

C3471 / 2ej

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE CIENCIAS  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

## **“MEDIDAS DE TERMOPOTENCIA EN MONOCRISTALES DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA”**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN CIENCIAS  
(CIENCIA DE MATERIALES)  
**P R E S E N T A :**  
SERGIO ADRIAN CANALES POZOS

MEXICO, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1992



## **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 está 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.

# INDICE

RESUMEN .....	1
INTRODUCCION .....	ii
CAPITULO I	
EL EFECTO MEMORIA DE FORMA	
CARACTERÍSTICAS DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA. ....	1
Introducción .....	1
Carácter anisotérmico de la transformación. ....	2
Características macroscópicas. ....	2
La transformación martensítica es una transformación de primer orden. ....	4
La transformación martensítica es una transformación displaciva. ....	4
La transformación martensítica necesita una deformación homogénea de la red. ....	5
La condición de plano invariante. ....	7
Teorías fenomenológicas. ....	8
Condiciones necesarias para la transformación martensítica. ...	10
Termodinámica de la transformación. ....	11
Martensitas termoelásticas y no-termoelásticas. ....	15
Cálculo de $T_0$ . ....	17
Determinación de incremento en energía libre. ....	18
Características complementarias de las aleaciones termoelásticas. ....	19
Aleaciones de metales nobles. ....	22
Estructura de la fase b. ....	22
La fase b de aleaciones a base de Cu Au y Ag. ....	22
Estabilidad estructural de las fases. ....	26
CAPITULO II	
TERMOPOTENCIA	
Introducción. ....	26
Los fenómenos termoeléctricos .....	26

Teoría de Onsager .....	29
Aplicación del método de Onsager a la termoelectricidad. ....	32
Aproximación de gas de electrones aplicado a los fenómenos termoeléctricos .....	35
Arrastre fonónico. ....	38
Aproximación de electrón libre para el cálculo de termopotencia. ....	41
Termopotencia en metales reales. ....	44
Termopotencia en metales nobles y sus aleaciones. ....	46

### CAPITULO III

#### DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Obtención de aleaciones. ....	52
2. Crecimiento de monocristales. ....	55
3. Orientación y corte del monocristal. ....	57
4. Obtención de las muestras. ....	60
5. Construcción del dispositivo para medir termopotencia. ....	61
6. Medidas de termopotencia. ....	66
7. Medidas de constantes elásticas. ....	67

### CAPITULO IV

#### RESULTADOS

Medidas de termopotencia. ....	69
Medidas de constantes elásticas .....	75
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	79
Medidas de termopotencia .....	79
Medidas de constantes elásticas .....	82
CONCLUSIONES .....	84
APENDICE A .....	87

## RESUMEN

En el presente trabajo se presentan resultados de mediciones de termopotencia y constantes elásticas de aleaciones Cu-Al-Be y Cu-Zn-Al con memoria de forma. Las mediciones se hicieron en monocristales orientados cristalográficamente que nos permitieron estudiar el efecto de la anisotropía en estos materiales.

Para la medición de termopotencia se utilizó un método diferencial con dos modalidades una ac y otra dc, mientras que para las constantes elásticas se usó el método de eco del pulso.

Las mediciones de termopotencia no revelaron efectos de anisotropía, pero en el caso de las medidas elásticas esta resulta clara.

Por otra parte se concluye que las medidas de termopotencia permiten la detección de la transformación de la transformación martensítica en estos materiales.

## INTRODUCCION

En la actualidad son pocos los trabajos que se han realizado en la medición de termopotencia en aleaciones con memoria de forma. En este contexto cualquier nuevo resultado significaría un avance en el conocimiento de las propiedades que tienen tales aleaciones. Por lo que nos planteamos realizar este trabajo de tesis, poniendo como objetivo principal la medida de termopotencia y constantes elásticas de aleaciones a base de cobre, con memoria de forma, y comprobar los efectos anisotrópicos en estas aleaciones.

Para lograr el objetivo se planteó el trabajo en dos etapas que se ven reflejadas en el desarrollo del mismo. En la primera etapa se llevó a cabo una revisión de los conceptos involucrados, como lo son el efecto memoria de forma y la termopotencia. En la segunda se consideraron las mediciones tanto de termopotencia como de constantes elásticas.

A grandes rasgos el trabajo se presenta de la manera siguiente, en el capítulo I se hace una revisión del efecto memoria de forma y principalmente de la transformación martensítica (ya que para que se lleve a cabo este efecto dicha transformación es indispensable). En el capítulo II se presenta un resumen de las propiedades termoeléctricas, haciendo una presentación breve de algunos de los diferentes modelos que explican el fenómeno de termopotencia hasta llegar a los modelos que se usan para metales. En particular se presentan algunas mediciones hechas en aleaciones a base de metales nobles.

En el capítulo III se inicia la parte experimental, con una descripción de los aparatos utilizados (tanto para medir termopotencia como para medir constantes elásticas), la preparación de las muestras y como se realizan las medidas, tanto de termopotencia como de constantes elásticas. En el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos y se hace un análisis de los mismos. Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

# CAPITULO 1

## EL EFECTO MEMORIA DE FORMA

El avance tecnológico en todos los campos de la ciencia, y en particular la búsqueda de nuevos materiales, ha generado que año con año se desarrollen materiales con propiedades muy especiales, algunas veces inesperadas. Este podría ser el caso de los materiales que presentan el efecto memoria de forma. En este caso, un material es capaz de adquirir formas predeterminadas, cuando se encuentra a temperaturas superiores o inferiores a una cierta temperatura crítica. El estudio que aquí presentamos esta realizado en aleaciones metálicas que presentan tal efecto.

El efecto memoria de forma se presenta en algunas aleaciones metálicas y en algunos polímeros. En el caso de las aleaciones metálicas, el fenómeno está íntimamente relacionado con una transición de fase que se ha llamado transición martensítica; en este estudio esta transición es muy importante por lo que es necesario tratarla con detenimiento para poder entender el efecto memoria de forma.

## CARACTERISTICAS DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSITICA.

### Introduccion

El nombre de transformación martensítica se dió originalmente a la transición que se obtenía al templar la fase  $\gamma$  de los aceros, que también se llama fase austenítica y es estable a temperaturas altas. Esta fase presenta una estructura fcc, mientras que la

nueva fase (martensita) tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc).

Actualmente, el término martensita se ha generalizado a todas las fases que se obtienen por mecanismos similares, tanto en elementos puros como en aleaciones; y esto aunque el cambio de estructura no sea de fcc a bcc, sino cualquier otro cambio estructural. Podemos decir entonces que la transformación martensítica es un cambio de fase en estado sólido entre una fase austenítica y la nueva fase.

#### Características macroscópicas

Morfológicamente la martensita en general se presenta en forma de plaquetas; aunque también se puede presentar en forma de listones, estructura en bloques recortados que se forma principalmente en aleaciones de FeC, FeNi, FeW, o de mariposa, que consiste de dos plaquetas en forma de v, y se presenta en aleaciones FeNiC, FeCrC. Otro tipo de martensitas es el de plaquetas delgadas, que se presenta en aleaciones FeNiC.

Si observamos la fase martensítica en un microscopio óptico, lo que veremos más frecuentemente son plaquetas repartidas al azar dentro de la fase austenita, en direcciones bien definidas. Esto es debido al carácter heterogéneo de la nucleación. Las plaquetas pueden observarse fácilmente debido a que en el cambio estructural, la superficie se ve modificada al emerger plaquetas a ella. El estudio del relieve es interesante, pues se pueden derivar características importantes de la transformación.

#### Carácter anisotérmico de la transformación.

Durante el enfriamiento, la temperatura a la que se inicia la transformación se le llama  $M_s$ , y  $A_s$  a la que termina. Al calentar la muestra esta regresa al estado austenítico, iniciando a una temperatura  $A_s$  y es totalmente austenita a una temperatura  $A_f$ . Se ha observado que  $M_f$  y  $A_s$  no se presentan a la misma temperatura,

por lo que se dice que la transformación presenta histéresis en temperatura (ver Figura 1.1), la que se puede observar midiendo cantidades que sean proporcionales al grado de transformación la muestra, entre otras la resistencia eléctrica.

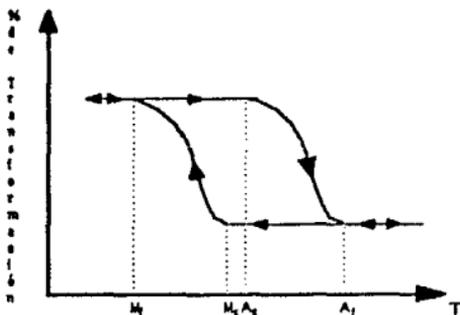


Figura 1 Gráfica del % de transformación Vs. temperatura. Se ilustra la histéresis asociada a la transformación.

En el caso general la transformación se presenta al enfriar la fase madre y cesa si la muestra se mantiene a temperatura constante; pero si la temperatura nuevamente se baja, la transformación se reinicia con una cierta histéresis. Entonces se dice que la transformación es anisotérmica, es decir que la transformación no necesita energía térmica para iniciar, y a partir de esa temperatura la transformación inicia y termina, sino que a una temperatura dada corresponde un porcentaje de transformación. Puede decirse que a cada valor de temperatura corresponde un porcentaje de transformación.

Sin embargo existen ciertas aleaciones en que la transformación martensítica se realiza a temperatura constante (entre las conocidas estan  $FeCrNi$  y  $FeNiMn$ ), a esta se le llama

**martensita isotérmica, y su cinética de activación corresponde a un proceso térmicamente activado.**

**La transformación martensítica es una transformación displaciva**

Se da el nombre de transformación "displaciva" a aquella que tiene lugar en estado sólido sin que haya difusión atómica (cuando si la hay se dice que la transformación es reconstructiva) El movimiento de átomos se realiza en forma coordinada, y las distancias que se mueven los átomos son del orden de una fracción del parámetro de red (por lo general  $<$  al 10%). Este movimiento produce que haya un cambio de estructura dentro de la zona del cristal donde se realiza el movimiento.

La velocidad de crecimiento de la fase martensítica puede ser tan rápida como la velocidad del sonido en el material en ciertas aleaciones, sin embargo, en otros casos puede ser mucho menos elevada. La gran velocidad de desplazamiento de la interfase produce una señal eléctrica que puede servir para calcular la velocidad de crecimiento de las plaquetas.

Una característica importante de la transformación displaciva es que la nueva fase hereda las características de la fase madre que no dependen de la difusión. Así, si la fase madre era ordenada, la fase martensita también lo será; las concentraciones se conservan y las vacantes también, etc. Debido al carácter displacivo de la transformación, ésta no puede ser eliminada al realizar templados aunque sean extremadamente rápidos.

La transformación martensítica es una transformación de primer orden.

Las transformaciones de fase obedecen las leyes de la mecánica estadística y por tanto puede ser de primer orden o de

segundo orden, dependiendo si las derivadas de los potenciales químicos son discontinuos en su primera derivada (primer orden) o en la segunda derivada (segundo orden). En el caso de la transformación martensítica se ha determinado que es una transformación de primer orden, pues existe una discontinuidad en el volumen  $(dG/dP)_T$ , la deformación  $(dU/ds)_{T,s}$  y otras cantidades físicas que están relacionadas con las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos. Una consecuencia de la discontinuidad de estas cantidades físicas es que haya una coexistencia de fases, y la interfase entre las mismas este bien definida a diferencia de otras transformaciones displasivas de segundo orden, donde no se observa una interfase.

La transformación martensítica necesita una deformación homogénea de la red.

Puesto que la transformación martensítica se realiza por desplazamientos cortos de los átomos, debe existir una relación entre la estructura de la fase madre y la del producto. Esta correspondencia puede determinarse tomando un patrón de difracción de las fases para determinar los parámetros cristalinos de las dos estructuras.

Una deformación se dice homogénea o afín, si las componentes de los desplazamientos de cada punto del cuerpo deformado son función lineal de las coordenadas de dicho punto. La representación de una deformación se puede hacer mediante una matriz  $H$  y se cumple entonces que dado un vector  $X$  de la red original se puede obtener un vector  $Y$  de la nueva red mediante la relación  $Y = XH$ .

Varias consecuencias se derivan del hecho que la deformación sea homogénea, por ejemplo, líneas rectas se transforman en líneas rectas y planos en planos. Ejemplos de deformación homogénea pueden ser: dilatación, cizallamiento o combinación de ambas (ver Figura 2).

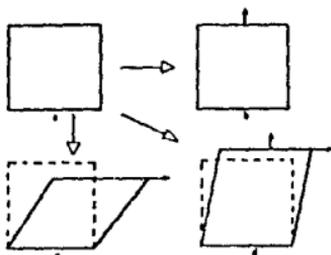


Figura 2 Ejemplos de deformación homogénea: a) red original, b) dilatación uniaxial, c) cizallamiento simple y d) combinación de dilatación + cizallamiento.

Se considera que la transformación martensítica se produce con una deformación homogénea debido a las observaciones micrográficas realizadas por Greninger y Troiano<sup>1</sup> en la aleación FeNiC y más tarde por Bowles y Makenzie<sup>2</sup>; ellos observaron que las líneas rectas practicadas sobre una muestra en estado austenítico se transformaban en líneas rectas que se desviaban, pero en tramos rectos, dentro de la región de una zona martensítica. Igualmente se observó que planos de la región austenítica se transforman en planos en la fase martensita. Estas dos características hicieron concluir a los autores de las observaciones que la transformación martensítica involucra una deformación homogénea.

Otro mecanismo de cambio de posiciones atómicas, que frecuentemente está asociado a las transformaciones martensíticas dentro de las deformaciones homogéneas, es el de "Shuffle"; que consiste en pequeños movimientos coordinados de los átomos en el interior de la red. En el caso de la transformación martensítica en varias aleaciones, estos movimientos dan la estructura final después de la deformación homogénea.

<sup>1</sup> A. B. Greninger et A. R. Troiano, Trans. AIME, 185, (1949), 590.

<sup>2</sup> J. S. Bowles et J. A. Wheeler, Acta Cryst., 1, (1948), 2, (1954), 129.

## La condición de plano invariante.

Observaciones detalladas de las características del relieve de una y otra parte de la región transformada han mostrado una ausencia aparente de deformación a un lado y otro de la interfase. De esta observación Bowles y Mackenzie<sup>2</sup> concluyeron que el plano que separa las fases no sufre deformación alguna durante la transformación. A este plano se le llama plano habitad, plano de contacto o plano invariante.

Sin embargo Greniger y Troiano<sup>1</sup> encontraron que si la deformación macroscópica observada en la transformación martensítica se debe a cizallamientos, entonces sería prácticamente imposible pasar de una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) a una tetragonal centrada en el cuerpo (bct), que corresponde a la transformación estructural en FeNiC.

Desde 1924 Bain<sup>3</sup> propuso un mecanismo simple para pasar de la estructura fcc a una bct. Este método consiste en tener una compresión a lo largo de uno de los ejes de la estructura cúbica y dos alargamientos en las otras dos direcciones. Esto produce fácilmente la estructura bct. Tal mecanismo es una deformación homogénea, y se puede demostrar que es equivalente a dos cizallamientos sucesivos en los planos compactos. Además se puede demostrar que esta correspondencia entre las dos redes corresponde al mínimo desplazamiento de los átomos, lo que la hace factible desde el punto de vista energético.

Para comprender mejor la obtención de un plano invariante, se puede considerar la deformación de una esfera a lo largo de 3 ejes ortogonales, en la forma en que se realiza la transformación de fcc a bct por el mecanismo de Bain, y se puede asignar a esta deformación una matriz de la forma

---

<sup>3</sup> E. C. Bain, Trans. AIME, 70 (1924), 25

$$B = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix}$$

donde  $n_1, n_2$  y  $n_3$  son las deformaciones principales a lo largo de los ejes  $X_1, X_2$  y  $X_3$  respectivamente, y  $n_1, n_2 > 1$  y  $n_3 < 1$ . Si se observa la Figura 3 puede considerarse que todos los planos de la misma han sufrido una deformación, sin embargo el cono formado por las rectas A'B' y C'D' no sufren deformación en tamaño.



El eje  $X_3$  hacia fuera del plano

Figura 3 Deformación de una esfera unitaria

De una forma general se puede decir que los planos de contacto no son cristalográficamente simples, esto es, sus índices de Miller son grandes o incluso irracionales. Por otra parte, se asegura que en una transformación martensítica, con pocas excepciones, siempre existe un plano de contacto invariante.

### Teorías fenomenológicas

En la transformación fcc a bct resulta difícil explicar la obtención de un plano de contacto invariante mediante una deformación homogénea, por lo que después de realizar estudios Bowles y Mackenzie<sup>4,5</sup> construyeron un modelo fenomenológico, donde establecieron que para la transformación de estructura fcc a bct la existencia del plano de contacto invariante se puede explicar si

<sup>4</sup> J. S. Bowles et J. K. Mackenzie. Acta Metall., 2. (1954), 138

<sup>5</sup> J. S. Bowles et J. K. Mackenzie. Acta Metall., 12. (1962), 625.

después de la deformación homogénea existe una deformación heterogénea de la red.

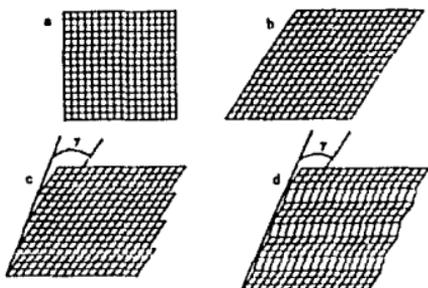


Figura 1.4 Formas para obtener un plano invariante: a) red original, b) deformación homogénea de la red, c) deslizamiento heterogéneo de la red y d) maclado heterogéneo de la red. Las deformaciones en c) y d) son equivalentes a un cizallamiento macroscópico de amplitud  $\gamma$ .

Dos tipos de deformación son capaces de producir el plano invariante, estas son el deslizamiento y el maclado. Ambos se han observado, y se pueden producir después de una deformación homogénea de la red, ver Fig. 1.4. Las teorías fenomenológicas de Bowles y Mackenzie<sup>4,5</sup> y Wechsler, Liberman y Read<sup>6,7</sup> se traducen matemáticamente en: 1) una deformación homogénea representada por la matriz B; 2) un cizallamiento homogéneo de amplitud  $\gamma$  correspondiente a los deslizamientos o maclas heterogéneas, y representadas por una matriz K y 3) una rotación rígida representada por una matriz R. Entonces la deformación total esta dada por:

$$P = RKB$$

Si uno hace la correspondencia entre las redes estables, después de medir los parámetros de red, la determinación del plano y la dirección de cizallamiento permite la obtención de P, y esta

<sup>6</sup> M S Wechsler, M S Liberman et T. A. Read, Trans. AIME, 197, (1953), 1503.

