sino también afectan sus temperaturas críticas ya sea aumentándolas o disminuyéndolas, todo depende de la aplicación a tratar para dicho material [32,49].

Se conocen varios trabajos donde se presentan expresiones que sirven para estimar las temperaturas críticas de transformación para este tipo de aleación. La mayoría de este tipo de expresiones se obtuvieron de forma experimental y la mayoría ofrece buenas aproximaciones a las temperaturas críticas reales. La más aceptada fue la publicación por Recarte et al. [3] la cual se visualiza a continuación, en donde se calculó la M_s del sistema Cu-Al-Ni empleando los porcentajes de cada elemento en peso.

$$M_s (\text{°C}) = 2433 - 169.6 * Al_{\% \text{ peso}} - 19.1 * Ni_{\% \text{ peso}} \quad (1.3)$$

En esta ecuación se observa que la temperatura de transformación en este caso de la fase madre a martensita (M_s) depende del porcentaje en peso del Al y Ni, es fácil distinguir que el porcentaje de Al tiene una mayor repercusión en cuanto a la disminución de la M_s en comparación con el contenido de Ni, por lo cual si se desea tener una temperatura crítica cercana a la temperatura ambiente se tendrá una aleación con un alto contenido de Al.

Los tratamientos térmicos utilizados son: homogeneizado y betatizado, este último intenta estabilizar la fase β + Al-Ni. Estos procesos consisten en someter la aleación a alta temperatura

durante cierto periodo de tiempo. El homogeneizado consiste en someter la aleación a una temperatura entre 850-900°C durante un periodo de 12 hrs o más dependiendo del tamaño de la muestra, posteriormente se enfría en agua que está a una temperatura entre 0-100°C. En el betatizado se calienta la muestra entre una temperatura de 800-900°C para llevarla a su fase β durante 15-20 min aproximadamente y enfriada en agua a una temperatura entre 0-100°C.

Otros tratamientos térmicos utilizados son: envejecimiento y recocido, los cuales tienen como objetivo el cambio de sus propiedades mecánicas mediante la aparición de diferentes fases o precipitados [2,50]

También se pueden modificar las propiedades mediante conformado mecánico como la extrusión y laminación en caliente. Otra alternativa es texturizar el material mediante procesos termomecánicos dando una dirección preferencial a las microestructuras del material.

2. Metodología Experimental

En el presente capítulo, se describe el desarrollo experimental para la producción de las aleaciones de Cu-Al-Ni. En un lote de cinco donde se mantuvo fijo el wt. % de Ni, variando el del Al y compensando el porcentaje de Cu; mientras que en otro lote se mantuvo fijo el wt. % Al, y se varió contenido de Ni. Así mismo, se detalla la preparación y caracterización de las muestras, junto con una breve introducción de la técnica Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para el análisis térmico y la Difracción de Rayos X, utilizadas para el presente estudio.

2.1. Fabricación y elaboración de la Aleación Base Cu–Al-Ni

Los porcentajes en peso de los elementos con los que se elaboraron las aleaciones se basaron en las composiciones reportadas por Recate [3]. Cabe destacar que en este presente trabajo se utilizaron elementos de pureza comercial. Dichas aleaciones se dividieron en dos grupos, para las muestras 1A a 5A el contenido de Al aumenta un 0.2 wt%, como se observa en la tabla 2.1, dejando fijo el porcentaje en masa de Ni (4 wt%).

Para las muestras 1N a 5N el contenido de Ni aumenta en el 0.5 wt%, y manteniendo constante el porcentaje en peso de Al (13.2 wt.%) cómo se observa en la Tabla 2.2 . Cabe destacar que se utilizó una base de cálculo de 30 g para la fundición de cada muestra/lote de la aleación Cu-Al-Ni. Los pesos de cada muestra son registrados en la Tabla 2. 3.

Tabla 2. 1. Composición química de las muestras de Cu-Al-Ni donde el % Ni es constante.

Muestra	%Cu masa	%Al masa	%Ni masa
1A	82.7	13.3	4
2A	82.5	13.5	4
3A	82.3	13.7	4
4A	82.0	14	4
5A	81.8	14.2	4

Tabla 2. 2. Composición química de las muestras de Cu-Al-Ni donde el % Al es constante.

Muestra	%Cu	%Al	%Ni
1N	83.3	13.2	3.5
2N	82.8	13.2	4.0
3N	82.3	13.2	4.5
4N	81.8	13.2	5.0
5N	81.3	13.2	5.5

Tabla 2. 3. Pesos utilizados para la fabricación de las aleaciones Cu-Al-Ni

Muestra	Cu wt.% (teórico)	Cu wt.% (Obtenido)	Al wt.% (teórico)	Al wt.% (Obtenido)	Ni wt.% (teórico)	Ni wt.% (Obtenido)
1A	16.54	16.567	2.66	2.667	0.8	0.829
2A	16.50	16.508	2.70	2.698	0.8	0.811
3A	16.46	16.477	2.74	2.759	0.8	0.824
4A	16.40	16.480	2.80	2.808	0.8	0.809
5A	16.36	16.389	2.84	2.843	0.8	0.800
1N	16.66	16.668	2.64	2.647	0.7	0.700
2N	16.56	16.567	2.64	2.641	0.8	0.808
3N	16.46	16.463	2.64	2.645	0.9	0.903
4N	16.36	16.386	2.64	2.656	1.0	1.022
5N	16.26	16.263	2.64	2.641	1.1	1.102

2.2. Obtención de las Aleaciones Cu-Al-Ni por fundición

Para preparar las muestras 1Al-5Al y 1Ni-5Ni se cortó cobre, aluminio y níquel en porciones pequeñas, de tal forma que se utilizaron los pesos de la Tabla 2. 3, se pesaron con exactitud en una balanza digital Velab VE-300 (precisión de 0.001g).

La Figura 2. 1, muestra un diagrama del sistema utilizando 1) bobina de horno, 2) crisol de cuarzo, 3) elementos de la aleación, 4) Sistemas de vacío, 5) argón. En este caso se utilizó argón de alta pureza que tiene como objetivo inhibir la oxidación y evitar cambios en la composición química.

El procedimiento fue el siguiente:

1. Se encendió la bomba de vacío (4)
2. Se abrió la válvula de bomba junto con la válvula de crisol para retirar el oxígeno que se encuentra en el crisol (2), teniendo una disminución de presión llegando a 10^{-2} Torr.
3. Posteriormente se cerró la válvula bomba para abrir el tanque de argón (5) y la válvula de argón, dejando entrar el gas, provocando un aumento en la presión hasta 760mmHg (1atm).
4. Al llegar a la presión solicitada se cerró la válvula de argón y se abrió la válvula de bomba.
5. Se repitieron los pasos 2-4 dos veces para terminar las purgas y tener un sistema libre de impurezas y contaminantes.
6. Al finalizar se cerraron todas las válvulas y se apagó la bomba de vacío.
7. Posteriormente se encendió el horno de inducción LINN elektronik HFG-3 (1), para proseguir con la fundición.
8. Una vez fundida la aleación, se esperó a la solidificación para retirar la muestra del crisol.

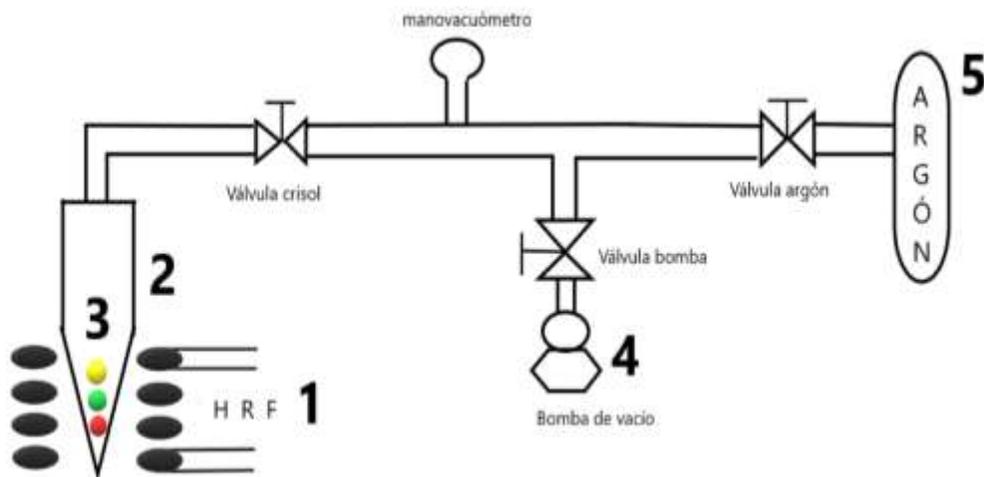


Figura 2. 1. Diagrama experimental empleado en la fundición.

En la Figura 2. 2, se observa el sistema utilizado y el crisol de cuarzo empleado.

