



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO DE CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

"REFINAMIENTO DE GRANO DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE
Cu, MEDIANTE METODOS QUÍMICOS Y PROCESOS TERMOMECAÑICOS".

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN:
Ciencia e Ingeniería de los Materiales

PRESENTA:

Ing. Abad Robles Miguel Ángel

Tutor Principal:

Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez
Instituto de Investigación en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. José Gonzalo González Reyes
Instituto de investigación en Materiales

Dr. Miguel Ángel Hernández Gallegos
Facultad de Ingeniería

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.

Marzo 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

“Gracias a la ciencia por darme los conocimientos y armas necesarias para concluir este trabajo de investigación”

A mi familia: Por darme todo su apoyo y amor incondicional en mis momentos más oscuros, por siempre estar conmigo en todo momento y ayudarme cuando más lo he necesitado. Espero poder cumplir con sus expectativas sobre mí, siendo un hijo del cual puedan estar orgullosos.

A mis hermanas: por demostrarme que el esfuerzo y el trabajo duro siempre dan recompensa más allá de una simple satisfacción, por ser madres trabajadoras. Esposas amorosas que serán un ejemplo para sus hijas y para todas las mujeres.

A mis compañeros y amigos de maestría: Marco, Juan Pablo, Víctor, Pamela, David, Angélica, Farit, Benjamín y Brenda por todos sus consejos y conocimientos que me aportaron durante este trabajo de investigación, gracias a ellos se pudo lograr superar todos los problemas que se fueron presentando, por todas las horas de estudio que vivimos juntos para poder concluir este posgrado. Así mismo por todos los momentos de diversión que vivimos que han hecho ameno estos dos años.

A Karina: Por ser una compañera de vida increíble, por ayudarme en mis proyectos de investigación así como el vivir del día a día y por mostrarme como deber ser una verdadera ingeniera química. Gracias por todo. Siempre estarás en mi mente.

A mis amigos Alejandro, Hugo y Rodrigo: Gracias por tanta diversión, enojos y momentos inusuales de la vida, por ustedes porque hacen que la vida de un ingeniero sea menos cuadrada, las tardes de video juegos con los mundos que como guerreros hemos conquistado.

A mis amigos de Manzanillo: Gustavo, Chan, Harold, Lupo y Pedro gracias por las risas que me han sacado, todos los kilómetros que hemos recorrido en este mundo, siempre serán anécdotas que contare con muchas alegría y gracias por todos los momentos de reflexión que tenemos.

Mi agradecimiento a mi Alma Mater la Universidad Autónoma de México y al Instituto de Investigación en Materiales por las instalaciones y equipos que hicieron posible el desarrollo de este proyecto de investigación. Al director de la tesis el Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez por todas las enseñanzas, orientación y consejos que me dio durante el desarrollo del proyecto, sin su apoyo este trabajo de investigación no hubiera sido posible. Al DR. Omar Novelo Peralta por su apoyo en microscopía. Al técnico Adriana Tejeda Cruz por su colaboración en el análisis de rayos X de las muestras de este trabajo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que me proporcionaron durante estos dos años para poder concluir mis estudios. Espero que los financiamientos en investigación sigan aumentando para que nuestro país vea un futuro brillante gracias a la ciencia y la tecnología.

Agradecimientos Académicos

Agradezco a la Dr. Adriana Tejeda cruz por su apoyo en el análisis de Difracción de Rayos X, Al Dr. Ignacio Figueroa Vargas por su dirección en los equipos de laboratorio, Al Dr. Omar Novelo por su colaboración con los resultados de microscopia Electrónica de Barrido, a la Ing. Karla Erieth Reyes Morales por el análisis de Calorimetría diferencial de Barrido, al Instituto de Investigación en Materiales por todo los materiales, equipos e infraestructura dada para completar con éxito este trabajo de investigación y por ultimo agradecer a la máxima casa de estudios UNAM.

Índice

OBJETIVO GENERAL	10
OBJETIVOS PARTICULAR	10
RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN	12
TRATAMIENTOS TÉRMICOS	13
COMPORTAMIENTO MECÁNICO	13
1 Capítulo I.....	14
1.1 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA	14
1.2 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.....	15
1.2.1 TERMODINÁMICA DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA.....	16
1.2.2 TIPOS DE MARTENSITAS.....	20
1.2.3 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA INDUCIDA POR TEMPERATURA	20
1.2.4 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA INDUCIDA POR ESFUERZO Y TEMPERATURA.....	21
1.3 ESTRUCTURA DE MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA.....	23
1.4 EFECTOS ASOCIADOS A MEMORIA DE FORMA.....	27
1.4.1 EFECTO MEMORIA DE FORMA SIMPLE	27
1.4.2 DOBLE EFECTO DE MEMORIA DE FORMA	28
1.4.3 EFECTO CAUCHO	29
1.4.4 SUPERELASTICIDAD	30
1.5 ALEACIONES BASE COBRE	32
1.5.1 DIAGRAMA BINARIO Cu-Al	33
1.5.2 EFECTO DE LOS ELEMENTOS MICROALEANTES EN LA ALEACIÓN Cu-Al	34
1.5.3 ALEACIÓN Cu-Al-Be	34
2 Capítulo II: Método Experimental.....	37
2.1 DISEÑO Y FUNDICIÓN DE LA ALEACIÓN Cu-Al-Be	37
2.1.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL.....	38
2.1.2 ELABORACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE Cu-Al-Be.....	38
2.1.3 FUNDICIÓN	39
2.1.4 ADICIÓN DE ELEMENTOS MICROALEANTES A LA ALEACIÓN Cu-Al-Be.....	40
2.1.5 TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	41
2.1.6 PROCESOS TERMOMECAÑICOS (LAMINACIÓN EN CALIENTE)	41
2.2 CARACTERIZACIONES	44
2.2.1 METALOGRAFÍA Y MICROSCOPIA ÓPTICA.....	44
2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	45

2.2.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	46
2.2.4	CALORINETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	46
3	Capítulo III: Resultados y discusión.....	48
3.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	48
3.1.1	EFFECTO DE LOS ELEMENTOS MICROALEANTES Ni y Nb.	49
3.2	CARACTERIZACIÓN TÉRMICA	53
3.2.1	TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN	53
3.2.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE ALEACIONES BASE	53
3.2.3	ALEACIONES LAMINADAS	55
3.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	57
3.4	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	59
3.4.1	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	59
3.4.2	ALEACIONES LAMINADAS	60
3.5	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	63
3.5.1	Ensayos de carga descarga (Muestras laminadas).....	64
3.5.2	Análisis de propiedades Mecánicas	65
3.5.3	ENERGÍA DISIPADA POR CICLO DE LA FASE AUSTENÍTICA Y MARTENSÍTICA	66
	CONCLUSIONES	67
	REFERENCIAS	68

Índice de figuras

Figuras 1.1 Temperatura de transformación Vs Propiedades de austenita y martensita [2].....	16
Figura 1.2 Energía libre (G) de la fase Austenítica (G_{β}) y de la martensita (G_m) Vs Temperatura [2].....	17
Figura 1.3 Temperatura de transformación: % Austenítica Vs Temperatura.....	19
Figura 1.4 Tipos de transformaciones; (a) no termo elástica (tipo “Burst”), (b) Termo elástica tipo I, y (c) tipo II [24].....	20
Figura 1.5 Diagrama de temperaturas de transformación austenita a martensita [2].	22
Figura 1.6 Diagrama esfuerzo- temperatura- transformación [20].....	22
Figura 1.7 Celdas (a) Arreglo de una celda cubica centrado en el cuerpo, (b) Distribución de átomos para una celda cristalina del tipo B2 y (c) arreglo de átomos en una supercelda $L2_1$ [45].....	23
Figura 1.8 Diagrama de fases Cu-Al, Zona rica en cobre [34].	24
Figura 1.9 Estructuras atómicas de la fase β [35].	25
Figura 1.10 Estructura atómica de la fase γ_2 [45].	25
Figura 1.11 Estructura 18R [42].	26
Figura 1.12 Esquema de la estructura 9R [24].	26
Figura 1.13 Efecto de Memoria de Forma a nivel macroscópico [13].	27
Figura 1.14 Efecto de Memoria de Forma a nivel microscópico [17].	27
Figura 1.15 Esquema tridimensional del EMF	28
Figura 1.16 Esquemización del efecto de memoria de forma doble (EMDS) después de sufrir una educación mediante deformación [13].	28
Figura 1.17 Comparación entre los efectos EMF Y DEMF [19].	29
Figura 1.18 Pseudoelásticas por maclado o efecto tipo caucho [50].	30
Figura 1.19 Gráfica donde se relaciona el esfuerzo necesario para inducir martensita y transformación reversible en función de la temperatura [19].	31
Figura 1.20 Efecto superelástico [23].	31
Figura 1.21 Sistema de aleación base Cobre [24].	32
Figura 1.22 Diagrama binario Cu-Al [56].	33
Figura 1.23 Porcentaje de Berilio en función de la temperatura eutéctica [57].	35
Figura 1.24 Porcentajes de Al y Be presentes en la aleación en función de la temperatura de transformación martensítica [58].	35
Figura 1.25 Diagrama cuasi-binario de Cu-Al con 0.47% Be [57].	36
Figura 2.1 Preparación del Material (Al, Cu y Cu-Be) [56].	38
Figura 2.2 Campana de vacío del Horno de Inducción y crisol.	39

Figura 2.3 Horno de radio- frecuencia y lingotera usada para las aleaciones.	39
Figura 2.4 Lingotes en fase Austenita y Martensita obtenidas posterior a la fundición.	40
Figura 2.5 Proceso de fabricación de los sistemas microaleados.	40
Figura 2.6 Esquema de proceso termico de Betatizado.	41
Figura 2.7 Laminadora.	42
Figura 2.8 Proceso de laminación en caliente.	42
Figura 2.9 Muestras obtenidas de laminación en caliente.	43
Figura 2.10 Mapa conceptual de los diferentes procesos y tratamientos térmicos.	44
Figura 2. 11 Difracción de rayos X en planos atómicos.	45
Figura 2.12 Equipo de calorimetría diferencial de barrido.	47
Figura 3.1 Muestra en fase martensítica sin microaleantes [5x].	48
Figura 3.2 Muestra austenítica sin microaleantes [5x].	48
Figura 3.3 (a) Efectos de Ni y Nb en muestra en fase austenítica. (b) Efectos de Ni y Nb en muestra en fase martensítica (200 μ m).	49
Figura 3.4 Micrografías completas de espesor 1 mm vistas de canto. (a) AL laminada, (b) AL betatizada, (c) ML laminada, (d) ML betatizada.	50
Figura 3.5 (a) Micrografías completas de espesor 1 mm vistas de canto. (a) ALm laminada, (b) ALm betatizada, (c) MLm laminada, (d) MLm betatizada.	51
Figura 3.6 DSC muestra en fase martensita (M) Vs muestra en fase martensítica microaleada (Mm).	54
Figura 3.7. DSC muestra en fase austenita (A) Vs muestra en fase austenita con microaleantes (Am).	54
Figura 3.8 DSC Austenita (AL) sometida a laminación en caliente.	55
Figura 3.9 DSC Austenita (ALm) sometida a laminación en caliente.	56
Figura 3.10 DSC martensita base (ML) comparado con martensítica refinada (MLm).	56
Figura 3. 11 Difractograma de la aleación en fase martensítica con microaleante (Ni y Nb) [68].	57
Figura 3.12 Difractograma de la muestra en fase austenítica con y sin microaleantes.	58
Figura 3.13 Microestructuras en fase austenítica y martensítica: (a) M, (b) Mm, (c) A, (d) Am.	59
Figura 3.14 Microestructura de las muestras laminadas: (a) AL, (b) ALm, (c) ML, (d) MLm.	60
Figura 3.15 Microestructura del sistema Cu-Al-Be (ALm) con 0.4 y 0.2%W de Ni y Nb.	61
Figura 3.16 Distribución de los porcentajes de elementos en la aleación Cu-Al-Be (MLm).	62
Figura 3.17 Geometría de la probeta	63
Figura 3.18 Maquina Shimadzu Model AGS-X para pruebas de tracción.	63
Figura 3.19 Curvas esfuerzo-deformación de las muestras en fase austenítica y martensítica	64
Figura 3.20 Esfuerzo máximo de las muestras en fase austenítica con y sin microaleante.	65

Figura 3.21 Porcentaje (% ϵ) de deformación para las muestras en fase austenítica y martensítica con y sin microaleantes.	65
Figura 3.22 Energía disipada por ciclo de la muestra en fase austenítica	66
Figura 3.23 Energía disipada por ciclo de la muestra en fase martensítica	66

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Temperatura de transformación.....	17
Tabla 1.2 Tipos de martensita y estructura.....	25
Tabla 2.1 Porcentajes calculados para la aleación martensítica.....	37
Tabla 2.2 Porcentajes calculados para la aleación austenítica.....	38
Tabla 2.3 Clasificación de las muestras deformadas y porcentajes de deformación plástica.....	43
Tabla 2.4 Especificaciones del proceso experimental de laminación.....	43
Tabla 3.1 Tamaños de grano promedio de todas las aleaciones diseñadas.....	52
Tabla 3.2 Rangos de temperatura de las muestras en fase martensítica y austenítica.....	53
Tabla 3.3 Temperaturas de transformación de las muestras con y sin microaleantes.....	53
Tabla 3.4 Histéresis para las muestras con y sin elementos microaleantes.....	53
Tabla 3.5 Entalpia de formación de la muestra en fase austenítica con y sin elementos microaleantes.....	54
Tabla 3.6 Temperatura de transformación de las muestras microaleadas y laminadas.....	55
Tabla 3.7 Análisis porcentual de elementos mediante MEB (ALm).....	61
Tabla 3.8 Análisis porcentual de elementos mediante MEB (MLm).....	61

OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto sobre la microestructura y propiedades mecánicas en la aleación Cu-Al-Be al adicionar Ni y Nb como refinador de grano.

OBJETIVOS PARTICULAR

- Elaborar aleaciones Cu-Al-Be que presenten el efecto memoria de forma y microaleaslas con Ni y Nb para someterlas a un proceso de laminado en caliente.
- Estudiar el efecto de los microaleantes sobre la microestructura mediante microscopía óptica, evaluando el grado de refinamiento.
- Analizar el comportamiento de memoria de forma de las aleaciones micro aleadas estimando el efecto que provocan los microaleantes, mediante análisis térmico y microscopía electrónica de barrido.
- Evaluar la capacidad de amortiguamiento mecánico en las aleaciones microaleadas mediante pruebas de carga-descarga

Para tener una mejor comprensión de la forma como se cumplieron estos objetivos, este trabajo se dividió en cuatro capítulos principales.

- Repasaremos y estudiaremos los aspectos teóricos que están involucrados en el fenómeno de memoria de forma. La transformación en estado sólido en específico, la transformación martensítica. Conoce el sistema Cu-Al, su naturaleza, propiedades y fases presentes donde tiene lugar el efecto de memoria de forma.
- Se describe de manera breve la metodología y los aspectos experimentales para diseñar las muestras utilizadas y obtener resultados mediante: microscopía óptica(MO), difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esto con el fin de establecer las conclusiones pertinentes del comportamiento de la aleación Cu-Al-Be.
- Se presentan los resultados obtenidos: micrografías, termogramas y difractogramas que revelan las propiedades de cada aleación con y sin elementos refinadores (Ni y Nb).
- Por último, se realiza una discusión de los resultados obtenidos de las diferentes aleaciones diseñadas y las conclusiones a las que se llegaron después de analizar cada uno de los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones.

RESUMEN

Uno de los métodos más efectivos para refinar el tamaño de grano de las aleaciones que presentan efecto de memoria forma, en específico la aleación Cu-Al-Be es la adición de elementos refinadores como Ni y Nb, lo cual repercute directamente en las propiedades del sistema como: temperaturas de transformación, comportamiento mecánico, estabilidad térmica entre otras. En torno a estos planteamientos la aleación Cu-Al-Be con un alto refinamiento del tamaño de grano es una alternativa viable para implementarlos en dispositivos de aplicación en medicina, como mallas auto expansible para mantener permeabilidad de vasos sanguíneos (stents), o monturas de gafas, microactuadores utilizados en robótica.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto que tiene los elementos refinadores en la aleación Cu-Al-Be en su microestructura y efecto en sus propiedades mecánicas. Se desarrollaron las aleaciones en fase austenítica y martensítica para dicho objetivo, se calcularan de manera teórica los porcentajes de los elementos que integran cada aleación y la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) para posteriormente microaleadas con los elementos refinadores Ni y Nb por medio de horno de arco eléctrico.

Para evaluar las propiedades tanto microestructurales y mecánicas se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, ensayos de tracción, calorimetría diferencial de barrido, difracción de rayos X. Por medio de estos resultados se logró determinar que el porcentaje en peso 0.4 y 0.2 de los elementos microaleantes Ni y Nb es el correspondiente para lograr refinar el tamaño de grano, siendo la aleación base en fase austenítica (A) el que presentó el mayor grado de refinamiento, por otro lado, las pruebas de tracción demostraron que las muestras microaleadas no presentaron una mejora considerable en la resistencia a la tracción, sin embargo, las muestras que presentaron una mayor disipación de energía fueron las aleaciones sin refinador.

INTRODUCCIÓN

La primera observación registrada del efecto de memoria de forma fue realizada por Chang y Read en 1932. Ellos se dieron cuenta que se presentaba una reversibilidad de la aleación Au-Cd por medio de estudios metalográficos. En 1938 se reportó la transformación en bronce, material hecho a base de la aleación Cobre-estaño (Cu-Sn). Pero fue hasta 1962 que los científicos Buehler y sus colaboradores descubrieron una de las aleaciones más importantes con efecto de memoria de forma: Níquel-Titanio (NiTi). Este material en nuestros tiempos es reconocido a nivel mundial y recibe el nombre de Nitinol puesto que posee un efecto de memoria de forma con las mejores propiedades termo elásticas [1].

Las aleaciones con memoria de forma tienen un interés creciente como materiales que pueden usarse en diferentes aplicaciones. Su alta capacidad de amortiguamiento encuentra su origen en la fase martensítica termoelásticas debido a la movilidad de la histéresis asociada a las variantes de martensita. Por esto y otros motivos hoy en día son muy estudiados como una herramienta para construcción de edificios anti terremotos en regiones sísmicas activas [2].

En la literatura se han hecho pocos estudios referentes al aumento en la capacidad de amortiguamiento de las aleaciones con memoria de forma por ejemplo: Saadat et al. Informó sobre varios estudios experimentales y analíticos de dispositivos AMF a pequeña escala para el control de vibración estructural, parte del Proyecto MANSIDE, se estudió la capacidad de amortiguación de las láminas de Nitinol de DMA (Dynamical Mechanical Analyzer) y las barras de 6.7 mm de diámetro de la carga cíclica de tensión-compresión y la temperatura de recocido [3-4]. El proyecto ISTECH buscó desarrollar técnicas innovadoras para la restauración de estructuras del patrimonio cultural, en la restauración de dos estructuras implementando cables de Nitinol. Los edificios restaurados fueron el campanario de la iglesia de San Giorgio en Trignano, dañado durante el terremoto de octubre de 1996, y el tímpano del crucero de la Basílica de San Francisco en Asís, dañado durante el terremoto de septiembre de 1997 [5].

Los últimos estudios han demostrado que los sistemas de aleación base Cu como Cu-Al-Mn cuentan con una buena ductilidad y el agregar un tercer elemento a la aleación Cu-Al permite utilizar estas aleaciones a altas temperaturas pero cabe resaltar que la aleación Cu-Al-Be ha crecido en importancia. Por ende, en esta investigación se estudió su estabilidad térmica, la microestructura y comportamiento mecánico. De todos los trabajos anteriores surge el objetivo de diseñar nuevos sistemas de aleación para implementarlos en dispositivos que sean capaces de disipar mayor cantidad de energía mecánica y es aquí donde entran las AMF que juegan un papel crucial, debido a sus propiedades de memoria de forma: Efecto simple, efecto doble de memoria de forma, Superelasticidad y capacidad de amortiguamiento que tiene este tipo de materiales.

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Las AMF son sometidas a tratamientos térmicos con la finalidad de homogenizar las muestras lo cual sirve como un mecanismo de activación de las temperaturas de transformación. Otro punto importante de estos tratamientos es que nos permiten precipitar o localizarnos en fases donde el efecto de memoria de forma se lleva a cabo.

Los principales tratamientos son homogeneización y solubilización. Diferentes investigadores han estudiado el efecto de los tratamientos térmicos de homogeneizado con la finalidad de trabajar estos materiales con baja ductilidad [6]. Dichas investigaciones demostraron que la aplicación de este tipo de tratamientos térmicos condujo a una reducción y refinamiento de las segundas fases ricas en cobre y una mejora de la homogeneización de la matriz. Sus resultados también demuestran que las mejoras en la homogeneización conducen a un aumento de la resistencia, ductilidad y energía de impacto, dichos tratamientos mencionados anteriormente, se han utilizado principalmente en investigaciones con aleaciones base cobre, aleaciones de magnesio y aleaciones de aluminio [7].

COMPORTAMIENTO MECÁNICO

Las AMF tienen propiedades únicas como alta capacidad de amortiguamiento, alta resistencia mecánica, buena ductilidad y efecto superelástico entre otras. Se tiene diferentes factores principales que tienden a afectar a las propiedades mecánicas de las AMF: temperatura, orientación de grano, velocidad de aplicación de la carga, tamaño de grano, naturaleza de la deformación y tratamientos térmicos. En las AMF el tamaño de grano es una variable importante porque afecta directamente la ductilidad de la aleación y resistencia a la fatiga. Una AMF cuya microestructura tiene granos relativamente grandes (> 1 mm.) puede desarrollar una falla frágil y por lo tanto baja o nula ductilidad. Además, la resistencia a la fatiga es notablemente menor que el de una muestra en la que los granos de la estructura son muy pequeños ($\ll 1$ mm). A continuación, se presentan un pequeño resumen de investigaciones que exploran las propiedades mecánicas de las AMF [8].

Una de las investigaciones relacionadas con disipación de energía fueron los estudios de Moroni que utilizó una aleación AMF base Cu para el diseño de una nueva y más eficiente columna. Para realizar el análisis, desarrollaron pruebas de tensión-compresión en barras en fase martensítica con un diámetro de 5 y 7 mm, aplicaron diferentes procesos termomecánicos, variando el tamaño de grano. Concluyó que el sistema Cu-Zn-Al-Ni tiene una gran capacidad para disipa energía mecánica, teniendo un alto potencial para ser utilizado como material en disipadores de energía sísmica, determinando que los tratamientos termomecánicos no influyen de manera sustancial en el comportamiento mecánico en las barras [9].

Strandel et. al estudio las características mecánicas mediante pruebas cíclicas de esfuerzo-deformación de las aleaciones Ni-Ti-Cu y Ni-Ti. Dicho estudio demostró que la aleación Ni-Ti-Cu, presentó menor esfuerzo de transformación [10]. Por otro lado Lim et. al., analizaron el comportamiento en un ciclo de cargas uniaxiales en tensión-compresión de alambres con una longitud de 2.54 mm en una aleación de memoria de forma sometida a cargas cíclicas, los resultados demostraron que, bajo condiciones de carga cíclica con una máxima deformación, la transformación martensítica decrece y la velocidad de endurecimiento por deformación aumenta. Dichos resultados ocasionan que la curva de histéresis decrezca de manera progresiva después de ser sometida a varios ciclos de carga [11].

1 Capítulo I

1.1 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

El término aleaciones memoria de forma (AMF) se aplica a un grupo de materiales que se denominan materiales inteligentes, que demuestran la capacidad de volver a su forma o tamaño previamente definido después de sufrir una aparente deformación plástica. Gracias a estas características se ha buscado aprovechar sus propiedades en distintas áreas de investigación como: Ingeniería, Medicina, Odontología, energía e Industria aeroespacial. Una variedad relativamente amplia de aleaciones exhibe el efecto memoria de forma.

El descubrimiento de este tipo de fenómeno en las aleaciones de memoria de forma cumplirá 90 años desde su primera observación. La investigación que gira en torno a ellas se ha desarrollado de manera lenta y no se ha profundizado en la aplicación para el aprovechamiento de sus capacidades, puesto que estas mismas tienen un potencial que se debe explotar para que puedan ser materiales de dominio público y no solo se desarrollen en el ámbito científico-tecnológico como se ha dado en el pasado. Estos materiales representan una filosofía totalmente nueva de ciencia, ingeniería y diseño.

La diversidad en la producción que se puede realizar con estos materiales es muy amplia. Como ejemplo se tienen alambres médicos muy finos, interruptores eléctricos, marcos de anteojos, controladores de electrodomésticos, acoplamientos de tuberías y conectores electrónicos. En la actualidad se realizan estudios sobre las AMF sin entender el fenómeno en su totalidad, sin embargo, se siguen realizando estudios para un mayor entendimiento y aprovechamiento en el área de ingeniería.

En la actualidad el Ni-Ti es una de las AMF que tiene buenas propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas, por esta razón es una de las aleaciones que se comercializa en mayor cantidad. Uno de los problemas importantes de esta aleación es el alto costo en su producción. Hoy en día se desarrollan y emplean distintas aleaciones con diferentes elementos y composiciones que pretenden igualar las propiedades, como buena conductividad eléctrica, térmica y alta capacidad de amortiguamiento a costos bajos de fabricación. Por estos motivos las aleaciones base Cu son una alternativa viable para lograr estos objetivos, porque son sustitutos potenciales de las aleaciones con memoria de forma NiTi, debido a su menor costo de producción y al reciente aumento de las propiedades mecánicas que se derivan de un mejor estudio de la microestructura. El estudio de las aleaciones con memoria de forma ha continuado a un ritmo creciente, y cada año aparecen en el mercado más productos que utilizan estos materiales [2 y 12].