<sup>7</sup> M S Wechsler, M S Liberman et T A Read, Acta Metall., Z. (1959), 793

a su vez nos permite predecir la dirección del plano de contacto, así como las relaciones de orientación entre las dos redes cristalinas.

A pesar del éxito de las teorías fenomenológicas para predecir características tales como la deformación total, plano de contacto, relaciones de orientación, etc., para un gran número de transformaciones martensíticas, existe el problema de predecir los movimientos reales de los átomos durante la transformación. Por ejemplo la matriz B se puede representar de una infinidad de formas, por lo que las "trayectorias" reales de los átomos resulta indefinida.

#### Condiciones necesarias para la transformación martensítica

La transformación martensítica no es la única transformación que se presenta en estado sólido al enfriar una fase madre, sino que existen otras transformaciones como las transiciones paraferroeléctricas con aparición de dominios polarizados, como en las perovskitas ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ )<sup>8</sup>, las transiciones antiferromagnéticas de aleaciones a base de Mn<sup>9,10</sup> y de las fases  $\omega$  (precipitados coherentes) de aleaciones de Ti y Zr<sup>11</sup>, o de transformaciones isomórficas como las del Cerio<sup>12</sup>. Además de las transformaciones martensíticas isotérmicas que podrían considerarse distintas aunque tengan la misma morfología.

Los primeros intentos por definir transformación martensítica se hicieron basándose en el carácter displasivo de ésta, y en sus características morfológicas y cinéticas, tales como la velocidad

---

<sup>8</sup> G. Guénin, Thèse de Doctorat d'Etat, I.N.S.A., Lyon, Francia, 1979.

<sup>9</sup> Y. Tsunoda et N. Wakabayashi, J. Phys. Soc. Japan, 50, (1981), 3341.

<sup>10</sup> Y. Tsunoda et Y. Nakai, J. Phys. Soc. Japan, 52, (1981), 90.

<sup>11</sup> D. de Fontaine, N. E. Palon et J. C. Williams, Acta Metall, 19, (1971), 1153.

<sup>12</sup> M. S. Rashid et C. J. Aistleter, Trans. AIME, 236, (1966), 1649.

de crecimiento, la dureza, la relación entre estructuras etc. Sin embargo, esto se ha abandonado porque existen transformaciones que presentan algunas de estas características y que no son transformaciones martensíticas.

Existe un nuevo concepto en la formulación de la definición de transformación martensítica basado en las características ya discutidas y en las teorías fenomenológicas. Sin embargo, la aplicación de estas teorías ha revelado que en ciertos casos no puede ser predicho el plano de contacto. Las principales causas de falla son las siguientes:

- 1) Cuando se predice un plano de contacto invariante, su representación no es única
- 2) Puede existir un plano de contacto con cierta deformación isotrópica (la teoría WLR lo resuelve introduciendo un coeficiente  $\alpha$ )
- 3) En los casos graves no se puede predecir ningún plano de contacto.

Las definiciones más recientes han abandonado la exigencia del plano de contacto. Entre ellas se encuentra la debida a G. Guénin<sup>8</sup> y consiste en 3 puntos. 1) Es displaciva, 2) es de primer orden y 3) con una deformación homogénea de la red. Estas condiciones serían necesarias pero no suficientes pues incluirían transformaciones tales como la del  $BaTiO_3$ .

Actualmente la definición más aceptada es la debida a Olson, Cohen y Clapp<sup>13</sup> y consta de los puntos siguientes:

- 1) Hay una deformación de la red con un cambio en la forma asociado,
- 2) Se presenta sin difusión y
- 3) Durante la transformación cinética y morfología son dominadas por la energía asociada al esfuerzo de corte de la transformación.

---

<sup>13</sup> J. B. Olson, M. Cohen et P. C. Clapp, International Conference on Martensitic Transformations, 1979

Estas tres condiciones tienen, en forma implícita, las características discutidas en los puntos anteriores.

### Termodinámica de la transformación

Como se ha mencionado al templar se obtiene la fase austenita metaestable a temperaturas relativamente bajas (temperatura ambiente). El templado sirve para que la difusión de los átomos no sea suficiente como para formar las fases estables. Entonces la formación de la fase estable dependerá de la velocidad de enfriamiento; si la velocidad es alta, solo se puede llegar a la fase estable a temperatura ambiente después de un tiempo muy largo (años o cientos de años), si no es muy rápida se puede llegar a la fase estable en menos tiempo, mientras que si es demasiado lento se llega a tener una mezcla de fase estable y fase martensita (ver Fig 1.5).

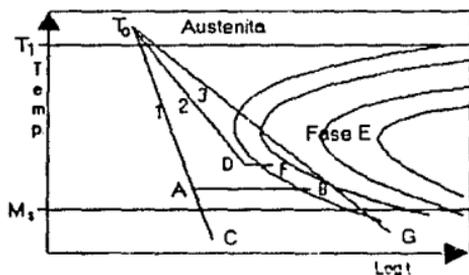


Figura 1.5 Curvas (TTT) de temperatura contra tiempo de templado. Las trayectorias 1, 2 y 3 corresponden a diferentes velocidades de enfriamiento a partir de  $T_0$ , el resultado depende de la temperatura final. A fase austenita metaestable, con descomposición en fase E a partir de B. C fase martensítica metaestable. D fase austenítica metaestable, con descomposición en fase E a partir de F. G mezcla de martensita mas fase E.

Puesto que la transformación martensítica es una transformación displaciva, no hay cambio en la composición

química, por lo que termodinámicamente la transformación se puede tratar como si fuera de un solo componente. En la Figura 1.6 se muestra esquemáticamente el diagrama de energía libre química para las fases austenita, martensita y estable a bajas temperaturas, para una aleación de composición dada.

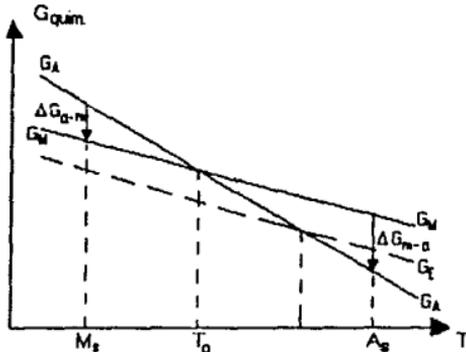


Figura 1.6 Variación de la energía libre química para las fases: Austenita ( $G_A$ ), martensita ( $G_M$ ) y fase estable en bajas temperaturas ( $G_E$ ).

En el diagrama mostrado se puede observar que la energía libre de la fase estable ( $G_E$ ) es inferior a la de la fase martensita ( $G_M$ ) a cualquier temperatura, y es menor que la energía de la fase austenita a partir del punto  $T_E$ . Por debajo de tal temperatura se tiene que la fase estable se forma si hemos bajado lentamente la temperatura. Sin embargo en nuestro caso nos interesa obtener la fase martensita, por lo que es necesario que la fase austenita se mantenga a bajas temperaturas. Si esto sucede habrá una temperatura  $T_0$  en la cual la energía de la fase austenita y la fase martensita son iguales, y por debajo de esta temperatura se puede formar martensita si la fuerza motriz, es decir,  $\Delta G_{A-M}$  es suficiente para vencer la barrera energética que permita la germinación y crecimiento de la fase martensita. Esta

diferencia de energías es necesaria, pues durante la formación de martensita se crean interfaces y deformaciones elásticas (y/o plásticas) que demandan cierta energía. La temperatura a la cual se inicia la transformación martensítica se le llama  $M_s$ .

La transformación inversa martensita a austenita se da a una temperatura  $A_s$ . En general se puede decir que la transformación es reversible en el sentido que se puede ir de la fase austenita a martensita al enfriar y viceversa al calentar. En algunos casos la transformación inversa no tiene lugar debido a una histéresis muy grande, por lo que se forma la fase estable antes (por difusión en el caso de los aceros).

La temperatura  $M_s$  depende en general de la composición de las aleaciones, del grado de esfuerzo y del grado de orden. Igualmente se ha notado que existe una variación en  $M_s$  con la presión hidrostática según la relación  $dT_o/dp = T_o \Delta V / \Delta H$ , donde  $\Delta V$  y  $\Delta H$  son las diferencias de volumen y entalpía entre la austenita y la martensita. Suponiendo que  $\Delta V > 0$  y  $\Delta H < 0$  entonces  $dT_o/dp < 0$ .

La Figura 1.7 muestra como influye el esfuerzo en la transformación martensítica. Bolling y Richman<sup>14</sup> han definido una temperatura  $M_s^\sigma$  debajo de la cual no se alcanza el límite elástico de la austenita y se puede llegar a inducir la martensita mediante la aplicación de un esfuerzo (martensita inducida por esfuerzo SAM - Stress Assisted Martensite). Por arriba de la temperatura  $M_s^\sigma$  se puede inducir martensita aplicando un esfuerzo, pero en este caso ocurrirá una deformación plástica y entonces se dice que hubo una transformación inducida por deformación (Strain Induced Martensite - SIM). Se llama  $M_d$  a la temperatura máxima a la que se puede obtener martensita aplicando esfuerzo, por encima de esta temperatura no se puede obtener aunque se deforme plásticamente la muestra.

---

<sup>14</sup> Bolling et Ritchman, Vol. Trans., 2 (1971), 2451

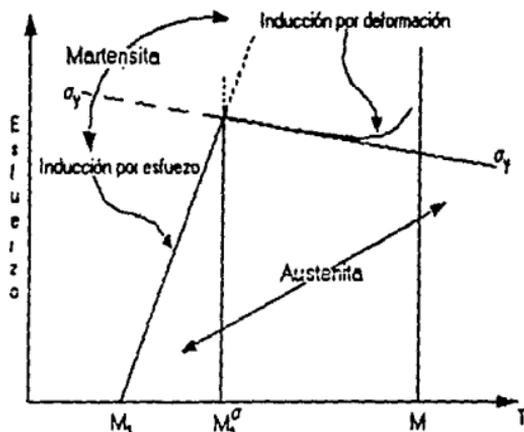


Figura 1.7 Gráfica de esfuerzo Vs temperatura ( $\sigma - T$ ), donde se muestran los dominios de estabilidad de las fases martensita y austenita.

### Martensitas termoelásticas y no-termoelásticas

Dentro de las transformaciones martensíticas anisotérmicas, según el término  $\Delta G_{A-H}^{Ms}$ , se pueden distinguir dos tipos de martensita, las termoelásticas y las no-termoelásticas. Existen diferencias marcadas en su termodinámica, sus propiedades mecánicas, su cristalografía etc. Las martensitas no-termoelásticas son aquellas para las cuales  $\Delta G_{A-H}^{Ms}$  es grande, por lo que la fuerza motriz en el momento de la transformación es elevada y esta asociada a un sobreenfriamiento elevado. Es decir,  $M_s - T_0$  es grande y en consecuencia se tiene una histéresis elevada. Puesto que la fuerza motriz es elevada, esta energía es suficiente como para producir en la muestra una deformación alrededor de la plaqueta que induce la formación de otras plaquetas, y los esfuerzos pueden sobrepasar el límite elástico. En este tipo de

martensita las plaquetas alcanzan rápidamente su tamaño final y la velocidad de crecimiento no es continua sino por saltos, pudiendo ser que casi el 50% del volumen total se transforme en un solo golpe; ver Figura 1.8, donde se muestra la transformación tipo explosiva ("burst").

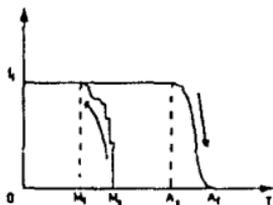


Figura 1.8 Gráfico del % de transformación Vs temperatura para una transformación tipo explosiva ("burst").

El otro tipo de martensita atérmica es la termoelástica y en este caso se tiene que la velocidad de transformación es continua y más lenta, pudiéndose en algunos casos observar la transformación al microscopio óptico. La característica de esta transformación es que  $\Delta G_{A-M}^{Ms}$  es pequeño y por lo tanto la histéresis también. En la Figura 1.9 se muestra la histéresis típica de una transformación termoelástica y de una no-termoelástica.

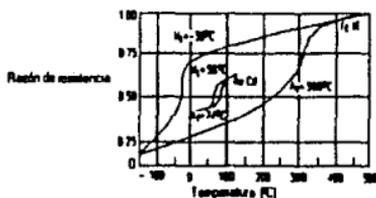


Figura 1.9 Comparación de las curvas de porcentaje de transformación contra temperatura para una aleación termoelástica (Au 47%Cd) y una no-termoelástica (Fe 30%Ni).

El nombre termoelástico proviene de las características de equilibrio entre las energías térmicas y elásticas para estas transformaciones. En efecto, como sabemos la transformación trae consigo un cambio en el volumen, si este cambio es pequeño, se estará siempre por debajo del límite elástico de la muestra.

Además de las condiciones de  $\Delta C_{A-M}^{Ms}$  pequeño y cambio de volumen pequeño, otra característica que la mayoría de las aleaciones con transformaciones termoelásticas cumplen es que son ordenadas.

El estado de esfuerzos que ve una plaqueta de martensita nunca será igual al que vió una plaqueta anterior o una posterior ya que, al ir creciendo nuevas plaquetas, se tendrán nuevos esfuerzos en la matriz. Esto es importante para la cinética de la transformación inversa, debido a que la energía elástica acumulada juega un papel importante al actuar como el equivalente de una energía térmica acumulada, que puede propiciar la formación prematura de austenita durante el calentamiento.

En la transformación puede suceder que  $M_S < A_S$  y se dice que la transformación termoelástica es de tipo I pero si sucede que  $A_S < M_S$ , la transformación se llama de tipo II. Se puede notar en la Figura 1.10 que el intervalo  $M_S - M_f$  es estrecho para las transformaciones termoelásticas tipo I y amplio para las tipo II.

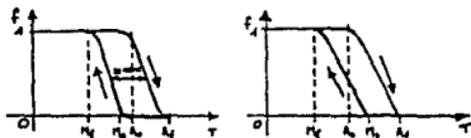


Figura 1.10 Gráficas de porcentaje de transformación contra temperatura para: a) transformación del tipo I y b) transformación tipo II.

## Cálculo de $T_0$

Para las transformaciones termoelásticas Kauffman y Cohen<sup>15</sup> han propuesto la relación  $T_0 = 1/2(M_B + A_B)$ , considerando que hay igualdad de fuerzas motrices en la transformación directa e inversa.

En el caso de las transformaciones termoelásticas de clase II la definición anterior no funciona. Sin embargo, en base a la observación realizada de que las primeras martensitas que se forman al enfriar son las últimas que desaparecen al calentar, y que las últimas plaquetas de martensita en formarse al enfriar son las primeras en desaparecer al calentar,  $T_0$  puede tomarse como  $1/2(M_B - A_f)$  para la transformación directa y  $T'_0 = 1/2(M_f + A_B)$ , para la inversa.

## Determinación de $\Delta G_{A-M}^{Ns}$ .

La determinación de  $\Delta G_{A-M}^{Ns}$  se hace a partir de medidas de calorimetría de los calores de transformación. Considerando  $\Delta G$  (química) y  $\Delta G$  (total) como los cambios de energía libre química y total (química y no química) y la relación  $G = H - TS$  entonces  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S - \Delta SAT$ . Si de esta última relación consideramos que el proceso se lleva a cabo a temperatura constante entonces

$$\begin{aligned}\Delta G_{A-M}(\text{quím.}) &= \Delta H_{A-M}(\text{quím.}) - T\Delta S_{A-M} & (1) \\ \Delta G_{A-M}(\text{total}) &= \Delta H_{A-M}(\text{total}) - T\Delta S_{A-M}\end{aligned}$$

se ha considerado aquí que  $\Delta S_{A-M}$  es igual en ambos casos debido a que los átomos vecinos de un átomo no cambian en la transformación. Si consideramos ahora  $\Delta G_{A-M}(\text{quím})$  en  $T_0$  tenemos que este valor es cero (ver Fig 1.6) por lo que

---

<sup>15</sup> Kauffman et C. W. Wayman, Met Trans AIME, 205, (1956), 1393

$$0 = \Delta H_{A-M}(\text{quím.}) - T_0 \Delta S_{A-M}$$

despejando tenemos  $\Delta S_{A-M} = [\Delta H_{A-M}(\text{quím.})]/T_0$  y como sabemos  $\Delta H_{A-M}(\text{total})$  es igual al calor de transformación, entonces el sistema (1) será

$$\begin{aligned} \Delta G_{A-M}(\text{quím.}) &= \Delta H_{A-M}(\text{quím.})(1-T/T_0) & (2) \\ \Delta G_{A-M}(\text{total}) &= \Delta Q - T \Delta H_{A-M}(\text{quím.})/T_0. \end{aligned}$$

Considerando  $\Delta G_{A-M}(\text{total}) = 0$  a la temperatura  $M_S$  tenemos

$$\Delta H_{A-M}(\text{quím.}) = T_0 \Delta Q / M_S,$$

de donde

$$\Delta G_{A-M}(\text{quím.}) = \Delta Q (T_0 / M_S) (1 - T / T_0).$$

Pero en el momento de la transformación  $T = M_S$  por lo que:

$$\Delta G_{A-M}(\text{quím.}) = \Delta Q (T_0 - M_S) / M_S,$$

que es la fuerza motriz necesaria para que se inicie la transformación en términos del calor de transformación ( $\Delta Q$ ),  $T_0$  y  $M_S$ .

#### Características complementarias de las aleaciones termoeásticas.

Las aleaciones termoeásticas presentan comportamientos muy interesantes tales como la pseudoelasticidad, el efecto memoria de forma y el doble efecto memoria de forma.

El primero se presenta cuando al aplicar un esfuerzo a una muestra a una temperatura mayor a la temperatura  $M_S$  inducimos la transformación debido al esfuerzo. En este caso la deformación provocada es debida a la transformación A-M, pero al retirar el

esfuerzo la muestra se retransforma y volvemos a obtener la muestra original sin deformar plásticamente la fase austenita. El máximo efecto se logra cuando se aplica el esfuerzo por encima de  $A_f$ , lográndose deformaciones de hasta el 8 o 9%. Este efecto también se logra para temperaturas entre  $A_f$  y  $A_s$  pero no es tan espectacular, pues en este intervalo hay coexistencia de martensita y austenita.

El efecto memoria de forma se presenta cuando estando a una temperatura inferior a  $A_f$  deformamos un objeto en forma permanente, y al llevar la muestra a una temperatura superior a  $A_f$  se recupera la forma original. En el intervalo  $A_s - A_f$  existe una mezcla de efectos: el de memoria de forma y la pseudoelasticidad. Pues en este caso parte del material se transforma a martensita debido al esfuerzo aplicado, y parte se deforma en estado martensítico. Para que únicamente se tenga efecto memoria de forma es necesario que la deformación se realice por debajo de  $M_f$ .