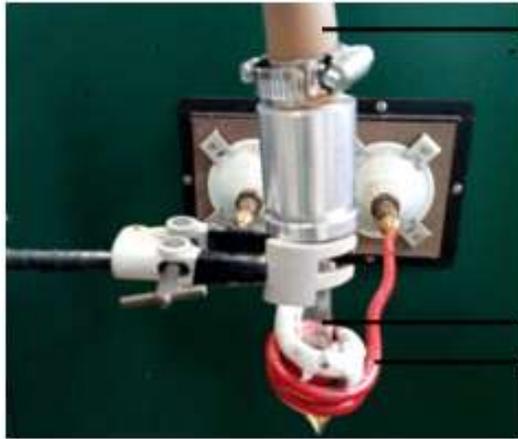


Figura 2. 2. Bobina del HRF.

Con el procedimiento descrito anteriormente, se obtuvieron tochos (Figura 2. 3) de la aleación Cu-Al-Ni variando el wt.% de Al y Ni, presentando un color dorado homogéneo.



Figura 2. 3. Muestra obtenida del proceso de fundición.

2.3. Caracterización Microestructural y Térmica

Las muestras se caracterizaron microestructuralmente mediante las técnicas de Microscopía Óptica (MO) y térmicamente mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). A continuación, se presenta una breve descripción de las técnicas utilizadas para la caracterización del material y a su vez se dan detalles de la preparación de las muestras para cada una de las técnicas.

2.3.1. Microscopía Óptica

En el presente trabajo se empleó la metalografía y la microscopía óptica para identificar, visualmente las fases existentes en las aleaciones, así mismo se determinó el tamaño de grano, morfología y fases presentes en cada una de las aleaciones fabricadas.

2.3.1.1 Preparación Metalográfica

Para el análisis metalográfico las muestras obtenidas de fundición fueron cortadas transversalmente. La altura resultante del corte es de 11 mm con una variación de +/- 0.4 mm-0.6mm (Figura 2. 4).



Figura 2. 4. Corte transversal hecho en las muestras de Cu-Al-Ni.

Las muestras fueron sometidas a un desbaste por medio de lijas de carburo de silicio de la marca fandeli con denominación 100, 200, 400, 600, 1000, 1500 y 2000 (donde los números más grandes corresponden a lija de grano más fino); posteriormente se hizo un pulido fino con un paño y alúmina cuyo tamaño de partícula es de 1 μm , logrando una pieza con acabado a espejo. Una vez pulidas se realizó un ataque químico con la siguiente composición del reactivo:



El ataque se aplicó sobre la cara pulida durante 10-15 segundos removiéndola con agua y secándola, logrando revelar la microestructura en las muestras. Se pudo identificar metalográficamente la influencia de la variación del wt % del Al y Ni. Por medio de esta técnica se tomaron fotografías para

visualizar la morfología granular de las muestras con aumentos de 5X. Donde se pudo observar las fases presentes y predominantes que se discutirán en el siguiente capítulo.

2.3.2. Tratamientos Térmicos

2.3.2.1 Tratamiento Térmico de homogenizado

Se obtuvieron muestras para tratamiento térmico con la altura de 2.5 mm con una variación de +/- 0.1 mm-0.2 mm, utilizando un disco de diamante y la cortadora ALLIED-techcut 4 (Figura 2. 5).

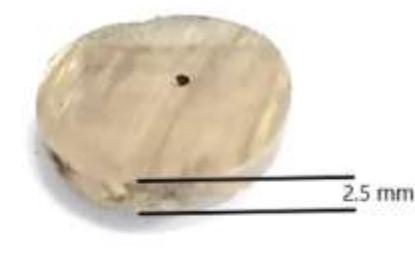


Figura 2. 5. Muestra para Difractómetro de rayos X

Este tratamiento térmico se realizó con el fin de homogenizar y ordenar las fases existentes del material. Las aleaciones fueron sometidas al tratamiento térmico de homogenizado en un horno BioBase MX8-12TP (Figura 2. 6) que consiste en mantener el material a una temperatura de 900°C por un periodo de 96 horas (Figura 2. 7). Posteriormente fueron templadas en agua a una temperatura de 100°C disminuyendo la acumulación de esfuerzos internos.



Figura 2. 6. Horno BioBase MX8-12TP.

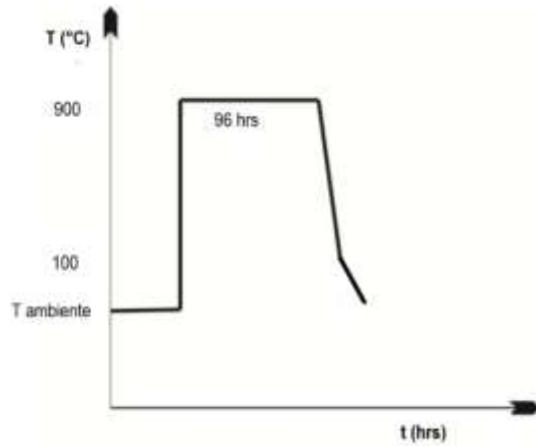


Figura 2. 7. Tratamiento térmico de homogenizado.

2.3.2.2 Tratamiento Térmico de betatizado

En la Figura 2. 8, se puede apreciar el esquema del tratamiento térmico de betatizado. Posteriormente se da un templado en agua a temperatura ambiente. El tratamiento térmico se realizó a 900°C (Figura 2. 9), para asegurar entrar en la zona de la fase “β” del diagrama binario. El betatizado tiene como objetivo ordenar las fases presentes, además de liberar los esfuerzos residuales generados por corte o pulido, es por ello que se deja 15 minutos a una temperatura de 100°C, para evitar la creación de esfuerzos residuales y vacancias [6,23]. En este caso se utilizó un horno de resistencia eléctrica de carburo de silicio tubular con atmósfera controlada, como se muestra en la Figura 2. 10.

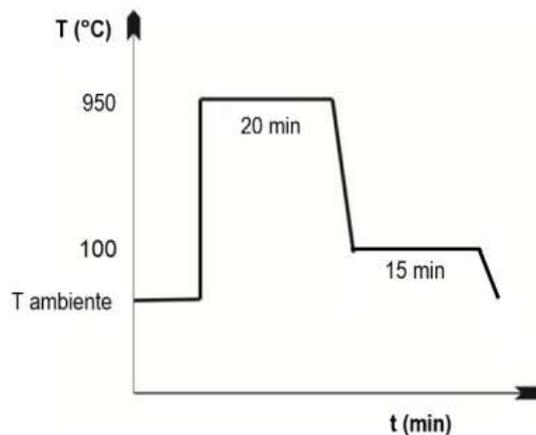


Figura 2. 8. Tratamiento de Betatizado para la aleación Cu-Al-Ni.

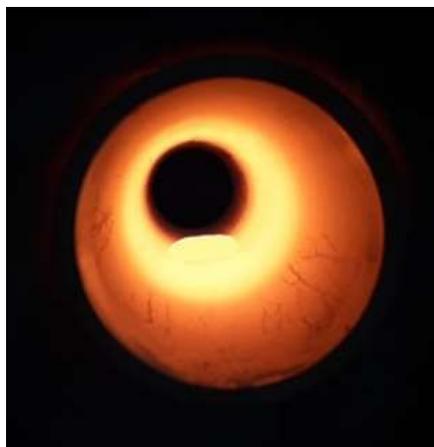


Figura 2. 9. Betatizado en proceso a una temperatura de 900°C.



Figura 2. 10. Horno de resistencia eléctrica de carburo de silicio.

2.3.3. Difracción de rayos X

Las muestras homogenizadas con tratamiento térmico (sección 2.3.2.1) fueron sometidas a estudios de difracción de rayos X para determinar las fases presentes, en función de la composición química. La preparación de la superficie de las muestras constó de un desbaste con lija de grano 1200 (Figura 2. 11). Los análisis se hicieron utilizando una longitud de onda de $K\alpha$ del Cu ($\lambda=1.42$), aplicando un barrido en 2θ que va desde 30° hasta 90° con incrementos de 1° mediante el difractómetro Siemens de rayos X (Figura 2. 12).

Por medio de este método se pretende conocer cada una de las fases presentes en el material, además de identificar los posibles tipos de martensita. Una breve descripción de la técnica de difracción de rayos X se describe en el anexo 5.3.



Figura 2. 11. Muestra 1A para el difractómetro de rayos X.



Figura 2. 12. Difractómetro Siemens D600.

2.3.4. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se cortaron muestras de 30 mg (promedio) y fueron sometidas a un tratamiento de betatizado para el estudio térmico por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Con las condiciones siguientes: incrementos de temperatura de 10°C/min de -80 hasta 200°C, con el cual las muestras aumentan su temperatura hasta alcanzar la transformación de fase reversible austenita-martensita.

Mediante esta técnica se desea encontrar las temperaturas críticas de transformación de la aleación, además de calcular la histéresis de la transformación para cada una de las muestras.



Figura 2. 13. Calorímetro Diferencial de Barrido Q600 TA instruments.

3. Resultados y Discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante la elaboración de las aleaciones Cu- X wt. % Al- 4wt. % Ni y Cu- 13.2 wt. % Al- X wt. % Ni y la caracterización de ambos sistemas mediante las técnicas descritas en la sección anterior y se realiza la discusión de los mismos.

