



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERIA

01173

**“EFECTO DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA SOBRE
LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE
MEMORIA DE FORMA EN ALEACIONES DEL TIPO
Cu-Al-Be”.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERIA (MECANICA)**

P R E S E N T A :

GABRIEL ANGEL/LARA RODRIGUEZ

**DIRECTOR : Dr. JOSE GONZALO GONZALEZ REYES.
Co-DIRECTOR: Dr. HORACIO FLORES ZUÑIGA.**

282479



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



VERDAD NACIONAL
AZTEMA II
MEXICO

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA
OF. 345/2000/SE-60.2

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Dirección General de Administración
Escolar, UNAM
Presente.

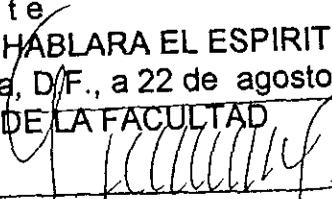
Esta facultad informa a usted que el alumno GABRIEL ANGEL LARA RODRIGUEZ, ha solicitado autorización para presentar examen con tesis, con el fin de obtener el grado de Maestro en Ingeniería con opción en (Mecánica) 490.

El mencionado alumno ha elaborado el trabajo titulado: "EFECTO DE LA SOLIDIFICACION RAPIDA SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE MEMORIA DE FORMA EN ALEACIONES DEL TIPO Cu-Al-Be." el cual no tiene valor en créditos académicos.

Tomando en cuenta que el interesado ha cumplido con todos los requisitos que se exigen para sustentar dicho examen, no hay ningún inconveniente en que se lleve a cabo dicho acto ante el jurado integrado por los profesores:

| | |
|-------------|---------------------------------|
| Presidente: | DR. ARTURO BARBA PINGARRON |
| Vocal: | DR. JOSE GONZALO GONZALEZ REYES |
| Secretario: | DR. HORACIO FLORES ZUÑIGA |
| Suplente: | M EN I. JACINTO CORTES PEREZ |
| Suplente: | M EN I. ARMANDO ORTIZ PRADO |

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria, D/F., a 22 de agosto del 2000
EL DIRECTOR DE LA FACULTAD


M EN C. GERARDO FERRANDO BRAVO

Anexos: cinco votos originales

BJS*geg.

D e d i c a d a

A mis padres:

Ascención Rodríguez Cruz y Angel Lara García:

Con profunda admiración, respeto y cariño. Para las personas a las que debo todos mis logros; porque de ustedes aprendí que la dedicación y el esfuerzo son la base para alcanzar lo deseado; les agradezco por el gran apoyo que me han brindado en todas mis decisiones.

A mis hermanos:

Raymundo, Oswaldo, Rocío Felicitas y Nely:

Porque siempre han sido y serán una parte importante de mi vida y por todo el apoyo que me brindaron. Con cariño y sinceridad.

A Angélica Herregon Espinosa

Porque siempre nos has demostrado tu amistad y como una muestra de gratitud por todos esos detalles que te caracterizan, con el que manifiestas tu cariño hacia mi familia y mi persona.

Respetuosamente.

Reconocimientos

Al Dr. José Gonzalo González Reyes, director de esta tesis. Por compartir sus conocimientos como investigador, lo cual fue base fundamental en el desarrollo del presente proyecto. Con respeto y admiración.

Al Dr. Horacio Flores Zuñiga. Co-director del presente trabajo, por su colaboración y aportaciones en la experimentación e interpretación de resultados. Con profunda admiración.

A todos los sinodales: Dr. Arturo Barba Pingarron., M en I Armando Ortiz Prado., M en I Jacinto Cortes Pérez., por sus valiosas observaciones a este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería., por los conocimientos adquiridos durante mi formación como universitario.

Agradecimientos

Al Instituto de Investigaciones en Materiales por la generosidad brindada durante mi estancia de investigación y por la facilidad que me otorgó en el uso de sus instalaciones y equipos.

A CONACyT por el apoyo brindado durante todos mis estudios de maestría.

A mis compañeros del IIM: Adrián Canales P., Omar Novelo P., Fernando Velázquez V., Said Robles C., Jaime Vázquez C., Alma H. V., por su amistad y apoyo durante la elaboración de esta tesis, y a todos aquellos que no son mencionados pero que saben que están presentes.

A todo el personal de la biblioteca y en especial al Sr. Roberto Pérez C. y la Sra. Silvia Escandon C.

Un especial agradecimiento al personal del Instituto de Investigaciones en Materiales:

A Rosario Santibañez H. Secretaria del departamento Metálicos y Cerámicos por su atención y ayuda brindada.

Al Sr. Rafael García., del departamento de compras, por su apoyo en la adquisición de materiales y equipos utilizados para el desarrollo de este proyecto.

A los Sres. Martín Serrano e Ismael López., del taller de máquinas y herramientas, por su ayuda técnica.

Al Sr. Eduardo Caballero por su profesionalidad en el apoyo con el material fotográfico contenido en el presente trabajo.

A Leticia Baños L., por el apoyo en los estudios de difracción de Rayos X., y por su profesionalismo en el apoyo a estudiantes.

Al Dr. Francisco Morales. Por su ayuda en la realización de las pruebas de resistividad.

A Alfredo Maciel por su ayuda en estudios de pruebas de tracción.

A José Ocotlan F., del Centro de Instrumentos de la UNAM., por la colaboración en el presente trabajo.

ÍNDICE

PRÓLOGO

I
III

CAPÍTULO UNO

| | |
|---|----|
| ANTECEDENTES | 2 |
| ALEACIÓN Cu-Al-Be. | 2 |
| 1.1. SISTEMA TERNARIO Cu-Al-Be | 2 |
| 1.1.1. LOS EFECTOS DEL BERILIO SOBRE LA ALEACIÓN Cu-Al | 2 |
| 1.2. TRATAMIENTOS TÉRMICOS | 4 |
| SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA. | |
| 1.3. MÉTODOS DE FABRICACIÓN | 6 |
| 1.4. TAMAÑO DE GRANO | 7 |
| 1.5. OBJETIVOS | 10 |

CAPÍTULO DOS

ASPECTOS TEÓRICOS: FENÓMENO MEMORIA DE FORMA Y SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA

| | |
|--|----|
| 2.1 LA TRANSFORMACION MARTENSÍTICA | 12 |
| 2.1.1 DEFINICIÓN | 13 |
| 2.1.2 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN | 14 |
| 2.1.3 TERMODINÁMICA DE LA TRANSFORMACIÓN | 16 |
| 2.1.4 CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS Y GEOMETRICAS | 18 |
| 2.1.5 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO | 19 |
| 2.2 PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS DE LA ALEACIÓN DE MEMORIA DE FORMA | 19 |
| 2.2.1 EFEECTO DE MEMORIA DE FORMA SIMPLE | 19 |
| 2.2.2 DOBLE EFECTO DE MEMORIA DE FORMA | 21 |
| 2.2.3 EFEECTO SUPERELÁSTICO | 23 |
| 2.3 FAMILIA DE ALEACIONES DE MEMORIA DE FORMA | 24 |
| 2.3.1 LA ALEACIÓN Cu-Al | 25 |
| 2.3.1.1 LAS FASES DE EQUILIBRIO | 26 |
| 2.3.1.2 LAS FASES MARTENSÍTICAS | 27 |
| 2.3.1.3 LAS MARTENSITAS β', β'1 | 28 |
| SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA | |
| 2.4 MÉTODOS DE SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA "MELTS SPINING" | 30 |
| 2.5 PROCESO DE VUELO LIBRE (FFMS) | 30 |
| 2.6 PROCESO DE ENFRIAMIENTO POR BLOQUE (CBMS) | 31 |
| 2.6.1 REFINAMIENTO DE GRANO | 32 |

CAPÍTULO TRES MÉTODO EXPERIMENTAL

| | | |
|------------|---|-----------|
| 3.1 | FABRICACIÓN DE MUESTRAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA..... | 35 |
| 3.1.1 | PARÁMETROS EN LA FABRICACIÓN DE CINTAS..... | 36 |
| 3.1.2 | TEMPLADO SECUNDARIO..... | 37 |
| 3.2 | ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL..... | 37 |
| 3.3 | ANÁLISIS DE RESISTIVIDAD..... | 39 |
| 3.4 | TRATAMIENTOS TÉRMICOS..... | 40 |
| 3.5 | MICROSCOPIA ÓPTICA..... | 41 |
| 3.6 | MICROSCOPIA ÓPTICA Y ANALIZADOR DE IMÁGENES..... | 41 |
| 3.7 | MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO..... | 41 |
| 3.8 | DIFRACCIÓN DE RAYOS-X..... | 43 |

CAPÍTULO CUATRO RESULTADOS

| | | |
|--------------------------|---|-----------|
| 4.1. | FABRICACIÓN DE CINTAS..... | 45 |
| 4.1.1. | CLASIFICACIÓN DE MUESTRAS..... | 45 |
| 4.2. | ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL..... | 48 |
| 4.3. | MICROSCOPIA ÓPTICA Y ANALIZADOR DE IMÁGENES..... | 49 |
| 4.3.1. | MUESTRAS CON TEMPLADO SECUNDARIO EN AIRE..... | 49 |
| 4.3.2. | MUESTRAS CON TEMPLADO SECUNDARIO EN AGUA..... | 53 |
| 4.3.3. | RESULTADOS GRÁFICOS..... | 55 |
| 4.4. | TRATAMIENTOS TÉRMICOS..... | 56 |
| 4.5. | ANÁLISIS DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA..... | 59 |
| 4.5.1. | MUESTRAS FABRICADAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA..... | 59 |
| 4.5.2. | MUESTRA CF50 TRATADA TÉRMICAMENTE..... | 60 |
| 4.6. | MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO..... | 64 |
| 4.7. | DIFRACCIÓN DE RAYOS-X..... | 65 |
| DISCUSIÓN | 67 | |
| CONCLUSIONES..... | 70 | |
| PERSPECTIVAS..... | 71 | |
| ANEXO "A" | 72 | |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 74 | |

PRÓLOGO

Las aleaciones que presentan el efecto de memoria de forma han cobrado gran importancia en los últimos años debido al gran campo de aplicación en las áreas de ingeniería, robótica, electrónica, odontología y medicina, entre otras.

La aleación Ni-Ti es la más comercial para estas aplicaciones, ya que presenta excelentes propiedades de memoria de forma y en especial en el área médica por la buena biocompatibilidad en el cuerpo humano.

Las aleaciones base cobre presentan propiedades de memoria de forma pobres, aunque estudios recientes han demostrado que fabricándolas por algún proceso de solidificación rápida mejoran significativamente sus propiedades. El objetivo principal de estas investigaciones es tratar de substituir las aleaciones Ni-Ti, por aleaciones base cobre, y de esta manera reducir el alto costo de las aleaciones con memoria de forma.

Actualmente los estudios que se realizan, sobre aleaciones de memoria de forma fabricadas por solidificación rápida son pocos y más aún en la aleación del tipo Cu-Al-Be. En este contexto cualquier nuevo resultado significaría un avance en el conocimiento de las propiedades características de estas aleaciones.

Por lo que en el presente trabajo de tesis, nos planteamos como objetivo principal, estudiar la influencia de la solidificación rápida sobre las propiedades de esta aleación

Para esto nos auxiliamos del método de solidificación rápida "Chill Block" para la fabricación de las muestras y por medio de experimentación, se encontraron los parámetros para la fabricación y obtención de cintas continuas. Una vez fabricadas y caracterizadas en su tamaño de grano, se decidió a que muestra se le practicarían tratamientos térmicos

Posteriormente se procedió al análisis de las muestras fabricadas por solidificación rápida a diferentes condiciones de fabricación.

Las técnicas empleadas para la determinación de las propiedades de memoria de forma fueron: Microscopía óptica, Microscopía de barrido electrónico (MEB), Difracción de rayos X, Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Resistividad eléctrica de cuatro puntas

Este trabajo fue dividido en cuatro capítulos:

- **CAPÍTULO UNO: ANTECEDENTES.**
- **CAPÍTULO DOS: ASPECTOS TEÓRICOS DEL FENOMENO DE MEMORIA DE FORMA Y SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA.**
- **CAPÍTULO TRES: MÉTODO EXPERIMENTAL.**
- **CAPÍTULO CUATRO: RESULTADOS**

Al principio de cada capítulo se hace una pequeña introducción del contenido. Al final se hace un apartado para la discusión de los resultados y conclusiones.

Este trabajo es una continuación de trabajos anteriores realizados en el Instituto de Investigación en Materiales y de la misma manera, los resultados obtenidos fueron satisfactorios e interesantes dándose pie a la continuación de este tema.

CAPÍTULO

UNO

En el presente capítulo se hace una revisión bibliográfica de estudios realizados en los últimos 20 años, la cual fue fundamental para nuestro trabajo. En esta revisión se podrá apreciar: 1) La falta de estudios de las aleaciones del tipo Cu-Al-Be, la cual, es una aleación relativamente nueva. 2) Las técnicas utilizadas en la caracterización. 3) Algunos resultados importantes que se relacionan y difieren con el presente trabajo, según el tipo de aleación. 4) Las condiciones, a los que fueron sometidas estas aleaciones.

ANTECEDENTES

El efecto de memoria de forma y fenómenos asociados tales como, la superelasticidad y el doble efecto de memoria de forma^[A] han sido investigados particularmente en los últimos 60 años. Dos grandes grupos de aleaciones con memoria de forma (AMF) han demostrado tener aplicaciones prácticas en vista de sus excelentes propiedades de memoria de forma (MF)^[B] y un intervalo grande de temperaturas de transformación. Éstas son aleaciones de NiTi, NiTi-X (X=Cu o Fe), y las aleaciones base cobre tales como CuAlNi, CuZnAl, CuZnSn. Las aleaciones NiTi generalmente muestran excelentes propiedades de MF con recuperaciones de 8% a 10%, presentando buena ductilidad y buena resistencia a la fatiga. Las propiedades mecánicas de las aleaciones NiTi son usualmente atribuidas a su tamaño de grano pequeño. Sin embargo, debido al alto costo y a la complejidad en la preparación y fabricación, limitan su uso en muchas aplicaciones.

Las aleaciones base cobre, por otro lado, exhiben excelentes propiedades de MF en monocristales, aunque en el estado policristalino las propiedades mecánicas son generalmente pobres, con ductilidad limitada y recuperaciones reducidas. La fragilidad de estas aleaciones ha sido atribuida a su alta anisotropía elástica y tamaño de grano grande.

Bajo estas circunstancias, muchas conferencias internacionales y simposiums han sido llevados a cabo y como resultado se han publicado gran cantidad de artículos sobre el tema de AMF.

ALEACIÓN Cu-Al-Be

1.1 SISTEMA TERNARIO Cu-Al-Be

1.1.1 LOS EFECTOS DEL BERILIO SOBRE LA ALEACIÓN Cu-Al

La adición de berilio en pequeños porcentajes afecta el diagrama de equilibrio Cu-Al y sobre la temperatura de transformación martensítica. El sistema ternario del tipo Cu-Al-Be, del cual Prawdzik [1], sugiere que la adición del Be disminuye la temperatura de transformación M_s ^[C]. Belkahala y colaboradores[2] establecieron una relación entre el inicio de la transformación martensítica M_s (en °C) y la composición de la aleación:

$$M_s = 1245 - 71X_{Al} - 893X_{Be}$$

La figura 1.1, muestra la influencia de la composición de aluminio y de berilio sobre la temperatura M_s .

^A Las definiciones se presentan en el capítulo dos

^B Descripción del fenómeno MF se presenta en el capítulo dos

^C Las temperaturas de transición M_s , M_f , A_s , A_f , se definen en el capítulo dos.

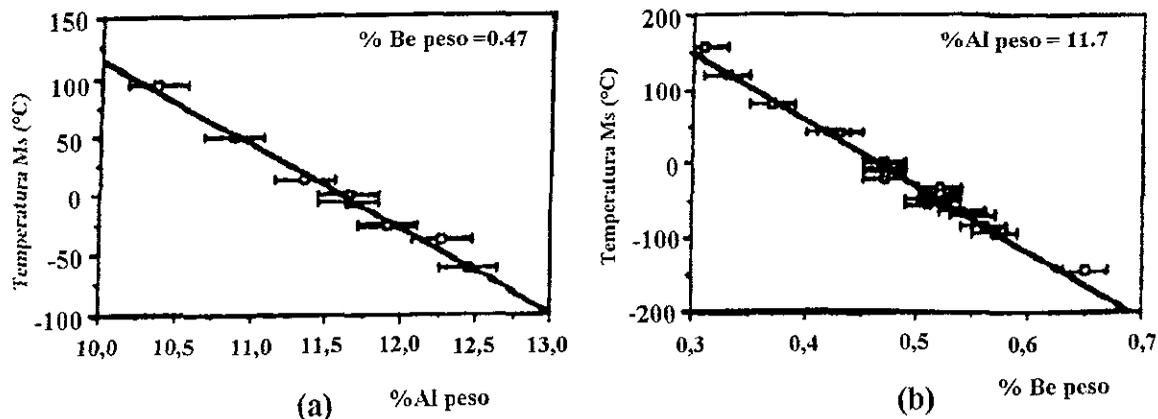


Figura 1. 1. Influencia de la composición en aluminio y berilio sobre la temperatura M_s , a) para la composición en Al., b) para la composición de Be[3]

En donde X_{Al} y X_{Be} son los porcentajes en peso de aluminio y berilio respectivamente. Encontraron que este tipo de aleaciones transforma a bajas temperaturas y exhiben una alta estabilidad de la fase β [4] cuando se aplican tratamientos térmicos arriba de los 200°C.

Cerca de la composición estequiométrica (Cu_3Al) del diagrama de fases en equilibrio, Belkahala[5][6] reportó que una pequeña adición de Be produce un descenso en la temperatura de transformación eutéctico, sin cambio en la composición. Por consiguiente, el diagrama de fases Cu-Al-Be puede ser deducido de un diagrama de fases Cu-Al por un simple desplazamiento de las temperaturas de transformación hacia abajo, aproximadamente 50°C. La figura 1.2, muestra el diagrama de fases propuesto por Belkahala para esta aleación. Se observa que la temperatura eutéctico desciende respecto al diagrama Cu-Al.

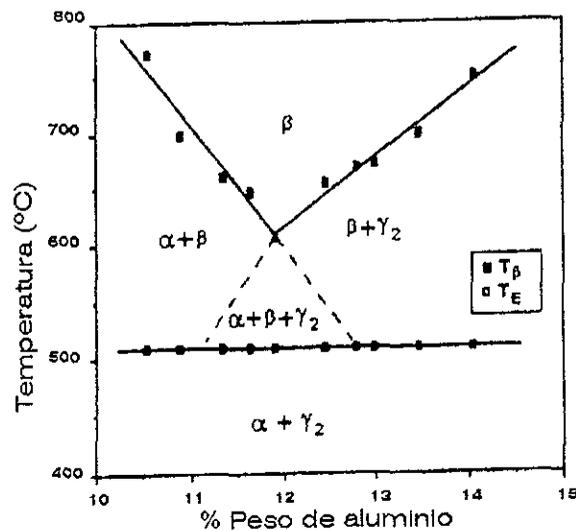


Figura 1. 2. Diagrama de fases del sistema Cu-Al Be [5][6].

Dong y Wang[7] estudiaron el efecto de elementos aleantes en la estructura y en las propiedades de memoria de forma de la aleación Cu-Al-Be y encontraron que con la adición de pequeñas cantidades de cromo las propiedades de memoria de forma pueden ser mejoradas significativamente.

En resumen, basta estudiar el diagrama binario Al-Cu para entender lo que sucede en el diagrama ternario Al-Cu-Be, simplemente desplazando las temperaturas de transformación, para las concentraciones pequeñas de berilio que se manejan. En el capítulo 2 se discutirán estos aspectos termodinámicos.

1.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Los tratamientos térmicos son de gran importancia en el estudio de AMF, ya que en los diferentes estudios realizados son aplicados con diferentes objetivos entre los que destacan, a) La estabilización térmica de las diferentes fases que se presentan en estas aleaciones. b) Recristalización en aleaciones laminadas en caliente. c) Eliminación de defectos (vacancias y/o dislocaciones) provocados por la fabricación o proceso de mecanizado. Estos factores tienen gran influencia en las propiedades de memoria de forma como se observa en trabajos publicados y durante el desarrollo de este trabajo.

Las diferentes variantes de tratamientos térmicos que han sido practicados en aleaciones de memoria de forma son diversos en cuanto a: medios de tratamiento (baño en sales, hornos etc.), tiempos de tratamiento, y temperaturas a los que se desarrollan éstos.

Algunos estudios de tratamientos térmicos en la aleación Cu-Al, fabricada por solidificación rápida fueron realizados a 550°C, durante 1200 segundos, seguido de un enfriamiento lento. La figura 1.3, muestra las curvas de calorimetría(DSC)^[4] para cintas. El pico determina la temperatura de inicio y término de la transición entre las fases austenita-martensita, que inicia a baja temperatura a 40 minutos de tratamiento, y llega a ser difícil de notar la transición a tiempos de 135 minutos de tratamiento, ya que se forman las fases de equilibrio.

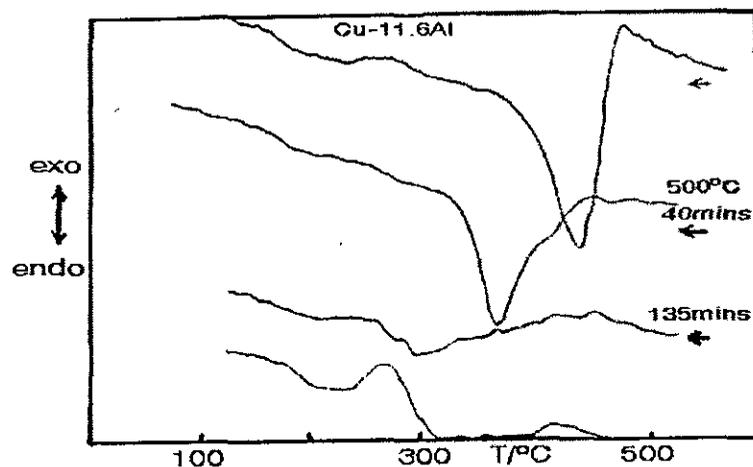


Figura 1. 3. Curvas obtenidas por DSC para muestras Cu-Al fabricadas por solidificación rápida, y sometidas a diferentes tratamientos térmicos[15]

⁴ DSC Técnica utilizada en la caracterización y determinación de las temperaturas de transición, la cual se describe con detalle en el capítulo tres.

Por otro lado, en una aleación Cu-Al-Ni se realizaron estudios por solidificación rápida con templado secundario en agua y nitrógeno en estado gaseoso, en la que hay una variación de microestructura celular a dendrítica, dependiendo de los aleantes y las condiciones de fabricación.

En mediciones de tamaño de grano no se encontró influencia en la microestructura, entre el templado secundario en aire y nitrógeno en estado gaseoso, obteniendo tamaños de grano entre 1 a 3 micras a una velocidad de 60m/s, y un espaciamiento dendrítico de 0.5 a 0.6 micras[15].

Con respecto a los tratamientos térmicos se practicaron a 970°C para diferentes tiempos, en aleaciones con diferente contenido de aluminio y níquel. Los cambios de la temperatura de transición Ms para las diferentes aleaciones, mostraron una tendencia a incrementar. Las temperaturas de transición As y Af de la aleación se muestran en la figura 1.4., en donde se observa que en los primeros 30 minutos las temperaturas incrementan rápidamente y después de los 60 minutos se estabilizan.

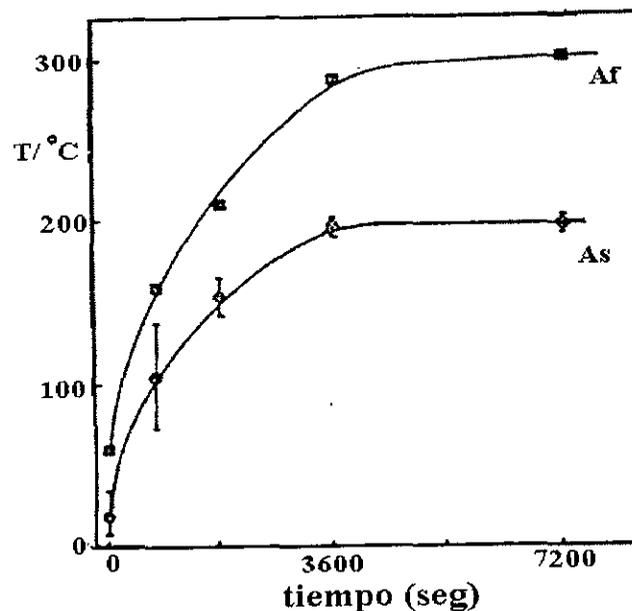


Figura 1. 4. Incremento en las temperaturas de transición As y Af, para muestras de Cu-Al-Ni con tratamientos térmicos a 950°C[15].

Se observó que si las cintas son tratadas durante grandes tiempos, la reacción reversible, llega a ser difícil de detectar debido a la oxidación.

El incremento en el tamaño de grano por tratamiento térmico a temperaturas altas en muestras de Cu-Al-Ni, resulta en un incremento en las temperaturas de transformación As y Ms. En la figura 1.5, se muestra una gráfica de crecimiento de tamaño de grano contra temperatura As, en muestras fabricadas por solidificación rápida. Existe una variación en el tamaño de grano correspondiente a un gran intervalo en los valores de As, después de tratamientos posteriores a 3600 segundos[15]

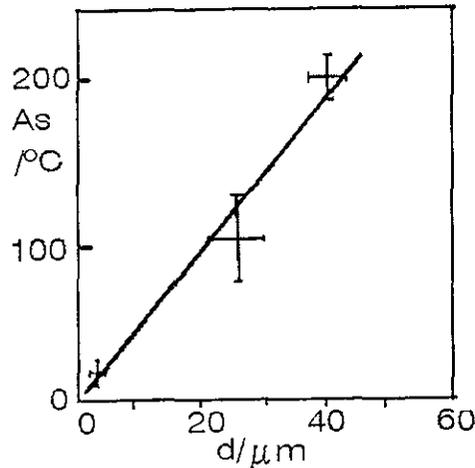


Figura 1. 5. Dependencia de la temperatura A_s en función del tamaño de grano, en muestra Cu-Al-Ni tratadas a 950°C [15]

Se puede concluir que al aplicar tratamientos térmicos a las aleaciones con memoria de forma, se ven afectadas las temperaturas de transformación y propiedades de memoria de forma, según el tipo de aleación, tratamiento térmico y las condiciones a los que se realicen éstos. El efecto de los tratamientos influye principalmente en las temperaturas de transición, lo cual es debido al crecimiento de grano y eliminación de defectos microestructurales.

En el presente trabajo se aborda este problema para la aleación del tipo Cu-Al-Be, ya que no existe información de tratamientos aplicados a esta aleación fabricada por solidificación rápida. En este trabajo se retoma lo reportado con anterioridad y se desprende uno de nuestros objetivos:

- Caracterizar la transformación austenita-martensita en el sistema Cu-Al-Be, en muestras en cintas tratadas térmicamente.

SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

1.3 MÉTODOS DE FABRICACIÓN

Las aleaciones de memoria de forma, base cobre, pueden ser obtenidas con tamaño de grano pequeño sin necesidad de agregar refinadores de grano, simplemente produciéndolas por algún método de solidificación rápida.

Se han podido obtener tamaños de grano de alrededor de 30 micras, sinterizando polvos de Cu-Zn-Al [8]. Evidentemente las muestras elaboradas con dichos polvos muestran mayor resistencia a la fatiga que las aleaciones producidas convencionalmente.

Las aleaciones de Cu-Al-Ni producidas por metalurgia de polvos con tamaño de grano de 20 micras presentan además, una mejora significativa en la ductilidad: de 5% a 7% comparada con un 0.6% correspondiente a una aleación producida por colada.

1.5 OBJETIVOS.

Brevemente se exponen los objetivos a desarrollar en el presente trabajo:

1. Definir los parámetros experimentales que determinan el tamaño de grano de aleaciones con memoria de forma fabricadas por solidificación rápida.
2. Estudiar la influencia del tamaño de grano, sobre las temperaturas de transformación austenita-martensita.
3. Caracterizar la microestructura en cinta de las AMF del sistema Cu-Al-Be.
4. Caracterizar la transformación austenita-martensita en el sistema Cu-Al-Be, en muestras en cintas tratadas térmicamente.

CAPÍTULO

DOS

En ese capítulo se dan definiciones y se introduce la nomenclatura de los términos más comunes utilizados en aleaciones con memoria de forma. Así mismo se desarrollan los aspectos teóricos, como principios físicos del fenómeno, sus propiedades. Terminando con una breve introducción a la solidificación rápida y la descripción del método utilizado en este trabajo.

ASPECTOS TEÓRICOS FENÓMENO DE MEMORIA DE FORMA Y DE LA SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA

Los materiales con propiedades de memoria de forma, son materiales fascinantes con posibilidad de aplicarse como "materiales inteligentes", dichos materiales tienen la capacidad poco usual de recuperar su forma original después de haber sido deformados de manera permanente a baja temperatura, y recuperar su forma inicial mediante un simple calentamiento, esta capacidad es llamado "efecto de memoria de forma simple". Por otro lado este mismo tipo de aleaciones pueden presentar el llamado "Efecto Pseudoelástico" o "Superelástico" que corresponde a la capacidad de obtener grandes deformaciones elásticas; metales y aleaciones ordinarias no presentan este tipo de fenómenos.

Este comportamiento fue encontrado en un inicio en una aleación Au 47.5 at%Cd en 1951 por Chang y Read[18] y fue publicado por su descubrimiento en aleaciones Ti-Ni en 1963 por Buchler [19]. Después de esto, tras mucha investigación y desarrollo, las aleaciones con memoria de forma son ahora usados como aleaciones funcionales en muchas aplicaciones.

2.1 LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

Existen dos tipos de transformación en estado sólido: difusional y adifusional. Las transformaciones difusionales son aquellas en las cuales una nueva fase puede ser formada solo por el movimiento de los átomos sobre distancias relativamente grandes. Es decir, hay difusión y cambio en la composición química. En contraste, la transformación displaciva no requiere de tales movimientos, los átomos se mueven de manera cooperativa para formar la nueva fase, desplazándose distancias menores al parámetro de red. De esta manera forman una estructura cristalina más estable pero sin cambio en la composición química de la matriz. Debido a que no es necesaria una migración atómica, la transformación adifusional es reversible y generalmente progresa en una forma independiente del tiempo, con un movimiento de la interfase (entre las dos fases existentes) limitado solo por la velocidad del sonido en el material. Las transformaciones martensítica son generalmente del segundo tipo y se forman por enfriamiento rápido de una fase de alta temperatura llamada fase madre o austenita.

A fines del siglo XIX MARTENS identificó una nueva fase en el acero obtenida mediante un templado, que fue relacionada con el endurecimiento de este material. En 1885 esta fase fue llamada martensita en consideración a su investigación[20]. Actualmente el término martensita se ha generalizado en todas las fases obtenidas de la misma manera (mediante un templado). Las transformaciones martensíticas se han observado en todo tipo de materiales: superconductores [21] aleaciones metálicas, cerámicos, y polímeros.

En el caso del acero de medio y alto contenido de carbono, la transformación martensítica tiene lugar cuando la fase gamma o austenita (cúbica centrada en las caras (F.C.C) es templada produciendo la martensita (Tetragonal centrada). Normalmente la fase así obtenida tiene una dureza muy alta y una tenacidad baja. Cuando el enfriamiento desde la austenita tiene lugar lentamente se producen las fases de equilibrio, las cuales son ferrita α y cementita (Fe_3C). Cuando la rapidez es muy grande (como la que se obtiene por inmersión en un líquido frío), el carbono no tiene tiempo suficiente para separarse en forma de carburo y la austenita se transforma en una estructura con grandes esfuerzos internos, sobresaturada de carbono llamada martensita. La transformación martensítica

suele ocurrir rápidamente a velocidades cercanas a la del sonido en el material[22] esto quiere decir que la transformación martensítica no es una fase en equilibrio.[20]

2.1.1 DEFINICIÓN

Es necesaria la definición de transformación martensítica en este momento, ya que el efecto memoria de forma se basa en esta definición. Actualmente la definición más admitida es la publicada por Cohen M., Olson G.B. y Clapp P.C. [23]: La transformación martensítica es definida como "una transformación adifusional, de primer orden, con una deformación homogénea de red constituida principalmente por una deformación cortante". Se puede hacer una distinción entre dos tipos de desplazamientos atómicos relacionados con la estructura cristalina, como se muestra en la figura 2-1. Se observa en a) una red desplazada homogéneamente lo cual es atribuido a una deformación homogénea (deformación de la red) convirtiendo una red de Bravais en otra red diferente, como se observa en la figura 2-1(c). En b) se observa una un movimiento coordinado o también llamado cambio de sitio, el cual no produce deformación en la red. Una deformación displaciva puede envolver desplazamientos de ambos tipos.

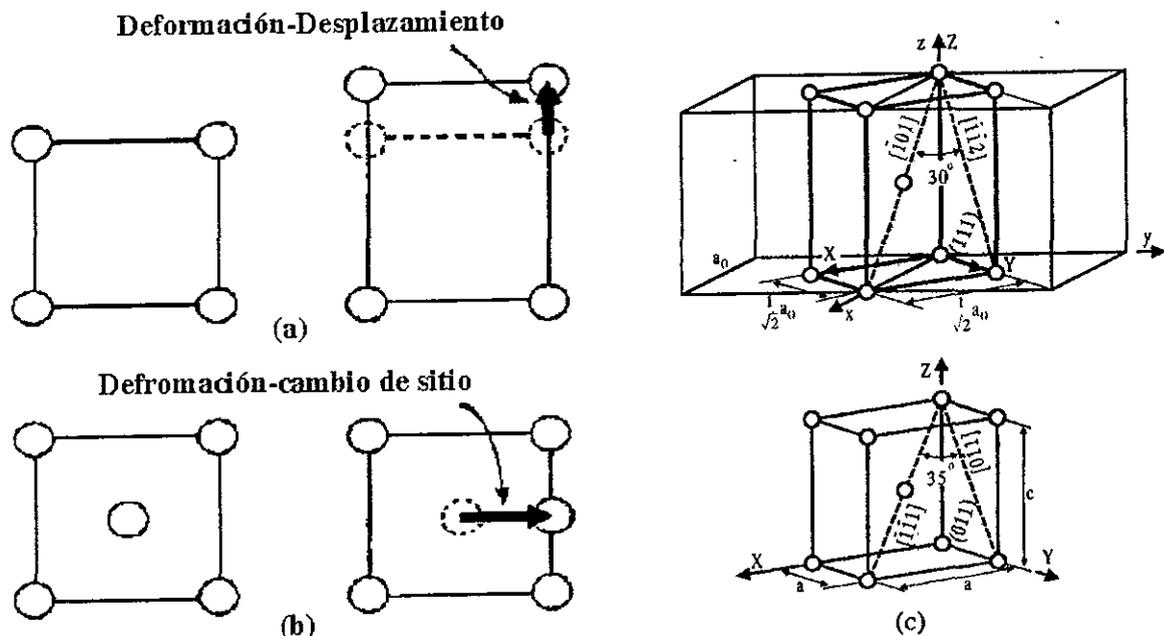


Figura 2. 1. Red de Bravais a) Deformación homogénea de red, b) Deformación con cambio de sitio.[24].c) Mecanismo de transformación martensítica del acero propuesto por BAIN

La transformación martensítica es una transformación de fase adifusional en sólidos en la que los átomos se mueven en forma cooperativa y muchas veces por medio de un mecanismo cortante. Usualmente la fase madre (fase a alta temperatura, también llamada Austenita) es cúbica y la martensita (fase a baja temperatura) tiene otro tipo de simetría. En la figura 2.2 se muestran las martensitas en la región A y B tienen la misma estructura pero diferente orientación, las cuales son llamadas variantes de la martensita.

La figura 2-2. Muestra también la transformación cuando la temperatura es críticamente baja y da inicio la transformación martensítica por un mecanismo de corte.

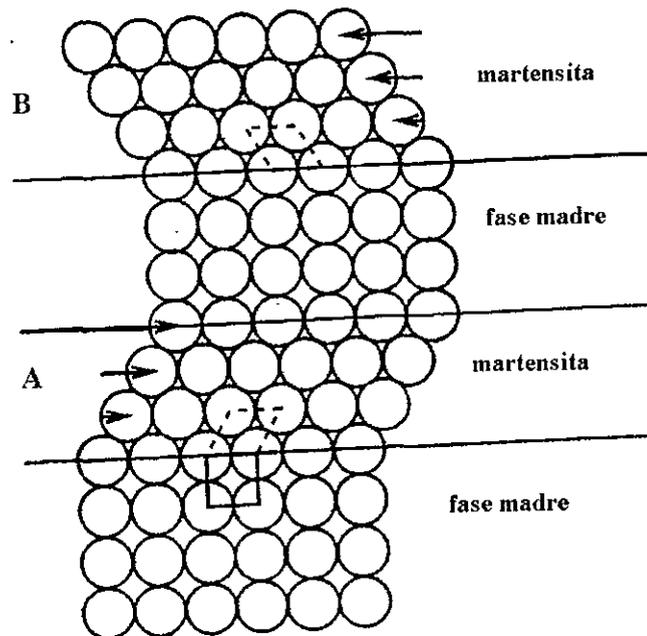


Figura 2. 2. Modelo simplificado de la transformación

La transformación martensítica es de primer orden cuando durante la misma las dos fases involucradas se diferencian claramente. También por la existencia de una histéresis, es decir, existe un intervalo de temperaturas donde ambas fases coexisten. Además de poseer una entalpía de formación. Son llamadas de primer orden debido a que se acompañan de una discontinuidad en propiedades como el volumen, la presión, etc., que son las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos.

El término martensita es reservado para transformaciones que involucran grandes y suficientes deformaciones que el producto dominante en la estructura deba ser formado por nucleación y crecimiento. Esta es la clase de transformación de estado sólido y su producto el cual constituye el foco central del fenómeno de memoria de forma. [24]

2.1.2 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN

Las transformaciones martensíticas tienen temperaturas características que definen los puntos de principio y fin de la transformación. La figura. 2-3 [25] muestra dichos puntos, las temperaturas M_S y M_F corresponden al principio y al fin de la transformación (Austenita a Martensita). De manera similar A_S y A_F están definidas como el principio y el final de transformación inversa (Martensita a Austenita). En el caso de las aleaciones metálicas, estas cuatro temperaturas dependen esencialmente de la composición e historia térmica que han sufrido el material.

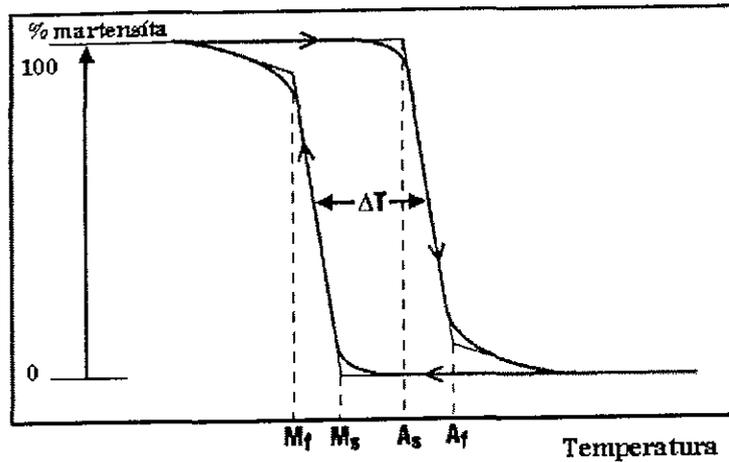


Figura 2. 3. Ciclo de transformación martensítica

El porcentaje de la fase transformada se representa en el eje "y" de la gráfica de la figura 2.3, se obtiene generalmente integrando el pico de la transformación en las gráficas de calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cual, es una de las técnicas utilizada en el presente trabajo para determinar las temperaturas de transformación. La figura 2-4 muestra una curva característica de dicha técnica.

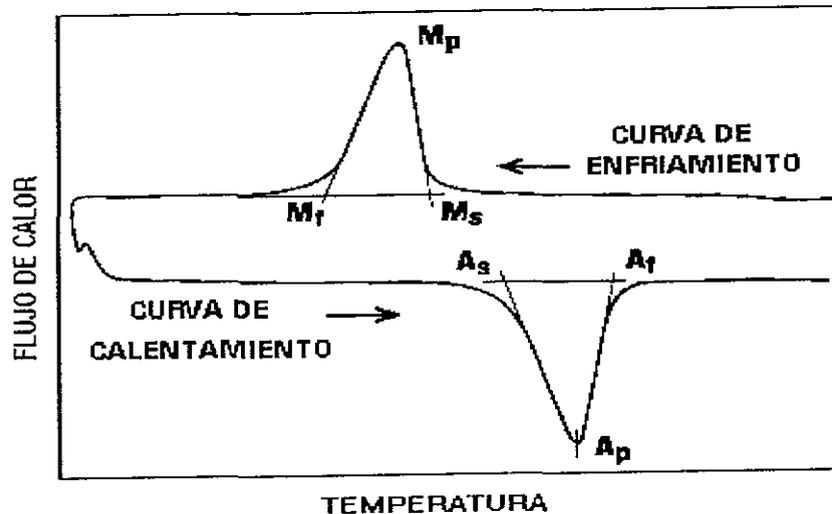


Figura 2. 4. Curva típica de en la medición de temperaturas de transformación en aleaciones de memoria de forma[25]

Existen otras técnicas para la medición de las temperaturas de transformación, en las que es utilizada la discontinuidad de los valores de cualquier propiedad física durante la transformación, por ejemplo, en los ensayos de resistividad eléctrica, en la cual se monitorea el cambio en la resistividad eléctrica del material para encontrar las temperaturas de transformación, la figura 2.5 muestra el esquema típico de esta técnica.

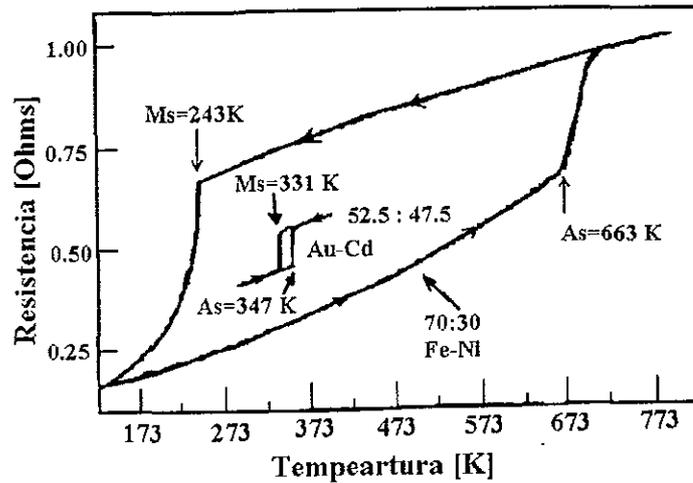


Figura 2. 5. Gráfica típica de pruebas de resistividad durante el enfriamiento y calentamiento en Fe-Ni y Au-Cd[18].

2.1.3 TERMODINÁMICA DE LA TRANSFORMACIÓN.

En esta sección se describen los aspectos termodinámicos de la transformación martensítica:

Las temperaturas de transformación son:

- Ms: temperatura a la cual inicia la transformación martensítica
- Mf: temperatura a la cual termina la transformación martensítica.
- As: Temperatura a la cual inicia la transformación Austenítica
- Af: temperatura a la cual termina la transformación Austenítica.

Las temperaturas de transformación pueden ser determinadas por medio de la medición de alguna de las propiedades físicas como función de la temperatura, como se muestra en la figura 2.5, en donde se muestra una medición de la variación de la resistividad para una aleación Fe-Ni.

Ya que no existe ningún cambio en la composición química durante la transformación martensítica, al material se le puede estudiar como un sistema de un solo componente, así puede ser representada la variación de la energía libre de Gibbs como se muestra en la figura 2.6, en donde T_0 representa la temperatura de equilibrio termodinámico entre las dos fases y $\Delta G^{P-m}|_{Ms} = G^m - G^P$ representan las fuerzas motriz para la nucleación de la martensita y G^m y G^P representa la energía libre de Gibbs de la martensita y austenita respectivamente. El mismo argumento se aplica para el regreso de la transformación, Así T_0 se aproxima por, $1/2(Ms + As)$ [18] Ahora un cambio en la energía libre del sistema en la transformación martensítica puede escribirse como sigue:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc}$$

En donde ΔG_c es un término de energía química que origina un cambio estructural de la fase austenita a la martensita, ΔG_s es un término de energía superficial entre la austenita y la martensita, ΔG_e es un término de energía elástica de la martensita, y por lo tanto $\Delta G_{nc} = \Delta G_s + \Delta G_e$ es un término de energía no química. En la mayor parte de las

transformaciones martensíticas ΔG_{nc} es tan grande como ΔG_c , lo cual es un punto esencial para discutir la transformación martensítica. Por lo que es necesario un sobre-enfriamiento (ΔT_s) para la nucleación de la martensita y asimismo es necesario un sobrecalentamiento para el regreso de la transformación, como se puede ver en la figura 2-6. Es por esta razón M_s no es la misma que M_f , ya que la energía elástica alrededor de la martensita se opone al crecimiento mismo de ésta, a menos que una fuerza motriz sea suministrada, por ejemplo un enfriamiento.

De esta manera, se pueden clasificar las transformaciones martensíticas como termoelásticas y no termoelásticas, esto está tipificado en la figura 2-5. En el caso de la aleación Au-47.5%Cd la histéresis de transformación es pequeña, aproximadamente 15K, lo cual indica que las fuerzas motrices para la transformación son muy pequeñas (es evidenciada por la pequeña histéresis de temperaturas). Adicionalmente la interfase entre la fase madre y la martensita es muy móvil en enfriamiento y calentamiento, y la transformación es cristalograficamente reversible en el sentido de que la martensita revierte a la fase madre en la orientación original. Este tipo de transformación es llamada termoelástica. Por otro lado en la aleación Fe-30% peso Ni, se observa que es muy grande la histéresis de temperaturas cerca de 400K, para este caso, las fuerzas motrices son muy grandes, la interfase entre la fase madre y la martensita son inmóviles, la martensita crece de forma crítica, y el regreso de la transformación ocurre por la renucleación de la fase madre, y por tanto, el regreso de la transformación no es reversible. Estas transformaciones se llaman no-termoelásticas o tipo Burst. Es conocido que tanto en el fenómeno de memoria de forma, como en la superelasticidad, son generalmente caracterizados por transformaciones termoelásticas.[18]

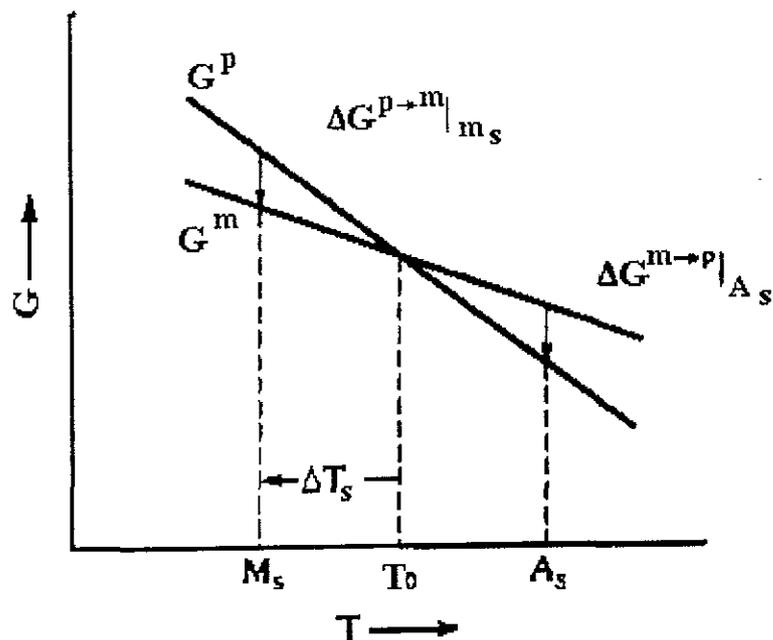


Figura 2. 6. Representación de las curvas de energía libre para las fases austenítica y martensítica, y la relación entre las temperaturas M_s y A_s , ΔT_s es el enfriamiento requerido para la transformación

2.1.4 CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS Y GEOMÉTRICAS

En escala microscópica la interfase austenita-martensita es un plano invariante llamado "plano hábito". En primera aproximación la transformación se traduce por un corte paralelo al plano de hábito. La figura 2.7 muestra esquemáticamente la aparición de una plaqueta única dentro de un monocristal[26] [27]

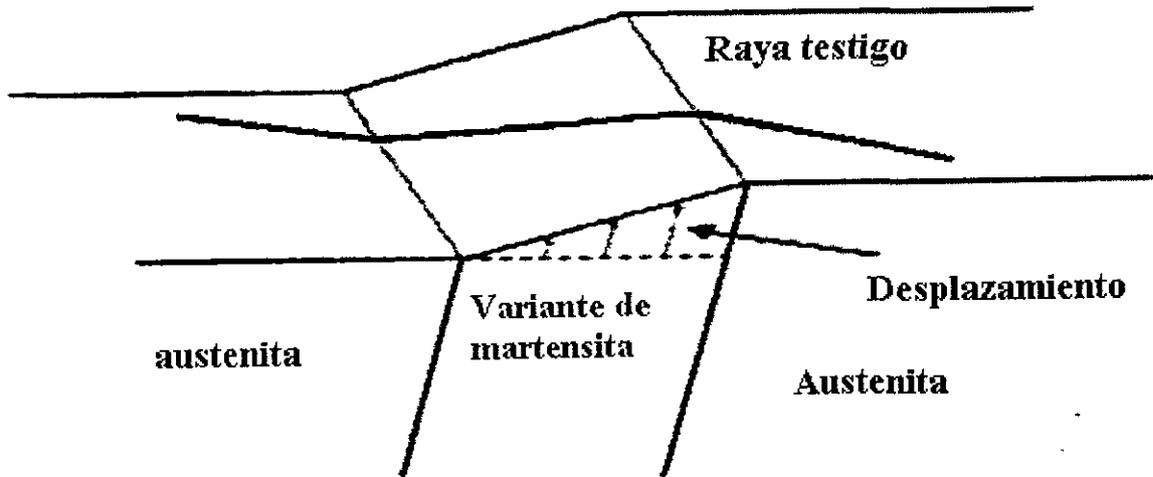


Figura 2. 7. Efecto de una raya testigo del relieve de la superficie debido al surgimiento de una plaqueta de martensita[26]

A partir de un monocristal de austenita se pueden formar 24 variantes de martensita. Estas variantes se diferencian por la orientación de su plano hábito y la dirección del corte[28] . Las variantes (equiprobables) se forman de manera tal que compensan sus deformaciones respectivas (bajo el efecto de esfuerzos internos) Ese grupo de 24 variantes llamadas autoacomodantes genera una transformación sin deformación macroscópica significativa(ver figura 2-8) [29] [30].

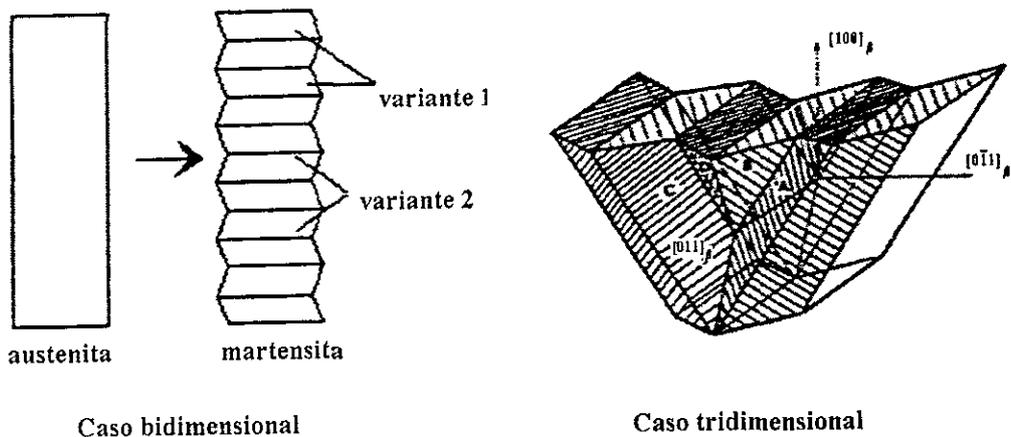


Figura 2. 8. Esquema de las variantes autoacomodantes en 2 y 3 dimensiones.[29], [30]

2.1.5 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

La cinética de estas transformaciones está gobernada por la nucleación y la recristalización. La nucleación es el conjunto de fenómenos que preceden y conducen a la aparición del primer volumen de martensita dentro de la fase madre. En la teoría clásica de la nucleación homogénea, la energía para activar la nucleación sólo proviene de las fluctuaciones térmicas. Pero esta energía calculada es de dos órdenes de magnitud mayor que las presentadas por las martensitas termoelásticas. Es claro entonces que la nucleación debe ser heterogénea.

Kajiwara[31] demostró en las aleaciones Fe-Ni, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C, que el acomodamiento de la deformación plástica asociada al cambio de forma dentro de la austenita, es un paso primordial para la nucleación. Reportó que las dislocaciones, no participan como sitios de nucleación favorable, sino más bien para acomodar plásticamente la deformación.

El crecimiento o germinación es el periodo de desarrollo y de propagación de la martensita una vez que los primeros gérmenes se han formado. Este crecimiento se realiza por movimiento de las interfases austenita-martensita. Las observaciones en microscopía óptica de las aleaciones termoelásticas muestran movimientos de interfases, en ocasiones bastante lentos, y otras veces muy rápidos. Un estudio más fino realizado con mediciones de emisión acústica ha mostrado, en enfriamientos muy lentos, que las interfases progresan mediante saltos muy rápidos, aún cuando la velocidad global es lenta[32]. Tal parece que la velocidad máxima de propagación de las fases es una fracción importante de la velocidad del sonido dentro del material; 60% según un estudio realizado por Mañosa[32] en la aleación Cu-Zn-Al.