Es importante recalcar que la obtención del efecto memoria de forma es posible gracias a que la martensita se retransforma, al calentarla, en la fase austenítica original y con la misma orientación cristalográfica.

Otsuka y Shimizu<sup>16</sup> han explicado el efecto memoria de forma considerando que la mayoría de las aleaciones que lo presentan son ordenadas, y ellos sugieren que existe una trayectoria de retransformación de fase martensita a austenita única, que mantiene los mismos primeros vecinos y por tanto la orientación cristalográfica de la austenita tiene que ser la misma.

En el caso de las transformaciones desordenadas explican que la pequeña deformación de la red, generada durante la transformación directa, provoca la unicidad al retransformar a austenita.

---

<sup>16</sup> K. Otsuka et K. Shimizu, Scripta Met. 11, (1977), 757.

Existe otra explicación para el efecto memoria de forma, cuando la transformación se realiza de bcc a 9R ó 18R debida a Ahlers et al<sup>17</sup>. Ellos explican el fenómeno mediante consideraciones geométricas de la transformación estructural tal como la distancia de recorrido atómico. Otra explicación más reciente debida a M. Andrade<sup>18</sup> se basa en las diferencias de fallas de apilamiento en la martensita.

El doble efecto memoria de forma también se presenta en algunos casos y este consiste en que la muestra "recuerda" la forma que tenía tanto en fase austenita como en fase martensita. Existen principalmente tres formas de obtener el doble efecto memoria de forma, la primera de ellas es por deformación plástica de la muestra en estado martensítico. La segunda consiste en la aplicación de un esfuerzo en estado martensítico pero sin que haya deformación plástica (aunque suficientemente elevado para obtener las reorientaciones de las plaquetas), seguido de un calentamiento por debajo de  $A_f$  y sin eliminar el esfuerzo aplicado. Un tercer método consiste en formar precipitados en la fase austenita seguido de una deformación plástica de la muestra en estado martensítico: la presencia de precipitados aumenta el nivel de recuperación de la deformación aplicada a baja temperatura.

En los primeros dos casos el efecto se mejora con el número de ciclos aplicados. La explicación que se da a este fenómeno se basa en el hecho de que el campo de deformaciones de las dislocaciones generadas en la muestra, producirá que solo se formen las plaquetas de martensita compatibles con dicho campo, por lo que siempre se formarán las mismas plaquetas y entonces la forma externa en estado martensítico se recuperará.

---

<sup>17</sup> M. Ahlers, R. Rapacioli et W. Arneodo, "Shape Memory Effects in Alloys", Plenum Press, (1975), ed por J Perkins, 379

<sup>18</sup> M. Andrade. Tèse de Doctórat, Lewen, Belgica, 1983

## Aleaciones de metales nobles.

### La fase $\beta$ de aleaciones a base de Cu, Au y Ag

Una característica común a estas aleaciones es la existencia de una fase CI estable a temperaturas altas y que se presenta cuando existe una concentración de electrones por átomo ( $e/a$ ) de  $-3/2$ . Esta fase se muestra en los diagramas de fase típicos de la Figura 1.11, y comúnmente se denomina  $\beta$ . En dichos diagramas se puede observar que la fase  $\beta$  se presenta generalmente a altas concentraciones de Au, Ag o Cu. A bajas temperaturas y altas concentraciones de metal noble la fase estable es fcc y se denomina  $\alpha$ .

Para concentraciones más ricas en soluto se tiene la aparición de otras fases ( $\gamma$  o  $\delta$ ) intermetálica de estructura compleja. En los diagramas también se observa un punto eutectoide, limitando a temperaturas bajas el dominio de estabilidad de la fase  $\beta$ .

### Estructura de la fase $\beta$ .

A temperaturas altas la fase  $\beta$  pueda ser ordenada (AuCd) o desordenada (CuZn, CuAl, AgAl), sin embargo en el segundo caso se puede ordenar la estructura a partir de una temperatura  $T_c$ . En el caso de aleaciones ternarias se puede presentar una coexistencia de fases ordenadas.

En general, la fase  $\beta$  de las aleaciones a base de Cu, Au y Ag presentan tres tipos de orden que dependen de la estequiometría, estas son:

- 1)  $\beta_1$  llamada DO3 con composición estequiométrica  $A_3B$
- 2)  $\beta_2$  llamada B2 con composición estequiométrica AB

3)  $\beta_3$  llamada L21 (6 Heusler) con composición estequiométrica  $A_2BC$ .

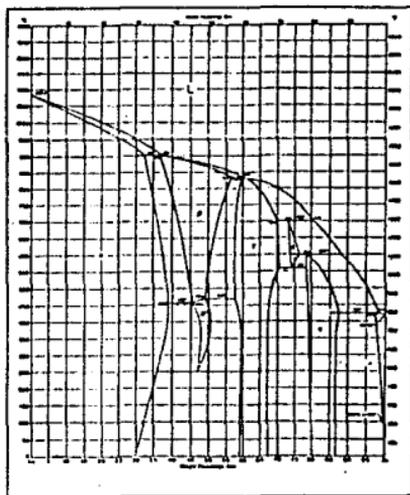


Figura 1.11 Diagramas de fase binarios mostrando la fase  $\beta$ :  
a) Cu-Zn, b) Cu-Al, c) Ag-Cr

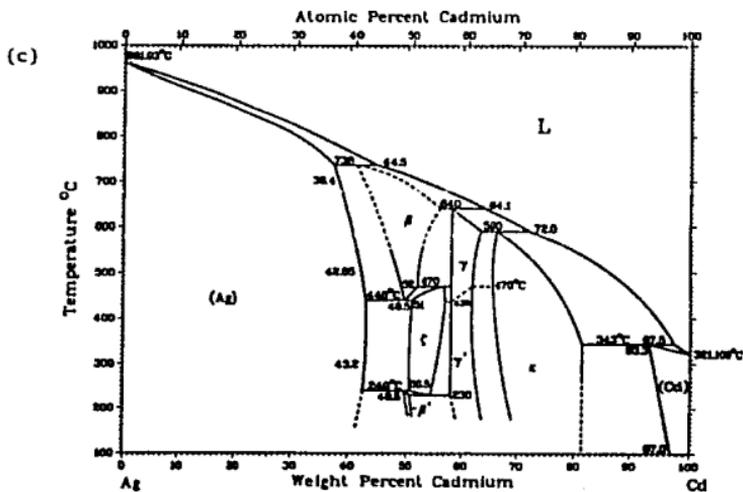
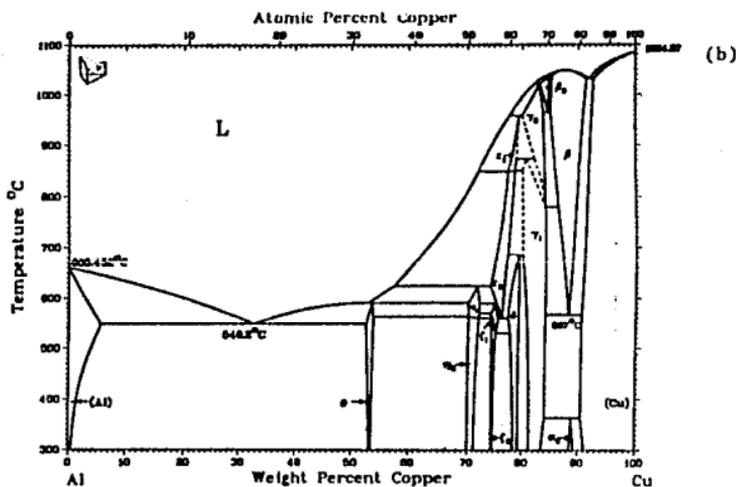


Figura 1.11 Diagramas de fase binarios mostrando la fase  $\beta$ :  
 a) Cu-Zn, b) Cu-Al, c) Ag-Cd.

En la Figura 1.12 se muestran las tres estructuras ordenadas, así como la celda unitaria de la cual se pueden derivar las tres. Dicha celda se puede considerar como formada de cuatro redes fcc interpenetradas (identificadas por los números 1, 2, 3 y 4 en la Figura). Al examinar la Figura se pueden deducir los vectores de desplazamiento que producen las paredes de antifase, es decir

$\frac{1}{2}[111]$  para B2

$\frac{1}{2}[111]$  y  $\frac{1}{2}[100]$  para DO3 y L21.

Es interesante observar que el caso  $\frac{1}{2}[111]$  para B2 y  $\frac{1}{2}[111]$  para DO3 y L21 el vector de desplazamiento asociado a las paredes de antifase produce movimiento de los primeros vecinos, mientras que en el otro caso se produce movimiento de los segundos vecinos.

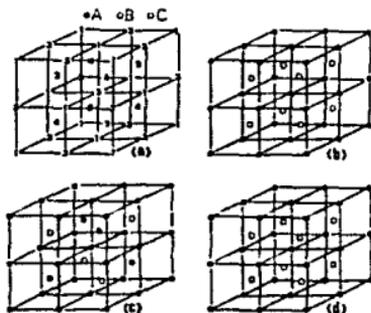


Figura 1.12 Celdas unitarias de las estructuras: a) bcc, b) B2, c) DO3 y d) L21.

Cuando la estequiometría se relaja da lugar a imperfecciones en el orden cristalino, éstas pueden ser ordenadas o desordenadas, dependiendo de factores tales como el tipo de átomos en exceso y las contribuciones al tipo de amarre de los átomos de la aleación (iónico o metálico).

El proceso de ordenamiento es muy rápido, pudiéndose observar aún en los templados más severos. Por otra parte, durante el templado la alta densidad de vacantes, estables a temperaturas altas, se congela, y da lugar a un proceso de ordenamiento a baja temperatura que afecta a  $M_3$ . Además, esta densidad alta de vacantes puede favorecer la difusión atómica, los procesos de nucleación de fases, o aun la formación de precipitados. Estas nuevas características producen en la muestra diferente comportamiento mecánico y modifican la cinética de nucleación de la transformación martensítica.

#### Estabilidad estructural de las fases

Muchas de las aleaciones CI presentan durante el enfriamiento una disminución anormal de la constante elástica  $C' = (C_{11}-C_{12})/2$ . Este fenómeno también se presenta en la fase  $\beta$  de aleaciones a base de Au, Ag y Cu. La disminución en  $C'$  produce una inestabilidad estructural en el material, y dado que la constante elástica  $C_{44}$  aumenta al bajar la temperatura, la variación combinada de  $C'$  y  $C_{44}$  produce un aumento anormal en la constante de anisotropía  $A = C_{44}/C'$ , que puede ser muy importante para la aparición de la martensita. También se ha observado que  $A$  puede variar con la concentración.

## CAPITULO II

### TERMOPOTENCIA.

#### Introduccion

El fenómeno de termoelectricidad ha adquirido en años recientes gran importancia en el campo de la tecnología, como resultado de sus aplicaciones en refrigeración. Este campo en particular es dominado por los materiales semiconductores, los cuales tienen coeficientes de termoelectricidad suficientemente grandes como para tener interés práctico. Los estudios de termoelectricidad han hecho que nuestro entendimiento acerca de los metales sea mayor, especialmente su estructura electrónica y los procesos de dispersión y transporte electrónico.

#### Los fenómenos termoelectricos

La termoelectricidad concierne a la generación de fems por medios térmicos, y esto significa tener al conductor sujeto a un gradiente de temperatura. Físicamente, el fenómeno se presenta debido a que los electrones en el extremo caliente del mencionado conductor pueden encontrar estados de menor energía en el extremo frío, hacia el cual ellos se difunden produciendo una diferencia de potencial entre ambos extremos. A este fenómeno se le conoce como efecto Seebeck. Mirando de otra forma, a un electrón puede asociarsele una energía  $E$  la cual, bajo el gradiente de temperatura, es dependiente de la posición  $x$  en el metal. Por tanto una fuerza de magnitud  $F_x = -dE/dx$  actúa sobre el electrón y es capaz de moverlo a través del metal. De esta forma los electrones se acumulan en el extremo frío del conductor. La energía promedio

del electrón en un metal será ciertamente diferente en uno u otro extremo, produciéndose el efecto termoeléctrico Seebeck.

Otro efecto termoeléctrico es el efecto Peltier, que se refiere a la absorción o liberación de calor en la unión de dos conductores de diferente naturaleza, cuando una corriente eléctrica pasa a través de dicha unión.

Además de los dos fenómenos termoeléctricos mencionados existen otros tres: El efecto Thomson, el efecto Joule y el efecto Fourier.

El efecto Thomson, que consiste en que cuando se hace circular una corriente a través de un conductor éste liberará o absorberá calor, dependiendo del sentido de la corriente; El efecto Joule se presenta cuando hacemos circular una corriente a través de un conductor; el conductor disipará energía lateralmente a razón de  $I^2R$ , donde  $I$  es la corriente y  $R$  la resistencia eléctrica del material. A diferencia del efecto Thomson, si invertimos el sentido de la corriente seguirá habiendo liberación de calor, esto puede ayudar a diferenciar entre calor de Thomson y de Joule.

Un último efecto es el efecto Fourier, que consiste en tener un conductor entre dos fuentes térmicas a diferentes temperaturas  $T_1 < T_2$ . Al cortar el conductor y unirlo térmicamente mediante un recipiente a la temperatura  $T_i$  intermedia entre  $T_1$  y  $T_2$  hay flujo de calor de  $T_2$  a  $T_1$  sin que haya un cambio neto en la fuente a la temperatura  $T_i$ . En la Fig. 2.1 se ilustran los diferentes fenómenos termoeléctricos.

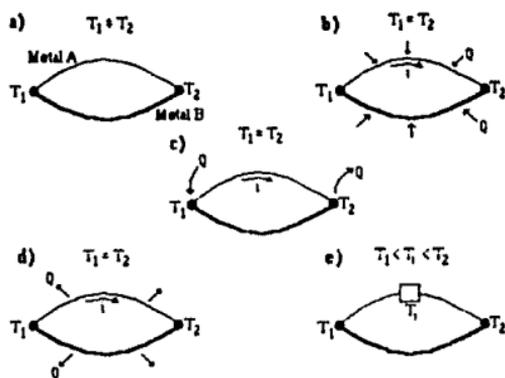


FIGURA 2.1. a) Efecto Seebeck, b) Efecto Thomson, c) Efecto Peltier, d) Efecto Joule y e) Efecto Fourier.

Hemos mencionado ya los fenómenos termoeléctricos y como es que se producen, concretando ahora podemos decir que dichos fenómenos aparecen debido a la interacción de dos o mas procesos irreversibles como lo son la conducción eléctrica y la conducción calorífica, cada uno de estos procesos obedece una ley fenomenológica bien establecida. En el caso de la conducción eléctrica es la ley de Ohm (que relaciona la corriente eléctrica con la diferencia de potencial eléctrico). En cuanto a la conducción térmica la ley de Fourier da su explicación al relacionar el flujo de calor con el gradiente de temperatura. Pero los fenómenos termoeléctricos no son los únicos que se producen por la interacción de dos o mas leyes fenomenológicas ya establecidas, pues tenemos otros casos como: la combinación de la ley de Fick y la de Fourier, que dan origen a fenómenos conocidos como efecto Soret (formación de un gradiente de concentración como resultado de un gradiente de temperatura), y su inverso el efecto Dufour. La ley de Fick y la de Ohm ocasionan el llamado potencial de difusión. Para tratar de explicar los fenómenos que resultan de la interacción de dos o mas leyes fenomenológicas se han realizado

varios intentos, entre ellos esta el de tomar las leyes ya establecidas matemáticamente y agregar términos que expliquen el fenómeno, esta forma podría llamarse empírica. Otro intento por explicar dichos procesos irreversibles son las "teorías saudo-termoestáticas", donde se consideran aplicables las leyes de la termodinámica (válidas para procesos reversibles) a una parte del proceso, mientras la otra parte se considera irreversible.

Existen también teorías que utilizan la mecánica estadística y que por tanto son mas satisfactorias para describir los fenómenos físicamente. Estas teorías se llaman "teorías cinéticas" y posteriormente se hablará de la que explica los fenómenos de termoelectricidad.

Una teoría satisfactoria y sistemática que explica los fenómenos "cruzados" mencionados es la realizada por Onsager (1931), y refinada posteriormente por Casimir, de la cual se hace un breve resumen a continuación.

#### Teoría de Onsager

Podemos decir que existe una "causa" que ocasiona un proceso irreversible, dichas "causas" pueden ser un gradiente de temperatura, un gradiente eléctrico, uno de concentración etc. Si a dichas causas las llamamos "fuerzas" o mas propiamente "afinidades" y las denotamos mediante  $X_i$  ( $i=1,2, \dots, n$ ), y a los procesos irreversibles que ocasionan (flujo de calor, corriente eléctrica, difusión de materia etc.) los llamamos "flujos" y los denotamos por  $J_i$  ( $i=1,2, \dots, n$ ), en el caso general podría decirse que existe una influencia de todas las afinidades sobre todos los flujos, y esto lo podemos escribir matemáticamente como

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

que nos indica que cualquier flujo es generado por la influencia de todas las afinidades.  $L_{ik}$  son los coeficientes fenomenológicos. Cuando tenemos  $L_{ii}$  se trata de los coeficientes de los procesos irreversibles normales, es decir, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, coeficiente de difusión ordinaria etc; Los coeficientes restantes son los debidos a la interacción entre diversas fuerzas, siendo ejemplos de ello el coeficiente Thomson y el coeficiente Seebeck.

Una vez definidas las afinidades y los flujos se enuncia el teorema fundamental en la que se basa la teoría de Onsager: "Siempre que se realice una elección apropiada para los 'flujos'  $J_i$  y las 'fuerzas'  $X_i$ , la matriz de los coeficientes fenomenológicos  $L_{ik}$  es simétrica, es decir,

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (2).$$

Estas relaciones se denominan relaciones recíprocas de Onsager<sup>19</sup>

Para hacer la elección apropiada de los flujos y las afinidades se definen los parámetros  $A_1, A_2, \dots, A_n$ , que nos indican presiones, temperatura, concentraciones, etc., y se denotan sus estados de equilibrio por  $A_1^*, A_2^*, \dots, A_n^*$ . Definimos entonces las variables  $\alpha_i = A_i - A_i^*$  como variables de estado y observando que la entropía en el estado de equilibrio tiene un valor determinado, mientras  $\alpha_i = 0$  por definición; entonces podemos calcular un cambio de entropía  $\Delta S$  en primera aproximación mediante una expresión cuadrática de las variables de estado  $\alpha_i$

$$\Delta S = \sum_{k=1}^n g_{ik} \alpha_i \alpha_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

19 S. R. de Groot, "Termodinámica de los procesos irreversibles", Alhambra, 1958, pp. 6.

Por otro lado los "flujos" en el sentido de Onsager se pueden expresar como la derivada respecto al tiempo de las variables de estado  $\alpha_i$

$$J_i = \frac{d\alpha_i}{dt} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

y las "afinidades" por una combinación lineal de las variables de estado  $\alpha_i$

$$X_i = \frac{\delta(\Delta S)}{\delta\alpha_i} = \sum_{k=1}^n g_{ik}\alpha_k \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (5)$$

La elección de los "flujos" y "fuerzas" expresados por 4 y 5 se hace para poderlos sustituir en (1) de tal forma que (2) se cumple, con lo que se completa el teorema de Onsager.

