



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO MICROESTRUCTURAL Y TÉRMICO DE UNA  
ALEACIÓN Cu-Al-Be-X (X= Zr, Ni-Nb) OBTENIDAS POR  
SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA”.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

**PRESENTA**

**ALMA LETICIA VEGA RAMÍREZ**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX.**

**AÑO 2023**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: Eusebio Cándido Atlatenco Tlapanco**

**VOCAL:**               **Profesora: Balbina Ojeda Ramírez**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Gabriel Ángel Lara Rodríguez**

**1er. SUPLENTE:**      **Profesor: Claudia Flores Vargas**

**2° SUPLENTE:**       **Profesor: José Alfredo Delgado Álvarez**

### **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

### **Asesor del tema:**

Dr. Gabriel Ángel Lara Rodríguez

### **SUSTENTANTE:**

Alma Leticia Vega Ramírez

## **Agradecimientos.**

Agradezco al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM por facilitar los recursos para realizar mi trabajo de tesis en sus instalaciones, con sus equipos y materiales. Agradezco a los técnicos: Dr. Omar Novelo, Dr. Carlos Ramos, M. en C. Adrián Tejeda, M en C. Eliezer. Hernández, Dra. Lourdes Bazán, Ing. Fernando Silvar, Fis. Raúl Reyes, M en C. Ana Bobadilla, M. en C. Francisca García y en especial a la Ing. Eriseth Reyes Morales, por su apoyo en las diferentes técnicas para el desarrollo de esta tesis. Al personal de la biblioteca del IIM, en especial a la Lic. Ma. Teresa Vázquez Mejía y a la Lic. Oralia Leticia Jiménez Álvarez.

Tesis realizada gracias al Programa UNAM-PAPIME PE100622 por la beca recibida.

## Índice de contenido

Introducción	9
Antecedentes	10
Objetivos	11
<b>CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO</b>	<b>13</b>
1.1 Teoría del efecto Memoria de Forma.	13
1.2 Transformación martensítica.	13
1.3 Clasificación de las transformaciones martensíticas.	16
1.4 Aspectos termodinámicos de la transformación martensítica.	17
1.5 Fenómeno de autoacomodamiento.	21
1.6 Propiedades termo-mecánicas de las aleaciones con memoria de forma.	21
1.6.1 Efecto memoria de forma.	23
1.6.2 Efecto memoria de forma de doble sentido asistido.	25
1.6.3 Efecto memoria de forma de doble sentido (EMDS) o reversible.	26
1.6.4 Efecto cauchótico.	27
1.6.5 Superelasticidad.	28
1.7 Clasificación de aleaciones con memoria de forma.	29
1.7.1 Aleaciones con memoria de forma base cobre.	30
1.7.2 Sistema Cu-Al	31
1.7.3 Sistema Cu-Al-Be	33
1.8 Solidificación rápida.	35
1.8.1 Métodos de solidificación rápida.	36
<b>CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.</b>	<b>38</b>
2.1 Fabricación de Aleaciones Cu-Al-Be.	38
2.2 Fundición.	38
2.3 Adición de elementos refinadores.	39
2.4 Solidificación rápida de aleaciones Cu-Al-Be.	40
2.5 Caracterización microestructural.	41
2.5.1 Microscopía óptica.	41
2.5.2 Preparación metalográfica.	42

<b>2.6 Caracterización térmica.</b>	43
<b>2.6.1 Tratamiento térmico.</b>	43
<b>2.6.2 Obtención experimental de las temperaturas de transformación por medio de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).</b>	44
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.</b>	46
<b>3.1 Caracterización microestructural de aleaciones.</b>	46
<b>3.2 Definición de los parámetros de fabricación de cintas metálicas.</b>	47
<b>3.3 Caracterización microestructural de las cintas metálicas.</b>	51
<b>3.4 Caracterización térmica.</b>	56
<b>3.4.1 Temperaturas de transformación.</b>	56
<b>3.5 Relación entre el tamaño de grano, temperatura Ms y la velocidad de enfriamiento (solidificación rápida).</b>	59
<b>3.5.1 Aleaciones base martensita.</b>	59
<b>3.5.2 Aleaciones base austenita.</b>	61
<b>Capítulo 4. Conclusiones</b>	64
<b>Referencias bibliográficas</b>	66

## Índice de figuras

Figura 1.1 Esquema del efecto memoria de forma. [2].....	13
Figura 1.2 Representación esquemática de una plaqueta de martensita en un grano de austenita. [42].....	15
Figura 1.3 Mecanismos de a) deslizamiento de red. b) Maclado en una transformación martensítica. [9] .....	15
Figura 1.4 Transformación martensítica a)Tipo burst. b)Termoelásticas de tipo I y II. [32] .....	16
Figura 1.5 Temperaturas de transformación (% Austenita vs. temperatura). [44] .	18
Figura 1. 6 Energía libre de la fase austenita (GA) y de la martensita (GM) en función de la temperatura. [23].....	19
Figura 1.7 Representación de variantes de martensita autoacomodadas. [2].....	21
Figura 1.8 Efecto de un esfuerzo aplicado sobre una martensita autoacomodada. [2] .....	22
Figura 1. 9 Diagrama esfuerzo-temperatura, se representan los efectos de superelasticidad y memoria de forma. [14].....	23
Figura 1.10 Esquema del efecto memoria de forma. [45].....	24
Figura 1.11 Diagrama de efecto memoria de forma simple. [20].....	24
Figura 1.12 Esquemización del efecto memoria de forma de doble sentido asistido. [20] .....	25
Figura 1. 13 Esquemización del efecto memoria de forma doble sentido después de sufrir una educación por esfuerzo. [20] .....	26
Figura 1.14 Efecto tipo caucho en las AMF. [20].....	27
Figura 1.15 Curva esfuerzo-deformación para una aleación con memoria de forma ideal cargada por encima de la temperatura $A_s$ y descargada, que muestra el comportamiento superelástico. [42].....	29
Figura 1.16 Clasificación de las aleaciones con memoria de forma. [42].....	30
Figura 1.17 Clasificación de las aleaciones con memoria de forma base cobre. [25] .....	31
Figura 1.18 Diagrama de fases del sistema Cu-Al. [26] .....	32
Figura 1.19 Temperatura $M_s$ vs contenido en %wt de a) Be y b) Al [4].....	34
Figura 1.20 Esquema del proceso Free Flight Melt Spinning. [34] .....	36
Figura 1.21 Esquema del proceso Chill Block Melt Spinning. [34] .....	37
Figura 2.1 Horno de inducción. ....	39
Figura 2.2 Horno Melt Spinner. ....	40
Figura 2.3 Esquema de proceso Melt Spinning.....	41
Figura 2.4 Esquema de funcionamiento del microscopio óptico.....	42
Figura 2.5 Microscopio Olympus Vanox AHMT3.....	42
Figura 2.6 Ciclo térmico de Betatizado.....	44