2.2 PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS DE ALEACIONES MEMORIA DE FORMA

2.2.1 EFECTO DE MEMORIA DE FORMA SIMPLE.

La transformación martensítica de tipo termoelástica es responsable de los efectos: memoria de forma simple, doble efecto de memoria y el efecto superelástico entre otros.

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

La figura 2.9(a) presenta un esquema de este efecto de forma macroscópica.

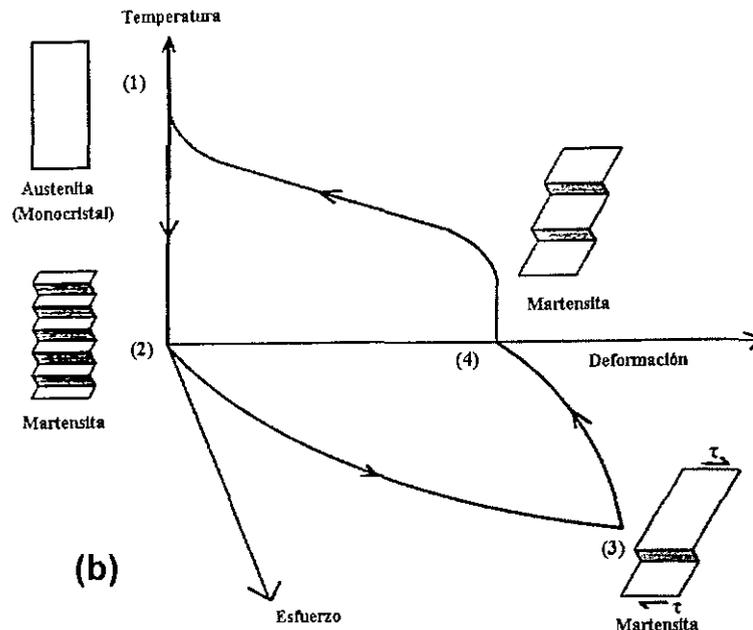
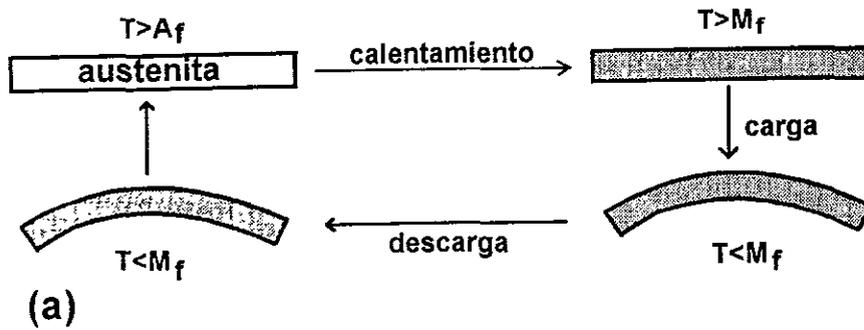


Figura 2. 9. (a) esquema del efecto de memoria de forma (b) efecto de memoria simple desde el punto de vista de las variantes de martensita

La figura 2.9(b) muestra el comportamiento desde el punto de vista de las variantes de martensita, en un diagrama de temperatura-esfuerzo-deformación (T - σ - ϵ). Si se parte de una muestra que está en estado austenítico ($T > A_f$), punto 1, y se enfría por debajo de M_f la muestra transforma a martensita, punto 2, y las variantes producidas de esta manera están repartidas al azar. La aplicación de un esfuerzo en fase martensítica provoca la reorientación de ciertas variantes de martensita, produciendo una deformación macroscópica, punto 3, al quitar el esfuerzo no todas las variantes regresan a su orientación inicial; subsiste entonces una deformación, punto 4. Las variantes, aunque están repartidas de manera diferente, son una salida del mismo monocristal de austenita original en donde éstas se re-transforman por calentamiento, recuperando la forma original, punto 1.

2.2.2 DOBLE EFECTO MEMORIA DE FORMA.

En el efecto de memoria de forma simple sólo es recordada la forma de la fase madre o austenita, como fue descrito con anterioridad. Sin embargo es posible recordar la forma de la fase martensítica. Esto se logra dando un tratamiento termo-mecánico⁴ particular a la aleación. Cuando el esfuerzo aplicado es pequeño, el espécimen regresa completamente a su forma original debido al efecto de memoria simple, figura 2.10(a-c).

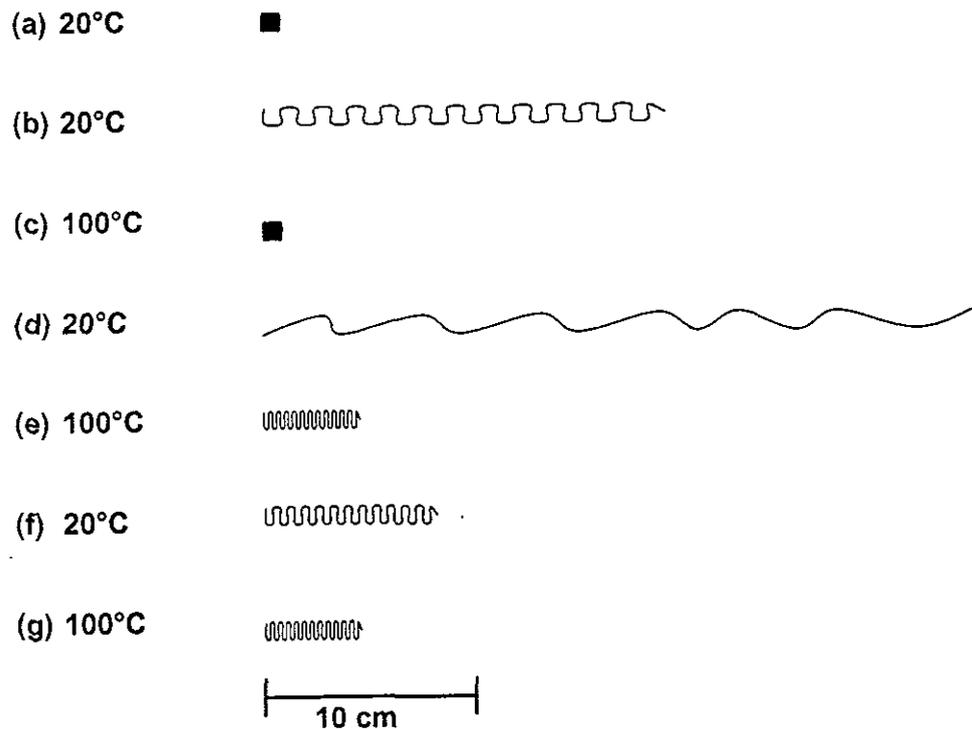


Figura 2. 10. (a-c) Esquema del efecto de memoria simple, (d-g) Esquema del doble efecto de memoria de forma[18].

Cuando se aplica un esfuerzo mayor, figura 2.10(d), no recupera su forma original por completo aún después de calentar por encima de A_s (figura (c) y (e)), para el siguiente ciclo de enfriamiento, el espécimen se recupera automáticamente como se muestra en (f), entonces si se calienta y enfría repetidamente el espécimen cambia su forma entre (g) y (f). El espécimen ahora recuerda la forma de (f) en el estado martensítico esto es llamado "doble efecto de memoria de forma" (DEMF)[18].

⁴ Este tratamiento se conoce como educación, puede llevarse a cabo de varias maneras, una de ellas consiste en efectuar ciclos de transformación (del orden de 20) en cada uno de los cuales el material es deformado a temperaturas inferiores a la temperatura crítica, para darle la forma deseada en estado martensítico. Después de eso veinte ciclos, el material adquirirá la forma deseada (es decir sin ningún esfuerzo aplicado) al ser enfriado. Entonces el material será capaz de recordar dos formas diferentes: una cuando es calentado por encima de la temperatura crítica y otra cuando es enfriado por debajo de ella[33].

La razón de este fenómeno puede ser explicado de la siguiente manera: la deformación del material en estado martensítico provoca el engrosamiento de algunas plaquetas de martensita, de orientación cristalográfica particular, a expensas de otras menos favorables. Así la forma externa del material a baja temperatura corresponde a una distribución muy particular en tipo y número de plaquetas. Por otra parte se sabe que tanto el efectuar ciclos térmicos de calentamiento-enfriamiento como el deformar a la muestra en estado martensítico genera la formación de defectos internos (dislocaciones de la red cristalina).

Estos defectos han sido estudiados y caracterizados[33] lo que permite concluir que: 1) el tipo de defectos creados durante el proceso de "educación" depende de la deformación particular o, lo que es equivalente, de la forma externa impuesta al material en este proceso; 2) la formación espontánea de una distribución particular de plaquetas de martensita está relacionada con el tipo de defectos generados durante el proceso de "educación".

El número de defectos creados en el material aumenta con el número de ciclos térmicos y termina por inhibir el crecimiento de las plaquetas de martensita que no son compatibles con ellos. Así una vez terminado el proceso de educación las únicas plaquetas de martensita que se forman de manera espontánea (al enfriar el material) son las compatibles con el tipo de defectos existentes; y son precisamente estas plaquetas las que generan la forma externa (deformada) impuesta al material durante ese proceso.

2.2.3 EFECTO SUPERELÁSTICO.

La transformación martensítica se produce por enfriamiento por debajo de la temperatura M_s pero puede también ser inducida a temperaturas por encima de A_f al aplicar un esfuerzo. Provocando así, la aparición de una variante única de martensita que provoca un corte macroscópico (ver figura 2.7). De manera recíproca, si un esfuerzo es aplicado ($\sigma > \sigma_c$) aumentará la temperatura de transformación de las variantes cuya deformación se produce en la misma dirección del esfuerzo aplicado. Este comportamiento es conocido como el "efecto superelástico" [34][35][36][37][38][39]. Éste es mostrado en la figura 2.11 para un monocristal y para un policristal (líneas punteadas). Este efecto también es conocido como pseudoelasticidad y corresponde a una elasticidad no lineal.

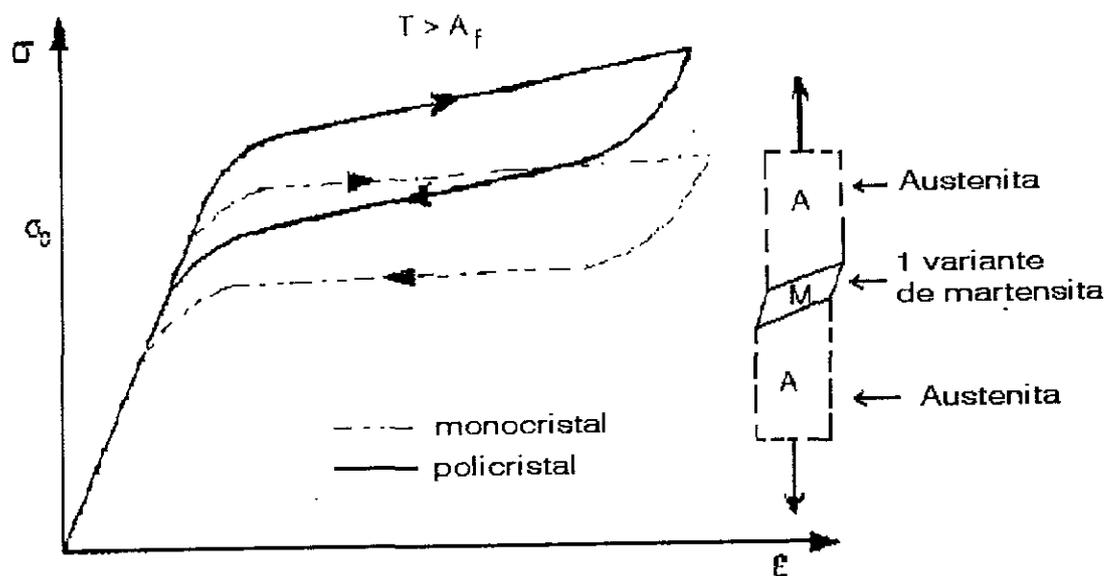


Figura 2. 11. Efecto superelástico para un monocristal y un policristal

La aplicación de un esfuerzo superior al esfuerzo crítico induce variantes de martensita orientadas que contribuyen a aumentar fuertemente la deformación. Esta deformación es reversible, cuando se retira el esfuerzo aplicado y la martensita re-transforma a austenita. El esfuerzo al cual re-transforma es menor debido a la existencia de una histéresis. Este fenómeno puede ser descrito por la ley de Clausius - Clapeyron:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial M_s^\sigma} = - \frac{\Delta H}{T \varepsilon_0}$$

En donde:

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

En el diagrama de esfuerzo-temperatura se aprecian las zonas de estabilidad de la fase martensítica y austenítica, figura 2.12. En esta figura se ha establecido la trayectoria (1) correspondiente al efecto superelástico, donde se parte de una muestra en estado austenítico y ésta se transforma en martensita cuando el esfuerzo sobrepasa el valor σ_c .

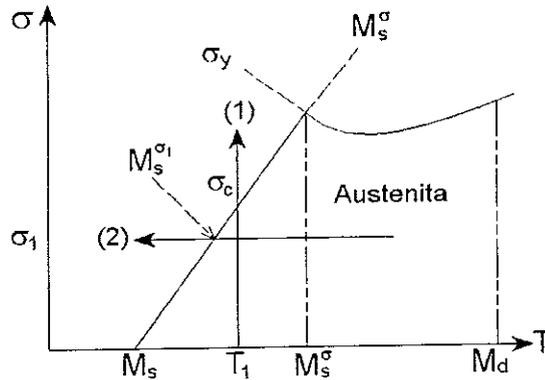


Figura 2. 12. Dominio de estabilidad de las fases martensita y austenita en un diagrama σ - T

2.3 FAMILIA DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA.

Dos grandes grupos de AMF han demostrado tener aplicaciones prácticas en vista de sus excelentes propiedades de memoria de forma (MF), y un intervalo grande de temperaturas de transformación. Estas son aleaciones de NiTi, NiTi-X (X= elemento ternario Cu o Fe), y las aleaciones base cobre tales como CuAlNi, CuZnAl, CuZnSn. Las aleaciones NiTi generalmente muestran excelentes propiedades de MF con recuperaciones de 8% a 10%, presentando buena ductilidad y buena resistencia a la fatiga. Las excelentes propiedades mecánicas de las aleaciones NiTi son usualmente atribuidas a su tamaño de grano pequeño y baja anisotropía elástica

Las aleaciones de cobre constituyen una buena parte de las aleaciones con memoria de forma. Los principales sistemas son los de Cu-Al, CuZn, y Cu-Sn. La figura 2.13 presenta la clasificación general de éstas, donde se muestran los tres sistemas primarios de aleación y las aleaciones ternarias más extensamente estudiadas. Finalmente, un cuarto elemento(Y) se agrega con el fin de refinar el tamaño de grano.

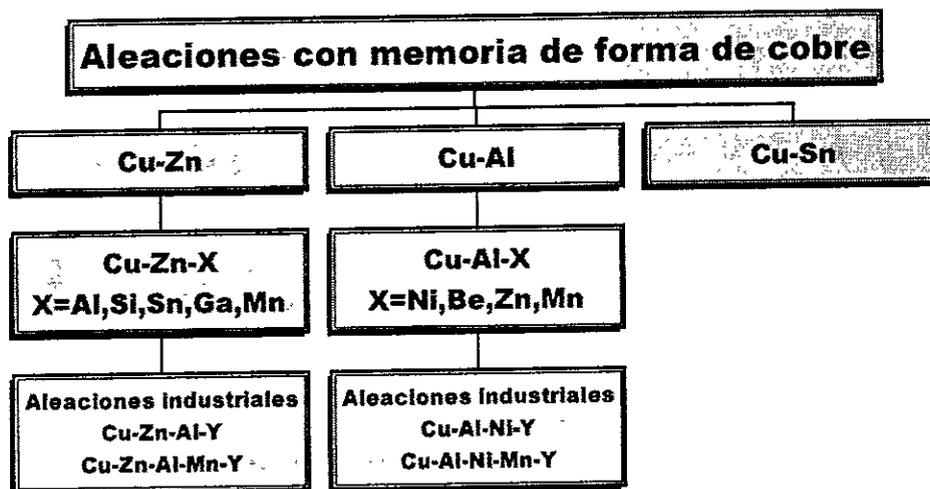


Figura 2. 13. Sistemas de aleaciones con memoria de forma de cobre

Las aleaciones base Ti-Ni exhiben excelentes propiedades de memoria de forma y buenas propiedades mecánicas, como ductilidad y resistencia a la corrosión, la cual tiene

importantes aplicaciones. No obstante, que estas aleaciones son muy costosas, comparadas con las aleaciones base cobre[18].

2.3.1 LA ALEACIÓN Cu-Al.

Numerosas aleaciones base cobre son capaces de exhibir propiedades de memoria de forma entre ellas: Cu-Zn, Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be. Todas estas aleaciones tienen comportamiento y estructura similar. Un buen conocimiento de cada aleación con su correspondiente diagrama de fases, es por consiguiente, requerido para elaborar buenos tratamientos térmicos, lo que llevará a reproducir unas propiedades estables de memoria de forma.

El diagrama binario Cu-Al publicado en 1963 por Jewlet[40] (figura 2.14). En donde sólo se muestra la parte rica de cobre, se puede notar en este diagrama, los dominios de las fases en equilibrio y aquellos de las meta-estables [41]. Estos últimos están denotados por las líneas punteadas.

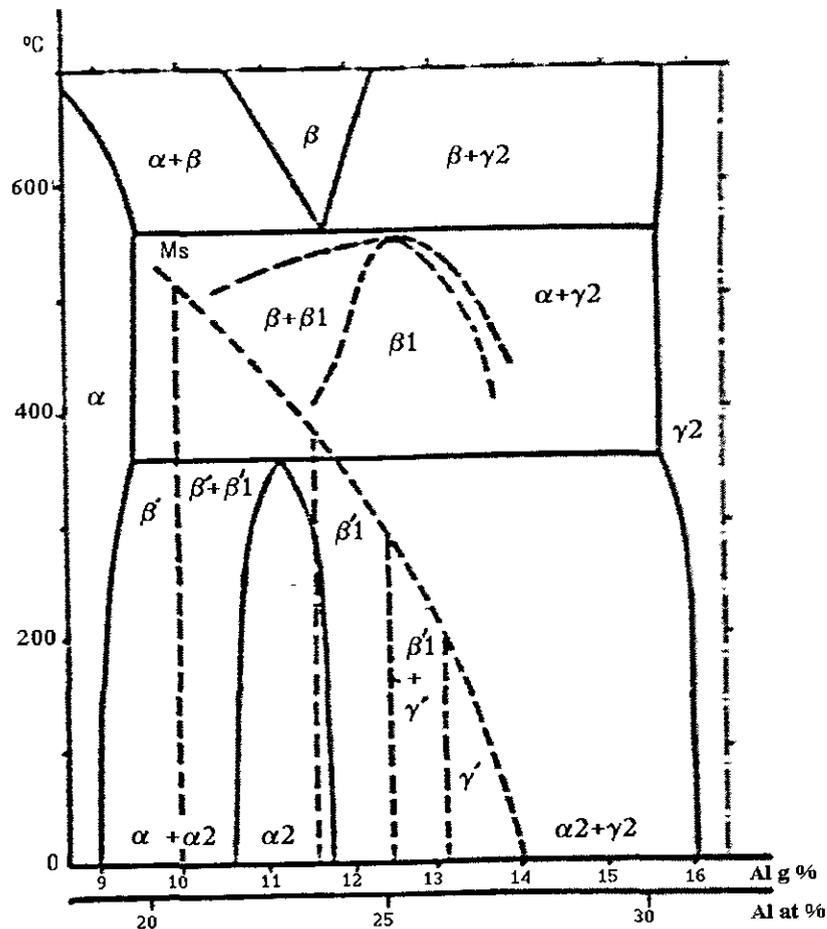


Figura 2. 14. Vista del diagrama binario Cu-Al por la parte alta en la concentración de Cu[40].

La fase β en el sistema binario Cu-Al pasa por una descomposición eutectoide a 565°C en α y γ_2 (Cu_9Al_4 fase cúbica) pero si ésta se temple de fase β a temperatura ambiente, ésta transforma martensíticamente. La estructura de las fases martensíticas son desordenadas (figura 2.16), 9R para menos de 11% en peso Al, 18R para 11-13% en peso Al y 2H para más de 13% en peso Al. La fase β con más de 11% en peso Al, llega a ordenarse antes de ocurrir la transformación martensítica. Las aleaciones con alto contenido de aluminio, arriba de 14% en peso, son susceptibles a la precipitación de γ_2 y no pasa por la transformación martensítica[18].

2.3.1.1 LAS FASES DE EQUILIBRIO

Las cuatro fases de equilibrio presentes en la figura 2.14, son $\alpha, \alpha_2, \beta, \gamma_2$, éstas se describen a continuación.

La fase α con estructura cúbica centrada en las caras (F.C.C) tiene un parámetro de red comprendido entre 0.361 y .366 nm para un contenido de aluminio de 0 a 9% en peso. Esta fase es muy maleable y su dureza crece con el contenido de aluminio.

Dependiendo del tipo de aleación y su composición química, se pueden encontrar diferentes ordenamientos atómicos para a fase β , tales como: B₂(tipo Cs-Cl), DO₃ (tipo Fe₃-Al) o L₂₁ tipo(Cu₂Al-Mn). La fase β de alta temperatura, es desordenada, en donde los átomos son exhibidos en una estructura cúbica de cuerpo centrado.

La fase β (estructura A2 cúbica centrada en el cuerpo (B.C.C)) después de un enfriamiento ésta sufre una transición de orden para tener un orden del tipo B2 (con parámetro de red $a=0.291\text{nm}$) un nuevo enfriamiento produce un orden del tipo DO₃, con $a=.580\text{nm}$, en ciertas aleaciones ternarias puede producirse un orden del tipo L₂₁. La figura 2.15, muestra los cuatro tipos posibles de estructura en la fase β . [41][42][43]

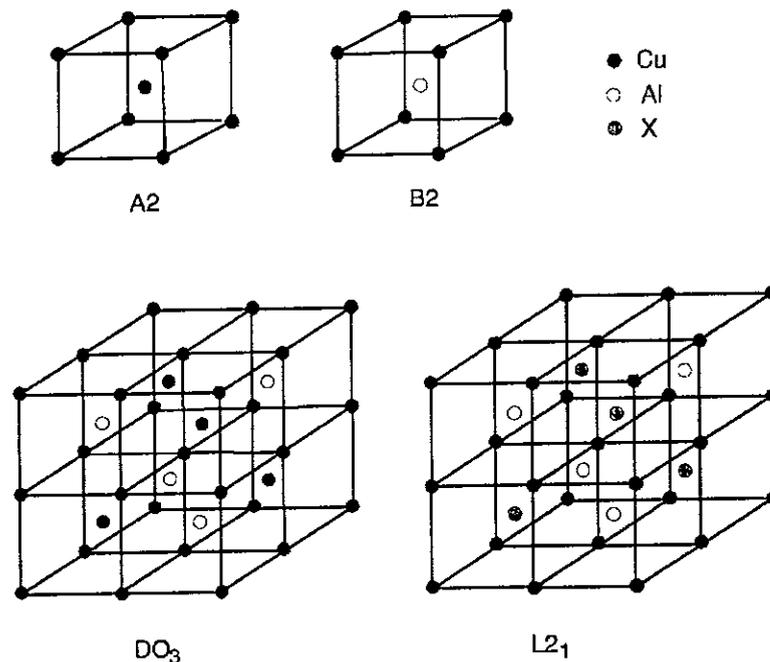


Figura 2. 15. Diferentes tipos de estructura que se presentan en la fase β (metaestable) de las aleaciones Cu-Al con memoria de forma.

El orden DO_3 ideal sólo es válido para las composiciones estequiométricas: Cu_3Al . En algunos casos de aleaciones ternarias, el orden DO_3 se logra para $(CuX)_3Al$ y el orden $L2_1$ para la estequiometría $(CuX)_2Al$.

La fase α_2 es estable para contenidos de aluminio entre 10.7 y 12.4 % en peso y para temperaturas inferiores a 350°C. Esta fase presenta una estructura de gran periodo y una subestructura de tipo F.C.C. [41][42]

La fase γ_2 que tiene una composición química estequiométrica Cu_3Al_4 , se caracteriza por tener una estructura cúbica compleja de parámetro de red igual 0.0877 nm (es decir tres veces el de la fase β), se puede visualizar como un supercubo formado por 27 celdas unitarias de β . Su dominio de estabilidad se encuentra entre 16 y 20 % en peso de aluminio.

2.3.1.2 LAS FASES MARTENSÍTICAS

Antes de una solidificación bastante rápida de la fase β (para evitar la formación de las fases de equilibrio) cada una sufre una transformación súbita termoelástica. El tipo de martensita así producida depende de la composición química y del orden de la fase β . Cinco zonas son previamente definidas en el diagrama de fases Cu-Al (ver figura 2.14) según el contenido de aluminio.

1. β' martensita desordenada (R9) es producto de β : entre 9 y 10% de peso de Al (entre 18.9 y 20.7% de peso atómico).
2. $\beta' + \beta'_1$ martensita que proviene de β y de β_1 , (DO_3): entre 10 y 11.6% de Al en peso (entre 20.7 y 23.6% peso atómico).
3. β'_1 martensita ordenada (18R) producto de β_1 : entre 11.6 y 12.5% de Al en peso (entre 23.6 y 25.2% en peso atómico).
4. $\beta'_1 + \gamma'_1$ martensita ordenada (18R y 2H) producto de β_1 : entre 12.5 y 13.2% de Al en peso (entre 25.2 y 26.4% de peso atómico).
5. γ'_1 martensita ordenado (2H) producto de β_1 : entre 13.2 y 14% de Al en peso (entre 26.4 y 27.7% de peso atómico).

La figura 2.16 muestra algunas de estas estructuras.

