

00347

2
2ij



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

TRANSFORMACIONES DE FASE Y EFECTO DE
MEMORIA DE FORMA EN SISTEMAS BASE Ag-Cd

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (CIENCIA DE MATERIALES)

P R E S E N T A

PEDRO EDUARDO JOSE RIVERA DIAZ DEL CASTILLO
DIRECTOR DE TESIS: DR. GABRIEL TORRES VILLASEÑOR

MEXICO D.F.

1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

265059



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Sin mi trabajo en las ciencias naturales, nunca hubiera podido conocer a los seres humanos tal y como son. En ninguna otra actividad es posible acercarse tanto a la percepción directa y los pensamientos claros o darse cuenta de modo tan completo del error de los sentidos, las equivocaciones del intelecto, la debilidad y grandeza del carácter humano.

J. W. GOETHE

A Imelda: amor y apoyo.

A mis padres: moral, religión, disciplina, inteligencia y presencia.

A Juan Carlos, Juan, José, Edgar, Julieta: compañerismo, apoyo y fraternidad.

Al Dr. Gabriel Torres: ejemplo.

Al Dr. Piotr Rusek: maestro.

A la causa original: ¡origen de las causas!

A mis profesores del Instituto: Dr. Juan Manuel Méndez, Dr. Jacques Soullard, Dr. Ariel Valladares, Dr. Roberto Escudero, Dr. Gonzalo Gonzalez, Dr. Yao Hua Zhu, Dr. Horacio Flores, Dr. Enrique Sansores, Dr. Stepehn Muhl, Dr. Luis Felipe del Castillo, Dr. Julio Juárez, Dr. Alfonso Huanosta, origen de esta obra (y de otras futuras).

A las personas que, dentro de su anonimato, dieron lugar a las ideas, las estructuras y la cultura. Los científicos y las personas que ordenaron su entorno y nos lo entregaron, sin ser parte de él, pero quedando contenidos en él, pero no su nombre.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

CAPITULO 1. CONCEPTOS PRELIMINARES

1.1	Transformación martensítica.	3
1.2	Efecto de memoria de forma.	4
1.2.1	Características generales.	5
1.2.2	Cristalografía de las aleaciones.	6
1.2.3	Comportamiento termomecánico.	7
1.3	Aplicaciones potenciales.	9
1.4	El sistema Ag-Cd.	10
1.4.1	Historia del estudio de sistema.	10
1.4.2	Diagrama de fases.	10
1.4.3	Transformaciones de fase.	13
1.4.4	Comportamiento mecánico.	16
1.5	Efecto de memoria de forma y transformación martensítica	22
1.6	Mecanismos de transformación martensítica.	26

CAPITULO 2. ESTUDIO DEL SISTEMA Ag-Cd

2.1	Desarrollo experimental.	32
2.2	Transformaciones de fase inducidas térmicamente.	34
2.2.1	Enfriamiento lento desde la región β .	35
2.2.2	Temple a temperatura ambiente desde la región β .	36
2.2.3	Temple en nitrógeno líquido (-196°C) desde la región β .	39

2.2.4	Transformación $\gamma \rightarrow \beta'$ y envejecimiento.	46
2.2.5	Temples sucesivos en nitrógeno y envejecimiento.	46
2.3	Transformaciones de fase inducidas mecánicamente.	46
2.3.1	Laminado.	48
2.3.2	Pruebas de tensión.	50
2.4	Temple super-rápido.	53
2.5	Discusión.	57
2.5.1	Muestras enfriadas lentamente.	57
2.5.2	Muestras templadas en agua a temperatura ambiente.	57
2.5.3	Muestras sometidas a temple en nitrógeno.	59
2.5.4	Evolución de la fase hexagonal a cúbica ordenada.	59
2.5.5	Muestras en equilibrio tras temples sucesivos en nitrógeno.	61
2.5.6	Deformación mecánica de las muestras.	61
2.5.7	Temple super-rápido.	62
2.6	Conclusiones.	63

CAPITULO 3. INFLUENCIA DEL Mg EN EL SISTEMA Ag-Cd

3.1	Análisis de alternativas para sistemas ternarios.	65
3.2	Diagrama de fases del sistema Ag-Cd-Mg.	70
3.3	Desarrollo experimental.	70
3.3.1	Método de preparación de la aleación.	70
3.3.2	Transformaciones de fase inducidas térmicamente.	73
3.4	Discusión.	78

CONCLUSIONES GENERALES	80
------------------------	----

REFERENCIAS	81
-------------	----

ANEXO 1	84
---------	----

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la ciencia de materiales, como consecuencia de las demandas militares y la hegemonía tecnológica, ha sido uno de los factores clave que han marcado la evolución tecnológica durante este siglo. Dentro de este desarrollo, destacan los campos de semiconductores y la metalurgia, dentro del último campo, ha sido clave la creación de super-aleaciones, que son materiales que exceden fuertemente las propiedades de cada uno de sus componentes. Algunas de las super-aleaciones que no solo exceden las propiedades de sus componentes, sino que también han causado cambios revolucionarios en la filosofía básica de la ingeniería y el diseño, son las aleaciones con memoria de forma ¹.

México, con su riqueza en recursos minerales, podría jugar un papel clave en dicho desarrollo, que redundaría en un factor de desarrollo social real. La abundancia de metales como Ag, Cu y Zn hace que, si se realizan investigaciones exitosas en estos campos, puedan desarrollarse industrias con una ventaja natural.

Las aleaciones con memoria de forma, fueron observadas por vez primera por Chang y Read², y de ahí en adelante, se encontró el fenómeno en múltiples aleaciones, tales como In-Ti (1953), Ti-Ni (1963), Ag-Cd, Cu-Zn, Cu-Al-Ni, Fe-Pt, Fe-Ni-Co-Ti, Fe-Ni-C, Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co, y un sinnúmero de aleaciones mas, resultado de añadir elementos para mejorar las propiedades. Sin embargo, las aleaciones con mayor aplicación en la actualidad son Ti-Ni, Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al, mientras se avanza en el estudio de las aleaciones basadas en Fe³.

El estudio de la aleación Ag-Cd podría representar un factor importante para México. Nuestro país es el mayor productor de plata en el mundo, y las reservas de Cd permiten su explotación para aplicaciones como las asociadas al efecto de memoria de forma. Además, existen pocos estudios de este sistema (4 artículos publicados entre 1980 y 1991, contra 165 artículos publicados con relación a Ti-Ni en el mismo periodo), lo que hace fértil el estudio en este ramo.

Se tienen 4 objetivos en esta tesis:

- Revisar el estado actual de conocimientos en el sistema Ag-Cd, conocer y comprender los estudios realizados, y confrontar las ideas expuestas por cada autor.
- Alcanzar un conocimiento empírico del manejo de la aleación, su procesamiento y características, tratando de reproducir los resultados claves hasta ahora obtenidos.
- Descubrir nuevas transformaciones en la aleación, al sugetarla a tratamientos termomecánicos no convencionales.
- Procesar la aleación y alearla de tal forma que se puedan manipular sus temperaturas de transición y mejorar sus propiedades de memoria de forma .

CAPITULO 1. CONCEPTOS PRELIMINARES

1.1 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.

Las transformaciones martensíticas ocurren en sólidos cristalinos por desplazamientos coordinados de átomos o moléculas en distancias menores que la interatómica en la fase original (Austenita). Por esta razón, las transformaciones se describen como no difusionales. Dentro de toda la variedad de transformaciones caracterizadas por desplazamientos de átomos y no difusionales, las martensíticas se caracterizan por deformaciones homogéneas de la red, y desplazamientos en forma de corte. La energía asociada ejerce una fuerza dominante en la cinética y morfología de la transformación ⁴.

Las transformaciones martensíticas se distinguen más fácilmente de otros cambios de fase en estado sólido por sus características cristalográficas, las cuales implican un modo ordenado de transformación de la fase original al producto. Estas transformaciones poseen un cambio estructural coordinado que involucra una correspondencia entre redes, y una interfase plana semi-coherente (en el plano frontera, las posiciones atómicas son equivalentes), la cual, durante el movimiento (transformación) genera una deformación plana invariable. Una inhomogeneidad muy pequeña, tal como el deslizamiento, maclado, o fallas de apilamiento en planos, es normalmente observado a escala del microscopio electrónico. Esta deformación secundaria, la cual es una parte intrínseca del proceso de transformación, provee la condición de plano invariable a escala macroscópica y mantiene una interfase de deslizamiento semi-coherente entre la martensita y la fase original. Las relaciones cristalográficas entre la martensita y la fase original, tales como el plano de

frontera (invariable) y la relación de orientación, son regularmente no racionales; *i.e.* no se pueden expresar en términos de relaciones exactas involucrando simplemente índices de Miller.

Existen estudios detallados de la cristalografía de las transformaciones martensíticas, para lo que se sugieren las referencias 5 y 6. Para un estudio elemental de la transformación martensítica puede consultarse en la referencia 7. La frontera del conocimiento de dicha transformación, incluyendo historia, termodinámica, cristalografía, y física del estado sólido, podría consultarse en la referencia 8.

1.2 EFECTO DE MEMORIA DE FORMA.

El término “aleación de memoria de forma” se aplica al grupo de materiales metálicos que poseen la capacidad de regresar a una forma previa o tamaño al ser sometidos al procedimiento térmico adecuado. Generalmente estos materiales pueden ser deformados plásticamente a una temperatura relativamente baja, y al exponerlos a alta temperatura, regresarán a la forma que tenían antes de la deformación. Los materiales que exhiben memoria de forma solo al calentar, se dice que tienen memoria de forma en un solo sentido, los que también cambian de forma al volver a enfriar se llaman de memoria en dos sentidos.

Aunque una variedad relativamente amplia de aleaciones poseen el efecto de memoria de forma, solo aquellas que recuperan cantidades considerables de deformación o que generan una fuerza significativa al cambiar la forma, a temperaturas cercanas a la ambiental, son de interés comercial. A la fecha, esto ha ocurrido en aleaciones de Ni-Ti y basadas en Cu (CuZnAl y CuAlNi).

Una aleación de memoria de forma puede definirse como aquella en que se presenta la martensita termoelástica. En este caso, la aleación posee una transformación martensítica de un tipo tal que se deforma por un mecanismo de maclado bajo la temperatura de

transformación. La deformación es entonces invertida cuando la estructura maclada vuelve a la fase austenítica original.

1.2.1 Características generales.

La transformación de fase que ocurre en las aleaciones de memoria de forma es de tipo martensítica, y se genera de austenita a alta temperatura con orden a largo alcance. La martensita típicamente ocurre como placas alternadas, las cuales son observadas como una superficie rugosa cuando son observadas al microscopio. La transformación, aunque es un cambio de fase de primer orden, no ocurre a una temperatura específica, sino sobre un intervalo de temperaturas que varía con cada aleación. La forma usual de caracterizar la transformación y registrar cada punto del ciclo es mostrado en la Fig. 1. Los parámetros principales de temperatura que caracterizan dicha transformación son M_s (temperatura de inicio de la transformación martensítica), M_f (temperatura de finalización de la transformación martensítica), A_s (temperatura de inicio de la formación de austenita) y A_f (temperatura de finalización de la formación de austenita). La mayor parte de la transformación ocurre en un intervalo relativamente estrecho (T_f), aunque el inicio y finalización normalmente se extiende en un intervalo mucho mayor. La transformación también exhibe histéresis, dicha histéresis varía con cada sistema (ver Tabla 1).

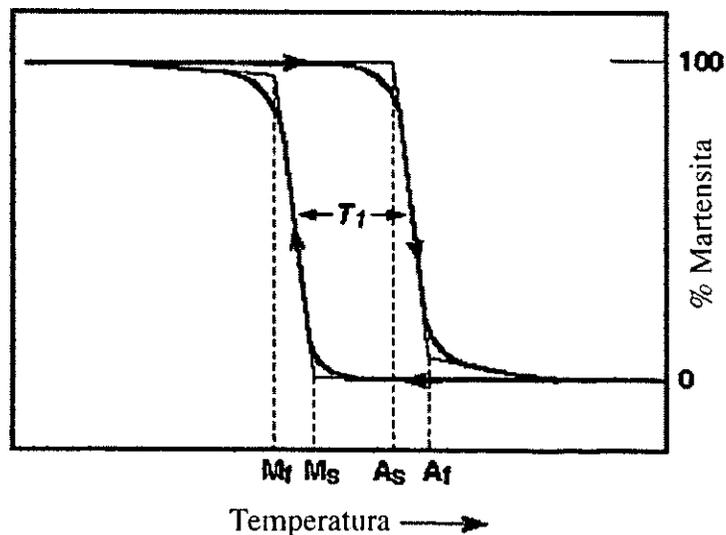


Fig. 1 Ciclo típico de histéresis utilizado para caracterizar las temperaturas de transformación asociadas al efecto de memoria de forma.

Tabla 1⁶

Aleaciones con efecto de memoria de forma

Aleación	Composición	Intervalo de transformación °C	Histéresis °C	Tipo de Transformación
Ag-Cd	44/49	-190 a -50	15	B2→2H
Au-Cd	46.5/50	30 a 100	15	BCC→FCC, B2→9R, B2→2H
Cu-Al-Ni	14/14.4%peAl 3/4.5%peNi	-140 a 100	35	DO ₃ →Γ ₀
Cu-Sn	15%atSn	-120 a 30		DO ₂ →4H DO ₂ →2H
Cu-Zn	38.5/41.5%peZn	-180 a -10	10	B2→9R
Cu-Zn-X (X=Si,Sn,Al)	Un poco de X en %pe	-180 a 200	10	B2→9R+FCC
In-Tl	18/23%atTl	60 a 100	4	FCC→FCT
Ni-Al	36/38%atAl	-180 a 100	10	B2→L1 ₀
Ni-Ti	49/51%atNi	-50 a 110	30	B2→2R,4H B2 →B19
Fe-Pt	28%atPt	aprox.-130	4	FCC→BCC
Mn-Cu	5/35%atCu	-250 a 180	25	FCC→FCT
Fe-Mn-Si	32%peMn, 6%peSi	-200 a 150	100	FCC→

1.2.2 Cristalografía de las aleaciones.

Las martensitas termoelásticas son caracterizadas por sus interfases deslizantes y de baja energía, las cuales pueden ser modificadas por pequeños cambios de temperatura y de esfuerzo. Como consecuencia de esto, y de las restricciones debidas a la falta de simetría durante la transformación, las martensitas termoelásticas son cristalográficamente reversibles.

La estructura en forma rugosa de las martensitas formadas al variar la temperatura, consiste esencialmente de variantes macladas y ordenadas (ver fig. 2b). El cambio de forma en las variantes tiende a causar que se cancelen. Como resultado, una pequeña deformación macroscópica es generada. En el caso de martensitas inducidas por esfuerzo, o cuando se somete a esfuerzo una estructura auto-acomodante, la variante que puede transformarse con el máximo cambio en forma en la dirección del esfuerzo aplicado es estabilizada, y llega a dominar en la configuración (fig. 2c). Este proceso crea una deformación macroscópica, que se recupera cuando la estructura se revierte a austenita durante la transformación inversa.

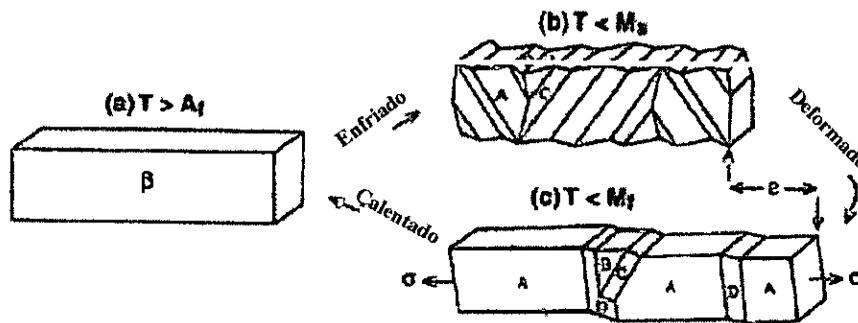


Fig. 2 Variaciones típicas en la cristalografía de una aleación con transformación martensítica (a) sin variación alguna, (b) al enfriar, (c) al deformar.

1.2.3 Comportamiento termomecánico.

Las propiedades mecánicas de las aleaciones con memoria de forma varían grandemente con la temperatura a la que se aplica el esfuerzo. Esto se puede ver en la fig. 3, donde simples curvas de esfuerzo-deformación son mostradas para Ni-Ti bajo tensión, cuando la temperatura se encuentra abajo, dentro o arriba del intervalo de transformación martensítica. La martensita se forma fácilmente a un alto porcentaje de deformación a un esfuerzo bajo, mientras que la austenita (fase de alta temperatura) tiene mucho mayor esfuerzo de cedencia y flujo plástico. La línea punteada en la curva de la martensita indica que al dejar de aplicar el esfuerzo, la muestra recuerda su forma antes de deformar y se revierte mientras se transforma en austenita. No se encuentra recuperación de la forma al deformar y calentar, porque no ocurre cambio de fase. Una característica interesante del comportamiento de esfuerzo-deformación, puede verse en la fig. 3c, donde el material es deformado ligeramente arriba de su temperatura de transformación. A esta temperatura puede inducirse

Es posible causar en algunas de las aleaciones de memoria de forma el efecto en dos sentidos, *i.e.* que se cambie la forma al calentar y enfriar. La cantidad de este cambio de forma es significativamente menor que el que se obtiene con la memoria en un solo sentido, y muy poco esfuerzo puede ser ejercido por la aleación cuando trata de tomar su forma de baja temperatura. El cambio de forma al calentar puede ejercer grandes fuerzas, con el efecto en un solo sentido.

Una gran cantidad de tratamientos térmicos y métodos de educación se han creado para ocasionar el efecto de memoria en dos sentidos. En los métodos de educación, la aleación se enfría a $T < M_s$, se deforma, y se calienta a $T > A_s$, volviéndose a deformar, ocasionando que tras varios ciclos se “recuerde” la forma de alta y baja temperatura sin necesidad de deformar. Todos estos procesos dependen de la introducción de concentraciones microestructurales de esfuerzo que ocasionan que las placas de martensita inicien en direcciones particulares al enfriar, resultando en un cambio neto de forma en la dirección deseada.

1.3 APLICACIONES POTENCIALES.

Las aplicaciones que hasta ahora se han encontrado de las aleaciones con memoria de forma, dependen directamente de las propiedades mencionadas anteriormente, y pueden dividirse en cuatro categorías:

- Recuperación libre: incluye aplicaciones en las que el elemento causa movimiento o deformación. Por ejemplo, enfriar un alambre en el régimen martensítico, doblarlo a una nueva forma y calentarlo hasta recuperar la forma original.
- Recuperación restringida: posee aplicaciones en que se restringe el cambio de forma del elemento, generando esfuerzo. El ejemplo ideal es la contracción de un elemento con forma de anillo sobre el punto de unión de dos tubos. En este caso puede haber una recuperación antes de que se genere el contacto, pero la función primaria es generar esfuerzo.

- Los actuadores o aplicaciones de producción de trabajo: son aquellos en los que existe movimiento contra un esfuerzo y se realiza entonces trabajo. El caso ideal se da cuando un alambre o resorte levanta un peso cuando es calentado (y quizá lo deja caer al enfriar). Mas frecuentemente, el elemento trabaja en contra de un resorte pre-deformado. Los actuadores son generalmente de dos tipos: eléctricos y térmicos. Los eléctricos actúan con corriente directa y compiten con servomotores y solenoides. Los térmicos son activados por cambios en la temperatura ambiente y compiten con bimetales termostáticos.
- Las aplicaciones superelásticas o pseudoelásticas son isotérmicas por naturaleza e involucran el almacenamiento de energía potencial. Aunque los elementos de memoria pueden funcionar como super-resortes, el intervalo de temperatura en el que se encuentra el efecto es regularmente estrecho (normalmente solo 80°C).

1.4 EL SISTEMA Ag-Cd.

1.4.1 Historia del estudio de sistema.

La historia del estudio del sistema Ag-Cd la hemos dividido en 3 fases:

- Fase 1: descubrimiento de estructuras cristalinas y determinación del diagrama de fases (1938 A 1957),
- Fase 2: estudio de la transformación martensítica y efecto de memoria de forma (1957 a 1953),
- Fase 3: determinación de las estructuras martensíticas y transformaciones sucesivas (1974 a 1995),

1.4.2 Diagrama de fases.

El estudio del diagrama de fases del sistema Ag-Cd resulta confuso, ya que las primeras publicaciones contienen errores, e.g. el diagrama de fases del manual de ASM contiene las estructuras de las fases cúbica ordenada y hexagonal compacta intercambiadas^{9,10}. Una

descripción correcta del diagrama de fases de Ag-Cd puede hallarse en la compilación de Massalski⁹, ver Fig. 4. Las fases que conforman este sistema son las siguientes⁹:

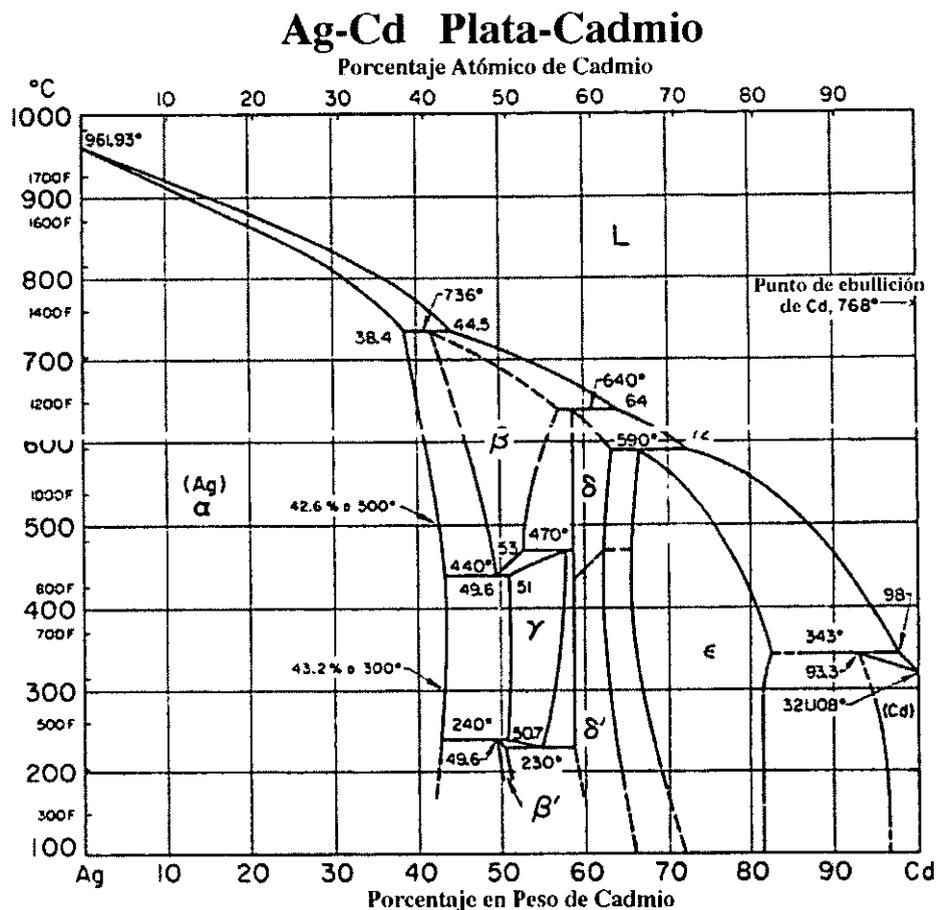


Fig. 4 Diagrama de fases del sistema Ag-Cd.

Notas:

$M\beta'$ será la denominación de la fase martensítica típica, estable a bajas temperaturas (109K)^{11,12},

γ es estable a altas temperaturas (523-733K)¹³,

β' ocurre a baja temperatura, es estable a 503K¹³,

β ocurre a alta temperatura y es estable arriba de 713K¹³,

ϵ ver referencia 10

δ' ver referencia 10

α ver referencia 14.

Tabla 2
Fases presentes en el sistema Ag-Cd^{9,10,11,13,14}

Fase	Estructura	Símbolo Pearson	Grupo Espacial	Núm.	Parámetros de red [Å]	Posiciones Atómicas
Mβ'	AgCd	oC4	Cmcm	63	a=3.116 b=4.890 c=4.779	Cd(0,y,.25) Cd(0,1-y,.75) Ag(.5,.5+y,.25) Ag(.5,.5-y,.75) y=.195±.005
γ	Mg	hP2	P6 ₃ /mmc	194	a=2.9867 b=4.8253 γ=120°	Ag y Cd en (.333,.667,.250)
β'	CICs	cP2	Pm $\bar{3}m$	221	a=3.332	Ag (0,0,0) Cd (.5,.5,.5)
β	W	cI2	Im $\bar{3}m$	229	a=3.382	Ag y Cd en (0,0,0)
ε	Mg	hP2	P6 ₃ /mmc	194	a=3.0863 c=4.8177 γ=120°	Ag y Cd en (.333,.667,.250)
δ'	Cu ₅ Zn ₈	cI52	I $\bar{4}3m$	217	a=10.0350	Ag (.825,.825,.825) Ag (.358,0,0) Cd (.105,.105,.105) Cd (.310,.310,.038)
α	Cu	cF4	Fm $\bar{3}m$	225	a=4.170	Ag y Cd en (0,0,0)

1.4.3 Transformaciones de fase.

Debido a que esta tesis se limita a la transformación martensítica y sus propiedades, se describirán tan solo las transformaciones de fase que ocurren en el sistema Ag-Cd alrededor de 50% at Cd (ver tabla 3).