3.1. Análisis de eficiencia del proceso de fundición

En la Tabla 3. 1, se presenta la eficiencia de la fundición en cada una de las muestras, la cual se obtuvo mediante la ecuación 1.5, logrando obtener un porcentaje de pérdida menor al 1.5%. Lo anterior indica que las muestras fundidas son aceptables para continuar con el estudio del presente trabajo al no presentar grandes pérdidas por oxidación.

$$\% \text{ eficiencia} = 100 + \left(\frac{PF-PI}{PI} \times 100 \right) \quad (1.5)$$

Tabla 3. 1. Porcentaje de material perdido durante la fundición de las aleaciones Cu-Al-Ni.

Muestra	Peso antes de la fundición (PI)(g)	Peso después de la fundición (PF) (g)	Perdidas de material (%)	Eficiencia del horno de inducción (%)
1A	20.019	19.80	-1.094	98.906
2A	20.012	19.86	-0.760	99.240
3A	20.017	19.84	-0.884	99.116
4A	20.019	19.90	-0.594	99.406
5A	20.013	19.86	-0.765	99.235
1N	20.015	19.75	-1.324	98.676
2N	20.016	19.82	-0.979	99.021
3N	20.038	19.73	-1.537	98.463
4N	20.011	19.81	-1.004	98.996
5N	20.006	19.76	-1.230	98.770

3.2 Microscopía Óptica

Para las muestras obtenidas por fundición, los resultados más relevantes de las macroestructuras obtenidas para las aleaciones con variación del contenido de aluminio, se pueden observar en la Figura 3. 1 (a). En donde la microestructura revelada mostró una mezcla de fases con una matriz de fase austenítica y la formación de la fase martensítica entre el grano y posiblemente precipitados ricos en Al (γ_1). Así mismo se observa que la morfología del grano es irregular, alargada y se observó segregación de alguna fase en los límites de grano para los contenidos menores de Al.

Por otro lado, para las muestras con tratamiento térmico de homogenización se observó una macroestructura con más orden estructural de las fases presentes. En la Figura 3. 2 (b), se observan las microestructuras homogenizadas donde se puede destacar que, conforme aumenta el wt.% Al las fases martensíticas presentes disminuyen favoreciendo la formación de la fase austenítica.

En las muestras homogenizadas se pueden observar dos fases martensíticas típicas. Una de ellas es la fase β_1' la cual tiene una morfología en forma de aguja y un ordenamiento de 18R, el segundo tipo de martensita es del tipo γ_1' presentando una morfología en forma de plaqueta con un ordenamiento de 2H [3,9,10,11,14,44,47].

Referente al wt % Al se puede distinguir los cambios de fase con forme aumenta el contenido de Al (1A -> 5A), es decir, la fase martensítica tiende a disminuir y aumenta el volumen de la fase austenítica, lo cual es coherente con lo reportado en la literatura [3,9], en donde se obtuvo una relación lineal que establece que al aumentar el contenido de aluminio bajan las temperaturas de transformación indicando la aparición de fase austenítica.

MUESTRA	Muestra fundición (a)	Muestra homogenizada (b)
1A		
2A		
3A		
4A		
5A		

Figura 3. 1. Aleaciones Cu-X wt. % Al- 4 wt. % Ni (X= 13.3, 13.5, 13.7, 14.0, 14.2).

En el caso de las aleaciones con variación en el contenido de Ni. Las muestras obtenidas en fundición mostraron microestructuras típicas de las aleaciones con memoria de forma observando la formación de fase martensítica en una matriz austenítica para bajas concentraciones de Ni y para concentraciones altas en Ni se observa una formación preferente de fase austenítica con granos irregulares de gran tamaño (mayores de 1 mm).

Con respecto a las muestras con tratamiento térmico de homogenización mostradas en la Figura 3. 2, mostraron un ordenamiento estructural de las fases predominando la formación de fases martensíticas sobre una matriz austenítica (mezcla de fases).

Se puede apreciar en las microestructuras de las muestras homogenizadas una ligera variación de las fases martensíticas con respecto al contenido de Ni, lo cual podría indicar que no hay una gran afectación en las temperaturas de transformación martensítica, sin embargo, se puede observar la formación de dos tipos de martensita (18R y 2H).

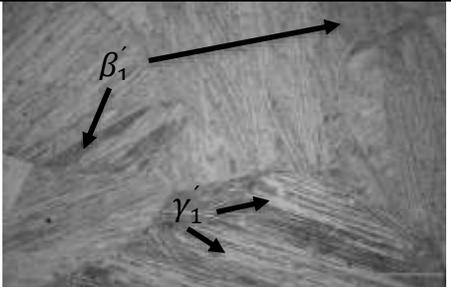
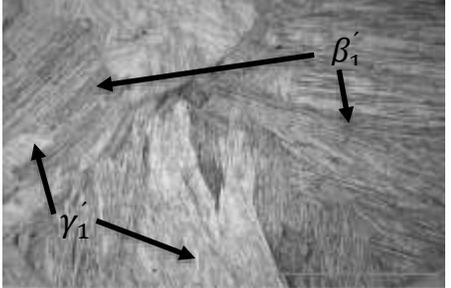
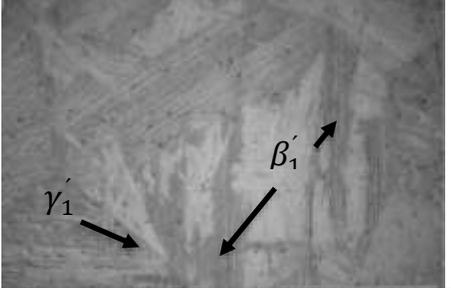
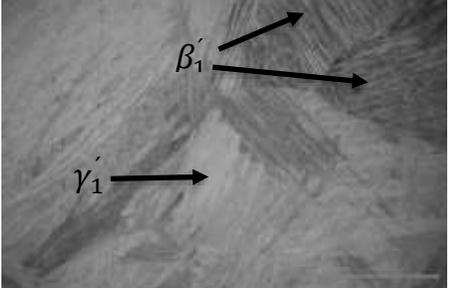
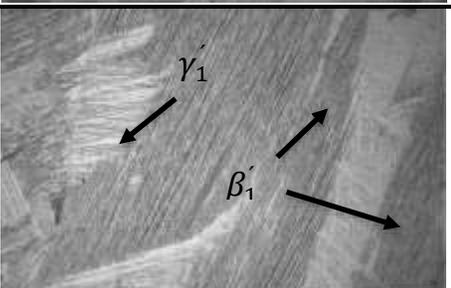
MUESTRA	Muestra fundición (a)	Muestra homogenizada (b)
1N		
2N		
3N		
4N		
5N		

Figura 3. 2. Aleaciones Cu- 13.2 wt. % Al- X wt. % Ni (X= 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5).

3.3. Difracción de Rayos X

En la Figura 3. 3(a), se muestran los resultados obtenidos para las muestras con variación del contenido de Al. El difractograma muestra la presencia de las siguientes fases: β'_1 estructura 18R, γ'_1 estructura (2H), β (DO_3) y la presencia del precipitado γ_1 únicamente en la muestra con contenido 14.0 wt. % Al [3,9,10,11,14,47].

Analizando los picos de mayor intensidad del difractograma se puede observar la presencia de la fase β a un ángulo 2θ de: 43.80° [13], y la fase β'_1 a un ángulo 2θ de 44.40° [13,47]. Siendo el pico más intenso correspondiente a la combinación de las 2 fases a un ángulo 42.70° [13,14,47]. Se puede observar que las reflexiones a ángulos mayores corresponden a las fases martensíticas β'_1 y γ'_1 . La fase γ_1 es un precipitado de Al que únicamente aparece en la muestra con composición 14 wt. % Al [12,13], lo cual pudiera indicar que se requiere de un mayor tiempo de tratamiento de homogenizado debido a que no aparece en ninguna otra composición.

Con respecto a las muestras con variación de contenido de Ni (Figura 3. 3(b)), se observó la presencia de las fases β'_1 , γ'_1 y β , que son las mismas que aparecen para las aleaciones con variación de aluminio, lo cual indica que tanto el proceso de fundición como de tratamiento térmico fueron adecuados para la obtención de estas fases típicas de las aleaciones Cu-Al-Ni con memoria de forma. Esto se puede constatar de las micrografías obtenidas por microscopía óptica, en donde se aprecia la morfología de las fases martensíticas sobre una matriz austenítica.