Figura 2.7 a) Esquema de funcionamiento de equipo DSC b) Temperaturas de transformación obtenidas por DSC. ....	45
Figura 2.8 Crisol utilizado para realizar análisis térmicos (DSC). ....	45
Figura 3.1 a) Austenita base 0x. b) Austenita Ni-Nb 10x. c) Austenita Zr 10x. ....	46
Figura 3.2 a) Martensita base 100x. b) Martensita refinada (Ni-Nb) 100x. ....	47
Figura 3.3 Polvo metálico y trozos de cinta irregular que resultaron a velocidad de giro de 45 m/s. ....	48
Figura 3.4 a) Crisol tapado del fondo debido a que el metal líquido no pudo salir. b) Resultado de fluir el metal sin inyectar el gas. ....	48
Figura 3.5 Polvo de aleación generado a partir de una presión de inyección muy grande. ....	49
Figura 3.6 Gotas en forma de salpicadura que se producen al estrellarse el metal líquido en la pared del tubo del horno melt spinning. ....	50
Figura 3.7 Toldo instalado a la salida del tubo del equipo melt spinning. ....	50
Figura 3.8 Cintas fabricadas de distintas composiciones y velocidades (escala en centímetros). ....	51
Figura 3.9 Cinta de AB fabricada a 15 m/s a 50x. ....	51
Figura 3.10 Cinta de AB fabricada a 25 m/s a 50x. ....	52
Figura 3.11 Cinta de AR fabricada a 15 m/s a 50x. ....	52
Figura 3.12 Cinta de AZr Fabricada a 15 m/s 50x. ....	53
Figura 3.13 Cinta de AZr Fabricada a 25 m/s a 50x. ....	53
Figura 3.14 Cinta de MB fabricada a 15 m/s a 50x. ....	54
Figura 3.15 Cinta de MB fabricada a 25 m/s a 50x. ....	54
Figura 3.16 Cinta de MR fabricada a 15 m/s a 50x. ....	55
Figura 3.17 Cinta de MR fabricada a 25 m/s a 50x. ....	55
Figura 3.18 Diagrama DSC de la muestra AB; flujo de calor vs. temperatura. ....	57
Figura 3.19 Diagrama DSC de la muestra AB. ....	57
Figura 3.20 Tamaño de grano vs. velocidad de giro en aleaciones base martensita. (MB y MR). ....	59
Figura 3.21 Temperatura Ms vs. velocidad de giro en aleaciones base martensita. ....	60
Figura 3.22 Tamaño de grano vs. velocidad de giro en aleaciones base Austenita (AB, AZr, AR). ....	61
Figura 3.23 Temperatura Ms vs. velocidad de giro en aleaciones base austenita. ....	62



## **Índice de tablas.**

Tabla 2.0. Composición teórica de las aleaciones fabricadas % en peso.....	38
Tabla 2.1. Composición de aleaciones refinadas % en peso.....	39
Tabla 3.0. Tamaño de grano obtenido por microscopía óptica.....	56
Tabla 3.1. Temperatura Ms determinada por medio de DSC.....	58

## Introducción

En la presente tesis se realizó un estudio de las propiedades de memoria de forma en la aleación Cu-Al-Be al añadir refinadores de grano y sometidas a un proceso de solidificación rápida “melt spinning”.

Se fabricó una aleación Cu-Al-Be en fase martensítica y austenítica, a partir de éstas se obtuvieron nuevas aleaciones adicionando pequeñas cantidades de refinadores de grano (0.4% wt Zr y 0.6%wt Ni-0.4%wt Nb). Después de la fundición de estas nuevas aleaciones, se cuantificó el grado de reducción de tamaño de grano para los dos refinadores utilizados, obteniendo un refinamiento de 54% para refinadores Ni-Nb y 75% para el refinador de Zr.

Por medio del proceso “melt spinning” se realizaron cintas metálicas de las aleaciones, fabricadas a dos distintas velocidades de giro de disco: 15m/s y 25m/s. Se analizaron las metalografías de las muestras y se calculó el tamaño de grano promedio que resultó de este proceso. De manera general se observó una gran disminución en el tamaño de grano de las aleaciones después del proceso de solidificación rápida, sin embargo, el tamaño de grano promedio varía dependiendo de la velocidad de giro de disco y de los refinadores que contiene cada una.