Las aleaciones con memoria de forma exhiben también un interés tecnológico particular para aplicaciones de temperatura baja e intermedia: como resultado de adición de pequeñas cantidades de Be, las temperaturas de transformación disminuyen hacia las bajas temperaturas, obteniendo una fase austenítica a temperatura ambiente, presentando el efecto pseudoelástico. De hecho, se han propuesto algunas fórmulas empíricas para determinar las temperaturas de transformación en aleaciones de Cu-Al-Be en función de su composición, determinado que se pueden fabricar aleaciones en un amplio intervalo de temperaturas que van de 200 °C a -200°C.

Una de las aplicaciones potenciales de las aleaciones de Cu-Al-Be es en dispositivos sísmicos, ya que combinan varias propiedades: alta resistencia a la fatiga, junto con una baja sensibilidad para cambios en el comportamiento mecánico para temperaturas cercanas al ambiente [12].

Los autores Ping Zhang et al [12], J. San Juan et. al [13] y Susana Montecino [14], Deducen en sus respectivos trabajos que la aleación Cu-Al se ha utilizado con el objetivo de desarrollar aleaciones con una alta capacidad de disipar energía mediante el amortiguamiento mecánico. Esto se logra utilizando distintos métodos como [15 y 16]:

- Refinamiento de grano (ECAP)
- Refinamiento de Grano por medio de la adición de elementos refinadores
- Tratamientos térmicos

1.2 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

El termino martensita describe a un micro constituyente duro en los aceros que se obtiene tras un proceso de templado. Los aceros con esta estructura son los más duros y mecánicamente resistentes, por otro lado, también son los más frágiles y menos dúctiles. El proceso de temple ocasiona que la fase cúbica centrada en las caras (FCC) denominada austenita, pase a una fase tetragonal centrada, denominada martensita, por medio de un cambio sólido denominado transformación martensítica [7 y 17].

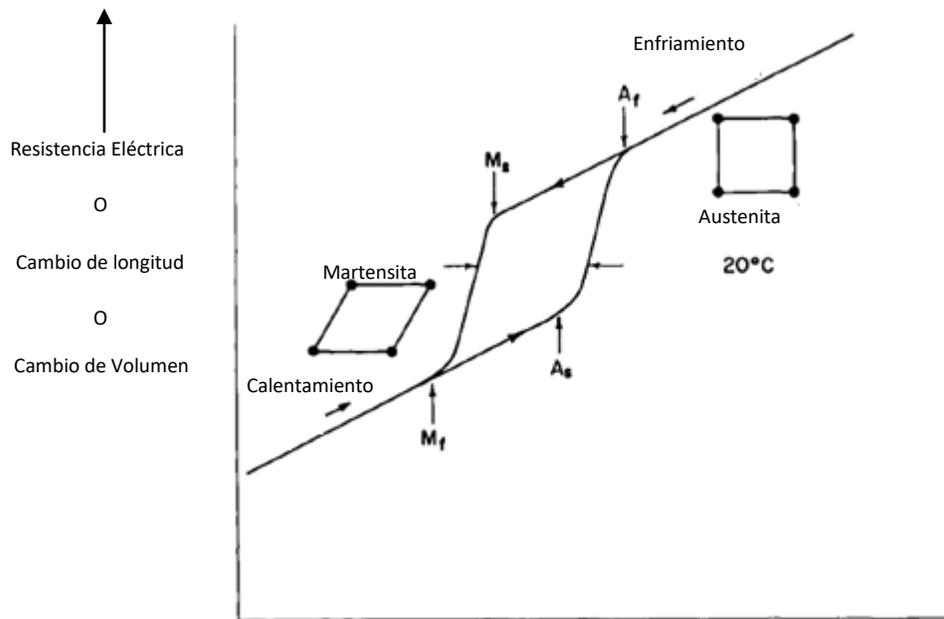
En la transformación martensítica (TM), existen dos tipos difusivas y displacivas. La transformación martensítica se produce en ausencia de difusión atómica y se caracteriza esencialmente por una deformación homogénea de la red consistente principalmente de deformación cortante. Esto implica que el movimiento de los átomos ocurre en una distancia menor al parámetro de red. En este caso, los átomos cooperan entre si y se reorganizan para formar una nueva estructura cristalina más estable, pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz de la cual proviene. Debido que no se da una migración atómica, este tipo de transformación por desplazamiento son independientes del tiempo, usualmente depende de la temperatura y no del tiempo, al cual se mantuvo dicha temperatura, este tipo de transformaciones se conocen como transformaciones atéricas. La transformación martensítica por temperatura se induce enfriando el material, desde una fase madre de alta temperatura llamada fase madre o primitiva (austenita) hasta una fase denominada martensita [18].

Esta transformación es de primer orden, esto quiere decir que se libera calor, en su formación, lo que se atribuye a una entalpia de transformación, y al enfriar el material, ésta se acompaña por una liberación de calor, al calentar (transformación inversa) se presenta una absorción de calor, dando como resultado una histéresis térmica con un intervalo de temperatura en el que coexisten las fases austenita y martensita [19].

La fase madre (austenítica) es una súper celda de tipo DO_3 o $(L2_1)$, al disminuir la temperatura, se promueve el cambio de fase provocando una transformación directa de austenita a martensita. Este tipo de transformación es de tipo reversible, por lo tanto, es posible inducir una transformación inversa de martensita a austenita aplicando un calentamiento [20 y 21].

1.2.1 TERMODINÁMICA DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

Para entender los aspectos termodinámicos de la transformación martensítica, primero se deben definir algunos parámetros importantes de la misma. Las aleaciones con memoria de forma tienen un comportamiento que depende fuertemente de la temperatura. Al tener presente la transformación martensítica en las aleaciones de memoria de forma las estructuras tanto martensítica como austenítica sufren cambios y alteraciones en sus propiedades debido a la variación de la temperatura durante su transformación. Para este proceso se tiene varios puntos importantes de transformación. En la figura 1.1 se puede observar que no se tiene una temperatura determinada a la cual se da la transformación, sino un intervalo de temperaturas a las cuales ocurre este cambio de propiedades.



Figuras 1.1 Temperatura de transformación Vs Propiedades de austenita y martensita [2].

El intervalo de temperatura se puede observar en la tabla 1.1 que va desde $M_s \rightarrow M_f$ indica el inicio y el fin de la transformación martensítica, y $A_s \rightarrow A_f$ indican el inicio y el fin de la transformación austenítica. Esta transformación inicia cuando se lleva a cabo el proceso de calentamiento llegando a una temperatura A_s se forma una estructura FCC y esta transformación llega a su fin en A_f , si se sigue el proceso de calentamiento más allá de dicha temperatura se lleva a cabo el proceso de memoria de forma [21].

Tabla 1.1 Temperaturas de transformación

Temperatura de transformación	Descripción
M_s	Temperatura Inicial martensítica
M_f	Temperatura final martensítica
A_s	Temperatura Inicial Austenítica
A_f	Temperatura final Austenítica
$A \rightarrow M$	Transformación directa
$M \rightarrow A$	Transformación Inversa

En la transformación martensítica la composición química no cambia durante dicha transformación, se hace la aproximación que termodinámicamente se considera una transformación de un solo componente. En la figura 1.2 se presenta un esquema de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura.

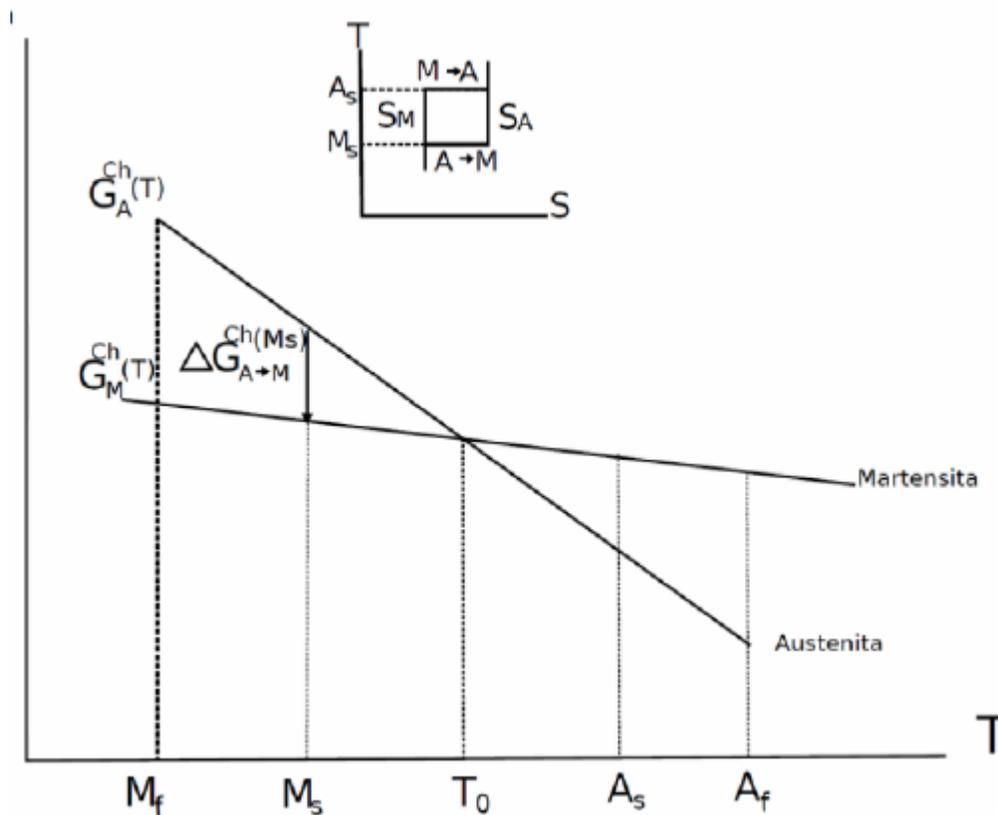


Figura 1.2 Energía libre (G) de la fase Austenítica (G_β) y de la martensita (G_m) Vs Temperatura [2].

Antes de abordar los aspectos termodinámicos de las transformaciones martensítica es importante definir los parámetros que están inmersos dentro de los rangos de las temperaturas que rigen estas transformaciones. En figura 1.2 apreciamos que la energía de Gibbs es función de la temperatura que se produce cuando la energía libre de la martensita (G_m) es inferior a la de la austenita (G_a), también se tiene una temperatura T_0 , la cual representa el equilibrio termodinámico que se presenta entre las dos fases. La figura 1.2 da el mensaje, que para las temperaturas inferiores a la temperatura crítica T_0 la diferencia de energía libre ΔG_{m-a} entre las dos fases es nula y el equilibrio termodinámico se establece como:

$$\Delta G_{m-a} = \Delta G_m - \Delta G_a = 0 \quad \text{a } T = T_0 \quad (\text{Ecuación 1})$$

La ecuación 1 representa el parámetro que da inicio a la nucleación de la martensita. Esta fórmula es similar para la transformación inversa. Para estimar T_0 se utiliza la ecuación:

$$T_0 = \frac{(M_s + A_f)}{2}$$

Por lo tanto la energía libre de Gibbs queda representada como:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (\text{Ecuación 2})$$

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

La diferencia de las temperaturas $T_0 - M_s = \Delta T_{cm}$ indica el decremento necesario en temperatura para que se lleve a cabo la nucleación de la martensita; de la misma manera, la diferencia de temperatura $A_s - T_0 = \Delta T_{ca}$ que representa la transformación inversa (de martensita a austenita). Por otro lado, los investigadores Olson y Cohen consideraron que el equilibrio termoelástico era igual a la siguiente ecuación:

$$\Delta g_c + 2\Delta g_e = 0 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde $\Delta g_c = g^m - g^a$ es el cambio de energía química libre que hay entre la transición de fases por unidad de volumen, Δg_e es la energía del esfuerzo elástico producido por la formación de la martensita. Lo que significa que la ecuación es la mitad del cambio de la energía química libre almacenada como energía elástica en el material. Se observó que la temperatura A_s está por debajo de T_0 .

Los hechos experimentales nos indican que la transformación martensítica se da a una temperatura M_s , la cual es inferior a T_0 . El sub-enfriamiento es requerido para superar los efectos ligados a las contribuciones no químicas. La energía suplementaria es resultado del acomodamiento elástico de los cambios en la forma y volumen, así como la presencia de contribuciones irreversibles. Dichas contribuciones se deben a esfuerzos de cizallamiento necesarios para desplazar las interfaces, a cambios de energía ligados a la introducción de defectos provocados por la transformación y al acomodo parcial de deformaciones plásticas [22].

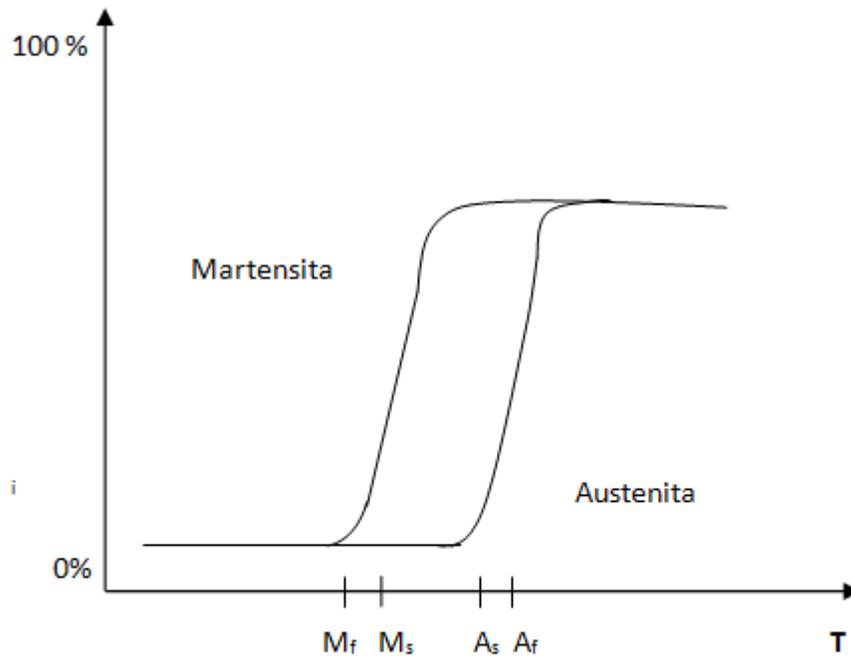


Figura 1.3 Temperatura de transformación: % Austenítica Vs Temperatura.

En la figura 1.3 se pueden observar las diferencias en temperatura (M_s-M_f) o (A_f-A_s) de la transformación austenítica, estas diferencias se deben a la energía elástica almacenada durante la transformación. Las diferencias entre las temperaturas de inicio y fin de la transformación (A_s-M_f) y (A_f-M_s) se deben a la existencia de una energía disipada, lo que genera la histéresis de la transformación. De esta forma las contribuciones irreversibles (términos elásticos y disipativos) se consideran en las condiciones de equilibrio. Si la transformación avanza por una sucesión de estados de equilibrio metaestable, el balance de energía para la transformación termoelástica es:

$$dG_{tot} = (G_m - G_\beta)d\alpha + \frac{dG_{el}}{d\alpha}d\alpha + \frac{dG_{dis}}{d\alpha}d\alpha$$

De la siguiente ecuación sabemos que:

α : Representa la fracción de la martensita

G_{dis} : Energía disipada por el sistema

G_{el} : Energía de deformación elástica

En la ecuación anterior representa la condición de equilibrio que separa las tres contribuciones de energía: que son el calor de transformación, la energía elástica almacenada en el material y el trabajo irreversible que se usa en el movimiento de la interface [23].

1.2.2 TIPOS DE MARTENSITAS

Las transformaciones martensíticas se pueden clasificar con base en su ciclo de Histéresis. Por medio del ancho del ciclo, las transformaciones se dividen en termoelásticas y no termoelásticas (tipo "Burst"). El ciclo de histéresis cambia dependiendo de qué tipo de transformación, en el caso de termoelásticas, la histéresis resultante es pequeña y esto se debe a los diferentes efectos disipativos que tiene lugar durante la transición.

En el caso de las transformaciones no termoelástica se da un cambio de volumen entre las dos fases lo que da lugar a una barrera energética muy grande que se refleja en una gran histéresis. Las martensitas termoelásticas se clasifican en dos tipos; Tipo I y Tipo II, estas se diferencian entre sí por la inclinación que se observa en su ciclo de histéresis como se aprecia en la figura 1.4.

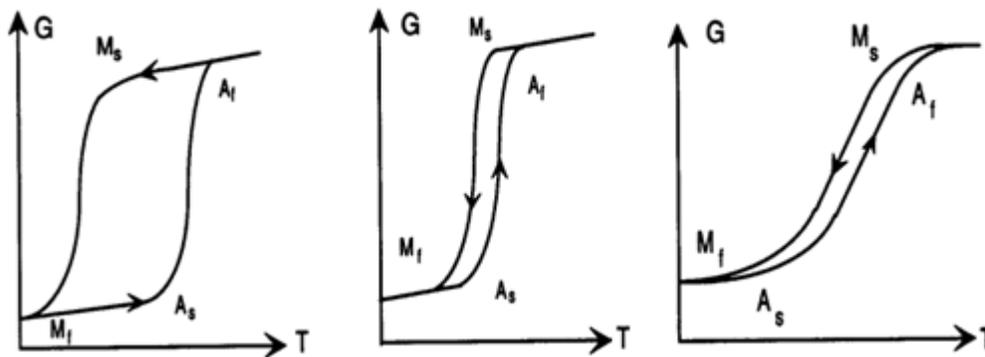


Figura 1.4 Tipos de transformaciones; (a) no termo elástica (tipo "Burst"), (b) Termo elástica tipo I, y (c) tipo II [24].

Un punto que se debe destacar es que mientras menor ciclo de histéresis presenta la transformación la reversibilidad será favorecida, si hablamos de un caso ideal sería un ciclo de histéresis nulo [24-26].

1.2.3 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA INDUCIDA POR TEMPERATURA

La transformación martensítica puede ser inducida por medio de un enfriamiento, por lo que una disminución en la temperatura, hasta alcanzar un punto crítico dará como resultado el cambio de fase en el material. Para ilustrar mejor este comportamiento, se observa la figura 1.5, El diagrama indica las cuatro temperaturas críticas que rigen la transformación directa e indirecta en un material de memoria de forma (MMF). De igual manera se aprecia la temperatura que rige la TM, dicha transformación se induce por un enfriamiento; alcanzando una temperatura crítica M_s , la cual define el cambio de fase, de una estructura DO_3 a martensita [27 y 28].

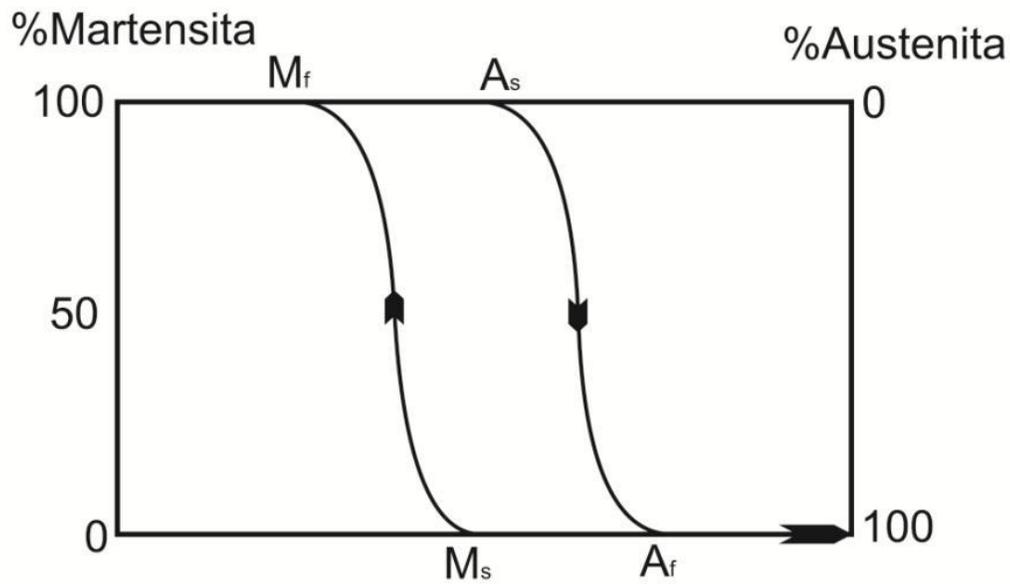


Figura 1.5. Diagrama de temperaturas de transformación austenita a martensita [2].

Estas cuatro temperaturas de transformación son de suma importancia para el comportamiento de los MMF porque dependen de la composición química y procesos térmicos a los cuales son sometidas las aleaciones. En pocas palabras dependiendo de los tratamientos termomecánico o térmicos a los que se sometieron los MMF, las temperaturas críticas serán afectadas [2, 29 y 30].

1.2.4 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA INDUCIDA POR ESFUERZO Y TEMPERATURA

La transformación martensítica puede ser inducida por esfuerzo (TMIE), dicha transformación tiene lugar en el material cuando se encuentra a una temperatura constante y mayor a M_s ($T > M_s$); y se somete a un esfuerzo, al aplicar el esfuerzo, se forman solamente las variantes de martensitas favorecidas por la dirección en la que se aplica la carga. Posteriormente, el material transforma hasta alcanzar un valor crítico llamado σ_c , este proceso de transformación es conocido como maclado, cabe resaltar que este proceso se puede realizar empleando una combinación de los dos estímulos externos antes mencionados.

La TMEI se puede entender mejor utilizando el diagrama 1.6 esfuerzo-temperatura-transformación donde se muestran los diferentes casos de transformación por esfuerzo, temperatura o una mezcla de ambos. En la figura 1.6 (a) se puede apreciar tres zonas con diferentes fases. A la izquierda de la gráfica se encuentra la región que corresponde a una fase martensítica para temperaturas menores a M_s . En la región derecha, pertenece a una fase austenítica a temperaturas mayores a M_f . La tercer y última zona pertenece a una coexistencia entre las dos fases, generando así una mezcla de fase en el material; dicha zona está delimitada por dos rectas paralelas que cortan el eje de temperatura en M_s y M_f [20].

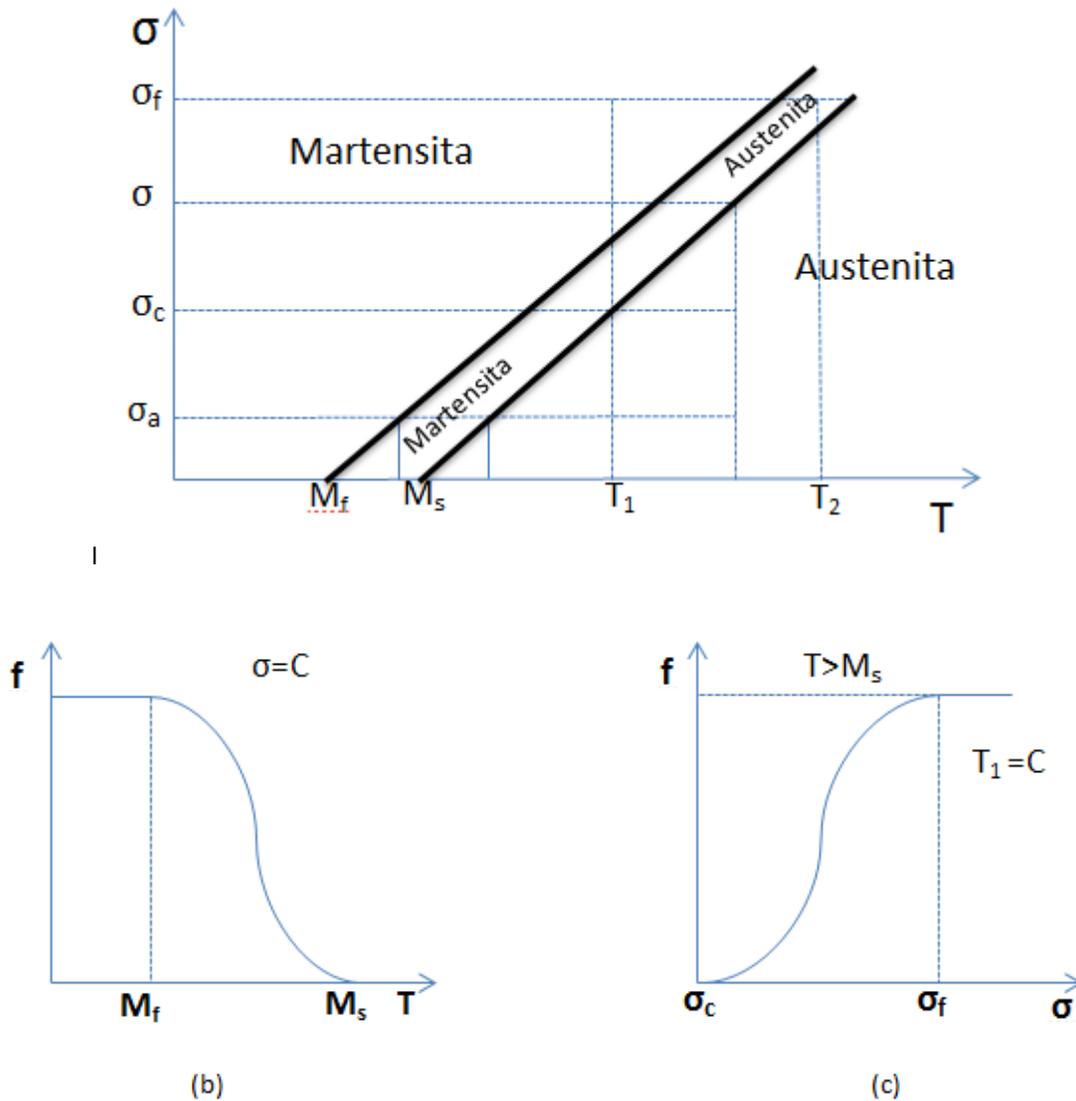


Figura 1.6 Diagrama esfuerzo- temperatura- transformación [20].