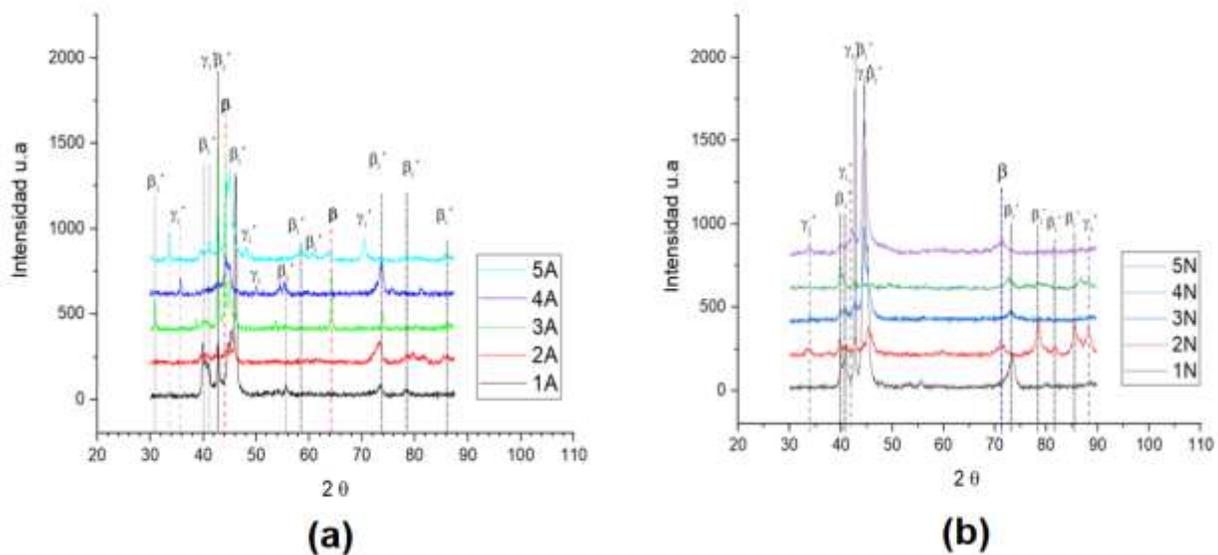


Figura 3. 3. Difractogramas para las muestras a)1A- 5A y b) 1N- 5N.

3.4. Análisis Térmico

Mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) fue posible observar la reversibilidad de la transformación martensítica en todas las muestras, comprobando que presentan el efecto de memoria de forma al observar un pico exotérmico indicando la transformación austenita-martensita y un pico endotérmico mostrando la transformación reversible de martensita-austenita. Así mismo, se determinó las temperaturas de transformación martensítica las cuales se muestran en la Tabla 3. 2

Tabla 3. 2. Temperaturas de transformación martensita-austenita.

Muestra	Mf (°C)	Ms (°C)	As (°C)	Af (°C)	Histéresis (°C) A50-M50
1A	110.44	123.85	132.4	143.48	16.82
2A	80.97	90.44	95.75	104.96	14.11
3A	12.49	32.25	39.57	60.19	23.68
4A	-4.41	2.23	45.75	50.63	45.95
5A	12.88	34.36	32.02	47.61	13.63
1N	108.77	117.31	119.56	127.97	11.26
2N	115.33	128.42	133.11	145.39	16.30
3N	150.28	159.28	166.65	172.85	12.26
4N	131.33	144.5	145.67	155.71	11.78
5N	106.16	119.95	126.27	141.47	17.63

La Figura 3. 4, muestra una curva típica de calorimetría diferencial de barrido para las aleaciones con memoria de forma. En donde se explica la obtención de las temperaturas de transformación martensítica y las temperaturas de los puntos máximo y mínimo de los picos exotérmico y endotérmico determinando así la histéresis térmica de transformación, mostrado en la Tabla 3. 2.

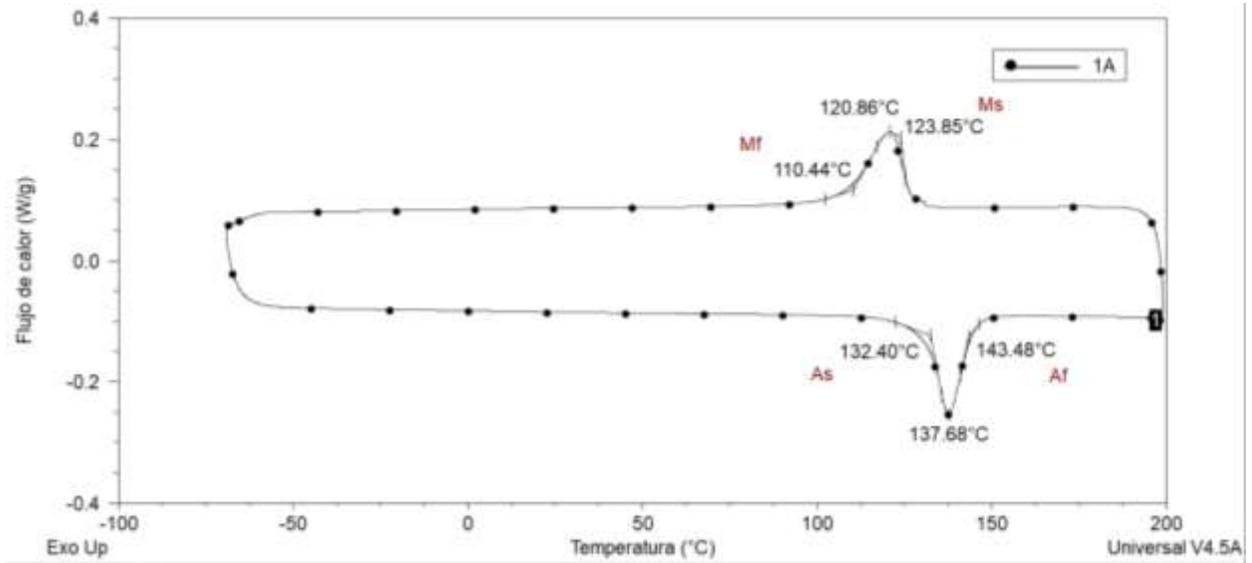


Figura 3. 4. Diagrama DSC para Cu- 13.3 wt.% Al- 4 wt.% Ni.

En la Figura 3. 5, se presentan superpuestas las curvas correspondientes a las aleaciones con variación de Al, en donde se puede observar como la transformación martensítica se desplaza hacia las bajas temperaturas conforme aumenta el contenido de Al, lo cual muestra que es posible que exista una relación lineal entre temperaturas de transformación vs wt.% Al. También se observa que la composición correspondiente a la muestra 5A no siguió esta relación.

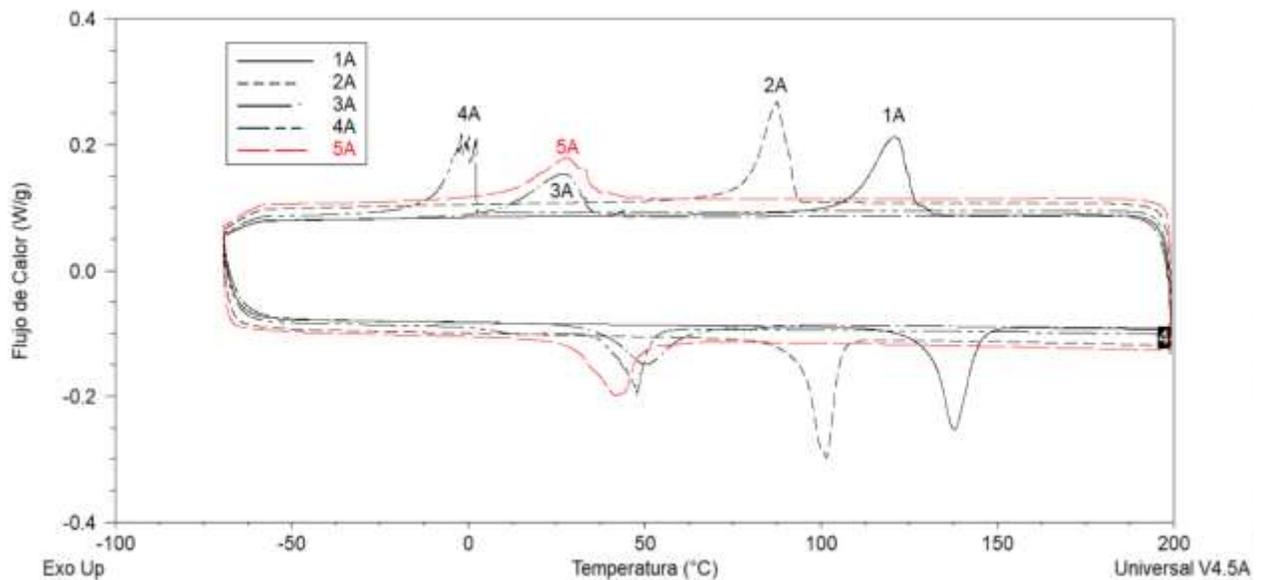


Figura 3. 5. Diagrama DSC variando wt.% Al.

Por otra parte, en la Figura 3. 6, se observan las curvas correspondientes a las muestras con variación del contenido de Ni. También se puede observar una relación lineal entre temperaturas de transformación vs wt. % Ni, solo para las muestras en el siguiente orden: 3N, 4N, 5N. Para el caso de las muestras 1N y 2N no se observa la tendencia lo cual pudiese ser debido a la falla en el proceso de fundición y por ende cambios en composición química considerables en las aleaciones.