Considerando la derivada respecto al tiempo de la entropía

$$\frac{d\Delta S}{dt} = - \sum_{i,k} g_{ik} d_i \alpha_k = \sum_i J_i X_i \quad (6)$$

llamada producción de entropía, se pueden elegir los "flujos y las "afinidades" de manera apropiada (que cumplan las relaciones de Onsager  $L_{ik} = L_{ki}$  [ $i, k=1, 2, \dots, n$ ]), una vez que se conoce  $\frac{d\Delta S}{dt}$ . A los flujos y fuerzas como  $J_i$   $X_i$  que tienen los mismos índices se les llama parámetros conjugados.

De lo anterior se puede resumir que la teoría termodinámica de un proceso irreversible consiste por una parte en determinar los flujos y afinidades conjugadas mediante (6), una vez que se ha determinado  $\frac{d\Delta S}{dt}$ , y por otra parte estudiar las ecuaciones fenomenológicas (1) y las relaciones de reciprocidad de Onsager (2).

Aplicación del método de Onsager a la termoelectricidad.

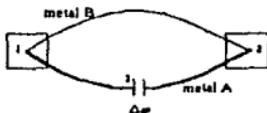


Figura 2.2 Termopar, el extremo 1 se encuentra a la temperatura  $T$  mientras el 2 a una temperatura  $T + \Delta T$

Consideremos un termopar formado por dos metales A y B con sus puntas unidas y a temperatura  $T$  y  $T + \Delta T$ , gracias a unas fuentes caloríficas muy grandes a la temperatura  $T$  y  $T + \Delta T$  respectivamente, y con un condensador intercalado en el metal A (ver Figura 2.2). Como se mencionó en la sección anterior, nuestro problema consiste en encontrar la variación de entropía y aplicar las relaciones (1) y (2); en este caso la variación de entropía del sistema esta dada por la suma de variaciones de entropía en las fuentes y el condensador. Aplicando la ecuación de Gibbs tenemos

$$T dS = dU - \varphi de \quad (7)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $S$  la entropía,  $U$  la energía interna,  $\varphi$  el potencial eléctrico y  $e$  la carga. Cuando una cantidad  $de$  de energía  $dU$  pasa de la fuente 1 a la fuente 2 la diferencial de entropía es

$$dS = -\frac{dU}{T} + \frac{dU}{T+\Delta T} - \Delta\varphi \frac{de}{T} \quad (8)$$

donde se ha considerado al condensador a una temperatura  $T$ . Derivando respecto al tiempo obtenemos la variación de entropía

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{dU}{dt} \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{de}{dt} \frac{\Delta\varphi}{T} \quad (9),$$

si en la ecuación (9) consideramos

$$J = \frac{dU}{dE} \quad \text{y} \quad I = \frac{de}{dE} \quad (10)$$

como los flujos y

$$- \frac{\Delta T}{T^2} \quad \text{y} \quad - \frac{\Delta \varphi}{T} \quad (11)$$

como las fuerzas, entonces (9) tiene la forma de la suma del producto de las fuerzas por los flujos, de donde las ecuaciones fenomenológicas (1) se pueden escribir como:

$$I = -L_{11} \frac{\Delta \varphi}{T} - L_{12} \frac{\Delta T}{T^2} \quad (12)$$

$$J = -L_{21} \frac{\Delta \varphi}{T} - L_{22} \frac{\Delta T}{T^2}$$

con las relaciones de reciprocidad

$$L_{12} = L_{21} \quad (13)$$

Si ahora consideramos el caso estacionario cuando  $I = 0$  y  $\Delta T = \text{cte.}$ , de la ecuación (12) obtenemos la termopotencia o efecto Seebeck, que es la generación de un potencial eléctrico debido a un gradiente de temperatura; es decir

$$\frac{\Delta \varphi}{\Delta T} = - \frac{L_{12}}{L_{11} T} \quad (14)$$

Por otro lado si tomamos el estado con fuerzas fijas, es decir,  $\Delta \varphi = \text{cte.}$  y  $\Delta T = 0$ , obtenemos el efecto Peltier que es la emisión (o absorción) de calor en las puntas unidas de los conductores A y B cuando hay un flujo de corriente a temperatura constante

$$\frac{J}{I} = \frac{L_{12}}{L_{11}} \quad (15)$$

Utilizando (14) y (15) en las relaciones de reciprocidad (13) obtenemos

$$\frac{\Delta\varphi}{\Delta T} = - \frac{\Pi}{T}, \quad (16)$$

que es la segunda relación de Thomson, mientras que la primera se obtiene por conservación de energía

$$\Pi - (\Pi + d\Pi) + (\sigma_B - \sigma_A)dT = d\varphi \quad (17)$$

o bien:

$$- d\Pi + (\sigma_B - \sigma_A)dT = d\varphi \quad (18)$$

donde  $\sigma_A$  y  $\sigma_B$  son los calores de Thomson.

De las ecuaciones (16) y (18) se obtiene la relación entre los calores Peltier y Thomson

$$\sigma_B - \sigma_A + \frac{\Pi}{T} - \frac{d\Pi}{dT} = 0 \quad (19)$$

o entre la termopotencia y el calor de Thomson

$$\sigma_A - \sigma_B = T \frac{d^2\varphi}{dT^2}. \quad (20)$$

Observando las ecuaciones anteriores podemos establecer una relación entre las constantes  $L_{ik}$  y algunos de los coeficientes conocidos. En el caso de la conductividad eléctrica  $\kappa$  tenemos que si en (12) tomamos a  $\Delta T = 0$  entonces

$$I = - \kappa \Delta\varphi \quad ==> \quad \kappa = \frac{L_{11}}{T}. \quad (21)$$

Análogamente, para la conductividad térmica  $\lambda$  en estado estacionario con  $I = 0$  se deduce

$$J = -\lambda \Delta T \quad \text{con} \quad \lambda = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{11}T^2} \quad (22)$$

y de la ecuación (14)

$$\Pi = \frac{L_{21}}{L_{11}}$$

Hasta aquí hemos visto que la teoría de Onsager funciona perfectamente, sin que haya necesidad de entrar en detalles de lo que sucede a nivel microscópico en los materiales, explicando en forma adecuada los fenómenos termoeléctricos. Tal teoría requiere únicamente conocer de manera precisa cantidades macroscópicas lo que sería suficiente en caso de no tener que explicar los fenómenos de transporte electrónico. Sin embargo cuando se requiere relacionar propiedades macroscópicas y microscópicas la teoría no es suficiente, y existen otras teorías que involucran las situaciones microscópicas, caso que se trata a continuación.

#### Aproximación de gas de electrones aplicado a los fenómenos termoeléctricos

Como se ha mencionado anteriormente, cuando los electrones viajan en el conductor del extremo caliente al frío necesariamente hay un transporte de energía calorífica, y se forma un potencial eléctrico que se opone a que haya más electrones en el extremo frío. Este voltaje se llama voltaje Seebeck en honor a su descubridor Johann Seebeck (1770-1831) y es el voltaje que se produce en los termopares comunes. Para conductores libres de esfuerzos el voltaje no depende de la forma ni tamaño del conductor (las dimensiones probablemente afectan a muy bajas temperaturas, cerca del cero absoluto, en metales puros o

aleaciones ordenadas). La relación  $\frac{\Delta E_{AB}}{\Delta T}$  se llama termopotencia y es una función de la temperatura.

Si en un termopar sometido a un gradiente de temperatura se unen los extremos, se producirá una corriente. Por tanto habrá una disipación de energía por efecto Joule, que tiende a eliminar el gradiente térmico, a menos que haya un flujo de energía a través de las fuentes térmicas.

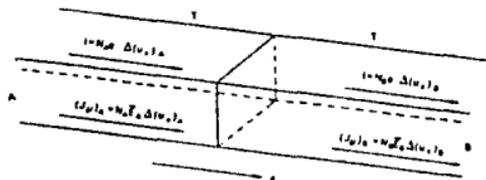


Figura 2.3 Unión de termopar entre dos metales A y B mostrando los flujos de calor ( $J_u$ ).

Podemos decir que la corriente se debe a la existencia de  $N$  electrones por unidad de volumen moviéndose, con una energía promedio  $\bar{E}$  y con una velocidad de arrastre  $\Delta U_x$ . Observando la Figura 2.3 notamos que la corriente en A lleva energía hacia la unión a razón de  $N_A \bar{E}_A (\Delta U_x)_A$ , y de la unión hacia B otra energía dada por  $N_B \bar{E}_B (\Delta U_x)_B$ , por lo que hay una energía neta absorbida o cedida en la unión dada por

$$\Delta J_u = N_A \bar{E}_A (\Delta U_x)_A - N_B \bar{E}_B (\Delta U_x)_B, \quad (23)$$

donde  $J_u$  es el flujo de calor, y la corriente eléctrica esta dada por

$$I = N_A e (\Delta U_x)_A = N_B e (\Delta U_x)_B. \quad (24)$$

Entonces el flujo en la unión se puede escribir como

$$\Delta J_U = \frac{I}{e} (\bar{E}_A - \bar{E}_B). \quad (25)$$

Si  $\bar{E}_A \neq \bar{E}_B$  habrá una absorción o emisión de calor en la unión que es proporcional a la corriente, no al cuadrado de  $I$  como en el efecto Joule. El proceso es reversible si se mantiene la unión a una temperatura constante. Es decir, si en la unión hay absorción de calor cuando circula una corriente  $I$  y se invierte el sentido de la corriente, habrá una emisión de calor de la misma magnitud que la absorbida en el caso anterior. Este fenómeno es conocido como efecto Peltier, descubierto por Jean Peltier (1785-1845). Se puede definir el coeficiente Peltier  $\Pi_{AB}$  entre los metales A y B como la cantidad de calor absorbido o cedido por unidad de corriente

$$\Pi_{AB} = \frac{(\Delta J_U)_{AB}}{I} = \frac{1}{e} (\bar{E}_A - \bar{E}_B) \quad (26)$$

Este coeficiente es función de la temperatura, siendo diferente el calor absorbido en la unión A-B al cedido en la unión B-A, a menos que las uniones esten a la misma temperatura.

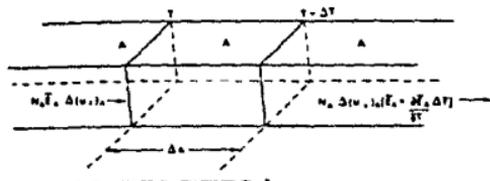


Figura 2.4 Parte de un solo conductor donde existe un gradiente de temperatura y una corriente. Donde se muestran los flujos de calor dentro y fuera del elemento de alambre  $\Delta x$ .

Consideremos ahora un solo conductor A en el cual existe un gradiente de temperatura y una corriente  $I$ , Figura 2.4. Considerando la sección donde la temperatura es  $T$  observamos que

hay  $N_A$  electrones de conducción con una energía promedio  $\bar{E}_A$ , mientras que donde la temperatura es  $T + \Delta T$  se tienen  $N'_A$  electrones con energía promedio  $\bar{E}_A + (\delta\bar{E}_A/\delta T)\Delta T$  y las velocidades de arrastre son  $(\Delta U_x)_A$  y  $(\Delta U'_x)_A$ . Como se hizo anteriormente, podemos calcular una razón de entrada de energía en la sección  $\Delta x$  a la temperatura  $T$  como  $N_A(\Delta U_x)_A\bar{E}_A$  y en  $T + \Delta T$  como  $\bar{E}_A + (\delta\bar{E}_A/\delta T)\Delta T$ , de donde encontramos un flujo de calor por unidad de volumen de

$$-\frac{(\delta J_U)_A}{\Delta x} = -\frac{I}{e} \frac{\delta\bar{E}_A}{\delta T} \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (27)$$

Cuando  $\Delta x$  tiende a cero encontramos:

$$\frac{(\delta J_U)_A}{\delta x} = \frac{I}{e} \frac{\delta\bar{E}_A}{\delta T} \frac{\delta T}{\delta x}, \quad (28)$$

de donde decimos que hay una absorción o pérdida de calor en un conductor en el que existe tanto un gradiente térmico como una corriente eléctrica, y esta absorción o pérdida es proporcional a ambas cantidades. Este efecto también es reversible y fue descubierto por William Thomson. El efecto es pequeño y difícil de detectar experimentalmente. El coeficiente Thomson se define como

$$\sigma_T = \frac{1}{e} \frac{\delta\bar{E}}{\delta T}. \quad (29)$$

Si en esta ecuación utilizamos la hipótesis de gas de electrones, es decir, la estadística de Maxwell donde la energía promedio esta dada por  $\bar{E} = \frac{3}{2}kT$ , entonces  $\sigma_T = \frac{3}{2} \frac{k}{e}$  que no es un resultado del todo propio pues no concuerda con los experimentos. La razón de esta discrepancia es que un punto importante que no considera la teoría de gas de electrones son los procesos de dispersión de los electrones, los cuales pueden ser función de la temperatura, y no tener el mismo valor en un sentido del gradiente térmico que en el otro.

### Arrastre fonónico.

Hasta el momento nuestra discusión del origen de la termoelectricidad solo ha considerado la influencia del gradiente térmico sobre los electrones pero, ¿qué hay de la influencia ese gradiente sobre la red de átomos?. Tal gradiente da lugar a la formación de un flujo de ondas llamadas fonones, que en el caso de materiales aislantes son la principal causa de la conducción térmica. Estos fonones pueden interactuar con los electrones o con ellos mismos. En general la interacción electrón-fonón es menor que la interacción fonón-fonón a temperaturas elevadas, por lo que las trayectorias libres medias de ambas interacciones cumplen que  $l_{pp} < l_{ep}$  ( $l_{pp}$  es la trayectoria libre media de la interacción fonón-fonón y  $l_{ep}$  lo es la de interacción electrón-fonón). Desde el punto de vista del electrón la red está en equilibrio, y no hay en este caso una contribución extra al término de termopotencia llamada termopotencia de difusión  $S_D$ . Cuando la temperatura se reduce la interacción electrón-fonón se incrementa más rápidamente que la interacción fonón-fonón, por lo que eventualmente  $l_{pp} > l_{ep}$ . Es decir, un fonón interactúa más fácilmente con un electrón que con un fonón y los electrones se convierten en receptores del momento fonónico viéndose modificada su energía. En general se espera que si la termopotencia de difusión es negativa, ésta sea más negativa, como resultado de la nueva interacción que llamaremos arrastre fonónico. Aquí el flujo de fonones arrastra literalmente los electrones hacia el extremo frío del conductor. A la contribución que este fenómeno da a la termopotencia se le llama termopotencia de arrastre fonónico ( $S_q$ ). En algunos casos esta termopotencia de arrastre fonónico llega a ser positiva. Si seguimos bajando la temperatura la termopotencia de arrastre fonónico decae a cero porque en los metales esta cantidad es proporcional al calor específico.

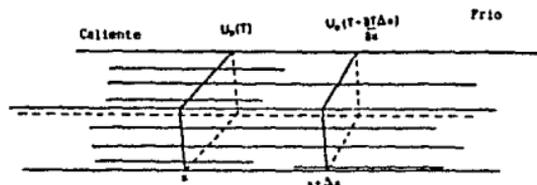


Figura 2.5 Diagrama esquemático del flujo de electrones en un conductor sometido a un gradiente de temperatura, se muestra la aniquilación y creación de fonones en el elemento  $\Delta x$ .  $U_x$  es la densidad de energía de los fonones.

La deducción de la termpotencia de arrastre fonónico es debida a Mac Donald (1954), y supone que el momento del fonón se disipa en el sistema de electrones, y que el valor máximo posible depende de la temperatura. Considerando una sección  $\Delta x$  en un metal sometido a un gradiente térmico, en esta sección los fonones entran en  $x$  con una densidad de energía  $U_p(T)$  (ver Figura 2.5) y salen en  $x + \Delta x$  con energía  $U(T + (\delta T/\delta x)\Delta x)$ ; la diferencia en energía se debe a la aniquilación de fonones debido a las interacciones fonón-electrón. La continua absorción de energía de los electrones es equivalente a una fuerza extra que se reparte entre todos los electrones de la sección  $\Delta x$  y, como no se permite una corriente eléctrica, debe generarse un campo  $-\mathcal{E}_x$  tal que la fuerza sobre los  $N\Delta x$  electrones se anule. Para encontrar este campo se considera la fuerza que actúa sobre los electrones como función de la posición dada por  $F_x = -\Delta U_p/\Delta x$  o  $F_x = \delta U_p/\delta x$ . En la sección  $\Delta x$  la fuerza neta actuando sobre los  $N\Delta x$  electrones equivale a  $-(\delta U_p/\delta x)\Delta x$  y el campo eléctrico  $-\mathcal{E}_x$  y está dado por

$$-\mathcal{E}_x e N \Delta x = -\frac{\delta U_p}{\delta x} \Delta x = -\frac{\delta U_p}{\delta T} \frac{\delta T}{\delta x} \Delta x \quad (30)$$

y puesto que  $\delta U_p/\delta T$  es la capacidad calorífica de la red a volumen constante  $c_v$ , la termpotencia de arrastre fonónico esta dada por

$$S_g = \frac{\mathcal{E}_x}{\delta T/\delta x} = -\frac{c_v}{|e|N} \quad (31)$$

Esta fórmula predice una termopotencia de arrastre fonónico negativa (la cual no siempre se observa) y es aproximadamente válida a muy bajas temperaturas, cuando  $l_{pp} \gg l_{ep}$ . La variación cualitativa de  $|S_g|$  se muestra en la Figura 2.6. Una derivación mas rigurosa de  $S_g$  nos lleva a

$$S_g = -\frac{1}{3} \frac{C_V}{|e|N} \quad (32)$$

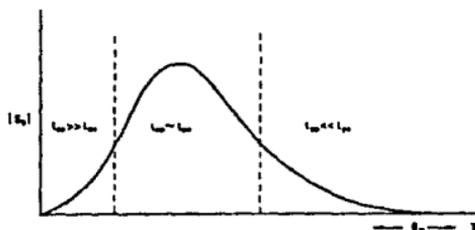


Figura 2.6 Variación cualitativa de  $S_g$  en un metal, como función de la temperatura. Generalmente  $S_g$  es pequeño cuando  $T = \Theta_D$ .

Aproximación de electrón libre para el cálculo de termopotencia.