Tabla 3.
Transformaciones en Ag-Cd alrededor de 50% at. Cd

No.	Transformación	Método de Obtención	Referencias
1	$\beta' \leftrightarrow \gamma$	Transformación a 230°C variando lentamente la temperatura en 51% at Cd	13
2	$\gamma \leftrightarrow \beta$	Transformación a 440°C variando lentamente la temperatura en 51% at Cd	13
3	$\beta \rightarrow \beta'$	Temple rápido desde la región β	11, 15, 12, 16, 17, 18
4	$\gamma \rightarrow \beta'$	Envejecimiento de γ inducida por deformación en la región β	19
5	$\beta \rightarrow \beta' + \alpha$	Temple desde la región β en varias composiciones	11, 12
6	$\beta' \rightarrow \gamma$	Trabajo en frío y deformación severa (limado) a temperatura ambiente en 47.7 a 53% at Cd	11, 12
7	$\beta' \rightarrow \gamma + \alpha$	Trabajo en frío y deformación severa (limado) a temperatura ambiente en 46 % Cd	12
8	$\beta' \rightarrow \alpha$	Trabajo en frío y deformación severa (limado) a temperatura ambiente en 44.3 a 45.5 % at Cd	12
9	$\beta' \rightarrow 3R$	Enfriamiento lento, 46.0 y 46.5 % at Cd	15
10	$\beta' \rightarrow 9R$	Enfriamiento lento, 47.5 % at Cd	15
11	$\beta' \rightarrow 9R + 2H$	Enfriamiento lento, 49 % at Cd	15

12	$\beta' \rightarrow \beta''$	Enfriamiento lento, 46.0 a 49.0 % at Cd	15
13	$\beta' \rightarrow \beta''$	Muy ligero trabajo en frío en bajo contenido de Cd (intervalo 46.0 a 49.0 % at Cd)	15
14	$\beta' \rightarrow 3R$	Ligero trabajo en frío en alto contenido de Cd (intervalo 46.0 a 49.0 % at Cd)	15
15	$\beta' \rightarrow 2H$	Severo trabajo en frío (intervalo 46.0 a 49.0 % at Cd)	15
16	$\beta' \rightarrow 9R$	Trabajo en frío ligero, alto contenido de Cd (intervalo de 46.0 a 49.0 % at Cd)	15
17	$\beta' \rightarrow 9R \rightarrow 2H$	Variación de temperatura y esfuerzo en 45% at Cd	20
18	$\beta' + \alpha \rightarrow N9R \rightarrow \beta' + \alpha$	Envejecimiento en la región β' (160°C) y temple a temperatura ambiente, y envejecimiento a temperatura ambiente	21
19	$EC \rightarrow \beta'' \rightarrow \beta'$	Calentamiento desde estructura compacta (EC), $\beta'' \rightarrow \beta'$ ocurre cerca de -10°C	15
20	$\beta' \rightarrow 2H$	Deformación y enfriamiento en 45% at Cd T < -51°C	18
21	$\beta' \rightarrow 9R$	Deformación y enfriamiento en 45 % at Cd y T < -54°C	18
22	$\beta' \rightarrow 2HM$	Enfriamiento a -83°C	17
23	$\beta' \rightarrow M2H$	Enfriamiento a -196°C	11

Las anteriores transformaciones pueden agruparse de la siguiente forma:

1) Las transformaciones difusivas que ocurren a alta temperatura en un intervalo de 43 a 55% at Cd. Estas transformaciones son descritas en el diagrama de fases y corresponden a $\beta' \leftrightarrow \gamma$ (a 230 °C) y $\gamma \leftrightarrow \beta$ (a 440 °C), ver ref. 13.

2) El ordenamiento total o parcial (cuando ocurre la transformación masiva), al templear la fase cúbica desordenada $\beta \rightarrow \beta'$ y $\beta \rightarrow \beta' + \alpha$ (ver ref. 11, 12, 15, 16, 17, 18). La transformación parcial ocurre cuando la velocidad del templeado es insuficiente o cuando la

fracción de Cd es baja (alrededor de 42% at Cd)¹². Debe resaltarse que no ha sido posible retener la fase β a temperatura ambiente¹¹.

3) Las transformaciones inducidas por esfuerzo (laminación en frío y limado) que ocurren a temperatura ambiente, y en función de la composición: $\beta' \rightarrow \alpha$ (44.3 a 45.5 % at. Cd), $\beta' \rightarrow \gamma + \alpha$ (46% at Cd) y $\beta' \rightarrow \gamma$ (47.7 a 53 % at Cd)^{11,12}. Debe indicarse que estas transformaciones fueron detectadas por el método de difracción de rayos X.

4) Además de las transformaciones anteriores, se encuentran reportadas la $\beta' \rightarrow \beta''$ (trabajo en frío muy ligero, 46 a 49%atCd), $\beta' \rightarrow 3R$ y $\beta' \rightarrow 9R$ (trabajo en frío severo, en bajo y alto contenido de Cd un intervalo de 49 a 49 % at Cd), y $\beta' \rightarrow 2H$ (trabajo en frío muy severo, 46 a 49 % at Cd)¹⁵. Las transformaciones anteriores fueron detectadas por el método de difracción de electrones.

5) La transformación martensítica $\beta' \rightarrow M2H$ detectada por difracción de rayos X¹¹.

6) Las transformaciones martensíticas $\beta' \leftrightarrow \beta'' \leftrightarrow 3R$ (46 a 46.5%at Cd), $\beta' \leftrightarrow \beta'' \leftrightarrow 9R$ (47.5% at Cd) y $\beta' \leftrightarrow \beta'' \leftrightarrow 9R + 2H$ (49 % at Cd). Donde $\beta' \leftrightarrow \beta''$ ocurre aproximadamente a -10°C y el resto de las transformaciones a temperaturas mas bajas¹⁵. Todas estas transformaciones se estudiaron a través de difracción de electrones.

7) Las transformaciones martensíticas inducidas por esfuerzo (con un indentador), pero obtenidas al bajar la temperatura $\beta' \rightarrow 2H$ ($T < -51^\circ\text{C}$) y $\beta' \rightarrow 9R$ ($T < -54^\circ\text{C}$), en Ag - 45 % Cd¹⁸.

8) La transformación martensítica $\beta' \rightarrow 2HM$, obtenida a -83°C en 47 % at Cd¹⁷.

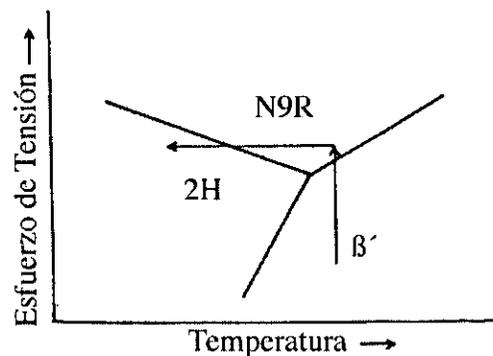


Fig. 5 Transformaciones martensíticas que ocurren al variar la temperatura y el esfuerzo, según Saburi y Wayman.

9) Las transformaciones del tipo $\beta' \rightarrow N9R \rightarrow 2H$, que ocurren al variar la temperatura y el esfuerzo en 45 % at Cd, y pueden ser descritos por la fig. 5²⁰.

10) La transformación bainítica $\beta' + \alpha \rightarrow N9R \rightarrow \beta' + \alpha$ obtenida al envejecer en la región β' (160°C) y templar a temperatura ambiente, lográndose N9R, la cual se transforma a $\beta' + \alpha$ con envejecimiento posterior a temperatura ambiente²¹.

Para entender la Tabla 3 y las descripciones anteriores, deben explicarse las siguientes estructuras (ver Anexo 1):

La 3R, 9R y 2H son las estructuras martensíticas típicas que pueden consultarse en cualquier texto estándar⁶.

La 2HM es una estructura 2H modificada, en la que la capa B en lugar de encontrarse desplazada ($a/3, 0, c/2$), se encuentra desplazada ($a/2.6, 0, c/2$)¹⁷.

La N9R debe entenderse como una 9R en la que los átomos no se encuentran ordenados en las capas compactas, sino desordenados²¹.

1.4.4 Comportamiento mecánico.

Al someter a esfuerzo aleaciones en las que ocurre una transformación martensítica, se sabe que se induce martensita por esfuerzo²² cuando la temperatura es cercana a M_s . En el sistema Ag-Cd ocurre precisamente este fenómeno. Miura *et. al.*²³ notaron que a temperaturas cercanas a M_s , en aleaciones de Ag - 44 a 45 % at Cd, al someter a deformación las probetas, existía cambio de color, "clicks" y relieves en la superficie, todos ellos asociados a la transformación martensítica.

Al someter a tensión las probetas de Ag-Cd, se observan 3 tipos de comportamientos²³, el ferroelástico (cuando $T < M_s$), el superelástico (cuando $T > A_f = -40^\circ\text{C}$) y el plástico (cuando $T \gg A_f = -24^\circ\text{C}$). En el comportamiento ferroelástico (ver Fig. 6), que ocurre a -30°C , se induce martensita en la aleación, causándose una deformación permanente, la cual es parcialmente recuperada (de A a B) al elevar la temperatura a 20°C . el comportamiento superelástico ocurre, como es esperado, arriba de A_f . En él se induce martensita al someter la muestra a esfuerzo, alcanzándose grandes deformaciones del orden de 4%, las cuales son casi totalmente recuperadas (un 94%) al liberar la carga. El comportamiento plástico es

el que convencionalmente se encuentra en los metales, y ocurre como es de esperarse, a $T \gg A_f$.

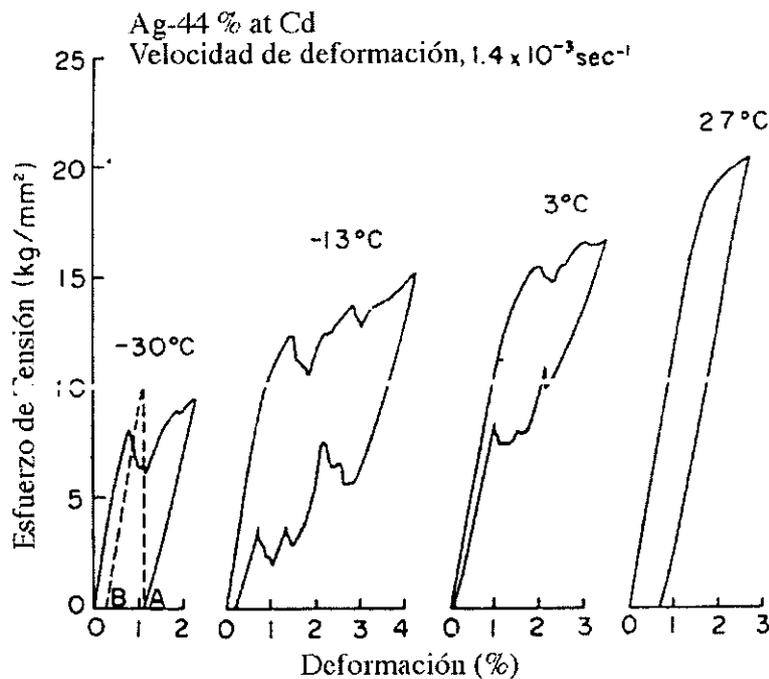


Fig. 6 Curvas de esfuerzo-deformación en Ag-44%atCd al variar la temperatura cerca de M_s en muestras policristalinas.

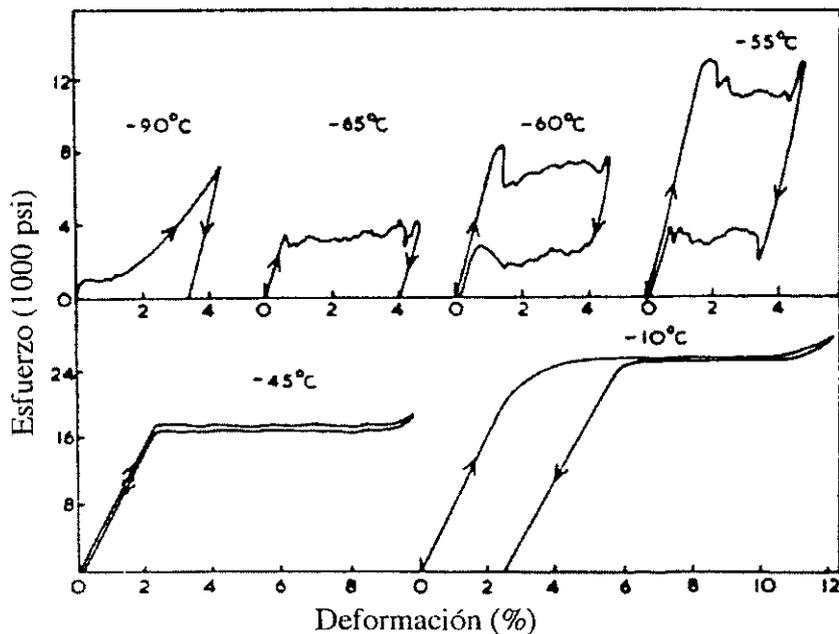


Fig. 7 Curvas de esfuerzo-deformación en Ag-45%atCd al variar la temperatura cerca de M_s , el eje de tensión se encuentra cercano a [001].

El trabajo de Miura *et.al.* tiene el valor de confirmar lo que se espera en aleaciones donde ocurre la transformación martensítica, sin embargo, un trabajo que aporta mucha más información es el de Krishnan y Brown²⁴, quienes estudian el comportamiento mecánico de Ag-45% at Cd como función de la temperatura, la orientación de la muestra, y los cambios microestructurales que ocurren en ella.

En la Fig. 7 se muestran curvas de esfuerzo-deformación-temperatura presentadas por Krishnan y Brown al aplicar el esfuerzo cerca de la dirección [001] de una aleación con Ag-45% at Cd, caracterizada por temperaturas de transición de $M_s = -74^\circ\text{C}$, $M_f = -98^\circ\text{C}$, $A_s = -80^\circ\text{C}$ y $A_f = -67^\circ\text{C}$. el comportamiento se resume de la siguiente forma:

- A $T = -90^\circ\text{C}$ ($M_f < T < M_s$), la muestra es casi completamente martensítica, y al aplicar esfuerzo, se forma un poco de martensita (ver deformación de 0 a 1%), pero principalmente se deforma la martensita existente. La martensita es estable, y la muestra se recupera ligeramente al descargar.
- Cuando $-60 < T < -55^\circ\text{C}$, se forma súbitamente martensita (notar la irregularidad de la curva), recuperándose prácticamente de forma total la muestra al descargar.
- Cuando $-45 < T < -10$, se forma martensita de forma cada vez más gradual, dejándose de producir la recuperación total cuando $T = -10^\circ\text{C}$.
-

En los casos de $T = -60^\circ\text{C}$, -55°C y -45°C , la martensita es inestable ($T > A_f$), por lo que desaparece completamente al descargar. En cambio, la martensita permanece estable cuando $T < A_f$. Además en $T = -65^\circ\text{C}$ ($T < A_f$), ocurre la transformación pero no es reversible, probablemente porque la transformación impide que la martensita se revierta a β' . Con base en los anteriores resultados, Krishnan y Brown obtienen una curva del esfuerzo requerido para formar martensita (y para que la martensita desaparezca) vs temperatura (ver Fig. 8). Las dos pendientes que aparecen en dicha curva las explican como el cambio en el tipo de martensita formada. Debe notarse que al extrapolar el valor del esfuerzo a cero, se obtiene $T = -70^\circ\text{C}$, lo cual se encuentra muy cerca de M_s ($= -74^\circ\text{C}$), tal y como se esperaría.

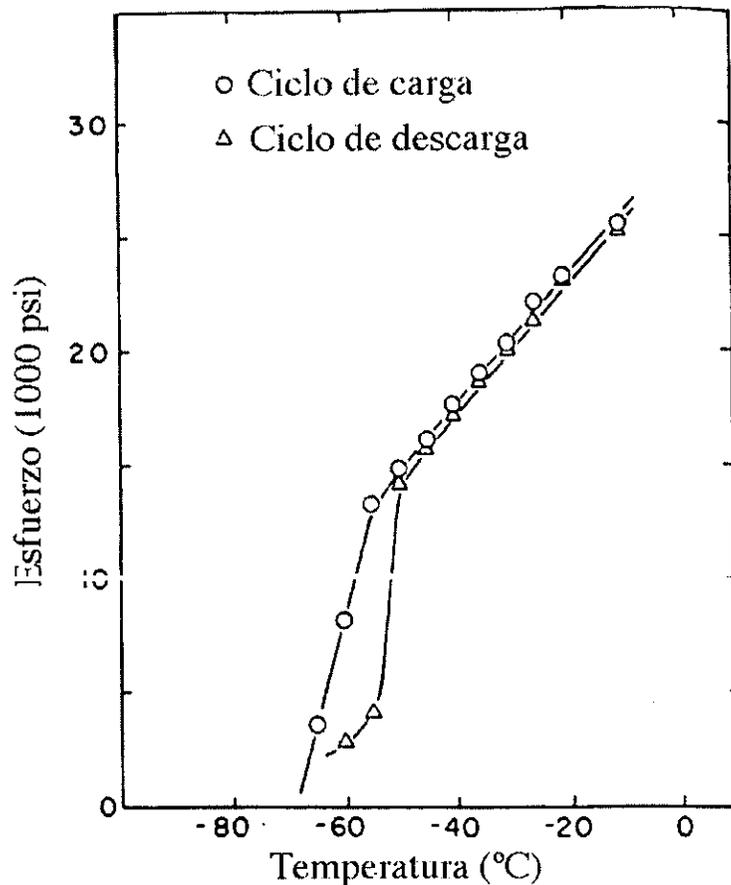


Fig. 8 O Esfuerzo requerido para formar martensita, Δ esfuerzo requerido para que desaparezca la martensita en Ag-45%atCd.

Cuando $T = -10^{\circ}\text{C}$, el esfuerzo necesario para formar martensita excede el esfuerzo de cedencia del material. Entonces el material se deforma plásticamente hasta un punto en el que tiene suficiente trabajo en frío para soportar el esfuerzo requerido para formar martensita a esa temperatura. La martensita que se forma entonces es reversible, ya que se encuentra arriba de A_f . Si se deformara la muestra a esta temperatura de nuevo, la martensita se formará sin ninguna deformación plástica que la preceda.

En la fig. 9 se muestran curvas de esfuerzo-deformación a varias temperaturas, pero con las orientaciones del eje de tensión cerca de [133] y [111]. En general, el comportamiento es muy similar y sigue los mismos principios que los mencionados para la muestra con orientación [001]. Las diferencias mayores son que la recuperación no es tan alta como en

el caso [001], y que nunca se suaviza la curva, formándose siempre martensita de manera súbita.

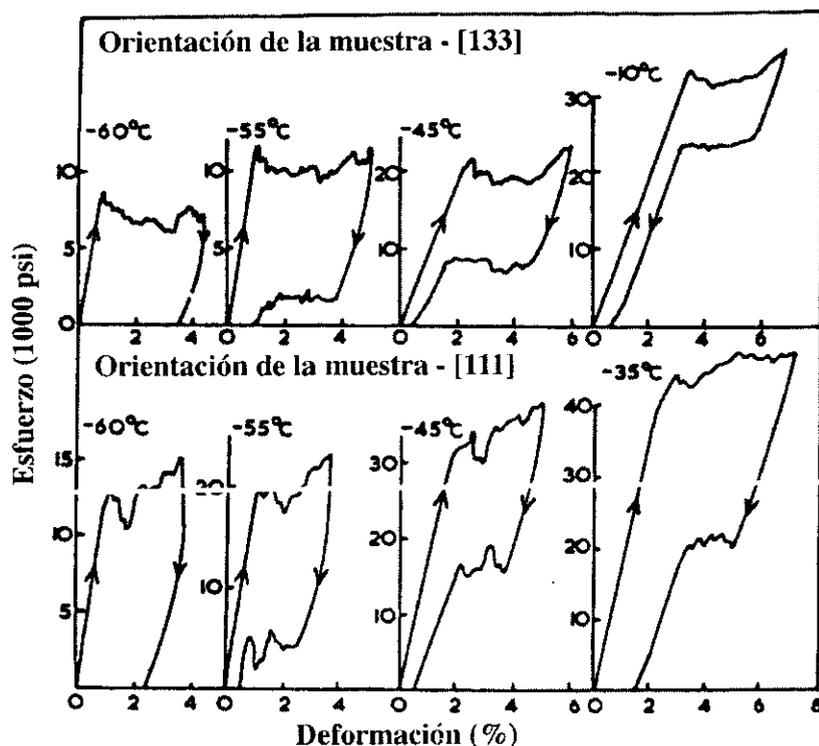


Fig. 9 Curvas de esfuerzo-deformación en Ag-45%atCd al variar la temperatura cerca de M_s , el eje de tensión se encuentra cercano a [133] y [111].

Las muestras policristalinas (ver fig. 10) muestran que el comportamiento sigue las mismas reglas que las mencionadas anteriormente, además la recuperación es siempre menor. En la fig. 11 se muestra a la curva de esfuerzo correspondiente a la desviación de la región lineal como función de la temperatura; dicha curva puede dividirse en 3 regiones, dependiendo de la temperatura relativa a M_s .

- La región b (-74°C a -20°C), el esfuerzo corresponde al requerido para formar martensita por deformación.
- La región a ($T < M_s = -74^\circ\text{C}$), al aplicar esfuerzo, la martensita se reorienta, deforma o forma, dependiendo de qué tan lejos nos encontremos de M_s .
- La región c ($T > -20^\circ\text{C}$, *i.e.* $T \gg M_s$), el esfuerzo de cedencia del material es menor que el esfuerzo requerido para formar martensita.

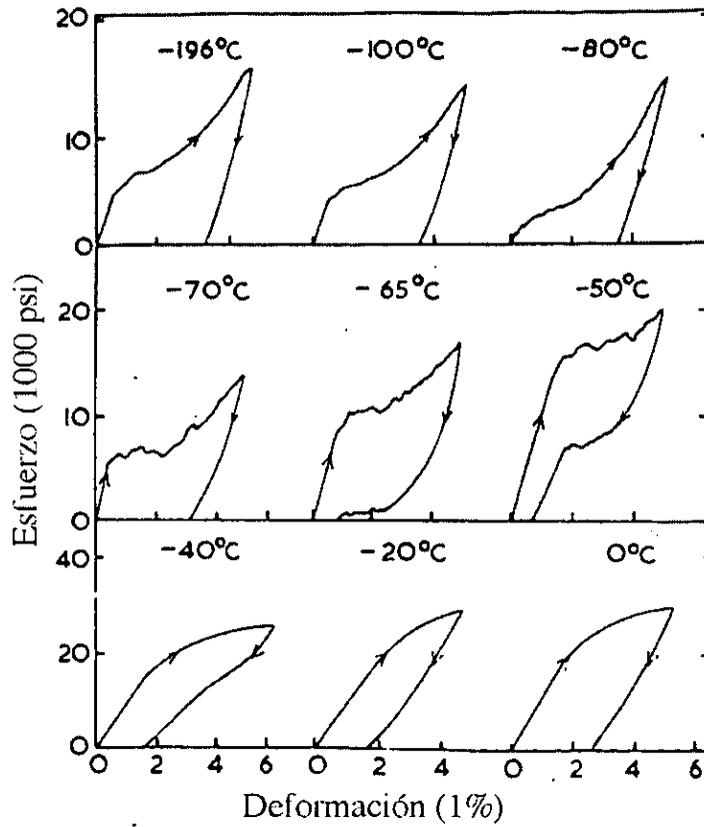


Fig. 10 Curvas de esfuerzo-deformación en Ag-45%atCd al variar la temperatura cerca de M_s , en una muestra policristalina.

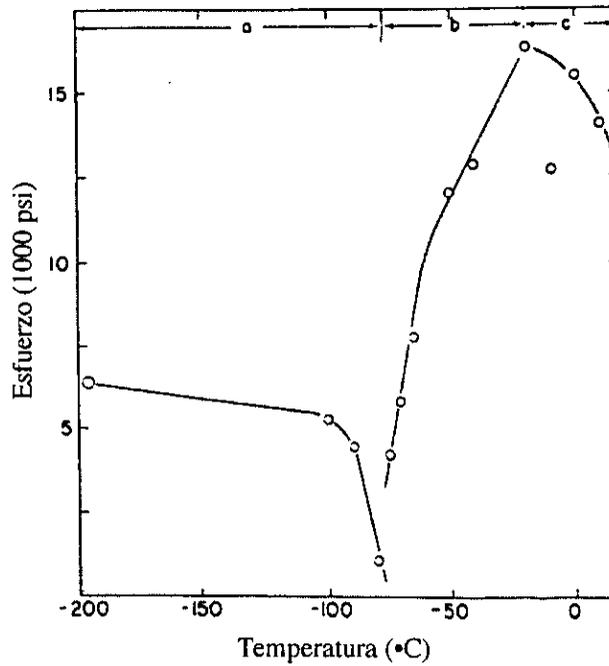


Fig.11 Curva de esfuerzo correspondiente a la desviación de la región lineal como función de la temperatura.

Es posible, sin embargo, que se induzca martensita en el material, en el caso de que el nivel de esfuerzo sea suficientemente alto como para dar lugar a la transformación.