La figura 2-17, describe las red 9R en donde ésta posee 18 átomos. Los valores típicos de los parámetros son:[44][45][46]

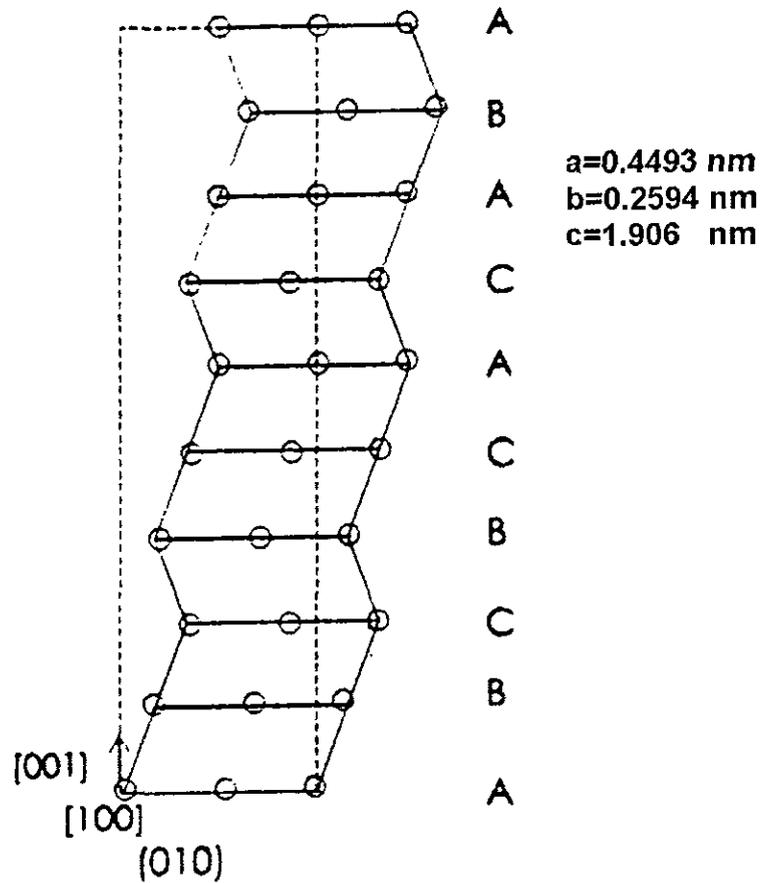


Figura 2. 17. Martensita β' (9R) donde las líneas punteadas muestran la malla ortorrómbica

SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA

Existen varios métodos para producir aleaciones solidificadas rápidamente mediante los cuales, es posible obtener polvos, hilos y cintas metálicas. A continuación se presentan algunos de los métodos más importantes comprendidos dentro de esta categoría. En general, éstos son empleados para producir hilos y cintas metálicas, éstos son llamados "Melt Spinning"(MS)

2.4 MÉTODOS DE SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA "MS"

El MS es uno de los métodos más usados hoy en día para la producción de cintas metálicas largas y continuas. A partir de los años 70's se promovió el desarrollo de esta técnica, la cual es responsable de algunos avances tecnológicos.

El nombre de "Melt Spinning" proviene de hilar el metal fundido sobre un camino. Dicho proceso es muy parecido al que se usa en la manufactura de finas fibras sintéticas textiles.

El proceso de MS es tan extenso que puede subdividirse en dos diferentes categorías, dependiendo de si el chorro de fundición es solidificado con refrigerante, o al chocar con una superficie fría.

Cada uno de estos procesos serán mencionados a continuación, uno de ellos se refiere al Vuelo Libre llamado "Free-Fligth Melt Spinning" (FFMS) y el otro Enfriado por bloque llamado "Chill-Block Melt Spinning" (CBMS) [61].

2.5 PROCESO DE VUELO LIBRE (FFMS).

Este proceso data del año 1935 aproximadamente cuando fue patentado por Pond[47][48]. El proceso consiste en la fundición y subsecuentemente en la solidificación de una estela líquida de metal derretido inyectado por chorro.

Generalmente el chorro es estabilizado y creado por eyección; el fluido sale por un orificio y es entonces solidificado al pasar a través de gases o líquidos templadores. Este proceso se muestra en la figura 2.18.[51]

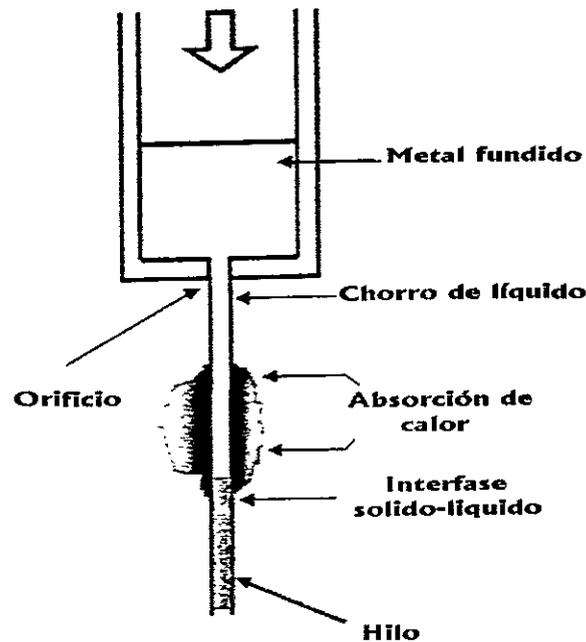


Figura 2. 18. Esquema del método tipo de Melt-Spinning tipo vuelo libre "Free Flight"[51]

Debido a la alta tensión superficial y a la baja viscosidad del metal líquido, se utiliza un orificio con diámetro pequeño por donde sale el chorro.

La característica fundamental de este método es que el chorro de metal líquido es arrojado a través de un orificio que se encuentra en la parte inferior del crisol, liberando la fundición dentro de una cámara que contiene una atmósfera compatible con el material, lo cual previene la disgregación de la fundición antes de que esta solidifique totalmente, formando hilos continuos. El diámetro del orificio que se encuentra en la parte inferior del crisol, por donde sale el líquido, es alrededor de 50 a 125 micras. La presión requerida para la eyección del fluido depende del tamaño de dicho orificio.

2.6 PROCESO DE ENFRIAMIENTO POR BLOQUE "CHILL BLOCK" (CBMS)

Este proceso fue descubierto desde 1908 [49] pero retomado por Pons[50] en los años 30's. En este método de "Melt-Spinning" con enfriamiento en bloque "Block", el chorro de metal fundido es dirigido directamente hacia un disco de metal que se encuentra a temperatura ambiente, con lo cual se elimina el exceso de calor del material lográndose la solidificación rápida. El chorro es impregnado en el disco formando un hilo de metal fundido de espesor aproximadamente igual o el doble, del chorro. La solidificación empieza cuando el chorro, convertido en cinta, es expulsado de la superficie de la rueda. Dicho método se presenta esquemáticamente en la figura 2.19.51

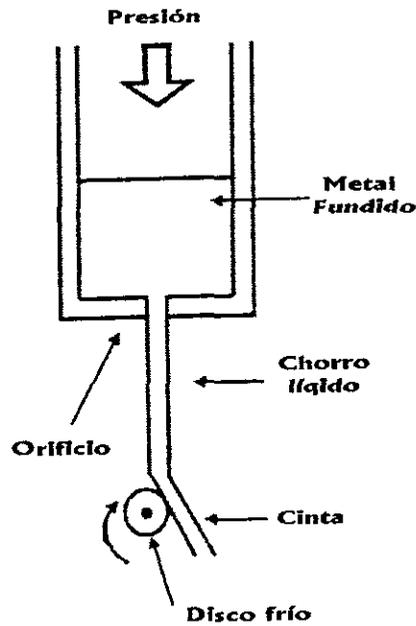


Figura 2. 19. Esquema del método tipo "Melt-Spinning" enfriamiento con bloque "Chill Block"[51]

Para este método, el diámetro del orificio puede ser muy pequeño (es posible enfriar el bloque durante el proceso). La distancia entre la nariz del crisol y el disco puede ser relativamente grande con lo cual se minimiza el diámetro del chorro. Existen otros métodos para hacer cintas metálicas con un método que tiene el mismo principio de operación que el FFMS el cual fue desarrollado por Pond y Maddin[52].

2.6.1 REFINAMIENTO DE GRANO

Granos de alrededor de 3.6 a 4.8 micras han sido reportados para cintas de cobre fabricadas por CMBS por Morris y Morris[53]. La adición de aleantes disminuye el tamaño de grano y el espesor de la cinta bajo condiciones idénticas en el procesos de fabricación[54]. Por ejemplo, para aleaciones de Cu-Ni y Cu-Fe la microestructura depende de la velocidad giro de la rueda(velocidad de extracción de calor).

Las velocidades menores de 20-30 m/s, dan como resultado una morfología de grano equiaxial grande, a velocidades intermedias, tres tipos de granos son vistos (a) Pequeños granos en la zona fría de contacto del material y rueda. (b) Una zona central de grano columnar (c) una capa de granos equiaxiales cerca del área de contacto entre el material y el aire. Para velocidades de 40 m/s o más altas, da como resultado una morfología de grano columnar extendido a través de la sección transversal de la cinta. La figura 2.20 muestra las diferentes estructuras antes mencionadas.55

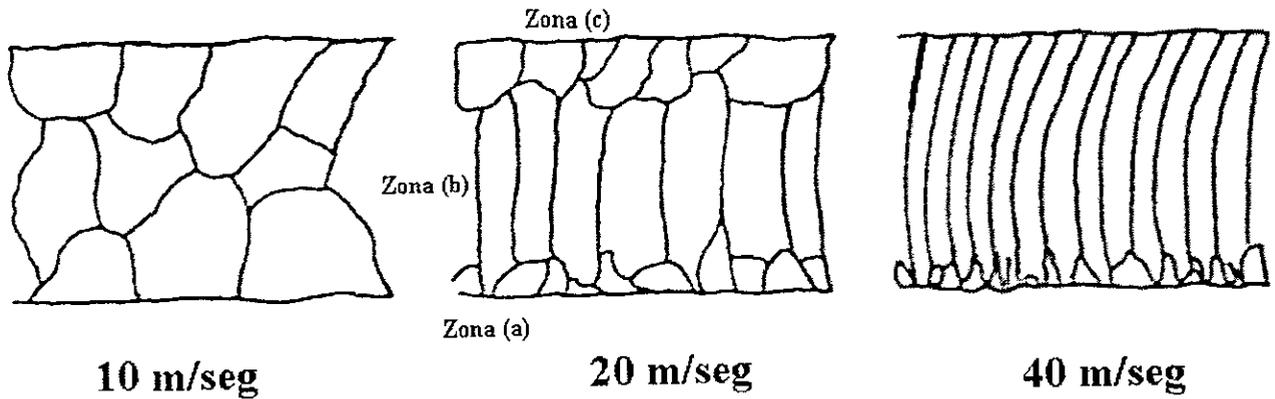


Figura 2. 20. Influencia de la velocidad de la rueda (velocidad de extracción de calor) en la microestructura de la aleación Cu-Ni. [55]

En aleaciones de cobre la dirección del frente de solidificación es determinante para morfología del grano columnar. El frente de solidificación y el sobre-enfriamiento determinan la forma e inclinación del grano. La inclinación del grano es formada en la interfase sólido-líquido durante la solidificación y ésta a su vez, depende del grado de sobre-enfriamiento que está determinado por la velocidad de la rueda " u " y la velocidad del crecimiento dendrítico " V_d " como se muestra en la figura 2.21 (geoméricamente $V_d = u \sin \beta$) [55]

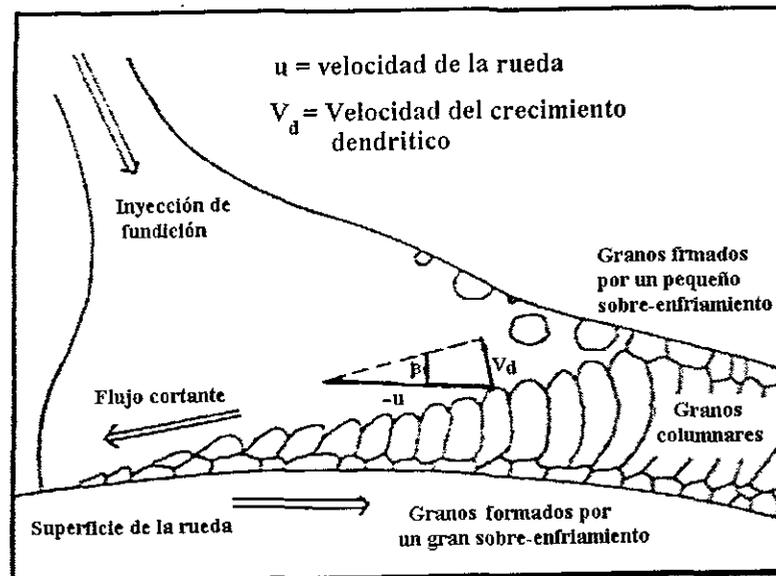


Figura 2. 21. Esquema del proceso de cristalización durante el proceso de solidificación rápida. [55]

CAPÍTULO

TRES

En el presente capítulo se describe brevemente el principio de las principales técnicas utilizadas en la caracterización de las muestras obtenidas por solidificación rápida, destacando los procedimientos y preparación de las muestras para cada técnica en particular. Los esquemas de las diversas técnicas, aquí mostrados, ayudarán a comprender como se obtendrán los resultados descritos en el siguiente capítulo.

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. FABRICACIÓN DE MUESTRAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA

La muestra de fundición fue proporcionada por la compañía Trifemetaux^[4], con las temperaturas de transformación nominales siguientes:

$M_S = -60\text{ }^\circ\text{C}$

$M_F = -82\text{ }^\circ\text{C}$

$A_S = -68\text{ }^\circ\text{C}$

$A_F = -52\text{ }^\circ\text{C}$

Se cortaron muestras de aproximadamente 100 gramos y se procedió a la producción de la cintas por el método de solidificación rápida a diferentes condiciones de enfriamiento. La figura 3.1, muestra un esquema del equipo de solidificación rápida utilizado.

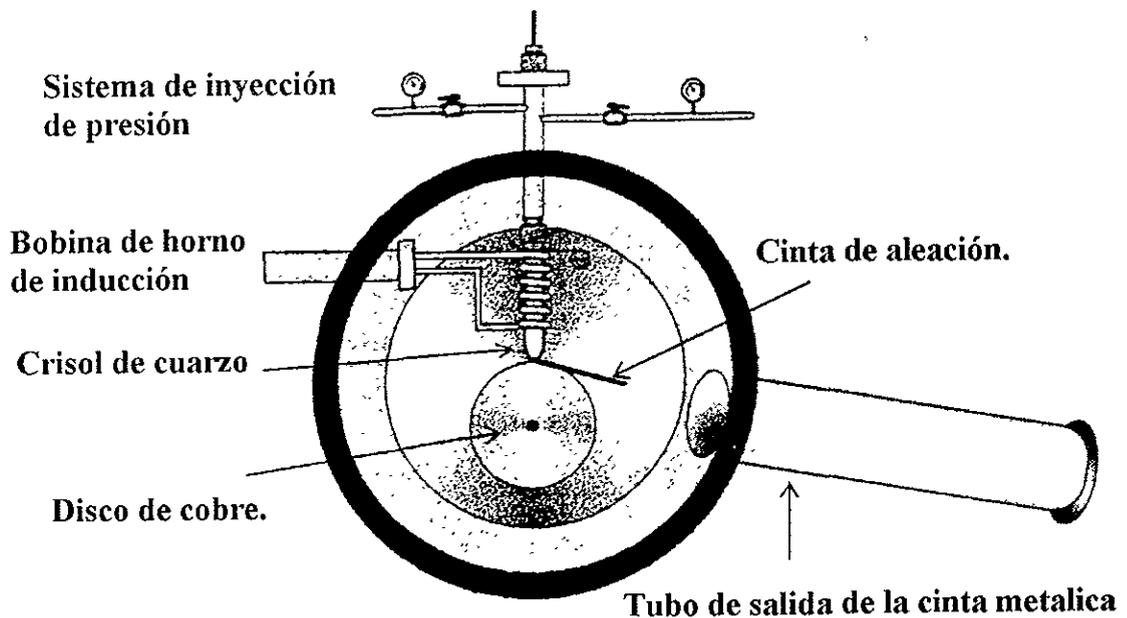


Figura 3. 1. Sistema de solidificación rápida (chill block) utilizado en la fabricación de cintas.

En el esquema se observan los diferentes sistemas que intervienen en la fabricación de materiales por solidificación rápida, de los cuales, se tienen que calibrar los parámetros de cada uno, como son:

- La temperatura del horno de inducción
- La velocidad de la rueda de cobre
- La presión requerida para el sistema de inyección.
- Diámetro de salida del crisol
- Distancia entre el crisol y la rueda.
- Inclinación del crisol con respecto a la tangente de la rueda en el punto de contacto

⁴ Empresa francesa fabricante de la aleaciones comerciales Cu-Al-Be.

3.1.1. PARÁMETROS EN LA FABRICACIÓN DE CINTAS.

Se obtuvieron cintas por el método de solidificación rápida (que presentan el fenómeno de memoria de forma) con las siguientes características y parámetros de fabricación:

CINTAS: Se obtuvieron cintas continuas de aleación Cu-Al-Be con un espesor entre 30 y 50 micras y con un ancho entre 2 y 7 mm

VELOCIDADES: Previamente se realizó la calibración del controlador de corriente directa, que es la fuente que proporciona el voltaje al motor de corriente directa y de esta manera se controla la velocidad angular (en R.P.M) la cual se midió con un tacómetro digital. Teniendo la velocidad en R.P.M y el radio de la rueda de cobre (10cm) se pudo determinar la velocidad lineal, tal como se muestra en la tabla 1. La velocidad de la rueda de cobre, como se observa, es posible variarla de tal manera que se puedan alcanzar velocidades lineales de 1ms^{-1} hasta 60ms^{-1} .

| PERILLA | VELOCIDAD | VELOCIDAD |
|---------|-----------|-----------|
| % | R.P.M | m/s |
| 0 | 0 | 0.0 |
| 10 | 106.8 | 1.1 |
| 15 | 542.7 | 5.7 |
| 20 | 1226.4 | 12.8 |
| 25 | 1795.3 | 18.8 |
| 30 | 2327.9 | 24.4 |
| 35 | 2801.1 | 29.3 |
| 40 | 3449.7 | 36.1 |
| 45 | 3945.9 | 41.3 |
| 50 | 4520.6 | 47.3 |
| 55 | 5065.2 | 53.0 |
| 60 | 5862.1 | 61.4 |
| 65 | 6473.6 | 67.8 |

Tabla 3. 1. Calibración de velocidades para el equipo de solidificación rápida

Se espera que el resultado de variar la velocidad de la rueda de cobre recaiga directamente en la microestructura y temperaturas de transformación de las cintas obtenidas, ya que dependiendo de la velocidad de la rueda, la extracción de calor es mayor o menor, esto se podrá apreciar en el tamaño de grano de la cinta, lo cual se discutirá más adelante.

PARÁMETROS DEL CRISOL. El orificio posterior de los crisoles de cuarzo fue de aproximadamente un milímetro de diámetro, esto con el propósito de que al momento de que la aleación estuviera completamente fundida la tensión superficial contuviera el vaciado, y que éste se realizara solamente al momento de inyectar gas argón en la parte superior del crisol, con una presión de 3.5 Kg/cm^2 .

La distancia óptima que se encontró, con base en la experimentación, entre la rueda de cobre y el orificio del crisol fue de 3mm, con una inclinación del crisol de aproximadamente 10 grados con respecto a la normal de la tangente de la rueda. Cabe hacer notar que distancias inferiores a la óptima referida dan como resultado la obtención de polvo, y distancias superiores generan una forma de cinta no homogénea.

3.1.2. TEMPLADO SECUNDARIO:

En la fabricación de las cintas se realizó un templado secundario en agua a temperatura ambiente y al aire libre. Estudios anteriores han demostrado que la velocidad de enfriamiento en muestras fabricadas por solidificación rápida, depende de la velocidad de la rueda de cobre, se estima una pérdida de temperatura en aleaciones base cobre (10^6Kseg^{-1})[56].

Con el templado secundario en agua, se espera obtener un tamaño de grano más pequeño, comparado con las muestras obtenidas con el templado al aire, con el objetivo de caracterizar la influencia de las velocidades de enfriamiento en uno y otro proceso, asimismo, la influencia en las temperaturas de inicio y término de la transformación martensítica. En la figura 3.2, se muestra el arreglo del equipo para realizar el templado secundario en agua.

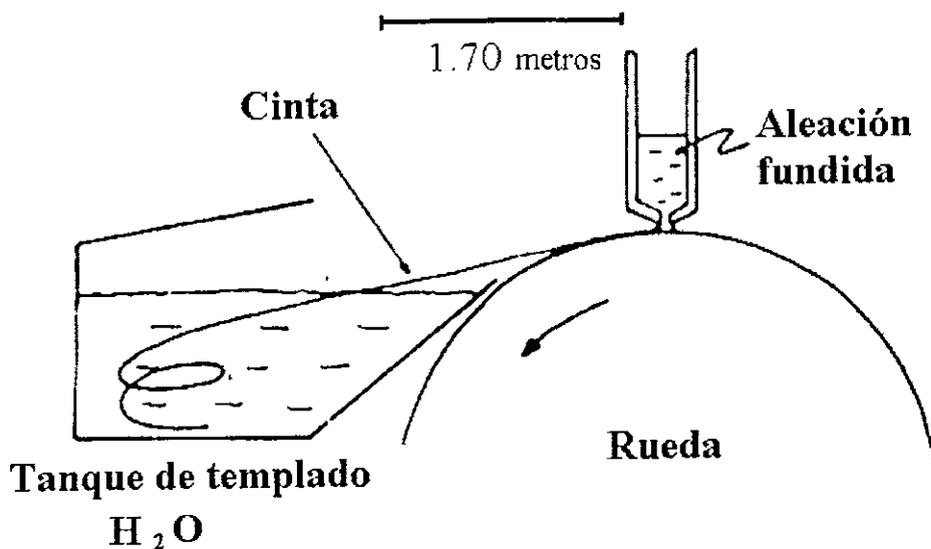


Figura 3. 2. Arreglo del equipo de solidificación rápida, para el templado secundario en agua

3.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

El análisis térmico diferencial (DSC) es una herramienta usual para el análisis de transición de fases en materiales y ha sido extensamente usado para la caracterización de transformaciones, especialmente en la transformación martensítica de las aleaciones de memoria de forma. En el DSC la muestra es calentada y enfriada en un intervalo de temperatura constante. El equipo es sensible al flujo de calor que se presenta en las muestras (muestra patrón y muestra) lo cual puede ser expresado:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \left(\frac{dT}{dt} \right) + f(t, T)$$

En donde dQ/dt es el flujo de calor, C_p es la capacidad calorífica de la muestra, y dT/dt es el ritmo de calentamiento, t es el tiempo y T la temperatura absoluta, y $f(t, T)$ es una función del tiempo y la temperatura que gobierna la respuesta cinética de alguna transición física o química[57].

Las mediciones de flujo de calor son, de hecho, una combinación de dos componentes (1): el flujo de calor reversible, el cual depende de la capacidad calorífica y de la velocidad de calentamiento; y es conocida como la componente cinética del proceso; y (2): el flujo de calor no reversible, el cual depende de la velocidad de algún proceso cinético y no sigue la velocidad de calentamiento, esto es llamado la componente termodinámica. Los resultados comprometen la sensibilidad y resolución del equipo, de modo que cuando éstas no son suficientemente altas para detectar transiciones débiles, es necesario utilizar equipos más sofisticados como el calorímetro diferencial de barrido[57] u otras técnicas.

La calorimetría diferencial de barrido se aplicó a muestras de fundición de aproximadamente 10 miligramos, para determinar las temperaturas de transformación (antes de fabricar las cintas de la misma aleación por le método de solidificación rápida). El objetivo fue el de comparar los cambios en la transición de temperaturas de transformación en el caso en que se tengan cintas y/o muestras masivas, en la figura 3.3 se muestra el arreglo del equipo.

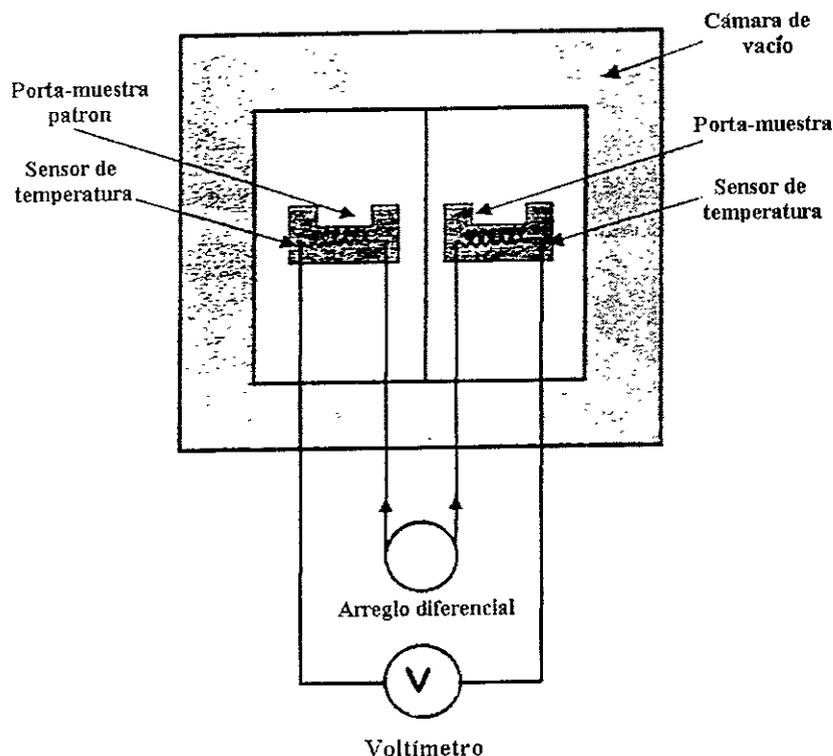


Figura 3. 3. Arreglo de equipo de calorimetría diferencial de barrido

En donde la cámara de vacío cuenta con un sistema de enfriamiento por medio de nitrógeno líquido, con intervalo de temperaturas de trabajo de 30°C a -170°C , con el que se enfría la muestra de referencia (que no transforma) y la muestra a estudiar (que transforma), durante todo el proceso, tanto de enfriamiento como calentamiento, se detectan los pequeños cambios en el flujo de calor de las muestras, por lo cual, al momento de que la muestra inicia su transformación es detectado el cambio en el flujo de

calor de la muestra con respecto a la muestra de referencia, debido al desprendimiento o absorción de calor según sea el caso (reacción endotérmica o exotérmica). Estas lecturas son registradas y graficadas por medio de un sistema de adquisición de datos para su interpretación.

3.3. ANÁLISIS DE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

La resistividad eléctrica de un metal puede ser definida por la suma de dos términos: un componente térmico ρ_T y un componente residual ρ_r :

$$\rho_{Total} = \rho_T + \rho_r$$

El componente térmico resulta de las vibraciones de los iones positivos alrededor de sus posiciones de equilibrio en la red cristalina metálica, a medida que se eleva la temperatura, los átomos vibran más y más y un gran número de ondas excitadas térmicamente (llamadas fonones) dispersan electrones de conducción y reducen las trayectorias libres medias y los tiempos entre colisiones, de este modo a medida que la temperatura aumenta la resistividad eléctrica de los metales puros aumenta. En un cambio de fase, la estructura se modifica y con ello la forma de vibrar de la red, de este modo las mediciones de resistividad eléctrica contra temperatura son sensibles a los cambios de fase, este hecho fue usado para determinar la transición de martensita a fase beta de la aleación aquí estudiada.