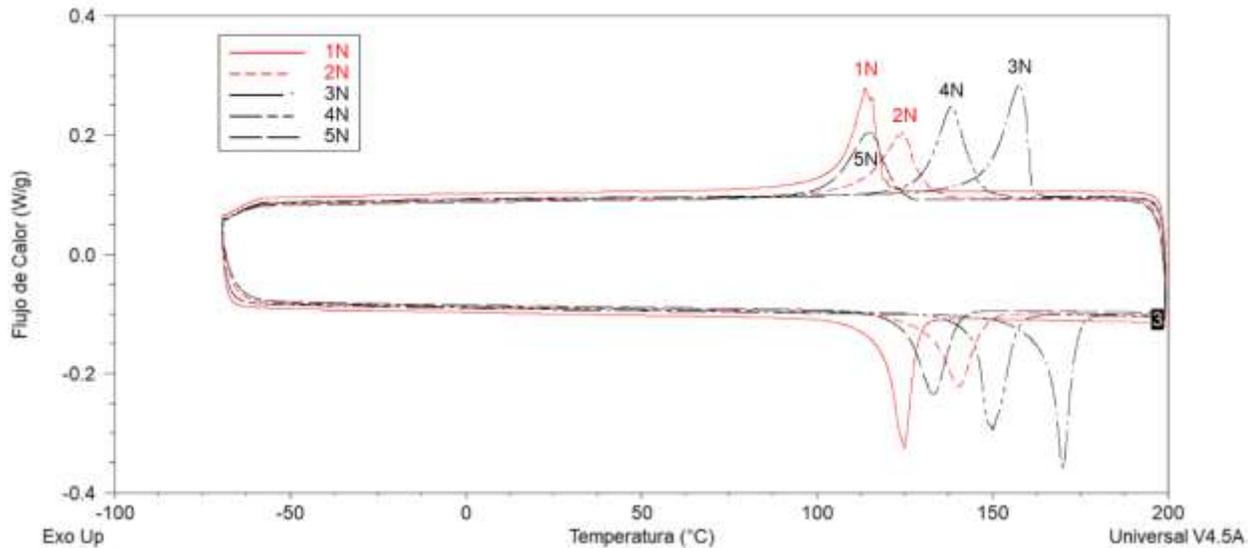


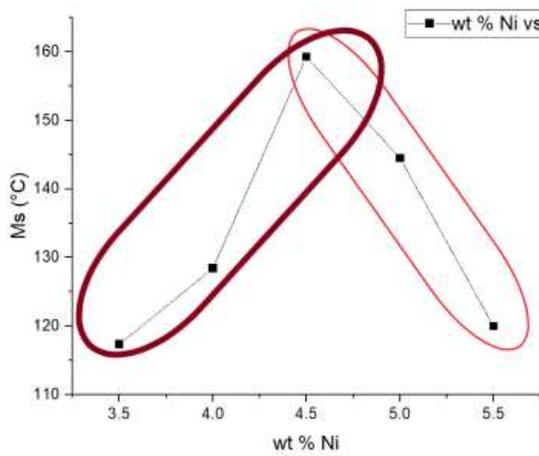
Figura 3. 6. Diagrama DSC cambiando wt.% Ni.

3.5 Relación de temperaturas de transformación M_s vs wt.% Ni

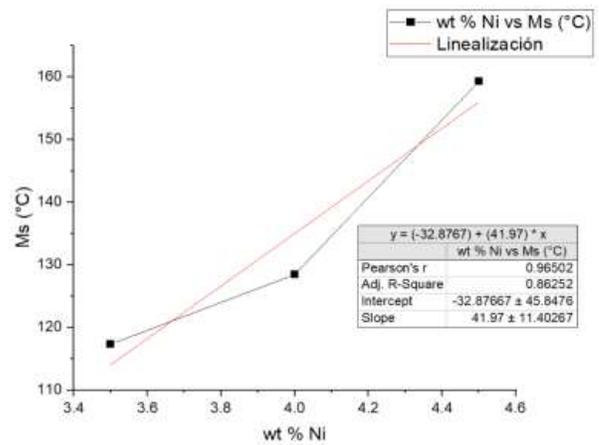
Como se ha señalado anteriormente, al parecer se pudo observar una dependencia de la temperatura de transformación martensítica vs el contenido de Al y Ni.

Para el caso de la variación del contenido de Ni, graficado en la Figura 3. 7 a), se observó un comportamiento creciente desde 3.5 wt.% a un máximo de 4.5 wt.% en el contenido de Ni y posterior al máximo de 4.5 al aumentar el contenido de Ni hasta 5.5 wt.% se presentó un comportamiento decreciente de las temperaturas de transformación martensítica.

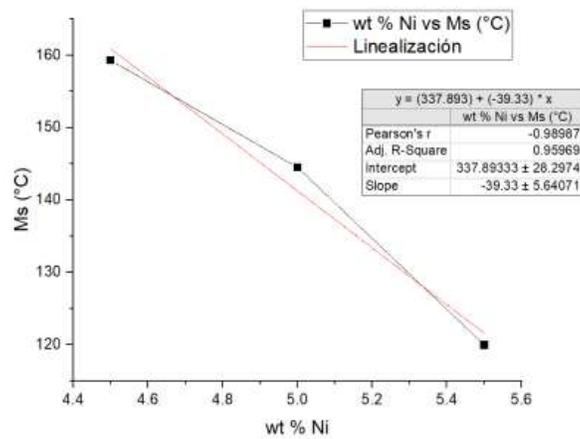
Por lo tanto, para poder describir el comportamiento del efecto de la variación del contenido de Ni, se establecieron dos ecuaciones lineales, con los siguientes límites de contenido de Ni: 3.5 wt.% a 4.5 wt.% se obtuvo una pendiente positiva en la ecuación lineal (Figura 3. 7 b)) y de 4.5 wt.% a 5.5 wt.% presentó una pendiente negativa, como se observa en la Figura 3. 7c).



a)



b)



c)

Figura 3. 7. Gráfico a) aumento wt.% Ni vs Temperatura Ms, b) tendencia lineal en aumento y c) tendencia lineal decreciente.

Como resultado de haber aplicado la linealización por mínimos cuadrados se obtuvieron las siguientes relaciones lineales, para un contenido fijo de 13.2 wt.% Al, en donde Ms es la temperatura de transformación y wt.% Ni será la cantidad de Ni para los límites establecidos:

Ecuación 1Ni

$$Ms (°C) = 41.970 (\% wt Ni) - 32.8767 \quad \text{---} \quad \text{De 3.5 wt.\% a 5.5 wt.\%} \quad (1.6)$$

Ecuación 2Ni

$$M_s (^{\circ}C) = - 39.330 (\% wt Ni) + 337.893 \quad \text{---} \rightarrow \quad \text{De 4.5 wt.\% a 5.5 wt.\%} \quad (1.7)$$

Las ecuaciones 1.6 y 1.7 determinan las temperaturas de transformación Ms para un intervalo de 120 a 160°C para los límites marcados.

3.6 Relación de temperaturas de transformación Ms vs wt.%Al

Por otro lado, para el caso de la variación del contenido de Al, Figura 3. 8 a), se observó que también presenta una regresión lineal con respecto a las temperaturas de transformación martensítica (Ms). Para establecer esta relación, se aplicó una regresión lineal por mínimos cuadrados para los puntos correspondientes a las concentraciones entre 13.3 a 14.0 wt.% exceptuando el contenido de 14.2 wt.%, dado que no sigue la tendencia lineal. La Figura 3. 8 b) muestra la linealización y ecuación lineal obtenida.

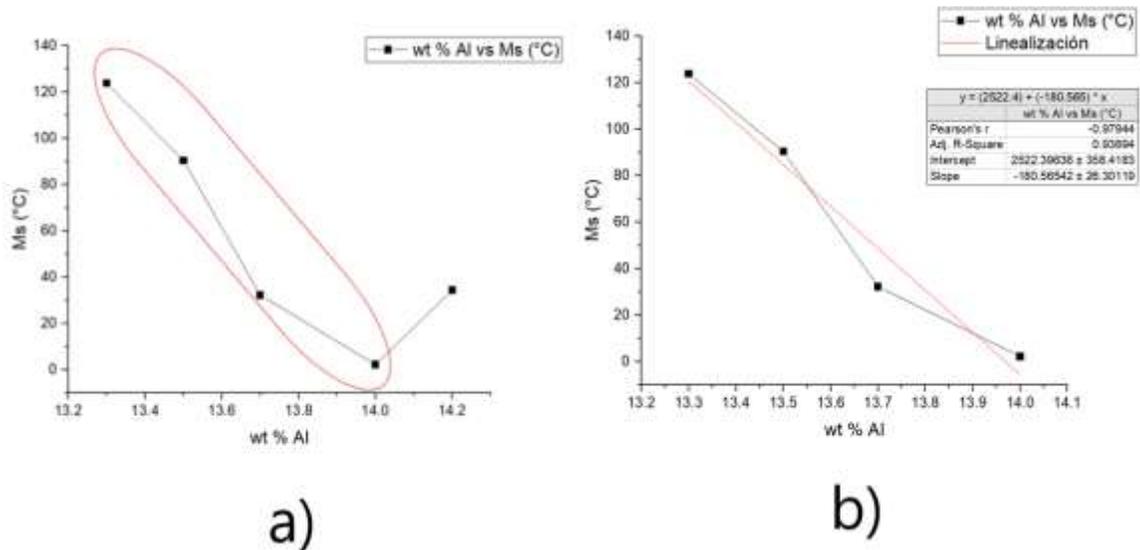


Figura 3. 8. Gráfico de temperatura Ms vs a) aumento wt.% Al y b) tendencia lineal decreciente.