Los modelos presentados para calcular la termopotencia en los metales no son los únicos y hay varios modelos que se aproximan también a los resultados experimentales. Entre estos modelos esta el de aproximación de electrón libre, donde se hacen las siguientes suposiciones para tratar de simplificar el problema:

- 1 Los electrones menos ligados se mueven por todo el volumen.
- 2 Los electrones de valencia son los conductores de electricidad en el metal.
- 3 No se tienen en cuenta las interacciones electrón-ión
- 4 La energía de los electrones es cinética y se desprecia la potencial
- 5 No hay interacción electrón-electrón

6 Los electrones obedecen el principio de exclusión de Pauli.

7 Además se utiliza la estadística de Fermi-Dirac y la ecuación de Boltzmann.

La ecuación de Boltzmann se deduce a partir de observar que ocurren en el tiempo a una función de distribución cuando se saca del equilibrio mediante una perturbación pequeña<sup>20</sup>. En general la ecuación se puede escribir como

$$\frac{df}{dt} = -u \cdot \nabla f - F \cdot \nabla_p f + \left[ \frac{\delta f}{\delta t} \right]_{col} \quad (33)$$

donde  $f$  es la función de distribución en el espacio fase,  $\nabla_p f$  es el gradiente en el espacio de momentos,  $u$  la velocidad, y  $\left[ \frac{\delta f}{\delta t} \right]_{col}$  es la variación de  $f$  debido a colisiones. En el modelo de electrón libre se utiliza la ecuación de Boltzmann en la aproximación de tiempo de relajación  $\left[ \left[ \frac{\delta f}{\delta t} \right]_{col} = -\frac{f-f_0}{\tau} \right]$ . Aquí se supone que el sistema se encuentra en estado estacionario y  $f$  no es muy distinta de  $f_0$ ; con lo que la ecuación de Boltzmann en una dimensión se reduce a

$$f = f_0 - \tau \left[ \frac{e}{m} \epsilon_x \frac{\delta f_0}{\delta u_x} + u_x \frac{\delta f_0}{\delta x} \right], \quad (34)$$

donde  $f_0$  es la función de distribución en estado de equilibrio,  $\tau$  el tiempo de relajación,  $u_x$  la velocidad en la dirección  $x$  y  $\epsilon_x$  el campo eléctrico en la dirección  $x$ .

Por otro lado la función de distribución en la estadística de Fermi-Dirac se escribe como:

---

<sup>20</sup> J. P. McKelvey, "Física del Estado Sólido y de Semiconductores", Limusa, 1980, cap. 7.

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)} \quad (35)$$

donde E es la energía, k es la constante de Boltzmann,  $\mu$  el potencial químico y T la temperatura, y expresa la probabilidad de ocupación de un electrón en el estado de energía E.

Para encontrar la termopotencia se utilizan las ecuaciones (34) y (35) así como la definición de corriente eléctrica y haciendo varios cálculos<sup>21</sup> se llega a que

$$S_x = - \frac{\pi^2 k^2 T}{6|e| r(E_F) E_F^{3/2}} \left[ \frac{1}{E_F} \frac{d^2 (r(E_F) E_F^{5/2})}{dE_F^2} - \frac{d^2 (r(E_F) E_F^{3/2})}{dE_F^2} \right] \quad (36)$$

donde se puede observar que el tiempo de relajación depende explícitamente de la energía y en este caso se puede suponer que la dependencia es del tipo

$$r(E) = BE^m, \quad (37)$$

donde B es una constante y m un número, sustituyendo (37) en (36) se obtiene

$$S_x = - \frac{\pi^2 k^2 T}{6|e| E_F} (3/2 + m). \quad (38)$$

Esta es la expresión para la termopotencia de difusión en el modelo de electrón libre que obedece la estadística de Fermi-Dirac con  $E_F \gg kT$ , y donde solo existe un tiempo de relajación. La cantidad  $(3/2 + m)$  se llama parámetro termoeléctrico  $z$ . De la ecuación (38) se pueden deducir varios casos:

1) Si  $r$  no depende de la energía, es decir,  $m=0$  entonces

<sup>21</sup> R. D. Bernard, "Thermoelectricity in metals and alloys", Taylor & Francis LTD, 1972 cop III

$$S_x = \frac{\pi^2 k^2 T}{2|e|E_F} \quad (39)$$

2) Si la trayectoria libre media definida por  $l = v\tau$  es considerada constante entonces  $\tau = l/v \propto E^{-1/2}$  y  $m = -1/2$  de donde

$$S_x = \frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|E_F} \quad (40)$$

3) Haciendo suposiciones especiales acerca del campo de dispersión se puede llegar a que para los electrones libres  $\tau \propto E^{3/2}$  por lo que

$$S_x = \frac{\pi^2 k^2 T}{|e|E_F} \quad (41)$$

4) También se podría plantear que si existe un potencial de dispersión tal que  $\tau \propto E^{-|q|}$ , si  $|q| > 3/2$  podrían resultar valores de termopotencia positivos, aún en la aproximación de electrón libre. Que sucediera lo anterior podría significar que a mayor energía del electrón éste sería más dispersado, es decir  $\tau$  sería pequeño. Situación que se pensaría imposible, sin embargo algunos materiales presentan termopotencia positiva.

Termopotencia en metales reales.

Una aproximación buena al valor de la termopotencia se vio en la sección anterior, donde se observó una dependencia de  $r$  con la energía. Una situación diferente sería considerar al término  $E = \frac{1}{2}m^*u^2$  en lugar de  $E = \frac{1}{2}mu^2$ , donde  $m^*$  es la masa efectiva del electrón. Ambos casos se pueden tratar de forma similar a la anterior y dan el mismo resultado para la termopotencia. La aproximación es válida para metales que tienen un comportamiento de electrón libre o casi libre tales como el Na, K y Li. Además es válida para metales puros en el intervalo de temperaturas  $T > \Theta_D$  ( $\Theta_D$  es la temperatura de Debye), o para aleaciones cuya concentración de impurezas excede 1% at., para las cuales la

existencia de un tiempo de relajación a cualquier temperatura es una suposición razonable.

Para tener una aproximación a un caso mas real se puede considerar que la superficie de Fermi no es una esfera como en el modelo previo, y por lo tanto que la energía es diferente de  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$  con  $k$  constante. Ahora supondremos que la superficie de Fermi depende de  $k$  y refleja de manera precisa la periodicidad del potencial en el que se mueven los electrones, así como la forma y el grado de ocupación de las zonas de Brillouin. En este caso podemos resolver el problema nuevamente utilizando la ecuación de Boltzmann (33), pero expresada en el espacio  $k$ , suponiendo nuevamente la aproximación del tiempo de relajación y que  $f$  no es muy distinta de  $f_0$ , por lo que se llega a la ecuación

$$f = f_0 - \tau(k) \left[ \frac{e}{\hbar} \mathcal{E} \cdot \nabla_k f_0 + \nabla_r f_0 \right] \quad (42)$$

donde  $f_0$  es la función de distribución,  $\tau$  el tiempo de relajación  $\mathcal{E}$  el campo eléctrico,  $k$  el vector de onda,  $\mu$  la velocidad y  $r$  un vector.

Considerando una corriente y un gradiente de temperatura en el eje X y utilizando la estadística de Fermi-Dirac (35), la definición de corriente y haciendo algunos otros cálculos y aproximaciones<sup>22</sup> se llega a que

$$S_x = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|} \left[ \frac{\delta}{\delta E} (\ln \sigma_x(E)) \right]_{E=E_F} \quad (43)$$

Considerando que  $\sigma(E) = CE^\epsilon$  con  $C = \text{cte.}$  y  $\epsilon$  un número, se llega a que

$$S_x = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|E_F} \epsilon \quad (44)$$

<sup>22</sup> R. D. Bernard, "Thermoelectricity in metals and alloys", Taylor & Francis (10, 1972, cap. III).

que es idéntica a la termopotencia derivada del modelo de electrón libre, donde  $\epsilon$  sustituye a  $(3/2 + m)$  y sigue siendo el parámetro termoeléctrico. Hay que recordar que algunas de las suposiciones que se hicieron son: a) que el tiempo libre de relajación es el mismo tanto para el gradiente térmico como para la corriente eléctrica, b) la dispersión debe ser elástica en metales puros cuando  $T > \Theta_D$  y en aleaciones con la resistencia dominada por las impurezas, y c) que no se impone restricción sobre la superficie de Fermi.

Los métodos discutidos anteriormente se pueden utilizar en forma adecuada dependiendo de lo que se quiera analizar. En el caso que solamente interesa la propiedad macroscópica, es conveniente usar la teoría de Onsager. Mientras que si lo importante es analizar algunos de los fenómenos de transporte, resulta más conveniente utilizar las teorías como la de aproximación electrón libre o alguna más completa que incluya fenómenos como el arrastre fonónico. Esto dependerá de lo que se requiera y de las temperaturas en que se trabajará.

#### Termopotencia en metales nobles y sus aleaciones.

La termopotencia en metales nobles ha sido ampliamente investigada, debido a que presenta valores de termopotencia de difusión y de arrastre fonónico positivas, aunado al descubrimiento hecho por Pippard en 1957 de que su superficie de Fermi toca las fronteras de la zona de Brillouin. Además su solubilidad es muy amplia con los elementos cercanos a ellos en la Tabla periódica y con muchos de los metales de transición, por lo que se pueden preparar una gran cantidad de aleaciones.

En la Figura 2.7 se muestran curvas de termopotencia para los metales nobles, donde se observa un pequeño pico debido al arrastre fonónico a una temperatura aproximada de  $\Theta_D/6$ . Y a muy bajas temperaturas su valor no se puede determinar con facilidad,

debido al efecto que se presenta por las impurezas presentes en el material, principalmente de Fe, y que consiste en un crecimiento enorme en el valor de la termpotencia cerca de 0 K.

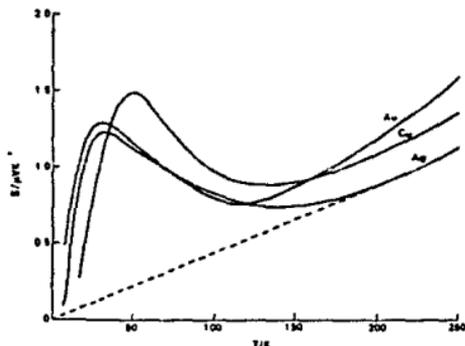


Figura 2.7 Termpotencia absoluta de los metales nobles

Los estudios realizados han abarcado temas como la posible explicación de la termpotencia positiva de estos metales, así como la permanencia del pico de arrastre fonónico en algunas de las aleaciones a base de Cu, Ag y Au con diferentes metales.

Para explicar el valor positivo de la termpotencia se han hecho suposiciones como la de que la zona de Brillouin este en contacto con la esfera de Fermi por lo que se podría considerar que  $\frac{\delta A}{\delta E}$  es negativo y si  $\left| \frac{\delta A}{\delta E} \right| > \left| \frac{\delta l}{\delta E} \right|$  entonces según la 
$$S_D = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3|e|} \left( \frac{\delta A}{\delta E} + \frac{\delta l}{\delta E} \right)$$
 hay una contribución positiva a la termpotencia, también se tiene que considerar que  $\frac{\delta r}{\delta E} > 0$ , lo cual no necesariamente es cierto. También se ha propuesto que el valor positivo de la termpotencia se debe a que en la frontera de la superficie de Fermi deformada se puede tener que el tiempo de relajación disminuya cuando se aumenta la energía. Es decir  $\frac{\delta r}{\delta E} < 0$

(Zeeman 1967), donde se supone que hay una predominancia de procesos inelásticos.

Otra forma en la cual el signo invertido de la termpotencia se puede introducir en la teoría es suponiendo un pseudo potencial dado por Robinson (1967), quien utilizando la teoría de electrón casi libre (sin considerar el factor de estructura ni los procesos inelásticos (U)), sugiere un pseudo potencial de la forma

$$U_{N+A}(\vec{k}) = \frac{1}{\epsilon(\vec{k})} \left[ D - \frac{4\pi N e^2}{k^2} \right] \frac{v}{n}. \quad (45)$$

El cual en determinadas circunstancias da el resultado deseado. Aquí D es constante y es el potencial de deformación simple,  $\epsilon(\vec{k})$ , es la función dieléctrica estática. En el límite cuando  $\vec{k} \rightarrow 0$  se tiene que

$$U_{N+A} \rightarrow -\frac{3}{2} E_F \frac{v}{n} \quad (46)$$

Estas formas de tratar de explicar el valor positivo de la termpotencia tienen puntos a favor y en contra, pudiendo aplicarse en algunos casos una u otra explicación. En algunos casos habrá que auxiliarse de medidas acerca de la forma de la superficie de Fermi, o de los valores de la conductividad térmica, para apoyar o refutar alguno de los modelos mencionados.

Por otra parte podemos decir que se han hecho muchas mediciones de termpotencia en aleaciones de Au, Ag y Cu. En la Figura 2.8 se muestran los valores de termpotencia para una aleación rica en Au con Ag y otra rica en Ag con Au obteniéndose una relación lineal, sin que se presente el fenómeno de arrastre fonónico. Sin embargo, en la Fig... 2.9 se muestran curvas de termpotencia aleaciones CuZn y CuGa a diversas concentraciones, donde se puede observar el pico de arrastre fonónico a

temperaturas inferiores a 100 K. Este mismo comportamiento se ha observado en diversas aleaciones de Cu; el comportamiento aproximadamente lineal en temperaturas superiores también se ha observado.

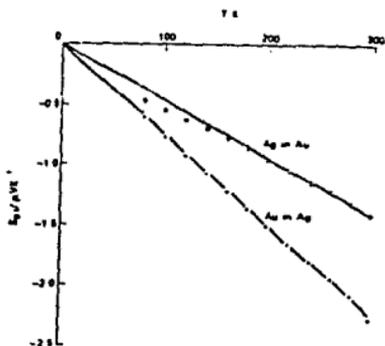


Figura 2.8 Gráfica de termopolaridad vs temperatura para una aleación de Ag en Au y para otra de Au en Ag

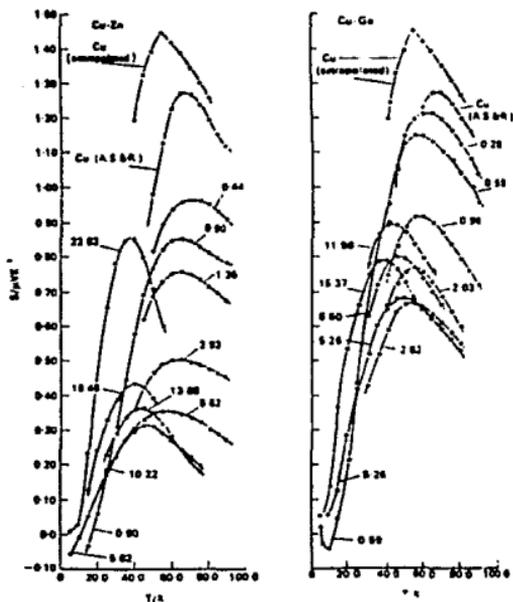


Figura 2.9 Termopotencia de aleaciones Cu-Zn y Cu-Ga a diferentes concentraciones. Se observa un crecimiento del fenómeno de arrastre fonónico para altas concentraciones (de Crisp, Henry y Schroeser 1964).

## CAPITULO III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

La parte experimental se realizó en siete etapas que son las siguientes:

1. Obtención de aleaciones
2. Crecimiento de monocristales
3. Orientación y corte del monocristal
4. Obtención de las muestras
5. Construcción del dispositivo para medir termopotencia
6. Medidas de termopotencia
7. Medición de constantes elásticas.

#### 1. Obtención de aleaciones.

En la obtención de aleaciones se consideró que las aleaciones que se prepararan pudieran presentar el efecto memoria de forma, pues es de gran interés estudiar sus propiedades de transporta desde el punto de vista del origen de la transformación martensítica, que ocasiona tal efecto. Las aleaciones preparadas se hicieron a base de cobre pues se ha visto que estas presentan

la transformación martensítica termoelástica, la cual es necesaria para que se presente el efecto memoria de forma.

Las aleaciones preparadas fueron Cu-Al-Be y Cu-Zn-Al, con composiciones elegidas de forma tal que se presentara la transformación martensítica por debajo de la temperatura ambiente.

Los aleantes que se utilizaron en el caso de las aleaciones Cu-Al-Be fueron Cu electrolítico con 99.99% de pureza, Al con 99.9% de pureza y una aleación de Cu-4%Be de tipo comercial. En el caso de la aleación Cu-Zn-Al se utilizó Zn con 99.99% de pureza. La composición de las aleaciones preparadas fue medida por espectrometría de absorción y por espectrometría de emisión de plasma, y se dan en la Tabla 3.1, donde también se indica la temperatura de transición martensítica determinada mediante medidas de  $R$  Vs.  $T$  para la aleación 1 y mediante calorimetría diferencial de barrido para las aleaciones 2 y 3.

Tabla 3.1 porcentaje en peso de Cu, Al y Be, y temperatura  $M_s$ .

Aleación	Cu	Al	Be	Zn	$M_s$
1	87.85	11.36	0.78	-	<30 K
2	87.87	11.65	0.47	-	260 K
3	74.80	8.00	-	17.2	200 K

Las aleaciones se obtuvieron por fusión de los componentes siguiendo dos métodos. En el primero se utilizó un horno de inducción de baja frecuencia (3 KHz) y con una potencia de 20 KW, tal horno cuenta con una cámara de vacío que permite la colada in-situ mediante un crisol basculante. Se colocaron los componentes en el crisol del horno y se hizo vacío, para posteriormente llenar la cámara con argón a 0.7 Atm. Una vez fundidos los metales, se colaron en una lingotera de hierro. La aleación así obtenida se homogeneizó, volviendo a fundir el material en otro horno de inducción que tenía un dispositivo diseñado y construido en el Instituto de Investigaciones en Materiales para tal efecto. ver Figura 3.1. El segundo método utiliza el dispositivo mencionado, y consiste en colocar los componentes de la aleación en el crisol de grafito, fundir el material y colar en la

lingotera de cobre que esta colocada debajo del crisol. En este caso se produce la atmósfera inerte mediante un flujo controlado de argón durante la fundición y colada del material. Este método fue el utilizado en la elaboración de la aleación Cu-Zn-Al, ya que, dada la elevada evaporación de Zn no resultaba conveniente su obtención en la cámara de vacío.

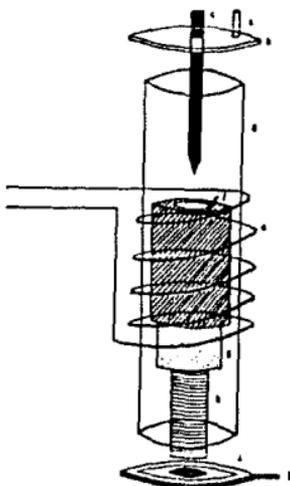


Figura 3.1 Dispositivo para realizar homogeneización y preparar algunas de las aleaciones. a) tubo de desalojo de Ar, b) tapa de acero inoxidable, c) varilla de grafito, d) tubo de cuarzo, e) bobina de inducción, f) crisol de grafito con orificio en el fondo, g) soporte del crisol, h) lingotera, i) base de acero inoxidable, y j) tubo de alimentación de Ar.