El segundo caso se tiene una transformación martensítica inducida por temperatura. El material es enfriado a un temperatura controlada, lo que provoca el crecimiento de las agujas de martensita, al continuar el enfriamiento la transformación habra llegado a su fin y el material estará por completo transformado (figura 1.6 b). En el tercer caso la transformación martensítica es inducida por esfuerzo, la temperatura se mantiene constante y el material se encuentra en fase austenítica. Al incrementar el esfuerzo desde cero hasta alcanzar el valor crítico (σ_c) esto provoca que el crecimiento de las agujas de martensita en los granos que fueron favorecidos (figura 1.6 c).

El valor del esfuerzo critico varia al cambiar la temperatura y dicho cambio depende de la recta de transformación para una esfuerzo constante (fig 1.6 c). Las temperaturas de inicio (M_s) y fin (M_f) se incrementan proporcionalmente al esfuerzo aplicado; representando el caso donde la transformación es inducida por esfuerzo y temperatura [27, 31 y 32].

1.3 ESTRUCTURA DE MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

Estos sistemas se caracterizan por tener una relación atómica $c/a = 1.5$, teniendo un arreglo denominado CCI (cúbico centrado en el interior). Las estructuras cristalinas con un ordenamiento de este tipo, usualmente son de tipo B2 o $L2_1$. Con el arreglo B2 se pueden establecer diferentes ordenamientos atómicos, Dependiendo del tipo de orden atómico se tiene diferentes tipos de fases en la martensita. El arreglo del tipo B2 se caracteriza por tener un átomo del tipo II en el centro de la celda mientras (Figura 1.7) que en sus vértices se encuentran átomos del tipo I.

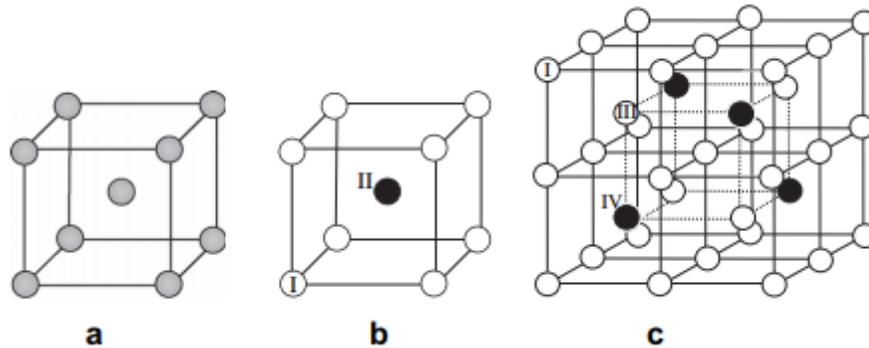


Figura 1.7 Celdas (a) Arreglo de una celda cúbica centrado en el cuerpo, (b) Distribución de átomos para una celda cristalina del tipo B2 y (c) arreglo de átomos en una supercelda $L2_1$ [45].

Las diferencias entre las fases presentes es el tipo de naturaleza de los átomos. El arreglo tipo $L2_1$, está constituido por una celda que está compuesta por ocho celdas del tipo CCI, los átomos en este arreglo son del tipo I y se encuentran en los vértices, mientras que los átomos del centro son de tipo II Y III. Dichos átomos son de diferentes elementos y se pueden intercambiar de cierta forma que no quedan juntas dos celdas con el mismo tipo de átomo.

En vista de esto, el foco principal de la mayoría de los estudios de la aleación Cu-Al-Be es la parte rica en Al. Aunque también se trabajó mucho en la parte rica en Cu, todavía hay incertidumbres e inconsistencias en el diagrama de fases actual. La principal evaluación del sistema se llevó a cabo en 1985 por Murray. Su amplia publicación proporciona un diagrama de fases de equilibrio, así como información múltiple sobre equilibrios de fases metaestables que no forman parte de la investigación actual. De acuerdo con las investigaciones, el diagrama de fase de equilibrio contiene 5 compuestos intermetálicos estables a temperatura ambiente y 7 compuestos estables adicionales a temperatura elevada como se puede observar en la figura 1.8.

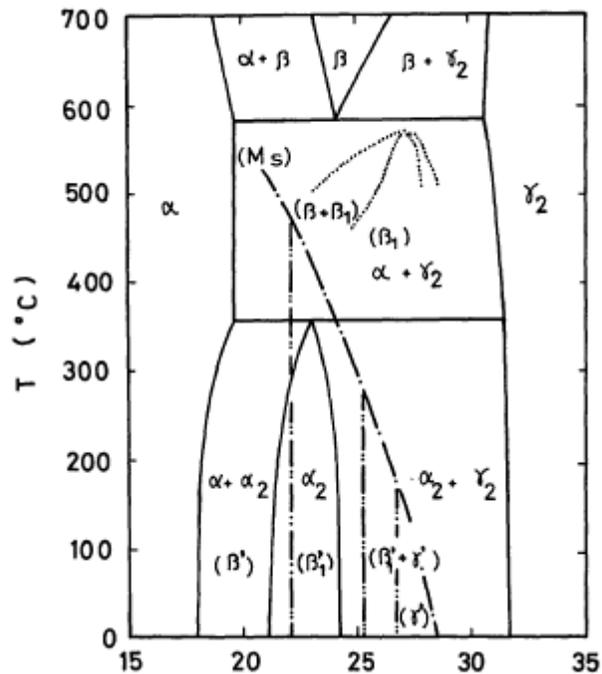


Figura 1.8 Diagrama de fases Cu-Al, Zona rica en cobre [34].

Como se observa en la figura anterior, 5 Zonas representativas que dependen del contenido de aluminio, estas fases son del tipo estables y metaestables, cuando se analizó el sistema Cu-Al rico en cobre, se encontró en la literatura que las fases metaestables, contienen diferentes tipos de martensitas, entre estas encontramos las ordenadas y desordenadas dependiendo de la fase madre β de la cual se origina, en este tipo de martensitas se encuentran en equilibrio las fases α_1 , α_2 , β y γ_2 [24 y 33].

La fase α_2 :

Tiene dos superestructuras una unidimensional de un largo periodo combinada con una de tipo FCC [33-35].

La fase α :

Presenta una estructura FCC con dos morfologías, la primera es de tipo acicular a alta temperatura, mientras que la otra muestra una forma de bastón a baja temperatura. Esta fase contiene buenas propiedades de maleabilidad y su dureza aumenta con el contenido de aluminio [34].

La fase β :

Presenta diferentes ordenamientos atómicos que dependen de la temperatura a la que se encuentren, por ejemplo A_2 , B_2 , DO_3 y $L_{2.1}$. A alta temperatura es una estructura BCC desordenada que se conoce como A_2 pero al disminuir la temperatura se alcanza un estado ordenado para lo cual se llega a la estructura B_2 , cuya estructura es CsCl. A una temperatura debajo de 500°C se forma una estructura ordenada DO_3 . Por último, en algunas estructuras ternarias puede existir un orden $L_{2.1}$. En la figura 1.9, se puede apreciar todas las estructuras, de la fase β , los últimos ordenamientos corresponden a ciertas composiciones estequiométricas del tipo Cu_3Al , por lo que para el caso del orden DO_3 se cumple la composición $(\text{CuX})_3\text{Al}$, mientras que para $L_{2.1}$ se tiene la composición Cu_2XAl , donde X representa un tercer elemento.

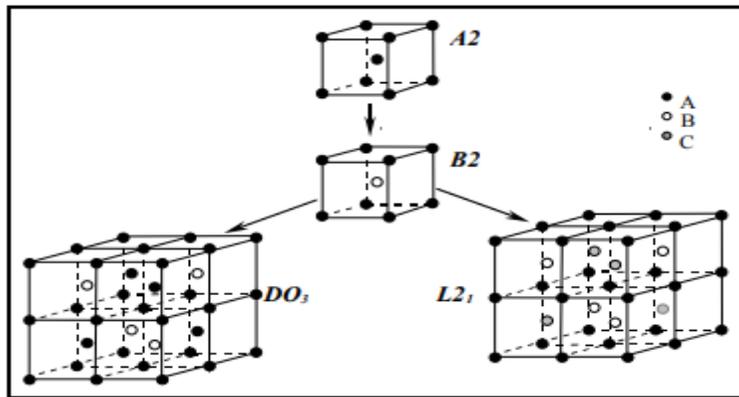


Figura 1.9 Estructuras atómicas de la fase β [45].

Por otro lado, la fase γ_2 presenta una estructura cubica compleja siendo un cubo formado por 27 celdas unitarias de tipo BCC o completando la estructura DO_3 a una de $3 \times 3 \times 3$ cubos BCC como se muestra en la figura 1.10, que presenta átomos de cobre en las esquinas y en el centro del supercubo [35-38].

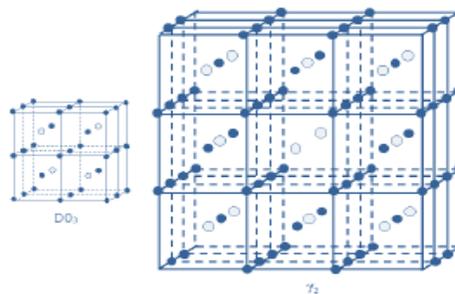


Figura 1.10 Estructura atómica de la fase γ_2 [35].

Fases Martensítica

Para obtener una fase martensítica metaestable, se parte de un enfriamiento rápido de la fase β . Partiendo de esta fase se pueden obtener 5 regiones de martensita, las cuales dependen de la composición y el orden, En la tabla 1.2 se observan los diferentes tipos de regiones y fases de martensita.

Tabla 1.2 Tipos de martensitas y sus propiedades.

Tipos de Martensita			
Tipos de Martensita	Estructura	Herencia de	%wt Al %atAl
β'	9R Desordenada	β	9-10/18.9-20.7
$\beta' + \beta'_1$	9R Des. Y 18R Ord.	β y β_1 (DO_3)	10-11.6/20.7-23.6
β'_1	18R Ordenada	β_1	11.6-12.5/23.6-25.2
$\beta'_1 + \gamma'_1$	18R y 2H Ordenadas	β_1	12.5-13.2/25.2-26.4
γ'_1	2H Ordenada	β_1	13.2-14/26.4-27.7

Martensita γ' : Este tipo de martensita tiene las mismas características de orden que β_1' y posee una secuencia de apilamiento que es hexagonal ABAB con estructura 2H, otra característica importante es su ciclo de histéresis tipo Burst.

Martensita β_1' : Esta fase es la misma secuencia de planos que β' pero hereda el orden DO_3 por esta razón es necesario hacer una distinción entre los 6 planos compactos, en vez de 3. Estos planos son A, A', B, B', C y C'. Los planos primarios se diferencian de los no primarios solamente por la distribución de los átomos en las mismas posiciones. La secuencia correspondiente de los planos de esta estructura es AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB [39].

Este empaquetamiento tiene una estructura denominada 18R que se puede describir como una estructura monoclinica o una triclinica, como se puede observar en la siguiente figura 1.11.

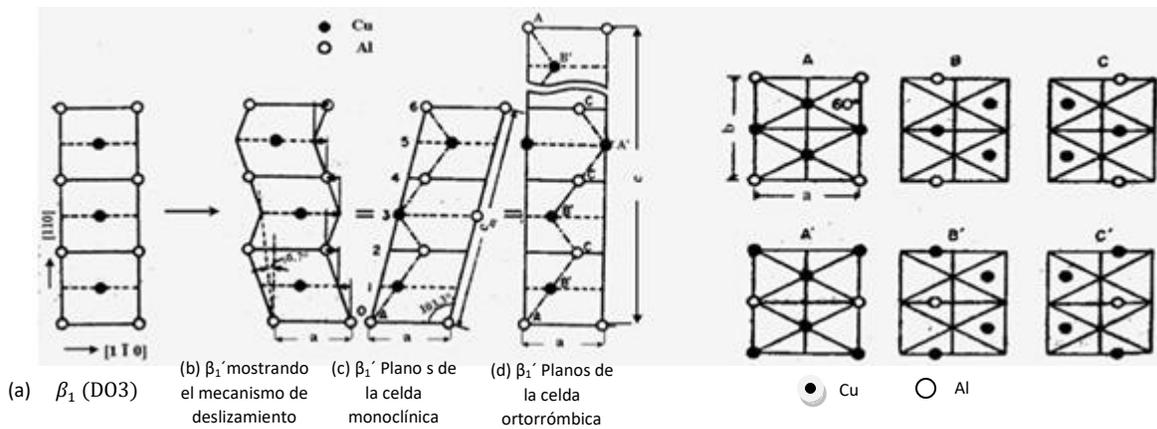


Figura 1.11 Estructura 18R [42].

Martensita β' : Esta fase se caracteriza por ser desordenada y su estructura sigue una secuencia de planos atómicos compactos: de la forma ABCBCACAB, donde A, B y C representan las tres posibles posiciones de los planos compactos, dando como resultado una estructura 9R como se puede observar en la figura 1.12 de simetría ortorrómbica, su celda está compuesta por 18 átomos [40-42].

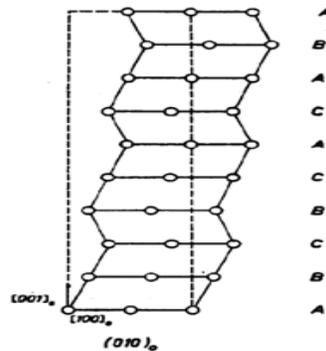


Figura 1.12 Esquema de la estructura 9R [24].

1.4 EFECTOS ASOCIADOS A MEMORIA DE FORMA

1.4.1 EFECTO MEMORIA DE FORMA SIMPLE

El efecto de memoria de forma se presenta cuando un material se deforma a temperatura ambiente, y recupera su forma original al aumentar la temperatura. Esto se debe a la transformación de austenita a martensita inducida por el cambio de temperatura. En la figura 1.13 se describe con gran detalle el efecto de recuperación (desde una perspectiva macroscópica), que inicia por el calentamiento, a alta temperatura ($T > A_f$) luego sufre una disminución en la temperatura ($T < M_f$) y una deformación permanente bajo carga [12 y 17].

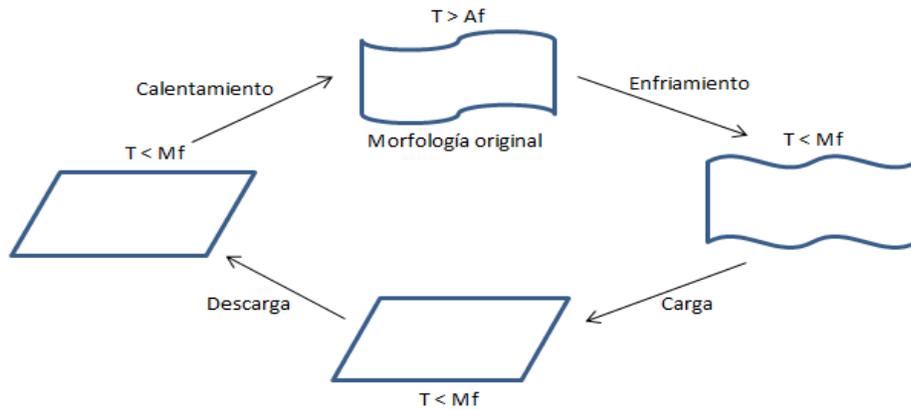


Figura 1.13 Efecto de Memoria de Forma a nivel macroscópico [13].

Al hablar del efecto de memoria de forma simple, se destaca que la martensita es de una simetría inferior a la austenita, por este motivo al tenerse varias estructuras en que la martensita se puede formar a partir de austenita, pero solo hay una ruta posible que devolverá la estructura austenítica.

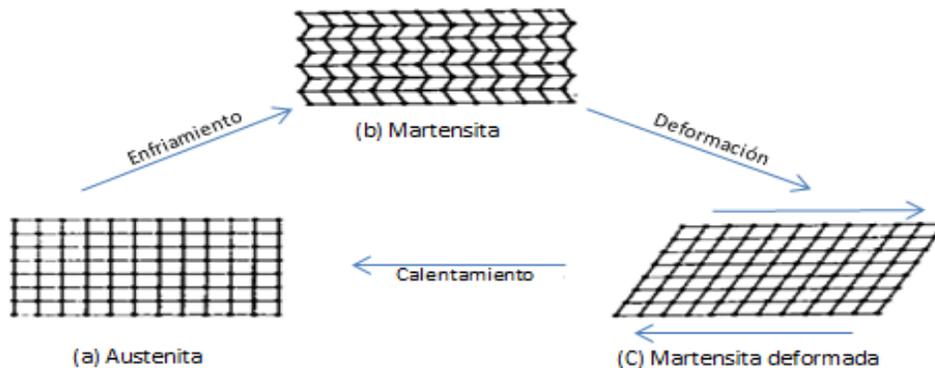


Figura 1.14 Efecto de Memoria de Forma a nivel microscópico [17].

Otro punto importante para analizar este fenómeno es a través de las variantes de martensita para lo cual se utiliza un diagrama $T-\sigma-\epsilon$ de la figura 1.15 este es un modelo bidimensional. Tenemos el punto (1) a un

monocristal austenítico a alta temperatura ($T > A_f$) con su forma macroscópica. Siguiendo la trayectoria (1)-(2) se presenta un enfriamiento partiendo de alta temperatura hasta un estado martensítico ($T < M_f$). La curva (2)-(3) representa la aplicación de una carga. De (3)-(4) descarga en estado martensítico que permitirá una deformación permanente (deformación plástica), gracias a la reorientación de las variantes de la martensita. Finalmente (4)-(1) se da el calentamiento de la muestra recuperándose nuevamente la forma inicial en estado austenítico [24 y 27].

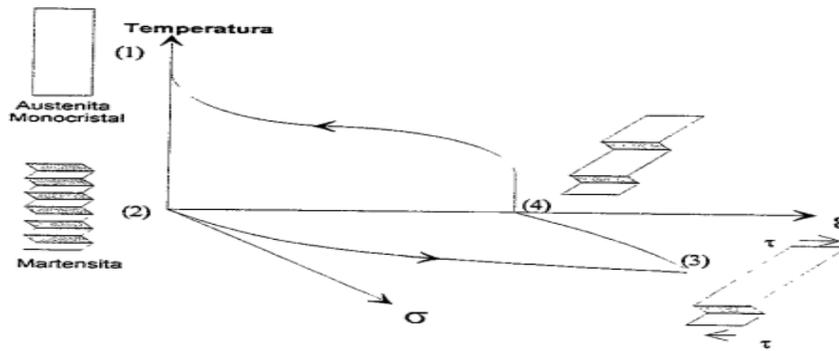


Figura 1.15 Esquema tridimensional del EMF.

1.4.2 DOBLE EFECTO DE MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma también pueden ser capaces de memorizar una forma en alta temperatura y otra a baja sin necesidad de alguna sollicitación mecánica exterior. Este comportamiento puede ser obtenido mediante diferentes tratamientos termomecánicos especiales llamados de “educación”. Los tratamientos pueden consistir, por ejemplo, en repetir ciclos térmicos bajo un esfuerzo constante aplicado, o en repetir ciclos superelásticos o bien simplemente en introducir una deformación plástica en el material. Estos tratamientos permiten la creación de sitios privilegiados (dislocaciones) que favorecen la nucleación y el crecimiento espontáneo de variantes orientadas de martensita [17].

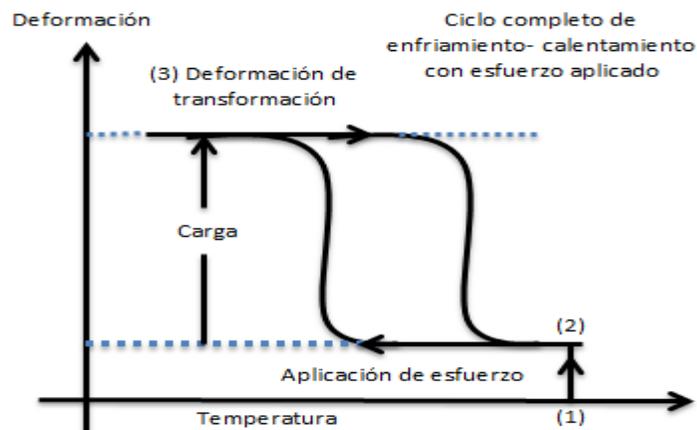


Figura 1.16 Esquemización del efecto de memoria de forma doble (EMDS) después de sufrir una educación mediante deformación [13].

La figura 1.16 describe este comportamiento de las AMF: el material es fuertemente deformado al estado martensítico (1), esto introduce dislocaciones que van a estabilizar configuraciones de plaquetas de martensita. Durante el calentamiento de la muestra hasta el estado austenítico (2), ya sin esfuerzo aplicado, las variantes desaparecen, pero las dislocaciones se quedan. Durante el enfriamiento (3), las dislocaciones favorecen, mediante su campo de esfuerzo, la misma configuración de variantes de martensita orientadas. Esto provoca un cambio en la forma macroscópica entre las fases a alta y baja temperatura y se le llama efecto memoria de forma doble sentido (EMDS). En tanto que las dislocaciones no desaparezcan por algún otro tratamiento, el EMDS aparecerá de manera repetida durante los ciclos térmicos [23 y 43].

En la figura 1.17 se muestra una comparación entre los efectos de memoria de forma simple y el doble efecto de memoria de forma.

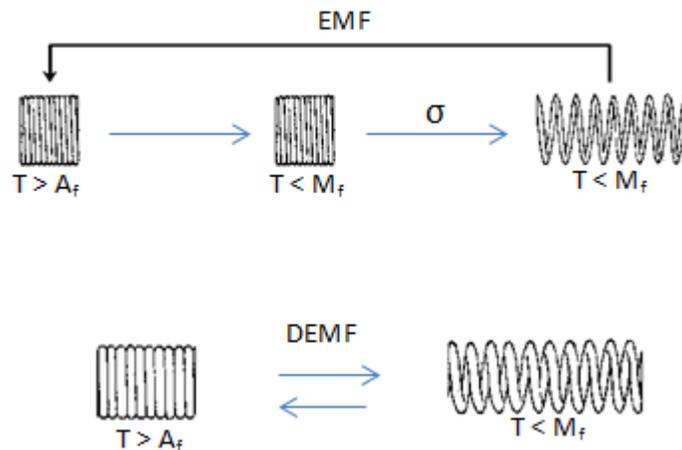


Figura 1.17 Comparación entre los efectos EMF Y DEMF [19].

1.4.3 EFECTO CAUCHO

El efecto tipo caucho se conoce como pseudo- maclado o pseudoelasticidad, este se describe en la figura 1.15, este efecto ocurre a una temperatura inferior a M_f donde la muestra está en fase martensita. La característica macroscópica de este comportamiento es que presenta una curva no-lineal en la curva de descarga, dichos comportamiento se observan en la figura 1.17 y 1.18 [23].

Este efecto parte de un material en estado martensítico aplicando un esfuerzo se produce un crecimiento de las variantes de martensita que son favorecidas por la dirección de aplicación del esfuerzo. Este crecimiento hace que las otras variantes (producidas contra el enfriamiento) decrezcan. Al descargar sólo algunas de las variantes se recuperan y la deformación permanece [44].

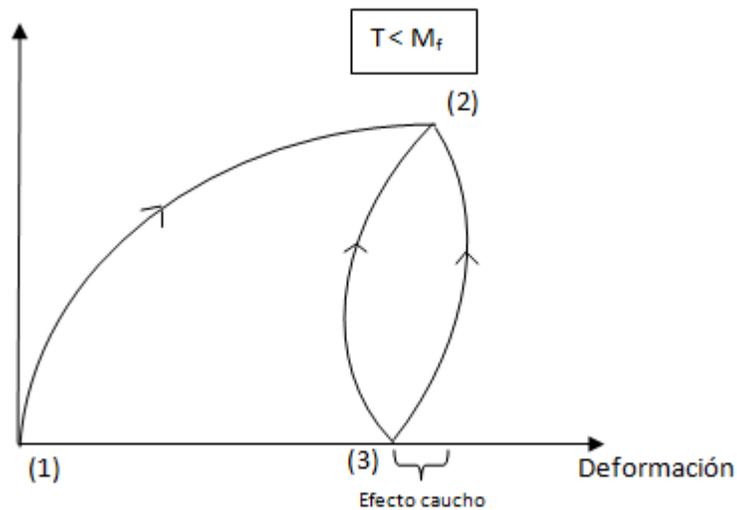


Figura 1.18 Pseudoelásticas por maclado o efecto tipo caucho [19].

1.4.4 SUPERELASTICIDAD

Una característica importante de las AMF es la denominada superelasticidad; se define como la capacidad de deformarse elásticamente en mayor proporción que los materiales convencionales, se requiere que ocurra una transformación martensítica inducida por esfuerzo. En estado martensítico al disminuir a temperatura (entre M_s y M_f) se obtendrá un ligero crecimiento de las variantes de martensita existentes y favorecerá la nucleación. Pero si la temperatura se incrementa las placas de martensita que se formaron desaparecen y aquellas que crecieron ligeramente se contraen. Esto quiere decir que existe un equilibrio entre la temperatura y el esfuerzo aplicado, a menor temperatura de transformación M_s mayor esfuerzo se requerirá para inducir la transformación martensítica. Lo anterior nos indica que la martensita formada mediante la aplicación de un esfuerzo se denomina “martensita inducida por esfuerzo” (MIE); de tal manera que se alcanza un esfuerzo crítico (σ_c) con lo cual comienza la nucleación de la martensita. Dicho comportamiento está basado en la ecuación de Clausius-Clapeyron [17 y 20].

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

En donde T es la temperatura, P representa la presión, ΔH es el calor latente de transformación y ΔV es el cambio de volumen debido a la transformación, la ecuación se adapta de la siguiente manera:

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

Donde T y ΔH tiene el mismo significado, σ es el esfuerzo aplicado, ε_0 es la deformación provocada por el esfuerzo y M_s es la temperatura de inicio de transformación martensita. La ecuación de Clausius-Clapeyron funciona tanto para el caso isotérmico y no isotérmico como se observa en la figura 1.19. Todas las

temperaturas (M_s , M_F , A_s y A_f) están afectadas por el esfuerzo. Lo anterior implica que la razón: $\frac{d\sigma}{dM_s}$ que se conoce como razón de esfuerzo, es la relación fundamental del efecto superelástico en las aleaciones de memoria de forma.