En muestras policristalinas, la recuperación siempre es menor al 100%. Se cree que esto se debe a la deformación plástica que ocurre en las fronteras de grano.

1.5 EFECTO DE MEMORIA DE FORMA Y TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.

La presencia del efecto de memoria de forma en Ag-Cd es bien conocida, de hecho, se sabe que el efecto es tan grande, que puede compararse con NiTi²³. Ver fig 12. Dicho efecto es consecuencia de la transformación martensítica que ocurre en los metales, los parámetros bajo los que se describe dicha transformación son principalmente las temperaturas de transformación M_s , M_f , A_s y A_f , las cuales han sido medidas por varios autores y con diversos métodos:

- Medición de la intensidad de los picos de rayos X ²⁵,
- microscopía óptica ¹²,
- resistividad vs. temperatura ^{23, 16, 26},
- resonancia magnética nuclear ²⁷.

En la fig. 13 se muestra la variación de las temperaturas de transformación martensítica con la composición, las cuales se tomarán como referencia en el resto de esta tesis, a menos de que se indique lo contrario.

Tong y Wayman¹⁶ realizan una clara demostración de la termoelasticidad de la transformación martensítica, a través del uso del microscopio óptico, y un dedo frío en contacto con una muestra. En una serie de fotografías (ver Fig 14), se muestra cómo al

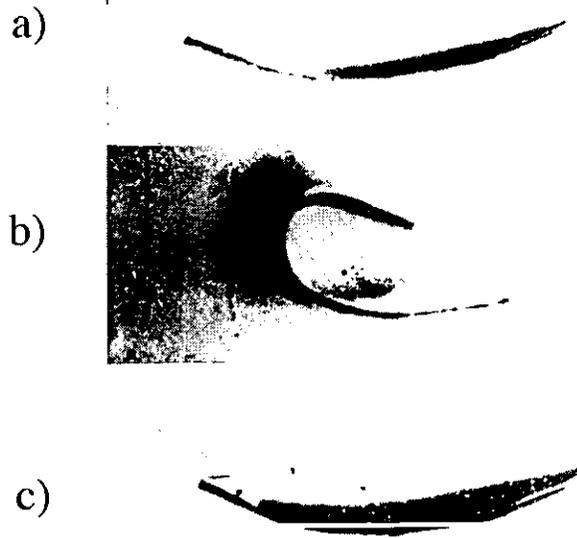


Fig. 12 Efecto de memoria de forma al calentar y enfriar Ag-Cd.

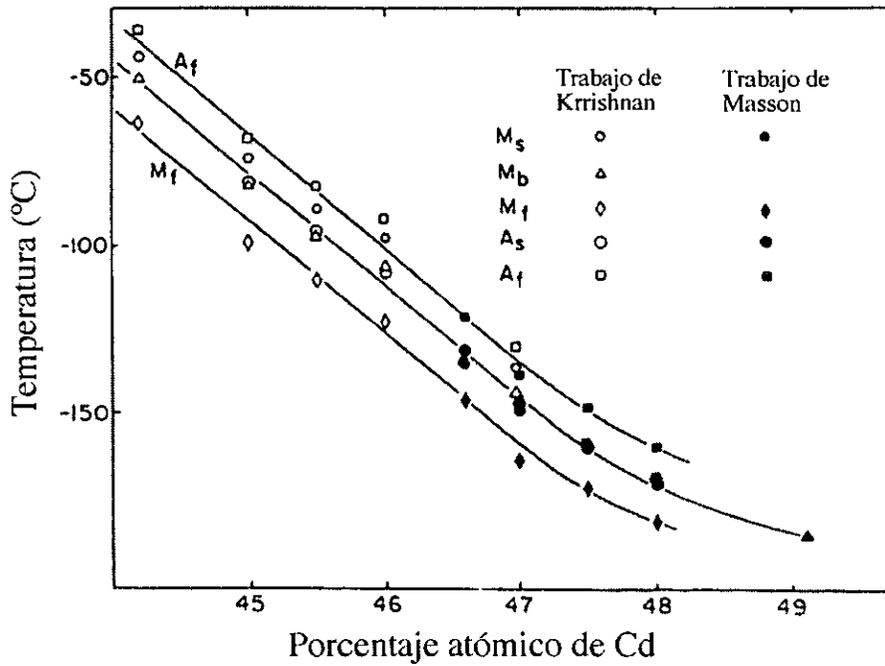


Fig. 13 Variación de las temperaturas de transformación con la composición.

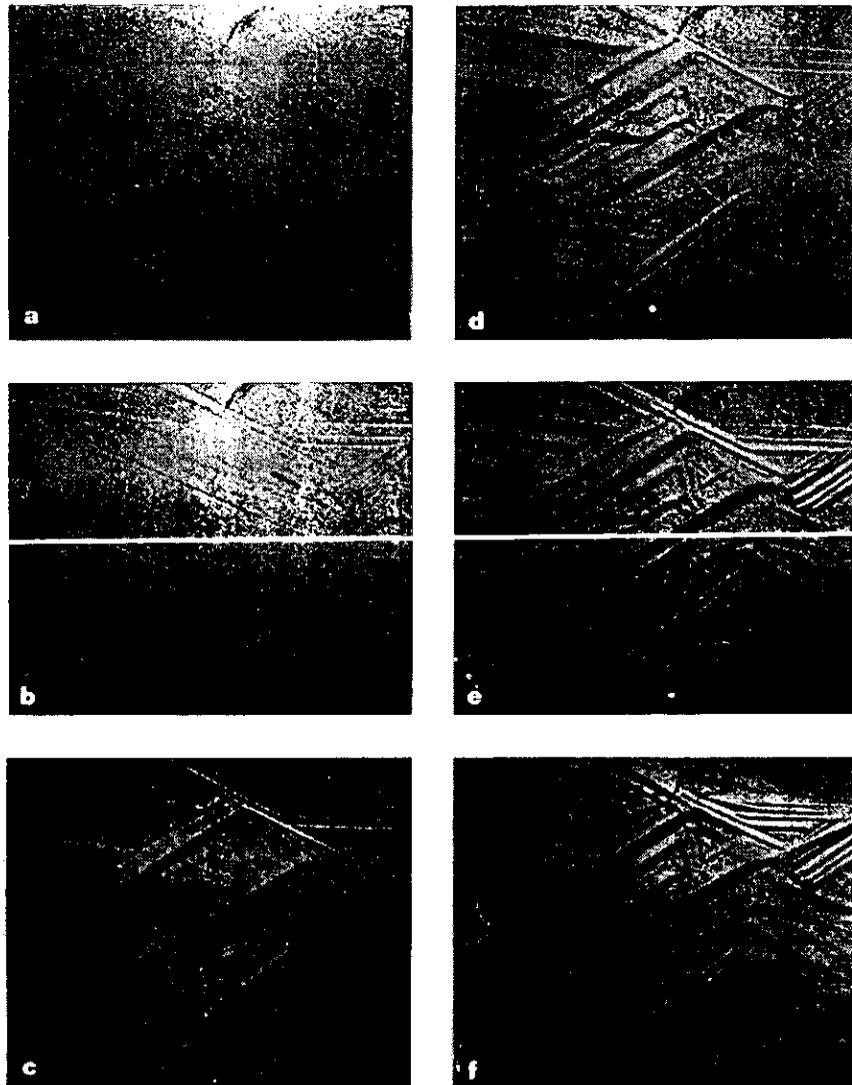


Fig. 14 Comportamiento termoelástico de Ag-45.8%atCd (a)-92°C, (b)-103°C, (c)-106°C, (d) -108°C, (e)-111°C, (f)-118°C (60X).

bajar la temperatura y subirla (pasando por M_s y M_f), se forman relieves en la superficie de la muestra, en forma de platos, los cuales aparecen (en el intervalo de M_s a M_f) y desaparecen (en el intervalo de A_s a A_f) en orden invertido. En otra serie de fotografías (ver fig.15), se muestra la equivalencia entre temperatura y esfuerzo, al doblar una barra pulida de 1*1*10 mm, en la cual los platos aparecen y desaparecen en orden invertido de acuerdo al momento aplicado.

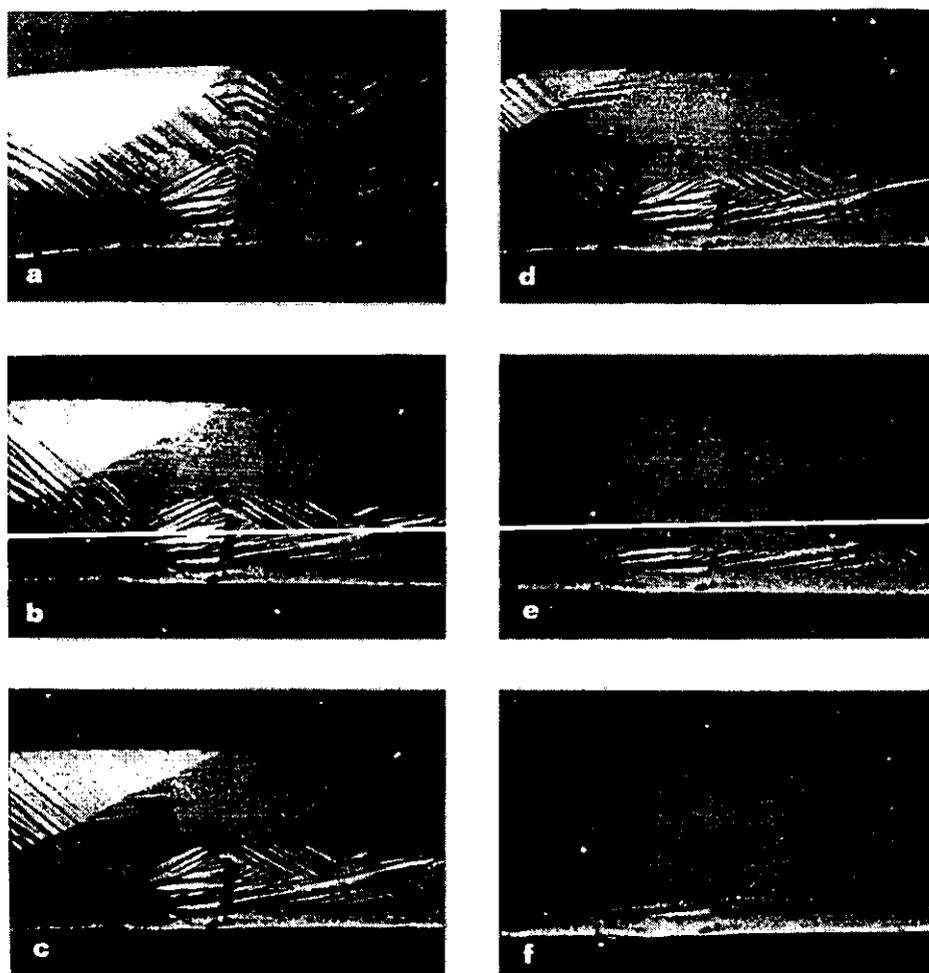


Fig. 15 Proceso de recuperación de memoria de forma para Ag-45.8%atCd (30X).

Prasad y Basnal realizan estudios del efecto bajo ciclos de calentamiento y enfriamiento²⁶, obteniendo cuatro resultados:

1. El intervalo de temperatura de transformación aumenta al aumentar el número de ciclos, e.g. M_s - M_f aumenta de 10 a 16 K tras 102 ciclos.
2. La temperatura M_f disminuye con el número de ciclos, mientras que M_s permanece prácticamente constante.
3. Ambas, A_s y A_f aumentan con el número de ciclos, indicando la estabilización de la martensita con el "ciclado".
4. El área bajo la curva de histéresis tiende a saturarse después de 100 ciclos.

El efecto de memoria de forma, probado visualmente tras 150 ciclos mostró una recuperación parcial de la forma inicial. La muestra fue doblada a forma de U en el estado martensítico, recuperándose tan solo hasta 170°. Otra observación interesante es que solo las transformaciones en aleaciones de 48 y 50% at Cd son termoelásticas.

1.6 MECANISMOS DE TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.

Pueden distinguirse cinco líneas de pensamiento acerca de la forma como ocurre la transformación martensítica en Ag-Cd:

1. Masson (1960) y Krishnan (1973)
2. Nagasawa (1972-1973)
3. Tadaki (1977-1978)
4. Saburi y Wayman (1980)
5. Prasad y Basnal (1986)

Masson y Krishnan pertenecen a la que hemos denominando Fase II y sus resultados son consecuencia directa del estudio de transformaciones estudiadas a través de rayos X (Masson) y de rayos X y MET (Krishnan y Brown). Es muy clara la similitud entre las ideas de ambos grupos, de hecho, Krishnan sigue y apoya las ideas de Masson.

El resto de los autores pertenecen a la denominada fase III, y sus resultados se apoyan principalmente en MET. Nagasawa es el originador de los nuevos resultados, y lo siguen Saburi y Wayman, y Prasad y Basnal. Mientras que Tadaki obtiene resultados diferentes, sin ser clara la razón por la que ocurrió aquello.

Masson y Barret¹¹ encuentran por difracción de rayos x que al enfriar a temperaturas del orden de 100K se obtiene la fase ortorrómbica (en un intervalo de Ag-46.6%atCd a Ag-49.1%atCd), mientras que al deformar severamente por limado a temperatura ambiente, identifican a la fase resultante como γ . Encuentran que no existe un cambio apreciable en el volumen de las celdas β' , γ o $M\beta'$ durante las transformaciones. Consideran que la fase

$M\beta'$ es tan solo una moderada distorsión de la β' : una compresión de la estructura cúbica en un 6% en la dirección [100], acompañada de expansiones de 4.1% y 1.9% en las direcciones $[0\ 1\ \bar{1}]$ y $[0\ 1\ 1]$, así como un deslizamiento de planos $(0\ 1\ 1)$ alternándose en la dirección $[0\ 1\ \bar{1}]$. La magnitud de este deslizamiento es 11.4% en la cara diagonal a la celda unitaria. Para formar la fase γ , dicen, se requiere tan solo continuar un poco los deslizamientos anteriores, se realiza una contracción adicional de 6% en la dirección $[1\ 0\ 0]$, mientras se realizan expansiones de 4.7 y 0.7% mas en las direcciones $[0\ 1\ \bar{1}]$ y $[0\ 1\ 1]$, respectivamente, mientras que los planos cúbicos alternados $(0\ 1\ 1)$ se desplazan por deslizamientos de 6.5% mas en la dirección $[0\ 1\ \bar{1}]$ (ver fig. 16).

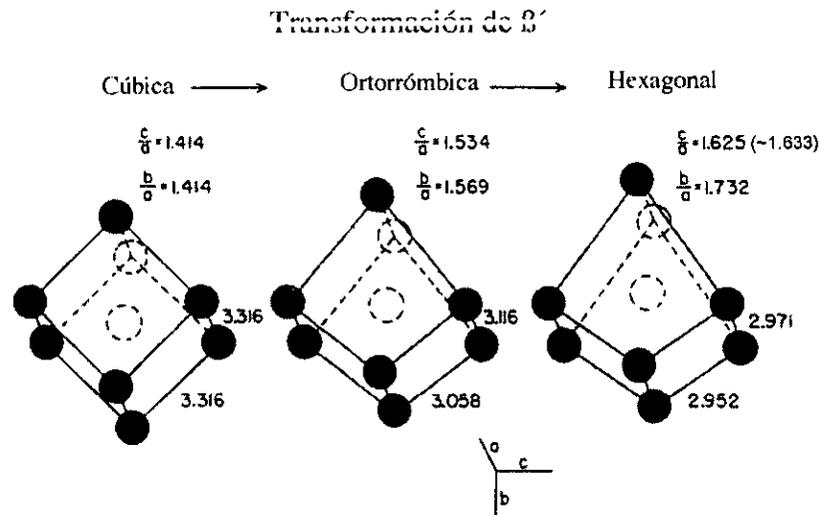


Fig. 16 Desplazamientos interatómicos que ocurren durante la transformación martensítica.

Masson apoya sus ideas de la transformación en términos de la teoría termodinámica, estructura electrónica, y por analogías con otros sistemas, como $AgZn$, Ca_3Ga y Ag_3Al ²⁵. En las muestras deformadas severamente, Masson observa que al enfriar hasta 4K no se vence la energía de activación para que la estructura hc (γ) se transforme de nuevo en $M\beta'$.

Krishnan y Brown ^{24,12} siguen el mecanismo de transformación propuesto por Masson y Barret, pero lo generalizan, ya que varían la composición en un intervalo de 44.3 a 50.9% at Cd. Se dan cuenta de que al enfriar, la estructura martensítica siempre resulta ser la $M\beta'$, pero al deformar, ocurren 3 tipos diferentes de transformaciones: $\beta' \rightarrow \gamma$ (cuando el % at Cd

= 47.7 a 50.9), $\beta' \rightarrow \gamma + \alpha$ (cuando % at Cd = 45.5 a 46.0) y $\beta' \rightarrow \alpha$ (cuando % at Cd = 44.3 a 45.0). El mecanismo de transformación lo generalizan como cúbico \rightarrow ortorrómbico \rightarrow hexagonal compacto, en analogía a Masson.

A. Nagasawa, realiza una descripción detallada de las transformaciones martensíticas obtenidas térmicamente y por esfuerzo, como función de la composición, en un intervalo de 46.0 a 49.0%atCd¹⁵. Utiliza como herramienta la MET, llegando a las siguientes conclusiones:

- Al enfriar la fase β' desde temperatura ambiente, ocurre la transformación martensítica en dos pasos, en el primero, de la estructura tipo B2 a una tetragonal, en el segundo, de la tetragonal a una compacta. La primera transformación no depende de la composición, la segunda sí. La estructura tetragonal tiene parámetros $a=4.8\text{\AA}$ y $c=3.2\text{\AA}$ (ver fig. 17), la cual se forma por cortes periódicos de $\frac{1}{2} [\bar{1} 1 1]$ en cada dos planos (110) en β' , y aparece a -10°C en Ag-49%at Cd. Las estructuras compactas que observó fueron de 3 tipos: 3R con maclas en 46.0 y 46.5% at Cd, 9R con muchas fallas de apilamiento en 47.5 % at Cd, y 9R + 2H en 49% at Cd. Las constantes de red que estimó para las estructuras compactas fueron $a=5.3\text{\AA}$, $b=3.0\text{\AA}$ y $c_0 = 2.4\text{\AA}$, donde c_0 es la distancia interplanar en un sistema ortorrómbico.
- El mecanismo por el que ocurre la transición de la fase tetragonal (β'') a la compacta, es mediante la deformación de planos $(110)_{\beta''}$ en planos compactos, mediante el movimiento de parciales $[012]$, pertenecientes a una dislocación con vector de Burgers $b = a_0/2 [\bar{1} 1 2]$, que se descompone en las parciales $a_0/2 [\bar{1} 1 2] \rightarrow a_0/8 [0 1 2] + a_0/4 [\bar{2} 1 2] + a_0/8 [0 1 2]$ (ver trabajos de Cohen *et. al.*²⁸ y Crussard²⁹).
- Al realizar trabajo en frío ligero en la aleación, se obtiene martensita con estructura β'' . al incrementar el trabajo en frío, se forma martensita con la estructura compacta. La 3R la halló en aleaciones de bajo contenido de Cd, la 9R aparece de forma dominante al incrementar el contenido de Cd. La martensita 2H con marcadas fallas de apilamiento se forma en todas las aleaciones cuando son severamente deformadas.

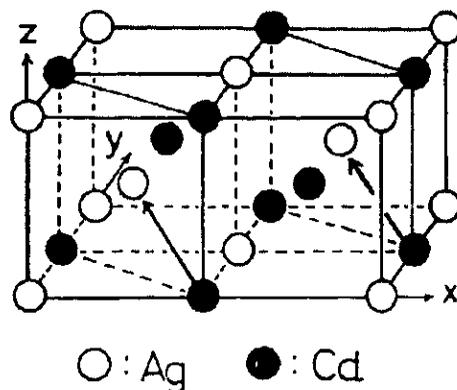


Fig. 17 Estructura tetragonal obtenida antes de la estructura martensítica compacta, según Nagasawa.

Al contrario de los resultados anteriores, Tadaki ¹⁷, obtiene en Ag-47% at Cd que la estructura martensítica producida al enfriar, es una 2H modificada en la que el segundo plano, en lugar de encontrarse desplazado $(a/3,0,c/2)$, tiene un desplazamiento de $(a/2.60,0,c/2)$. Tadaki no observó la estructura 9R que Nagasawa, bajo condiciones similares, había observado, sin poder dar una explicación a ello. De hecho, la estructura 2H modificada es casi idéntica a $M\beta'$, y se demuestra que es mas compacta y estable a bajas temperaturas que la 2H convencional.

Tadaki también realiza estudios de transformación martensítica inducida por esfuerzo¹⁸. Observa que existen dos morfologías diferentes y estructuras cristalinas en Ag-45 % at Cd. Martensita 9R modificada (β_1') y 2H (γ_1'). La fase β_1' tiene forma de lentejas, y aparece al someter la muestra a un esfuerzo grande. La fase 2H tiene forma de espadas, y aparece bajo esfuerzos pequeños. Asocia los dos tipos de martensita β_1' y γ_1' con las pendientes pequeña y grande que aparecen en la curva de Krishnan de esfuerzo requerido para formar martensita vs. temperatura (ver fig. 8).

Wayman continúa con el análisis de Tadaki, pero de una forma mas precisa²⁰. Somete a tensión una muestra de Ag-45 % at Cd (al igual que Tadaki ¹⁸), pero cerca de A_f (Wayman mide para esta aleación $M_s=-60^\circ\text{C}$, $M_f=-85^\circ\text{C}$, $A_s=-70^\circ\text{C}$ y $A_f=-50^\circ\text{C}$). Al igual que Krishnan y Nagasawa, Wayman observa que existen dos tipos de martensita inducida por esfuerzo, y asume (apoyándose en la morfología) que son los observados por Tadaki *et.al.*¹⁸ Realiza 4 experimentos:

- A -20°C somete la muestra a tensión y observa que se forma martensita en forma de lentejas, y asume que es 9R modificada,
- A -50°C somete la muestra a tensión, y observa una morfología diferente, y supone que se trata de la martensita 2H modificada de Tadaki.
- Al someter a tensión a -35°C , observa una combinación de las dos morfologías anteriores, por lo que supone que se trata de 2H modificada + β_1' ,
- A -20°C , bajo la muestra a tensión (con β_1'), enfría y obtiene un monocristal de β_1' . Enfría mas, y cambia la morfología y la traza , obteniendo γ_1' .

Con base en los resultados anteriores, Wayman propone el diagrama esfuerzo-deformación de la Fig. 5.

Prasad y Basnal²⁶, observan las transformaciones difusivas que ocurren; analizan la transformación martensítica, el efecto del ciclado térmico, y la transformación pre-martensítica como consecuencia de mediciones de resistividad y termopotencia.

Miden M_s , M_f , A_s y A_f a través de cambios de resistividad de la muestra, y luego someten a ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento de la misma, dándose cuenta de lo siguiente:

1. El intervalo de la temperatura de transformación aumenta al aumentar el número de ciclos, e.g. M_s aumenta de 10 a 16K tras 102 ciclos.
2. La temperatura M_f disminuye con el número de ciclos, mientras que M_s permanece aproximadamente constante.
3. Tanto A_s como A_f aumentan con el número de ciclos, indicando la estabilización de la fase martensítica con el ciclado.
4. El área bajo la curva de histéresis se satura tras 100 ciclos.

El efecto de memoria de forma evaluado visualmente tras 150 ciclos mostró tan solo una recuperación parcial de la forma inicial. La muestra fue doblada hasta tomar forma de U en el estado martensítico, y la forma final tenía un ángulo de 170° . Mediante mediciones combinadas de resistividad y termopotencia, se observa que existe una transformación

previa a la martensítica, consideran esta como la transformación pre-martensítica β'' referida por Nagasawa.

Debe advertirse que no existe reportado un diagrama tiempo-temperatura-transformación en el sistema Ag-Cd. Debido a lo anterior, no es posible interpretar los resultados hasta ahora obtenidos desde esa óptica.

CAPITULO 2. ESTUDIO DEL SISTEMA Ag-Cd

2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Las muestras fueron preparadas de Ag (99.9%) y Cd (99.99%), y fundidas en cápsulas de cuarzo al vacío. La pérdida en peso fue despreciable. Los lingotes fueron obtenidos al fundir a 960°C por 24 horas, con agitación vigorosa, y luego homogeneizados a 650°C por 24 horas. Posteriormente, las cápsulas se enfriaron lentamente hasta temperatura ambiente. El lingote fue laminado hasta un espesor de aproximadamente 1mm, bajo pasos sucesivos de menos de 0.25 mm a 200°C. Las muestras fueron luego sometidas a tratamientos térmicos, observadas en el microscopio óptico y obtenidos patrones de difracción de rayos X.

Se prepararon 3 muestras: A (45% at Cd), B (46.5 % at Cd) y C (48 % at Cd). Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno de atmósfera libre, en el que se observó una variación de temperatura menor a $\pm 15^\circ\text{C}$.

Todas las muestras observadas al microscopio óptico fueron pulidas y luego atacadas químicamente en soluciones frescas (dentro de los siguientes 15 segundos tras formarse la solución) de 33% vol. de hidróxido de amonio + 67% vol. de peróxido de hidrógeno³⁰.