## 2. Crecimiento de monocristales.

El crecimiento de los monocristales se llevó a cabo utilizando un método similar al de Bridgman-Stöckbarger. El sistema construido es mostrado en la Figura 3.2. El método consiste en colocar el material en una cápsula de cuarzo al vacío con un extremo terminado en punta, fundir el material y enfriar diferencialmente moviendo el horno hacia arriba desde el extremo punteagudo, donde se produce la semilla que da origen al monocristal. El horno que se utilizó produce el gradiente de temperatura que se muestra en la Figura 3.3.

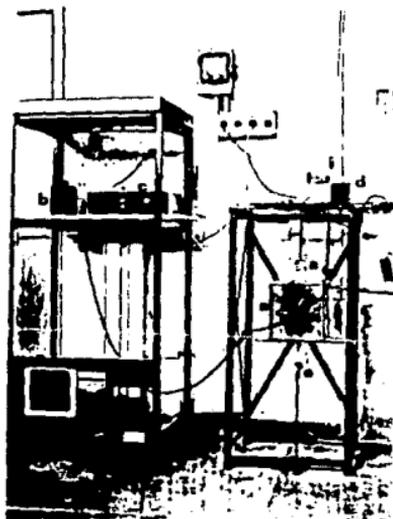


Figura 3.2 Sistema de crecimiento de monocristales. a) horno, b) variac, c) controlador de temperatura, d) sistema de tracción y e) soporte de muestras.

El tubo de cuarzo utilizado tiene un diámetro interior de 1.5 cm, al que se le hizo forma cónica en uno de los extremos con un ángulo no mayor a  $60^{\circ}$ . En este tubo se colocó el material y se

procedió a hacer vacío, con una bomba mecánica, para después sellar la cápsula. La cápsula obtenida en la forma anterior se puso en el interior del sistema de crecimiento y se procedió en la forma siguiente: se elevó la temperatura hasta 1100°C, la cual es superior al punto de fusión de la muestra encapsulada ( $\approx 1000^{\circ}\text{C}$ ) Una vez que se llega a dicha temperatura se deja estabilizar el horno 20 min., después de lo cual se comienza a levantar el horno a una velocidad de 1 cm/hr aproximadamente. De esta forma se obtuvieron monocristales de 1.5 cm de diámetro y una longitud total de hasta 8 cm.

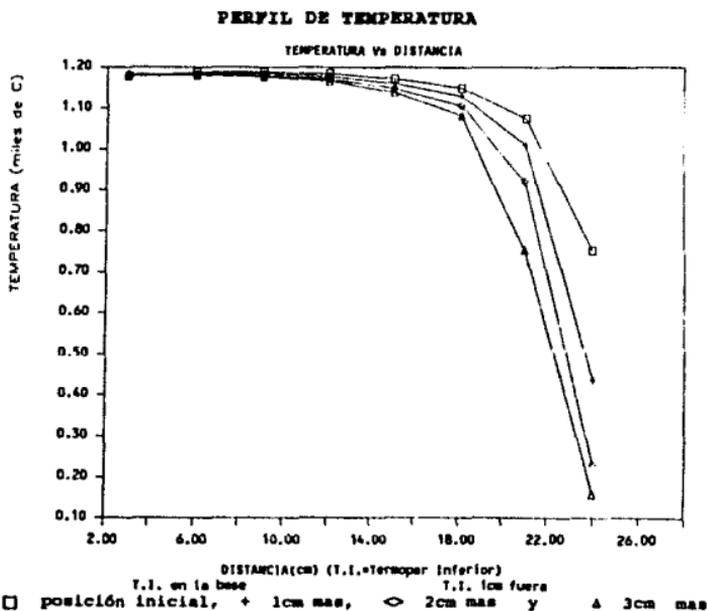


Figura 3.3 Gradiente de temperatura en el horno de crecimiento de monocristales.

### 3. Orientación y corte del monocristal.

Para la orientación de los monocristales obtenidos se utilizó una cámara de retrodispersión de rayos X por el método de Laue. Donde se obtuvieron los patrones de difracción de las muestras que previamente se habían pulido con ácido nítrico al 30% en agua.

El método para orientar el monocristal consiste en tomar patrones de difracción en la cámara Laue a una distancia de 3 cm, pues para esta distancia se cuenta con una carta de Grenninger (Fig. 3.4) que permite leer los ángulos entre los puntos de difracción. La forma en que se orientan los monocristales se describe con detalle en el apéndice A.

En nuestro caso sabemos que la estructura del monocristal es b.c.c. y, usando las relaciones que se muestran en la Tabla A-1, se orientó de forma tal que se obtuvo el plano (110) perpendicular al haz. El patrón de difracción correspondiente se muestra en la Figura 3.5, de este patrón se tomó su proyección estereográfica Figura 3.6 para verificar que la orientación fuera la correcta, observándose que los puntos de difracción corresponden con los marcados en proyección estereográfica estandar del plano (110) y por tanto las zonas y las direcciones, marcadas en el patrón de la Figura 3.7 con parentesis redondos y cuadrados respectivamente, concuerdan a las indicadas. Una vez que se obtuvo el plano deseado se cortaron rebanadas paralelas a dicho plano, con una sierra de diamante de baja velocidad, obteniendo una oblea de aproximadamente 0.5mm de espesor y de forma elipsoidal con un eje mayor de aproximadamente de 1.7 cm.

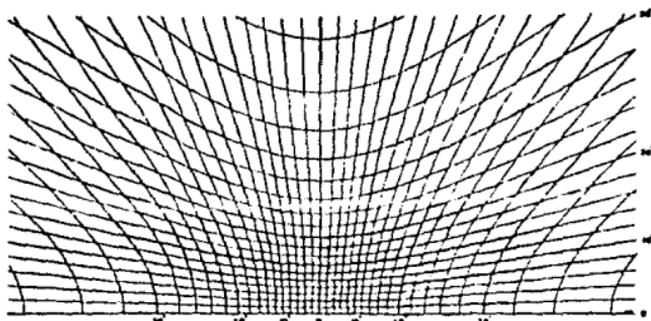


Figura 3.4 Carta de Geringer utilizada para medir ángulos en los patrones de difracción.

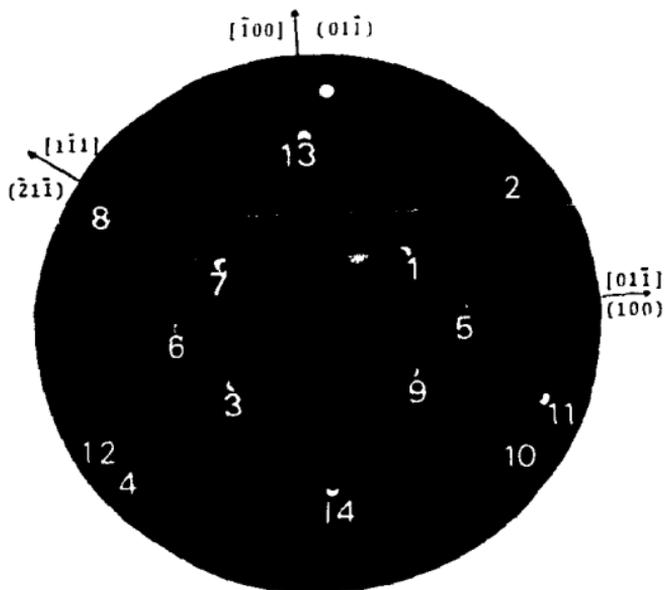


Figura 3.5 Patrón de difracción tomado en la cámara Laue a la aleación de Cu-Al-Be.

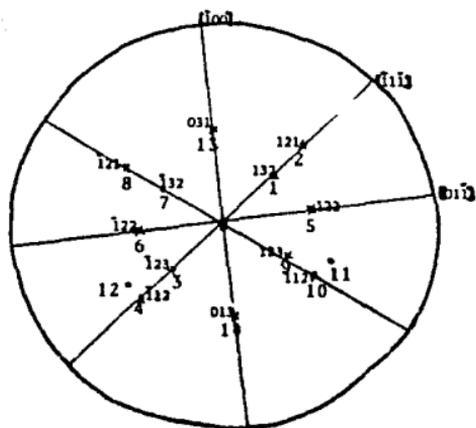


Figura 3.6 a) Proyección estereográfica del patrón de difracción de la Figura 3.5 (marcado con cruces).

#### 4. Obtención de las muestras

La obtención de las muestras se hizo utilizando la oblea ya orientada y, nuevamente mediante la cámara Laue, se buscó una dirección específica en el plano (110) (ver Figura 3.6). Se hicieron cortes a la oblea y se obtuvieron alambres en forma de paralelepípedos con su dimensión larga en las direcciones deseadas. En nuestro caso obtuvimos alambres en direcciones de las siguientes familias:  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$ . Los alambres obtenidos tenían dimensiones de aproximadamente 0.3 X 0.3 X 15 mm.

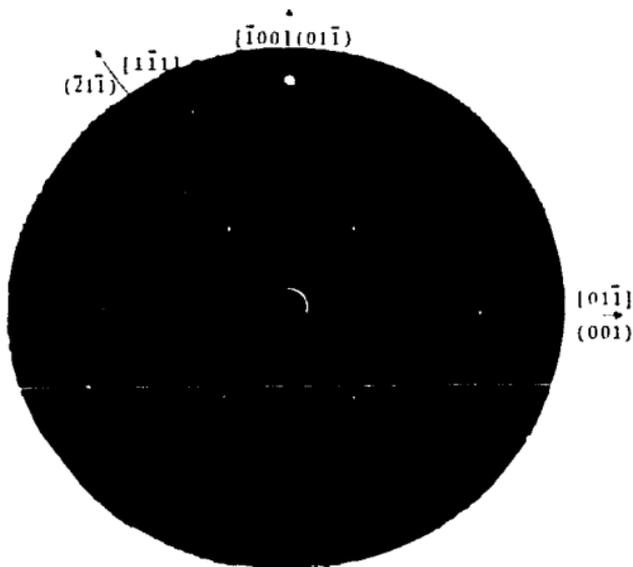


Figura 3.6 Patrón de difracción del plano (110) orientado en la dirección [100] con la vertical.

La orientación de las muestras mediante el método de Laue en retroceso (back Laue) tiene un error inferior a los 2°. Esto se puede asegurar debido a que una vez que se cortaron las muestras se tomaron nuevamente sus patrones para verificar la orientación.

## 5. Construcción del dispositivo para medir termopotencia.

Actualmente podemos decir que existen dos formas principales para hacer mediciones de termopotencia, una es la llamada diferencial y consiste en llevar la muestra hasta la temperatura que se quiere medir la termopotencia y producir un gradiente de temperatura (constante o variable) de manera que, conociendo la temperatura, se puede calcular la termopotencia fácilmente. El otro método es el integral y consiste en mantener un extremo de la muestra a una temperatura constante, mientras se varía la temperatura del otro extremo en el intervalo que se desea, con esto se obtiene una gráfica de voltaje contra temperatura. Esta gráfica se trata numéricamente (para hacer una curva continua) y se deriva localmente a diferentes temperaturas para obtener el valor de la termopotencia a esas temperaturas.

Los dos métodos anteriores son igualmente precisos ya que existen voltímetros que alcanzan a medir hasta nanovolts, y computadoras que facilitan los cálculos numéricos. La diferencia entre ambos métodos está en que en el diferencial hay que tomar tres medidas con precisión ( $T$ ,  $\Delta T$  y  $\Delta V$ ) y se obtiene el valor de la termopotencia en forma directa, mientras que en el integral se toman dos medidas con precisión ( $T$  y  $V$ ), pero el valor de la termopotencia no se obtiene directamente sino que hay que hacer un poco más de operaciones.

En nuestro caso el sistema para medir termopotencia que se utilizó fue de tipo diferencial, esto debido a que la longitud de las muestras era muy pequeño y técnicamente resultaba difícil mantener un extremo de la muestra a una temperatura distinta del otro extremo.

El aparato utilizado para medir fue construido en el Departamento de Estado Sólido y Criogenia del IIM y es un sistema de tipo diferencial, con alimentación A.C. en los calefactores, que permite generar un gradiente de temperatura que se invierte

periódicamente en los extremos de la muestra. Los componentes principales del sistema son: fuente de poder de 12 volts, generador de funciones, rectificador de media onda (divisor de señal), controlador de temperatura, multímetros digitales, microcomputadora, dewar y soporte para muestras.

La función de cada uno de los componentes es la siguiente:

La fuente de poder, junto con el generador de funciones y el divisor de señal, alimenta a los calefactores que se encargan de producir un gradiente de temperatura variable en la muestra.

El generador de funciones nos da la frecuencia a la que el gradiente de temperatura se ha de invertir en la muestra.

El divisor de señal nos divide la señal en dos, con una diferencia de fase de  $180^\circ$ , y con la frecuencia que nos indique el generador de funciones. Una de estas señales se envía a un calefactor y la otra al otro, de esta forma un extremo de la muestra se calienta mientras el otro no.

En nuestro caso se utilizó una señal A.C. senoidal de aproximadamente  $\frac{1}{2}$  ciclo/minuto y con una amplitud tal que el gradiente máximo que se produjo en los extremos de la muestra fue de 2 K. Se utilizó tal gradiente debido a que un gradiente menor hacía crecer el error en las medidas mientras que un gradiente mayor no nos permitía precisar la temperatura a la que se realiza la medición.

El controlador de temperatura se encarga de mantener todo el sistema a la misma temperatura.

Los multímetros se utilizan para registrar las diferentes señales, como son el voltaje Seebeck que se produce en la muestra, voltajes en termopares para registrar temperaturas, así como resistencias para sensar temperatura. Estos multímetros producen una señal que se envía a la computadora.

La microcomputadora se encarga de realizar las medidas, a través de una interfase IEEE, que le permite acceder la señal de los multímetros mediante un programa realizado en lenguaje basic.

El devar es el contenedor del sistema de medición (soporte de muestras, calefactor general y conductos para los alambres) y se encarga de mantener aislado todo el sistema para tener un mejor control de temperatura.

Finalmente, el soporte de las muestras es donde se encuentran los sensores de temperatura, las bases donde se coloca la muestra y los calefactores que producen el gradiente de temperatura en la muestra.

Todos los elementos anteriores del sistema ya construido nos eran de utilidad, excepto el soporte de muestras, pues los soportes existentes habian sido diseñados para medir termopotencia en materiales de dimensiones muy pequeñas comparadas con las de nuestras muestras, por lo que fue necesario diseñar y construir un soporte adecuado a nuestras necesidades.

Como se dijo anteriormente el soporte lleva los sensores y calefactores, y para su diseño se consideraron las dimensiones de nuestras muestras que se medirían, así como la posibilidad de que dichas dimensiones pudieran variar un poco. En la Figura 3.8 se muestra el soporte diseñado, y sus componentes son: a) el cuerpo, b) las bases deslizables, c) los calefactores, d) el termopar diferencial y e) los postes.

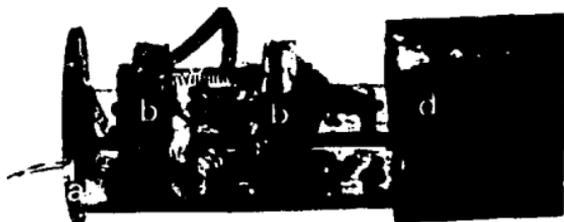


Figura 3.8 Soporte diseñado para las muestras metálicas. a) Soporte con canal para que se deslicen las bases y postes de cobre para hacer conexiones, b) bases deslizables, c) muestra y d) cubierta de cobre

Todo el cuerpo fue construido en una sola pieza de cobre, que por su buena conductividad térmica permite al sistema termalizarse rápidamente. Sus dimensiones son de aproximadamente 4.3 cm de longitud por 1 cm de radio. Se le hizo un canal a lo largo para permitir que las bases se deslicen, y una camisa de cobre que encierra los demás componentes.

Las bases deslizables también fueron construidas en cobre para que la conductividad térmica fuera buena, sus dimensiones son de 1 cm X 1.1 cm X 0.4 cm, y tienen una caja o guía que les permite deslizarse sobre el cuerpo de cobre. En estas bases se coloca la muestra, simplemente sobre ellas o ejerciendo presión en sus extremos mediante los tornillos que sujetan las bases (ver Figura 3.9).

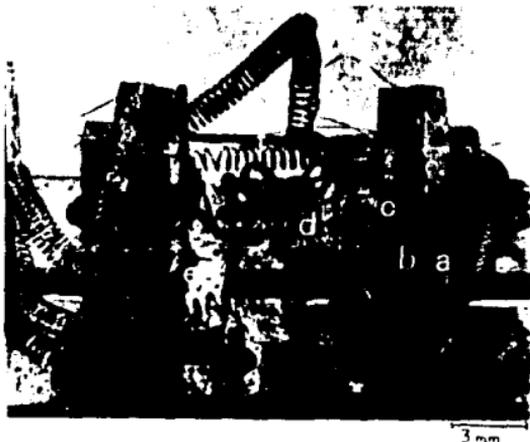


Figura 3.9 Bases deslizables del soporte de muestras a) bases de cobre, b) placa de baquelita, c) placa de cuarzo d) termopar diferencial e) calefactores y f) muestra.

Los calefactores planos son resistencias eléctricas de aproximadamente 7 mm X 4 mm, y se colocan sobre las bases de cobre, lo más cerca posible de la muestra.

Otros componentes, que se pueden considerar como partes complementarias del calefactor, son unas placas de cuarzo que sirven como sostén tanto del calefactor como de unas laminillas de oro, y otras placas de baquelita como soporte de las placas de cuarzo. Estos componentes se caracterizan por ser buenos conductores térmicos y en el caso de la baquelita y el cuarzo aislantes eléctricos. Los componentes se pegan a las bases mediante barniz Oxford, que tiene la propiedad de ser buen conductor térmico y aislante eléctrico.

El termopar diferencial se construyó con dos tramos de cromel y uno de Au 0.07%Fe, uniendo las puntas de Au 0.07%Fe a cada uno de los alambres de cromel. Con este termopar, y un buen

multimetro, se pueden sensar diferencias de temperatura de mK. Las puntas de este termopar se colocaron en cada una de las bases, cerca (aproximadamente a 2mm) del lugar donde se pusieron las muestras.

Finalmente los postes son pequeñas salientes de alambre de cobre que se incrustaron en el cuerpo para poder hacer las conexiones necesarias entre los diferentes componentes, es decir, conexiones de los calefactores, del termopar diferencial y de la (o las) muestra (s) para medir el voltaje Seebeck.