El componente residual de la resistividad eléctrica de los metales puros es pequeña y son provocada por imperfecciones estructurales tales como dislocaciones, fronteras de grano e impurezas atómicas que dispersan electrones. El componente residual es casi independiente de la temperatura y se hace significativo solamente a bajas temperaturas. Para la mayoría de los metales a temperaturas por encima de $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, la resistividad eléctrica varía casi linealmente con la temperatura, así la resistividad eléctrica de muchos metales puede ser determinadas por la ecuación.

$$\rho_T = \rho_{0^{\circ}\text{C}} (1 + \alpha_T T)$$

En donde: $\rho_{0^{\circ}\text{C}}$ = conductividad eléctrica a 0°C
 α_T = coeficiente térmico de resistividad $^{\circ}\text{C}^{-1}$
 T = Temperatura del metal

Las mediciones de resistividad se realizaron únicamente en muestras en cinta, para la medición de las temperaturas de inicio y término de la transformación, utilizando el método de cuatro puntas. La figura 3.4, muestra el arreglo del equipo de resistividad de cuatro puntas para obtener una mejor resolución. Las muestras de cintas se cortaron a $25\text{mm} \times 1\text{mm} \times 0.040\text{mm}$, se hicieron contactos con pintura de plata, como se muestra en la figura 3.4. El intervalo de temperaturas de trabajo para las pruebas de resistividad osciló entre 27°C a 180°C [58]

Las pruebas de resistividad se realizaron a las muestras obtenidas por el método de solidificación rápida a diferentes velocidades de enfriamiento, con el objetivo de determinar las temperaturas de transformación de cada muestra.

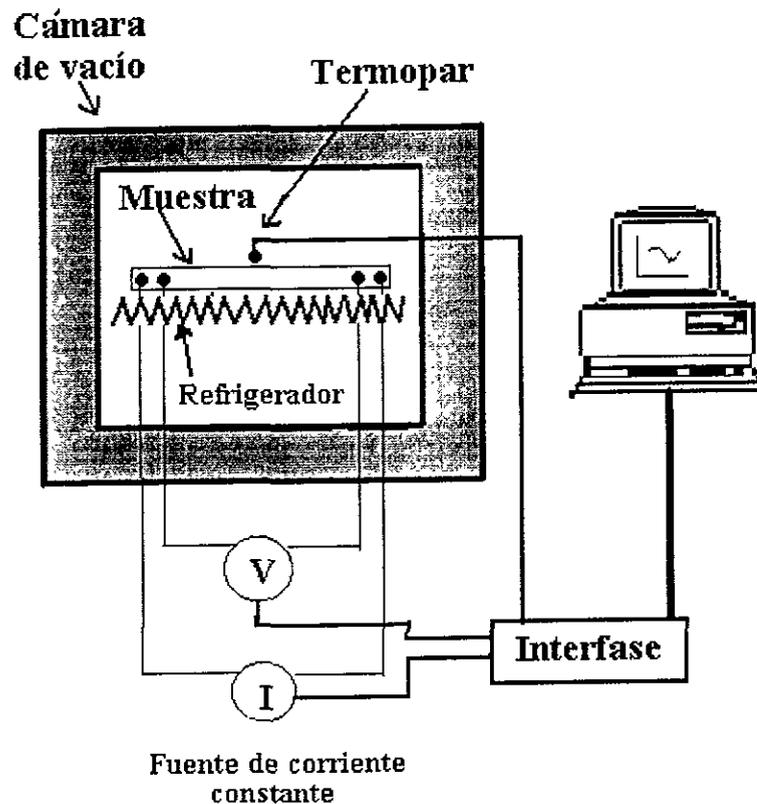


Figura 3. 4. Esquema de equipo de resistividad por el método de cuatro puntas.

Se aplicó, también esta prueba a la muestra CF50, en la cual se espera que se obtenga el tamaño de grano más pequeño, ésta será sometida a tratamiento térmico de crecimiento de grano, con el objetivo de estudiar el comportamiento de las temperaturas de transición en función del tiempo de tratamiento y de esta manera reafirmar la relación del tamaño de grano y las temperaturas de transición.

3.4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los tratamientos térmicos se realizaron con el objetivo de estudiar la influencia del tamaño de grano en las propiedades de memoria de forma. Los tratamientos se realizaron en una mufla convencional a una temperatura de 700°C, a esta temperatura aseguramos el crecimiento de grano en la zona de la fase β (austenita); se aseguró la temperatura, envolviendo las muestras en un material cerámico, para evitar los altos gradientes de temperatura que se presentan en estos equipos. Posteriormente se hicieron mediciones con un termopar tipo K en la muestra asegurando la temperatura de trabajo.

El tratamiento se practicó en la muestra CF50; los tiempos de tratamiento fueron de 30 segundos, 1, 2, 4, 8, 16, 32,64, 90, 129 minutos, y 24 horas. Posteriormente se realizó una ordenación de la fase en un baño de agua a cien grados centígrados.

3.5. MICROSCOPIA ÓPTICA

Por medio de esta técnica se tomaron fotografías para observar la morfología granular de las diferentes cintas obtenidas, a diferentes velocidades, realizando previamente un ataque químico de revelado de grano en una solución con la siguiente composición:

95 ml de etanol + 2 g de FeCl_3 + 2ml de HCl

La solución química atacó perfectamente los granos, revelando la microestructura en las cintas, como se observará en el capítulo correspondiente a resultados. El tiempo de ataque químico óptimo oscila entre 10 y 15 segundos. De esta manera se logró observar lo siguiente:

La influencia de las velocidades de enfriamiento en la morfología del tamaño de grano, en donde se pudo observar diferentes tipos de grano columnar y forma homogénea, como se verá en fotografías del capítulo cuatro.

Después del tratamiento térmico en la muestra CF50, se tomaron fotografías para confirmar el crecimiento del grano.

3.6. MICROSCOPIA ÓPTICA Y ANALIZADOR DE IMÁGENES.

En el microscopio óptico se tomaron fotografías de tamaños de grano en cintas, fabricadas a diferentes velocidades, con el objetivo de realizar posteriormente un análisis estadístico de tamaño de grano en las muestras en cintas. Posteriormente se obtuvieron los histogramas por medio de un analizador de imágenes tomando una población de granos entre 50 y 70, de esta manera determinar la influencia de la velocidad de enfriamiento (que depende de la velocidad de giro de la rueda de cobre) en la morfología de tamaño de grano, se utilizó la norma ASTM E 112-88 para determinar el tamaño promedio. Estos datos se conjugarán con los resultados de resistividad eléctrica con el objeto de determinar la relación de la dispersión en el tamaño de grano y las temperaturas de transición.

3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio de barrido electrónico (MEB), figura 3.5, es un instrumento que genera un haz de electrones que es focalizado sobre un punto exacto de la superficie de la muestra, recoge y exhibe en pantalla las señales electrónicas que son emitidas por el material de la muestra. Básicamente, el MEB consta de un cañón de electrones que produce un haz de electrones en una columna de vacío, el cual es enfocado y dirigido de modo que lo haga incidir sobre un pequeño punto de la muestra. Las bobinas de barrido permiten al haz examinar con exactitud una pequeña área de la superficie de la muestra. Los electrones con pequeño ángulo de dispersión interactúan con las protuberancias de la superficie y generan electrones dispersados secundarios, que son emitidos desde los átomos del material de muestra como consecuencia del impacto de los electrones primarios procedentes del haz de electrones. Los electrones dispersados secundarios producen una señal electrónica, la cual a su vez, da una imagen con una profundidad de campo superior en más de 300 veces la del microscopio óptico. En la figura 3.6, muestra un esquema del MEB

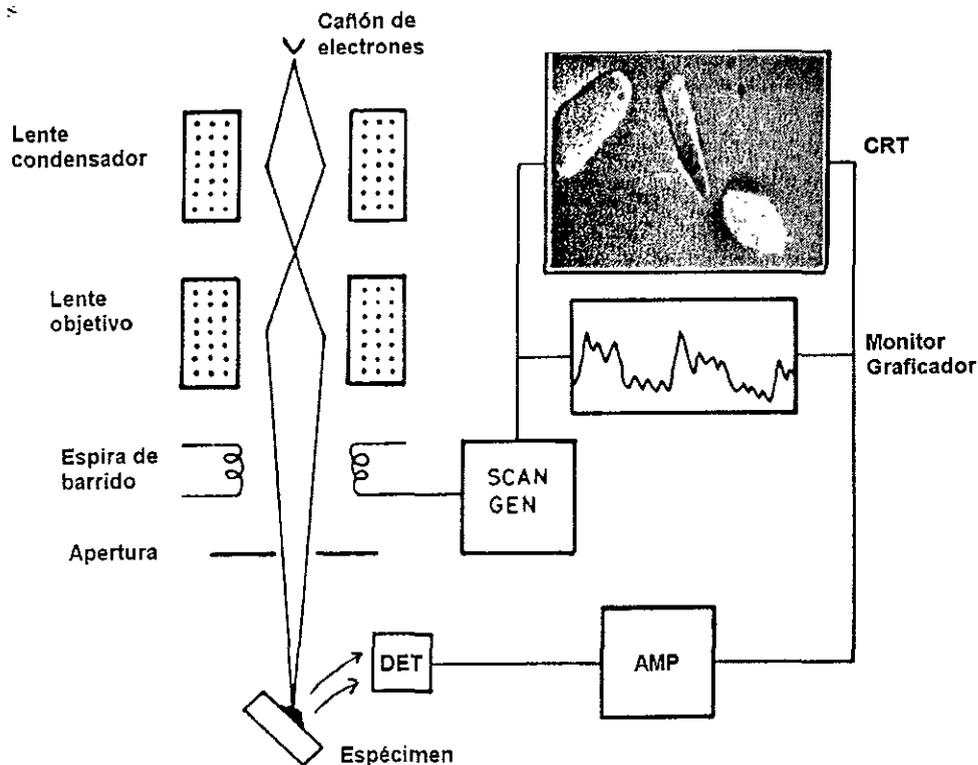


Figura 3. 5. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido

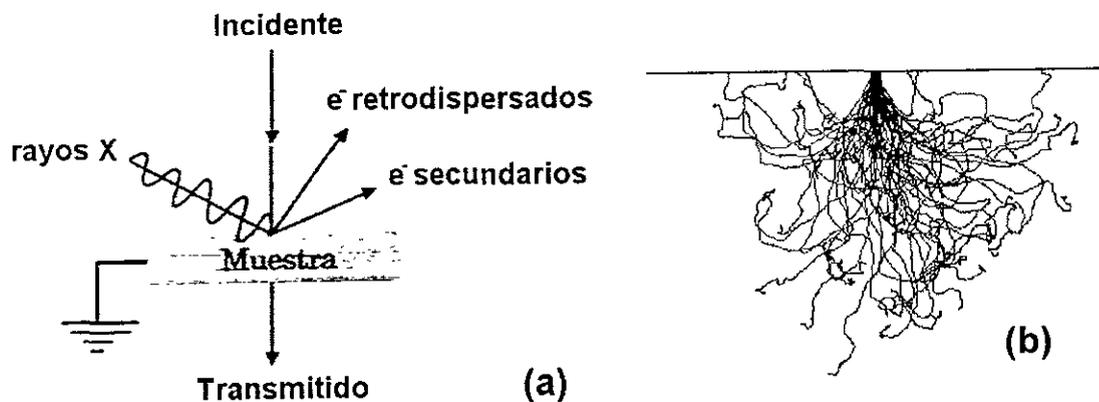


Figura 3. 6. (a) Esquema de la relación de los electrones y la muestra. (b) simulación de trayectoria de electrones al interactuar con la muestra

Las muestras en cinta fueron sometidas a esta técnica en un equipo Stereoscan 440 Leica, con el objeto de determinar la homogeneidad de la estructura de las cintas. Se obtuvieron fotografías de muestras en fase austenita y martensita. Una gran desventaja de esta técnica, en nuestro caso particular, fue que no se puede detectar el berilio, dado que es un elemento muy ligero, $z=4$, su energía de ionización de la capa K está en el límite de detección, siendo la concentración de Be de 0.6 % en peso, la señal es indetectable en cualquier equipo EDS, incluso los de última generación.

3.8. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Una parte importante del estudio es la difracción de rayos X, la cual permite determinar la cristalinidad de la estructura. Los rayos X utilizados para la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda que oscilan entre 0.05 y 0.25 nm. Para producir rayos X para propósitos de difracción es necesario un voltaje de unos 35kv y se suministra entre un cátodo y un metal anódico, ambos mantenidos en vacío, cuando el filamento de wolframio, el cátodo se calienta se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran por medio del vacío por la gran diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, por consiguiente ganando energía cinética. Cuando los electrones golpean la lámina de metal (p. ej cobre) se emiten rayos X.

Puesto que las longitudes de onda de algunos rayos X son más o menos iguales a la distancia entre planos de átomos en sólidos cristalinos, los picos de la difracción debidos a la radiación de intensidades variables se pueden producir cuando un grupo de rayos x golpea un sólido cristalino[58]

Se aplicó esta técnica con un equipo Siemens D5000 para una muestra en fundición y a las cintas CF20, CF30, CF30T, CF40T, para determinar la cristalinidad de las muestras y observar que fases se encuentran presentes en las muestras.

Las especificaciones de los espectros fueron las siguientes:

- Voltaje 35KV
- Corriente 30 M. A
- Paso: 0.010
- 2 theta inicial: 2.000
- 2 theta final: 120.000
- tiempo/paso: 0.6
- filtro: Ni Monocromador secundario
- tipo radiación $K\alpha$ de Cu

CAPÍTULO

CUATRO

En el presente capítulo, se presentan de manera detallada los resultados de la parte experimental. En el se engloban lo que se obtuvo de todas y cada una de las técnicas utilizadas, así como observaciones particulares de éstas. Se presentan fotografías, histogramas y gráficas obtenidas directamente de cada una de las técnicas sin discutir los resultados. La discusión de los resultados se reserva para el siguiente apartado.

RESULTADOS

4.1 FABRICACIÓN DE CINTAS

Para efectos de confiabilidad, se utilizó un mismo lote de aleación Cu-Al-Be comercial, proporcionada por Trifemetaux. Las cintas que se obtuvieron por solidificación rápida se clasificaron según la velocidad de la rueda a la que fueron fabricadas, como se observa en la Tabla 4.1. Posteriormente se midió el espesor, y tamaño de grano de cada una.

Por medio de fotografías de microscopio óptico, se comparó el tamaño de grano de la muestra en fundición y las cintas que se obtuvieron. Se puede observar la reducción del tamaño de grano en las cintas, con respecto a la muestra de fundición.

| NOMBRE DE LA MUESTRA | PORCENTAJE PERILLA | VELOCIDAD m/s |
|----------------------|--------------------|---------------|
| CF | 0 | 0 |
| CF20 | 20 | 12.8 |
| CF30 | 30 | 24.4 |
| CF30T | 30 | 24.4 |
| CF40 | 40 | 36.1 |
| CF40T | 40 | 36.1 |
| CF50 | 50 | 47.3 |

Tabla 4. 1. Clasificación y nombre de las muestras obtenidas por solidificación rápida

4.1.1 CLASIFICACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras se clasificaron de acuerdo a las condiciones de fabricación de cada una, nombrándose de la siguiente manera:

- Muestra CF: muestra en fundición.
- Muestras CF20: Fabricada por solidificación rápida a una velocidad de 12.8 m/s y templado secundario en aire.
- Muestra CF30: Fabricada por solidificación rápida a una velocidad de 24,4 m/s y templado secundario en aire.
- Muestra CF40: Fabricada por solidificación rápida a una velocidad de 36.1 m/s y templado secundario en aire.
- Muestra CF50: Fabricada por solidificación rápida a una velocidad de 47.3 m/s y templado secundario en aire.
- Muestra CF30T: Fabricada por solidificación rápida a una velocidad de 24.4 m/s y templado secundario en agua.
- Muestra CF40T: Fabricada por solidificación rápida a una velocidad de 36.1 m/s y templado secundario en agua.

La muestra de fundición presentó un tamaño de grano entre 0.2 mm a 1.5 mm, y forma irregular, como se muestra en la figura 4.1 (a). Las muestras en cinta muestran diferente tamaño de grano columnar según la velocidad a la cual fueron fabricadas, esto se aprecia en la figura 4.1(b).

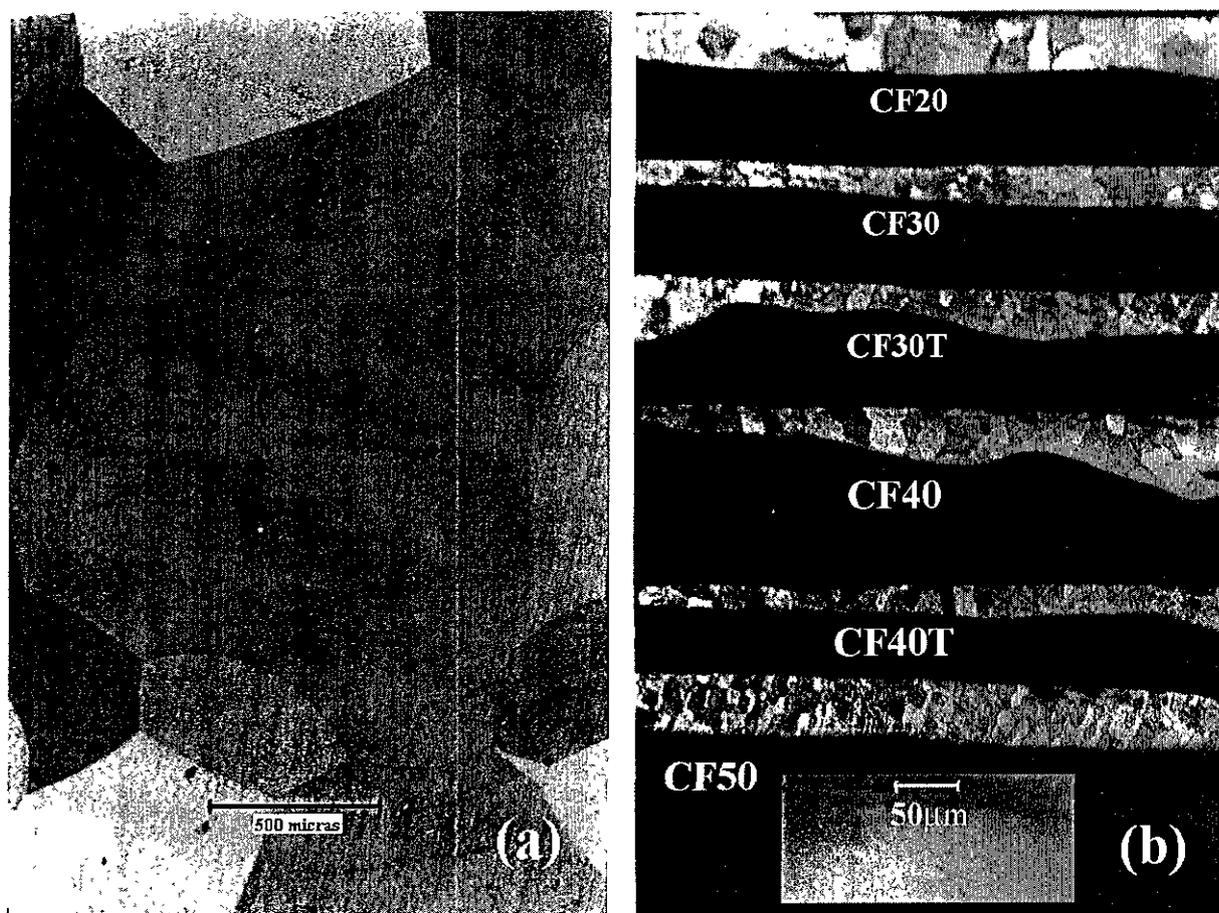


Figura 4. 1. Fotografía a) Aleación en fundición tamaño de grano grande, b) Tamaño de grano en muestras fabricadas por solidificación rápida a diferentes velocidades.

De las muestras fabricadas en cinta se obtuvo lo siguiente:

- La reducción en el tamaño de grano es significativo, ya que pasa de un tamaño de grano en fundición que oscila entre 0.5 mm y 1.5 mm, a tamaño de grano en cintas de alrededor de 5 a 10 micras.
- Las cintas presentaron un espesor que oscila entre 20 y 50 micras, las cuales, vistas desde perfil presentan una forma irregular en su espesor.
- La muestra fabricada a la velocidad más baja (12.8 m/s), obtuvo un espesor mayor en comparación con las demás muestras
- El reverso y el anverso de las cintas presenta aspectos morfológicos diferentes, una superficie extremadamente rugosa en la cara que tiene contacto con el aire, y una superficie más homogénea en la cara en contacto con el disco de cobre.

4.2 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

Se practicó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) a la muestra CF con el objeto de confirmar las temperaturas de transición del material especificadas por el fabricante, la tabla 4.2 muestra los valores de las temperaturas de transformación especificadas. Cabe señalar que las temperaturas Ms y Mf, difieren poco de las temperaturas estándar dadas por el fabricante. Se observó que las curvas tomadas en calentamiento tienen una mejor relación señal ruido como se muestra en la figura 4.2(b).

| Temperatura | Fabricante | Calorímetro |
|-------------|------------|-------------|
| Ms (°C) | -60 | -58.21 |
| Mf (°C) | -82 | -83.4 |
| As (°C) | -68 | 64.34 |
| Af (°C) | -52 | 47.61 |

Tabla 4. 2. Tabla de mediciones de temperaturas de transformación en muestra en fundición, comparando las temperaturas de fabricante

Para efectos de comparación de temperaturas de transformación, en lo consecutivo se tomarán las temperaturas especificadas por el fabricante. Las gráficas de las lecturas obtenidas por esta técnica se muestran a continuación:

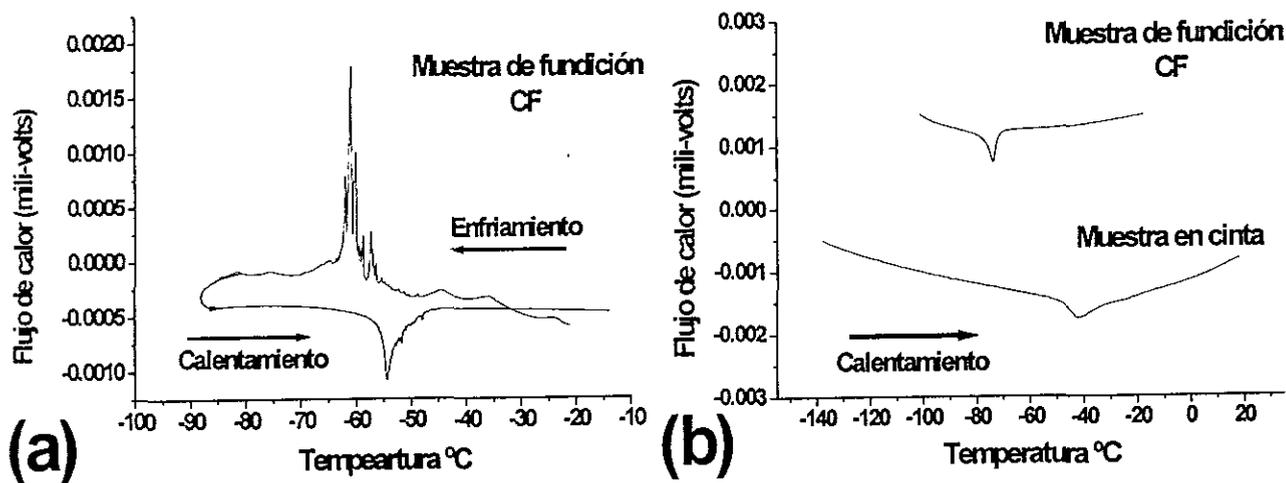


Figura 4. 2. Curvas características de calorimetría. a) muestra en fundición, b) comparación de curvas en muestras de fundición y cinta

En la figura 4.2(a), se muestra las curvas obtenidas, por calorimetría diferencial de barridos(DSC) en muestras en fundición CF.

4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA Y ANALIZADOR DE IMAGENES

4.3.1 MUESTRAS CON TEMPLADO SECUNDARIO EN AIRE

Con ayuda de las fotografías obtenidas en el microscopio óptico se hizo un estudio estadístico del tamaño de grano en cintas en función de la velocidad de giro del disco de cobre, para ello se utilizó el analizador de imágenes QUANTIMET. Se obtuvieron histogramas de tamaño de grano (en ASTM) y histogramas de distribución logarítmica. A continuación, se muestran estas fotografías y sus respectivos histogramas de cada una de las muestras fabricadas con templado secundario en aire.

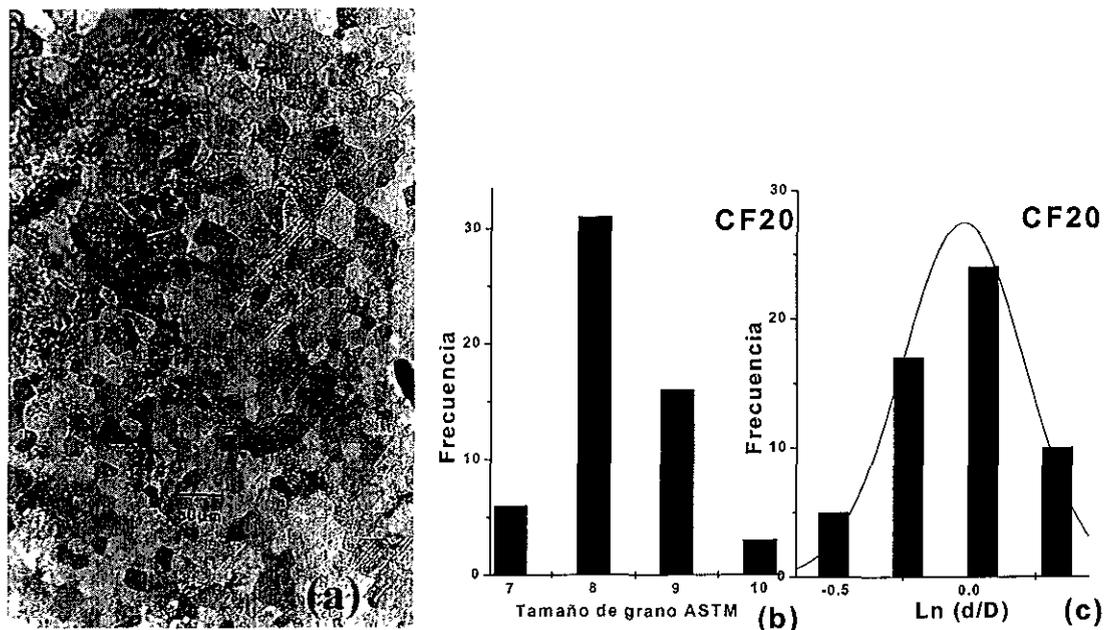


Figura 4. 3. a) Fotografía a 20X de muestra en cinta, rapidez 12.8 m/s. b) Histograma de tamaño de grano en ASTM. c) Distribución logarítmica normal, donde d = diámetro y D = diámetro promedio.

La muestra CF20, figura 4.3, fue fabricada a una rapidez de 12.8 m/s, la micrografía muestra los granos de la superficie de la cinta en contacto con el disco, el mayor número de granos se encuentran en la escala 8 ASTM que corresponde a una longitud de 0.022 mm. Se encontró que el parámetro $A = \ln(\text{diámetro}/\text{diámetro promedio})$ sigue una distribución normal. Dado el tamaño de grano, solo se pudieron analizar 56 granos, el error asociado a este número de granos se estima en 10% de acuerdo a tablas reportadas en la literatura [59].