Los patrones de difracción de RX fueron obtenidos en un difractómetro Siemens 5000 con radiación $\text{CuK}\alpha$ en intervalos de $\theta=36,7$ a 110° , donde se observan la mayor parte de los picos.

Para realizar las pruebas de tensión se obtuvieron láminas de un espesor de 0.44mm con la geometría mostrada en la Fig. 18. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente en una máquina Instron 1125 con una velocidad del cabezal de $1.4 \cdot 10^{-4}$ /seg, hasta alcanzar una deformación ϵ de 5%. Las muestras sometidas a tensión tenían una composición de Ag-45%atCd.

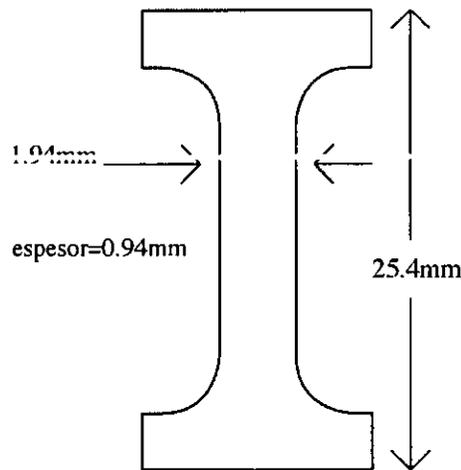


Fig. 18 Probeta de tensión para estudiar transformaciones inducidas por esfuerzo.

Se realizaron algunas observaciones con el microscopio electrónico de barrido (MEB), los análisis de composición fueron efectuados con el sistema de microanálisis por dispersión de energía de electrones asociado al MEB.

El temple super-rápido (ver fig. 19) o *spin melting* fue realizado en una cámara con Ar a 5psi, la velocidad de la rueda era de 2500 rpm, el claro entre el tubo de cuarzo y la rueda era de 0.95 a 1 mm, la presión de inyección era de 60 psi. El ángulo de incidencia α era de 10° . Las muestras obtenidas por spin-melting fueron sometidas a difracción de rayos X y observadas en el MET.

Para efecto de estudiar los patrones de difracción de rayos X se utilizó el programa CaRine.

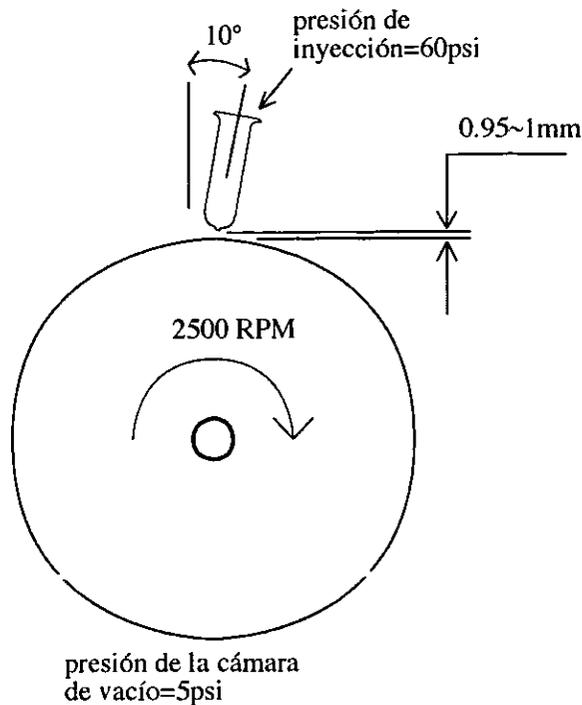


Fig. 19 Dispositivo de temple super-rápido.

2.2 TRANSFORMACIONES DE FASE INDUCIDAS TÉRMICAMENTE.

Fueron estudiadas las transformaciones difusivas que ocurren en Ag-Cd, con la finalidad de comprender el comportamiento general del material. Para efecto de comparar los patrones obtenidos con los que deberían resultar, se utilizaron las siguientes fichas JCPDS³¹: 14-4 (fase δ'), 28-199 (fase ϵ), 12-471 (fase $M\beta'$), 28-199 (fase δ), 28-197 (fase β'), 4-783 y 41-1402 (Ag) y 5-674 (Cd). Los patrones adicionales de interés fueron creados a través de CaRine:

- El patrón de β fue creado con base en los parámetros de red indicados en la tabla 2, y suponiendo que en la posición (0,0,0) se encontraba un átomo de Cd o de Ag, indistintamente.

- El patrón de α fue creado tomando los parámetros de red de la tabla 2, pero suponiendo que la posición (0,0,0) es ocupada indistintamente por átomos de Ag y Cd.

Se estudiaron las variaciones (corrimientos) en los patrones de difracción como función de la temperatura y con base en los cambios en los parámetros de red ¹³. Estos resultados se compararon con los valores indicados en las fichas JCPDS.

Se realizaron básicamente los siguientes tratamientos térmicos y termomecánicos:

- Enfriamiento lento desde la región β .
- Temple a temperatura ambiente desde la región β .
- Temple en nitrógeno líquido (-196°C) desde la región β .
- Transformación $\gamma \rightarrow \beta'$ y envejecimiento.
- Temples sucesivos en nitrógeno y envejecimiento.

2.2.1 Enfriamiento lento desde la región β .

El tratamiento se realizó en dos formas: al permitir el enfriamiento dentro del horno de las cápsulas de cuarzo, después de fundir la aleación y homogeneizarla durante 24 horas a 650-700°C (en la región β); otro tipo de enfriamiento lento fue en muestras laminadas de aproximadamente 1mm de espesor, las cuales fueron introducidas al horno, manteniendo una temperatura de 650°C por una hora, luego enfriando dentro del horno hasta alcanzar 250°C y mantener la temperatura por 1 hora, luego se enfrió a 200°C, manteniendo esta temperatura por una hora, y luego se dejaron las láminas dentro del horno hasta alcanzar la temperatura ambiente. El objetivo del segundo tratamiento era favorecer las transformaciones difusivas $\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta' + \alpha$, para así obtener micrografías y patrones de difracción de rayos X de referencia con fases en el estado de equilibrio.

En las muestras enfriadas lentamente en la cápsula, se observó que la microestructura es equivalente al variar la composición de 45 a 48 % at Cd (fig. 20). Los patrones de difracción de RX indican que se encuentran presentes las fases $\beta' + \alpha$ en todos los casos, tal y como se esperaba.

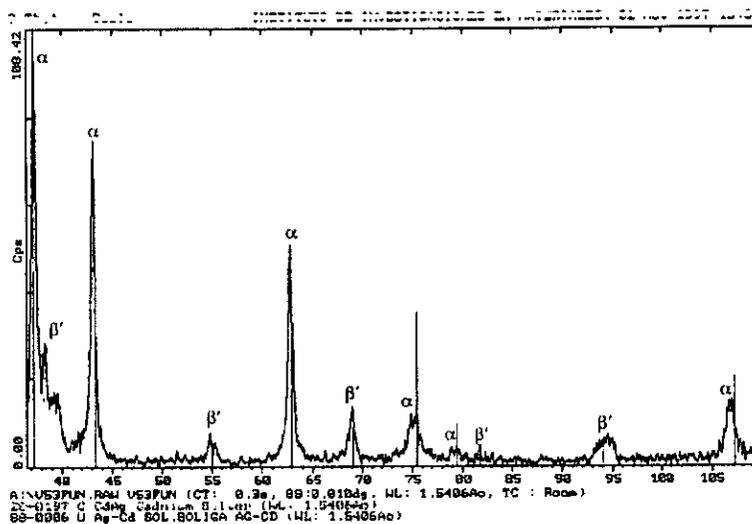
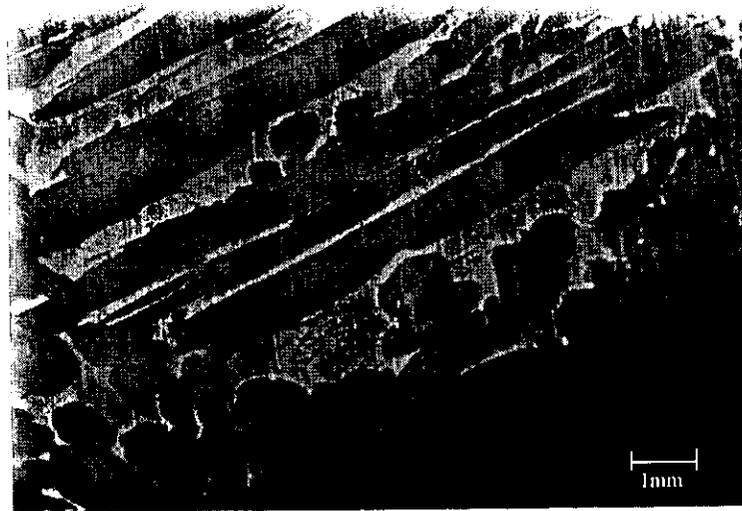


Fig. 20 Microestructura típica β' + α obtenida tras enfriamiento lento de lingote de Ag-46.5 %atCd en cápsula de cuarzo (12.5X) y su patrón de difracción correspondiente.

En las muestras enfriadas en el horno, la morfología resulta muy similar a las anteriores (fig. 21), y la correspondencia de los picos con el patrón de β y α es muy precisa, lo cual corrobora la validez del patrón de difracción de α creado en CaRine.

2.2.2 Temple a temperatura ambiente desde la región β .

Se observaron 3 tipos diferentes de transformaciones ($\beta \rightarrow \gamma + \alpha$, $\beta \rightarrow \beta' + \gamma$ y $\beta \rightarrow \beta' + \alpha$). Las transformaciones se obtuvieron al variar los parámetros de concentración de Cd, la rapidez

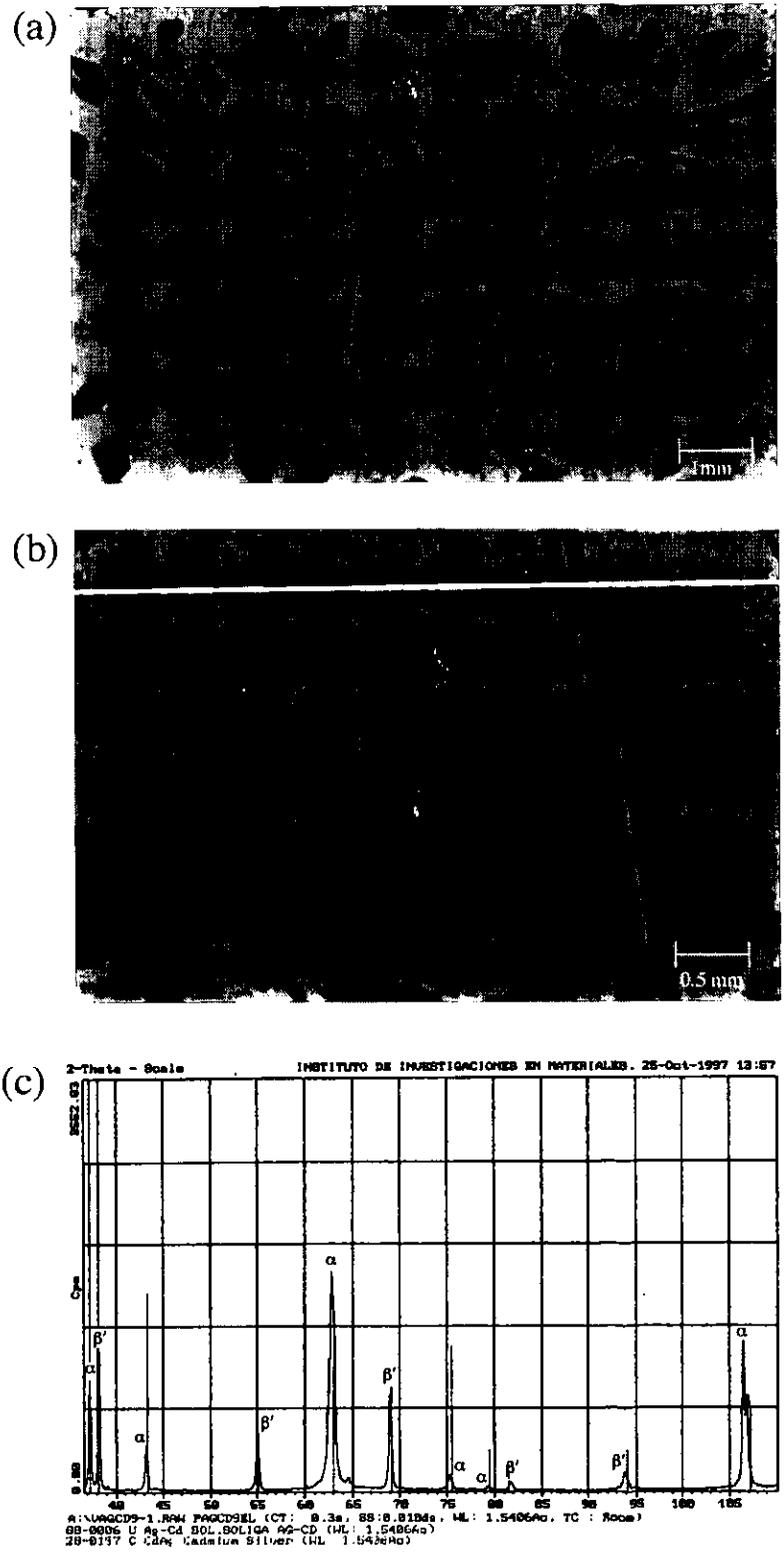


Fig. 21 Microestructura típica β' + α obtenida tras enfriamiento lento de lámina de Ag-45%atCd en cápsula de cuarzo (a)12.5X, (b)25X, (c) patrón de difracción.

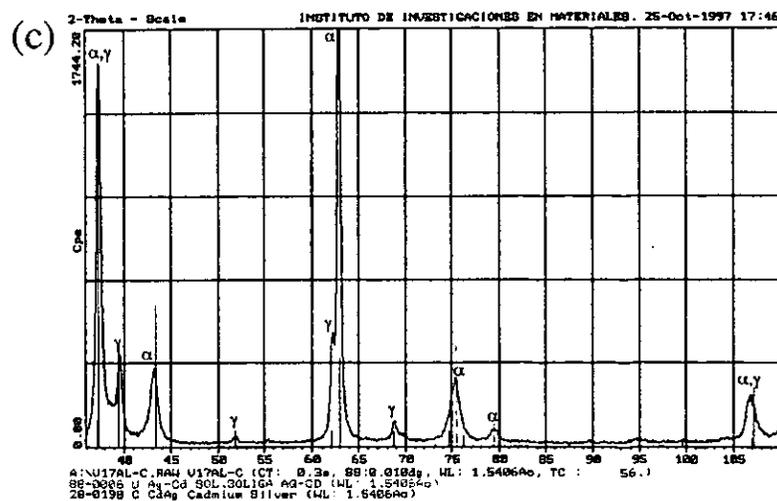
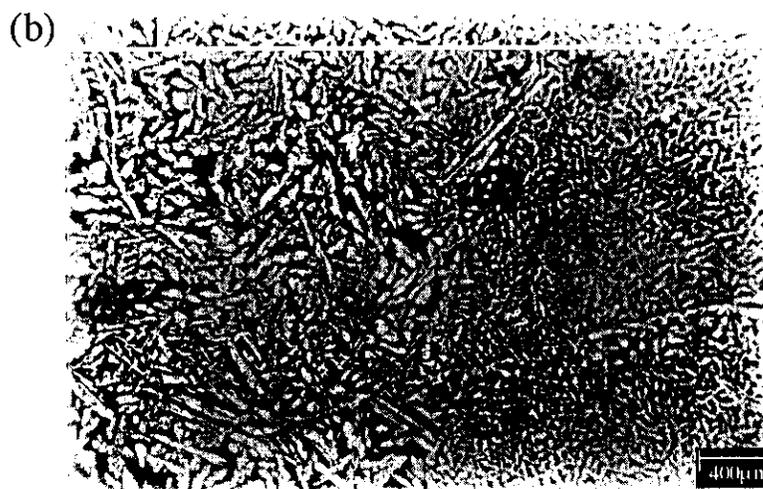
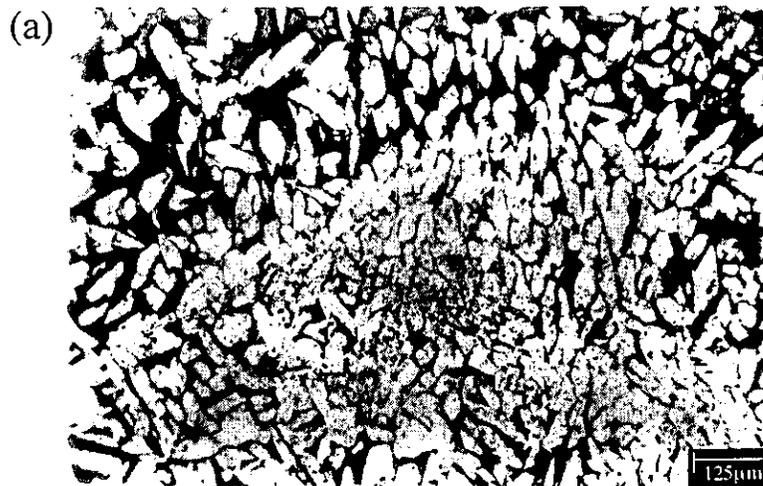


Fig. 22 Microestructura de $\gamma + \alpha$ obtenida al templar en agua (a) 80X, (b) 25X, (c) patrón de difracción.

de enfriamiento y la temperatura del recipiente en el que se realizó el templeado.

La transformación $\beta \rightarrow \gamma + \alpha$ se observó en muestras donde la rapidez de enfriamiento baja. Se elevó la temperatura de muestras, de un peso de aproximadamente 0.5 g, de 45.0 y 48 % Cd a 600°C para templarlas en agua a temperatura ambiente. Las muestras eran tomadas con pinzas dentro del horno, dejándolas caer libremente en un recipiente con agua. La morfología de la microestructura era siempre la misma (ver fig. 22). Los patrones de difracción de rayos X reflejan una fuerte orientación de la muestra.

La transformación $\beta \rightarrow \beta' + \gamma$ se obtuvo en muestras de mayor peso (5 g), al ser templadas en agua a temperatura ambiente.

La transformación $\beta \rightarrow \beta' + \alpha$ se logró al incrementar la velocidad de enfriamiento (en muestras de aproximadamente 0.5 g), acelerando el temple con un peso de 500 g al mantener la muestra aislada en un ladrillo refractario rodeándola de polvo refractario (ver Fig. 23). La microestructura observada era muy similar a la reportada por Prasad²⁶ (ver fig. 24 y 34). Sin embargo, los granos, con forma de poliedros eran de un tamaño bastante grande (del orden de 5mm). Los patrones de difracción de rayos X reflejaban la fuerte orientación.

Al mantener constante la composición de 45.0% at Cd y disminuir la temperatura del recipiente a temperatura ambiente (25°C), los patrones de difracción de rayos X reflejaban que había una tendencia a formar $\beta' + \gamma + \alpha$ en lugar de tan solo $\gamma + \alpha$ bajo velocidades moderadas de enfriamiento.

2.2.3 Temple en nitrógeno líquido (-196°C) desde la región β .

Al templear desde β hasta -196°C, se observaron dos tipos de transformaciones: $\beta \rightarrow \beta' + \gamma + \alpha$ (ver fig. 25(a)) y $\beta \rightarrow \gamma + \alpha$, en ambos tipos de transformaciones se observó que, en un intervalo de 45 a 48 % at Cd, la cantidad de α aumenta de forma inversamente proporcional al % at de Cd, por lo que en el caso de 48 % at Cd, las transformaciones obtenidas eran $\beta \rightarrow \beta' + \gamma$ y $\beta \rightarrow \gamma$ (eliminándose la presencia de α).

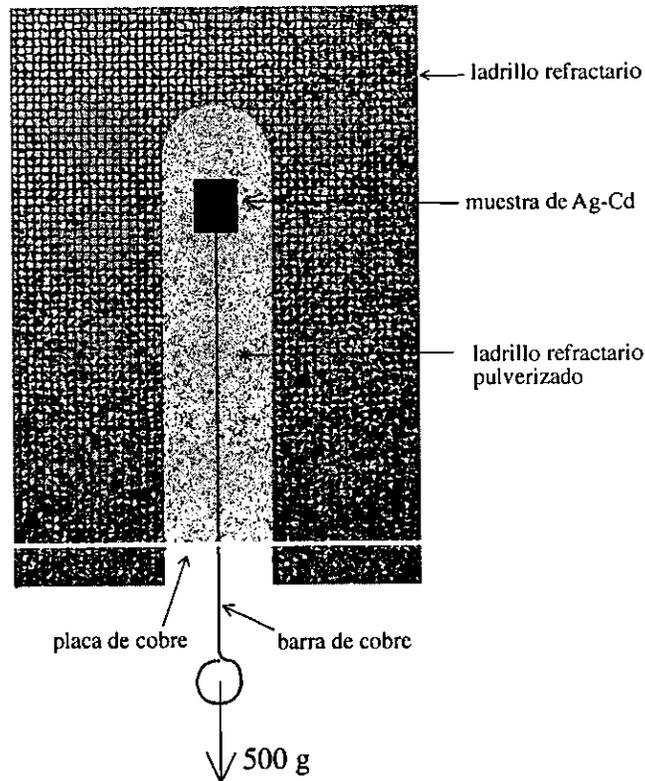


Fig. 23 Dispositivo para realizar temple rápido en agua.

La presencia de cada tipo de transformación se vio asociada a la velocidad de enfriamiento. La transformación $\beta \rightarrow \beta' + \gamma + \alpha$ ocurrió al dejar caer libremente una muestra de 0.5 g en un baño de N_2 líquido. La transformación $\beta \rightarrow \gamma + \alpha$ fue obtenida, repetitivamente, al templar haciendo uso del dispositivo mostrado en la fig. 23.

La morfología de la microestructura de $\gamma + \alpha$ tiene forma de tejido, y se muestra en la fig. 26, las cuales fueron obtenidas de muestras con composición de 45.0, mientras que a 46.5 % at Cd, la microestructura cambia ligeramente (ver fig. 27). En muestras de 48 % at Cd, la morfología resultaba diferente, encontrándose granos como los mostrados en la fig. 28. En el último caso, los patrones de difracción de rayos X reflejaban tan solo la presencia de la fase γ , mientras que en los primeros dos (45 y 46.5%atCd), se observó la fase $\gamma + \alpha$.

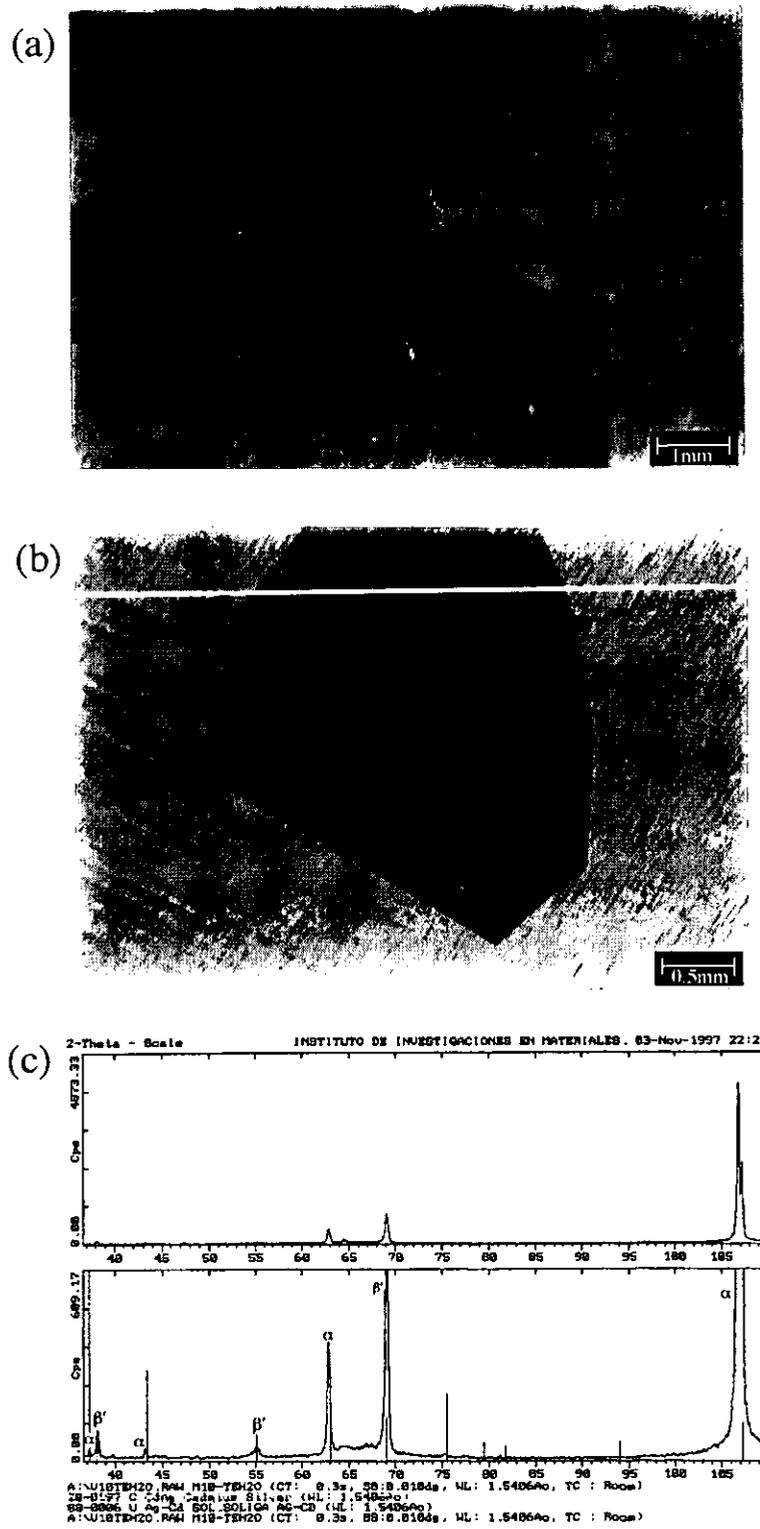


Fig. 24 Microestructura obtenida al templar rápidamente en agua (a) Ag-45%atCd, (b) Ag-46.5%atCd, (c) patrón de difracción.