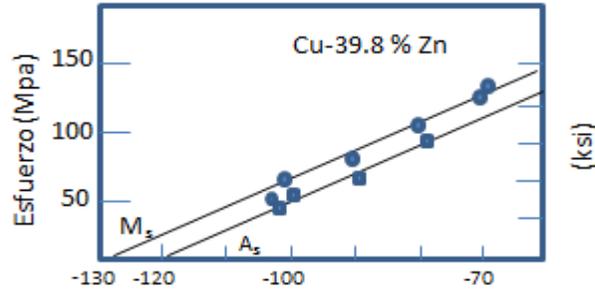


Figura 1.19 Gráfica donde se relaciona el esfuerzo necesario para inducir martensita y transformación reversible en función de la temperatura [19].

La fase martensítica siempre estará presente solo si está presente un estímulo externo (esfuerzo). Si el esfuerzo es retirado o disminuye por debajo de σ_c la martensita desaparecerá; dando lugar a una fase austenítica más estable; lo anterior se observa en la recuperación de la forma original del material, a esto se le conoce como efecto pseudoelástico [44 y 45].

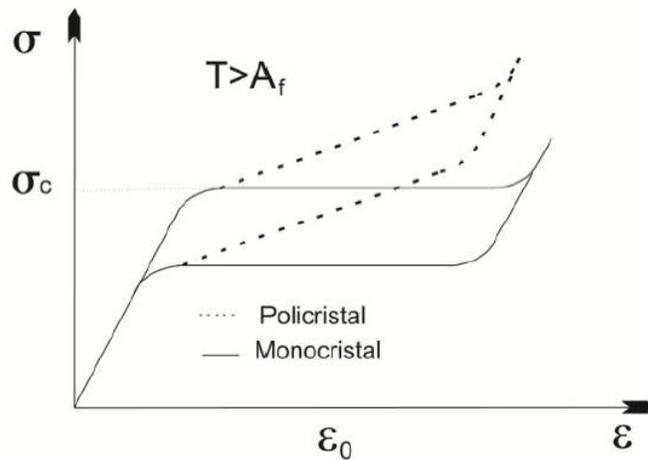


Figura 1.20 Efecto superelástico [23].

En la figura 1.20 se observa la curva de esfuerzo-deformación en un monocristal y un policristal, en ésta se aprecia el comportamiento descrito por el ciclo de carga y descarga en donde el material regresara a su configuración original, también se observa que el efecto pseudoelástico es distinto para un policristal y un monocristal. En el caso de un policristal al alcanzar el esfuerzo crítico sólo transforman aquellos granos que están en la misma dirección de aplicación de la carga. Para los monocristales al alcanzar un esfuerzo crítico, y con el cambio de fase, se observa una meseta que corresponde al incremento significativo de la deformación

debido a la aparición de la martensita. Para los policristales en lugar de formarse una meseta se da la aparición de una segunda pendiente que representa todas las contribuciones de los granos transformados [44-46].

1.5 ALEACIONES BASE COBRE

En la actualidad las aleaciones de memoria de forma más comerciales en el mercado son las de los sistemas Ni-Ti y las base Cu. Un ejemplo de esto son Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni. Las aleaciones del sistema Ni-Ti tienen buenas propiedades de memoria de forma, resistencia a la corrosión y mejor ductilidad que las aleaciones base Cu. Pero estas aleaciones tienen distintos problemas, el primero de ellos es el costo de producción de dichas aleaciones y su diseño, por estas razones las aleaciones base Cu son más económicas y ofrecen una alternativa para Ni-Ti.

Las aleaciones base Cu presentan algunas complicaciones relacionadas con fallas intergranulares. Estos problemas surgen por el crecimiento de grano (no controlado) que se presenta durante los tratamientos térmicos a los cuales se somete. El tamaño de grano provoca fragilidad entre las fronteras de grano del material. Los problemas en el crecimiento de grano se pueden resolver mediante tratamientos de refinamiento de grano que se presentaron en el capítulo anterior.

En las aleaciones base Cu con memoria de forma, se derivan de tres sistemas de aleación fundamentales binarios Cu-Zn, Cu-Al y Cu-Sn. En el siguiente esquema 1.21 se puede observar las aleaciones base cobre con diferentes interacciones.

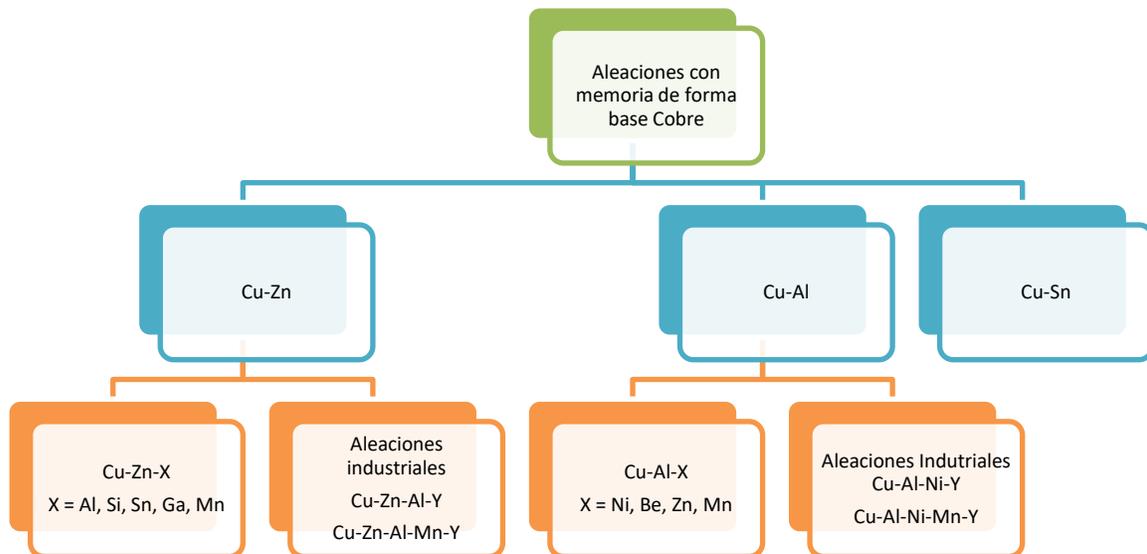


Figura 1.21 Sistema de aleación base Cobre [24].

La literatura nos indica que para el sistema Cu-Al-X los elementos aleantes más comunes son Ni₉, Zn₁₂, Mn₁₃ o Be₁₁. En la actualidad se reporta que los elementos más comúnmente utilizados, como cuarto elemento aleante, con el fin de refinar el grano en las aleaciones base Cu que presentan memoria de forma son: B, Ce, Co, Fe, Ti, V y Zr [47-50].

1.5.1 DIAGRAMA BINARIO Cu-Al

En el campo científico se tiene varios tipos de aleaciones con memoria de forma, pero entre éstas se puede destacar el papel de las aleaciones base Cu que han demostrado un efecto de memoria de forma, un ejemplo de esto se presenta en los sistemas Cu-Al-Be y Cu-Al-B. Es importante tener en cuenta el diagrama de fases binario de la aleación. En este diagrama binario es posible ver todas las fases involucradas en el sistema a distintas proporciones de elementos y distintas temperaturas. Es por eso que el uso de este diagrama es indispensable si se piensa en alear a dicho sistema con un tercer o cuarto elemento [17].

La comprensión de los comportamientos térmicos y la evolución de la microestructura latente en ellos, producirá un impacto significativo en las aplicaciones. En la figura 1.22 se observa el diagrama de fase Cu-Al. A un porcentaje de 87 % de Al se localiza en el punto eutectoide, la fase austenítica desordenada β es estable por encima de una temperatura de 565 °C. Por debajo de esta temperatura, las fases en equilibrio son la fase FCC y la fase Cu_9Al_4 - γ_2 . Si se presenta un enfriamiento rápido, la fase β de alta temperatura evoluciona a una estructura ordenada DO_3 (fase β_1 metaestable) para posteriormente transformarse en una fase de martensita con una microestructura 18R.

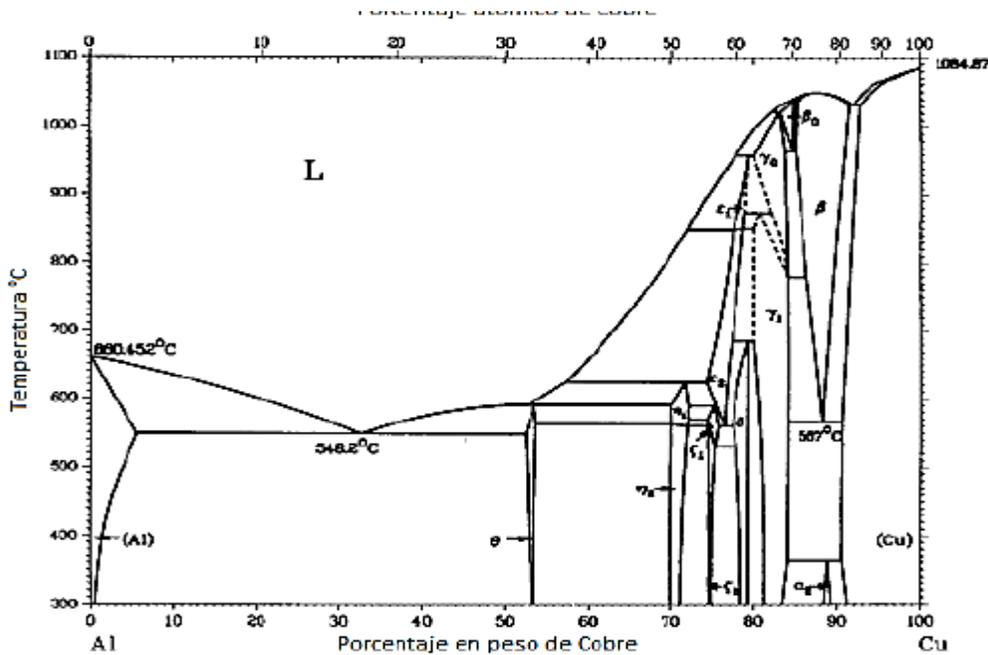


Figura 1.22 Diagrama binario Cu-Al [56].

Al adicionar un tercer elemento "X" en el sistema binario Cu-Al se favorece la microestructura ordenada DO_3 teniéndose una composición estequiometría $(\text{CuX})_3\text{Al}$ donde los átomos Cu y X son intercambiables en sus posiciones reticulares. Si la concentración de X aumenta, la microestructura evoluciona a tipo Heusler (L_{2_1}) con una estequiometría de Cu_2XAl . En conclusión, de acuerdo a las respectivas composiciones químicas se puede adoptar un orden L_{2_1} o DO_3 . Estudios demuestran que se puede lograr una transición de tipo DO_3 (presenta el efecto de memoria de forma) si se tiene una composición de $\text{Cu}_{0.75}\text{Al}_{0.22}\text{Be}_{0.03}$ [51-53].

1.5.2 EFECTO DE LOS ELEMENTOS MICROALEANTES EN LA ALEACIÓN Cu-Al

Las propiedades de memoria de forma de las aleaciones Cu-Al son susceptibles a los cambios de composición (elementos aleantes). Si se agrega un tercer elemento al sistema Cu-Al, se modifican las temperaturas de transformación, esto puede favorecer las propiedades del efecto de memoria de forma. La estructura martensita en la aleación Cu-Al tiene órdenes de apilamiento del tipo: 9R, 18R 3R y 2H que corresponden a α' , β' y γ' . Dichos ordenamientos se producen dependiendo del tipo de elemento aleante, esto quiere decir que, se puede tener un refinamiento de grano de la aleación, suspensión de aparición de una fase, mejorar la estabilidad térmica y modificar la temperatura M_s .

Para tener una fase en equilibrio en la aleación Cu-Al se necesitó una composición cercana a Cu_3Al , si la composición no corresponde al punto eutectoide se tendrá un incremento de Al o Cu en el sistema. Al adicionar pequeñas cantidades de un tercer elemento como por ejemplo Ni o Be se puede considerar el orden del caso binario.

Al agregar Mn en el sistema Cu-Al, la fase β se estabiliza a bajos contenidos de Al. Otro elemento que se emplea en la aleación Cu-Al es el Be, este se utiliza en pequeñas cantidades para disminuir las temperaturas críticas de transformación (M_s y M_f), sin alterar la fase β [54 y 55].

1.5.3 ALEACIÓN Cu-Al-Be

Este sistema fue desarrollado originalmente por Higushi en 1982, posteriormente fue estudiado y caracterizado por Belkhala (1990). Las presentes investigaciones han reportado que una aleación de Cu-Al-Be tiene las siguientes características: la adición de una pequeña concentración de berilio a la aleación cerca de la zona de Cu_3Al conduce a una fuerte disminución de las temperaturas de transformación martensíticas. Al mismo tiempo, la composición correspondiente a la estabilidad máxima de la fase β no cambia significativamente.

De igual manera se reporta en la literatura en múltiples investigaciones las aplicaciones sobre las aleaciones con memoria de base Cu como Cu-Zn-Al o Cu-Al-Ni etc. pero estas tienen diferentes complicaciones, en la primera aleación es sensible al envejecimiento y a la estabilidad martensítica. Por otra parte, no puede utilizarse a más 100 °C. La segunda aleación se vuelve frágil porque el dominio de su transformación martensítica está por debajo de 50 °C. Los resultados reportados de la aleación Cu-Al-Be permiten llenar este vacío que dejan las anteriores aleaciones.

Como se puede observar en la figura 1.23 muestra la temperatura a la cual se presente el punto eutéctico, se aprecia que la temperatura disminuye hasta aproximadamente 0.7 % en peso de berilio, al aumentar hasta 1 % el porcentaje de berilio dicha temperatura se estabiliza.

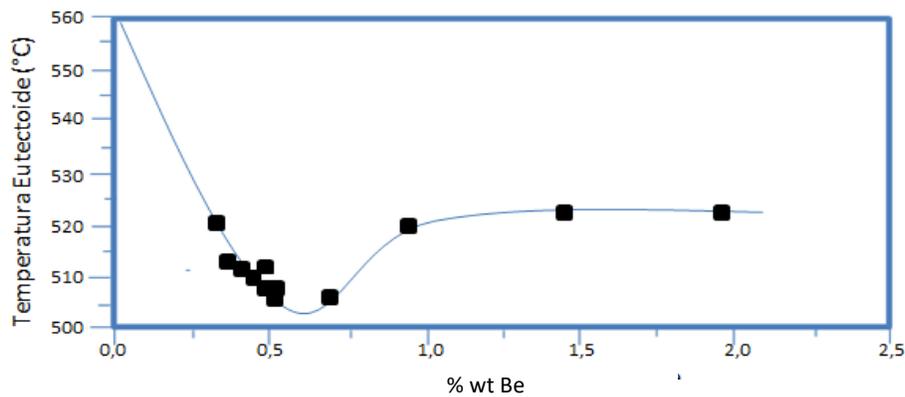


Figura 1.23 Porcentaje de Berilio en función de la temperatura eutéctica [57].

Tras la investigación de Belkhala, el obtuvo la siguiente ecuación para determinar la temperatura de transformación martensítica:

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

Se llegó a esta ecuación por diferentes variaciones en la composición de berilio y aluminio, Estas variaciones se pueden observar en los siguientes gráficos: En la gráfica 1.24 a) Son las muestras donde se varió el porcentaje de Al manteniendo el de Be constante, y en la gráfica b) se varió el porcentaje de Be manteniendo el de Al constante [43-46].

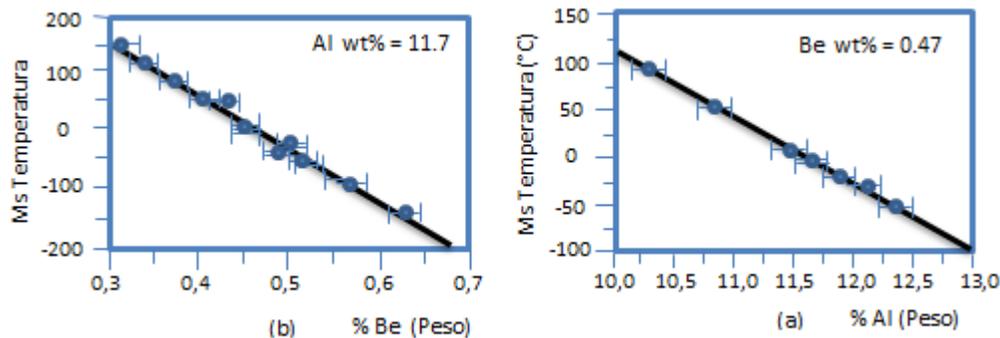


Figura 1.24 Porcentajes de Al y Be presentes en la aleación en función de la temperatura de transformación martensítica [58].

Estos resultados demuestran que el sistema Cu-Al-Be presenta una buena estabilidad térmica puesto que soporta temperaturas de 200 y 300 °C. También se pueden dar temperaturas de transformación martensítica en rango muy bajos de temperatura de -200 °C.

Los resultados obtenidos para este sistema ternario Cu-Al-Be permiten saber que el porcentaje óptimo de berilio es 0.47 % en peso y el de aluminio corresponde a un 11.8%, estos porcentajes nos ubican en la fase β . Esto se puede observar en el figura 1.25 donde se pueden ver los diferentes dominios que se tiene para las diferentes fases dependiendo de los porcentajes que integran el sistema Cu-Al-Be [56-59].

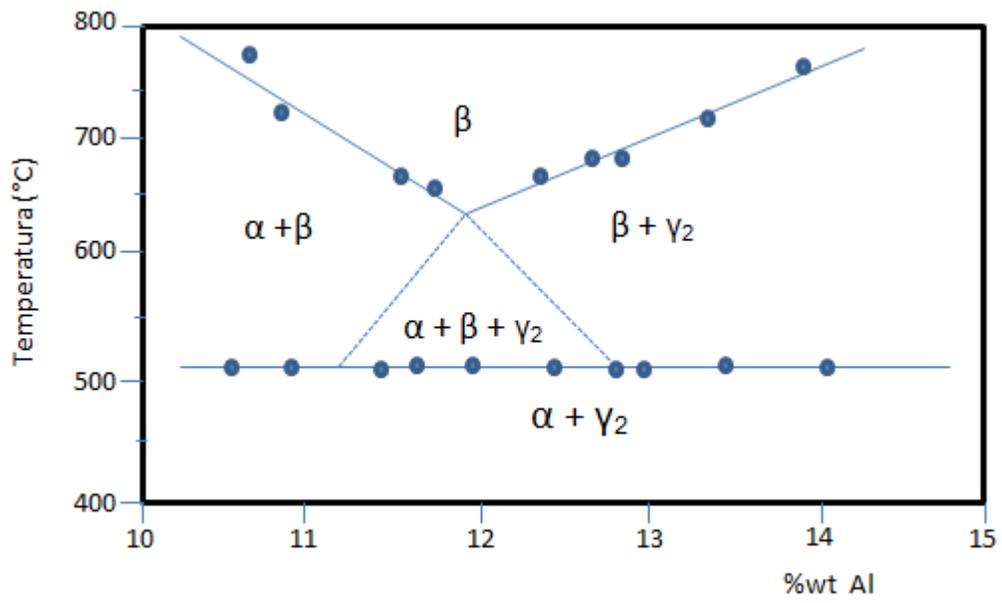


Figura 1.25 Diagrama cuasi-binario de Cu-Al con 0.47% Be [57]

2 Capítulo II: Método Experimental

2.1 DISEÑO Y FUNDICIÓN DE LA ALEACIÓN Cu-Al-Be

En este capítulo se describe el procedimiento experimental que se llevó a cabo para la elaboración de las aleaciones utilizadas en el presente trabajo.

Las aleaciones Cu-Al-Be se fabricaron en fase martensítica y austenítica; así mismo, se muestra con detalle la preparación de las muestras para cada una de las caracterizaciones empleadas para determinar sus propiedades. A partir de una aleación base Cu-Al-Be, se diseñaron dos aleaciones variando el porcentaje en peso de Ni y Nb, dichos elementos tiene el objetivo de refinar el tamaño de grano de la aleación Cu-Al-Be [12 y 16]. En los siguientes apartados se presenta los detalles, métodos de fabricación, caracterización de las aleaciones base y micro aleadas.

Para obtener la aleación base Cu-Al-Be primero se desarrolló el cálculo de manera teórica para obtener las cantidades en gramos de cada uno de los elementos que componen la aleación y sus respectivos porcentajes por medio de la ecuación empírica de Belkala [56-58]. Para obtener la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) se utilizó la ecuación de Belkala para estima los porcentajes en peso de los elementos (Al y Be) que conforman la aleación:

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

Mediante esta ecuación, se determinaron las composiciones químicas para desarrollar las aleaciones en fase martensítica (M) y otra en fase austenítica (A). Las aleaciones base se fabricaron a partir de un aluminio con grado de pureza del 99.9%, Cobre con 99.5% y una liga de Cu-Be con 2% en peso de berilio. En la tabla 2.1 y 2.2 se presenta el cálculo de manera teórica las composiciones utilizadas para cada sistema de aleación y sus respectiva estequiometria calculada de manera teórica.

Tabla 2.1 Porcentajes calculados para la aleación martensítica.

% de Be en la liga	2		
Elementos	Gramos	%	M_s
Cu	731,169	60,930	-50,601
Al	135	11,25	
Be	6,676	0,556	
Cu-Be	333,830	27,819	
Total Lingote	1200	100	

Relación estequiometria de las aleaciones fabricadas:

Austenítico: 88.0827%WtCu-11.33%WtAl-0.5837%WtBe

Martensítica 88.1936%WtCu-11.25%WtAl-0.5563%WtBe

Tabla 2.2 Porcentajes calculados para la aleación austenítica.

% de Be en la liga		2	
Elementos	Gramos	%	Ms
Cu	731,725	59,477	-80,992
Al	136	11,333	
Be	7,005	0,583	
Cu-Be	350,275	29,189	
Total Lingote	1200	100	

2.1.1 PREPARACIÓN DEL MATERIAL

En este apartado se describe de manera breve el proceso de fabricación de las aleaciones estudiadas. El proceso se divide en las siguientes etapas.

- Fundición
- Tratamientos Térmicos
- Laminación en caliente
- Metalografía
- Microscopia Óptica
- Medición del tamaño de grano
- Caracterización Térmica DSC
- Caracterización SEM
- Difracción de rayos X
- Pruebas Mecánicas

2.1.2 ELABORACIÓN DE LA ALEACIÓN BASE Cu-Al-Be

En este apartado se describe los procesos que se llevaron a cabo para la elaboración de las aleaciones así como los parámetros que deben considerarse para la obtención de estas aleaciones.



Figura 2.1 Preparación del Material (Al, Cu y Cu-Be).

Para llevar a cabo la fundición se cortó y peso cada uno de los elementos en las proporciones estimadas por medio de una balanza digital OHAUS modelo GT 8000 (figura 2.1), el peso total de la aleación es de 1,200 g. Los elementos son colocados en un crisol de grafito de tal forma que los elementos con puntos de fusión menor se colocan en el fondo del crisol para que al llevarse a cabo la fundición, la aleación resultante sea homogénea.



Figura 2.2 Campana de vacío del Horno de Inducción y crisol.

2.1.3 FUNDICIÓN

El Proceso de fundición se realizó en un horno de radio frecuencia marca Leybold-Heraeus de 40 KVA (Fig 2.3), que opera en un rango de radio frecuencias de 500 - 4000 Hz. Las aleaciones se fundieron a 1300°C y se colaron en lingoteras de acero para obtener unos lingotes de 15 cm x 12.5 cm x 1cm. Al terminar la fundición se obtuvieron lingotes de aleación en fase martensítica (M) y fase austenítica (A), dichos lingotes se observan en la figura 2.4.



Figura 2.3 Horno de radio- frecuencia y lingotera usada para las aleaciones.



Figura 2.4 Lingotes en fase Austenita y Martensita obtenidas posterior a la fundición.

2.1.4 ADICIÓN DE ELEMENTOS MICROALEANTES A LA ALEACIÓN Cu-Al-Be

Posterior a la fundición se obtuvieron lingotes de aleación en fase martensítica (M) y fase austenítica (A). Se cortaron ambos lingotes por la mitad, se tomó cada mitad de los dos lingotes para dopar las aleaciones con elementos microaleantes Ni y Nb mediante la fundición en horno de arco eléctrico Edmund bühler GmbH. El dopado se realizó obteniendo muestras (botones) homogéneas del sistema de aleación Cu-Al-Be-Ni-Nb (100 g). Una vez obtenidas los botones, fueron refundidos nuevamente con 500 gr restantes de la aleación Cu-Al-Be.

Para la aleación en fase martensita los porcentajes utilizados fueron 0.025 de Ni y 0.01 de Nb, para la aleación en fase austenítica fueron 0.4 y 0.2 wt % respectivamente. En la figura 2.5 podemos observar el proceso de fundición de los botones microaleados: etiquetados Mm (Fase martensita microaleada) y Am (Fase austenita microaleada).

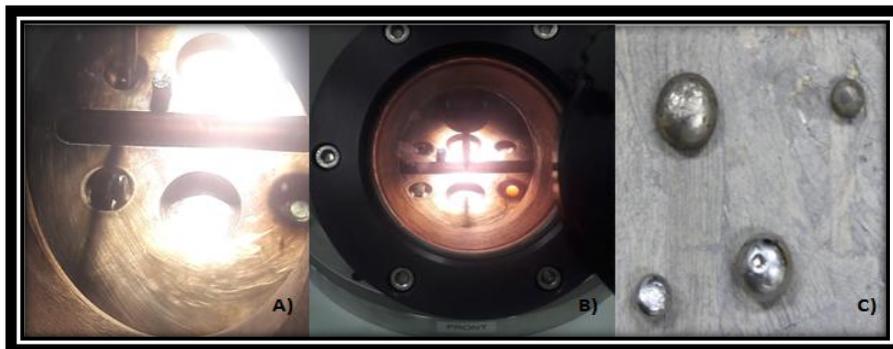


Figura 2.5 Proceso de fabricación de los sistemas microaleados.