Con ayuda de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se obtuvieron las temperaturas de transformación  $M_s$  (inicio de la transformación martensítica) que están estrechamente relacionadas con el tamaño de grano y la composición química de las aleaciones de este sistema. Se observó una relación inversamente proporcional, en la mayoría de las aleaciones, entre el tamaño de grano y la temperatura  $M_s$ .

## Antecedentes

Las aleaciones con memoria de forma son materiales peculiares que tienen la interesante característica de recuperarse de deformaciones aparentemente permanentes arriba de un 10% con un calentamiento por encima de una temperatura crítica; aunado a lo anterior, también exhiben el comportamiento típico de un metal común como resistencia mecánica, rigidez, maquinabilidad, etc. [1] Cabe mencionar que existen varios efectos asociados a los materiales con memoria de forma dentro de los que destacan el doble efecto de memoria de forma, efecto súper elástico y el efecto cauchótico. [2]

La combinación de todas estas propiedades hace fácil entender por qué estos materiales son considerados dentro de los materiales inteligentes y han experimentado un creciente interés en el campo de la ingeniería dando lugar a una forma definitivamente nueva de pensar, en el diseño de sistemas mecánicos. [2]

El descubrimiento de las propiedades de memoria de forma en aleaciones base cobre se remonta a 1950. Estas aleaciones captaron el interés de los investigadores porque son baratas, simples de fabricar y exhiben un buen nivel en propiedades mecánicas. Están hechas de materiales en "bruto" ampliamente disponibles y requieren herramientas comunes para su procesamiento y fabricación. [3]

El sistema Cu-Al tiene características de memoria de forma bien definidas, pero tiene temperaturas de transformación demasiado altas para fines prácticos (usos generales). Este inconveniente puede ser reducido con la adición de un tercer elemento. Los sistemas más estudiados son las aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni; mientras que un poco de atención está centrada en los sistemas Cu-Al-Mn y Cu-Al-Be. [3]

El sistema Cu-Al-Be presenta características mecánicas excepcionales, que incluyen superelasticidad, gran efecto amortiguador, excelente capacidad para

absorber el sonido, las vibraciones y las ondas mecánicas (debido a su tamaño de grano grueso), resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, bajo costo y fácil manufactura, así como su buena aplicación a bajas temperaturas.

Sin embargo, estas aleaciones presentan una alta anisotropía elástica (cercana a 15). Esto hace que cuando el tamaño de grano es relativamente grande, del orden de milímetros o mayor, se produce un material de cierta textura, y por lo tanto la anisotropía aumenta. Además de que al tener una aleación de memoria de forma con grano grande la fragilidad del material tiende a ser mayor que con un tamaño de grano más pequeño.[4]

El tamaño de grano también afecta las temperaturas de transformación de estas aleaciones, pues la energía necesaria para iniciar la transformación depende de diferentes tipos de interacción, entre las cuales están: la interacción entre plaquetas de martensita, así como la interacción entre estas y las fronteras de grano. Por lo que, a menor tamaño de grano, mayor será el área ocupada por las fronteras de grano y la interacción de éstas con las plaquetas de martensita será mayor [5]. Debido a esta problemática, el presente trabajo pretende contribuir al conocimiento de este fenómeno planteando los siguientes objetivos:

## **Objetivos**

### **Objetivo General**

Estudiar térmica y microestructuralmente el efecto de la adición de refinadores de grano en la aleación Cu-Al-Be obtenida por medio de solidificación rápida determinando si existe alguna correlación entre tamaño de grano y temperaturas de transformación.

### **Objetivos particulares**

- 1- Fabricar y caracterizar la aleación con memoria de forma Cu-Al-Be, adicionando refinadores de grano Ni-Nb y Zr.

- 2- Determinar experimentalmente los parámetros adecuados para la fabricación de cintas metálicas con memoria de forma del sistema Cu-Al-Be por medio de la técnica de solidificación rápida utilizando el método de rueda fría (melt spinning).
- 3- Estudiar la influencia de refinadores de grano, sobre la microestructura y el efecto memoria de forma de la aleación Cu-Al-Be sometida a solidificación rápida.
- 4- Estudiar térmicamente las muestras obtenidas por solidificación rápida para determinar si existe una correlación entre tamaño de grano vs. temperaturas de transformación.

# CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 Teoría del efecto memoria de forma.

Las aleaciones de memoria de forma (AMF) presentan un comportamiento único, diferente al resto de los materiales. Podemos decir que una aleación metálica posee memoria de forma si después de una deformación aparentemente permanente a baja temperatura, esta recupera su forma inicial con un simple calentamiento por encima de una temperatura crítica, como se muestra en la figura 1.1; de igual forma, mientras que la mayoría de los metales comienzan a deformarse plásticamente a partir de un 0.2% de elongación cuando son sometidos a un ensayo de tensión, las aleaciones con memoria de forma policristalinas pueden ser deformadas hasta un 5% sin llegar a su plasticidad. [2]

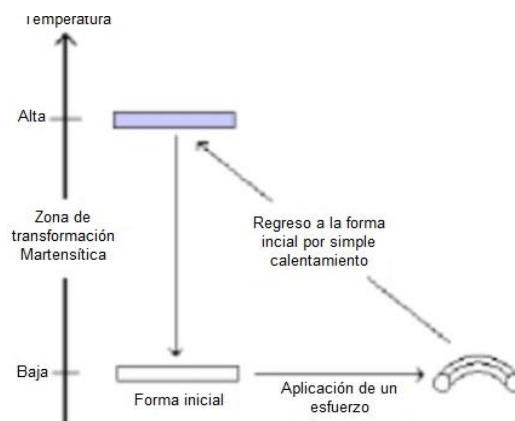


Figura 1.1 Esquema del efecto memoria de forma. [2]

Este efecto de memoria de forma está ligado a una transformación martensítica que se produce entre una temperatura baja a la cual el material es deformado y una temperatura alta, a la cual el material recupera su forma inicial. Otras de las propiedades encontradas en este tipo de aleaciones son el efecto superelástico, el efecto cauchótico y una capacidad elevada de amortiguamiento.