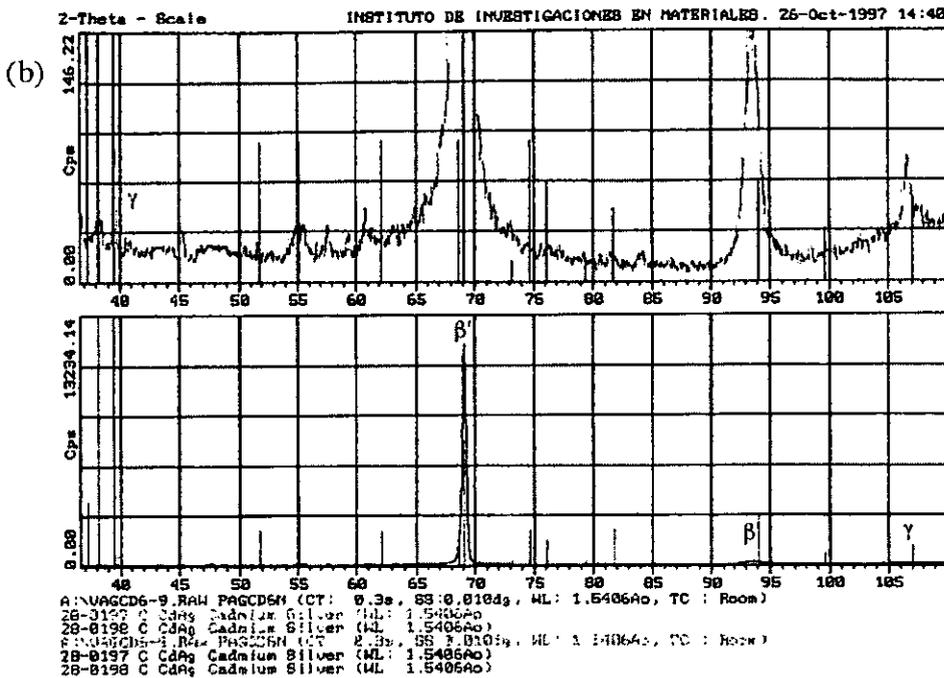
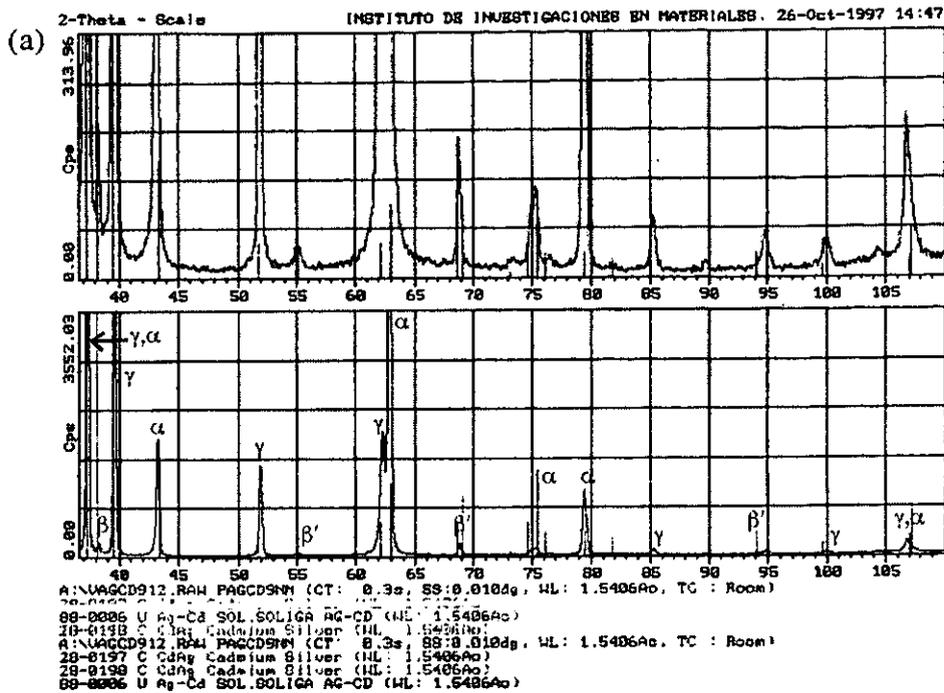


Fig. 25 Patrones de difracción obtenidos al templar en Nitrógeno líquido:

(a) β' + γ + α

(b) β' + γ

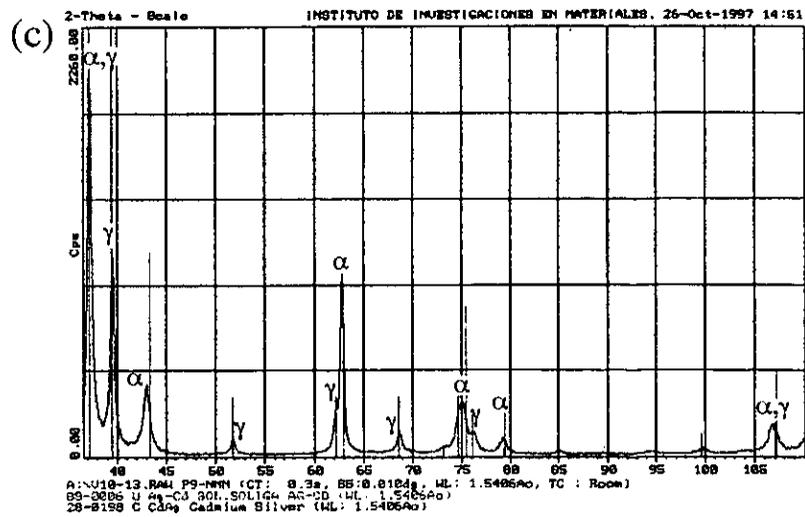


Fig. 26 Microestructura obtenida el templar en Nitrógeno desde la región β en Ag-45%atCd (a)50X, (b)100X, (c) patrón de difracción..

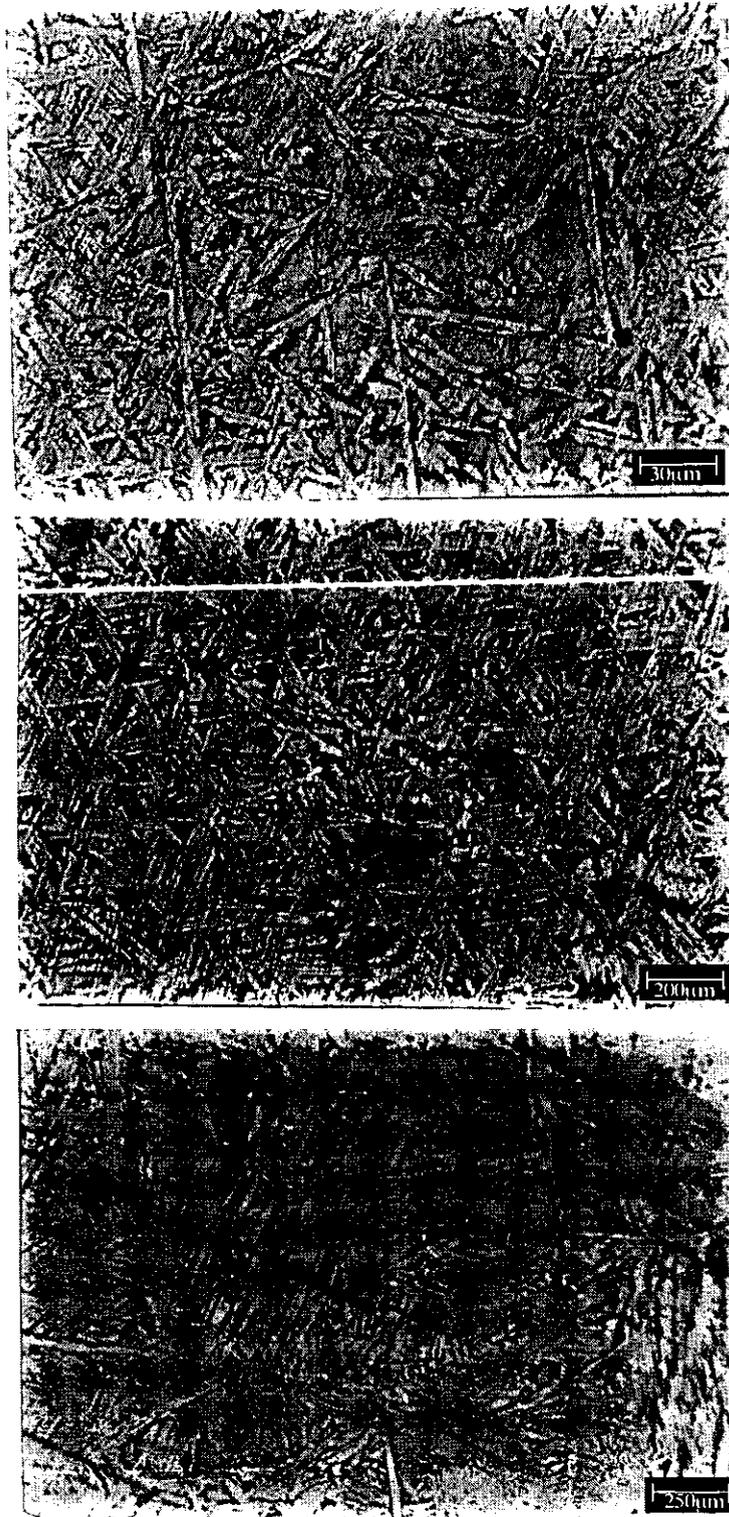


Fig. 27 Microestructura obtenida el templear en Nitrógeno desde la región β en Ag-46.5%atCd.

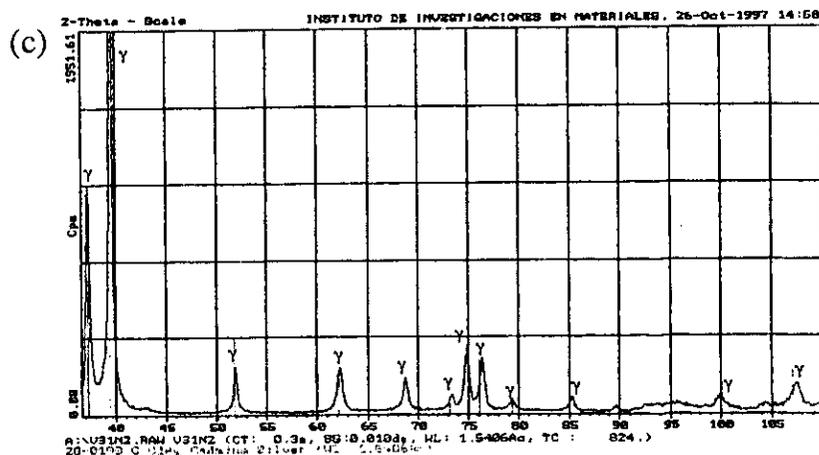
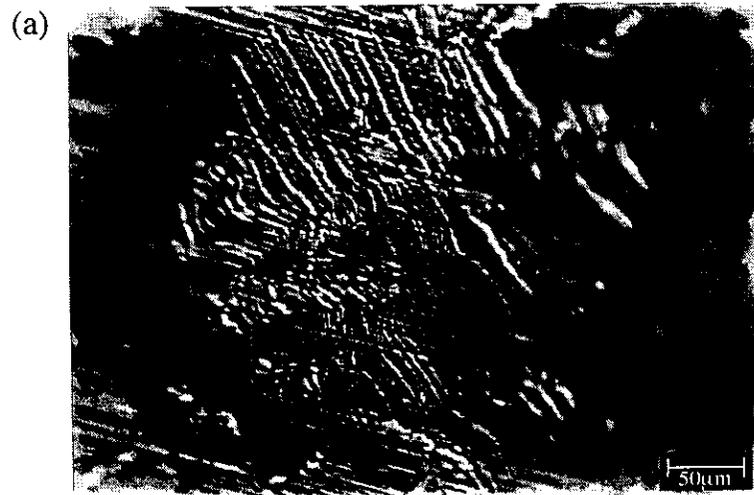


Fig. 28 Microestructura obtenida el templar en Nitrógeno desde la región β en Ag-47%atCd, (a)200X, (b)40X, (c) patrón de difracción.

La morfología de $\beta'+\gamma+\alpha$ es muy similar a la ya definida para $\beta'+\alpha$, pero observándose en ella pequeños cúmulos que corresponden a γ , por lo que es una “interpolación” entre $\gamma+\alpha$ y $\beta'+\alpha$ en que se incluye γ .

2.2.4 Transformación $\gamma \rightarrow \beta'$ y envejecimiento.

En muestras con γ pura, obtenida por temple a temperatura ambiente, se observó que existe la transformación inversa $\gamma \rightarrow \beta'$ al acelerar dicha transformación en el horno, y al envejecer la muestra.

Se tomó una muestra con γ pura (48 % at Cd) obtenida por temple en agua, se elevó su temperatura a 210°C por 15 horas, templándose luego a -15°C. El patrón de difracción de rayos X corresponde completamente a $\beta'+\alpha$, sin embargo las fotografías obtenidas no corresponden a la morfología de $\beta'+\alpha$ obtenida hasta ahora, sino que aparecen placas con un ordenamiento que parece martensita (ver fig. 29). En el caso en que se permitió la evolución de γ pura, a temperatura ambiente, por 75 horas, se observó la transformación $\gamma \rightarrow \gamma+\beta'$.

2.2.5 Temples sucesivos en nitrógeno y envejecimiento.

Al tomar la muestra envejecida, en la que se indujo la transformación $\gamma \rightarrow \gamma+\beta'$ en el horno, se observó una gran orientación de β' como consecuencia de la transformación martensítica, también se pudo apreciar que las micrografías contienen placas que resultan similares a las de martensita. Sin embargo, no se observa mayor transformación, ya que solo existe un ordenamiento, como se esperaría, ver fig. 30.

2.3 TRANSFORMACIONES INDUCIDAS MECÁNICAMENTE.

Las transformaciones inducidas mecánicamente se analizaron por dos métodos: el laminado a diversas temperaturas, y pruebas de tensión en muestras tras diversos tratamientos térmicos.

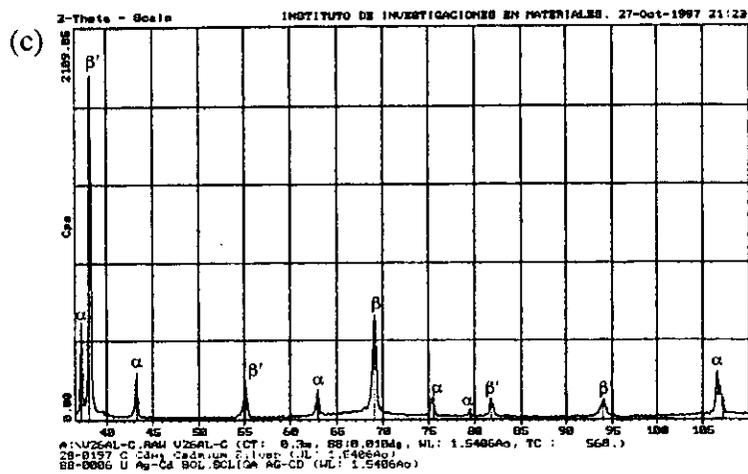
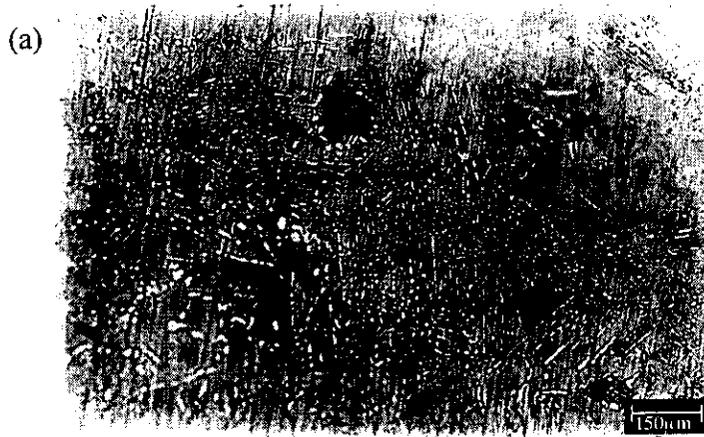


Fig. 29 Microestructura obtenida al provocar la transformación $\gamma \rightarrow \beta'$ en Ag-48%atCd, (a) 66X, (b) 200X. (c) patrón de difracción..

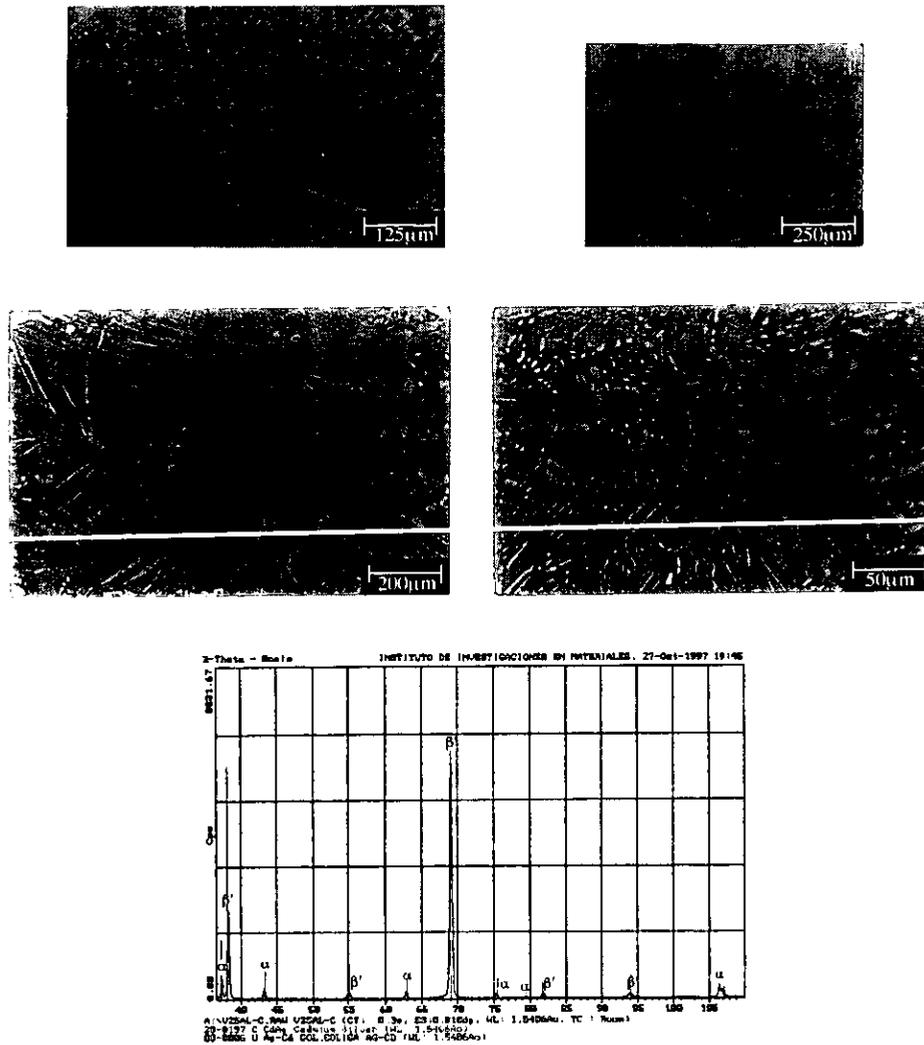


Fig. 30 Microestructura obtenida tras temple sucesivos en Nitrógeno, y patrón de difracción resultante.

2.3.1 Laminado.

El laminado se realizó a temperatura ambiente, y a 210°C. El laminado en caliente tenía como objetivo facilitar la reducción de área, lo cual se logró completamente, ya que se obtuvieron reducciones desde una barra desde 12mm hasta 0.3mm, en que las fisuras comenzaban a aparecer a aproximadamente 1.0 mm.

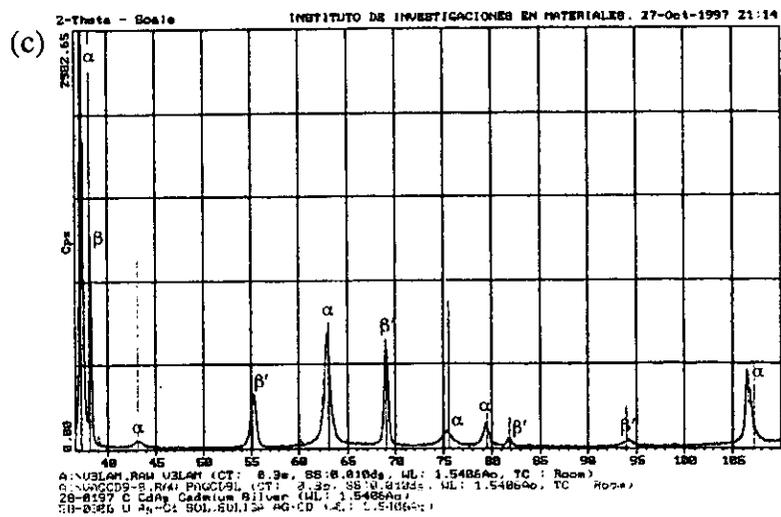
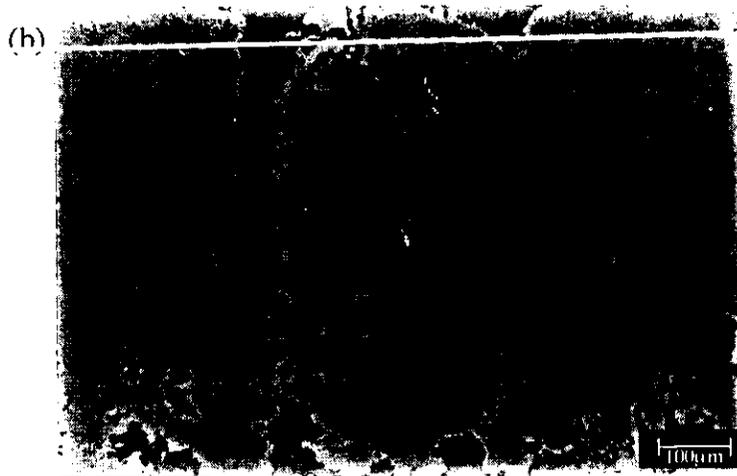


Fig. 31 Microestructura $\beta'+\alpha$ de barra de Ag-45.0%atCd laminada a 200°C, (a) 25X, (b) 100X, (c) patrón de difracción.

En el laminado a temperatura ambiente, se pretendía observar si existía una promoción de la fase estable ($\beta'+\alpha$) a alguna fase martensítica. Todas las laminaciones se realizaron en barras cilíndricas de diámetro de 8.5 a 12 mm, las cuales se laminaron justo después de haber fundido dicha barra en una cápsula de cuarzo por los métodos descritos anteriormente. Dichas barras se encontraban en fase $\beta'+\alpha$ como fue descrito en 2.2.1.

Las barras laminadas en caliente, con composiciones de 45.0, 46.5 y 48.0 conservaban sus fases originales ($\beta'+\alpha$), mostrando una microestructura como la indicada en la fig. 31. En las barras laminadas en frío, se mostró una tendencia a formar γ , pero tan solo en la aleación de 45% at Cd.

2.3.2 Pruebas de tensión.

En el caso de las muestras sometidas a tensión, se prepararon cuatro probetas: una recién laminada, otra enfriada lentamente, otra tras templarla en N_2 y finalmente, una templada en agua desde la región β . El objetivo era conocer las transformaciones inducidas mecánicamente. Las probetas eran todas de una composición de 45% at Cd.

La probeta sometida a tensión, tras ser laminada, muestra la misma estructura que antes de la deformación, sin existir una orientación definida. La microestructura es prácticamente la misma que antes de deformarla (ver fig. 32(a)), tan solo notándose una ligera disposición preferencial de los irregulares dominios de β' y α .

Tras un enfriamiento lento en el horno de 650 °C por una hora, bajando luego la temperatura a 250°C por 1 hora, reduciéndola después a 200°C, y manteniéndola por una hora, para disminuirla a temperatura ambiente, de forma lenta en el horno, se obtuvo una muestra denominada “enfriada lentamente”. Esta fue luego sometida a tensión. El patrón de difracción de rayos X de la muestra presenta las fases $\beta'+\alpha$. La fase α parece predominar debido a la mayor intensidad de sus picos (ver fig. 32(b)). Las micrografías muestran la morfología típica de $\beta'+\alpha$ en estado de equilibrio, sin embargo, aparecen regiones donde parece predominar α . Lo anterior sugiere la presencia de la transformación $\beta'+\alpha \rightarrow \alpha$.