2.1.5 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

A las aleaciones, se les aplicó un tratamiento térmico de betatizado, representado en la figura 2.6, el cual consiste en calentar una muestra desde temperatura ambiente (25 °C) hasta 750 °C durante 20 min. Posterior a esto se llevó a cabo un proceso de templado escalonado en agua hirviendo (aproximadamente a 94 °C temperatura a la cual el agua hierve en la CDMX) por 15 min y para finalizar el procedimiento se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente. El tratamiento se realiza en un horno Thermolyne modelo 46100.

Los parámetros del tratamiento térmico de betatizado son muy importantes (temperatura y tiempo de enfriamiento) puesto que permiten estabilizar y ordenar las presentes fases, liberando al material de tensiones internas, disminución de vacancias o defectos [6 y 14].

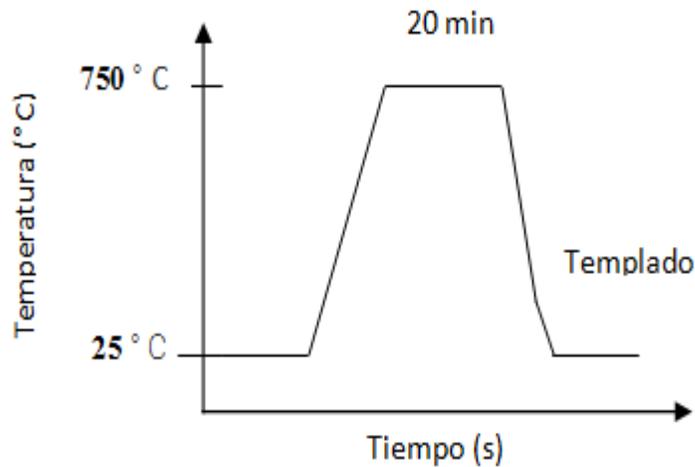


Figura 2.6 Esquema de proceso de Betatizado.

2.1.6 PROCESOS TERMOMECAÑICOS (LAMINACIÓN EN CALIENTE)

El proceso, también conocido como laminación en caliente, consistió en que las muestras con y sin refinador (Ni y Nb) fueron calentadas a 850 °C en un horno de resistencia térmica marca EMA Modelo HU264 permaneciendo a dicha temperatura durante 15 min. Posterior a esto, se hace pasar el material por un par de rodillos que giran en sentido inverso para reducir la sección transversal formando láminas del material.

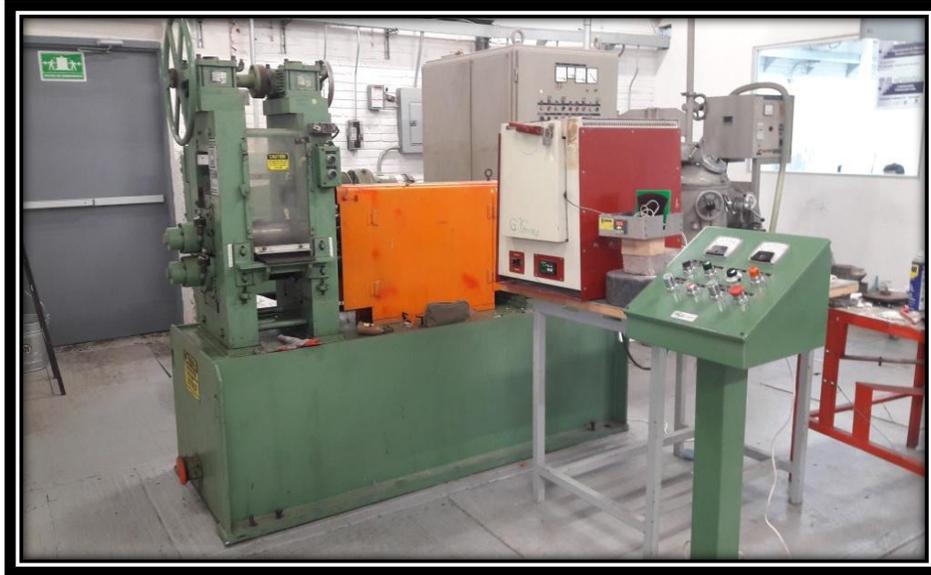


Figura 2.7 Laminadora.



Figura 2.8 Proceso de laminación en caliente.

Para el proceso de laminado en caliente fueron aplicados 3 pasos de deformación plástica obteniendo los siguientes porcentajes de deformación: 23%, 41% y 66%. En la figura 2.7 y 2.8 se aprecia el equipo de laminación utilizado, marca AMCA internacional con rodillo de 5'' de diámetro. En las tablas 2.3 y 2.4 se presentan los datos del proceso de laminación en caliente.

Tabla 2.3 Clasificación de las muestras deformadas y el porcentaje de deformación plástica.

Deformación [%]	Pasos
0%	0
23%	1
41%	2
66%	3

Tabla 2.4 Especificaciones del proceso experimental de laminación.

# de pasos	Reducción del espesor [mm]	Espacio entre rodillos [mm]	Deformación [%]
0	7,71	1,76	23
1	5,95	2,38	41
2	3,51	2,31	66
3	1,20		

Las piezas (4) utilizadas para laminación en caliente se pueden observar en la figura 2.9 donde se muestra la forma final del material laminado.



Figura 2.9 Muestras obtenidas de laminación en caliente.

Las muestras se sometieron a tratamientos térmicos (Betatizado), posterior a esto se caracterizaron con microscopía óptica y calorimetría diferencial de barrido para evaluar el efecto de refinamiento de grano que provoca la laminación y los elementos microaleantes. Las dimensiones de las muestras finales son 1.60 x 3.6 x 9.5 mm.

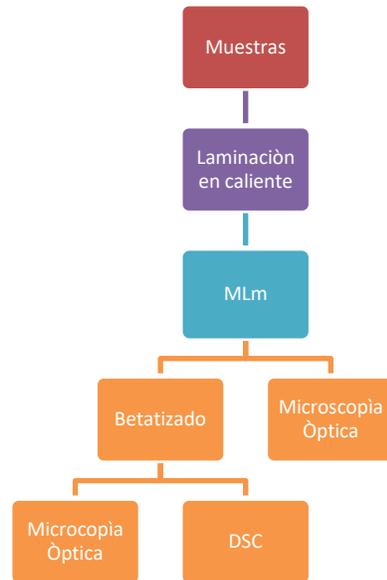


Figura 2.10 Mapa conceptual de los diferentes procesos y tratamientos térmicos.

. El siguiente mapa conceptual refleja de una mejor manera los procesos experimentales a los cuales las muestras serán sometidas.

2.2 CARACTERIZACIONES

Las muestras se caracterizaron por medio de diferentes técnicas: Microscopía óptica (MO), Calorimetría diferencial de barrido (CDB), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX) y Caracterización mecánica por medio de ensayos de tracción. En esta sección se muestra una breve descripción de las técnicas utilizadas para caracterización del material y detalles de la preparación requerida para las muestras que se analizaron.

2.2.1 METALOGRAFÍA Y MICROSCOPIA ÓPTICA

Antes de realizar la microscopía óptica se requiere un análisis metalográfico de las aleaciones el cual se realizó mediante técnica convencional de pulido, encapsulada en baquelita, pulida con abrasivos de carburo de silicio en la primera fase y para el pulido final, se utilizó alúmina alfa en suspensión, obteniendo así una superficie pulida. El ataque químico para revelar la microestructura se realizó mediante una solución: 95 ml de Etanol + 2 g de FeCl_3 + 2 ml de HCl con un tiempo de 13 s. Las muestras atacadas fueron analizadas mediante un microscopio óptico Olympus modelo Vanox. El principio de la microscopía óptica está basado en la reflexión de la luz para estudiar la microestructura. El microscopio óptico está conformado por lentes ópticos y sistemas de iluminación, que son sus principales elementos. La luz está dirigida a una región de la muestra que se desea estudiar. Los detalles importantes de la microestructura son revelados después de preparar las muestras (superficie) por medio del proceso de metalografía. Las muestras al ser sometidas a MO, se les tomó fotografías por medio del software Am Scope con un aumento de 5x con el objetivo de tener un mejor panorama de la microestructura y las fases presentes en las muestras, por medio de dichas imágenes se realizó la cuantificación del tamaño de grano en las aleaciones.

2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto. A continuación en la figura 2.11 se presentan las condiciones necesarias para la difracción de rayos X por una disposición ordenada de átomos.

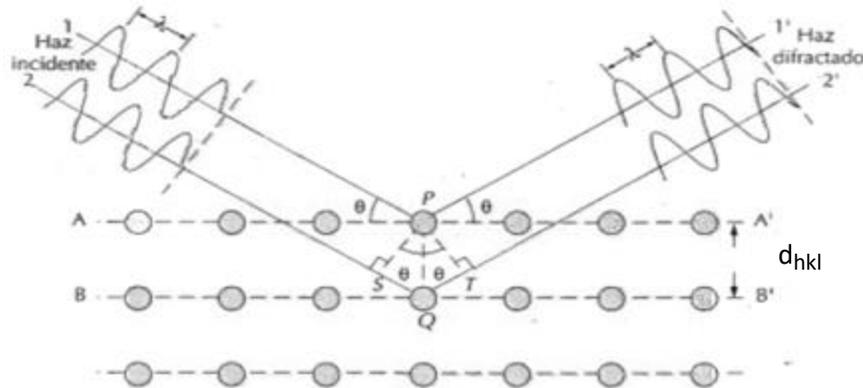


Figura 2. 11 Difracción de rayos X en planos atómicos.

En la figura 2.11 se consideran dos planos paralelos de átomos A-Á y B-B que tienen los mismos índices de Miller h, k y l y están separados por una distancia interplanar d_{hkl} . Se supone un haz paralelo, monocromático y coherente (en fase) de rayos X de longitud de onda λ incide en estos dos planos según un ángulo θ con los planos, ocurren una interferencia constructiva de los rayos dispersados $1'$ y $2'$. La condición para la difracción es:

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (1)$$

$$n\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta + d_{hkl}\text{sen}\theta = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2)$$

La ecuación 1 se conoce como ley de Bragg; donde "n" es el orden de difracción, que puede ser cualquier número entero (1, 2, 3...) siempre que $\text{sen } \theta$ no exceda la unidad. Así, se obtiene una simple expresión que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

La magnitud de la distancia entre dos planos de átomos contiguos y paralelos es función de los índices de Miller (h, k y l) así como de los parámetros de red. Para estructura cristalina de simetría cúbica es:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Las muestras de difracción de rayos X fueron desbastadas con lijas de grado 100 sin llegar a obtener un acabado espejo. Las muestras se analizaron utilizando una longitud de onda de $k\alpha$ del Cu ($\lambda=1.42$), aplicando un barrido en 2θ que va desde 12° hasta 120° con incrementos de 10° mediante el difractómetro de rayos X Druker D8. El objetivo es conocer las familias de planos cristalográficos e identificar los tipos de fases presentes en el material [51].

2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El Microscopio electrónico de barrido o SEM, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en las superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas, que además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~ 1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: Que sea una muestra sólida y conductora. En caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío [7, 48 y 51].

Las muestras fueron preparadas mediante metalografía, mediante una solución: 95 ml de Etanol + 2 g de FeCl_3 + 2 ml de HCl con un tiempo de 13 s. El objetivo es ver de qué forma se han situado los elementos aleantes (Nb y Ni) en la estructura de las aleaciones diseñadas. De esta forma podemos comprobar si se han formado precipitados en los límites de grano o dentro del grano formando una fase sólida con los otros materiales. Este análisis dará un mejor panorama de las fases presentes en el sistema de aleación, conocer la estequiometría y composición del material. Para realizar la caracterización se utilizó un equipo Jeol JSM-7600F.

2.2.4 CALORINETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica para medir la energía necesaria para establecer una diferencia de temperatura casi nula entre una sustancia y un material de referencia inerte, ya que ambas muestras están sometidas a regímenes de temperatura idénticos en un ambiente de calentado o enfriado a una velocidad controlada. En este trabajo se realizó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el objetivo de usarlo para analizar diversas transiciones de fase en las muestras diseñadas y se ha utilizado ampliamente para caracterizar las transformaciones, especialmente las transformaciones martensíticas directas e inversas, en varias aleaciones con memoria de forma. En DSC, la temperatura de la

muestra sube o baja linealmente a una velocidad constante y el flujo de calor que se mide es total y se expresa como:

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

Siendo el dQ/dt el flujo de calor, C_p la capacidad calorífica correspondiente a la muestra, dT/dt es la velocidad de calentamiento, t es el tiempo, T es la temperatura absoluta y $f(t, T)$ es función del tiempo y la temperatura que rige la respuesta cinética de cualquier transición física o química en el DSC. El flujo de calor medido es una combinación de 2 componentes (1): El flujo de calor reversible que depende de la capacidad calorífica y la velocidad de calentamiento, y (2): el flujo de calor no reversible, que depende de la velocidad del proceso cinético y no depende de la velocidad de calentamiento. El primero se conoce como componente termodinámico y el segundo se llama componente cinético. En un proceso endotérmico, como en la mayoría de las fases de transición, el calor es absorbido, y debido a esto, el flujo de calor de la muestra que se analiza, es mayor que en la muestra de referencia, esto ocasiona que $\frac{\Delta dH}{dt}$ sea positivo y en un proceso exotérmico es negativo. Para realizar la caracterización, las muestras se cortaron en tamaños adecuados para colocarlas en el porta-muestras del equipo de DSC; posteriormente, se desbastaron las superficies hasta dejar una cara plana y para finalizar se sometieron a un tratamiento térmico de betatizado. La calorimetría diferencial de barrido se realizó con los siguientes parámetros: Una rapidez de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ de -90°C hasta 120° , con lo cual las muestras aumentan su temperatura hasta alcanzar el cambio de fase en estado sólido, por medio de DSC se busca encontrar la temperatura a la que se produce los cambios de fases y calcular la histéresis de transformación para cada una de las aleaciones [60-62].

Las muestras de las aleaciones fabricadas se caracterizaron en fase austenítica, martensítica, con refinador, sin refinador, betatizadas y laminadas. Los termogramas representan en el eje X la variación de temperatura y en el eje Y el flujo de calor de la muestra. El pico cóncavo señala una transformación endotérmica del material, esto quiere decir que existe una absorción de energía en forma de calor para que se dé la transformación. En la línea superior de las gráficas de DSC se observa un pico convexo, lo que nos indica una reacción exotérmica del material, la aleación libera calor para generar la fase martensítica. Las temperaturas que marcan el máximo o mínimo de los picos equivalen a las temperaturas M_{50} y A_{50} .



Figura 2.12 Equipo de calorimetría diferencial de barrido.

Capítulo III: Resultados y discusión

3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Se realizó una caracterización microestructural en las aleaciones base Cu-Al-Be (sin microaleantes). La figura 3.1, muestra una distribución homogénea en el tamaño de los granos y una morfología de granos equiaxiados en fase martensítica con un tamaño de grano promedio: 538 μm . La microestructura es típica de una aleación del tipo Cu-Al-Be.

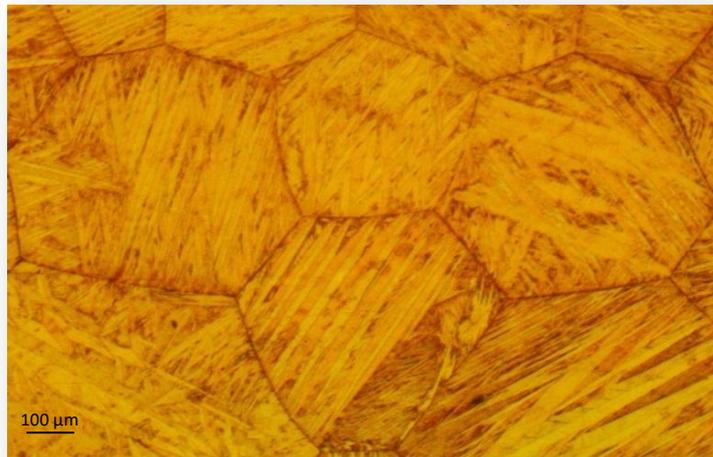


Figura 3.1 Muestra en fase martensítica sin microaleantes [5x].

En la figura 3.2 se observa la morfología de la muestra en fase austenítica, en la cual se puede apreciar una distribución homogénea del tamaño de grano con morfología equiaxiada de granos en fase austenítica o fase madre, el tamaño de grano promedio es 553 μm . El tamaño de grano se determinó con el software Imagen J.



Figura 3.2 Muestra austenítica sin microaleantes [5x].

El resultado principal de esta técnica mostró que posterior al proceso de función cuidando los parámetros de fabricación y el cálculo de la composición química de las aleaciones, se obtuvieron las aleaciones en fase martensita y austenita respectivamente.

3.1.1 EFECTO DE LOS ELEMENTOS MICROALEANTES Ni y Nb.

El efecto que tienen los elementos microaleantes en la aleación Cu-Al-Be se pueden observar en la figura 3.3 (a) y (b), cabe resaltar que los porcentajes de elementos refinadores para cada aleación fueron distintos. En la aleación en fase austenítica (A), se utilizó un porcentaje en peso de refinador de 0.4Ni y 0.2Nb wt% y se presentó un cambio de fase de austenita a fase martensita. Este resultado se puede explicar partiendo del hecho, que las temperaturas de transformación de este tipo de aleaciones son muy susceptibles a ligeros cambios en la composición química de los elementos que las conforman. Es por esta razón, que para la aleación en fase austenítica (A) presentó un cambio a fase martensítica posterior a la adición de Ni-Nb, lo cual es congruente con la alta sensibilidad a la variación de la composición química [56-58].

El efecto de los elementos microaleantes provocó, un refinamiento en el tamaño de grano para las dos aleaciones fabricadas. La aleación en fase martensítica (M) presentó una reducción del tamaño de grano de 28% pasando de 538 a 387 μm , por otro lado, para la aleación en fase austenítica resultó en un refinamiento, de 38% en el tamaño de grano partiendo de un tamaño inicial de 553 y obteniendo un tamaño de 340 μm . Dicho comportamiento se puede deber al mayor porcentaje de elementos microaleantes que se adicionaron a la muestra en fase austenítica.

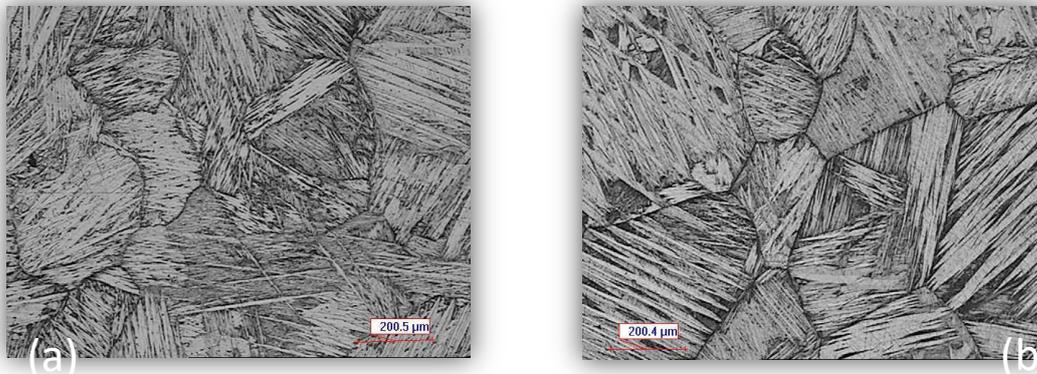


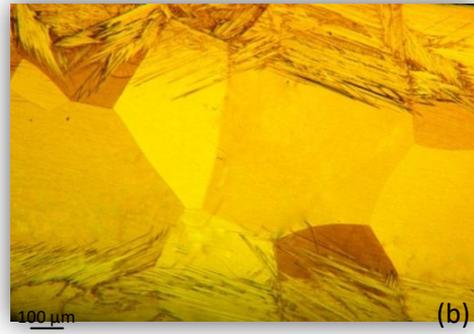
Figura 3.3 (a) Efectos de Ni y Nb en muestra en fase austenítica. (b) Efectos de Ni y Nb en muestra en fase martensítica (200 μm).

Sin embargo, con esta caracterización no es posible entender en su totalidad el mecanismo que causa el refinamiento de grano de estas aleaciones. En la sección, 3.4 se presentarán algunos resultados que ayudarán a entender este comportamiento.

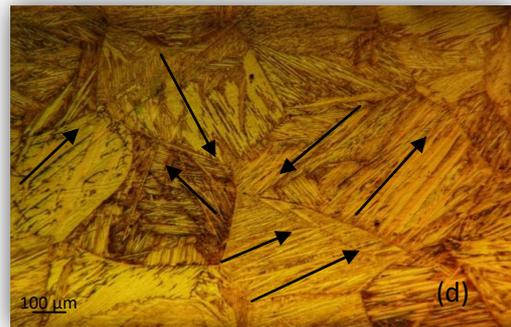
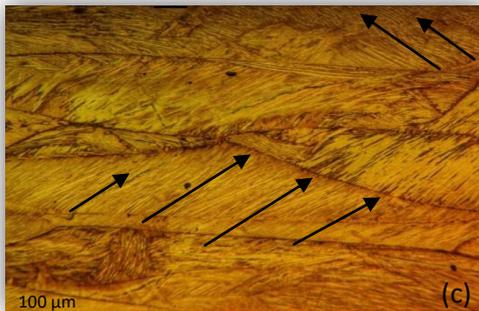
A continuación se presentan los resultados de microscopía óptica para las aleaciones laminadas con y sin tratamiento térmico, para esto se tiene 8 muestras de aleación de los cuales se observaron sus microestructuras posterior al proceso de laminación en caliente. Se realizó un conteo del tamaño de grano de las muestras laminadas; Austenítica Laminada (AL), Martensita Laminada (ML), Martensita Laminada Microaleada (MLm) y Austenita Laminada Microaleada (ALm).

Los resultados de la microscopía óptica muestran la microestructura de las aleaciones en fase austenítica (AL) y martensítica (ML). Las imágenes corresponden el canto de la lámina obtenida con un espesor de 1 mm. En la figura 3.4 (a) y (c) se observan granos alargados en dirección de proceso de laminación en donde se puede apreciar la orientación de las martensitas en la dirección de la deformación, observando el crecimiento de algunas variantes en un solo grano, dichas variantes nuclearon por efecto de aplicación de esfuerzos al termino del proceso de laminado.

Por otro lado en la figura 3.4 (b) y (d) se observa la microestructura de las mismas aleaciones posterior al tratamiento térmico de betatizado (750 °C, durante 20 min) observando la recrystalización de los granos tomando una forma equiaxiada de un tamaño aproximado 500-400 μm . También se puede observar que la nucleación de martensitas por temperatura las cuales no presentan una orientación preferencial observando el crecimiento de diferentes variantes de martensita en un solo grano.



Tamaño de grano: 543 μm



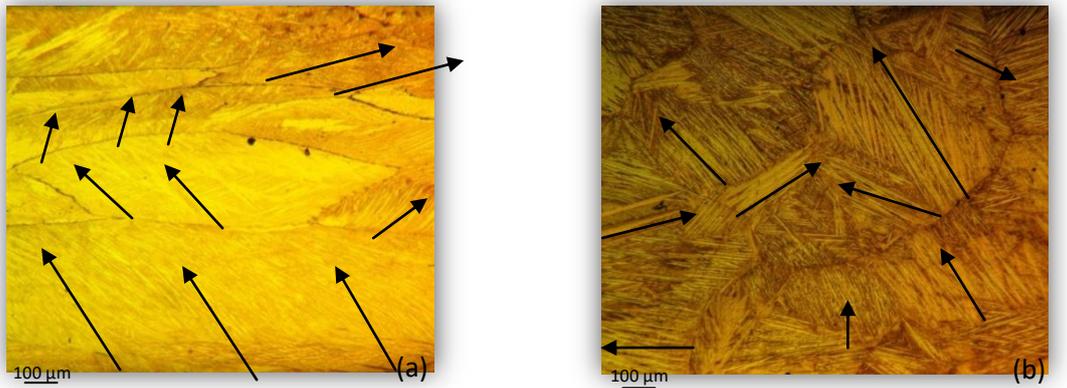
Tamaño de grano: 362 μm

Figura 3.4 Micrografías completas de espesor 1 mm vistas de canto. (a) AL laminada, (b) AL betatizada, (c) ML laminada, (d) ML betatizada.

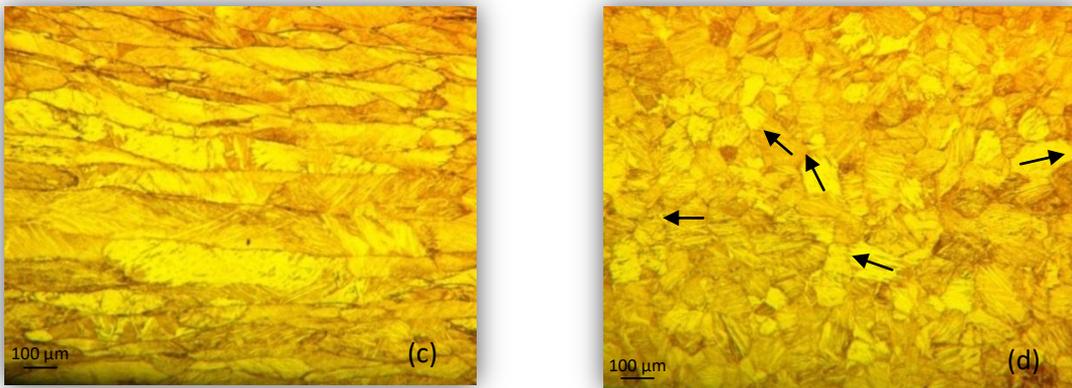
En la figura 3.4 (b) se pueden observar el crecimiento de martensitas en los extremos de la muestra (AL betatizada) esto puede ser debido a que en los extremos hubo una mayor deformación durante el proceso de laminación. Con estos resultados se pudo determinar que no hubo un refinamiento de grano debido al proceso de laminación en caliente.