La ecuación lineal obtenida para un contenido fijo de 4Ni y variación de Al entre 13.5 a 14.0 wt.% quedo definida de la siguiente manera:

Ecuación 1Al

$$M_s (^{\circ}C) = - 180.565 (\% \text{ wt Al}) + 2522.4 \quad \text{---} \rightarrow \quad \text{De 3.5 wt.\% a 5.5 wt.\%} \quad (1.8)$$

Esta ecuación determina las temperaturas de transformación Ms para un intervalo de 2 a 160 °C, lo cual quiere decir que se pueden diseñar aleaciones con memoria de forma entre este intervalo.

4. Conclusiones

1. La fabricación de las aleaciones Cu-Al-Ni, fue adecuada debido al sistema que se implementó con atmósfera controlada para la obtención de muestras con pesos entre 10 y 30 g, creando una metodología para la producción de estas aleaciones en hornos de mayor capacidad.
2. En el proceso de fundición de las aleaciones de Cu-Al-Ni, se obtuvo una eficiencia promedio de 98.983%.
3. Las aleaciones fabricadas en el presente trabajo, mostraron el efecto de memoria de forma que se estudió con las técnicas especializadas térmico-microestructural. Estas presentaron fases típicas y temperaturas de transición congruentes con el fenómeno de memoria de forma.
4. Existe una relación lineal entre temperaturas de transformación (M_s) y porcentaje de contenido de Al y Ni, sin embargo, se determinó, que a concentraciones mayores se presentan discontinuidades, por lo cual los resultados del presente estudio no son concluyentes.

5. Anexo

5.1 Horno de Resistencia de Inducción

El principio básico de este tipo de horno es el calentamiento del material conductor mediante la generación de un campo magnético con corriente alterna (cambio de corriente y voltaje), las cuales fluirán por todo el material creando una disipación de potencial, la cual es manifestada con un incremento de temperatura, es decir el efecto Joule.

El efecto Joule consiste en el movimiento de los electrones a través de una corriente eléctrica mediante una bobina de cobre el cual es un elemento inductor con N espiras y cierta longitud, los cuales impactan en el material a calentar provocando que choquen los electrones con los átomos del material conductor, dando como resultado que la energía cinética se convierta en calor. Es necesario que la bobina cuente con un sistema de enfriamiento debido a que las corrientes que circulan en ella generan un gran calentamiento.

Estos tipos de hornos necesitan una frecuencia de operación superior a los 60 Hz para producir en el material las corrientes de Eddy (campo magnético). Existen de alta y baja frecuencia y tiene capacidades hasta de 320 toneladas.

Algunas de las ventajas de este horno son uniformidad y la pureza del material, pues ningún elemento diferente o extraño está en contacto con el metal a fundir y la escoria que salga es de las impurezas que traía el material a fundir [51,52,53].

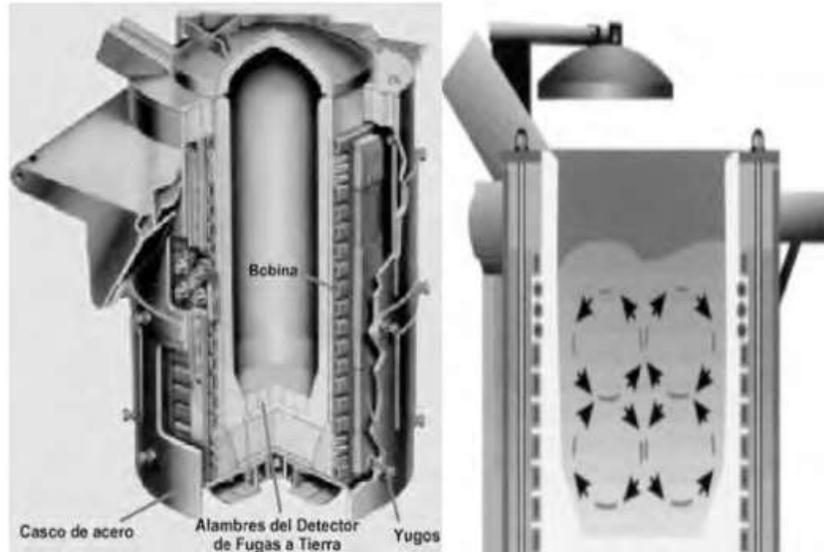


Figura 5. 1. Partes y principio del funcionamiento del horno de inducción [63].

Elementos del horno de inducción sin núcleo

- Cavity de trabajo: Se depositan los materiales a fundir
- Bobina de cobre: Generadora del campo magnético
- Unidad de carga: Incluye el sistema de potencia y de control de frecuencia para la bobina
- Sistema refractario: Protector del calor generado por la inducción en la cámara de fundición

5.2 Microscopía Óptica

El funcionamiento del microscopio óptico se basa en la reflexión de la luz que es dirigida a la región de la muestra que se desea analizar; la luz puede difractar de diferente manera dependiendo las características de la muestra, esto define si se emplea campo oscuro o claro durante la observación y se divide en dos partes: mecánica y óptica.

La parte mecánica consiste en mantener en posición toda la parte óptica la cual consta de cuatro partes:

- Pie: Es la base
- Columna: Sostiene el tubo y la platina, sección que es un vástago vertical que inicia en el pie.
- Tubo: Sostiene los oculares y objetivos
- Platina: Lugar donde se coloca la pieza a observar sujeta por el portaobjetos. Tiene una abertura central en la cual pasa la luz que da a la pieza a analizar y está sujeta a un carro mecánico, el cual es movable en dos direcciones logrando centrar la pieza.

La parte óptica consiste en:

- Sistemas de lentes convergentes
 - Objetivo: Examina la pieza ubicada en la parte inferior del tubo
 - Ocular: Aumenta la imagen proyectada por el objetivo, se encuentra cerca del observador.
- Condensador: Recibe la luz y la intensifica logrando una mejora en la calidad de la imagen
- Diafragma: Gradúa la cantidad de luz que recibe la pieza
- Fuente de luz: Lámpara que se encuentra al pie del microscopio
- Porta filtro: Produce una luz homogénea parecida a la luz natural, incorporado a la fuente de luz.

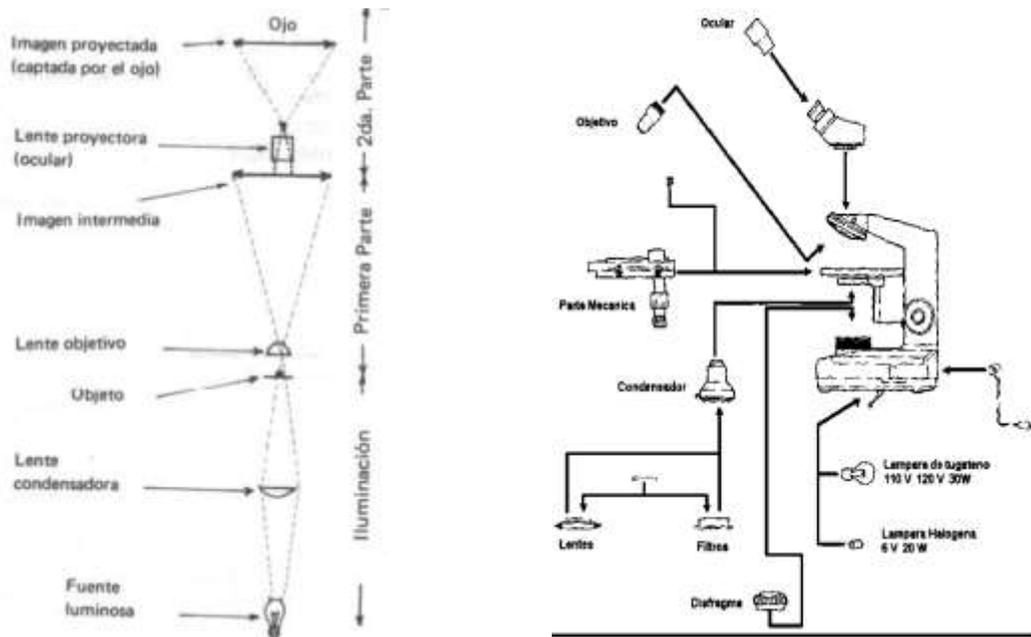


Figura 5. 2. Partes del microscopio ópticas y mecánicas

5.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos x consiste en lanzar un haz de electrones a altas energías, con una pequeña longitud de onda. El haz tiene como objetivo pasar entre los planos atómicos, para ser difractado por los átomos. Una vez que se ha difractado el haz de electrones, ocurre un efecto de interferencia constructiva o destructiva, en el caso de la interferencia constructiva, será posible obtener una medición que corresponda a una familia de planos cristalográficos.

Esto es posible gracias a la ley de Bragg, la cual enuncia que “ n ” veces “ λ ” es igual a dos veces la distancia interplanar (d_{hkl}) por el seno del ángulo de difracción.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1.9)$$

En donde “ n ” es el orden de difracción, λ es la longitud de onda y θ es el ángulo de difracción [54, 55].