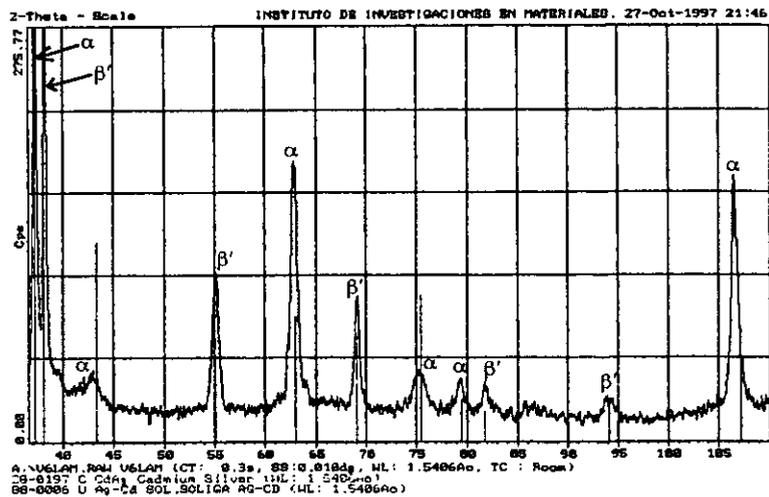
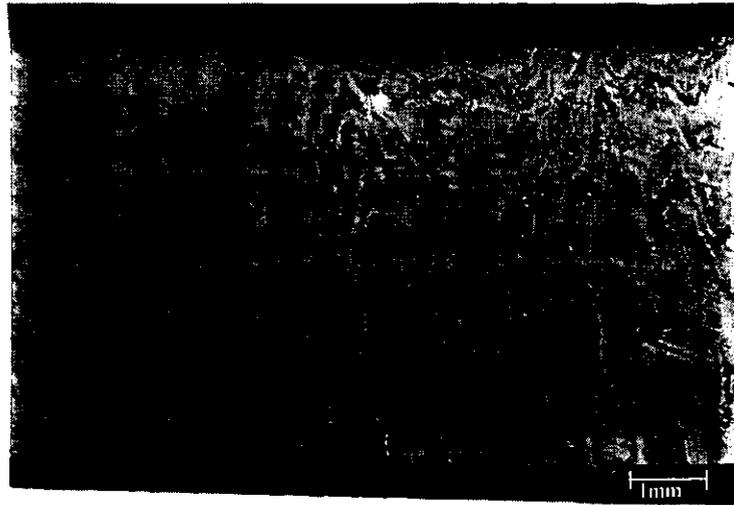


Fig. 32 (a) Microestructura y difractograma de probeta de Ag-45.0%atCd sometida a tensión inmediatamente después del laminado.

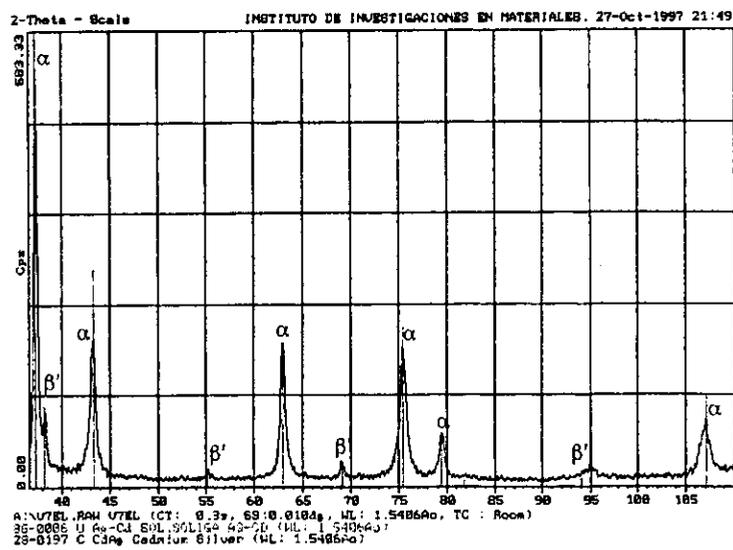
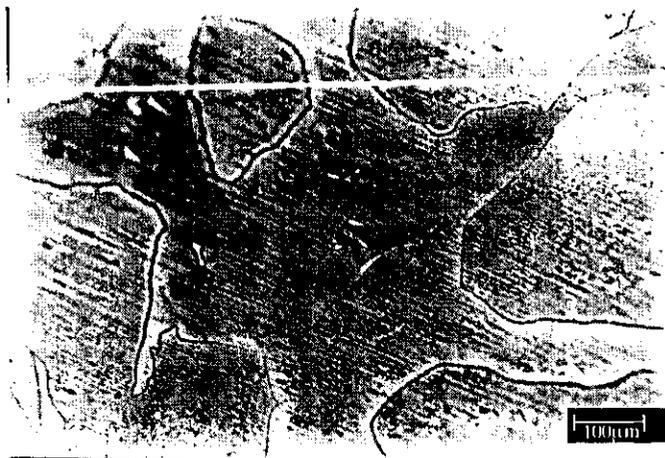
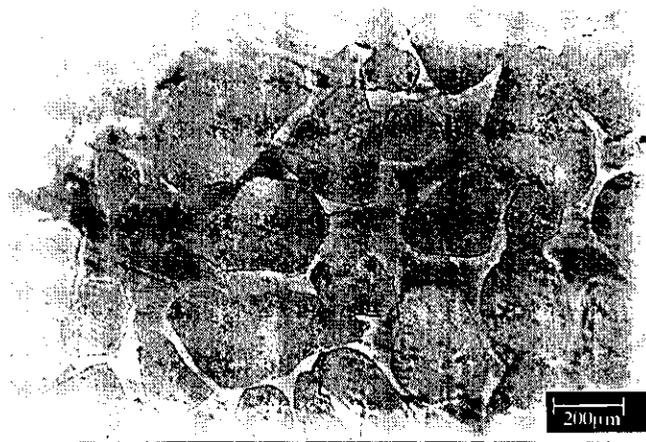


Fig. 32 (b) Microestructura y difractograma de probeta de Ag-45.0%atCd después del enfriamiento lento.

La muestra templada en agua, desde la región β , mostraba la presencia de las fases $\gamma+\alpha$, con una fuerte orientación de α (ver fig. 32 (c)).

La muestra templada en N_2 líquido, posee, aparentemente, tan solo la fase α , sin embargo, los picos de γ a aproximadamente 37 y 107° (2θ), pueden fácilmente ser confundidos por su proximidad, sin embargo, la forma general del patrón sugiere fuertemente que ha existido la transformación $\gamma \rightarrow \gamma+\alpha$. Las micrografías mostradas en la fig. 32(d) muestran una morfología muy similar a la de las muestras típicas templadas en N_2 en las que se ha obtenido $\gamma+\alpha$.

Todas las muestras anteriores fueron sometidas hasta una deformación de 5%, las curvas σ - ϵ (esfuerzo deformación) no reflejan la existencia de una transformación martensítica, sino una deformación ferroelástica habitual.

2.4 TEMPLE SUPER-RÁPIDO.

Siguiendo lo que sugieren las muestras anteriores, que las diversas transformaciones dependen de la velocidad de enfriamiento, se decidió realizar temple super-rápido. Al realizar dicho temple, se obtuvieron cintas de un espesor de 0.02mm y un ancho de 2mm. Las tiras mostraban diferentes colores, gris y rosa. De la muestra rosa fue obtenido un patrón de difracción de rayos X (fig. 33c) que indica la presencia de β' casi pura (con la presencia de dos pequeños picos de γ) no orientada. Dicha muestra no mostró evolución en 24 horas, tras obtenerse el primer patrón. Al observar las muestras anteriores al microscopio óptico, no se distinguieron granos ni microestructura alguna, sugiriendo que se trataba de fases puras.

De la muestra color gris, se obtuvo un patrón de difracción que mostraba la presencia de la fase γ casi pura (con dos pequeños picos de β').

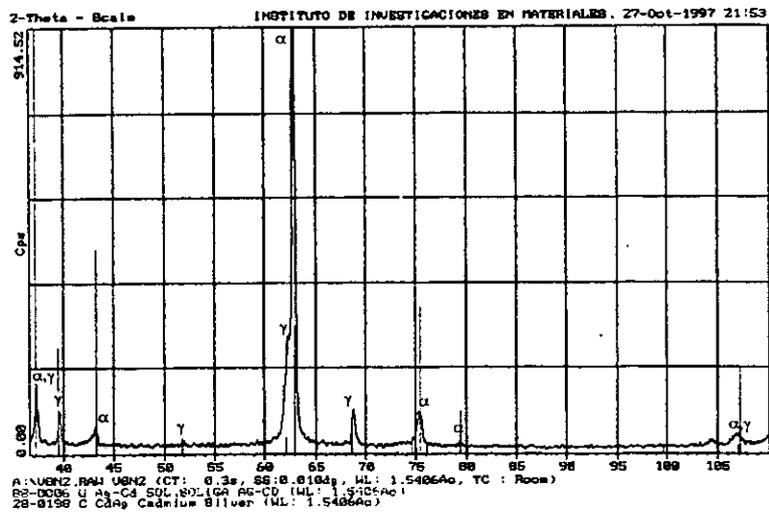


Fig. 32(d) Microestructura y difractograma de probeta de Ag-45.0%atCd después de templar en Nitrógeno líquido.

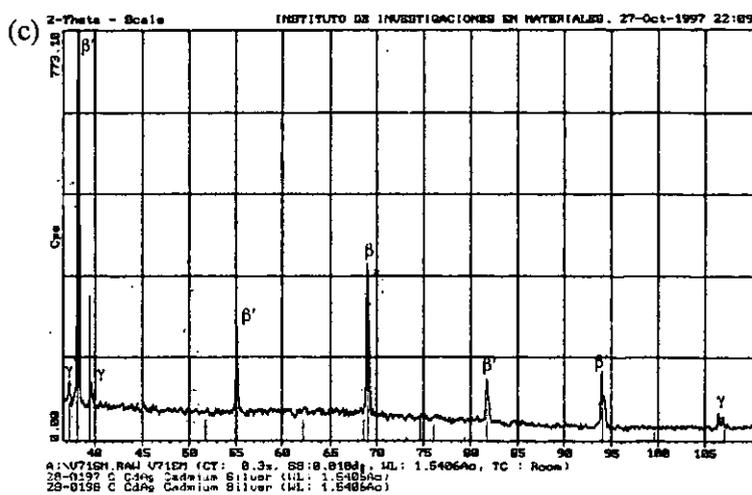
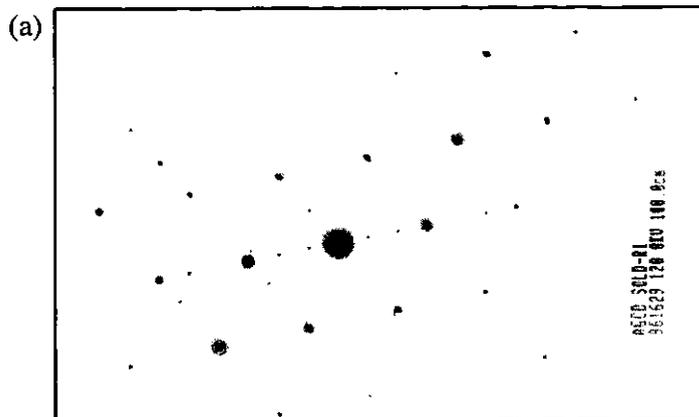


Fig. 33 Cinta obtenida por temple super-rápido, (a) patrón de difracción de electrones, (b) micrografía, (c) patrón de difracción.

En adición a lo anterior, se realizaron observaciones en el microscopio electrónico de transmisión, obteniéndose la micrografía mostrada en la fig. 33b y el patrón de difracción de electrones mostrado en la fig. 33a. Dicho patrón de difracción no pudo ser identificado, sin embargo, se observó que no corresponde a β' ni a M2H (ni a ninguna otra reportada en Ag-Cd), por lo que se considera una nueva fase encontrada en Ag-Cd, la cual no fue identificada, porque no correspondía con el objetivo general de este trabajo: manipular las temperaturas de transformación martensíticas.

2.5 DISCUSIÓN.

2.5.1 Muestras enfriadas lentamente.

Al comparar las figuras 20 y 21 y sus patrones de difracción de rayos X, nos damos cuenta de que la microestructura, en el estado estable, no depende de la composición (ver cada figura por separado), y de que las microestructuras realmente son equivalentes, tanto en el tamaño, como en la forma de sus granos (variando un poco al cambiar las condiciones de frontera).

La observación de los patrones de difracción asociados a dichas figuras, permiten corroborar que las fases presentes corresponden precisamente a las esperadas en el estado de equilibrio, además hacen ver que las suposiciones realizadas para obtener por CaRine el patrón de α resultaron correctas. La comparación de patrones de difracción de rayos X de muestras en estado de equilibrio demuestran que las fases presentes son las mismas, pero con composición distinta, por lo que existen pequeñas diferencias en la intensidad de los picos.

2.5.2 Muestras templadas en agua a temperatura ambiente.

El hecho de que las transformaciones dependen fuertemente de la velocidad con que se induce la transformación, ha sido mencionado ya por algunos autores como Masson *et. al*

¹¹, Krishnan *et. al* ¹² y Tadaki *et. al.*¹⁸. En este caso, los tres tipos de transformaciones observadas se encuentran asociados con los tres diferentes tipos de temple hallados, y estos con una creciente velocidad de enfriamiento. Esto es:

- Cuando se toman las muestras con las pinzas, se sacan del horno, y se dejan caer libremente en un recipiente con agua, la velocidad de enfriamiento es muy lenta. Consideramos que ocurre primero la transformación $\beta \rightarrow \gamma + \alpha$ y luego se temple $\gamma + \alpha$ durante el mismo proceso, por lo que se obtiene $\gamma + \alpha$ tras el temple.
- Cuando se coloca una muestra grande (5gr) en un ladrillo con un agujero, y luego se deja caer por su propio peso en un recipiente con agua, la muestra tiende a enfriarse mas lentamente, sin embargo consideramos que una parte de ella se transforma directamente hasta β' y otra hasta γ , templando dicha fase, por lo que ocurre $\beta \rightarrow \gamma + \beta'$.
- Cuando el temple es auxiliado por un peso mayor (de 500 g), la transformación es realmente acelerada, ocurriendo $\beta \rightarrow \beta' + \alpha$.

Una comparación de la microestructura obtenida con ayuda del peso de 500g (ver fig. 23) y la obtenida por Prasad (ver Fig. 34) confirma que efectivamente dicha morfología corresponde a $\beta' + \alpha$. Debe observarse la diferencia entre esta y la obtenida en el enfriamiento mas lento ($\gamma + \alpha$), ver fig. 22.

El patrón de difracción de rayos X demuestra una correspondencia precisa con los valores esperados en los picos de mayor intensidad para a muestra $\gamma + \alpha$, además se observa cierta orientación de la misma, la cual es confirmada por la disposición de los granos.

En contraposición a los claros patrones de difracción mencionados anteriormente, se observan los de $\gamma + \beta'$, los cuales resultan comparables a los obtenidos por Masson *et. al.* ¹¹ y Krishnan *et. al.* ¹². esto probablemente es debido al gran tamaño de los granos en los que ocurre la transformación. Similares por su difusividad, se encuentran los patrones de difracción de las muestras en las que se obtuvo $\beta' + \alpha$, mostrándose una orientación preferencial.

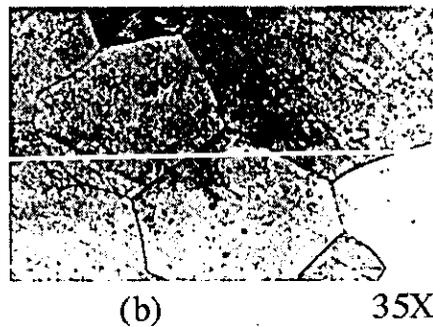
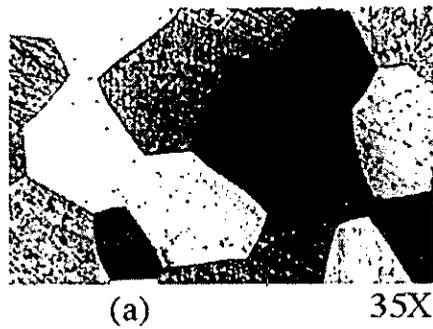


Fig. 34 Microestructura obtenida por Prasad²⁶ al temple a temperatura ambiente muestras de (a) Ag-45.5%atCd y (b) Ag-48%atCd.

Debe observarse que en algunos casos en los que se realizaba el temple a temperaturas ligeramente menores que la ambiente, y con bajas velocidades de enfriamiento, se notaba una tendencia a formar $\gamma+\alpha+\beta'$ en lugar de $\gamma+\alpha$, apoyándose la dependencia de la naturaleza de la transformación con la velocidad de enfriamiento.

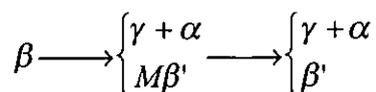
2.5.3 Muestras sometidas a temple en nitrógeno.

Los dos tipos de temples realizados, y la constante repetición de los resultados (tipos de transformaciones) obtenidos, sugieren que a baja velocidad de enfriamiento, la transformación que ocurre es $\beta \rightarrow \beta' + \gamma + \alpha$, y a alta velocidad de enfriamiento, $\beta \rightarrow \gamma + \alpha$. Los patrones de difracción muestran una fuerte orientación de la fase β' tras el temple $\beta \rightarrow \beta' + \gamma + \alpha$. De hecho, es tan grande el pico correspondiente a (2 1 1), que sugiere que la muestra se encuentra muy orientada.

Las micrografías muestran que, las muestras con las fases $\beta'+\gamma+\alpha$, poseen una morfología similar a la de $\beta'+\alpha$, pero con adición de algunos granos que parecen de γ . La morfología de las muestras con $\gamma+\alpha$ templadas rápidamente en N_2 líquido, resulta diferente de la lograda en $\gamma+\alpha$ obtenida por temple en agua. Además, debe observarse que la morfología de las muestras templadas en N_2 varía con la composición, en el caso de muestras con una morfología muy ordenada, el contenido de Cd es bajo, y su temperatura de transformación es mayor, al aumentar el contenido de Cd dicho “ordenamiento” se disminuye considerablemente.

Las observaciones anteriores nos llevan a lo siguiente:

- Con bajas velocidades de enfriamiento ocurren sucesivamente las varias transformaciones, el efecto de orientación de la muestra apoya fuertemente la idea de que existe el paso intermedio de la transformación de β a martensita:
- Con altas velocidades de enfriamiento ocurre la transformación: $\beta' \rightarrow \gamma+\alpha$.



La disposición ordenada de la morfología de $\gamma+\alpha$, la presencia de la fase γ en equilibrio, así como algunas regiones (escasas) donde se observan agujas de martensita (ver fig. 35a y compararla con 33b) apoya fuertemente que es posible que ocurra directamente la transformación $\beta \rightarrow M\beta'$ donde $M\beta'$ es, de acuerdo a los últimos estudios, una estructura 2H modificada ¹⁷.

2.5.4 Evolución de la fase hexagonal a cúbica ordenada.

Las muestras en que se indujo la transformación $\gamma \rightarrow \beta'+\alpha$ demuestran que γ no es la fase de equilibrio, esto corrobora nuestra suposición anterior (2.5.2), que en realidad se templó γ en estas muestras.

Las muestras obtenidas por evolución de γ en $\beta'+\alpha$ muestran patrones de difracción de rayos X sin orientación y en estado de equilibrio. Las micrografías indican que el ordenamiento se está llevando a cabo. De esta forma, muestran una tercera morfología de

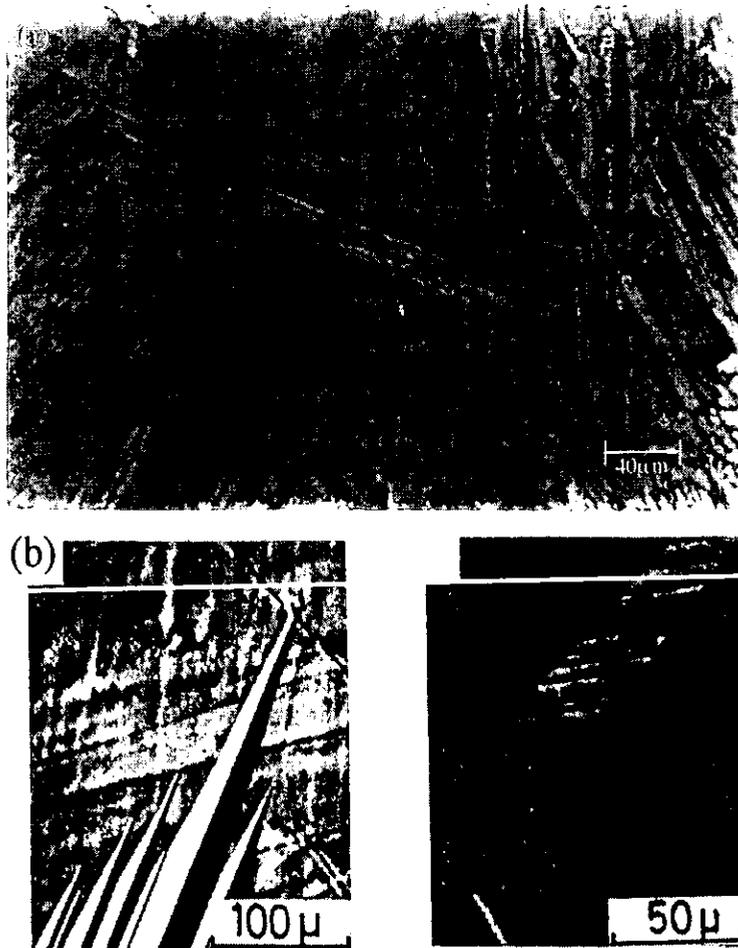


Fig. 35 Microestructuras martensíticas (a) al templar Ag-45%atCd en Nitrógeno, (b) obtenida por Tadaki¹⁷.

las fases $\beta' + \alpha$. Los resultados así obtenidos, son similares a los obtenidos por Masson¹⁹, sin embargo, en este caso, la fase γ no se obtuvo por deformación, ni hay razones para pensar que se trata de una transformación martensítica, como es apoyado por Masson.

2.5.5 Muestras en equilibrio tras temple sucesivos en nitrógeno.

Al templar sucesivamente las muestras $\beta' + \alpha$ obtenidas anteriormente, tras evolucionar desde la fase γ , se esperaría que ocurriera la transformación martensítica. De hecho, esto parece ser lo que ocurre, ya que después de realizar el temple en N_2 , se obtiene un patrón de difracción de rayos X muy orientado, con orientación en el plano (2 1 1), y después de 4

días de envejecimiento, vuelve la muestra sin una orientación preferencial. La morfología de dichas muestras es la de los poliedros obtenidos anteriormente por temple rápido en agua (ver fig. 24).

Las observaciones mencionadas anteriormente, indican que la orientación de (2 1 1) en $\beta' + \alpha$ ocurre tras la transformación martensítica, tendiendo a un estado de equilibrio en el que no se distingue una orientación preferencial.

2.5.6 Deformación mecánica de las muestras.

Al laminar muestras, se observó muy escasamente la presencia de alguna transformación inducida, como ha sido apoyado por Krishnan¹² y Masson¹¹. Consideramos que esto contrasta con los resultados previos, donde se indica que se inducen fácilmente las fases γ y α bajo deformaciones severas. En las muestras que laminamos, tan solo escasamente se induce la fase γ al deformar una muestra de 45 % at Cd, lo cual es insuficiente para establecer un patrón. En todos los casos, se observa una “destrucción” de la microestructura original, tras el laminado, sin embargo, esto no produce ni transformación ni orientación de la muestra.

Al someter muestras a tensión los resultados son diferentes. Se observa tanto orientación como transformación de algunas muestras. En las muestras recién laminados, los patrones de difracción de rayos X no indican orientación preferencial, aunque las micrografías muestran un ligero reacomodo de los granos.

En la muestra enfriada lentamente, el patrón de difracción indica que la fase β' desaparece, mientras que α es la única que queda; sin embargo, las micrografías indican aun la presencia de las dos fases, pero parece ser que una de ellas tiende a predominar.

En el caso de la muestra templada en N_2 , se observa un fuerte predominio de α sobre γ , sugiriendo que existe evolución hacia α , tras ocurrir la transformación $\beta' \rightarrow \alpha$.

En la muestra templada en agua, se reconoce tan solo el patrón de α , pero esto no excluye la presencia de γ , ya que el pico (1 1 1) de α ocurre a $2\theta=37.32^\circ$ y el pico (0 0 2) de γ ocurre a 37.23° , el pico (3 3 1) de α ocurre $2\theta=107.25^\circ$ mientras que el (2 1 1) de γ a $2\theta=107.005^\circ$. La presencia de γ en los dos tipos de temple es apoyado también por la presencia de una microestructura muy similar a la de $\gamma+\alpha$ obtenida previamente. Los resultados anteriores son muy similares a los obtenidos por Krishnan ¹², sin embargo, las curvas de esfuerzo-deformación no poseen la misma forma que la descrita por él. Esto probablemente se debe a que las curvas se realizaron a temperatura ambiente. Con base en lo anterior, tanto la morfología de la microestructura, como los patrones de difracción de rayos X, la comparación con resultados de Krishnan y la forma del diagrama de fases de Ag-Cd (ver fig. 4) sugieren que se indujo la transformación que ocurre, no es martensítica a $T \gg A_f$ (como lo sugiere Krishnan en la referencia 12), sino difusiva, donde la energía de activación es proporcionada por el esfuerzo mecánico durante la deformación, y se promueve la fase $\beta'+\alpha$ a $\beta'+\alpha$ de mayor temperatura, donde la fracción de α es mucho mayor.