En la figura 3.5 (a) y (c) se muestran las micrografías de las aleaciones que fueron adicionadas con los microaleantes Ni y Nb. Se puede observar un comportamiento similar a las muestras que no fueron microaleadas en donde hay nuevamente la aparición de martensitas orientadas en la dirección del laminado. Sin embargo, un resultado importante de resaltar es el observado en las figuras 3.5 (d) en donde se presenta un refinamiento considerable en las aleación ALm durante el proceso de laminado, observando granos alargados refinados y posterior al tratamiento térmico un gran refinamiento de los granos equiaxiados, obteniendo un tamaño promedio de 87 μm . Otro efecto que podrían ocasionar los elementos refinadores (Ni y Nb) es localizarse en las fronteras de grano, impidiendo su crecimiento después de la recristalización [63 y 64].

Por otro lado la muestra en fase martensítica con elementos microaleantes (MLm) no presentó un refinamiento de grano significativo, este comportamiento se puede apreciar en la figura 3.5 (b).



Tamaño de grano: 510 μm



Tamaño de grano: 87 μm

Figura 3.5 Micrografías completas de espesor 1 mm vistas de canto. (a) MLm laminada, (b) MLm betatizada, (c) ALm laminada, (d) ALm betatizada.

La reducción del tamaño de grano mediante la adición de elementos refinadores y procesos termomecánicos (laminación) para la muestra MLm no fue del todo efectivo puesto que el tamaño de grano de las aleaciones laminadas es mayor que las muestras microaleadas. Observando la figura 3.5 (b) los granos no tienen una forma definida y crecen en todas direcciones. Esto se puede deber a que la aleación martensítica tiene un porcentaje $< 0.5\text{wt}$ de Ni y Nb, por lo tanto, no contiene la cantidad suficiente precipitados que impidan el crecimiento de los granos después de la recristalización. Un punto importante es que los refinadores están fungiendo el papel de puntos de nucleación para la formación de los nuevos granos, pero al presentarse un porcentaje menor de elementos refinadores, se tiene pocos puntos de nucleación y al llevarse a cabo la recristalización y crecimiento de grano, la pobre cantidad de precipitados no inhiben de adecuadamente el crecimiento de los granos.

El efecto del refinamiento del tamaño de grano debido a la adición de elementos refinadores es más eficiente que el ocasionado por el proceso de laminación (figura 3.5), este comportamiento se puede entender debido a la formación de precipitados ricos en Nb. En las figuras 3.4 y 3.5, resalta la presencia de zonas lisas sin martensitas. Este comportamiento probablemente se relacione con el efecto que tiene el tratamiento térmico, el cual pudo causar fases re nucleadas. Su presencia proporcionó sitios potenciales para la nucleación heterogénea, de esta forma las martensitas crecen simultáneamente produciendo una obstrucción en la nucleación de las martensitas, creando así zonas con martensitas finas, lo cual pudiera mejorar la capacidad de memoria de forma de la aleación [65-67].

En la tabla 3.1 Tamaños de grano promedio para cada una de las muestras diseñadas.

Muestras	Tamaño de grano promedio (μm)
M	538
A	553
Mm	387
Am	340
AL	543
ML	362
MLm	510
ALm	87

3.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

3.2.1 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN

Las temperaturas de transformación de las aleaciones se obtuvieron por medio del análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Dicho estudio se realizó con diferentes intervalos de temperatura para cada una de las fases, como se observa en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Rangos de temperatura de las muestras en fase martensítica y austenítica.

Fase	Rango de temperatura
Martensita	$T_{amb} \rightarrow -20\text{ °C}$ y $-20\text{ °C} \rightarrow 100\text{ °C}$
Austenita	$T_{amb} \rightarrow -90\text{ °C}$ y $-90\text{ °C} \rightarrow 60\text{ °C}$

Ambas aleaciones se caracterizaron con un barrido de temperaturas de $10\text{ °C}/\text{min}$ y se empleó un método de integración del área bajo la curva con una convención al 10 % para determinar las temperaturas de transformación que se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Temperaturas de transformación de las muestras con y sin elementos microaleantes.

Nombre de las muestras				
Temperaturas	M	A	Mm	Am
Ms	44.65	12.82	68.91	44.19
Mf	31.16	-10.84	45.86	28.2
As	46.62	11.52	65.9	52.58
Af	61.35	27.45	82.79	67.701

Tabla 3.4 Histéresis de transformación para cada una de las muestras con y sin elementos microaleantes.

Muestra	Histéresis °C
M	14.8
A	16.5
Mm	16.6
Am	21.9

3.2.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE ALEACIONES BASE

Se observa en la tabla 3.3 un aumento en las temperaturas de transformación en las aleaciones en fase martensítica y austenítica dopada tomando como referencia las aleaciones base. En la figura 3.6 y 3.7 se presentan los termogramas correspondientes a las muestras M (color verde), Mm (color rojo), A (color rojo) y Am (color verde) donde se observan las transiciones de las temperaturas de transformación, confirmando que posterior a la adición del microaleante, mantiene el efecto memoria de forman.

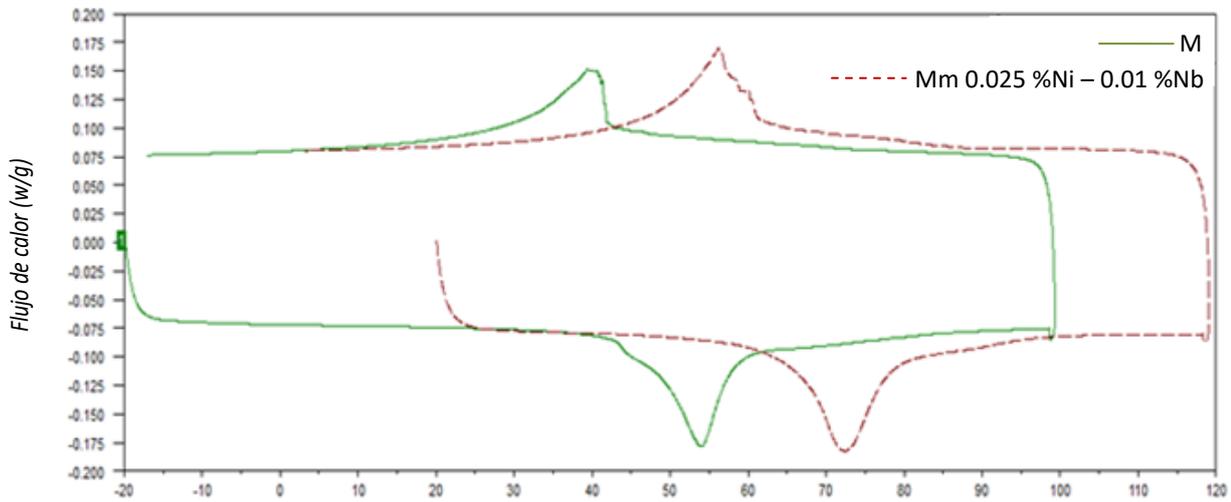


Figura 3.6 DSC muestra en fase martensita (M) Vs muestra en fase martensítica microaleada (Mm).

El comportamiento que se aprecia en la figura 3.6 y 3.7, es un corrimiento de los valores de las temperaturas de transformación para las muestras refinadas (dopadas) (aumento promedio de 20 °C), dicho comportamiento es ratificado con los resultados de refinamiento del tamaño de grano encontrados en la literatura por Víctor Hugo C. et al., en dichas investigaciones también se observa un desfase de las temperaturas de transformación debido al refinamiento de grano y al cambio de composición que provocan los elementos dopantes [67]. Otro aspecto es el efecto de los elementos microaleantes a la entalpía de formación, los resultados de esta caracterización, registran un ligero aumento de la entalpía en todas las muestras microaleadas.

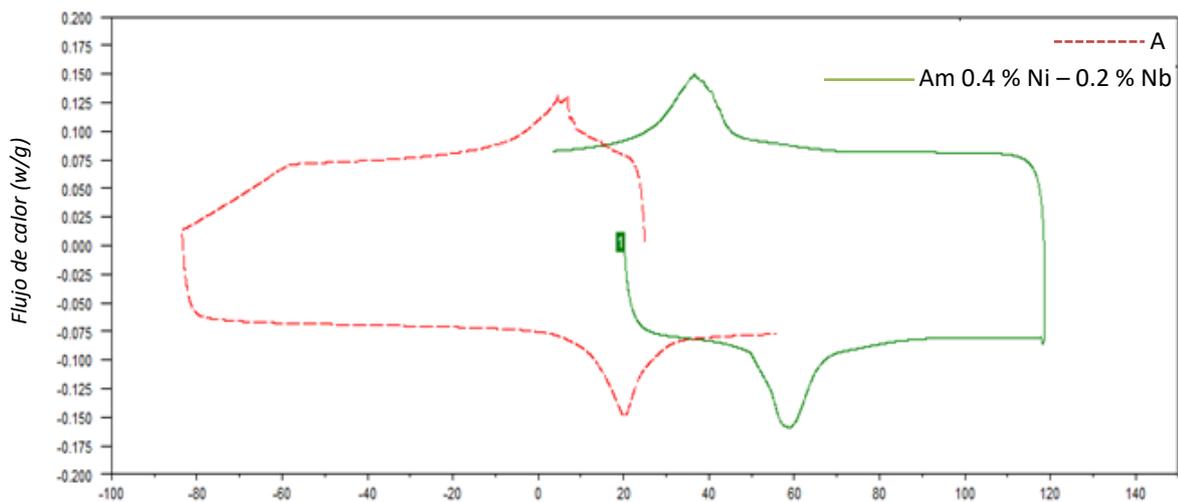


Figura 3.7. DSC muestra en fase austenita (A) Vs muestra en fase austenita con microaleantes (Am).

Tabla 3.5 Entalpía de formación de la muestra en fase austenítica con y sin elementos microaleantes.

Muestra	Entalpía de formación [J/g]	
	Calentamiento	Enfriamiento
A	4.537	4.240
M	6.393	3.996
Am	6.048	6.442
Mm	6.780	6.636

3.2.3 ALEACIONES LAMINADAS

A continuación, se presentan los resultados de entalpia de formación, temperaturas de transformación y termogramas para las muestras laminadas; cada muestra en fase martensítica y austenítica. En la tabla 3.6 se observan las temperaturas de transformación, haciendo una comparación entre las muestras con y sin refinador. Se puede observar que las temperaturas de transformación para la muestra AL también sufrieron un corrimiento, hacia las altas temperaturas, lo cual es debido al cambio de composición química, resaltando la tendencia de que las aleaciones con refinador requieren mayor energía para que se lleve a cabo la transformación martensítica debido a la mayor cantidad de límites de grano que se oponen a la nucleación de las variantes de martensita [67 y 68].

Tabla 3.6 Temperaturas de transformación de las muestras microaleadas y laminadas.

muestras				
Temperaturas	ML	AL	MLm	ALm
Ms	*77,5	17,48	*58,4	93,61
Mf	37,33	-3,63	35,48	68,62
As	55,11	18	60,08	89,37
Af	*91,73	31,25	*86,7	99,05

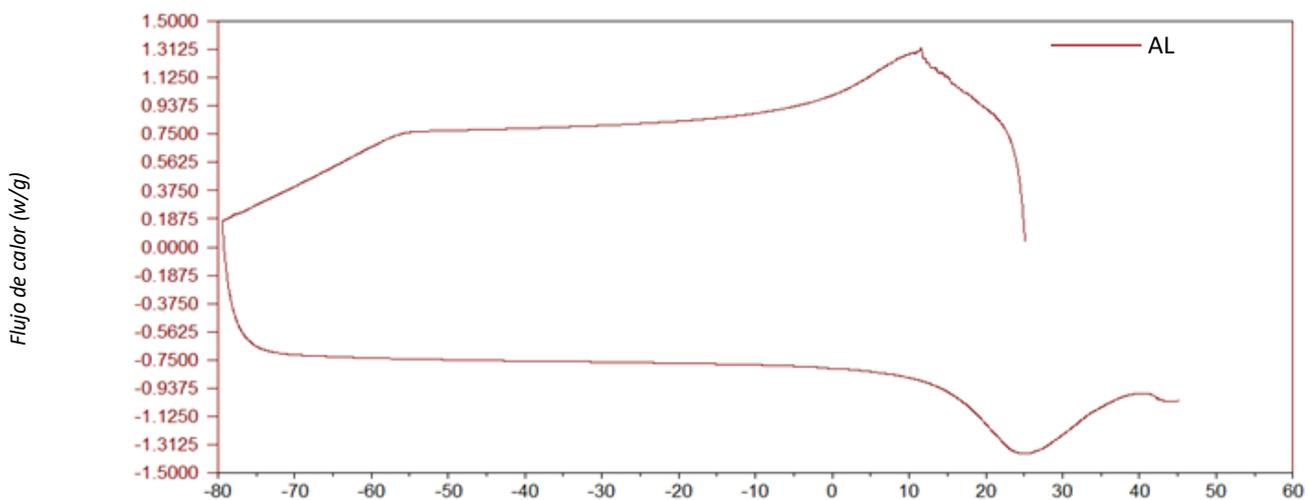


Figura 3.8 DSC Austenita (AL) sometida a laminación en caliente.

En los termogramas de las muestras AL y ALm mostrados en las gráficas 3.8 y 3.9, se observa un gran corrimiento en las temperaturas de transformación, teniendo un intervalo promedio de 70 °C entre las temperatura de transición (Ms, Mf, As, Af). Este aumento considerable en las temperaturas de transformación, lo podemos atribuir a dos factores, 1) cambio en la composición química debido a una alta concentración de microaleantes, lo cual contribuyó a un gran refinamiento de grano, 2) El refinamiento de grano también contribuye a el aumento en las temperaturas de transformación, debido a un mayor número de límites de grano.

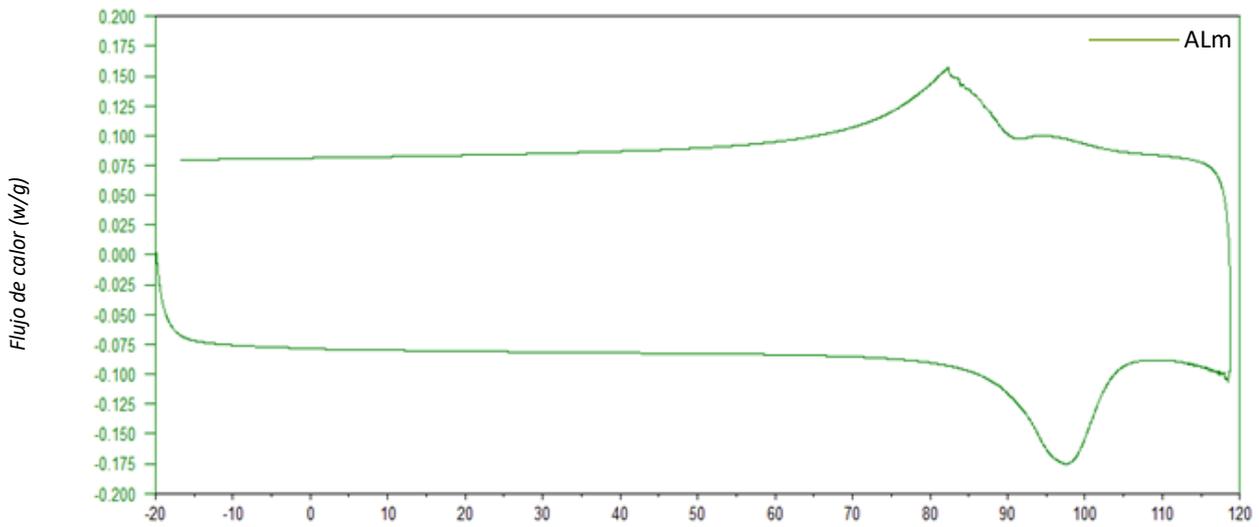


Figura 3.9 DSC Austenita (ALm) sometida a laminación en caliente.

La gráfica 3.10 compara los termogramas de las muestras ML y MLm y como se puede apreciar tienen casi los mismos valores en las temperaturas de transformación. Este comportamiento se debe posiblemente a la menor adición de elementos microaleantes y una menor afección en la composición química, dando como resultado un menor refinamiento del tamaño de grano y por ende una menor cantidad de límites de grano. Dichos resultados concuerdan con los conteos realizados de tamaño de grano de las muestras ML y MLm, teniendo tamaños de grano de 362 μm y 510 μm respectivamente. [53, 67-69].

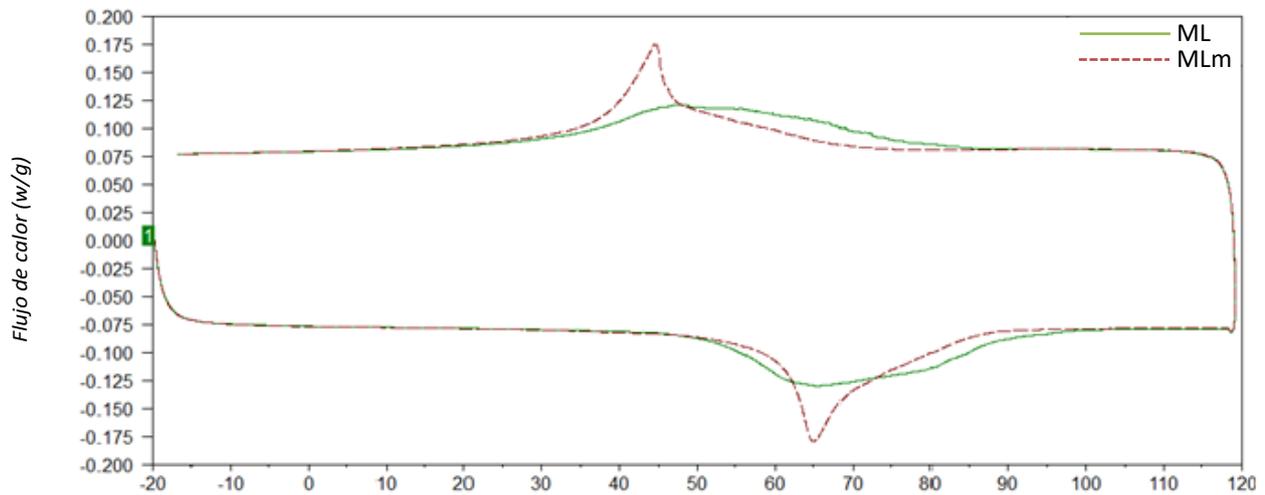


Figura 3.10 DSC martensita base (ML) comparado con martensítica refinada (MLm).

3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En los difractogramas de rayos X obtenidos para todas las aleaciones fabricadas base cobre, no se detectaron precipitados, estos se observan con la implementación de la técnica de microscopia electrónica de barrido, esto se debe a que los porcentajes de los elementos refinadores se encuentran en menor cantidad del límite de detección de esta técnica.

Los resultados de difracción de rayos X permiten identificar las posiciones de las reflexiones asociadas con las fases posibles en las diferentes aleaciones fabricadas. Al localizarnos en el punto eutectoide en $T = 830\text{ }^{\circ}\text{C}$, por debajo de la región de estabilidad de la fase β , las fases en equilibrio son las fases α (FCC) e γ_2 (estructura de Cu_9Al_4). En la figura 3.11 se observan las fases descritas anteriormente, por otro lado, se identificaron las reflexiones asociadas a la fase β que presenta estructuras ordenadas y desordenadas de tipo B2 ($\text{Pm}3\text{m}$), DO_3 o $\text{L}2_1$ ($\text{Fm}3\text{m}$) y A2 ($\text{Im}3\text{m}$) respectivamente.

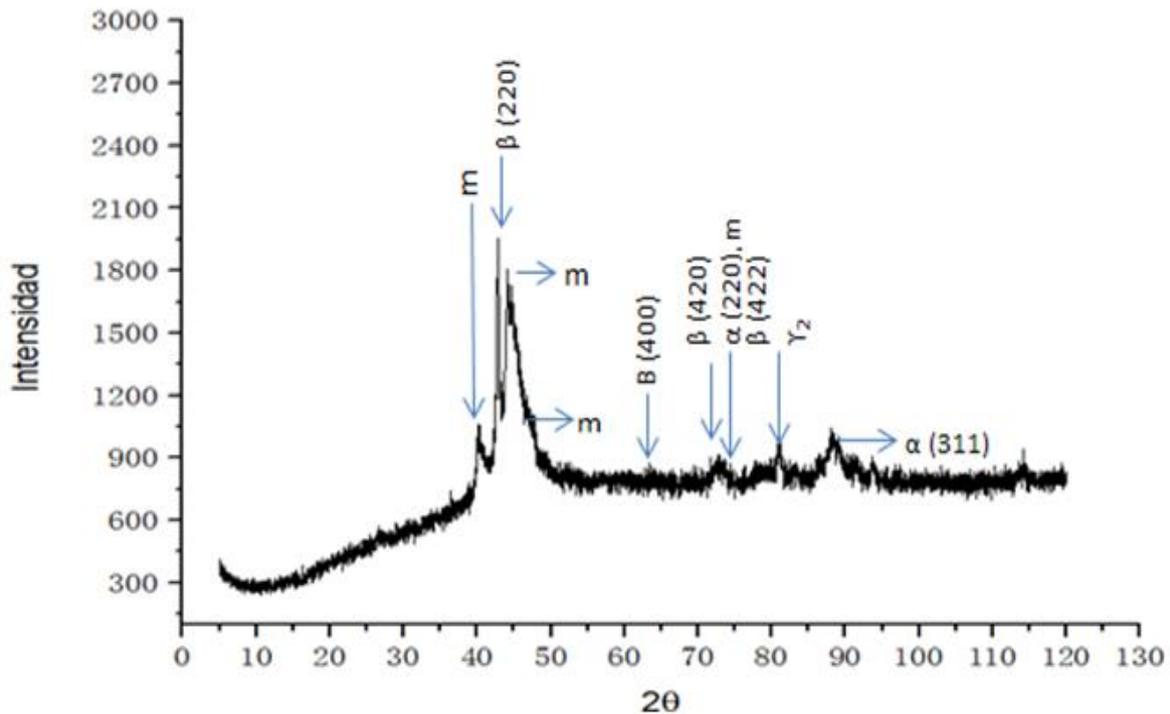


Figura 3. 11 Difractograma de la aleación en fase martensítica con microaleante (Ni y Nb) [68].

Los difractogramas de las aleaciones con refinador presentan picos característicos de la fase β , la cual se identifica con un ordenamiento del tipo DO_3 común en las aleaciones base Cu. Los difractogramas presentan esta fase en el pico más intenso en el plano (220) de la estructura del tipo DO_3 .

El difractograma de la figura 3.12 corresponde a la muestra en fase austenítica con y sin refinador. En el ángulo 2θ de 40° a 46° se puede observar el mismo pico que en la muestra "A" que corresponde a la fase B2 (110) DO_3 (220) el cual presenta un cambio en intensidad y en la forma del pico, esto es debido a la formación de martensitas debido al cambio de composición química, observando la coexistencia de la fase austenita y martensita [70 y 71].

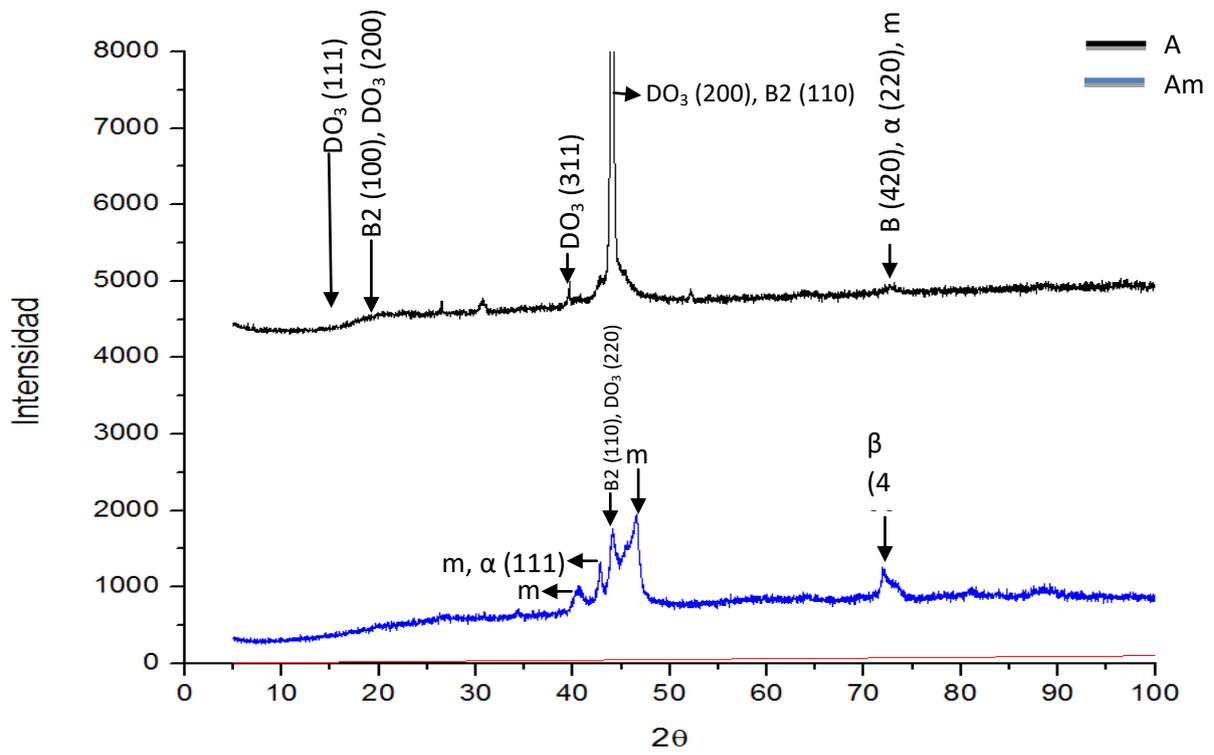


Figura 3.12 Difractograma de la muestra en fase austenítica con y sin microaleantes.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Para llevar a cabo la microscopía electrónica de barrido fue necesario un pulido espejo y se atacó químicamente la superficie de las aleaciones con el fin de revelar la microestructura. Las muestras se colocaron en la cámara de vacío del microscopio electrónico, se enfocó en distintas regiones para identificar precipitados de Ni y Nb en la microestructura. Por medio de las imágenes obtenidas mediante el MEB, se corroboró la existencia de precipitados en todas las aleaciones microaleadas con distintos porcentajes, los precipitados se observan como pequeñas regiones de una tonalidad diferente a la de la matriz. Estos precipitados sirven como centros de nucleación durante la recristalización de los granos provocando una mejora en el refinamiento de grano. A continuación se presentan los resultados de las aleaciones en fase austenítica y martensítica con microaleantes [67].