## 1.2 Transformación martensítica.

Originalmente el término martensita designaba solamente al producto del temple en el acero, su nombre se debe al metalurgista Adolf Martens, quien realizó los

primeros estudios sobre esta fase metaestable. La martensita es el resultado de una transformación de la red cristalográfica de los átomos de hierro que tiene lugar sin difusión atómica. [2] Posteriormente se generalizó el término para incluir a otras transformaciones de fase que poseen ciertas características típicas de la transformación de los aceros pero que tienen lugar en otro tipo de materiales, como aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, etc. [1]

En el estado sólido las transformaciones de fase pueden ser de dos tipos: con difusión y sin difusión. La transformación martensítica en los materiales con memoria de forma es un cambio de fase en estado sólido por desplazamiento (sin difusión), en el cual los átomos se mueven cooperativamente una distancia menor al parámetro de red ocasionado, principalmente, por una deformación cortante [6].

Esto implica que, a diferencia de las transformaciones difusivas, el movimiento de los átomos no se da en distancias relativamente grandes y que tanto la fase inicial como el producto de la transformación tienen la misma composición química; de igual manera, la transformación martensítica se propaga generalmente de manera independiente del tiempo, por un movimiento de la frontera que separa a ambas fases. Como en este tipo de transformaciones, la cantidad de la nueva fase depende solamente del nivel de la temperatura y no del tiempo en el que se mantuvo a esta temperatura, son llamadas transformaciones atérmicas. [2]

Durante esta transformación, la martensita aparece en forma de plaquetas con diferentes orientaciones bien definidas en el seno de la austenita (fase madre o matriz) [6]. Estas transformaciones se denominan de primer orden, en el sentido de que se libera calor en la formación, puesto que, al enfriar el material se produce una liberación de calor; mientras que al calentar la transformación inversa está acompañada de una absorción de calor obteniéndose así una histéresis térmica asociada con un intervalo de temperatura en el que coexisten ambas fases, austenita y martensita [7]. La interfaz entre la plaqueta de martensita y el cristal de austenita es llamada “plano de coexistencia” o “plano habitual” y se trata de un plano

bien definido cristalográficamente. La figura 1.2, representa esquemáticamente una plaqueta de martensita que se forma a partir de un grano de austenita y muestra el cizallamiento que ocasiona la aparición de la martensita [6].

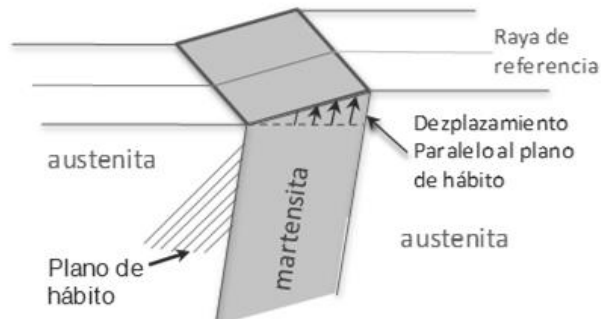


Figura 1.2 Representación esquemática de una plaqueta de martensita en un grano de austenita. [42]

Cristalográficamente se puede entender la transformación de austenita a martensita mediante dos mecanismos: deformación de la red cristalina y cizallamiento invariante de la red. El primero refiriéndose a todos los movimientos atómicos necesarios para producir la nueva estructura a partir de la original [8]; y el segundo, el mecanismo de cizalladura, es un paso de auto acomodamiento, es decir, la estructura martensítica obtenida es de diferente forma que la austenita circundante. En el caso de los aceros este proceso involucra un cambio de volumen y de forma; mientras que en las aleaciones con memoria de forma implica un cambio de forma, pero no de volumen. La martensita formada y la austenita circundante deben “acomodarse” a una nueva estructura, para lo cual se han reportado dos mecanismos: deslizamiento de la red y maclado [9]. Ver figura 1.3.

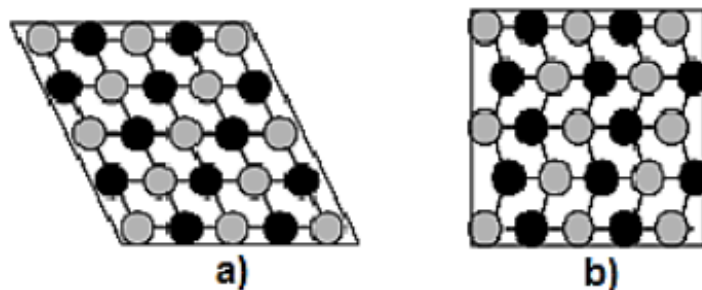


Figura 1.3 Mecanismos de a) deslizamiento de red. b) Maclado en una transformación martensítica. [9]



Para la figura 1.3, en ambos casos cada paralelogramo tiene la nueva estructura martensítica, pero la forma en conjunto de la austenita original debido a que, como se mencionó antes, no existe un cambio de volumen. Se puede observar que el deslizamiento es un proceso irreversible o permanente, en cambio en el proceso de maclado se pueden tener cambios de forma reversibles. Por lo tanto, para que el efecto de memoria de forma ocurra, el mecanismo de acomodo tiene que ser completamente reversible, o sea que el proceso dominante en una transformación martensítica tiene que ser maclado.