## 6. Medidas de termopotencia

Para la realización de las mediciones se colocó la muestra en forma tal que no hubiera contacto eléctrico entre la muestra y el termopar diferencial. Es importante aclarar que se colocaron hasta dos muestras simultáneamente, y que se realizaron medidas en oro para calibrar la respuesta del sistema construido. Las mediciones se realizaron entre 78 K y 280 K en la mayoría de los casos. El gradiente entre los extremos de la muestra fue de hasta 2 K, esto debido a que la transición martensítica tiene una amplitud de mas de 15 K. Además se hicieron las primeras mediciones a intervalos de 2 K fuera de la zona de transformación y de 1 grado, o medio grado Kelvin, en algunos casos, en la zona de transición.

Para calcular la termopotencia se tomaron 100 lecturas de voltaje Seebeck, haciendo oscilar el gradiente de temperatura en la muestra a la temperatura fijada, y calculando un valor promedio para la termopotencia mediante el programa de computadora. Para esto se utilizó la relación  $\frac{\Delta V}{\Delta T}$  y un ajuste por mínimos cuadrados de los datos obtenidos.

Por otra parte, para hacer las medidas de termopotencia en monocristales no orientados cristalográficamente de la aleación Cu-Zn-Al, se utilizó un equipo de tipo diferencial con una

alimentación DC. Este equipo es de origen francés, y tiene un mejor control en el gradiente de temperatura en la muestra, por lo que resultaba un poco mejor en su precisión.

### 7. Medidas de constantes elásticas.

La medición de constantes elásticas se hizo con el método de del otro extremo pulso-eco o de reflexión, que se basa en la propiedad que tienen los materiales de transmitir y reflejar ondas elásticas. Mediante un piezoeléctrico se producen en el material ondas elásticas de frecuencia determinada (del orden de MHz), y con la ayuda de un osciloscopio y conociendo las dimensiones de la muestra se puede determinar el tiempo que tarda un pulso en ir al extremo opuesto y regresar. Midiendo el tiempo y la longitud de la muestra se determina la velocidad de propagación de las ondas en el medio. Finalmente, con la velocidad y la densidad del material se determina el valor de las constantes elásticas (ver Figura 3.10).

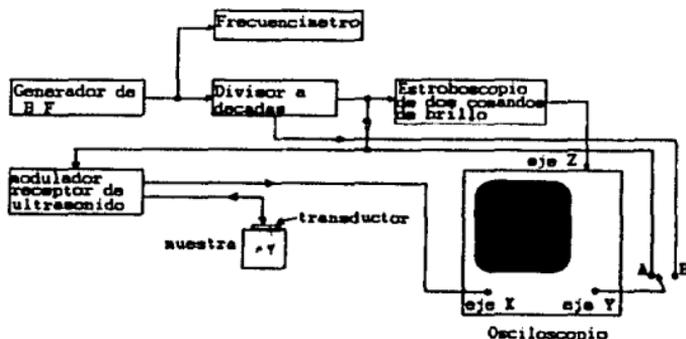


Figura 3.10 Medición de tiempo entre dos señales consecutivas en un material.

El sistema utilizado es un sistema Matec donde se colocaron muestras orientadas con el plano (110) paralelo a los transductores de cuarzo utilizando grasa especial (nonacqStopcock)

y resina (Dow Resin 216V9) para alta y baja temperatura respectivamente.

Mediante polarización de las vibraciones de ultrasonido a lo largo de las direcciones [001] y [110] para las velocidades transversales, y en la dirección [110] para la longitudinal, las tres propagándose en la dirección perpendicular a los planos (110), permitieron medir las velocidades correspondientes a las constantes elásticas  $C_{44}$ ,  $C' = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$  Y  $C_L = \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$ .

Para medir a diferentes temperaturas se introdujo el sistema de medida en un dewar con nitrógeno líquido, y se esperaba del orden de 1 hora para que el sistema termalizara y poder hacer la medición. Estas medidas se hicieron en el INSA de Lyon, Francia. Sin embargo, tanto las muestras como el análisis de resultados fueron realizados en México.

El valor de la densidad se determinó en un picnómetro de gas (Helio) obteniendo un valor de  $7.21 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ ; este valor se utilizó para determinar el valor de las constantes elásticas.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS

#### Medidas de termopotencia.

A las muestras de Cu-Al-Be orientadas en las direcciones (100), (110) y (111) se les midió termopotencia con el dispositivo construido. Dicho dispositivo utiliza como ya se mencionó el método de medición llamado diferencial, con la característica que el gradiente de temperatura entre los extremos de la muestra se invierte en forma periódica aplicando una alimentación de corriente A.C. a los calefactores que producen el gradiente.

En el dispositivo se realizó la medición de termopotencia de un alambre de Au, que se tomó como referencia para verificar el

buen funcionamiento del sistema; los resultados obtenidos concuerdan con los reportados<sup>23</sup>, ver Figuras 4.1 y 4.2.

Por otro lado, las gráficas obtenidas para la termopotencia en las muestras orientadas se muestran en la Figura 4.3, donde se puede observar que, aunque existe dispersión en los datos, hay una zona cerca de los 250 K donde la curva cambia de pendiente, indicando la transición de fase de martensita a austenita cuando la medición se realiza calentando y la inversa cuando se enfría. De la comparación de las curvas obtenidas de subida [S] y bajada [B] para cada orientación se deduce la existencia de una histéresis en temperatura, para transformación directa e inversa. De las curvas obtenidas para las diferentes direcciones no pudimos observar una diferencia substancial en los valores de termopotencia de dichas muestras, por lo que podríamos decir que aparentemente no existe gran cambio en los valores de termopotencia para las diferentes direcciones en la aleación Cu-Al-Be.

---

<sup>23</sup> Tomado de R. P. Huebner, Phys. Rev. 135, 5A, A1281-A1291.

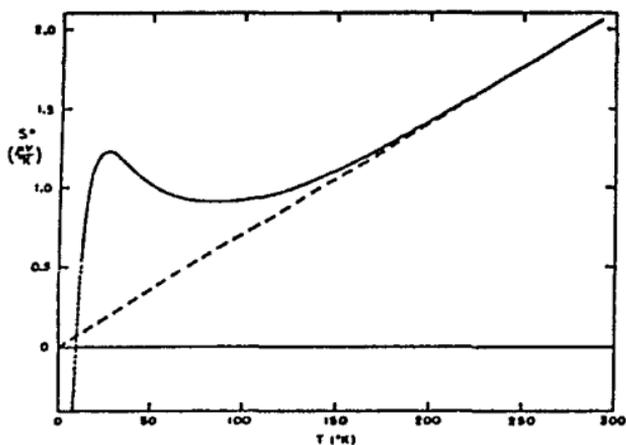


Figura 4.1 Curva de termopotencia contra temperatura del Au reportada. (tomada de R. P. Huebener).

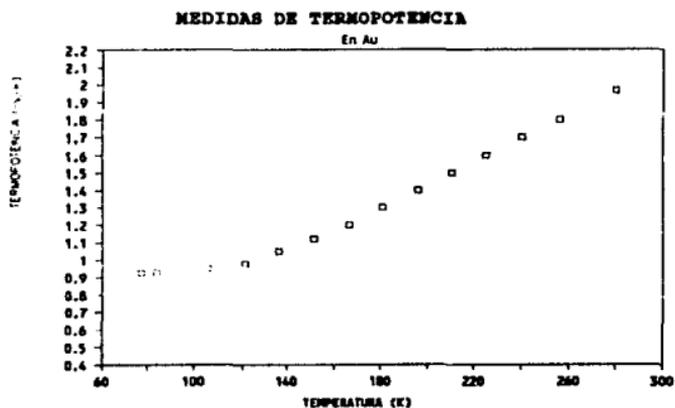


Figura 4.2 Curva de termopotencia contra temperatura del Au obtenida en el sistema construido.

### MEDIDAS DE TERNOPOTENCIA [B]

En Cu-Al-Be en la dirección (100)

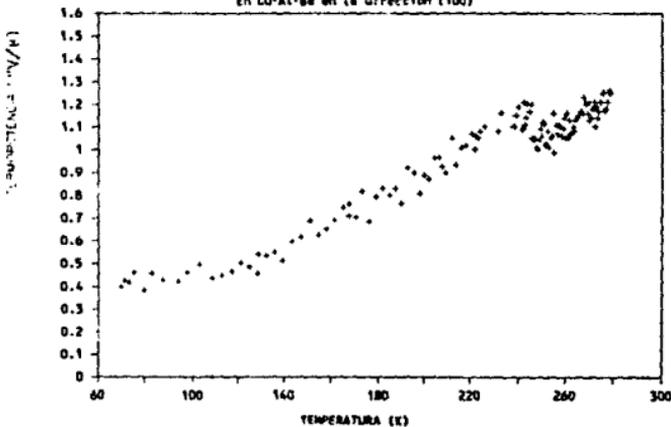


Figura 4.3 Curvas de termopotencia contra temperatura de las muestras de Cu-Al-Be orientadas en las direcciones  $[100]$ ,  $[110]$  y  $[111]$ .

### MEDIDAS DE TERMOPOTENCIA [S]

En Cu-Al-Be en la dirección (100)

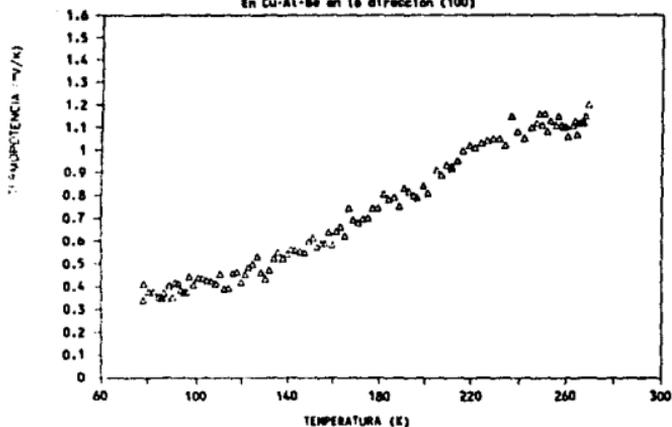


Figura 4.3 Curvas de termopotencia contra temperatura de los muestras de Cu-Al-Be orientados. Obtenidas en el sistema construido. a), b) y c).

### MEDIDAS DE TERMOPTENCIA [B]

En Cu-Al-Be en la dirección 110

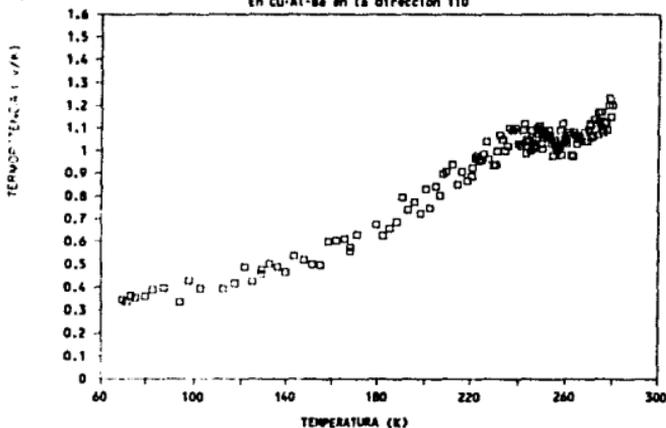
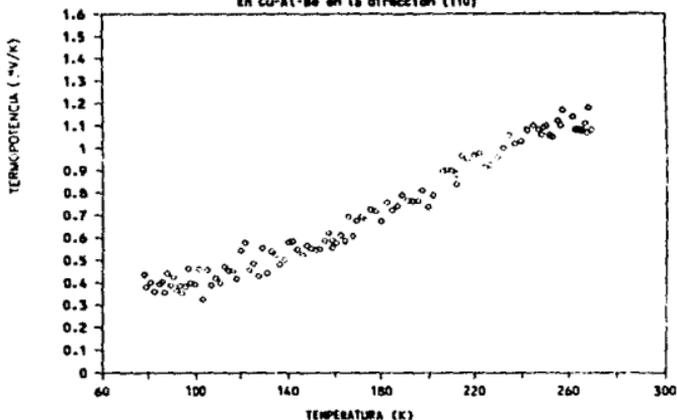


Figura 4.3 Curvas de termopotencia contra temperatura de las muestras de Cu-Al-Be orientadas. Obtenidas en el sistema construido a), b) y c).

### MEDIDAS DE TERMOPOTENCIA [S]

En Cu-Al-Be en la dirección (110)



### MEDIDAS DE TERMOPOTENCIA [S]

De Cu-Al-Be en la dirección (111)

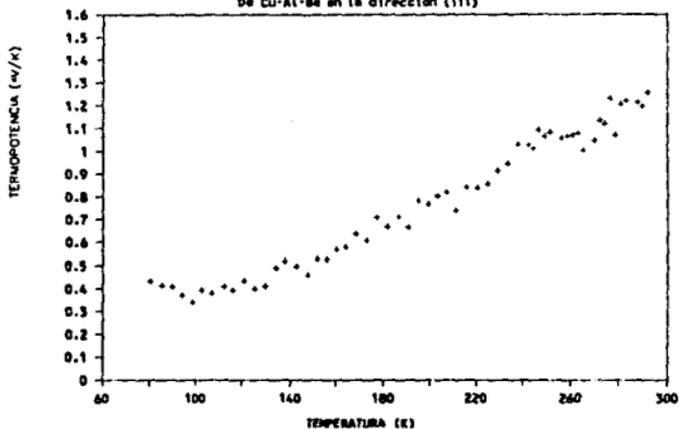


Figura 4.3 Curvas de termopotencia contra temperatura de las muestras de Cu-Al-Be orientadas. Obtenidas en el sistema construido d) y e)

Para verificar la existencia de la transición de fase en el material, a la temperatura que nos indicaban las curvas de termopotencia, se realizaron mediciones de resistencia contra temperatura en otro equipo (un refrigerador de ciclo cerrado) donde se midió resistencia a 4 puntas y se obtuvieron curvas que confirman la existencia de la mencionada transición en aproximadamente la misma temperatura ver Figura 4.4.

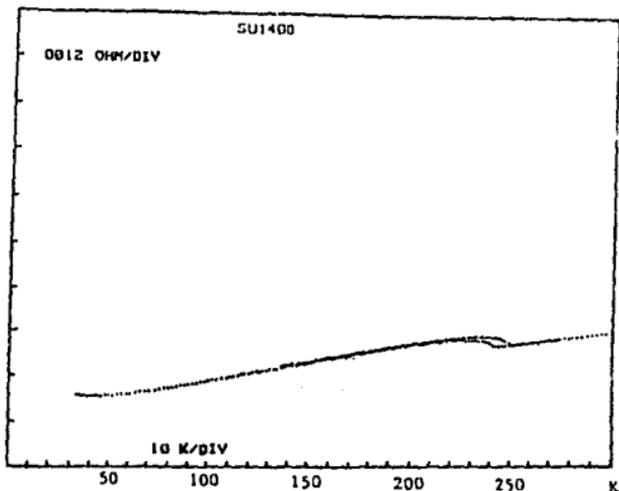


Figura 4.4 Gráfica de resistencia contra temperatura de la aleación CuAlBe.

Por otro lado se hicieron mediciones de termopotencia en muestras monocristalinas no orientadas de Cu-Zn-Al, con un sistema

diferencial DC, donde la precisión resultó mejor (ver Figura 4.5); esto probablemente debido a que en este caso el gradiente de temperatura no oscilaba, por lo que en la zona de transición se evita el problema de que haya plaquetas de martensita que aparecen y desaparecen debido a la fluctuación en temperatura. Por otro lado hay que mencionar que las muestras que se miden en este segundo sistema son un poco mas largas ( $\approx 4$  cm) por lo que es mas preciso el control del gradiente de temperatura y por lo tanto la dispersión obtenida en los datos es menor. Algo que podría remarcarse es que aunque los sistemas son diferentes los resultados que se obtienen son muy semejantes tanto en el valor de la termpotencia como en la forma de la curva, solo que en el caso de la curva en la Fig. 4.5 la dispersión es menor.

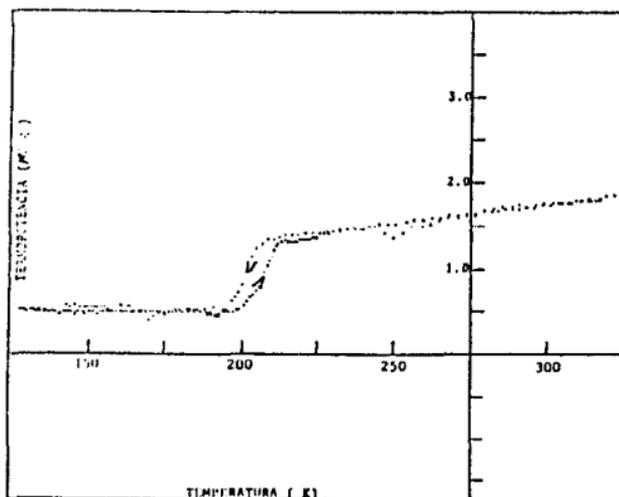


Figura 4.5 Curva de termpotencia contra temperatura para la aleación CuZnAl no orientada.

## Medidas de constantes elásticas

Los resultados obtenidos en la medición de constantes elásticas para las aleaciones 1 (Cu-11.36%Al-0.78%Be) y 2 (Cu-11.65%Al-0.47%Be) de la Tabla 3.1 se muestran en las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8, donde se observa la dependencia lineal de las constantes elásticas  $C'$ ,  $C_L$  y  $C_{44}$  con la temperatura, y también se puede observar en la figura 4.9 la constante de anisotropía calculada para las dos aleaciones. Para obtener las gráficas se hicieron ajustes de rectas por mínimos cuadrados y se tomó en cuenta la dependencia de la longitud con la temperatura.

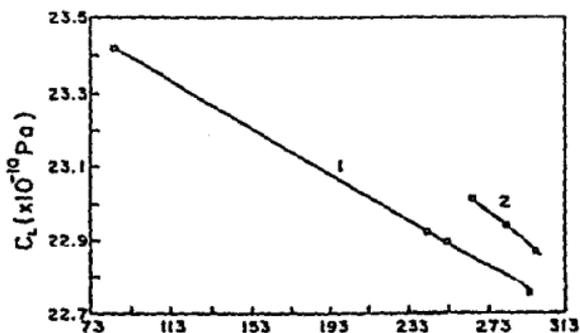


Figura 4.6 Gráfico de la constante elástica  $C_L$  contra temperatura para las aleaciones 1 y 2.