2.5.7 Temple super-rápido.

Los anteriores resultados prueban que el tipo de transformación que ocurre es altamente dependiente de la velocidad de enfriamiento. Así, debemos preguntar qué ocurre cuando la velocidad de enfriamiento es la máxima posible. Esto se logró ver a través del temple super-rápido (*spin melting*). Como ya se mencionó, se obtuvieron dos patrones, γ casi pura ($\gamma+\beta'$ en realidad) y β' casi pura ($\gamma+\beta'$ en realidad). A pesar de que por este método las velocidades de enfriamiento son del orden de $500^\circ\text{C}/\text{seg}$, aun así la muestra no era uniforme. Creemos que esto es debido a que el flujo de la aleación es irregular. Lo anterior prueba la gran dependencia de la transformación con la velocidad de enfriamiento, y cómo es posible obtener β' prácticamente pura por este método.

2.6 CONCLUSIONES.

Numerosos tipos de transformaciones fueron observados en Ag-Cd en un intervalo de 45 a 48 % at Cd.

$\beta \rightarrow \gamma + \alpha \rightarrow \beta' + \alpha$ por enfriamiento lento

$\beta' + \alpha \rightarrow \beta' + \alpha + \gamma$ por laminación

$\beta \rightarrow \gamma + \alpha$ por temple en agua

$\beta \rightarrow \gamma + \beta'$ por temple en agua

$\beta \rightarrow \beta' + \alpha$ por temple en agua

$\beta \rightarrow \beta' + \alpha + \gamma$ por temple en N_2

$\beta \rightarrow \gamma + \alpha$ por temple en N_2

$\beta' + \alpha \rightarrow \gamma + \alpha$ por esfuerzo

$L \rightarrow \beta'$ por enfriamiento super-rápido (L representa Ag-Cd en estado líquido)

$L \rightarrow \gamma$ por enfriamiento super-rápido

$\gamma \rightarrow \beta' + \alpha$ por envejecimiento a temperatura ambiente y a 210°C.

Las microestructuras fueron identificadas en casi todos los casos, y resultan dependientes de la historia termo-mecánica.

Los únicos casos en que se obtuvo la transformación martensítica, fue al templar en Nitrógeno desde β , sin embargo, no fue posible retener una cantidad importante de martensita a temperatura ambiente.

El tipo de transformación que ocurre por temple, resulta altamente dependiente de la velocidad de enfriamiento.

Las únicas transformaciones en las que se observan diferencias considerables en la microestructura, fueron las realizadas en N_2 . Esto se debe a la variación con la composición.

CAPITULO 3. INFLUENCIA DEL Mg EN EL SISTEMA Ag-Cd

Una vez obtenido cierto conocimiento del sistema Ag-Cd, las fases que presenta, y su comportamiento térmico y mecánico, se realizó una revisión de las aleaciones ternarias basadas en Ag-Cd, y se realizaron estudios experimentales en una de ellas (Ag-Cd-Mg).

3.1 ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS PARA SISTEMAS TERNARIOS.

Se consideraron cuatro candidatos para realizar aleaciones ternarias: Ag-Cd-Cu, Ag-Cd-In, Ag-Cd-Zn y Ag-Cd-Mg, de un total de 15 aleaciones ternarias base Ag-Cd reportadas. Las bases para considerar una aleación como candidato eran la presencia de la fase β' , el incremento en la temperatura de transformación $\beta' \rightarrow \gamma$, la reducción en el intervalo de temperaturas en que se presenta γ , la presencia de transformación martensítica en la aleación ternaria y en sus aleaciones binarias.

El sistema Ag-Cd-Cu presenta las fases β , γ y β' alrededor de $\text{Ag}_{50}\text{Cd}_{50-x}\text{Cu}_x$ con $x \sim 1\%$ at. El problema es que la presencia del Cu decrece la temperatura a la que ocurre la transformación $\beta' \rightarrow \gamma$ hasta 130°C^{32} , esto nos hizo suponer que M_s decrecería, restringiendo mas las aplicaciones para dicha aleación, por lo que fue descartada para posterior análisis.

El sistema Ag-Cd-In posee gran simplicidad³³, la fase γ se extiende sobre grandes intervalos de composición, sin embargo, no se ha reportado información que indique la presencia de la fase β' en este sistema, por lo que tampoco se consideró.

Ag-Cd-Zn parece un interesante candidato, ya que Ag-Zn posee transformación martensítica, se presentan las fases β , γ y β' , y posee ligeros incrementos del orden de 20°C ³⁴ en las temperaturas de transformación $\beta \leftrightarrow \gamma$ y $\beta' \leftrightarrow \gamma$. sin embargo estos incrementos son muy pequeños comparados con el sistema del que se hablará a continuación.

El sistema Ag-Cd-Mg resalta, varias razones hacen pensar que en dicha aleación podría aumentar M_s . A continuación presentamos las principales:

- las estructuras martensíticas se han observado en aleaciones enfriadas rápidamente en el sistema Ag-Mg³⁶,
- Ag-Mg y Cd-Mg son sistemas que se caracterizan por amplios intervalos de transformación en los que se presenta β' alrededor de 50% at ^{36,37} (ver figs. 36 y 37),
- en la aleación $\text{Ag}_{50}\text{Cd}_{50-x}\text{Mg}_x$ con $4 < x < 12$ ocurre una transformación de ordenamiento $\beta' \leftrightarrow \beta$ que elimina completamente la presencia de la fase γ (ver fig. 38d),
- la temperatura a la que ocurre la reacción de ordenamiento en $\text{Ag}_{50}\text{Cd}_{50-x}\text{Mg}_x$ con $4 < x < 12$ se incrementa al aumentar el contenido de Mg, así, para $4 < x < 12$ at Cd, la temperatura a la que ocurre la transformación $\beta' \leftrightarrow \beta$ aumenta de 377°C a 570°C (mientras que en Ag-50% at Cd es de 230°C).

Con base en las razones anteriores, se decidió realizar un análisis posterior de Ag-Cd-Mg para determinar si es posible obtener martensita en dicha aleación ternaria, modificar M_s al cambiar la fracción de Mg, y observar el efecto de memoria de forma a temperatura ambiente.

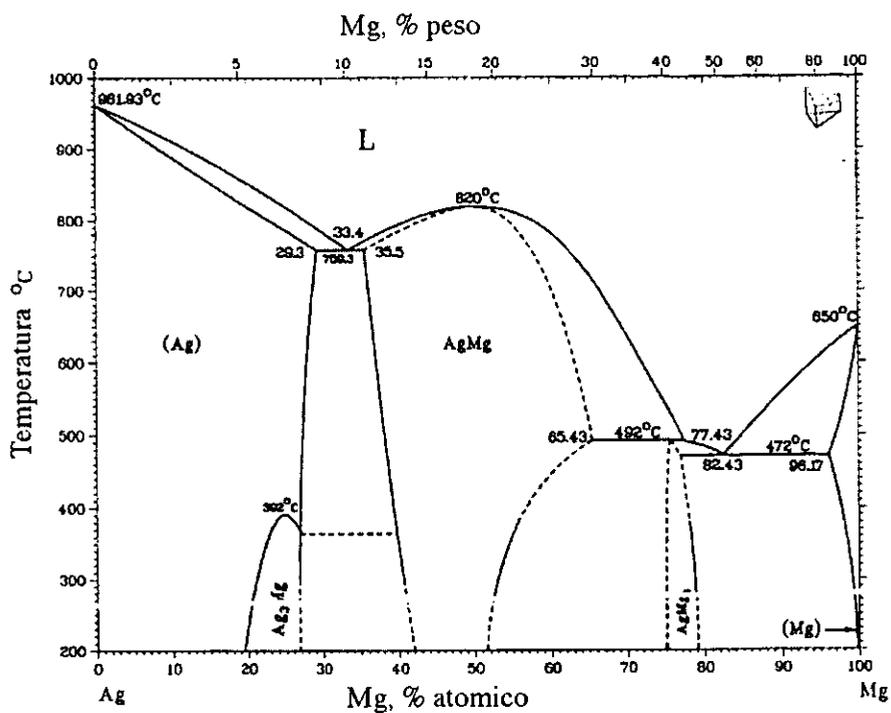


Fig. 36 Diagrama de fases del sistema Ag-Mg.

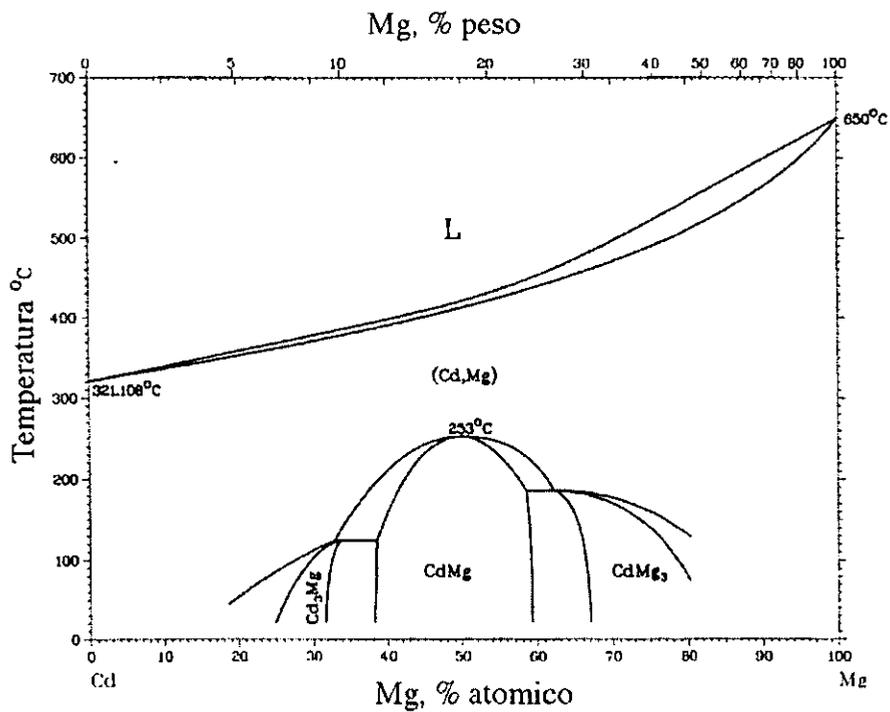


Fig. 37 Diagrama de fases del sistema Cd-Mg.

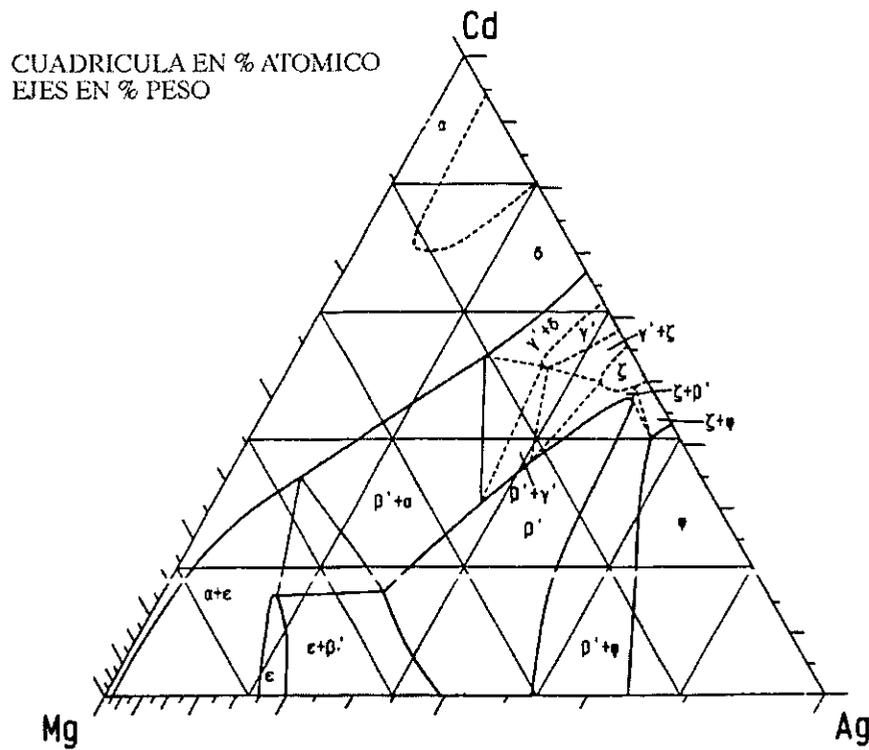


Fig. 38 (a) Diagrama de fases del sistema Ag-Cd-Mg, isoterma a 300°C

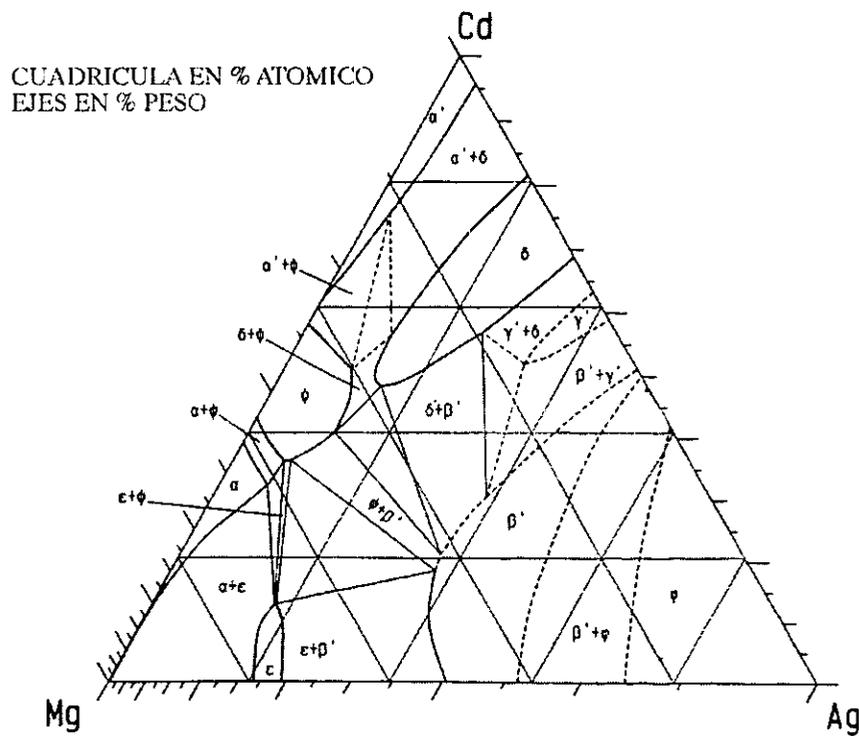


Fig. 38 (b) Diagrama de fases del sistema Ag-Cd-Mg, isoterma a 200°C

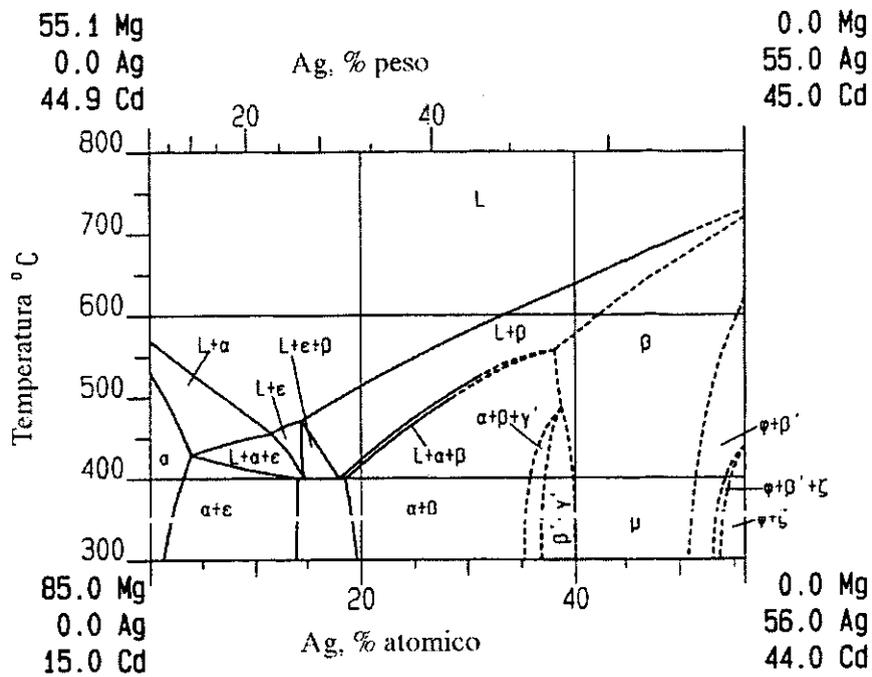


Fig. 38 (c) Diagrama de fases del sistema Ag-Cd-Mg a 45%peCd,

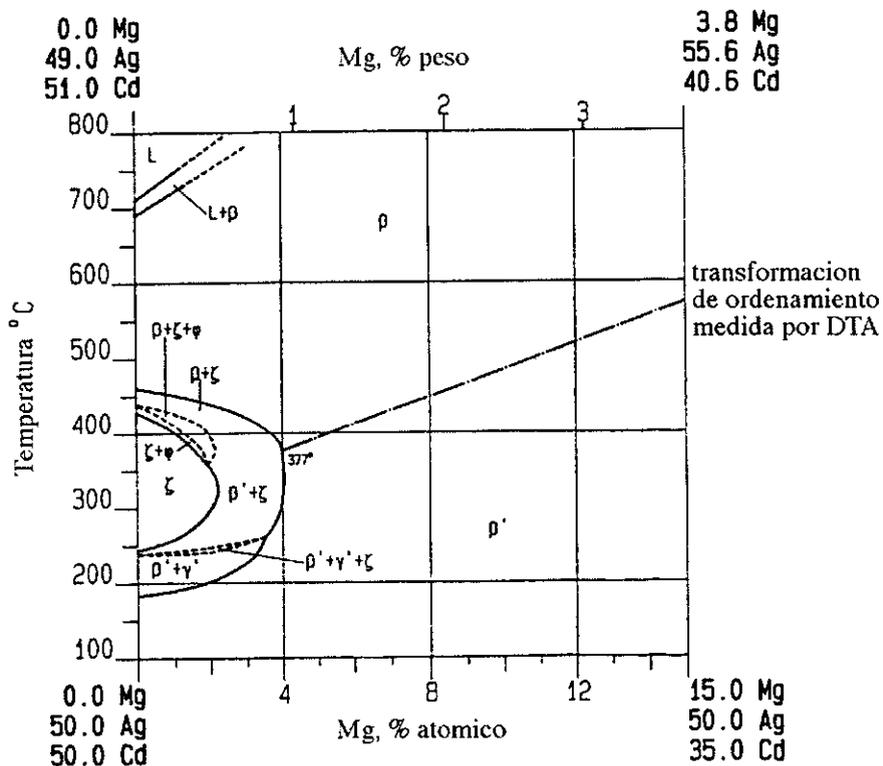


Fig. 38 (d) Diagrama de fases del sistema Ag-Cd-Mg a 50%atAg.

3.2 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA Ag-Cd-Mg.

El sistema Ag-Cd-Mg presenta numerosas fases³⁵, podemos observar todas las mismas fases que en Ag-Cd alrededor de $Ag_x-Cd_y-Mg_z$ cuando $x,y \sim 50\%$ at y z muy pequeño, dichas fases son, como ya se ha mencionado, β , γ y β' (ver fig. 38a,38b,38c).

En la fig. 38a y 38b se observan las secciones del diagrama de fases de Ag-Cd-Mg a 300 y 200°C, respectivamente, así como a 45%pe Cd (fig. 38c) y 50% at Ag (fig. 38d).

En las diversas secciones del diagrama de fases presentado anteriormente, se observa cómo la presencia del Mg ocasiona que existan amplias regiones de composición en las que β' se encuentra de manera pura.

3.3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.3.1 Método de preparación de la aleación.

Debido a la alta reactividad del Mg, tanto con el Oxígeno, como con el cuarzo (SiO_2), se desarrolló un método especial para la fabricación de la aleación, el cual es mencionado a continuación.

1. Formar un lingote de Cd-Mg en una cápsula de Pyrex o cuarzo evacuada a una presión de aproximadamente 10^{-3} atm. El lingote fue formado con Cd (99.99%) y Mg (99.9%), cada uno de ellos en forma de lingote.
2. La cápsula de Cd-Mg fue colocada en una mufla, elevando su temperatura a 420°C (pero no mayor) y agitando vigorosamente la cápsula al encontrarse a una temperatura mayor a 320°C. Se observó que a temperaturas mayores a 420°C, el Mg reacciona severamente con el Pyrex. Posteriormente se redujo lentamente la temperatura a 280°C.
3. Se homogeneizó la cápsula de Cd-Mg a 280°C durante 24 horas, reduciéndose después su temperatura lentamente a la ambiental, obteniéndose una pérdida en peso no mayor a 0.1%.
4. Al lingote de Cd-Mg se le añadió Ag, y se colocó en una cápsula como la mostrada en la fig. 39. La cápsula de cuarzo contenía dentro una cápsula de grafito que contenía Ag

y Cd-Mg, dicha cápsula fue evacuada a 10^{-3} atm, y luego colocada en una mufla, elevando su temperatura a 420°C y agitándola vigorosamente para romper la capa de óxido formada en la superficie del lingote de Cd-Mg, posteriormente se elevó la temperatura a 960°C , y al incrementarse, se agitó la cápsula a las temperaturas de 500, 650, 700 y 960°C , para mantener fluido al lingote de Cd-Mg (sin una capa de oxígeno que lo conteniera), para poder así disolverse con Ag líquida a los 960°C .

5. Se mantuvo la temperatura a 960°C por dos horas y se redujo lentamente a 650°C , manteniéndose esta temperatura por 24 horas con la finalidad de homogeneizar la aleación.
6. Se enfrió lentamente la cápsula hasta la temperatura ambiente, obteniéndose pérdidas en peso no mayores a 0.15% con respecto al peso original contenido en la cápsula de grafito.

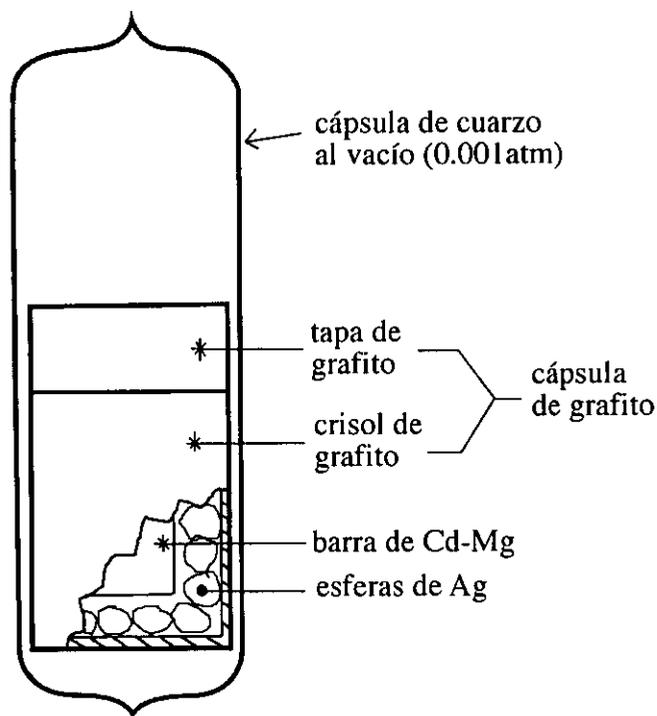


Fig. 39 Cápsula para formar aleación de Ag-Cd-Mg.

Como alternativa al método anterior, se logró preparar aleaciones de Cd-Mg en crisol abierto, siempre y cuando la temperatura fuera no mayor a 380°C y se agitara vigorosamente para formar la aleación. Se requería al menos de dos horas para formar la aleación, agitando regularmente cada 10 minutos. Se obtuvieron pérdidas en peso de 0.5%

por este método, sin embargo, no fue posible homogeneizar apropiadamente la aleación. Este método puede recomendarse para la producción masiva de Cd-Mg.

Las muestras fueron entonces sometidas a alguno de los siguientes pasos:

1. Laminación a 450°C.
2. Corte con disco de carburo de silicio.

La laminación a alta temperatura era requerida para reducir la sección transversal de la aleación, ya que la gran fragilidad del material impedía la reducción de área a temperatura ambiente, aún tratando de realizarla bajo pasos muy reducidos.