Con todo lo mencionado anteriormente podemos decir que una transformación martensítica es una transformación displaciva, de primer orden, con una deformación homogénea de red constituida principalmente por un cizallamiento. [10]

### 1.3 Clasificación de las transformaciones martensíticas.

Las transformaciones martensíticas se pueden clasificar con base en su ciclo de histéresis en dos grupos: martensitas termoelásticas y no termoelásticas o tipo "burst". La magnitud de la barrera energética mencionada anteriormente determina el ancho del ciclo de histéresis; en el caso de las martensitas no termoelásticas esta barrera es muy grande lo que implica una gran histéresis; mientras que las martensitas termoelásticas presentan una barrera energética menor y un ciclo de histéresis más angosto o casi nulo. (figura 1.4)

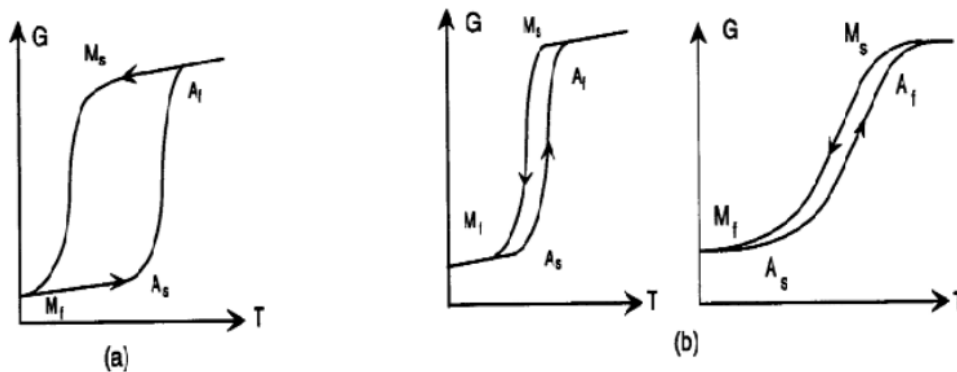


Figura 1.4 Transformación martensítica a) Tipo burst. b) Termoelásticas de tipo I y II. [32]

La principal diferencia entre estas radica en los mecanismos de crecimiento, las plaquetas de martensita normalmente se crean en la fase austenítica mediante un enfriamiento. En el caso de los aceros y en general en las aleaciones base hierro (transformaciones tipo burst), la transformación tiene un carácter explosivo y se acompaña por un considerable cambio de volumen, lo que crea una deformación plástica importante en la austenita. En cuanto se forma una plaqueta de martensita hasta un cierto tamaño después de ser enfriada, esta deja de crecer incluso si la temperatura sigue disminuyendo, por lo tanto, la interfase se ha hecho inmóvil. La transformación inversa no se produce por un movimiento de regreso de la interfase; sino por germinación de la austenita por lo cual la fase inicial no recupera su orientación original.

En el caso de la martensita termoelástica, por el contrario, la transformación se produce mediante un crecimiento continuo de la fase martensítica durante el enfriamiento. Si el enfriamiento se detiene, la transformación y crecimiento de las plaquetas se interrumpe; si el enfriamiento continúa, el crecimiento de martensita continúa también. La transformación inversa, que ocurre durante el calentamiento, si se lleva a cabo por el movimiento de regreso de la interfase y por consecuencia se recupera la orientación original. Las transformaciones termoelásticas involucran únicamente deformaciones elásticas que son el origen del efecto memoria de forma. [11]

Se puede clasificar a las transformaciones termoelásticas en tipo I y tipo II (figura 1.4) teniendo como diferencia la inclinación de la curva de histéresis. Es importante que las transformaciones martensíticas tengan un ciclo de histéresis pequeño, ya que esto indica que la transformación tiene una buena reversibilidad. El caso ideal es aquel en el que el ciclo de histéresis es nulo. [12]

#### **1.4 Aspectos termodinámicos de la transformación martensítica.**

En los materiales con memoria de forma ambas fases, martensita y austenita, presentan propiedades diferentes, por lo tanto, durante el proceso de

transformación durante una variación de la temperatura se producen varios cambios en las propiedades [13]. Para comenzar a hablar de los aspectos termodinámicos de la transformación martensítica es necesario definir las temperaturas a las cuales se produce la transformación, estas también son llamadas temperaturas características o temperaturas de transformación. En la figura 1.5, se representan dichas temperaturas.

- La temperatura de inicio de la transformación martensítica se indica como  $M_s$  y el final de esta se denomina  $M_f$  de la transformación directa  $A \rightarrow M$ .
- La temperatura de inicio de la transformación inversa es  $A_s$  y el final de esta transformación es  $A_f$  en  $M \rightarrow A$ .

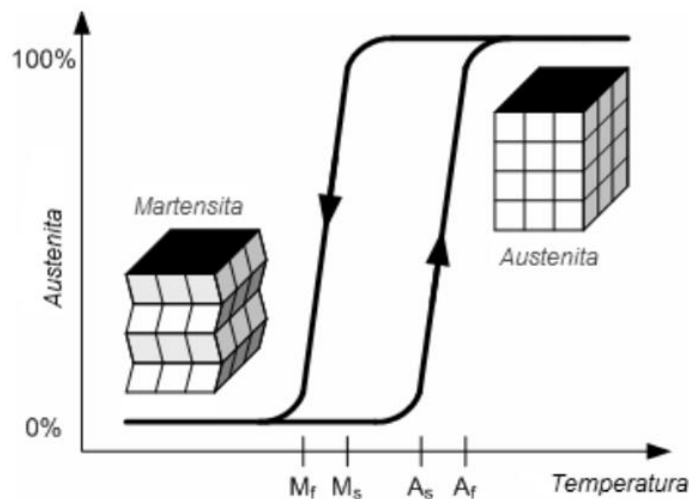


Figura 1.5 Temperaturas de transformación (% Austenita vs. temperatura). [44]

Las temperaturas de transformación se pueden determinar mediante la medición de las mismas en un análisis térmico y son importantes para la caracterización de una aleación con memoria de forma. [14]

Un concepto fundamental para el estudio de transformaciones de fase es la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Esta se define como la energía capaz de efectuar trabajo a medida que el sistema tiende al equilibrio, a presión y temperatura constante. [15]

En una transformación martensítica, en estado sólido sin difusión, no se produce un cambio de composición química por lo que se puede considerar termodinámicamente como una transformación de un solo componente. La figura 1.6, representa en un esquema la energía libre de Gibbs para esta transformación.