3.4.1 ANALISIS MICROESTRUCTURAL

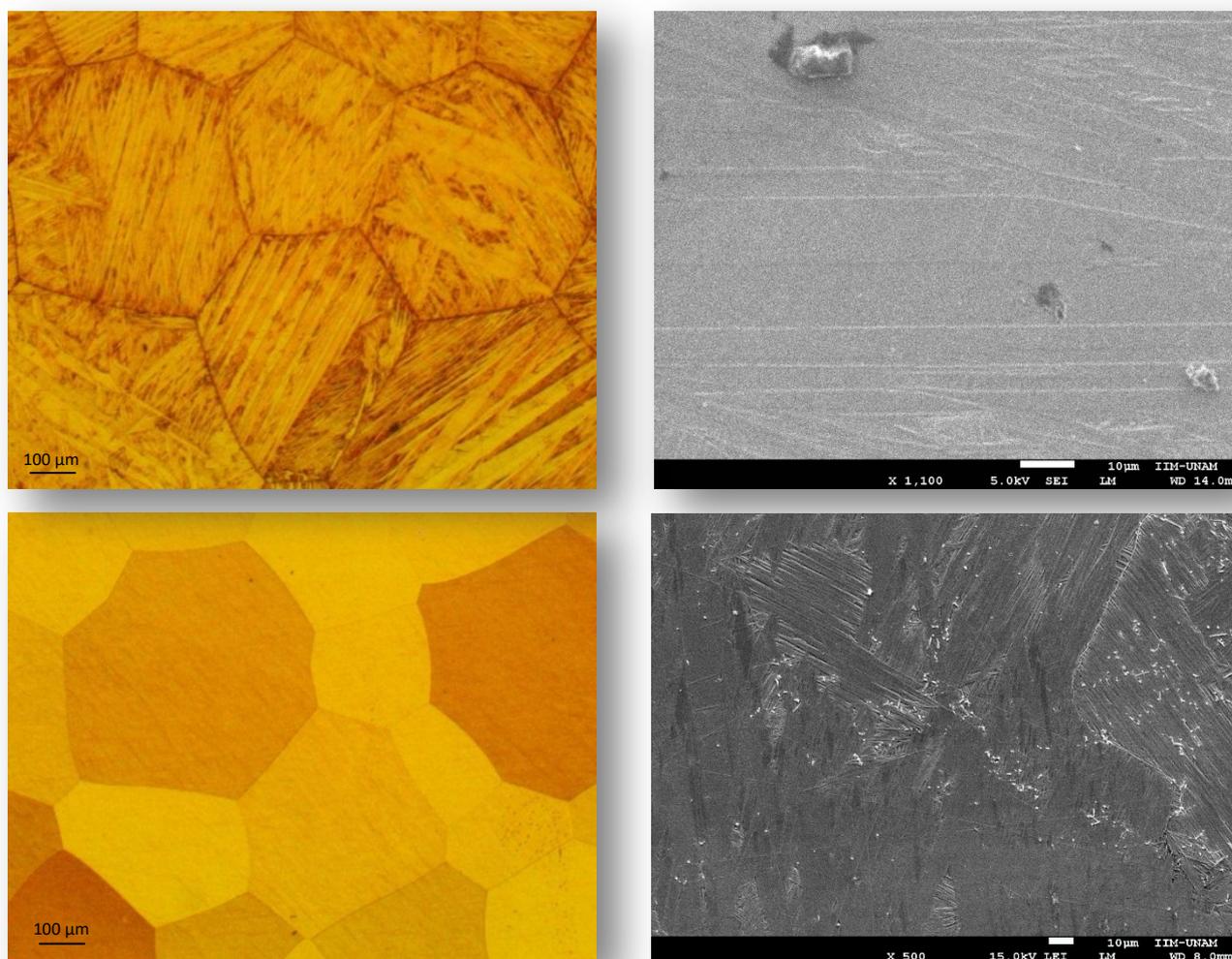


Figura 3.13 Microestructuras de las muestras en fase austenítica y martensítica: (a) M, (b) Mm, (c) A, (d) Am.

En la figura 3.13 se pueden observar las muestras en fase austenítica y martensítica con elementos microaleantes (Am y Mm), analizando ambas muestras la fase austenítica presentó una mayor cantidad de precipitados que la muestra martensítica, dichos precipitados son de naturaleza base Nb con diferentes morfologías; Esferoidal, Romboédrica y Rectangular. La diferencia en la cantidad de precipitados presentes en la matriz de las muestras, se debe a los distintos porcentajes de elementos microaleantes agregados a las aleaciones como se especifica en la sección 2.1.4.

3.4.2 ALEACIONES LAMINADAS

En la figura 3.14 (a) y (b) se presentan las imágenes de las muestras laminadas y microaleadas ALm y MLm, se puede observar la presencia de precipitados (Zoom) en su microestructura. La muestra ALm presentó un cambio de fase de austenita a martensita como se puede observar en la figura 3.14 (a), al mismo tiempo presentó una notable disminución en el tamaño de grano, esto se corrobora con los resultados presentados en la caracterización de microscopía óptica (sección 3.1). Los investigadores Víctor Hugo y C. de Albuquerque determinaron que el refinamiento de grano en la aleación Cu-Al-Be se debe a pequeños agregados de Nb (precipitados) en la aleación. El Nb actúan como sitios de nucleación, además los precipitados ricos en Nb inhiben el crecimiento de los granos durante el tratamiento de homogenización, lo que se vio favorecido por la baja solubilidad del Nb en la matriz [72 y 73].

Otro resultado importante a discutir por medio de la tabla 3.7 y figura 3.15 son los altos porcentajes de Nb (53.27 %wt) y Si (7.87 %wt) con base en estos valores se puede pensar que la cantidad de precipitados en la muestra ALm es alta por lo tanto su grado de refinamiento fue mayor (87 μm). De otro modo, la presencia de silicio puede estar justificada por el proceso metalográfico (residuos de los abrasivos).

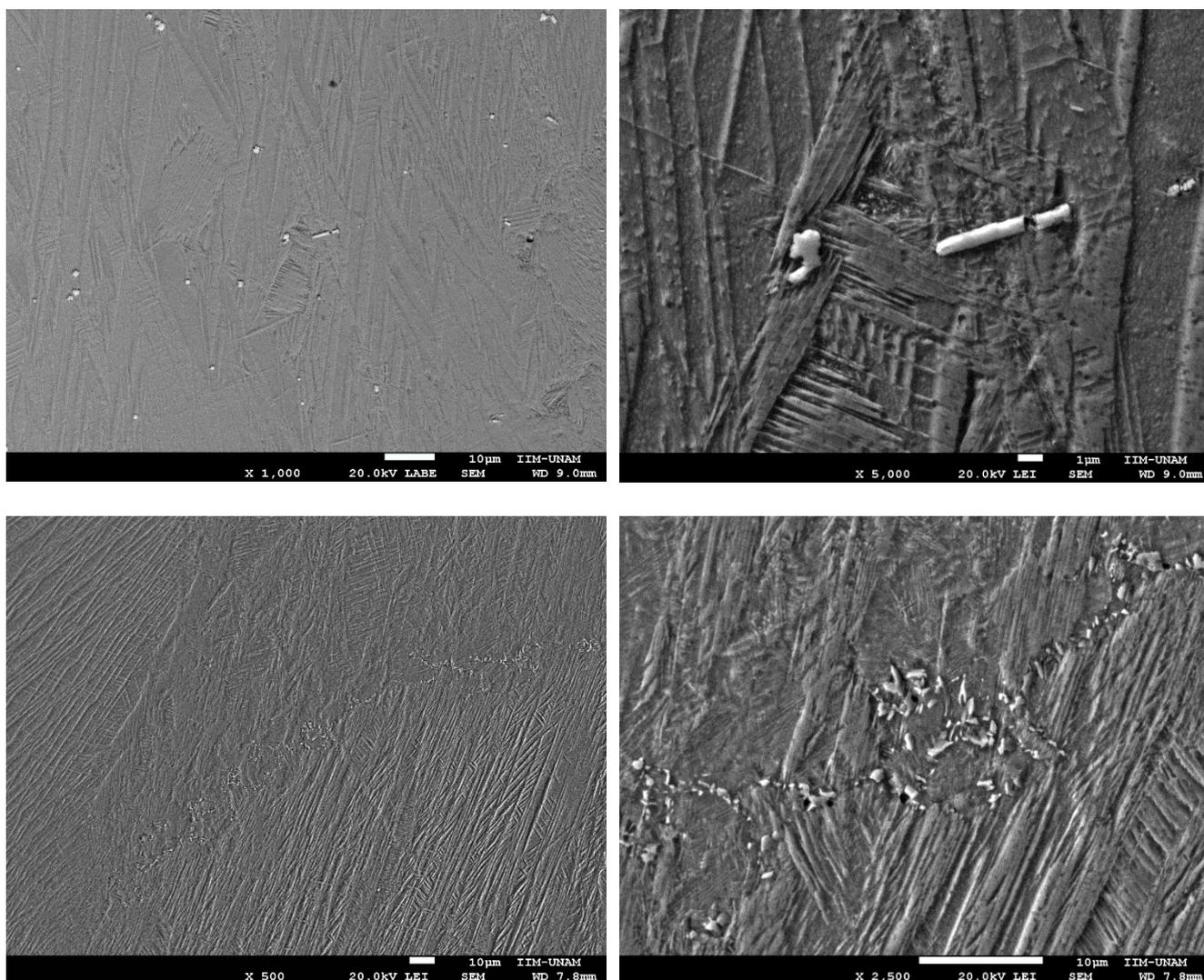


Figura 3.14 Microestructura de las muestras laminadas y zooms: (a) ALm y (b) MLm.

Tabla 3.7 Análisis porcentual de elementos mediante MEB.

Elemento	% at	%wt
Al	2.31	6.32
Si	2.99	7.87
Cu	26.16	30.43
Nb	66.95	53.27
Ni	0.42	0.43

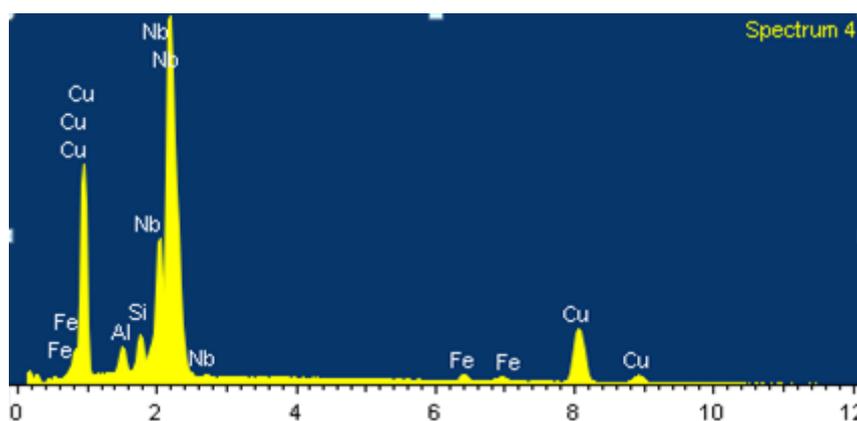


Figura 3.15 Microestructura del sistema Cu-Al-Be (ALm) con 0.4 y 0.2%W de Ni y Nb.

La muestra MLm presentó una pequeña cantidad de precipitados en su estructura granular, es posible que los precipitados tengan una estequiometría: Nb(Al,Cu), Nb(Cu,Ni,Al) con pequeñas partículas de Nb(Al,Cu)₂ y AlNi [74-76]. Al tener una pequeña cantidad de precipitados (menor %wt de Ni y Nb) no se llegó a un significativo refinamiento del tamaño de grano, la baja cantidad de precipitados se puede observar en la figura 3.13 (b) y 3.14 (d). De igual forma se puede observar que dichos precipitados son segregados a los límites de grano para impedir el crecimiento de estos posterior al proceso de recristalización. En la tabla 3.8 y figura 3.16 se presentan los porcentajes de los elementos microaleantes en la aleación MLm. Dichos porcentajes son Nb (2.38 %wt) y Ni (0.00 %wt), esto nos indica que la presencia de elementos refinadores en la aleación es mínima por lo que no hubo suficientes precipitados para provocar un buen refinamiento en el tamaño de grano después del proceso de laminación en caliente. [72-75].

Tabla 3.8 Análisis porcentual de elementos mediante MEB (MLm)

Elementos	%at	%Wt
Al	11.63	23.92
Cu	84.38	73.70
Nb	3.99	2.38
Ni	0.00	0.00

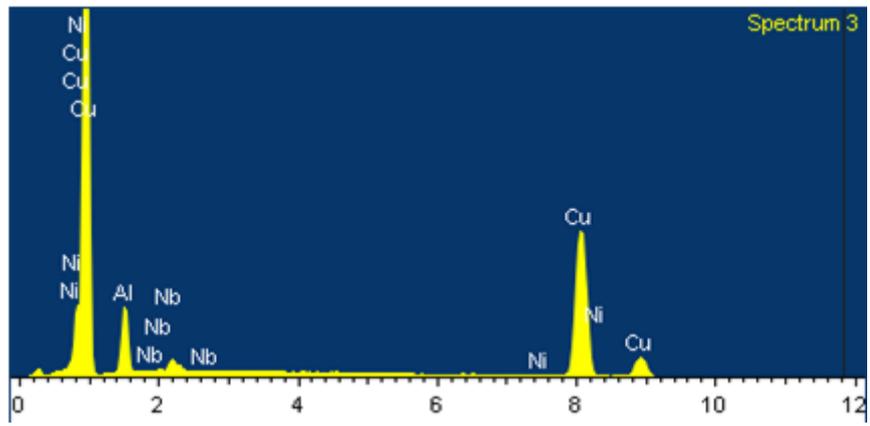


Figura 3.16 Distribución de los porcentajes de elementos en la aleación Cu-Al-Be (MLm).

3.5 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Las muestras de aleación Cu-Al-Be (ML, MLm, AL y ALm) fueron sometidas a ensayos de tracción para determinar el comportamiento mecánico. Las pruebas se realizaron con probetas normalizadas ASTM E 8 (figura 3.17), obtenidas de las muestras laminadas, posterior al proceso de laminación en caliente al que fueron sometidas las aleaciones como se especifica en la sesión 2.1.6 [76].

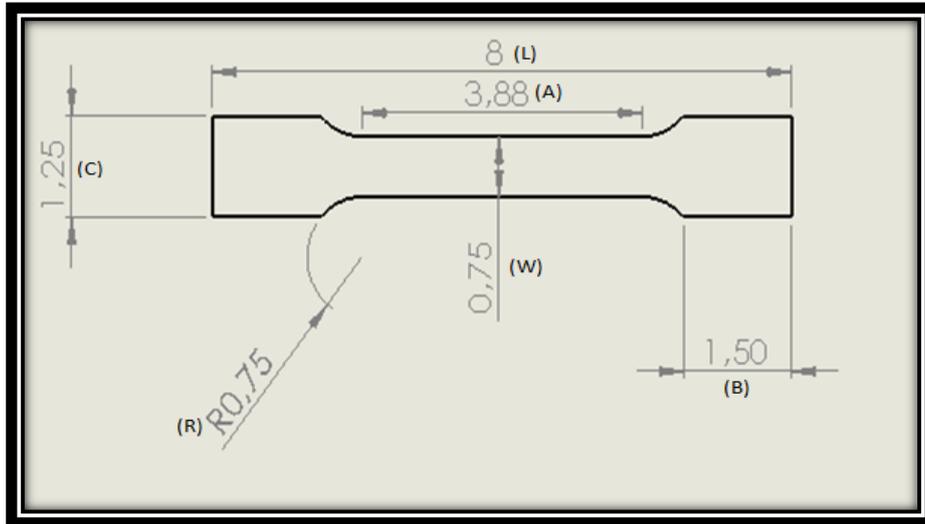


Figura 3.17 Geometría de la probeta (cm).

El protocolo aplicado a las pruebas de tracción fue el siguiente:

- Ensayo de carga y descarga
- Velocidad de cabezal: 1mm/min
- Numero de ciclos: 5
- 1000 N (+) por ciclo (A cada ciclo se aumentó 1000 N)

Los ensayos se realizaron en una maquina Shimadzu Model AGS-X (Figura 3.18).



Figura 3.18 Maquina Shimadzu Model AGS-X para pruebas de tracción.

3.5.1 Ensayos de carga descarga (Muestras laminadas)

En las gráficas 3.19 se muestran las curvas de histéresis de esfuerzo para las aleaciones AL, ALm, ML y MLm. En estas graficas se observa que en cada ciclo de carga-descarga, el área de la histéresis aumenta. Una consecuencia directa del aumento de la histéresis es una mayor disipación de energía mecánica, es decir un aumento en la capacidad de amortiguamiento [77-79].

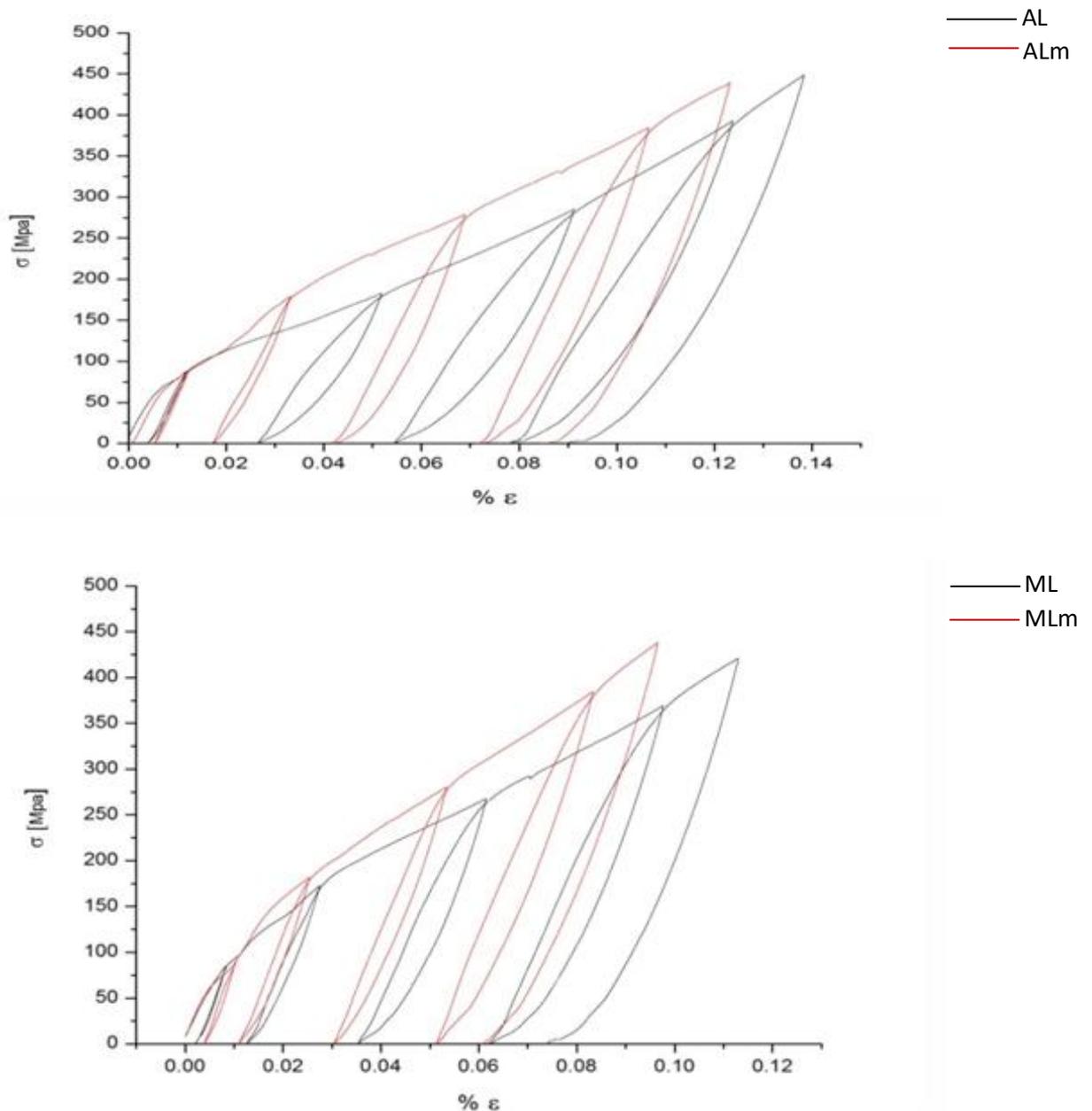


Figura 3.19 Curvas esfuerzo-deformación de las muestras en fase austenítica y martensítica.

En las curvas se observa que prestan un efecto de amortiguamiento creciente (área bajo la curva de cada ciclo) conforme se aumenta el esfuerzo para todas las muestras en fase austenita “AL”, martensita “ML” y microaleadas “ ALm y MLm” . Sin embargo, se observa una pérdida de ductilidad, comparadas con la muestra que no tienen microaleantes, alcanzando menores porcentajes de deformación por cada ciclo.

3.5.2 Análisis de propiedades Mecánicas

En la figura 3.20, se observan los valores de esfuerzo máximo en cada ciclo. Es de resaltar, que las muestras microaleadas, no presentan un aumento significativo en los valores de esfuerzo máximo. Lo cual, indica que pese al refinamiento del tamaño de grano que se obtuvo en las muestras microaleadas, no aportan mejoras a las propiedades mecánicas.

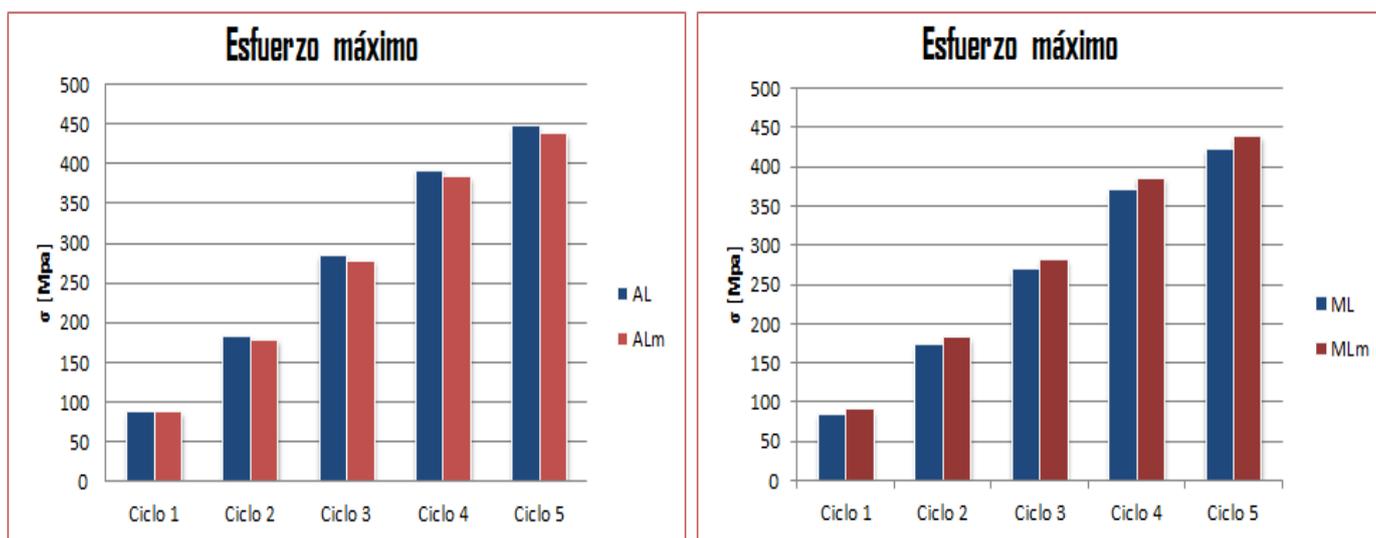


Figura 3.20 Esfuerzo máximo de las muestras en fase austenítica con y sin microaleante.

Por otro lado, la figura 3.21, se observa el porcentaje de deformación para las muestras laminada durante los ensayos de carga-descarga. Estos resultados, son importantes debido a que se observa una pérdida significativa de la deformación alcanzada en cada ciclo, para las muestras con refinador, perdiendo por cada ciclo alrededor de 1% de deformación. Este comportamiento lo podemos atribuir a la presencia de precipitados que tiene una morfología acicular y romboédrica, que se encontraron tanto en la matriz y en los límites de grano de las aleaciones microaleadas [79 y 80]. Este tipo de precipitados, provocan en el material una mayor concentración de esfuerzos cortantes en las aristas de estos. Debido a esto, es que se atribuye la disminución de ductilidad y aumento en la resistencia a la tracción.