La micrografía no se tomó a un aumento 100x, dado el tamaño de grano, por lo que se aplicaron las disposiciones previstas por la ASTM E-112 88 para otros aumentos.

Por otro lado, se observa sólo microestructura austenítica en los granos y no se observa que presente ningún tipo de precipitado. Tampoco se observaron maclas en ninguna zona de la muestra.

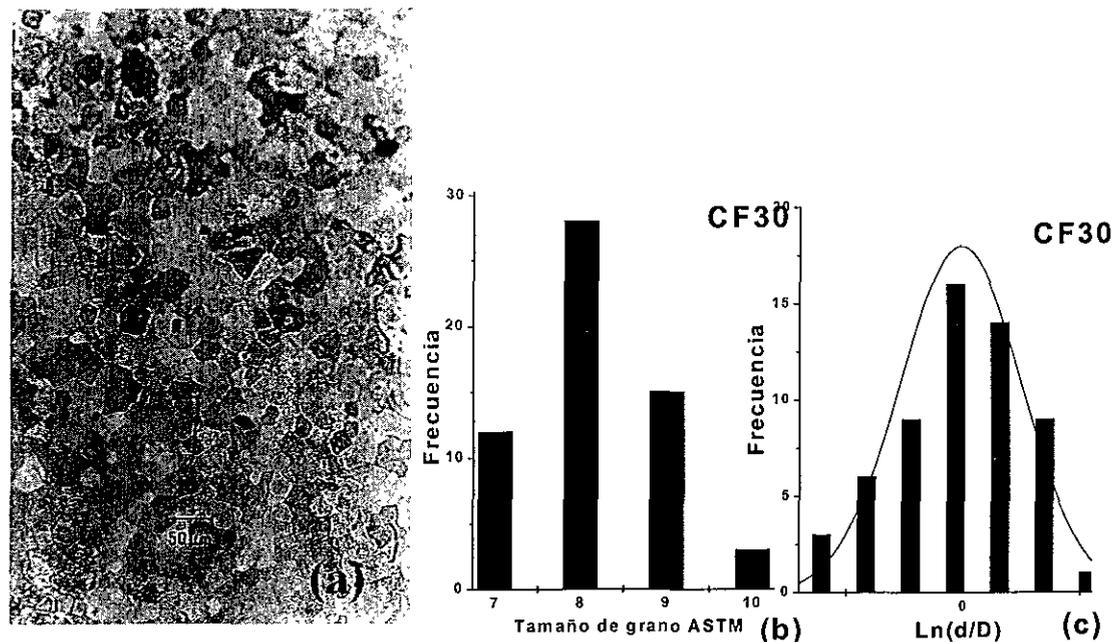


Figura 4. 4. a) Fotografía a 20X de muestra en cinta, rapidez 24.4 m/s.
 b) Histograma de tamaño de grano en ASTM c) Distribución logarítmica normal,
 donde d = diámetro y D = diámetro promedio

Las condiciones y características generales de la muestra CF30 son análogas a las descritas para la muestra CF20, los resultados propios de esta muestra se presentan en la figura 4.4, obteniéndose lo siguiente:

- La rapidez de la rueda fue de 24.4 m/s
- La mayor concentración de granos se encuentran en la escala 8 ASTM que corresponde a una longitud de 0.022 mm.
- El parámetro $A = \ln(\text{diámetro}/\text{diámetro promedio})$ sigue una distribución normal.
- Número de granos analizados 58 granos,
- El error asociado a este número de granos se estima en 10% de acuerdo a tablas reportadas en la literatura.
- Se observa sólo microestructura austenítica en los granos

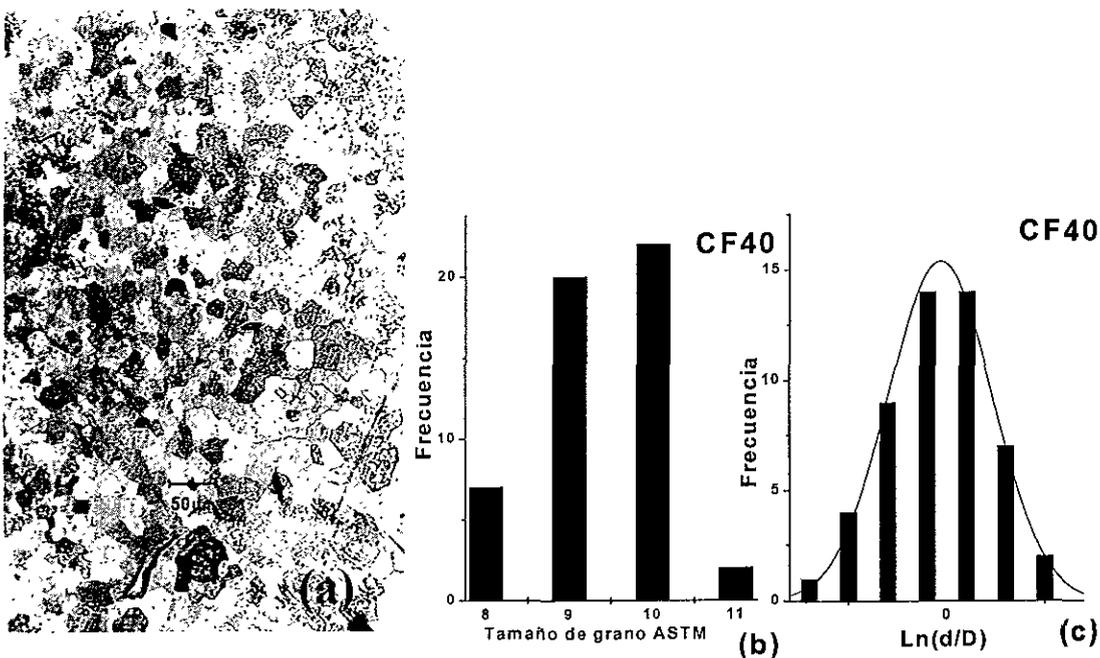


Figura 4. 5. a) Fotografía a 20X de muestra en cinta, rapidez 36.1 m/s. b) Histograma de tamaño de grano en ASTM. c) Distribución logarítmica normal, donde d = diámetro y D = diámetro promedio.

Los resultados para la muestra CF40, se muestran en la figura 4.5, éstos son los siguientes:

- La rapidez de la rueda fue de 36.1 m/s
- La mayor concentración de granos se encuentran en la escala 10 ASTM que corresponde a una longitud de 0.011 mm.
- El parámetro $A = \ln(\text{diámetro}/\text{diámetro promedio})$ sigue una distribución normal.
- Número de granos analizados 55 granos,
- El error asociado a este número de granos se estima en 10% de acuerdo a tablas reportadas en la literatura [59].
- Se observa sólo microestructura austenítica en los granos

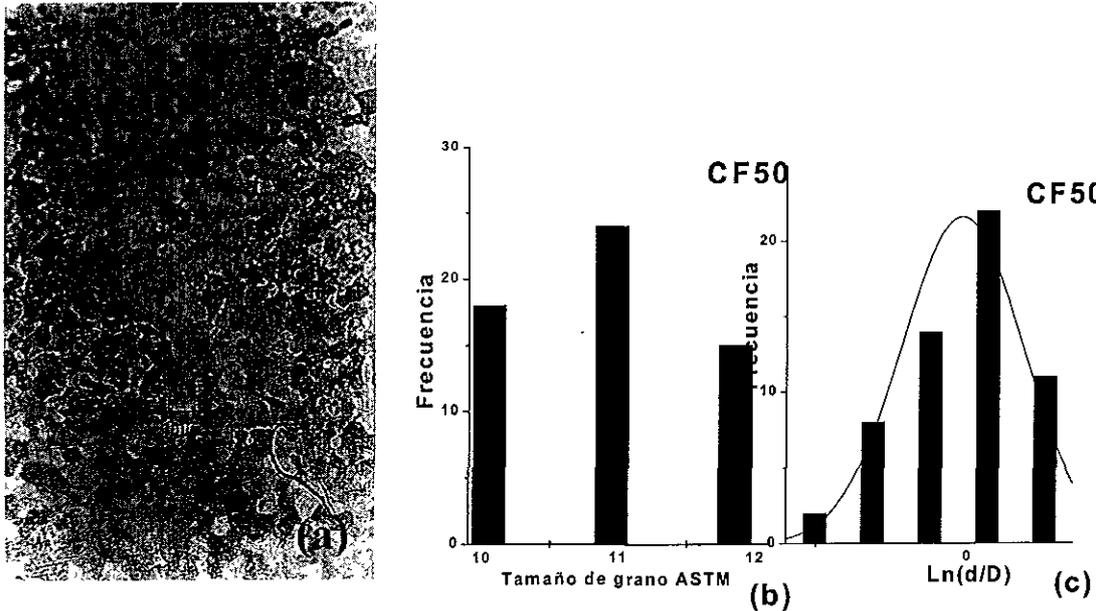


Figura 4. 6. a) Fotografía a 50X de muestra en cinta, rapidez 47.3 m/s.
 b) Histograma de tamaño de grano en ASTM. c) Distribución logarítmica normal, donde d = diámetro y D = diámetro promedio.

Los resultados para la muestra CF50, se muestran en la figura 4.5, éstos son los siguientes:

- La rapidez de la rueda fue de 47.3 m/s
- La mayor concentración de granos se encuentran en la escala 11 ASTM que corresponde a una longitud de 0.008 mm.
- El parámetro $A = \ln(\text{diametro}/\text{diametro promedio})$ sigue una distribución normal.
- Número de granos analizados 57 granos,
- El error asociado a este número de granos se estima en 10% de acuerdo a tablas reportadas en la literatura [59].
- Microestructura austenítica en los granos

4.3.2 MUESTRAS CON TEMPLADO SECUNDARIO EN AGUA

Las muestras con templado secundario en agua, se fabricaron únicamente con una rapidez de 24.4 y 36.1 m/s, éstas se nombraron CF30T y CF40T respectivamente. El motivo de esto fue principalmente técnico, ya que la cinta, a otras velocidades no salían por el conducto de la cámara, en donde se depositaban las muestras en cintas, generándose así, un templado al aire. En el estudio de este tipo de proceso se aplicaron condiciones y características generales análogas a las muestras con templado secundario en aire, los resultados de estas muestras son los siguientes:

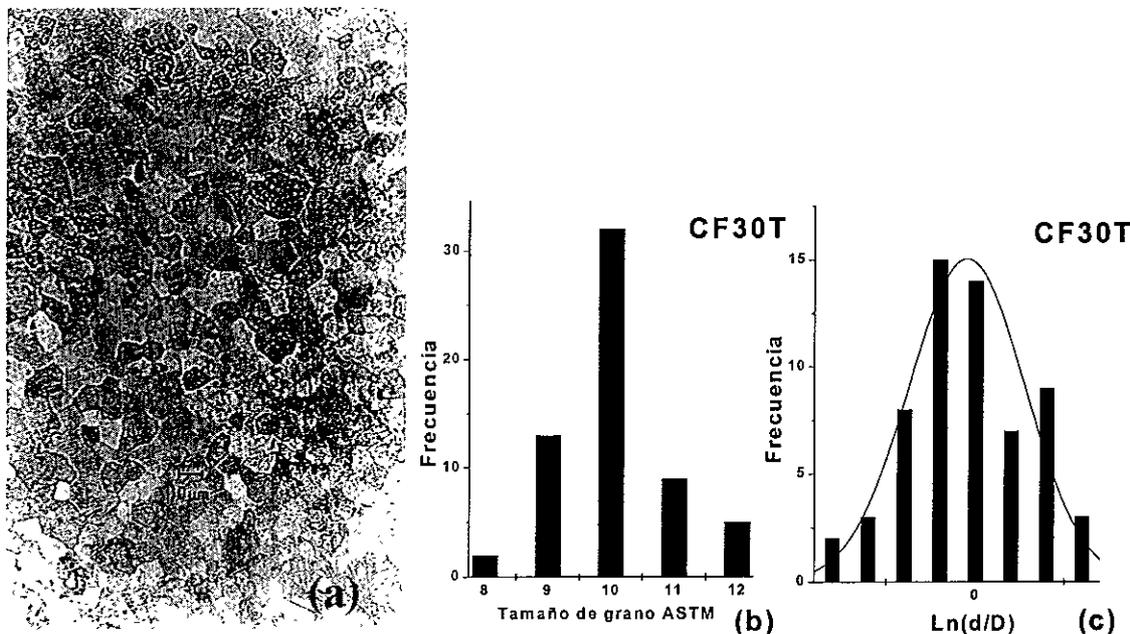


Figura 4. 7. a) Fotografía a 50X de muestra en cinta, rapidez 24.4 m/s.
b) Histograma de tamaño de grano en ASTM. c) Distribución logarítmica normal, donde d = diámetro y D = diámetro promedio.

Los resultados de la muestra CF30T se muestran en la figura 4.7, obteniéndose lo siguiente:

- La rapidez de la rueda fue de 24.4 m/s
- La mayor concentración de granos se encuentran en la escala 10 ASTM que corresponde a una longitud de 0.011 mm.
- El parámetro $A = \ln(\text{diámetro}/\text{diámetro promedio})$ sigue una distribución normal.
- Número de granos analizados 61 granos,
- El error asociado a este número de granos se estima en 10%
- Se observó sólo microestructura austenítica en los granos

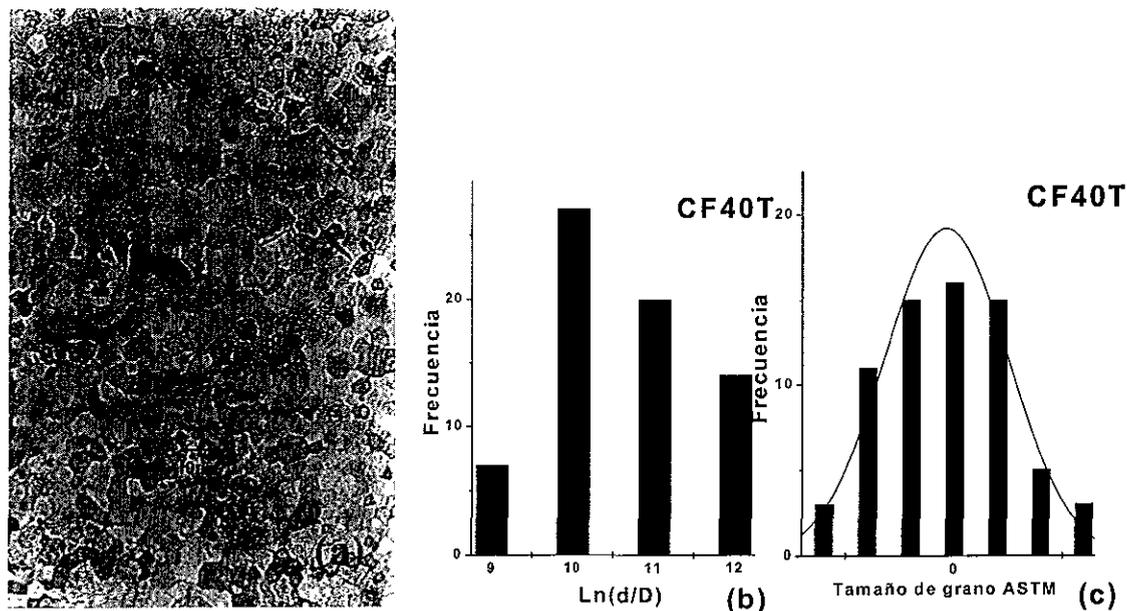


Figura 4. 8. a) Fotografía a 50X de muestra en cinta, rapidez 36.1 m/s.
 b) Histograma de tamaño de grano en ASTM. c) Distribución logarítmica normal,
 donde d = diámetro y D = diámetro promedio.

Para la muestra CF40T, figura 4.8, se obtuvieron los siguientes resultados:

- La rapidez de la rueda fue de 36.1 m/s
- La mayor concentración de granos se encuentran en la escala 10 ASTM que corresponde a una longitud de 0.011 mm.
- El parámetro $A = \ln(\text{diámetro}/\text{diámetro promedio})$ sigue una distribución normal.
- Número de granos analizados 68 granos,
- El error asociado a este número de granos se estima en 10%
- Presentó sólo microestructura austenítica en los granos

4.3.3 RESULTADOS GRÁFICOS

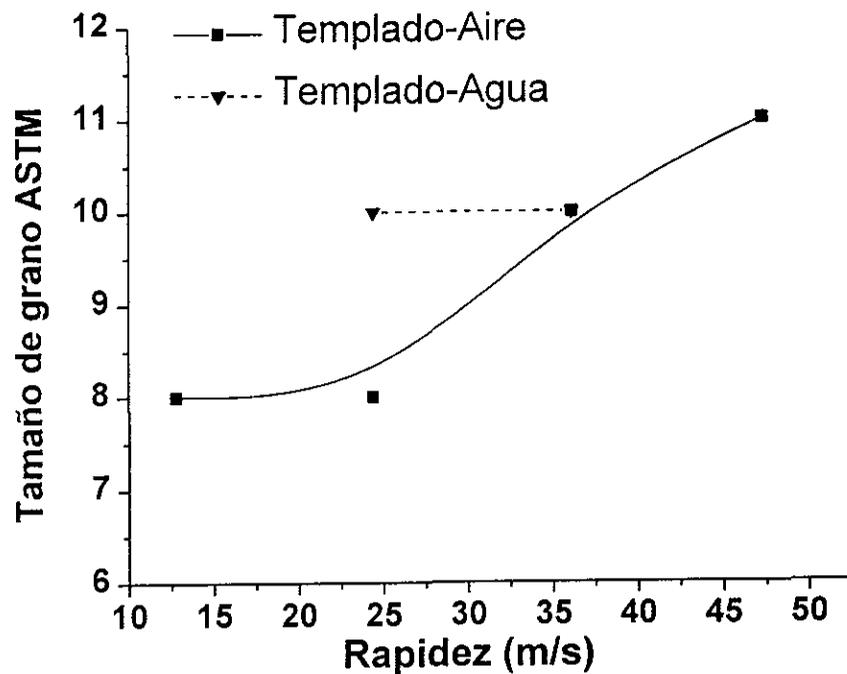


Figura 4. 9. tamaño de grano ASTM, tomado como el más representativo de la distribución, vs rapidez

La figura 4.9 muestra la influencia de la rapidez (a la que se fabrican las cintas) sobre el tamaño de grano. Para las muestras fabricadas con templado secundario en aire:

- La concentración de tamaño de granos se mantuvo en 8 ASTM en intervalo de rapidez entre 12.8 y 24.4m/s.
- Para la rapidez de 31.6 m/s se observó un aumento en la concentración de granos de 10 ASTM. Esto sugiere una disminución considerable en el tamaño de grano para esta rapidez.
- Para la rapidez de 47.3 m/s la concentración en el tamaño de grano fue de 11 ASTM, por lo que el tamaño de grano siguió disminuyendo.

Para las dos muestras fabricadas con templado secundario en agua con un intervalo de rapidez de 24.4 m/s y 36.1 m/s la concentración en el tamaño de grano fue de 10 ASTM.

4.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Los tratamientos térmicos a 700°C, a diferentes tiempos, se aplicaron a la muestra CF50, ya que fue la muestra que presentó tamaño de grano más pequeño (11 ASTM), con el objeto de determinar la relación que existe entre el tiempo de tratamiento térmico y las temperaturas de transformación Ms, Mf, As, Af, dando un seguimiento al crecimiento del grano.

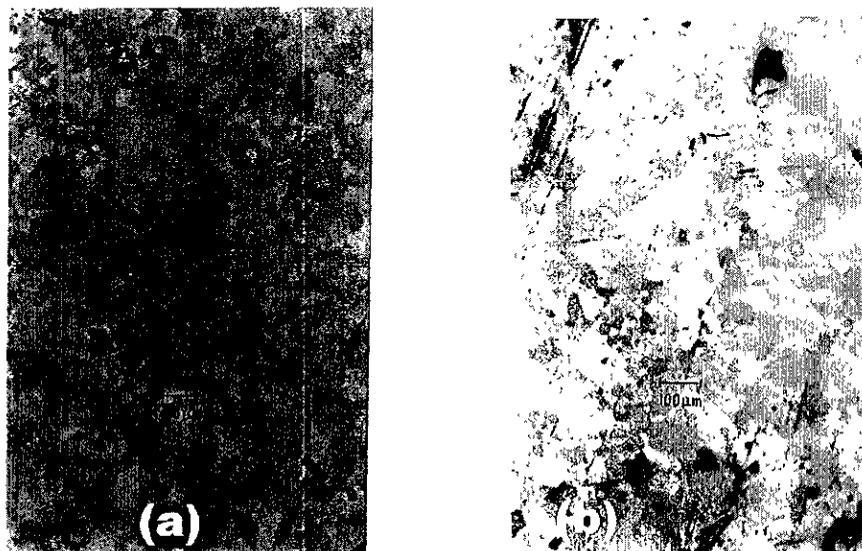


Figura 4. 10. Fotografías 20X aumentos, (a) CF50, un minuto de tratamiento térmico.
(b) CF50 8 minutos de tratamiento térmico

La figura 4.10, muestra la micrografía de la muestra CF50, en donde se observa en la (figura 4.10(a)) aparición de granos grandes que sobrepasan las 100 micras de diámetro. En la figura 4.10 (b) se observa una mayor población de granos que sobrepasan las 100 micras de diámetro. En ambos tiempos de tratamiento se observa un crecimiento de grano heterogéneo.

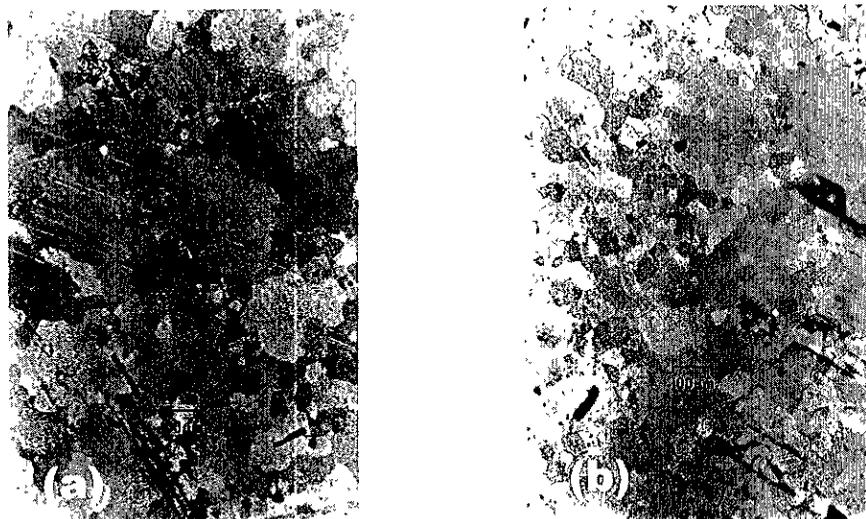


Figura 4. 11. Fotografías 10X aumentos, (a) CF50, 32 minutos de tratamiento térmico. (b) CF50, 64 minutos de tratamiento térmico

La figura 4.11, muestra las micrografías de las muestras CF50 tratada térmicamente durante 32 minutos y 64 minutos. Se aprecia un crecimiento heterogéneo en el tamaño de grano, se observan poblaciones de granos pequeños entre 20 y 40 micras de diámetro, y predominan las poblaciones de granos que sobrepasan las 100 micras.

Es evidente que el tamaño de grano crece en función del tiempo de tratamiento térmico; las fotografías muestran un crecimiento desordenado, el estudio de tamaño de grano no se realiza, ya que no es objetivo del presente trabajo. El objetivo principal es el de obtener la relación de tiempo de tratamiento térmico y las temperaturas de transformación, una vez, que ya se hubo comprobado que el tamaño de grano aumenta con el tiempo de tratamiento térmico. Esto se observó en las fotografías del microscopio óptico presentadas con anterioridad.

Particularmente, se observó el crecimiento de algunas zonas de martensita, en las muestras tratadas durante 90 y 120 minutos.

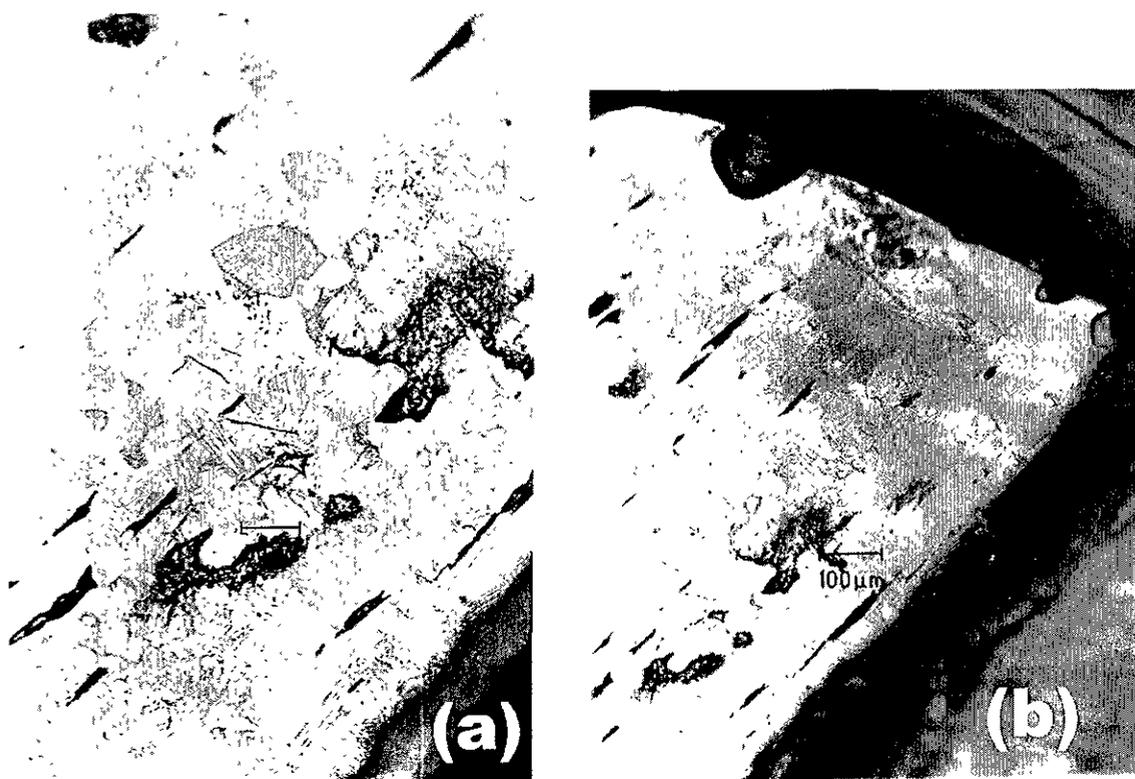


Figura 4. 12. Fotografía de muestras CF50 (a)20X, 90 minutos de tratamiento térmico.
(b) 10X, 90 minutos de tratamiento térmico.

En particular el crecimiento se observó en las orillas de las cintas como se observa en la figura 4.12, las fotografías muestran el crecimiento de agujas de fase martensítica sobre los granos de la fase austenítica.