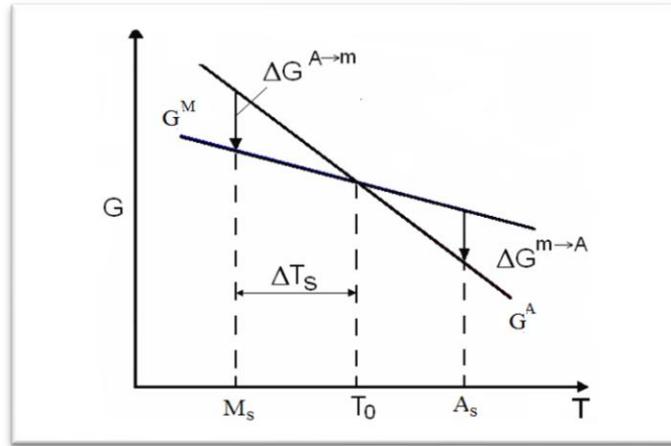


Figura 1.6 Energía libre de la fase austenita ( $G^A$ ) y de la martensita ( $G^M$ ) en función de la temperatura. [23]

La transformación martensítica se produce cuando la energía libre de la martensita ( $G^M$ ) es inferior a la de la austenita ( $G^A$ ), es decir para las temperaturas inferiores a la temperatura crítica  $T_0$ . A  $T_0$ , la diferencia de energía libre  $\Delta G_{M-A}$  entre las dos fases es nula y el equilibrio termodinámico se establece como:

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

Se puede estimar  $T_0$  mediante la siguiente ecuación:

$$T_0 = \frac{M_s + A_f}{2} \quad \dots \text{Ecuación 2.}$$

Sin embargo, en la práctica la transformación martensítica comienza a una temperatura  $M_s$ , que es ligeramente inferior a  $T_0$ . Este subenfriamiento es necesario a fin de superar los efectos ligados a contribuciones no químicas. Esta energía

suplementaria se debe al acomodo elástico de los cambios de forma y de volumen, así como a la presencia de algunas contribuciones irreversibles. Estas están normalmente asociadas 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.

Como observamos en la figura 1.5, las diferencias de temperaturas ( $M_s - M_f$ ) o ( $A_f - A_s$ ) son principalmente debidas a la energía elástica almacenada durante la transformación. Y las diferencias entre las temperaturas de principio y fin de la transformación ( $A_s - M_f$  y  $A_f - M_s$ ) se deben a la existencia de una cierta energía disipada, siendo la responsable de la histéresis de la transformación. De esta manera, los términos elásticos y disipativos (contribución irreversible) deben de ser considerados en la condición de equilibrio (ecuación 1). Si la transformación avanza por una sucesión de estados de equilibrio metaestables, el balance de energía para una transformación termoelástica es:

$$dG_{Tot} = (G_m - G_a)d\alpha + \frac{dG_{el}}{d\alpha}d\alpha + \frac{dG_{dis}}{d\alpha}d\alpha \quad \dots Ecuación 3$$

Dónde:

$\alpha$  representa la fracción de martensita.

$G_{el}$  la energía de deformación elástica.

$G_{dis}$  la energía disipada por el sistema.

El equilibrio representado por la ecuación 3 separa las tres contribuciones de energía: el calor de transformación, la energía elástica almacenada en el material y el trabajo irreversible que se utiliza principalmente en el movimiento de las interfaces. [16][17]

### 1.5 Fenómeno de autoacomodamiento.

Las transformaciones martensíticas poseen la propiedad particular de asociar un cambio de forma al cambio de estructura cristalina. Este fenómeno es provocado por una deformación creada por el cizallamiento a lo largo del plano de coexistencia. Durante el enfriamiento de un monocristal de austenita, se produce un cierto número de dominios de martensita, teniendo cada uno de ellos diferentes índices de planos de coexistencia y de cizallamiento. Estos dominios martensíticos son llamados variantes. Las variantes son estrictamente de la misma estructura y difieren sólo en su orientación y planos de coexistencia.

Durante la transformación estas variantes son equiprobables y sus deformaciones se compensan de tal manera que el cambio de forma es nulo. A esto se le conoce como el fenómeno de autoacomodamiento (figura 1.7). [2]

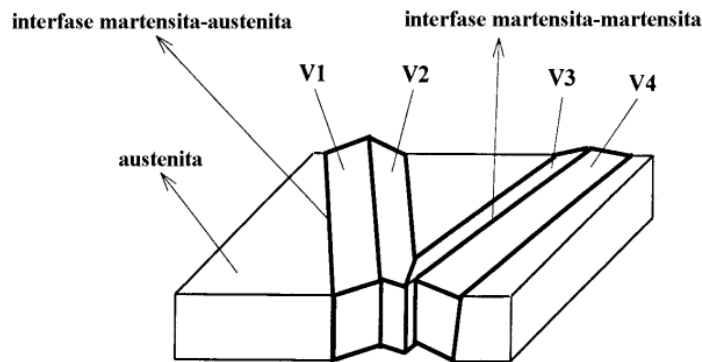


Figura 1.7 Representación de variantes de martensita autoacomodadas. [2]

### 1.6 Propiedades termo-mecánicas de las aleaciones con memoria de forma.

El efecto de memoria de forma presenta un comportamiento tanto mecánico como térmico, es decir, la martensita se forma inicialmente enfriando y deformando el material por debajo de  $M_s$  y luego al calentar por encima de  $A_s$  se obtiene la recuperación de la forma inicial, en este caso el efecto de memoria de forma se obtiene por medio de un calentamiento.