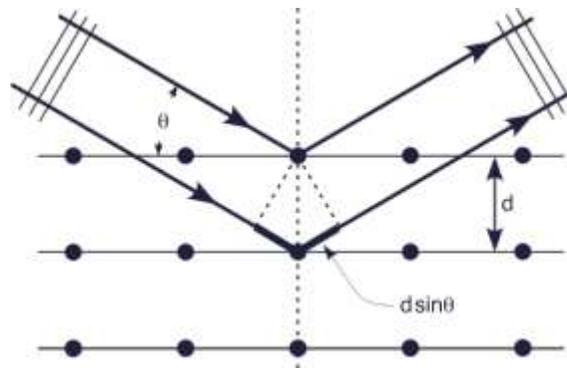
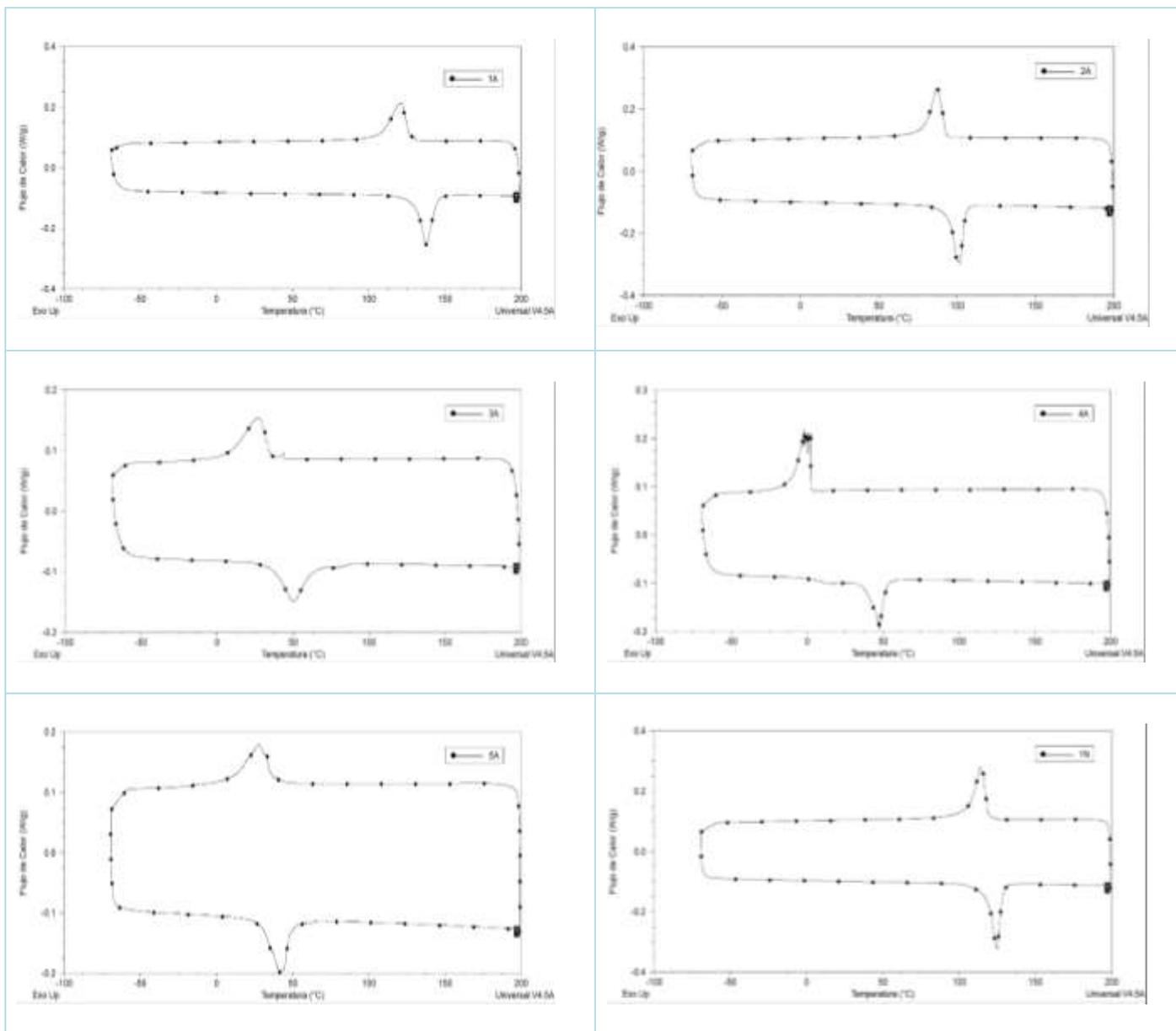


Figura 5. 3. Esquema de difracción de Rayos X

5.4 Gráficas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DCS)



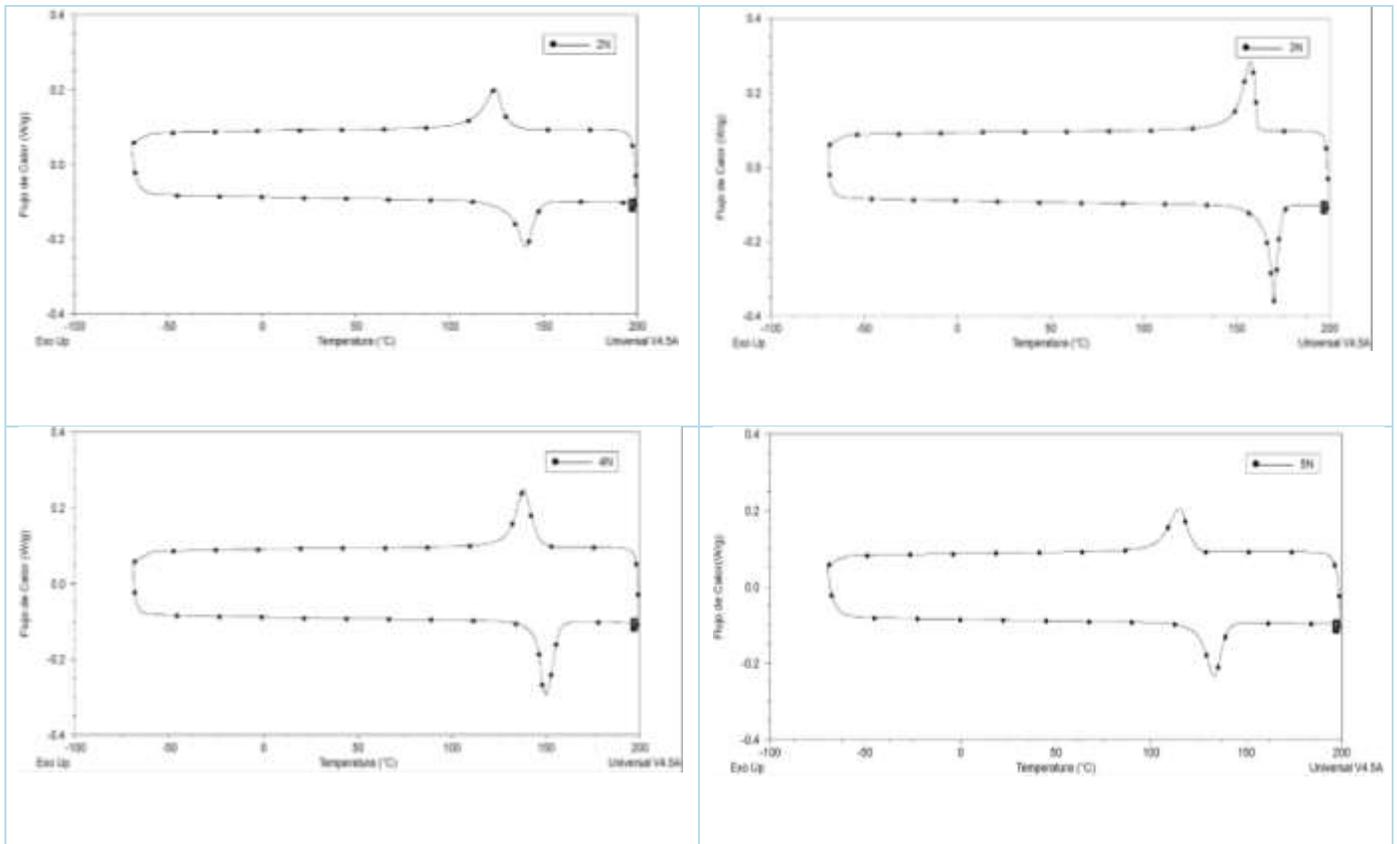


Figura 5. 4. Diagramas DSC Aleaciones Cu- X wt.% Al- 4 wt.% Ni (X= 13.3, 13.5, 13.7, 14.0, 14.2) y Aleaciones Cu- 13.2 wt.% Al- X wt.% Ni (X= 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5).