La muestra tratada durante 24 horas, cambió de fase austenítica a martensítica, como se observa en la figura 4.13, el crecimiento de grano es predominantemente mayor a 100 micras, y sobre estos se observa el crecimiento de agujas de fase martensita. La razón de este crecimiento de fase martensítica se reserva para el capítulo de discusión

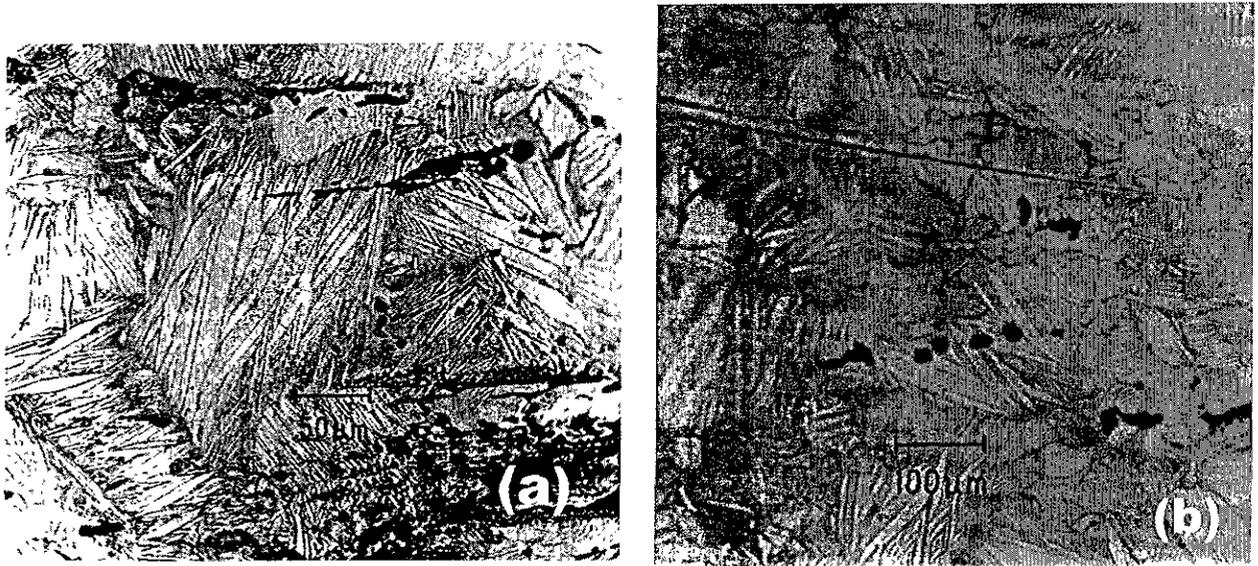


Figura 4. 13. Fotografías de muestra CF50, con tratamiento térmico de 24 horas, (a) 20X, (b) 10X

4.5 ANÁLISIS MEDIANTE RESISTIVIDAD ELÉCTRICA

4.5.1 MUESTRAS FABRICADAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA.

Por medio de los estudios de resistividad que se practicaron a las cintas obtenidas por solidificación rápida, se determinaron las temperaturas de transición de éstas obtenidas a diferentes velocidades. Las gráficas que a continuación se presentan, son curvas características de resistividad de las cintas.

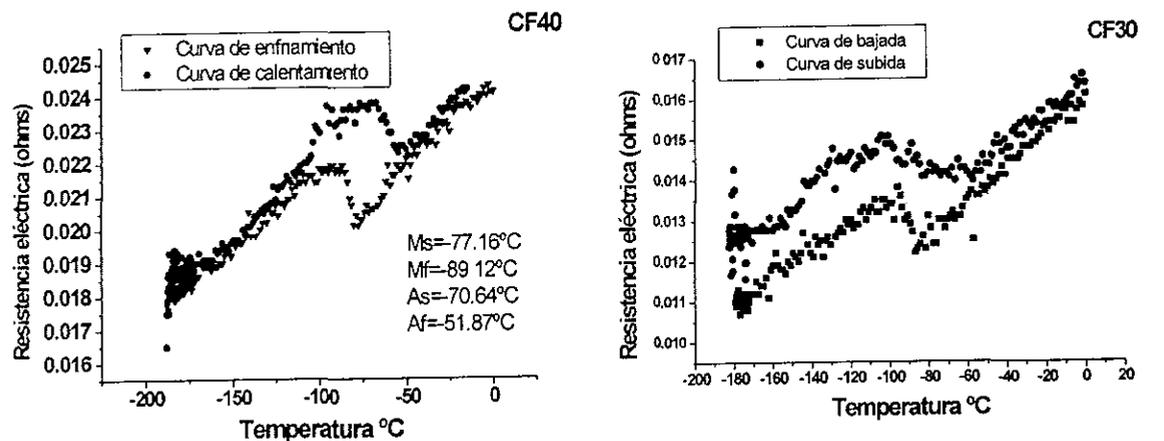


Figura 4. 14 Curvas de resistencia eléctrica, para la medición de temperaturas de transformación

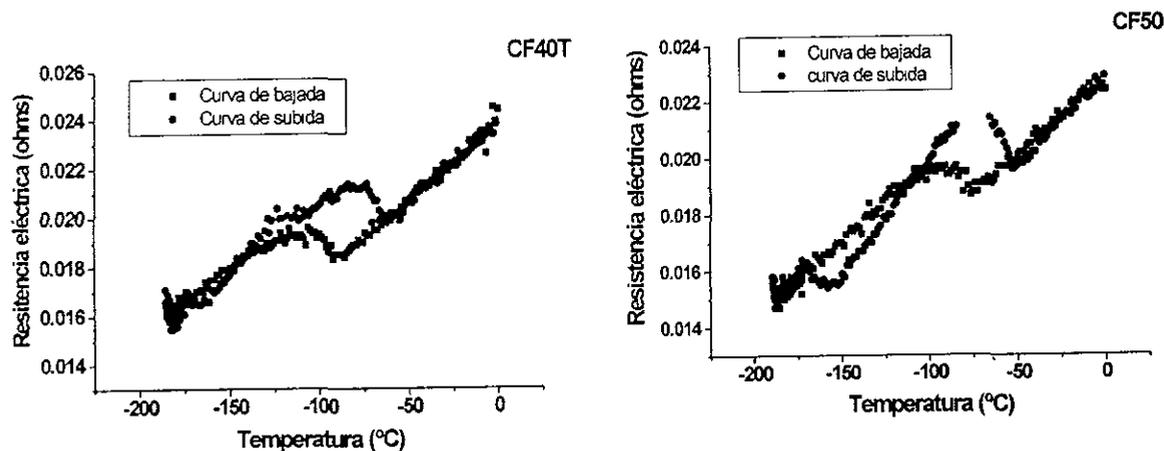


Figura 4. 15. Curvas de resistencia eléctrica, para la medición de temperaturas de transformación

De las curvas de resistividad eléctrica se determinaron las temperaturas de inicio y término de la transformación (austenita – martensita y viceversa) Ms, Mf, As, Af, localizando las discontinuidades de las curvas. El objetivo principal es el de estudiar la.

influencia del tamaño de grano y velocidad de fabricación (obtenido por solidificación rápida en la aleación de memoria de forma del tipo Cu-Al-Be) en las temperaturas de transformación.

En la Tabla 4.3, se concentran los resultados en las mediciones de las temperaturas de transformación por medio de la técnica de resistividad eléctrica

| MUESTRA | RAPIDEZ m/s | TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN | | | |
|---------|----------------|--------------------------------|--------|---------|--------|
| | | Ms | Mf | As | Af |
| CF | 0 | -60 | -82 | -68 | -52 |
| CF20 | 12.8 | -69 | -86.56 | -63.4 | -51.4 |
| CF30 | 24.4 | -83.55 | -98.11 | -102.23 | -54.12 |
| CF30T | 24.4 | -87.35 | -106.9 | -76.95 | -47.31 |
| CF40 | 36.1 | -77.16 | -89.12 | -70.04 | -51.87 |
| CF40T | 36.1 | -86.72 | -104.2 | -79.53 | -55.53 |
| CF50 | 47.3 | -71.65 | -93.38 | -66.24 | -50.74 |

Tabla 4.3 Temperaturas de transformación de muestras fabricadas por solidificación rápida, a diferentes velocidades

De la tabla 4.3, se observan las diferentes temperaturas de transformación, éstas presentan una leve tendencia a desplazarse hacia las bajas temperaturas conforme aumenta la velocidad de fabricación. No se observó ningún tipo de correlación con la velocidad del disco.

4.5.2 MUESTRA CF50 TRATADA TÉRMICAMENTE.

La muestra CF50 se sometió a tratamientos térmicos de recristalización a diferentes tiempos, como se especificó en el capítulo tres, y por medio de la técnica de resistividad se practicaron mediciones a cada una de las muestras CF50 a diferente tiempo de tratamiento. Con el objetivo de estudiar la relación que existe entre:

- A) El tiempo de tratamiento térmico.
- B) Las temperaturas de transición Ms, Mf, As, Af.
- C) Crecimiento del tamaño de grano.

A continuación, se muestran algunas gráficas de las pruebas de resistividad que fueron practicadas a diferentes muestras de la cinta CF50 tratadas a una temperatura de 700°C durante diferentes tiempos, para la determinación de las temperaturas de transformación.

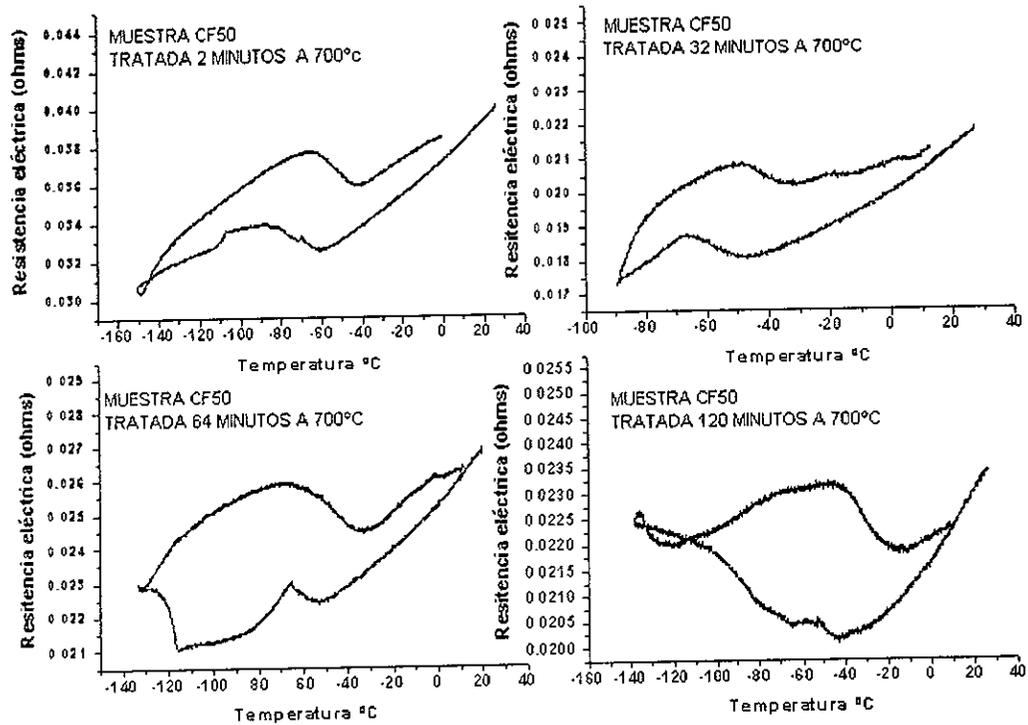


Figura 4. 16. Gráficos de resistividad eléctrica, de muestra Cf50, con diferentes tiempos de tratamientos térmicos

De los gráficos de resistividad eléctrica, se obtuvieron el inicio y término de las temperaturas de transformación (temperaturas Ms, Mf, As, Af) de las muestras tratadas térmicamente, se observó que las temperaturas de transformación tienden a incrementar en función del tiempo de tratamiento. La tabla 4.4, muestra las temperaturas medidas para cada muestra a diferentes tiempos de tratamiento para la cinta CF50.

| | | Temperaturas de transformación | | | |
|---------|---|--------------------------------|----------|--------|--------|
| | | Ms | Mf | As | Af |
| MUESTRA | TIEMPO | | | | |
| CF50 | 0 | -71.75 | -93.38 | -66.24 | -50.74 |
| CF30S | 0.5 | -64.49 | -85.71** | -74.71 | -48.48 |
| CFM1 | 1 | -62.91 | -91.28 | -72.06 | -47.52 |
| CFM2 | 2 | -58.97 | -87.71 | -65.52 | -42.18 |
| CFM4 | 4 | -60.99 | -95.1 | -69.65 | -43.19 |
| CFM8 | 8 | -51.6 | -85.5** | -67.4 | -36.73 |
| CFM16 | 16 | -53.68 | -99.9** | -66.77 | -37.67 |
| CFM32 | 32 | -46.3 | -66.9 | -49.68 | -32.73 |
| CFM64 | 64 | -50.73 | -65.51 | -62.98 | -33.26 |
| CFM90 | 90 | -43.14 | -64.16 | -53.65 | -28.04 |
| CFM120 | 120 | -36.95 | -58 | -41.28 | -16.48 |
| CF24H | | --- | --- | --- | --- |
| ** | Temperaturas no confiables ⁴ | | | | |

Tabla 4. 4. Temperaturas medidas de los gráficos de resistividad eléctrica para la muestra CF50 tratada térmicamente.

La Tabla 4.4, muestra el conjunto de las temperaturas para cada muestra tratada térmicamente a los diferentes tiempos. De esta tabla, es evidente que las temperaturas de transición de las muestras, aumentan en función del tiempo de tratamiento térmico, como se observa en la figura 4.5. Este comportamiento puede ser atribuido a diferentes fenómenos entre ellos el crecimiento de grano[60][17], la disminución en la concentración de vacancias[7][15], y/o la pérdida por oxidación de algún elemento de la composición de la aleación Cu-Al-Be, lo cual ha sido reportado para otros sistemas[15]. Los mecanismos de lo anterior se discutirán en el apartado de discusión.

La figura 4.17, muestra gráficos que ilustran los resultados de la tabla 4.4, en donde se grafican los valores de cada temperatura de transformación, contra el logaritmo del tiempo de tratamiento térmico.

⁴ Temperaturas no confiables, por falla técnica en el equipo de resistividad eléctrica en el momento de la medición.

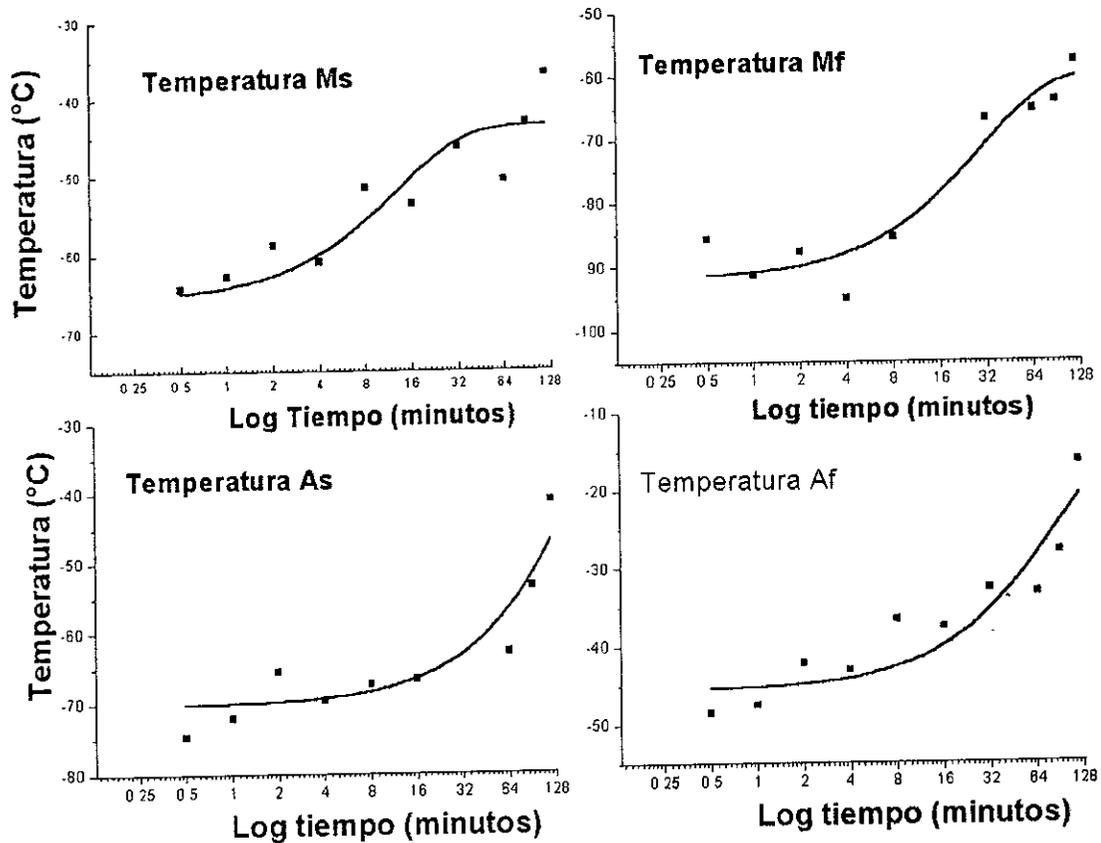


Figura 4. 17. Gráfico de aumento de temperaturas Ms, Mf, As, Af contra log del tiempo de tratamiento térmico para muestra CF50

Los gráficos de la figura 4.17, se ajustaron con una función exponencial de segundo orden, éstos muestran la tendencia que siguen las temperaturas de transformación, según el tiempo de tratamiento térmico. En las temperaturas de inicio y término de la transformación martensítica Ms y Mf, respectivamente, se observa que entre 3 y 5 minutos de tratamiento, estas temperaturas incrementan rápidamente, mientras que después de 45 minutos de tratamiento muestran una tendencia a tomar un valor constante.

Para las temperaturas de transformación As y Af el tiempo de tratamiento, en el que incrementan rápidamente las temperaturas oscila entre 5 y 9 minutos. Para As, después de un tiempo de 61 minutos de tratamiento, toma una tendencia creciente. De igual forma la temperatura Af, después de un tiempo de tratamiento de 31 minutos, toma la una misma tendencia creciente.

Cabe mencionar que en el gráfico de las temperaturas As y Af, no se observa un cambio de pendiente a un valor constante, en algún tiempo determinado. No obstante dicho cambio podría ocurrir a mayor tiempo de tratamiento térmico.

4.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB) se tomaron fotografías usando un detector de electrones retrodispersados, que nos permite determinar cualitativamente. En particular, la ausencia de un contraste apreciable indica una homogeneidad química.

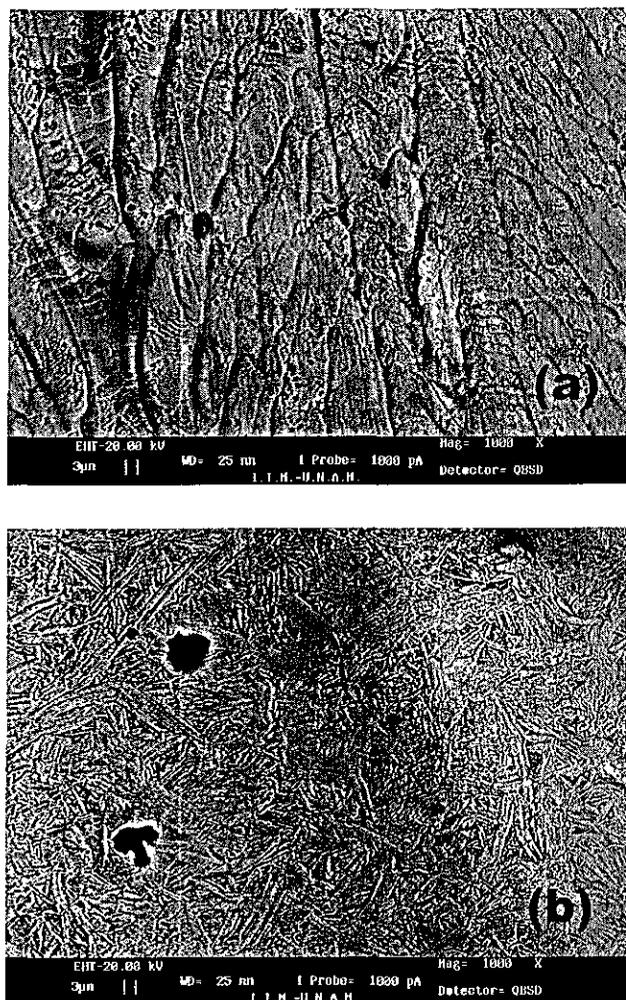


Figura 4. 18. Fotografías (MEB) de microestructura de fase (a) austenítica (b) martensítica

Por otro lado, la figura 4.18, muestra la topografía de las cintas en una cara superficial de las muestras, en la figura 4.18(a) se observa la topografía y microestructura de una cinta en fase austenítica. En la figura 4.18(b) se observa la topografía y microestructura de una muestra en fase martensítica.

No se pudo aprovechar la técnica de microanálisis EDS ya que no es posible detectar el Berilio con suficiente precisión.

4.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por medio de la técnica de difracción de rayos X, se determinó el grado de cristalinidad del material, y se caracterizaron las muestras, en fundición y las muestras fabricadas por solidificación rápida. A continuación se muestran los difractogramas de algunas muestras.

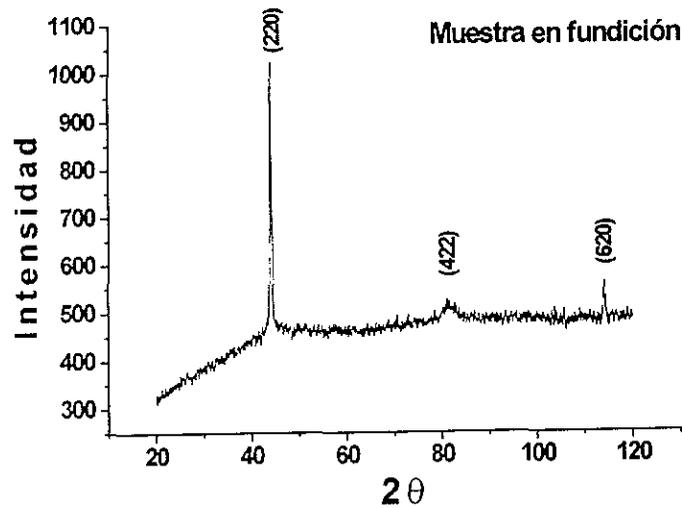


Figura 4. 19. Difractograma de muestra en fundición

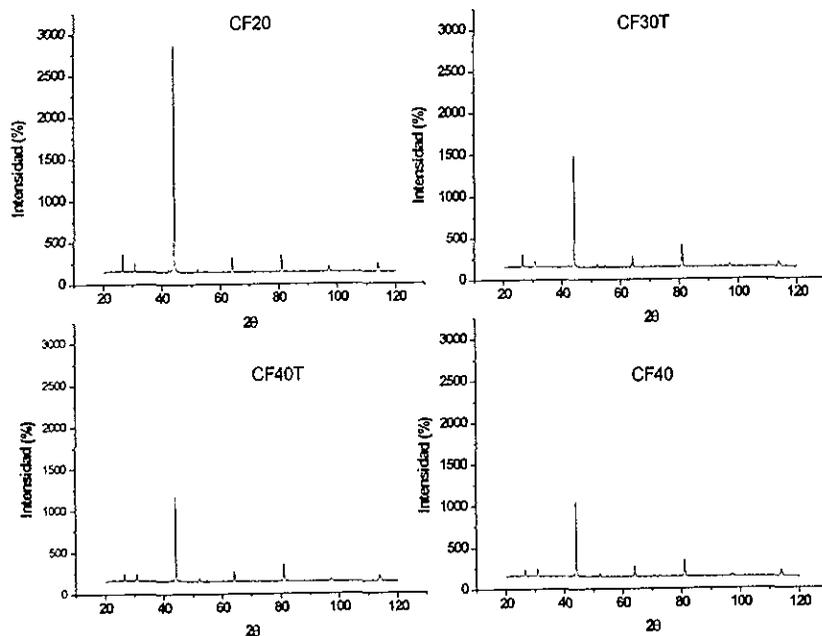


Figura 4. 20. Difractogramas de las muestras CF20, CF40, CF30T, CF40T

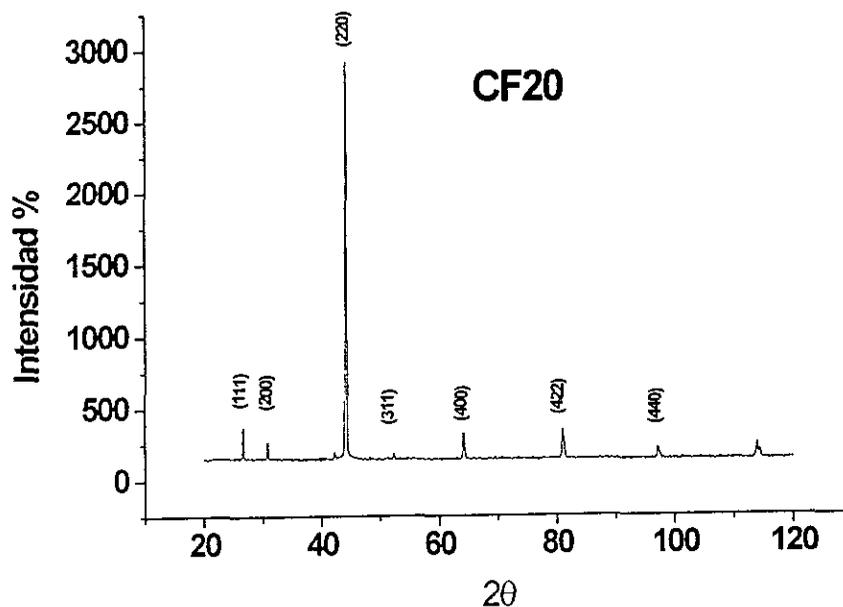


Figura 4. 21. Diffractograma de muestra CF20

Del diffractograma de la muestra en fundición, figura 4.19, se observan un pico intenso en el ángulo 2θ de 44.09, correspondiente al plano (220), seguido de dos picos menos intensos en los ángulos 81.2 y 113.92 cuyos planos correspondientes son (422) y (620) según la ficha JCPDS 12-0073 Al19.7 Be5.9 Cu74.4. Para esta muestra se aprecia una orientación preferencial de los cristales en la dirección [220], que también se le conoce como textura cristalográfica

La figura 4.20, muestra los diffractogramas de cuatro muestras en cintas, en donde los picos aparecen en los mismos ángulos aunque con diferente intensidad lo que indica un cambio en la textura para las en cintas.

En la figura 4.21, muestra la indexación de los picos en los diffractogramas de muestras en cintas. Dado el número escaso de picos, menor a 20, no es posible hacer una determinación de tipo de celda con alto grado de confiabilidad. Sin embargo en la hipótesis de una celda de alta simetría (cúbica, hexagonal) estos picos corresponden bien a una celda del tipo F.C.C con parámetro $a=5.8 \text{ \AA}$. Se insiste en que este resultado necesitaría continuarse haciendo aparecer más picos de difracción lo cual sólo puede lograrse con una fuente muy intensa (sincrotron) o evidentemente la técnica de monocristal.