La aplicación de un esfuerzo sobre una AMF tiene diferentes consecuencias dependiendo si el esfuerzo se aplica en la fase austenita o martensita. Si el esfuerzo es aplicado sobre una martensita autoacomodada, algunas variantes serán favorecidas, produciendo una deformación en el sentido del esfuerzo, la muestra sufrirá entonces una deformación macroscópica importante, como se muestra en la figura 1.8. Si esta martensita deformada es calentada por encima de  $A_f$ , el estado inicial austenítico es recuperado y con ello su forma inicial; este efecto de memoria de forma es una de las propiedades que tienen las AMF. [18]

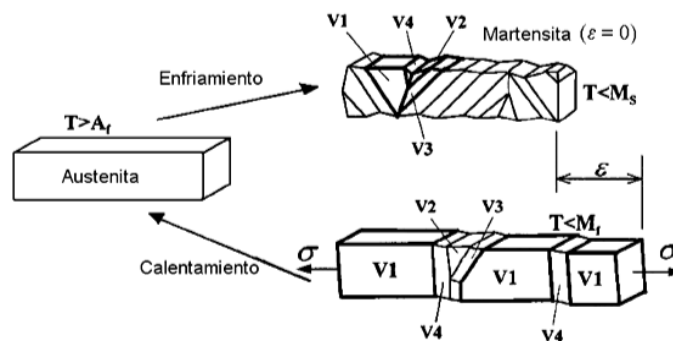


Figura 1.8 Efecto de un esfuerzo aplicado sobre una martensita autoacomodada. [2]

Se puede caracterizar a una aleación con memoria de forma por medio de su diagrama de esfuerzo-temperatura o diagrama de estado, como el que se muestra en la figura 1.9, en éste se indica, en función del esfuerzo ( $\sigma$ ) y la temperatura ( $T$ ), si la aleación se encuentra en dominio austenítico, martensítico o en una zona de coexistencia de ambas fases. La deformación ( $\epsilon$ ) de la aleación es afectada por la temperatura y el esfuerzo aplicado.

Las respuestas obtenidas de  $\epsilon(\sigma)$  o  $\epsilon(T)$  son completamente distintas según la trayectoria de carga que el material sufra en función de la frontera definida por la línea del esfuerzo crítico de transformación, como se indica en la figura 9. En este caso, el esfuerzo actúa como una variable termodinámica que se puede ver como una relación tipo Clausius-Clapeyron [19] entre el esfuerzo ( $\sigma$ ) y la temperatura de equilibrio ( $T_0$ ). Esta relación está dada por la ecuación 4 y ha sido verificada

experimentalmente con una buena aproximación para casi todas las aleaciones con memoria de forma. [3]

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} \cdot \rho}{T_0 \cdot \varepsilon} \quad \dots \text{ecuación 4}$$

Donde  $\Delta H^{A \rightarrow M}$  es la entalpía de la transformación directa,  $\varepsilon$  es la deformación macroscópica asociada a la transformación total por un esfuerzo aplicado y  $\rho$  es la densidad de la aleación.

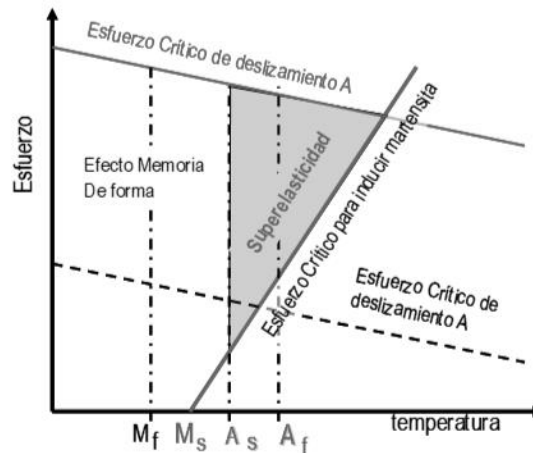


Figura 1.9 Diagrama esfuerzo-temperatura, se representan los efectos de superelasticidad y memoria de forma. [14]

### 1.6.1 Efecto memoria de forma.

El efecto memoria de forma es la capacidad que tiene un material para recuperar su forma original mediante un simple calentamiento después de deformarse mediante un esfuerzo aplicado (aparentemente de manera plástica), debido a la existencia de una transformación martensítica. (Figura 1.10)



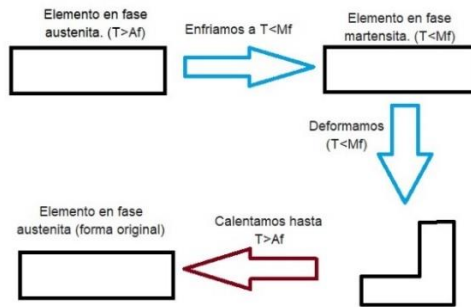


Figura 1.10 Esquema del efecto memoria de forma. [45]