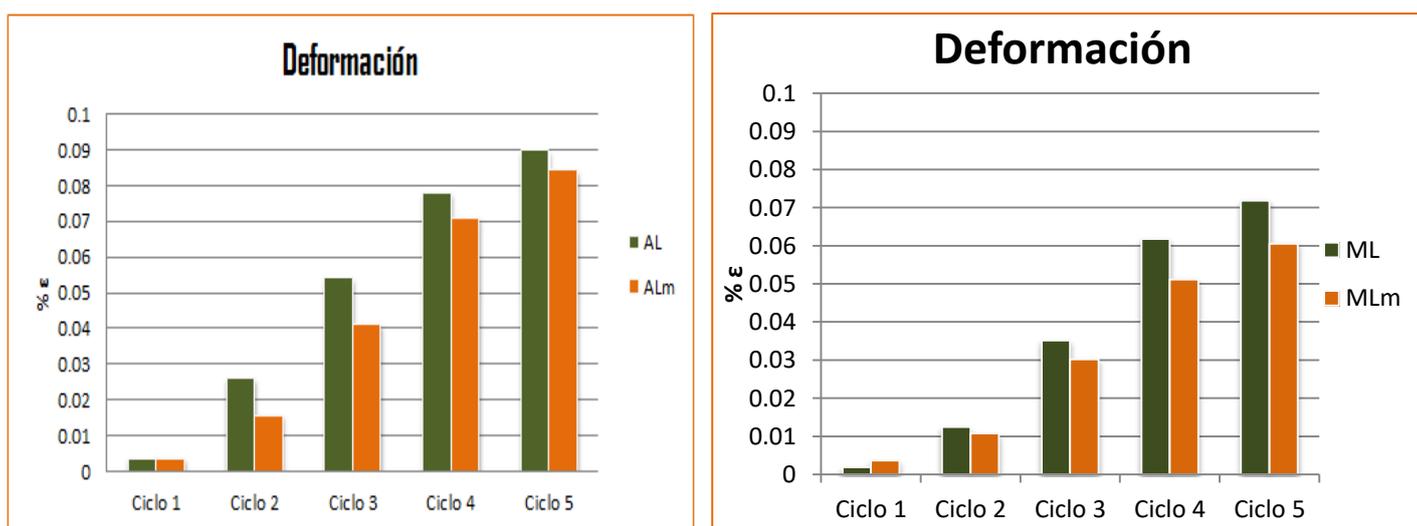


Figura 3.21 Porcentaje (% ε) de deformación para las muestras en fase austenítica y martensítica con y sin microaleantes.

3.5.3 ENERGÍA DISIPADA POR CICLO DE LA FASE AUSTENÍTICA Y MARTENSÍTICA

En las gráficas 3.22 y 3.23 se presentan los resultados de las áreas de cada uno de los ciclos de las aleaciones en fase austenítica y martensítica respectivamente, estos resultados demuestran un aumento del área en cada ciclo de histéresis. El comportamiento de las aleaciones sin microaleantes tiene un valor, de energía perdida por ciclo ΔW , mayor en casi todos los ciclos para la aleación en fase austenítica lo que nos indica que tiene mayor capacidad de amortiguamiento al disipar una mayor cantidad de energía. Por otro lado, en la gráfica 3.23, se observa el mismo comportamiento para la muestra en fase martensítica micro aleada.

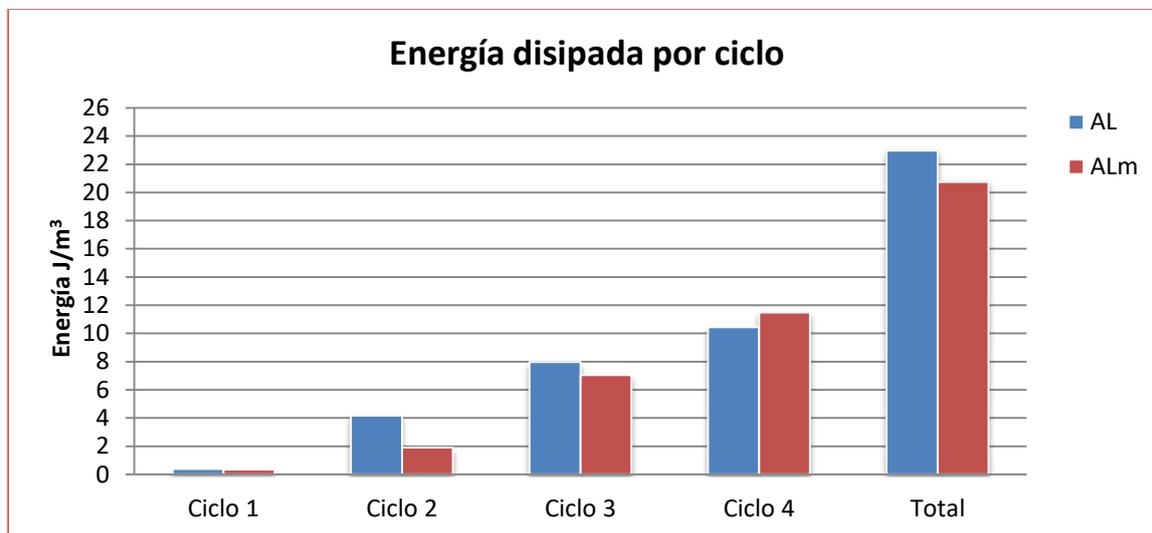


Figura 3.22 Energía disipada por ciclo de la muestra en fase austenítica.

Observando las gráficas de la figura 3.19 el comportamiento marca que las aleaciones microaleadas no presentan un aumento de esfuerzo máximo por ciclo *vs* aleaciones sin micro-aleante. Así mismo, se pudo observar una disminución importante (1% ϵ), por esta razón es que los resultados cuantitativos, de energía disipada disminuyen (ΔW área bajo la curva de cada ciclo) para las muestras microaleadas.

Lo anterior se puede atribuir a los elementos refinadores, las investigaciones señalan que el Nb tiene baja solubilidad en la aleación Cu-Al por lo tanto se encontraron precipitados en la matriz del tipo Nb (Cu, Al)₂, AlNi y Nb(Cu, Al), generando un aumento de la dureza, debido a un aumento en las dislocaciones durante la transformación martensítica por esfuerzo [78, 80-84.

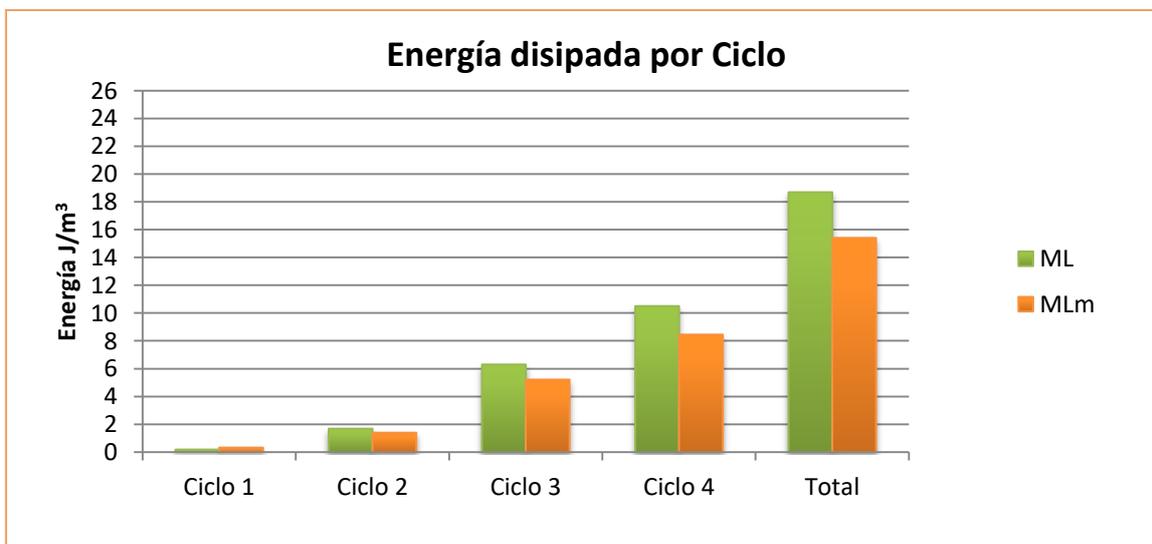


Figura 3.23 Energía disipada por ciclo de la muestra en fase martensítica.

CONCLUSIONES

Para finalizar se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Las aleaciones fabricadas presentaron el efecto memoria de forma desde la fundición y posterior al proceso de laminado en caliente, el cual se observó en los resultados de análisis térmico.
- La adición de los elemento microaleantes provocó en las aleaciones un cambio de fase en las muestras Am y Alm, lo cual indicó que los elementos microaleantes modificaron la composición química debido a los precipitados presentes en la microestructura.
- La formación de estas fases (precipitados) provocó el refinamiento de grano de las aleaciones, obteniendo un 32% con una menor adición de Ni y Nb, y para las aleaciones (fase austenítica) que tuvieron una mayor concentración de Ni y Nb de se obtuvo un porcentaje de refinamiento de 84.3%.
- El fenómeno de memoria de forma no se pierde debido a la adición del Ni y Nb, sin embargo, las temperaturas de transformación aumentaron, lo cual fue coherente con el cambio de fase de austenita a martensita, observado en la aleación de fundición en fase austenítica "A".
- En el estudio de estas aleaciones y a pesar de haber obtenido un buen grado de refinamiento de grano no mejoraron las propiedades mecánicas de amortiguamiento.

En esta investigación se muestra una metodología completa de cómo se comporta el sistema Cu-Al-Be con ciertos %W de Ni y Nb con dichos resultados se podrá seguir un trabajo a futuro para poder descifrar el mecanismo de refinamiento del tamaño de grano, esto servirá de guía para poder controlar dicho refinamiento con la intención de aumentar la capacidad de amortiguamiento de las aleaciones y estas puedan ser usadas a un temperatura cercana al ambiente con lo cual se elaboran poderosas herramientas en el área de la construcción.

REFERENCIAS

- [1] Darel E. Hodgson, Shape Memory Applications, Inc. Ming H. Wu, Memry Corporation, and Robert J. Biermann, Harrison Alloys, Inc, (1990).
- [2] Dimitris C. Lagoudas, Shape Memory Alloys, Modeling and Engineering Applications, P, 1-10, (2008).
- [3] J. Yang, Q.Z. Wang, F.X. Yin, C.X. Cui, P.G. Ji, B. Li, Effect of grain refinement on the mechanical properties of Cu-Al-Be-B shape memory alloy. *Materials and Design* 332, P 348-352, (2011).
- [4] S. Saadat, J. Salichs, L. Duval, M. Noori, Z. Hou, I. Bar-on, H. Davoodi, Utilization of Shape Memory Alloys (SMAs) for Structural Vibration, <http://me.wpi.edu/~clpsi/>.
- [5] J. Van Humbeeck, Damping Properties of Shape Memory Alloys During Phase Transformation, *Journal De Physique 4*, Vol 6, P C8-371, (2003).
- [6] Escuela Colombiana de Ingeniería, Facultad de ingeniería industrial Tratamientos Térmicos protocolos cursos de materiales, (2008).
- [7] William D. Callister. *Introducción Ciencia e Ingeniería de los materiales*, Edit Reverte, (2008).
- [8] Sutou, Y., Omori, T., Okamoto, T., Kainuma, R., y Ishida, K. Effect of grain refinement on the mechanical properties of Cu-Al-Mn base alloys. *Journal de Physique IV*, Vol. 11, P 185 – 190, (2003).
- [9] Maria Ofelia Moroni, Rodrigo saldivia, Mauricio Sarrazin, Aquiles Sepulveda. Damping characteristics of a CuZnAlNi shape memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, Vol 335, P 313-319, (2002).
- [10] B. Stranadel, S. Ohashi, H. Ohtsuka, T. Ishihara, S. Miyazaki. Cyclic stress-strain characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu shape memory alloys. *Materials Science and Engineering*, P 148-156, (1995).
- [11] T.J. Lim, D. L. McDowell. Path of dependence of shape memory alloys during cycling loading. *Journal of intelligent systems and structures*, Vol , P 817-830, (1995).
- [12] Ping Zhang. Effect of grain refinement on the mechanical properties of Cu-Al-Be-B shape memory alloy. *Materials and Design* Vol 332, P 348-352, (2011).
- [13] J. San Juan, M.L No, Damping behavior during martensitic transformation in shape memory alloys, *Journal of Compounds* Vol 355, P 65-71, (2003).
- [14] Susana Montecinos, Maria Ofelia Moroni, Aquiles Sepulveda. Superelastic behavior and damping capacity of CuAlBe. *Materials Science an Engineering A* Vol 419, P 91-97, (2006).
- [15] Jan Van Humbeeck, Non- medical applications of shape memory alloys, *Materials Science and Engineering A* Vol 273-275, P 134-138, (1999).
- [16] Jan Van Humbeeck. Damping capacity of ther moelastic martensite in shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds* Vol 355, P 58-64, (2003).

- [17] Wayman C.M. and Duerig T.W. An introduction to martensite and shape memory en Engineering aspects of shape memory alloys, Ed. T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel y C.M. Wayman, Butterworth-Heinemann Ltd., P 3-20, (1990).
- [18] E. López Cuellar, "Una Introducción a las aleaciones con memoria de forma". Parte I. Ingenierías, Vol. V No. 17, p. 5-11, (2002).
- [19] Otsuka, K. An introduction to the R phase transition in engineering aspects of shape memory alloys. Ed. T.W. Duerig; K.N. Melton; d. Stöckel; C. M. Wayman. Butterworth Heinemann. London, P 36-46, (1990).
- [20] Sanchez, F.M. Estudio experimental del comportamiento mecánico de un material con memoria de forma. Distrito Federal: s.n, (2007).
- [21] Ortin J., Planes A. Thermodynamics analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. Acta metall Vol 36, P 1873-1889, (1988).
- [22] Ortin J. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations. In proceedings of international conference on the martensitic transformation. Monterey, California, USA. P 305-316, (1992).
- [23] G. B Olson and Morris Cohen, Thermoelastic Behavior In Martensitic Transformations, Department of Materials Science and Engineering, Vol 9, P 1247-1254, (1975).
- [24] H. Flores Zúñiga. Stabilité thermique de la phase β et de l'effet mémoire double sens d'un alliage à memoire de forme du type Cu-Al-Be. Tesis Doctoral: Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, P 150, (1993).
- [25] Planes A., Mañosa LL, Vibrational Properties of Shape-Memory Alloys Solid State Physics. Vol 55, P 160-265, (2001).
- [26] K. Otsuka, C.M. Wayman. Shape Memory Alloys. Cambridge. University Press, (1976).
- [27] Kumar, P.K. y Lagoudas, D.C. Shape Memory Alloys. s.l. : Springer, P 1-7, (2008).
- [28] Recarte, V., Perez-Saez, R.B., Bocanegra, E.H., NO, M.L., SanJuan, J. Influence of Al and Ni Concentration on the Martensitic.Pamplona, Metallurgical and materials trasaction Vol. 33A, P 2581-2591, (2002).
- [29] Gao, Y., Zhu, M. y Lai, J.K.L. Microstruture characterization and Effect of Thermal Cycling and Ageing on Vanadium- doped Cu-Al-Ni-Mn high-temperature Shape Memory Alloy. Guangzhou : Journal of Materilas Science, Vol. 33, (1998).
- [30] Otsuka, K., Wayman, C.M., Nakai, R., Sakamoto, H., Shimizu, K. Superelasticity Effects and Stress-Induced Martensitic Transformations in Cu-Al-Ni Alloys, Volume 24, Issue 3, P 207, (1976).
- [31] Olson, M. y Cohen, G.B. On the classification of displacive phase transformations, roceedings of the international conference on martensitic transformation, Vol. ICOMAT 79, P C8-3 – C8-9.
- [32] Tatar, Cengiz y Kazanc, Sefa. Investigation of the effect of pressure on thermodynamic properties and thermoelastic phase transformation of CuAlNi alloys: A molecular dynamics stud. Turkey : s.n, P 98-104, (2012).
- [33] N. Kuwano, T. Doi, T. Eguchi, Annealing Behavior of Heavily Deformed Martensites of Cu-Al Alloys, Trans. Jim. Vol 20, P 37-43, (1979).

- [34] W. Gaudig, H. Warlimont, The structure of short range ordered α -Cu-Al alloys and a new superlattice phase Acta Metallurgica. Vol 26, P 709, (1978).
- [35] E. Bernard, P. Duval, On the Period of Antiphase Domain Structures in X- and α -Phases of Copper-Aluminium Alloys Phys. Stat. Sol. A.Vol 34, P 135-144, (1976).
- [36] Noriyuki Kuwano, Toshihiro Doi and Tetsuo Eguchi N, Stacking Disorder and Annealing Behavior in the Heavily Deformed α_2 Phase of Cu-Al Alloys Trans. Jim. Vol 21, P 359, (1979).
- [37] G. Guénin, Contribution à l'étude de la nucleation des transformations martensitiques thermoélastiques, cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al. Tesis Doctoral: Inst. Nat. Sc. Appl, P 155.
- [38] Ven Westman. Refinement of the γ -Cu₉Al₄ Structure Acta Chemica Scandinavica. Vol 19, P 1411-1419, (1965).
- [39] S. Kajiwara, Experimental Aspects of the Crystallography of the Martensitic Transformation of BCC to 9R Close-Packed Structure Trans. Jap. Inst. Met. Vol 17, P 435, (1976).
- [40] N. Nakanishi. The Crystal Structure of β' Martensite in Cu-Al Binary Alloys, Trans. Jap. Ins. Met. Vol 2, P 79, (1961).
- [41] Sugimoto, K., Kamel, K, Matsumoto. M., Komatsu. S. Akamatsu, K. And Sugimoto, T.,. Proceedings, International Conference on Martensitic Transformations, Leuven, Belgium, P C4-761, (1982).
- [42] Zenji Nishiyama and Setsuo Kajiwara, Electron Microscope Study of the Crystal Structure of the Martensite in a Copper-Aluminium Alloy, Japanese Journal of Applied Physics, Vol 2, P 478-486, (1963).
- [43] E. López Cuellar, "Una Introducción a las aleaciones con memoria de forma". Parte II. Ingenierías, Vol. V, No. 17, p. 14-18, (2002).
- [44] Cortes, Jacinto. Contribucion al estudio de la pseudo-elasticidad en aleaciones con memoria de forma. Mexico D.F. : s.n., 1998.
- [45] Lara-Rodriguez G. A. Estudio sobre refinamiento de grano en la aleación Cu-Al-Be y efecto en las temperaturas de transformación. Tesis doctoral, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C.
- [46] Krishnan R., Delaey H., Tash., Warlimont H. Thermoplasticity, pseudoelasticity and the memory effects associated with martensitic transformations. Journal of Materials Science, Vol. 9. P 1536-1544, (1974).
- [47] T. Tadaki. Cu-based shape memory alloys. Shape Memory Alloys. Cambridge. University Press, P 97-116, (1998).
- [48] Salcido, Nohemi. Tesis Analisis experimental de diferentes aleaciones con memoria de forma para su posible uso como disipadores de energia sismica. Mexico D.F. : s.n, (2007).
- [49] M.H. Wu. Cu-based shape memory alloys. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys. London. Butterworth-Heinemann, P 69-88, (1990).
- [50] M. Jurado, T. Castán, Ll. Mañosa, A. Planes, J. Bassa, X. Alcobé, M. Morin. Philosophical Magazine A. Vol 75, P 1237-1250, (1997).
- [51] Askeland, Donald R. y Phule, Pradeep P. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Mexico, D.F.

International Thomson Editores, (2016).

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

[53] H. Flores Zúñiga, D. Rios-Jara, F.C. Lovey and G. Guénin. Thermal stability of Beta Phase in a Cu-Al-Be Shape Memory Alloy. *Proceedings of the European symposium on Martensitic Transformations, Barcelona, Spain: Planes a, (ed), J. de Physique Colloque C-2, P 171.*

[54] Sure, G.N. y Brown, L.C. The Mechanical Properties of Grain Refined beta-CuAlNi Strain-Memory Alloys. *Columbia : Metallurgical Transactions, Vol. 15, P 1613-1621, (1984).*

[55] Lelatko, J. y Morawiec, H. High temperature Cu-Al-Nb- based shape memory alloys. *Silesia : s.n., 2001. Shape Memory Alloy. Beijing : Acta Metallurgica, Vol. 43, P 486-492, (2001).*

[56] S. Belkahla. Elaboration et caractérisation de nouveaux alliages à mémoire de forme basse température type Cu-Al-Be. Tesis doctoral: Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon Fra, P 132.

[57] S. Belkahla, H. Flores Zúñiga, G. Guenin, Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys, *Mater. Sci. Eng. A, Vol 169, P 119-124, (1993).*

[58] S. Belkahla. G. Guénin, Martensitic Transformation and Metallurgical Study of Temperature Cu-Al-Be TERNARY ALLOY, *Journal de Physique IV, P 145-150, (1991).*

[59] A. Higuchi, K. Suzuki, Y. Matsumoto, Y. Nakamura. *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT. Nara Japan, P 886, (2018).*

[60] Joseph D. Mencze, R. Bruce Prime, *Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications, A John Wiley and Sons, INC. Publication, (2009).*

[61] Z. G. Wei. Transformation relaxation and aging in a CuZnAl shape-memory alloy studied by modulated differential scanning calorimetry. *Metallurgical and Materials Transactions, Warrendale, Vol. 29A, P 2697-2705, (1998).*

[62] S. Suriñach, M D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, M. T Clavaguera Mora, La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales, Vol 1, P 11-17, (1992).

[63] B. Kaouache^a, K. Inal^a, S. Berveiller^a, A. Eberhardt^b, Martensitic transformation criteria in Cu–Al–Be shape memory alloy—In situ analysis *Materials Science and Engineering: A Vol 438–440, P 773-778, (2006).*

[64] V. Recarte, R.B. Perez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó and J. San Juan, Influence of Al and Ni Concentration on the Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloys, *Trans. Jpn. Inst. Met., 17, P 435-44, (2002).*

[65] Carlos Arturo Reyes Ruiz, Efecto del modificador en la microestructura y propiedades mecánicas de la aleación SAE788 (A17-X) P 18-20, (2008).

[66] C.A. Hsu, W.H. Wang, Y.F. Hsu, W.P. Rehbach, The refinement treatment of martensite in Cu–11.38wt.%Al–0.43wt.%Be shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds Vol 474, P 455–462, (1995).*

- [67] V.H.C. Albuquerque, T.A.A. Melo, R.M. Gomes, S.J.G. Lima, J.M.R.S. Tavares, Grain size and temperature influence on the toughness of a CuAlBe shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 528, P 459-466, (2010).
- [68] Recarte, V., Perez-Saez, R.B., Bocanegra, E.H., NO, M.L., SanJuan, J. Influence of Al and Ni Concentration on the Martensitic. Pamplona : Metallurgical and materials trasactions a, Vol. 33A, (2002).
- [69] S.H. Chang, S.K. Wu. Determining transformation temperatures of equiatomic TiNi shape memory alloy by dynamic mechanical analysis test, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 577, P S241- S244, (2013).
- [70] Mariàngels Jurado, Teresa Castàn, Luis Mañosa, Antoni Planes, Josep Bassas, Xavier Alcobé & Michel Morin. Study of the order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be shape memory alloys. *Philosophical Magazine A*, P 1237-1250, (1996).
- [71] M. T. Ochoa-Lara, H. Flores-Zúñiga, D. Rios-Jara G., Lara-Rodríguez. In situ X-ray study of order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be melt spun ribbons. *Springer Science Vol 41*, P 4755-4758, (2006).
- [72] J. Lelatko and H. Morawiec, High temperature Cu-Al-Nb- based shape memory alloys, *J. Phys. IV France Vol 11*, P 487-492, (2001).
- [73] J. Lelatko *, H. Morawiec, The modeling of the deformation behavior of Cu-Al-Nb-X shape memory alloys containing primary particles, *Materials Science and Engineering A Vol 481-482*, P 684-687, (2008).
- [74] J. Lelatko, Forming the Structure and Properties of Copper-based Shape Memory Alloys with the Use of Primary Precipitates, University of Silesia, Katowice, (2003).
- [75] T. Murakami, S. Sasaki, K. Ito. Oxidation behavior and thermal stability of Cr-doped Nb(Si,Al)₂ and Nb₃Si₅Al₂ matrix compacts prepared by spark plasma sintering. *Intermetallics Vol 11*, P 269-278, (2003).
- [76] Shimadzu Excellence in Science; <https://www.shimadzu.com/an/test/universal/index.html>.
- [77] J. Stoiber, R. Gotthard and J. Van Humbeeck. Hysteresis Effects during Martensitic transformation in Cu-Zn-AlTi Shape Memory Alloys. Institut de Génie Atomique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CM-1015 Lausanne and Departement Metaalkunde, Katholieke Universiteit Leuven, B-3030 Hoverlee-Leuven, (1989).
- [78] Ying Chen, Christopher A. Schu, Size effects in shape memory alloy microwires, *Acta Materialia Vol 59*, P 537-553, (2011).
- [79] J. R. Patel and M. Cohent. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformation. *Act. 1 Metallurgica*, 1 OL. 1, P 531-538, (1953).
- [80] Y. Liu, J. Van Humbeeck, Damping Capacity of Shape Memory Alloys, Brite-Euram MANSIDE PROJECT (Memory Alloys for New Seismic Isolation and Energy Dissipation Devices) Final Workshop, 1999, P II59-II80, (1996).
- [81] Bingshu Wang, Renlong Xin, Guangjie Huang, Qing Liu. Effect of crystal orientation on the mechanical properties and strain hardening behavior of magnesium alloy AZ31 during uniaxial compression. *Materials Science and Engineering A Vol 534*, P 588- 593, (2012).
- [82] T.J. Lim, D. L. McDowell. Path of dependence of shape memory alloys during cycling loading. *Journal of intelligent systems and structures*, 6: 817-830, (1995).

[83] J. Lelatko, H. Morawiec, *Materials Science and Engineering: A* 81 (2003) 472–475.

[84] Dimitris C. Lagoudas, Pavlin B. Entchev, Peter Popov, Etienne Patoor, L. Catherine Brinson, Xiujie Gao. Shape memory alloys, Part II: Modeling of polycrystals. *Mechanics of Materials* 38 (2006) 430–462.

[85] S. M. Dar , Q. Nawaz , Z. Abbas, Effect of Varying Nickel Addition on Shape Memory, Mechanical and Corrosion Behaviors of Copper-Aluminum-Niobium Alloys, *Technical Journal, University of Engineering and Technology*, Vol. 22, (II-2017), P 67-72.