Se prepararon cuatro aleaciones con las siguientes composiciones:

ALEACIÓN	COMPOSICIÓN	COMPOSICIÓN BASE
I	Ag _{46.779} Cd _{42.365} Mg _{10.856}	100g de Ag-47%atCd + 1g de Mg
II	Ag _{43.426} Cd _{38.303} Mg _{18.271}	100g de Ag-47%atCd + 3g de Mg
III	Ag _{45.006} Cd _{50.655} Mg _{4.339}	100g de Ag-45%atCd + 1g de Mg
IV	Ag _{41.412} Cd _{46.609} Mg _{11.978}	100g de Ag-45%atCd + 3g de Mg

En las aleaciones I y II se obtuvo una pérdida de 0.5% en peso en la aleación de Cd-Mg, ya que fueron preparadas formando inicialmente el lingote de Cd-Mg en un crisol abierto. Debido a lo anterior, se realizó un análisis químico (microsonda), cuyos resultados son los que aparecen en la columna de composición de la tabla anterior. En las aleaciones III y IV, se preparó el lingote de Cd-Mg en un crisol de Pyrex cerrado al vacío, obteniéndose una pérdida menor a 0.1% en el mismo y menor a 0.1% al formar el lingote de Ag-Cd-Mg, por lo que no se realizó análisis químico posterior.

La columna de composición base indica cuántos gramos de Mg se le añadirían a un lingote de Ag-Cd de 100 g para formar la aleación indicada. La razón por la que se prepararon las aleaciones de esta forma era para estudiar la influencia de añadir 1 ó 3g de Mg a un lingote de Ag-Cd de las composiciones indicadas y estudiar así sus transformaciones de fase y consecuencias en el efecto de memoria de forma.

3.3.2 TRANSFORMACIONES DE FASE INDUCIDAS TÉRMICAMENTE.

Las aleaciones I, II, III y IV obtenidas por el método anterior fueron entonces sometidas a una serie de tratamientos térmicos sucesivos, con la finalidad de conocer la forma como se transformaba la muestra, y comparar dichas transformaciones con las que ocurren en Ag-Cd, y definir así si se obtenía martensita, y si era posible modificar M_s . Los tratamientos térmicos fueron alternados con la obtención de patrones de difracción de rayos X, termogramas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogramas de calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y observaciones en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos con el equipo referido anteriormente, en el análisis de Ag-Cd.

Los termogramas de DSC se obtuvieron con un típico equipo de fabricación casera, con un bloque de Cu, Pelliers y una interfase digital, para ser interpretados los datos en Basic. Este mismo equipo ha sido utilizado exitosamente en investigaciones previas de aleaciones de memoria de forma ³⁸.

Los termogramas fueron obtenidos con la técnica MDSC. Todas las observaciones fueron realizadas bajo el siguiente procedimiento:

1. Enfriamiento desde temperatura ambiente hasta -150°C .
2. Calentamiento hasta 450°C .
3. Enfriamiento hasta -150°C .
4. Calentamiento hasta temperatura ambiente.

Los termogramas fueron realizados con una velocidad de enfriamiento y calentamiento de 5°C por minuto, y manteniendo 5 minutos la temperatura en cada uno de los valores extremos de temperatura mencionados arriba.

Las observaciones de SEM se realizaron con un microscopio Jeol T-20, colocando la muestra en un dedo frío, disminuyendo su temperatura en el intervalo de $20^{\circ}\text{C} \rightarrow -115^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$.

La secuencia de pasos seguidos fue la siguiente:

1. Una vez obtenida la muestra I, se obtuvo un termograma de la misma con DSC, no encontrándose transformación alguna. Se obtuvo entonces un patrón de difracción de rayos X de la muestra, encontrándose las fases $\beta'+\alpha$ sin orientación preferencial alguna.
2. La muestra anterior fue calentada a 300°C por 30 minutos y luego sacada de la mufla, con la finalidad de conocer el efecto de la adición de 1g de Mg en 100g de Ag-47%atCd. Se encontró que la aleación formada contenía las fases $\gamma+\alpha$, tal y como aparece en Ag-Cd.
3. La muestra anterior fue envejecida 36 horas a temperatura ambiente, luego se tomó un patrón de difracción de rayos X, encontrándose $\beta'+\alpha+\gamma$, la cantidad de γ era mínima en comparación con la obtenida en la muestra mencionada en 2. Se obtuvo el termograma de DSC de la muestra anterior, no encontrándose transformación alguna.
4. Con la finalidad de definir si ocurría la transformación $\beta'+\alpha+\gamma \rightarrow \beta'+\alpha$, tal y como ocurre en Ag-Cd, se sometió la muestra anterior a un calentamiento a 200°C por 30 minutos, encontrándose que la muestra presentaba tan solo $\beta'+\alpha$, con lo cual se comprobó la transformación inversa.
5. La muestra anterior, presumiblemente en estado de equilibrio ($\beta'+\alpha$), fue enfriada a -90°C , obteniéndose un termograma de DSC, corroborando que no existía transformación alguna en el intervalo de temperatura ambiente a -90°C .
6. Se comprobó que la muestra anterior se encontraba en estado de equilibrio, calentándola a 650°C y luego enfriándola lentamente hasta temperatura ambiente, posteriormente se observó que su patrón de difracción de rayos X indicaba el contenido de $\beta'+\alpha$, pero con una mayor proporción de α . De cualquier forma, la muestra mencionada en 5 se debió haber transformado en caso de que ocurriera la transformación martensítica, lo cual no ocurrió de acuerdo al termograma obtenido.

7. Fue entonces comparada la temperatura a la que ocurre la transformación $\beta' + \alpha \leftrightarrow \gamma + \alpha$ entre la aleación I y Ag-Cd, calentando a 300°C por 30 minutos, para luego enfriar a temperatura ambiente con aire. El patrón de difracción obtenido indicaba la presencia de $\beta' + \alpha$.
8. Se calentó de nuevo la muestra I por una hora a 650°C, hallándose la presencia de $\beta' + \alpha$ en el difractograma.
9. Se realizaron una serie de temples con la finalidad de comparar los resultados con los obtenidos en Ag-Cd. Las muestras I y II fueron calentadas a 650°C por una hora, y luego templadas en nitrógeno líquido. Posteriormente se obtuvieron difractogramas, en ambas muestras se encontró la presencia de $\beta' + \alpha$.
10. De manera similar a los temples descritos arriba, se tomaron otras dos muestras de aleaciones I y II, calentándolas a 650°C por una hora, para luego templarlas en agua a temperatura ambiente. En ambos casos se encontró de nuevo la presencia de $\beta' + \alpha$.
11. Las cuatro muestras mencionadas en los incisos 9 y 10 fueron calentadas a 210°C por 18 horas, para definir si existía un cambio de fases posterior. En todos los casos se encontró que no, *i.e.* las fases presentes eran de nuevo $\beta' + \alpha$.
12. Una vez entendido el comportamiento de las aleaciones I y II ante diversos tratamientos, se procedió a comprobar de manera mas precisa si existía la transformación martensítica o no, esto se logró con el uso de MDSC y SEM. Antes y después de las corridas de calorimetría, y de las observaciones con el microscopio electrónico de barrido, se tomaron difractogramas de cada una de las muestras, encontrándose en todos los casos que tan solo se encontraban presentes las fases $\beta' + \alpha$. Tanto los termogramas (ver fig.40) como las observaciones en el microscopio electrónico de barrido (similares a fig. 41a y 41b) demostraron que no ocurre la transformación martensítica en los intervalos de temperatura ambiente a -150°C alcanzados por el calorímetro, como en el intervalo de temperatura ambiente a -115°C alcanzados en el dedo frío del microscopio electrónico de barrido.
13. Con la finalidad de comprobar los resultados anteriores, obtenidos en las aleaciones I y II, se fabricaron las aleaciones III y IV, obteniéndose fotografías de MEB (ver fig. 41a y 41b). En todos los casos no se observó transformación alguna a bajas temperaturas. En todas las muestras se obtuvieron difractogramas antes y después de las calorimetrías

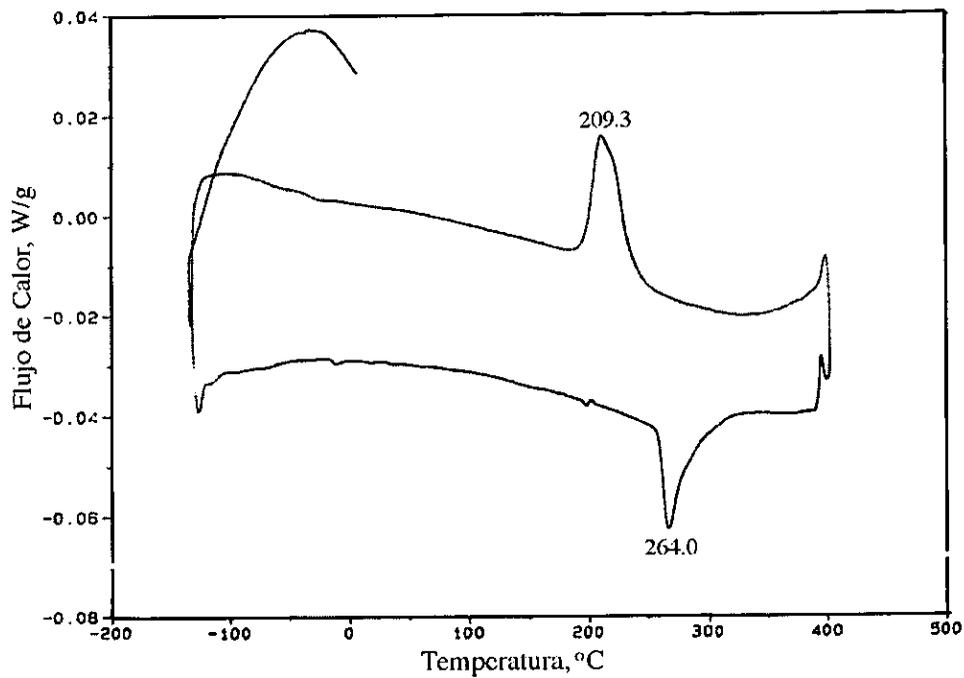


Fig. 40(a) Termograma de aleaciones Ag-Cd-Mg, aleación I: $\text{Ag}_{46.779}\text{Cd}_{42.365}\text{Mg}_{10.856}$.

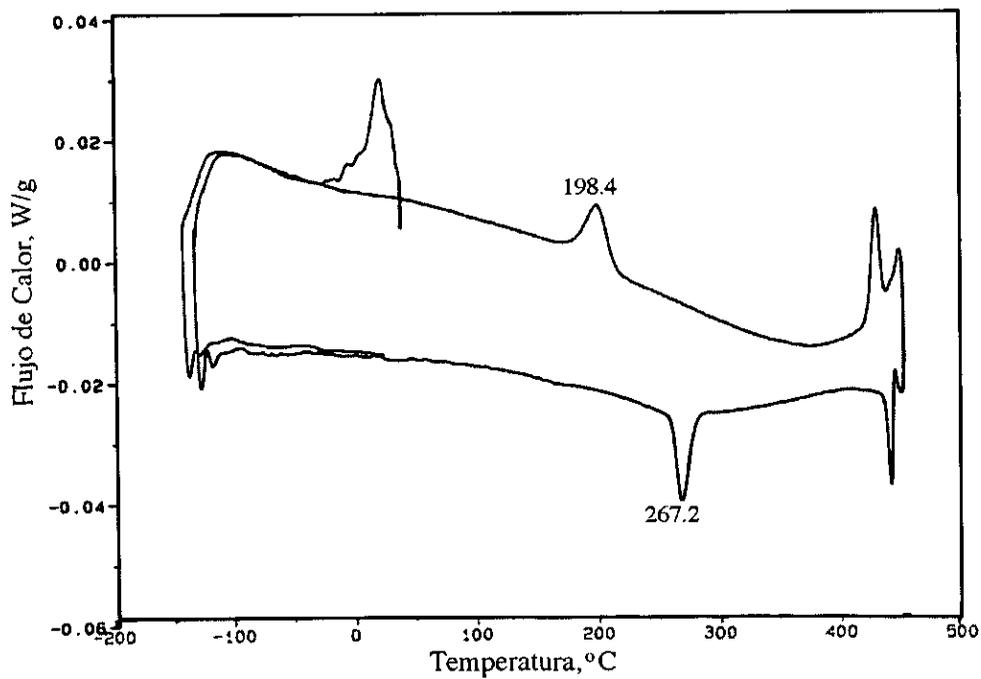


Fig. 40(b) Termograma de aleaciones Ag-Cd-Mg, aleación II: $\text{Ag}_{43.426}\text{Cd}_{38.303}\text{Mg}_{18.271}$.



(a)



(b)

Fig.41 Micrografías de SEM de aleación IV: $\text{Ag}_{41.412}\text{Cd}_{46.609}\text{Mg}_{11.978}$
(a)350X, (b) 200X

y observaciones en el microscopio electrónico de barrido, hallándose las fases $\beta'+\alpha$ siempre presentes.

14. Finalmente, se fabricaron láminas de las aleaciones I, II, III y IV en estado de equilibrio ($\beta'+\alpha$) y en ninguna se observó el efecto de memoria de forma al deformarlas a bajas temperaturas (-196°C) y calentarlas posteriormente a temperatura ambiente.

3.4 DISCUSIÓN.

Los experimentos realizados en Ag-Cd-Mg demuestran que el comportamiento general de la aleación, a temperaturas iguales o mayores a la ambiental, resulta muy similar a Ag-Cd. Al menos, en los intervalos de composición definidos por las muestras I, II, III y IV.

En todas las muestras se encontró la presencia de la fase $\beta'+\alpha$ en el estado de equilibrio a temperatura ambiente. De hecho, los análisis sucesivos de envejecimiento, demuestran que precisamente estas son las fases de equilibrio a temperatura ambiente, tal y como es sugerido por las diferentes secciones del diagrama de fases del sistema Ag-Cd-Mg (ver fig. 38).

En algunos casos, como en el experimento descrito en el inciso 2 de la sección anterior, corrobora la presencia de la fase γ a temperaturas cercanas a 300°C , tal y como aparece en Ag-Cd. La transformación por $\gamma\rightarrow\beta'$ fue también observada como resultado del envejecimiento de 36 horas a temperatura ambiente de la aleación I. La temperatura a la que ocurre la transformación $\gamma+\alpha\rightarrow\beta'+\alpha$ es similar a la temperatura en que ocurre en Ag-Cd, ya que en esta es de 230°C , y al templar la aleación I desde 210°C indica la presencia de $\beta'+\alpha$. De hecho, el termograma de la aleación I demuestra que la transformación $\beta'+\alpha\rightarrow\gamma+\alpha$ ocurre a 264°C en la aleación I y 267°C en la aleación II.

En el termograma correspondiente a la aleación II, se prueba que ocurren transformaciones al calentar a temperatura de 265°C . Aunque no se realizaron los temple desde 300°C para las aleaciones II, III y IV, la suposición de que se presenta la fase γ en ellas a temperaturas mayores a 300°C resulta bastante lógica, tomando como referencia las publicaciones previas (ver fig. 38).

Los temple en agua y nitrógeno de las aleaciones I y II muestran la tendencia predominante a formar $\beta'+\alpha$. Esto indica que con velocidades mucho mas moderadas que en Ag-Cd, ocurre la transformación $\beta\rightarrow\beta'+\alpha$.

La microestructura de las fases β' , γ y α , resulta muy similar a la de Ag-Cd, tal y como es demostrado por la fig. 41.

Sin embargo, a pesar de la gran similitud entre la morfología y cinética de ambas aleaciones, las observaciones de SEM y MDSC indican claramente la ausencia de transformación martensítica hasta al menos -150°C , lo cual prueba que el Mg disminuye o inhibe la transformación martensítica, y en consecuencia, el efecto de memoria de forma.

CONCLUSIONES GENERALES.

La serie de experimentos realizados en esta tesis, demuestra que no es posible manipular el efecto de memoria de forma de Ag-Cd, cambiando M_s , a través de la adición de Mg como tercer aleante.

Los experimentos de MDSC y MEB demuestran que no ocurre la transformación martensítica en aleaciones de Ag-45%at Cd y Ag-47%at Cd, añadiéndoles 1 a 3g de Mg, por cada 100g de aleación. Dado que la M_s de Ag-45%at Cd y Ag-47%at Cd son de -70 y -135°C , respectivamente, la adición de Mg tiene un efecto de disminución de M_s , o quizá inhibición de la transformación martensítica.

Los experimentos de deformación de las láminas de Ag-Cd-Mg a -196°C , demuestran que no existe el efecto hasta esta temperatura.

Se sugiere experimentación adicional para definir si es posible provocar la transformación en aleaciones con composiciones de $\text{Ag}_{50}\text{Cd}_{50-x}\text{Mg}_x$ con $4 < X < 12$.

REFERENCIAS.

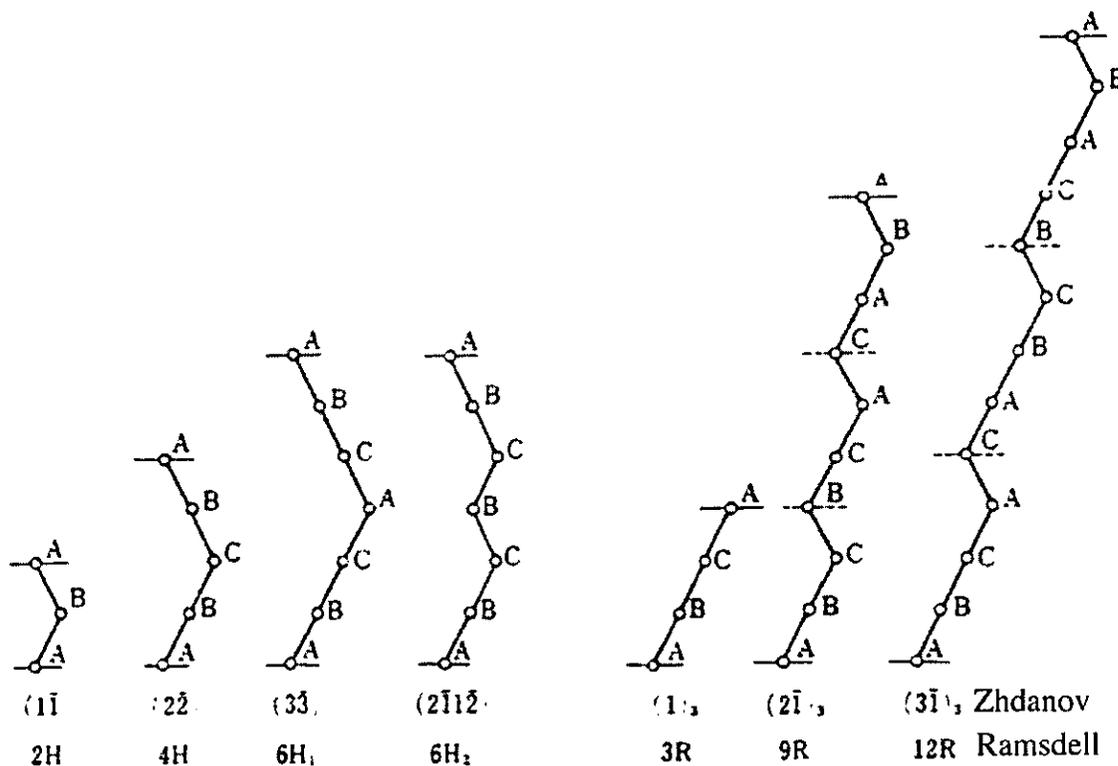
1. Wayman C.M., Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heineman Ltd., 1990, pp 1-13.
2. Chang L.C. y Read T.A., Trans. Am. Inst. Met. Eng., 189, 1951, p 47.
3. Kim Sang-Joo, The first Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, The Minerals and Metals Society, 1992.
4. Cohen M., Olson G.B., Clapp P.C., On The Classification of Displacive Phase Transformations, Proc. Int. Conf. Martensitic Transformations, ICOMAT-79, Cambridge, Massachussets, 1979.
5. Wayman C.M., Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations, Macmillan, New York, 1964.
6. Nishiyama Z., Martensitic Transformation, Academic Press, New York, 1978.
7. Encyclopedia of Materials Science & Engineering, MIT Press.
8. Olson G.B., Owen W.S., Martensite, ASM International, 1992.
9. King H.W., Massalski T.B., Lattice Spacing Relationships and the Electronic Structure of HCP ξ Phases Based on Silver, Philosophical Magazine, 6, 1961, pp 669-682.
10. Massalski T.B., King H.W., The Lattice Spacing Relationships in HCP and η Phases in the Systems Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, and Ag-Cd, Acta Metallurgica, 10, 1962, pp 1171-1181.
11. Masson D.B., Barret C.S., Effect of Deformation and Low Temperatures on the Structures of AgCd and AuZn, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 212, 1958, pp 260-265.
12. Krishnan R.V., Brown L.C., Martensitic Transformations in β Ag-Cd Alloys, Metallurgical Transactions, 4, 1973, pp 1017-1022.
13. Tonejc A., Tonejc A.M., Bonafacic A., Atomic Volume Expansion of Ag+52wt%Cd Alloy, Physics Letters, 49A, 2, 1974, pp145-146.
14. Owen E.A., Roberts E.W., Factors Affecting the Limit of Solubility in Copper and Silver, Philosophical Magazine, 27, 1939, pp 294-327.

15. Nagasawa A., Martensitic Transition and Related Properties in AgCd Alloy, *Journal of the Physical Society of Japan*, 35, 2, 1973, pp 489-494.
16. Tong H.C. and Wayman C.M., Martensitic Effect in β' AgCd Alloys, *Scripta Metallurgica*, 7, 1973, pp 215-222.
17. Tadaki T., Hamada S. y Shimizu K., Crystal Structure and Internal Defects of Thermoelastic Martensite in Ag-47at%Cd Alloy, *Transactions JIM*, 18, pp135-143.
18. Tadaki T., Nagura T. and Shimizu K., Two Different Morphologies of Crystal Structures of Stress-Induced Martensites in a Ag-45%Cd Alloy, *Scripta Metallurgica*, 12, 1978, pp 453-458.
19. Masson D.B., Isothermal Reversion of the B.C.C. \rightarrow H.C.P. Transformation Induced in β' AgCd by Mechanical Deformation, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, pp 71-80.
20. Saburi T. y Wayman C.M., The Shape Memory Mechanism and Related Phenomena in Ag-45at%Cd, *Acta Metallurgica*, 28, 1980, pp 1-14.
21. Tadaki T., Uyeda T., Shimizu K., High Resolution Analytical Electron Microscopy Study on the Bainitic Transformation in a Ag-45at%Cd Alloy, *Materials Transactions JIM*, 30, 2, 1989, pp 117-126.
22. Wayman C.M., *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*, Butterworth-Heinemann Ltd., 1990, pp 14-16.
23. Miura S., Mori T., Nakanishi N., Ferroelastic Behaviour in Ag-Cd Alloys, *Scripta Metallurgica*, 7, 1973, pp 697-700.
24. Krishnan R.V., Brown L.C., Pseudoelasticity and Strain Memory Effect in Ag 45 at pct. Cd alloy, *Metallurgical Transactions*, 4, 1973, pp 423-429.
25. Masson D.B., Composition-Temperature Behaviour of the Martensitic Transformation in Beta AgCd, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 218, 1960, pp 94-97.
26. Prasad K.V.S., Basnal C., Resistivity and Thermoelectric Power Measurements on AgCd Shape Memory alloys, *Phys. Stat. Sol. (a)* 98, 1986, pp 453-465.
27. Rubini S., Dimitropoulos C., Borsa F., Martensitic Transformation on Ag-Cd and Cu-Zn Alloys Studied by Nuclear Magnetic Resonance, *Physical Review B*, 49, 18, 1994, pp 12590-12595.
28. Coher J.B., Hinton R., Lay K., Sass S., *Acta Metallurgica*, 10, 1962, p 894.
29. Crussard C.R., *Acad. Sci. Paris*, 252, 1961, p 273.

30. Metals Handbook, Vol. 9, 9° Edición.
31. Powder Diffraction File, Inorganic Phases, International Centre for Diffraction Data, JCPDS-ICDD, 1991.
32. Petzow G., Effenberg G., Ternary Alloys, VCH Verlagsgesellschaft, Vol. 1, 1988, pp 386-444.
33. Petzow G., Effenberg G., Ternary Alloys, VCH Verlagsgesellschaft, Vol. 1, 1988, pp 407-408.
34. Petzow G., Effenberg G., Ternary Alloys, VCH Verlagsgesellschaft, Vol. 1, 1988, pp 444-457.
35. Petzow G., Effenberg G., Ternary Alloys, VCH Verlagsgesellschaft, Vol. 1, 1988, pp 409-416.
36. Massalski T.B., Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, 1990, pp 41-42.
37. Massalski T.B., Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, 1990, pp 665-667.
38. Cortés P.J., Superplasticidad en Aleaciones Cu-Al-Be con Memoria de Forma, Tesis Profesional, UNAM-ENEP Campus Aragón, México, 1997.

APÉNDICE 1

Las principales estructuras martensíticas se muestran en la siguiente figura.



Todas estas estructuras resultan de el desplazamiento de capas compactas, los cuales pueden ser descritas a través de las operaciones de simetría indicadas en la figura. Si los desplazamientos entre planos ocurren periódicamente, es porque esta resulta ser la configuración mas favorable energéticamente.

En la figura se muestra la notación de Ramsdell, en la cual los números arábigos indican en número de capas en un periodo, y la letra (H o R) indica simetría hexagonal o romboédrica. Los subíndices indican los diferentes tipos de orden de apilamiento con la misma simetría y periodo. De acuerdo a esta notación, en el caso de simetría romboédrica, el número que precede la R representa el periodo total del apilamiento, siendo que dentro de ese periodo se

encuentran sub-periodos con intervalos de factores de $1/3$ del periodo total. La notacion de Zhadanov representa el orden de apilamiento, en lugar de simetria⁶.