6. Bibliografía

- [1] **Lexcellent, Christian.** *Shape-memory alloys handbook. Materials Science Series.* 2013.
- [2] **Stockel, Dieter.** *The shape memory effect. Phenomenon Alloys Applications.* 1995.
- [3] **Recarte, V., Pérez-Sáez, R.B., Bocanegra, E.H., NÓ, M.L., SanJuan, J.** Influence of Al and Ni concentration on the martensitic. *Metallurgical and Materials transactions A.* 2002. Vol. 33 A.
- [4] **Pelosin, V., Riviere, A.** High temperature structural evolution of a CuAlNi alloy studied by in situ X-ray diffraction and isothermal mechanical spectroscopy. *Materials Science and Engineering,* 2002.
- [5] **Sari, U., Aksoy, Ilhan.** Electron microscopy study of 2H and 18R martensites in Cu–11.92 wt% Al–3.78 wt% Ni shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds,* 2006.
- [6] **Gastien, R, Corbellani, C.E., Sade, M., Lovey, F.C.** Thermodynamical aspects of martensitic transformations in CuAlNi single crystals. *Scripta Materialia,* 2004.
- [7] **Yang, G.S., Lee, J.K. y Jang, W.Y.** Microstructural evolution in CuAlNi alloy with ageing. *Solid State Phenomena.* 2007. Vol.124-126.
- [8] **Wang, Z. Lui, X.F. Xie, J.X.** Effect of γ_2 phase evolution on mechanical properties of continuous columnar-grained Cu-Al-Ni alloy. *Materials Science and Engineering: A.* 2012, Vol. 532
- [9] **Sari, Ugur.** Influences of 2.5 wt% Mn addition on the microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials,* 2010, Vol. 17
- [10] **Chang, S.H.** Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Materials Chemistry and Physics.* 2011. Vol 125.
- [11] **Saud. S.N., Hamzah, E, Abubakar, T., Bakhsheshi-Rad, H.R.** Microstructure and corrosion behavior of Cu-Al-Ni shape memory alloys with Ag nanoparticles. *Materials and Corrosion.* 2015. Vol. 66
- [12] **Zhang X., Liu, Q.** Cu-Al-Ni-V high temperature shape memory alloys. *Intermetallics.* 2018. Vol. 92.
- [13] **Qader, I.N., Kk, M., Dagdelen, F.** Effect of heat treatment on the thermodynamics parameters, crystal and microstructure of (Cu-Al-Ni-Hf) shape memory alloy. *Physica B: Condensed Matter.* 2019. Vol. 553.
- [14] **Yildiz, K.** Influence of Ta content on martensitic transformation and shape memory properties of Cu-Al-Ni-Mn shape memory alloy. *Applied Physics A.* 2020.
- [15] **López, E.** Una introducción a las Aleaciones con Memoria de Forma. 2002. Vol. V.
- [16] **Olson, M., Cohen, G.B.** On the classification of displacive phase transformations. *Roceedings of the International Conference on Martensitic Transformation.* 1979. Vol. 79.
- [17] **Sánchez, F.M.** Estudio experimental del comportamiento mecnico de un material con memoria de forma. *Distrito Federal.* 2007.
- [18] **Calister, W.D.** *Materials Science and Engineering an Introduction.* 3a edition Wiley & Sons. 1994.
- [19] **Reed, R.P., Clark, A.F.** *Materials at low temperatures.* Ed. American Society of Metals. 1983.
- [20] **Wayman, C. Otsuka, K.** *Shape memory materials.* Cambridge.1998
- [21] **Arun, D.I. Chakravarthy, P.** *Shape Memory Materials.* CRC Press. 2018.
- [22] **Verhoeven, J.D.** *Fundamentos de Metalurgia Física.* Limusa. 1987.
- [23] **Flores, H.** Stabilité thermique de la phase β et de l'effet mémoire double sens d'un alliage à mémoire de forme du type Cu-Al-Be. *Inst. Nat. Sc. Appl.* 1993.
- [24] **Federzoni, L.** Etude d'un acier inoxydable à mémoire de forme. *Inst. Nat. Sc. Appl.* 1993.
- [25] **Yang, J.H., Wayman, C.M.** Self-accommodation and shape memory mechanism of ϵ -martensite-I. *Experimental observation. Material Characterization.* 1992. Vol. 28.

-
- [26] **Yang, J.H., Wayman, C.M.** Self-accommodation and shape memory mechanism of ϵ -martensite-II. Theoretical considerations. *Materials Characterization*. 1992. Vol 28.
- [27] **Cortes, Jacinto.** Contribución al estudio de la pseudo-elasticidad en aleaciones con memoria de forma. Mexico. 1998.
- [28] **Kumar, P.K., Lagoudas, D.C.** *Shape Memory Alloys*. Springer, 2008.
- [29] **Gao, Y., Zhu, M. y Lai, J.K.L.** Microstructure characterization and effect of thermal cycling and ageing on vanadium- doped Cu-Al-Ni-Mn high-temperature shape memory alloy. *Journal of Materials Science*. 1998. Vol. 33.
- [30] **Ríos, D.** Aleaciones con memoria de forma. *Información Científica y Tecnológica*. 1989. Vol. IX.
- [31] **Wayman, C.M., Duerig, T.M.** An introduction to martensite and shape memory. *Engineering aspects of shape memory alloys*. 1990. Vol. 3.
- [32] **Guenin, G.** Contribution à l'étude de la nucléation des transformaciones martensíticas thermoélastiques, cas de l'aleacion ternaire Cu-Zn-Al. *Inst.Nat.Sc.Appl.* 1979.
- [33] **Andrade, M., Chandrasekaran, M. Delaey, L.** The basal plane stacking faults in 18R martensita de copper base alloys. *Acta Metal.* 1984. Vol. 32.
- [34] **Prawdzic, T.J., Zurey, F.T., Mack, D.J.** An investigation of the mechanical properties and microestructures of heat treated aluminium. *Int. Copper Reseacch Association*. 1966.
- [35] **Belkahla, S., Flores, H., Guenin, G.** Elaboration and characterization of the new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys. *Materials Science and Engineering A*. 1993. Vol. A-169.
- [36] **Flores, H., Rios, D., Lovey, F.C., Genan, G.** Thermal stability of beta phase in a Cu-Al-Be shape memory alloys. *Journal De Physique*. 1995. Vol. V.
- [37] **Belkahla, 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. Colloque C-4. Aussois. FRA*, 1991.
- [38] **Duerig, T.W.** *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Butterworth-Heinemann. 1990.
- [39] **ICAI, Y., Murakami, K., Mishima, K.** *Proceedings International Conference on Martensitic Transformations*. Belgium. C4-785. 1982.
- [40] **Lee, J.S., Wayman, C.** *Metallography*. 1986. Vol. 19.
- [41] **Sugimoto, K., Kamei, K., Matsunoto, H., Komatsu, S., Akamarsu, K., Sugimoto, T.,** *Proceeding International Conference on Martensitic transformations*. Leuven. Belgium C4-761, 1982
- [42] **Sure, G.N., Brown, L.C.** Mechanical properties of grain refined betha-CuAlNi strain- memory alloys. *Metallurgical Transactions A*. 1984. Vol. 15A.
- [43] **Jewelett, R.P., Mack, D. J.** Further investigation of copper aluminum alloys in the temperature range below the $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$ eutectoid. *Journal of the institute of metals*. 1963. Vol. 92.
- [44] **Kuwano, P., Doi, T.** Periodo of intephase and tetragonality in the α_2 phase of Cu-Al alloys. *Trans. Jap. Inst. Met.* 1977. Vol. 18.
- [45] **Malettras P., Duval, P.** "Etat de transition" dans l'alliage cuiever aluminium. *J. Microsc Spectrosc. Electron*. 1979. Vol 4.
- [46] **Gaudig, W., Warlimont, H.** Direkte Beobachtunger des Nahordnungszuntands und einer stablilen überstrukturphase in a-kupfer-aluminium-legierungen. *Z.Metallkde.* 1969. Vol. 60.
- [47] **Saud, S. Hamzah, E., Abubakar, T., Bakhsheshi-Rad, H.R.** Effects of Mn additions on the structure mechanical properties, and corrosion behavior of Cu-Al-Ni shape memory alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2014. Vol. 23.
- [48] **Askeland, D.** *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. International Thomson Editores, 2003.
- [49] **Zou, W.H., Peng, H.Y., Wang, R, Gui, J., Yang, D.Z.** Heating effects on fine structure of a Cu-Al-Ni-Mn-Ti shape memory alloy. *Acta Metallurgica et materialia*. 1995. Vol. 43.
- [50] **Pérez-Sáez, R.B., San Juan, J., Recarte, V., Nó, M.L., Caruana, G., Ruano, O.A.** Processing of Cu-Al-Ni shape memory alloys by powder metallurgy. *Revista de Metalurgia*. 1998. Vol. 34
-

[51] **Sebastián Calvo Carlos.** Hornos utilizados en la fabricación de aleaciones ferrosas y no ferrosas. *Scientia*. 2015, Vol. 17.

[52] **Bastidas Ordoñez Jaime, Galvis Pazmin Ditzan.** Diseño y construcción de un horno de inducción para fundición de acero y temple de metales, tesis pregrado, Corporación Universitaria Autónoma de Occidente. 1985.

[53] **Acevedo P. Alfredo.** Metodología para la construcción de un horno de inducción electromagnética. Trabajo de investigación. Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones. 2007.

[54] *Manual de Operaciones del difractómetro de rayos X.* Laboratorio de Investigaciones en nanociencias y nanotecnología.

[55] **Manzuelas, A.** Caracterización por difracción de rayos x de heteroestructuras de semiconductores III.V: aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de Ga-As-Si. 2002.