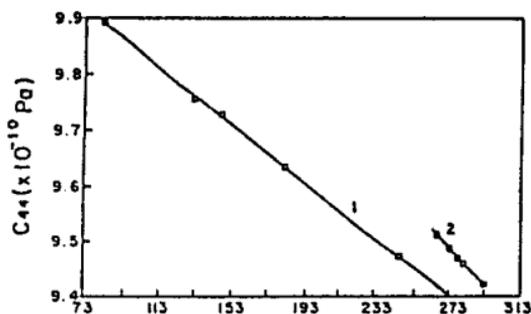


Figura 4.7 Gráfica de la constante elástica  $C_{44}$  contra temperatura para las aleaciones 1 y 2.

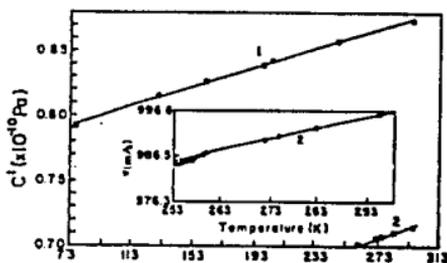


Figura 4.8 Gráfica de la constante elástica  $C'$  contra temperatura para las aleaciones 1 y 2.

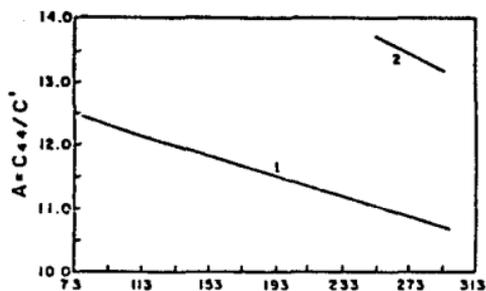


Figura 4.9 Dependencia de la constante de anisotropía con la temperatura para las aleaciones 1 y 2.

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Medidas de termopotencia

En cuanto a las medidas de termopotencia podemos decir que en el método diferencial AC, haciendo un cálculo aproximado de la incertidumbre, considerando la relación,

$$\Delta \left[ \frac{V}{T} \right] = \frac{\Delta V \cdot T - \Delta T \cdot V}{T^2},$$

con  $\Delta V$  como la incertidumbre del voltmetro ( $0.1 \mu\text{V}$ ),  $\Delta T$  la incertidumbre de la temperatura ( $0.1 \text{ K}$ ),  $T$  el valor medio del incremento de temperatura ( $\approx 2 \text{ K}$ ) y  $V$  la diferencia del voltaje medido en los extremos de la muestra ( $\approx 2 \mu\text{V}$ ). Se obtiene que  $\Delta S$  es de aproximadamente  $0.1 \mu\text{V/K}$ . El cual es un valor pequeño, y en las curvas se puede observar que la dispersión en los datos cae dentro de la incertidumbre esperada de acuerdo con el cálculo anterior (es incluso mejor). Aún así, no nos permite distinguir de manera muy definida el cambio de fase en el material. Esta dispersión podría deberse, como ya se ha mencionado, al hecho de que el gradiente de temperatura en la muestra está cambiando continuamente. Sin embargo, es conveniente mencionar que el valor de la dispersión en la termopotencia es semejante al reportado en otros trabajos, como por ejemplo el de K. V. S. Prasad y C. Bansal<sup>24</sup> en aleaciones de plata-cadmio (ver Fig 4.10).

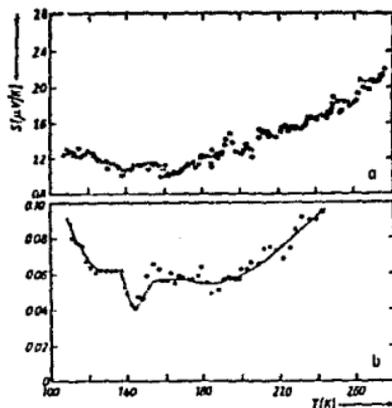


Figura 4.10 Curva de termopotencia contra temperatura reportada por K. V. S. Prasad y C. Bansal en Ag-Cd.

Existen otros reportes de medidas de termopotencia en aleaciones a base de cobre donde se puede observar que el orden de magnitud de la termopotencia es semejante al obtenido en este trabajo. Entre éstos están los realizados por: R. S. Crisp y W.G. Henry<sup>25</sup> en aleaciones a base de cobre y plata, V. M. Beylin et al.<sup>26</sup> en aleaciones a base de cobre, y W. G. Henry y P. A. Schroeder<sup>27</sup> en aleaciones cobre-zinc. En los artículos mencionados, las medidas de termopotencia fueron realizadas en la zona donde las aleaciones se encuentran en fase  $\alpha$  de las aleaciones a base de cobre o plata, es decir, una estructura fcc, mientras que nuestra aleación en alta temperatura se encuentra en fase  $\beta$ , es decir, cubica centrada en el cuerpo (bcc). Sin embargo en el caso de las aleaciones Ag-Cd las medidas de termopotencia se realizan en fase  $\beta$  en una composición tal que también se presenta el efecto memoria

<sup>25</sup> R. S. Crisp and W. G. Henry, J Phys. F Metal Phys., **8**, 1767-1781, 1978

<sup>26</sup> V. M. Beylin, N. D. Lul'sau, L. A. Medvedeva, I. L. Rogel'berg and B. Ya. Tokarev, Phys. metallogr., **33**, 5, 187-188, 1972.

<sup>27</sup> W. G. Henry and P. A. Schroeder, Canadian Journal of Physics, vol. **41**, 1076-1093, 1963.

de forma, por lo que los resultados que obtienen son mejor parámetro de comparación.

Además se pudo constatar que para la aleación Cu-Al-Be el valor de la termopotencia en el intervalo medido crece aproximadamente en forma lineal sin considerar la zona de transición de fase, lo que nos indicaría que en el intervalo medido (donde el comportamiento es lineal) se cumple la relación

$$S_x = -\frac{\tau^2 k^2 T}{3 |e| E_F} \epsilon,$$

dada en el capítulo II, acerca de la termopotencia de difusión: Aquí la termopotencia de difusión es dependiente de la energía a través del parámetro  $\epsilon$ . Esto nos dice que en el intervalo que se realizaron las medidas, la termopotencia de difusión es el proceso dominante. Por otra parte, el signo positivo de la termopotencia que se obtiene en las medidas puede explicarse considerando que el parámetro  $\epsilon$  es una constante menor que cero. Las implicaciones que se tienen al tomar dicho parámetro como negativo, son que el tiempo de relajación  $\tau(E)$  disminuye al aumentar la energía, o que la conductividad eléctrica disminuye al aumentar la energía. Lo anterior se ve apoyado por los estudios realizados por R. R. Brounassa y S. Y. Wang<sup>28</sup> sobre termopotencia en metales nobles, quienes concluyen que el valor positivo de la termopotencia en metales nobles es independiente del cambio de área de la superficie de Fermi con respecto a la energía; y por tanto está determinado por la disminución de la trayectoria libre media con la energía es decir:

$$\frac{d \ln[l(E)]}{d \ln(E)} < 0.$$

Otro punto interesante en la curva obtenida para la aleación Cu-Zn-Al es que existe un cambio de pendiente antes y después de

---

<sup>28</sup> R. R. Brounassa and S. Y. Wang, Physical Review B, **18**, 4, 1533-1536, 1978

la transformación, lo que implica un cambio en la termopotencia de las fases austenita y martensita de estas aleaciones.

Por otra parte, en las gráficas de termopotencia se observa una disminución en la pendiente de las curvas a bajas temperaturas, e incluso en la Figura 4.3 una tendencia a cambiar de signo (es decir que la termopotencia aumenta al disminuir la temperatura). Esto podría indicar que a temperaturas aún menores podría aparecer el conocido efecto de "arrastré fonónico", que como vimos en el capítulo II se observa en varias aleaciones de metales nobles. Es importante notar que el intervalo de temperaturas en el cual este fenómeno ocurriría, según las curvas de termopotencia medidas corresponde bien con la predicción teórica del pico de arrastre fonónico cerca de  $\Theta_D/6$  (siendo  $\Theta_D$  la temperatura Debye, en estas aleaciones del orden de la temperatura ambiente). Para detectar el arrastre fonónico sería necesario utilizar como refrigerante He líquido en lugar de N líquido. Esta es una línea interesante de estudios futuros en estas aleaciones.

Observando los resultados obtenidos con los sistemas diferencial AC y diferencial DC recomendaríamos para estudios futuros que se utilizara un sistema de medición similar al utilizado en Francia, puesto que el tipo de transformación que se estudia presenta problemas en el intervalo de temperaturas de transformación, es decir, cuando las plaquetas de martensita aparecen y desaparecen dependiendo de la temperatura.

#### Medidas de constantes elásticas

Los resultados obtenidos en la medición de constantes elásticas nos permiten decir que la aleación de Cu-Al-Be presenta una anisotropía muy marcada en cuanto a constantes elásticas, en contraste con lo obtenido en las medidas de termopotencia, para las cuales no se observa tal anisotropía. Estos resultados nos indicarían que el campo elástico en las aleaciones estudiadas no

influye en el fenómeno de transporte eléctrico, en el intervalo de temperaturas en que se midió termopotencia. Esto debido probablemente a que a dichas temperaturas la interacción electrón-fonón no es dominante, ya que como se mencionó anteriormente predomina la termopotencia de difusión. Sin embargo a temperaturas mas bajas podríamos esperar que la anisotropía elástica se viera reflejada en una anisotropía en la termopotencia, pues se espera que el arrastre fonónico influya en el valor de la termopotencia. Tal predicción pone nuevamente en relieve el interés de estudios futuros que contemplen mediciones de termopotencia a temperaturas menores a las exploradas en este trabajo.

Se observó una diferencia notable entre las aleaciones Cu-Al-Be para las constantes  $C'$  y  $A$  (es notable porque la composición de las aleaciones varía muy poco), observandose un aumento en la constante elástica  $C'$  en la aleación con mayor contenido de berilio, lo que ocasiona una disminución en la constante de anisotropía  $A$ . Esto debido probablemente a la sustitución que se da de Al por Be en la estructura cristalina, ya que como se sabe en general la adición de berilio mejora las propiedades mecánicas de diferentes aleaciones, tal como sucede en aleaciones Cu-Be.

## CONCLUSIONES

1.- Se observó que para la aleación CuAlBe no existe una diferencia marcada en los valores de termopotencia en las diferentes direcciones cristalográficas, por lo que en esta aleación no se puede hablar de anisotropía en termopotencia en el intervalo de temperaturas que se midió.

2.- Existe anisotropía elástica en las aleaciones CuAlBe.

3.- La termopotencia se puede considerar como un método alternativo para determinar el cambio de fase de austenita a martensita y viceversa en estas aleaciones.

4.- De los métodos utilizados para medir termopotencia se puede decir que para las aleaciones con memoria de forma resulta más conveniente utilizar el método diferencial dc.

## APENDICE A

### MÉTODO DE ORIENTACIÓN DE MONOCRISTALES MEDIANTE PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X OBTENIDOS POR EL MÉTODO DE LAUE EN RETRODISPERSIÓN

Antes de describir el método utilizado recordemos varias características de la técnica de Laue de difracción de rayos x en retrodispersión.

Al incidir el haz de rayos x sobre la muestra este es difractado hacia atrás (retrodispersado) por los diferentes planos cristalográficos del monocristal, en direcciones bien definidas. Estos haces difractados inciden a su vez sobre la placa fotográfica y la imprimen, produciendo así puntos de difracción.

El plano cristalográfico que contiene diferentes haces difractados, correspondientes a direcciones cristalográficas, se denomina plano de zona. De las direcciones que están contenidas en ese plano se dice que están "en zona" o que pertenecen a esa zona. La intersección de los haces difractados pertenecientes a un plano de zona con el plano de la placa fotográfica corresponde a una hipérbola.

El diagrama de difracción que se forma sobre la placa fotográfica corresponde entonces a una serie de puntos alineados sobre diferentes hipérbolas. Así; todos los puntos de difracción asociados a planos del monocristal (y a una dirección cristalográfica) que "caen" sobre una hipérbola común están contenidos en un mismo plano o zona.

La orientación de monocristales se hizo siguiendo los pasos que se describen a continuación:

1.- Se toma la muestra monocristalina y se coloca en el goniómetro de la cámara de retrodispersión de Rx, a una distancia de 3 cm, como se muestra en la Figura A-1: Se toma el patrón de difracción y se revela la placa.

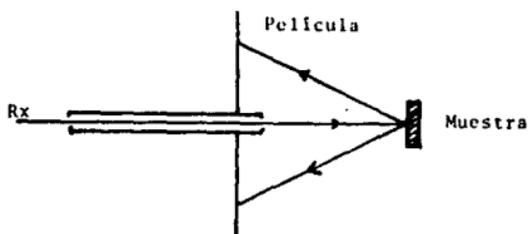


Figura A-1 Esquema de cámara de Rx de retrodispersión.

2.- El patrón de difracción obtenido muestra los diferentes puntos de difracción, Figura A-2. En este patrón se buscan las diferentes zonas, es decir aquellos "alineamientos" de puntos que caen sobre una hipérbola común. Los ejes de zona son aquellas direcciones que resultan perpendiculares a una zona, es decir perpendiculares a todas las direcciones contenidas en el plano de zona. Los ejes de zona de bajo índice pueden identificarse observando aquellos puntos hacia los cuales convergen varias hipérbolas; estos puntos coinciden generalmente con un eje de zona de bajo índice.



Figura A-2 Patrón de difracción mostrando puntos en varias hipérbolas (GaSb). Nótese que en el punto P, que corresponde al eje de zona de bajos índices (110), se observa claramente la convergencia de 3 hipérbolas.

3.- Utilizando la carta de Greninger (que sirve para determinar coordenadas angulares) medimos ángulos entre los diferentes puntos de una misma zona. Para hacer esto se coloca el centro del patrón de difracción en el origen de la plantilla y se rota el patrón hasta que una zona o conjunto de puntos coincida con alguna de las hipérbolas de la plantilla (ver Figura A-3). Una vez lograda tal coincidencia, se miden los ángulos entre cada punto. Lo mismo se hace para cada una de las zonas que cruzan el punto P mencionado.

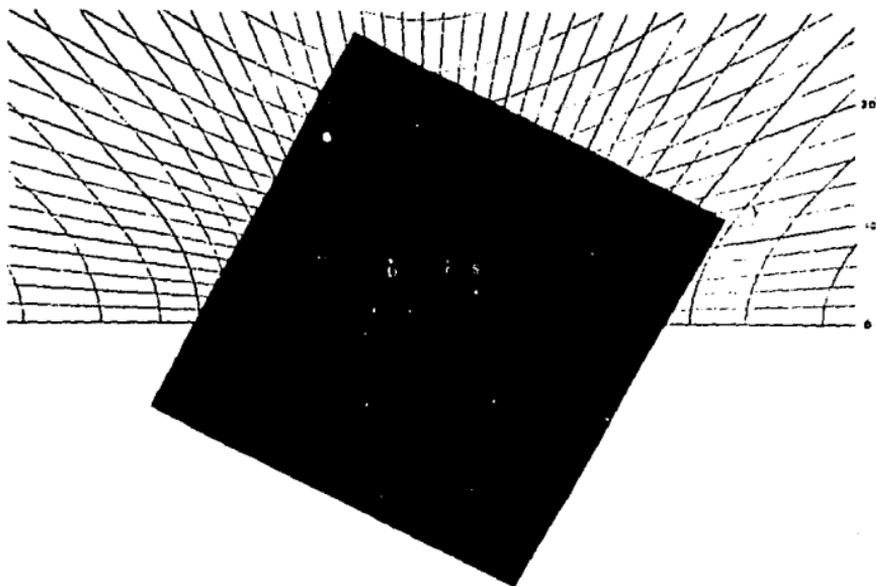


Figura A-3 Patrón de difracción mostrando que los puntos m, n, p, r, s y t coinciden con la hipérbola h de la carta de Greninger. Los ángulos aproximados entre p y los demás puntos son:  $p \text{ y } r$   $11^{\circ}$ ,  $p \text{ y } s$   $17^{\circ}$ ,  $p \text{ y } t$   $31^{\circ}$ ,  $p \text{ y } n$   $11^{\circ}$  y  $p \text{ y } m$   $17^{\circ}$

4.- Obtenidas las medidas angulares se comparan los ángulos medidos con aquellos calculados para la estructura en cuestión. Por ejemplo la Tabla A-1 muestra los valores de ángulos entre planos cristalinos en diferentes zonas para el caso Cúbico; la comparación con esta tabla permite determinar a que zona

pertenece cada conjunto de puntos (por ejemplo los puntos marcados en la Figura A-3 corresponden a la zona (112)). Una vez identificadas las zonas, los puntos sobre ellas quedan, por la misma razón, identificados (ver Tabla A-1) y por tanto también el punto P de intersección de las hipérbolas en la Figura A-2. Si este es el punto de bajo índice buscado, se mueve el goniómetro de tal forma que éste ahora coincida con el haz incidente de Rx. El proceso que seguimos para orientar el monocristal termina en este punto, puesto que lo que nos interesa es que un eje de zona de bajo índice particular coincida con el haz de Rx incidente.

Sin embargo en general la determinación de una orientación arbitraria del monocristal requiere la identificación de al menos 3 puntos en el patrón de difracción y el uso de la proyección estereográfica. La medida angular (con ayuda de la carta de greniger) entre el centro del patrón de difracción y cada uno de estos tres puntos, permite localizar en la proyección estereográfica la dirección arbitraria en cuestión, y eventualmente la asignación de los índices de Miller correspondientes.

Tabla A-1

a) Eje de zona (100)

Das zonas idénticas a 90° una de la otra

Das zonas idénticas a 90° una de la otra  
y a 45° de las zonas (011) y (011)

zona (011)	γ	zona (011)	zona (001)	γ	zona (010)
711	11.42°	711	510	11.31°	501
511	15.79°	511	410	14.06°	401
411	19.47°	411	310	18.43°	301
311	25.24°	311	210	26.56°	201
211	35.26°	211	320	33.69°	302
533	40.32°	533	110	45°	101
111	54.74°	111			

b) Eje de zona (110)

Zona (001)		Zona (112)		Zona (111)		Zona (110)	
320	11.31°	571	11.19°	341	13.90°	551	8.05°
210	18.43°	351	17.02°	231	19.11°	331	13.26°
310	26.56°	131	31.48°	121	30°	221	19.47°
510	33.69°	021	50.77°	132	40.89°	111	35.26°
100	45°						

Tabla A-1 (continuación)

c) Eje de zona (111)

Tres zonas idénticas a  $120^\circ$  entre ellas de ejes (011), (101) y (110)

111	$70.53^\circ$
122	$54.74^\circ$
133	$48.53^\circ$
155	$43.32^\circ$
011	$35.26^\circ$
155	$27.21^\circ$
133	$22^\circ$
122	$15.79^\circ$
233	$10.02^\circ$
111	0
533	$14.42^\circ$
211	$19.47^\circ$
733	$23.52^\circ$
311	$29.50^\circ$
511	$38.94^\circ$
711	$43.32^\circ$
100	$54.74^\circ$