La indexación de los picos se realizó conforme a al método mostrado en el apéndice "A".

DISCUSIÓN

En primera instancia se enumeran los objetivos nuevamente, ya que se discutirán los puntos más importantes en el orden marcado por los objetivos:

Objetivos:

1. Definir los parámetros experimentales que determinan el tamaño de grano de aleaciones con memoria de forma fabricadas por solidificación rápida
2. Estudiar la influencia del tamaño de grano, sobre las temperaturas de transformación austenita-martensita.
3. Caracterización de la microestructura en cintas de las AMF del sistema Cu-Al-Be.
4. Caracterizar la transformación austenita-martensita en el sistema Cu-Al-Be, en muestras en cinta tratadas térmicamente.

El estudio realizado por solidificación rápida para esta aleación se considera muy original, en ningún estudio previo se ha reportado características microestructurales de cintas y la relación tamaño de grano vs rapidez del disco.

Acerca del objetivo número uno, y en base a nuestra experimentación con el método de *solidificación rápida*, se encontró la existencia de velocidades críticas que determinan el tamaño de grano y que dependen de la velocidad de la rueda, lo que a su vez determina la extracción de calor. Desde el punto de vista tecnológico es muy importante relacionar estos dos parámetros, pues son los que determinarán el tamaño de grano de la muestra final y con ello sus propiedades mecánicas.

De manera más precisa, por ejemplo en la figura 4.9, para el intervalo de rapidez comprendido entre 24.4 m/s y 36.1 m/s con templado secundario en aire, la concentración promedio del tamaño de grano ASTM sufre un crecimiento significativo. Podemos concluir que el paso entre estas velocidades es crítico para el tamaño de grano.

Para la rapidez de 47.3 m/s el tamaño de grano ASTM continua aumentando con una pendiente menor.

Otro factor importante es el tipo de templado secundario que se aplica en el instante inmediato después de fabricada la cinta, aunque no se hizo un seguimiento en un intervalo mayor de velocidades, se pudo apreciar que el templado tiene repercusiones importantes sobre el tamaño de grano final de la muestra.

Para el mismo intervalo de rapidez (24.4 m/s y 36.1 m/s) pero con templado secundario en agua, se obtienen las concentraciones de tamaño de grano del orden de 10 ASTM, por lo que, para este proceso no se observa una velocidad crítica como con el caso anterior para las mismas velocidades. Sin embargo para poder ser concluyente harían falta realizar más pruebas a altas velocidades, esto requería hacer algunas modificaciones del equipo experimental como ya fue citado.

En resumen, aunque era previsible que la velocidad de la rueda es un factor importante determina el tamaño de grano, no se podía prever el comportamiento de la curva de templado en aire de la figura 4.9

Para el objetivo número dos, se llegó a la conclusión que el tamaño de grano, no tiene una relación significativa con las temperaturas de transformación (ver tabla 4.3), se observa a simple vista como no hay una correlación definida entre la velocidad de la rueda y las temperaturas de transformación. Aunque se determina una leve tendencia a la baja de las temperaturas de transformación en función de la velocidad del disco de cobre.

Lo cierto es que parte de esta dispersión en las temperaturas, podría deberse a la pérdida probable de aluminio al momento de fabricar las muestras por solidificación rápida como ya ha sido reportado en otros sistemas[9]. Por otro lado, debido a las condiciones propias del proceso de solidificación rápida, se obtienen materiales con muchas vacancias y en algunas aleaciones esto es señalado como factor de variación en las temperaturas de transformación. [9][16][15]

En particular, Wood y colaboradores.[15] reportaron que una gran concentración de vacancias influye de manera determinante en las temperaturas de transformación e incluso señala que esta dependencia es más fuerte que la que existe con el tamaño de grano, todo esto para el sistema Cu-Al-Ni. No se hicieron estudios en el sistema Cu-Al-Be, para confirmar o refutar esta hipótesis.

Acerca del objetivo número tres, las cintas obtenidas por solidificación rápida, mostraron ser homogéneas en su composición elemental, lo que fue deducido a partir de los análisis EDS y de la simple observación con electrones retrodispersados en el MEB. Esto es favorable pues se pudieron haber presentado precipitados por exceso de aluminio. Esto facilita la interpretación de los resultados, pues se cuenta con una sola fase.

Por otro lado los patrones de difracción de RX mostraron que las muestras fabricadas por solidificación rápida tienen textura, es decir que muestran una orientación preferencial de los cristales. Conforme la velocidad aumenta es menor la textura de las muestras, esto se observa por el equilibrio en la intensidad de los picos de difracción.

Además se observó la aparición de picos débiles pero notables a 26.6° y 30.8° en 2θ que no fueron detectados en la muestra de fundición y que identifican a la fase ordenada DO_3 .

Somoza y Romero [61] reportaron recientemente para un monocristal de la aleación Cu-Al-Be, presenta una fase ordenada, DO_3 con un grupo de espacio $Fm3m$, y en una fase desordenada correspondiente a un grupo de espacio $Im3m$.

En este estudio no observamos indicios de la fase desordenada, esto puede ser explicable dado que por la técnica de difracción en polvos se tiene según el peso atómico de las fases analizadas, una resolución de menos del 5% atómico, para concentraciones menores de este umbral la fase sería indetectable, por lo que es necesario realizar estudios más finos, para efectos de caracterización de la estructura, por medio de técnicas como la microscopía electrónica en transmisión.

Acerca del objetivo número cuatro, Los tratamientos térmicos en la aleación Cu-Al-Be fabricada por solidificación rápida, tuvieron una influencia, como era previsible, sobre el tamaño de grano, como se observó en las figuras 4.10 y 4.11. Asimismo se observó que la fase austenítica es estable hasta tiempos de tratamientos de 60 minutos.

Para tiempos mayores, se inicia un crecimiento de agujas de martensita preferentemente cerca de las orillas de las cintas.

Una posible explicación al crecimiento de la martensita, lo sustentaremos en base a que las temperaturas de transformación martensítica de las aleaciones Cu-Al-Be dependen fuertemente de la composición química como puede verse en la figura 1.1. Por otro lado la temperatura de tratamiento térmico es de 700 °C, esta temperatura se encuentra por encima de la temperatura de fusión del aluminio, lo que podría resultar en una pérdida de aluminio por oxidación. Esto podría modificar la composición química de la aleación provocando un aumento en la temperatura M_s conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico, provocando así la aparición de fase martensita a temperatura ambiente a tiempos posteriores de 90 minutos de tratamiento térmico. Cabe señalar que este resultado requiere de estudios detallados por medio de técnicas avanzadas de análisis químico.

A partir de los experimentos llevados a cabo con distintos tiempos de permanencia a 700°C se observó que existe una correlación entre el tiempo de tratamiento con la temperatura de transformación. De los valores de las temperaturas de transformación de la tabla 4.4, se observa como aumentan las temperaturas de transformación en función del tiempo. Sin embargo, dado que como ya se discutió en la tabla 4.3 la correlación no parece ser muy fuerte en la relación temperatura de transformación vs velocidad de la rueda, concluimos que la variación observada en la tabla 4.4 sería provocada por una disminución en el contenido de aluminio y no por el crecimiento de grano. No obstante, dado que los dos parámetros, tamaño de grano y disminución del contenido de aluminio, influyen sobre el mismo efecto resulta difícil desacoplarlos.

El perfil de crecimiento de las temperaturas de transformación mostrado en la figura 4.17, muestran la tendencia que siguen las temperaturas de transformación, según el tiempo de tratamiento térmico. En las temperaturas de inicio y término de la transformación martensítica M_s y M_f , respectivamente, se observa que entre 3 y 5 minutos de tratamiento estas temperaturas incrementan rápidamente y posteriores a 45 minutos de tratamiento, se observa una tendencia a tomar un valor constante.

Para las temperaturas de regreso de la transformación A_s y A_f (figura 4.17) el tiempo crítico (donde se incrementa rápidamente la temperatura) varía entre 5 y 9 minutos. Para A_s , después de un tiempo de 60 minutos de tratamiento, toma una tendencia creciente, con una pendiente constante. De igual forma la temperatura A_f , después de un tiempo de tratamiento de 30 minutos, toma la una misma tendencia creciente, con una pendiente constante. Es claro que dado este comportamiento, lo deseable desde el punto de ingenieril sería el de posicionarse en una zonas de pendiente cero, es decir donde el tiempo ya no modifique de manera apreciable las diferentes temperaturas de transformación, esto parece vislumbrarse en la figura 4.17 en algunas regiones locales.

Algunos autores han reportado también que el aumento de las temperaturas de transformación se debe a la difusión de grandes concentraciones de vacancias[15][16][9].

Como observación última, cabe decir, que por medio de calorimetría en principio es posible determinar la transformación martensítica. Sin embargo encontramos en la práctica que dado que la masa de las cintas es muy pequeña, la señal resultante es débil y no resulta conveniente para la determinación de las temperaturas de transformación. Es por ello que a partir de este estudio recomendamos el estudio de estas transformaciones en cintas a través de una medición de resistividad en cuatro puntas, como se describió en el capítulo 3.

CONCLUSIONES.

En base a los objetivos planteados y descritos en los antecedentes y discusión de este trabajo concluimos lo siguiente:

1. Se encontraron valores críticos para la rapidez de enfriamiento (directamente ligada con la velocidad de la rueda) y que determinan el tamaño de grano en las cintas del sistema Cu-Al-Be. El umbral crítico de rapidez de la rueda se sitúa alrededor de 47.3 m/s. Aunque era previsible una correlación entre rapidez de enfriamiento y tamaño de grano, la existencia de valores críticos de rapidez fue un hecho inesperado. Es importante señalar que aunado a éste otros parámetros experimentales deben estar bien determinados para lograr la integridad de la cinta, los más importantes son la distancia del crisol a la rueda que debe de ser de alrededor de 3mm, y la presión de inyección de alrededor de 3.5 Kg/cm², sin ellos no se puede lograr la geometría de cinta continua, sino que se obtiene polvo ó cinta discontinua. Desde el punto de vista práctico es sumamente importante controlar tanto la calidad de la cinta como el tamaño de grano pues éste determina directamente las propiedades mecánicas del material.
2. El tamaño de grano no influye de manera determinante en las temperaturas de transformación, a menos que esté asociada una pérdida de aluminio o una alta concentración de vacancias. Cuando se tuvieron pérdidas importantes de aluminio, ocasionadas por largos tratamientos térmicos a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del aluminio, entonces se observaron cambios notables en la temperatura de transformación.
3. La estructura de este tipo de aleación (Cu-Al-Be) es aún discutida. En este estudio se comparó la estructura encontrada en fundición con la estructura obtenida en cintas. En cintas se puso de manifiesto la fase ordenada DO₃ pero la fase desordenada no fue posible detectarla por medios de difracción de RX. La fuerte textura de las muestras hace difícil la caracterización.
4. La presencia de fase martensita parece estar correlacionada con la duración de los tratamientos térmicos, esto se interpreta como un efecto de la pérdida de aluminio por oxidación.
5. Los tratamientos térmicos efectuados sobre esta aleación modificaron las temperaturas de transformación, la relación funcional parece seguir una exponencial de segundo orden. Esto sugiere que para las aplicaciones prácticas se busquen zonas donde la pendiente sea lo más pequeña posible, esto último con el fin de tener mayor control y reproducibilidad sobre el producto final.

PERSPECTIVAS

A continuación se hacen algunas sugerencias para la continuación o complemento de este trabajo.

1. Una vez que el equipo se ha acondicionado para trabajar en vacío o atmósfera inerte, se sugiere fabricar muestras para confirmar si la pérdida por oxidación del aluminio es un factor crítico en este proceso.
2. Estudiar más detalladamente la estructura de las muestras en cinta por medio de técnicas como Microscopía electrónica, para confirmar la estructura local de cada grano individualmente
3. Estudiar el intervalo de las velocidades 24.4 m/s y 36.1 m/s para muestras fabricadas con templado secundario en aire, ya que en este intervalo de velocidades se da el cambio de pendiente en la curva de velocidad de la rueda contra tamaño de grano
4. Realizar estudios para comprobar la pérdida de aluminio por oxidación durante los tratamientos térmicos.
5. Realizar estudios de calorimetría diferencial de barrido, en equipos con mayor resolución, para determinar la relación de tamaño de grano y energía de requerida para la transformación martensítica.

ANEXO "A"

| sin condiciones | CS | dref/di | FCC | dref/di | BCC | dref/di |
|-----------------|-------|---------|---------------|---------|----------|---------|
| | | | misma paridad | | h+k+l=2n | |
| 100 | 1 | 1.000 | | | | |
| 110 | 0.707 | 1.414 | | | 110 | 1.000 |
| 111 | 0.577 | 1.733 | 111 | 1.000 | | |
| 200 | 0.5 | 2.000 | 200 | 1.154 | 200 | 1.414 |
| 210 | 0.447 | 2.237 | | | | |
| 211 | 0.408 | 2.451 | | | 211 | 1.733 |
| 220 | 0.354 | 2.825 | 220 | 1.630 | 220 | 1.997 |
| 300 | 0.333 | 3.003 | | | | |
| 221 | 0.333 | 3.003 | | | | |
| 310 | 0.316 | 3.165 | | | 310 | 2.237 |
| 311 | 0.302 | 3.311 | 311 | 1.911 | | |
| 222 | 0.289 | 3.460 | 222 | 1.997 | 222 | 2.446 |
| 230 | 0.277 | 3.610 | | | | |
| 231 | 0.267 | 3.745 | | | 231 | 2.648 |
| 400 | 0.25 | 4.000 | 400 | 2.308 | 400 | 2.828 |
| 232 | 0.243 | 4.115 | | | | |
| 401 | 0.243 | 4.115 | | | | |
| 114 | 0.236 | 4.237 | | | 114 | 2.996 |
| 330 | 0.236 | 4.237 | | | 330 | 2.996 |
| 313 | 0.229 | 4.367 | 313 | 2.520 | | |
| 240 | 0.224 | 4.464 | 240 | 2.576 | 240 | 3.156 |
| 241 | 0.218 | 4.587 | | | | |
| 233 | 0.213 | 4.695 | | | 233 | 3.319 |
| 422 | 0.204 | 4.902 | 422 | 2.828 | 422 | 3.466 |
| 304 | 0.2 | 5.000 | | | | |
| 403 | 0.2 | 5.000 | | | | |
| 314 | 0.196 | 5.102 | | | 314 | 3.607 |
| 333 | 0.192 | 5.208 | 333 | 3.005 | | |
| 234 | 0.186 | 5.376 | | | | |
| 440 | 0.177 | 5.650 | 440 | 3.260 | 440 | 3.994 |
| 441 | 0.174 | 5.747 | | | | |
| 334 | 0.171 | 5.848 | | | 334 | 4.135 |
| 244 | 0.167 | 5.988 | 244 | 3.455 | 244 | 4.234 |
| 344 | 0.156 | 6.410 | | | | |
| 444 | 0.144 | 6.944 | 444 | 4.007 | 444 | 4.910 |

En donde:

dref= distancia interplanar del primer pico que aparece en los difractogramas.

di= distancia interplanar de los picos que aparecen a continuación

ANEXO "A"

| INTRODUCCION DE VALORES EXPERIMENTALES | | | |
|--|--------------|---------|--------|
| lambda | 1.54056 | | |
| valores 2 theta | distancias A | dref/di | PLANOS |
| | 3.345 | 1.00 | 111 |
| | 2.9 | 1.15 | 200 |
| | 2.139 | 1.56 | --- |
| | 2.05 | 1.63 | 220 |
| | 1.749 | 1.91 | 311 |
| | 1.45 | 2.31 | 400 |
| | 1.186 | 2.82 | 422 |
| | 1.027 | 3.26 | 440 |
| | 0.9188 | 3.64 | --- |

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Prawdzc (T.J.), Zurey (F.T.) Mack (D.J.) *An investigation of the mechanical properties and microstructures of heat treated aluminium.* U.S.A. Int. Copper Reseacch Association, University of Wisconsin, 1966, pp. 96.
- [2] S.Belkahla, H. Flores Zuñiga and G. Guenin: *Mater. Sci. Eng. A*, 1993, A 116, 119-124.
- [3] Belkahla (S.). *Elaboration et caracterisation de nouveaux alliages a mémoire de forma basse température type Cu-Al- Be.* Thèse de doctorat Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon FRA. 1990 pp, 132.
- [4] H. Flores Zuñiga, D.Rios-Jara, F.C. Lovey and G.Genan. *Thermal Stabilityof Beta phase in a Cu-Al-Be Shape Memoy Aloys.* *Journal de Phisyque IV. Colloque C-4*, volume 5, février 1995. Pp. 171-174.
- [5] Belkahla (S.). *Elaboration et caracterisationde nouveaux alliages a mémoire de forma basse température type Cu-Al- Be.* Thèse de doctorat Inst. Nat. Sc. Appl., Lyon FRA. 1990 pp, 132.
- [6] Belkahla (.S.), Genin (.G.): *Martensitic transformation and metallurgical study of low temperatura Cu-Al-Be ternary alloy.* *Eurpoean symposium on martensitic transformation and shape memory properties.* Aussois, FRA. Edited by G. Guénin, J. de phis. IV. Colloque C-4, 1991, pp, 145-150.
- [7] M.Chen, L.Z. He., T.M. Wang and Bai. *Influence of heat treatment on shape memory properties of a Cu-Al-Be alloy containig chromium.* *Mater. Sci. Tech.*1997. Vol 13.
- [8] Janssen, J., Willems, F., Verels, B., Maertens, J. and Dealey, L., *Proceedings, international Conference on Martensitic, Leuven Belgium, C4-809 (1982)*
- [9] G.Scarsbrooh and W.M stobbs: *Acta. Metall.* Vol 35, (1987), 47-56.
- [10] W.M. Stobbs ando J.V.Wood: *Acta Metall.*, 1979,vol 27 pp 575-84.
- [11] J.Perkins, J.J.Rayment, B.Cantor, ando R.W.Cahn:*Scripta Metall.*,1981,vol.15,pp. 771-76.
- [12] G.Thomas ando R.H.Willens:*Acta Metall.*,1970,vol.1 pp2115-17.
- [13] G.F.Bolling ando R.W.K.Honeycombe:*J.Mater. Sci.*, 1974,vol.9 pp1183-88.
- [14] G.F.Bolling ando D. Fainsten: *Phil.Mag.*, 1972, vol 25,pp. 45-66.

- [15] J.V. Wood and P.H. Shingu: *Metall Trans.*, 1984, vol 15 A, pp.471-480.
- [16] J. Dutkiewicz, L. Morgiel, T. Czeppe and E. Cesari. *Journal de physique. Volume 7, colloque No. 5 Suppl. JP III, No 1997.*
- [17] S.S. Leu, Y.C.Chen, R.D. Jean. *Effect of rapid solidification on mechanical properties of Cu-Al-Ni shape memory alloys. J. Materials Sci.* 27 (1992) 2792-2798.
- [18] K.Otsuca and C.M.Wayman "Shape Memory Materials" Cambridge University Press. 1998.
- [19] W.J. Buchler. J.W. Gilfrich and R.C. Wiley. *Jappl.Phys.*,(1963) pp. 1475.
- [20] Callister (W.D) *Materials Science and Engineering, An Introduction.* 3^a edition Wiley & Sons.1994.
- [21] Reed (R.P), Clark (A.F) *Materials at low temperatures.* Ed. American Society of Metals. (USA). 1983.
- [22] ASKELAND (D.R) *La ciencia e ingeniería en los materiales.* University of Missouri-Roalla USA 1985.
- [23] M.Olson, G.B. Cohen, P.C. Clapp. *On the classification of displacive phase transformations. Proceedings of the international conference on martensitic transformation. ICOMAT 79, Cambridge-Massachussets, U.S.A, 1979, pp. 1-11.*
- [24] G.B. Olson and W.S Owen. *Martensite.* ASM International., 1992
- [25] <http://www.sma-inc.com/ttrmeas.html>.
- [26] Guenin (G) *Contribution à l'étude de la nucléation des transformaciones martensíticas thermoélastiques, cas de l'aleacion ternaire Cu-Zn-Al. Thèse: Sci:Inst.Nat.Sc. Appl.(Lyon), 1979.*
- [27] Andrade (M.), Chandrasekaran (M.), Delaey (L.). *the basal plane stacking faults en 18R martensita de copper base alloys. Acta Metall.* vol. 32, No. 10, (1984), pp1809-1816.
- [28] Wayman (C.M). *introduction to the crystallography of martensitic transformations.* Mac Millan Co. New York (USA), 1964, pp. 157.
- [29] Yang(J.H.), Wayman (C.M.). *Self-accommodation and shape memory mechanism of martensite experimental observation. Materials Characterization, vol,28, (1992),pp. 23-35.*

- [30] Yang(J.H.), Wayman (C.M.). Self-accommodation and shape memory mechanism of martensite .Theoretical considerations, *Materials Characterization*, vol,28, (1992), pp. 37-47.
- [31] Kajiwara (S). Roles of dislocation and grain boundaries en martensitic nucleation. *Matall.Trans. A* 1986,vol 17, pp1693-1702.
- [32] Mañosa (L.), Planes (A.), Rouby(D.), Fleischmann(P.), Macqueron (J.L.), Morin (M.). On the origin of acoustic emission during thermoelastic martensitic transformaciones. *Proceedings of the european conference on martensitic transformation in sciences and technology*. 1989, Bochum, (Allemagne). Pp 313-318.
- [33] Rios Jara D. Aleaciones con memoria de form. *Información Científica y Tecnológica*. (CONACyT). Noviembre 1987, Vol. 9, Num. 134. Mexico. Pp 35-39.
- [34] Tas(H.), Delaey (L), Deruyttere (A.). Stres-induced fase transformation and mechanical properties of β' - copper alluminium martensita. I - Cristalografic observation. *Z. Metalkunde*, vol 64, (1973), H. 12,pp.855-861.
- [35] Tas(H.), Delaey (L), Deruyttere (A.). Stres-induced fase transformation and mechanical properties of β' - copper alluminium martensita. II Transformation and deformation criterion. *Z Metalkunde*. Vol. 64(1973), H. 12 , pp862-866.
- [36] Otsuka (K.), Wayman (C.M.), Nakai (R.), Sakamoto (H.), Shimizu (K.). Superelasticity effects and stress industed martensitic in Cu-Zn-Al alloys. *Acta metall.*, 1976,vol. 24, pp. 207-226.
- [37] Otsuka (K.), Shimizu (K.). Stress and strain industed martensitic transformation. *Proceedings of the international conference an martensitic transformation, ICOMAT 1979*. Cambridge Massachusetts (Ed.), (U.S.A).pp.607-618.
- [38] Otsuka (K.), Shimizu (K.). Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys. *International Metals Reviews* (1986), vol. 31,Nº 3. pp.93-114.
- [39] Sakamoto (H.), Shimizu (K.). a new martensite fase, 18 tipo β''_2 , and pseudoelasticity caused by $\gamma_2 \Leftrightarrow \beta''_2$ transformations in Au-47.5 at% Cd alloys single cristals. *Scripta matall.*, vol. 20, 1986, pp. 1349-1354.
- [40] Jewelett(R.P.) Mack (D.J.) Furter investigation of opper aluminuim alloys in the temperature range below the $\beta \Leftrightarrow \alpha + \gamma^2$ eutectoid. *Journal of the institute of metals*, 1963-64, vol.92, pp. 59-61
- [41] Kuwano (P.), Doi (T.). Period of intephase and tetragonality in the α_2 phase of Cu-Al alloys. *Trans. Jap. Inst.Met.*, 1977. Vol. 18, pp 807-815.

- [42] Maletras (P.), Duval (P.) "Etat de transition" dans l'alliage cuivre aluminium. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, 1979, Vol. 4, pp, 623-632.
- [43] Gaudig (W.), Warlimont (H.) Direkte Beobachtungen des Nahordnungszustands und einer stabilen Überstrukturphase in α -Kupfer-Aluminium-Legierungen. *Z. Metallkde.*, 1969, Vol. 60, pp. 448-498.
- [44] Warlimont (H.) Dealey (L.) Martensitic transformations in copper-silver-and gold- based alloys. *Progress in Materials Science. Vol. 18*, Edited by Chalmers B., Christian J.W., Massalski T.B., 1974, pp, 157.
- [45] Kajiwara (S.). Theoretical analysis of the crystallography of the martensitic transformation of b.c.c. -9R structures, *Trans. Jap. Inst. Met.*, 1976, Vol. 17, pp, 435-456.
- [46] Scarabello (J. M.) Etude des transformations et des propriétés des alliages cuivre aluminium-manganèse riches en cuivre. *Tèse de doctorat Université Claude Bernard, Lyon 1*, 1984, pp.91.
- [47] Pond, (R.) (B.), U.S. Patent No. 2,879,566 (March 31, 1959).
- [48] Pond, (R. B.), U.S. Patent No. 2,976,590 (March 28, 1961).
- [49] Strange (E. A.) and PIM (C. H.), U.S. Patent No. 905,758 (December 1, 1908).
- [50] Pond, (R. B.) U. S. Patent No. 2, 825108 (March 4, 1958).
- [51] T.R. Anantharaman. and C.Suryanarayana. *Rapidly Solidified Metals. A Technological Overview.* Trans Tech Publications 1987. Switzerland-Germany-UK-USA.
- [52] Pond, (R. B.) and Madinn (R.), *Trans. Met. Soc Aime*, 1969 pp. 2475.
- [53] M.A. Morris and D.G. Morris; *Acta Metal.*; 35 (1987), 2511-2522.
- [54] U. Koster and C. Caesar; *Rapidly Solidified Metastable Materials*, MRS Proc., Eds. B.H. Kear and B.C. Giessen; *Elsiver Sci. Pub. Co.*; 28 (1984), 419-423.
- [55] Eds. O.N.Mohanthy and C.S. Sivaramakrishnan. *Rapid Solidification Processing and Technology ICM-89*. Pp117-132.
- [56] J.V.Wood, P.H. Shingu. The effect of processing Condition and subsequent heat treatment on the transformation behavior of some rapidly solidified copper base shape memory alloys. *Metallurgical transactions A. Volume 15 A*, March 1984, pg 1984 - 471

[57] Z. G. Wei. Transformation relaxation and aging in a CuZnAl shape-memory alloy studied by modulated differential scanning calorimetry; *Metallurgical and Materials Transactions*, Warrendale; Nov 1998; Vol. 29A, Iss. 11; pg. 2697, 9

[58] William F. Smith. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial McGraww- Hill, segunda edición 1993.

[59] F. Weinberg. *Tools and Techiques in Physical Metallurgy*. Marcel Dekker, Inc., New York 1970.

[60] M.O. Lai, L. Lu, W. Lee. Influence of heat treatment on properties of copper-based shape-memory alloy. *Journal of Materials Science*. volume 31, 1996. Pp. 1537 – 1543.

[61] Alberto Somoza and Ricardo Romero. Aging behavior in Cu-Al-Be shape momory alloy. *Journal of Applied Physics*. Volume 85, Number 1. Jenuary 1999, pp. 130-133