Este efecto se puede explicar de la siguiente manera: primero el material se enfría sin esfuerzo, partiendo desde una temperatura superior a  $A_f$ , hasta una temperatura inferior, menor a  $M_f$ . En este paso se produce la transformación directa (de austenita a martensita) y la martensita se forma de una manera autoacomodada para minimizar la energía del sistema, de manera que la forma macroscópica del material no cambia. Posteriormente se aplica un esfuerzo creciente de manera que la aleación se deforma. Esta deformación resulta de la parte elástica de la martensita, así como de la reorientación de las variantes formadas durante el enfriamiento, las cuales se mueven con facilidad, de manera que se acomodan al esfuerzo aplicado. A continuación, el esfuerzo se relaja conservándose una deformación residual. Finalmente, la aleación recupera su forma original mediante la elevación de la temperatura por encima de  $A_f$ . La deformación residual desaparece a través de la transformación inversa a austenita de una forma reversible, como se muestra en la figura 1.11, de forma esquemática en un diagrama de tensión, deformación y temperatura; a esto se le conoce como efecto memoria de forma simple. [20]

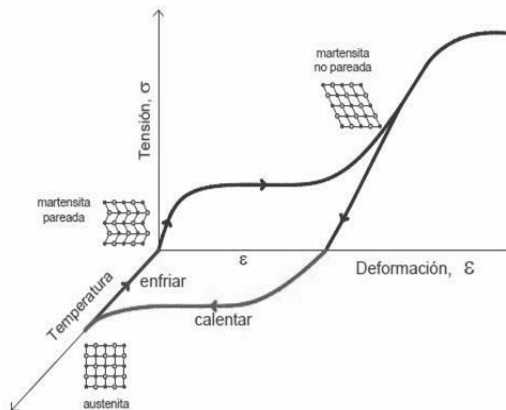


Figura 1.11 Diagrama de efecto memoria de forma simple. [20]

### 1.6.2 Efecto memoria de forma de doble sentido asistido.

Si el efecto memoria de forma de sentido simple es repetido varias veces y la carga aplicada es mantenida constante durante todo el ciclo de enfriamiento y calentamiento de la muestra, entonces se dice que se ha llevado a cabo el proceso para producir el efecto memoria de forma de doble sentido asistido (EMDSA). La carga debe ser lo suficientemente grande para poder estirar el material en estado martensítico, pero debe ser controlada para no introducir una deformación plástica que pueda anular o bloquear la transformación. [21]

La figura 1.12, muestra de manera esquemática el EMDSA. Como en el caso del sentido simple, la forma predefinida es la forma que se tiene al estado austenítico (1). La aplicación de un esfuerzo inferior al límite elástico de la austenita provoca una pequeña deformación elástica (2). Durante el enfriamiento hasta el estado martensítico (3) la muestra sufre una deformación macroscópica gracias a la aparición de las variantes de martensita mejor orientadas en el sentido del esfuerzo. Si después, la muestra es calentada hasta el estado austenítico se provoca el regreso a la forma inicial durante la transformación inversa (2).

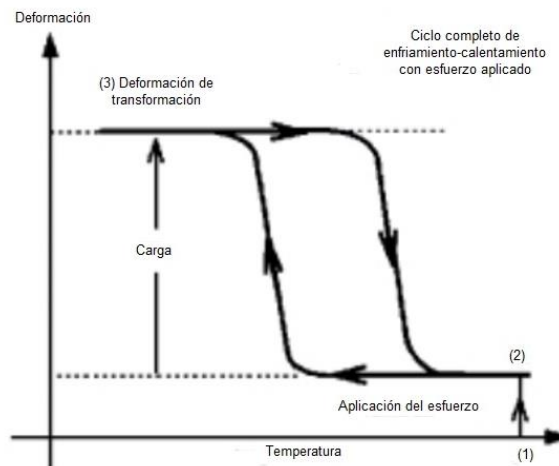


Figura 1.12 Esquemización del efecto memoria de forma de doble sentido asistido. [20]

Con el aumento del esfuerzo aplicado se observa un aumento de las temperaturas de transformación o un desplazamiento de la curva mostrada en la figura 1.12, hacia su derecha. Este incremento, por lo general, sigue un patrón lineal con respecto al

esfuerzo, en donde la pendiente corresponde a la ley de Clausius-Clapeyron modificada. [20]

### 1.6.3 Efecto memoria de forma de doble sentido (EMDS) o reversible.

Las aleaciones con memoria de forma también pueden memorizar una forma en alta temperatura y otra a baja sin necesidad de alguna fuerza mecánica exterior. Este comportamiento puede ser obtenido mediante diferentes tratamientos termomecánicos llamados de “educación”.

La figura 1.13, describe de manera esquemática este proceso: Primero el material es fuertemente deformado al estado martensítico (1), lo que introduce dislocaciones que van a estabilizar configuraciones de plaquetas de martensita. Durante el calentamiento de la muestra hasta la fase austenítica (2), ya sin esfuerzo aplicado, las variantes desaparecen, pero las dislocaciones permanecen. 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. [21][22]

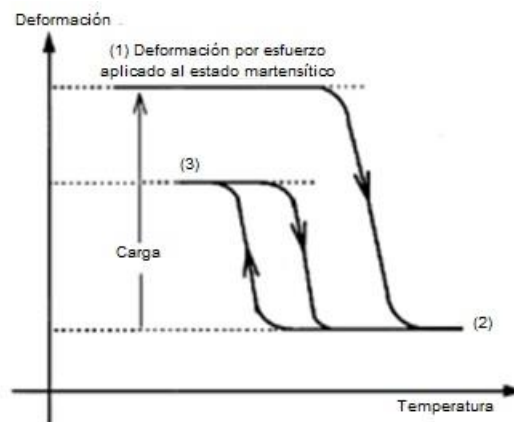


Figura 1.13 Esquemización del efecto memoria de forma doble sentido después de sufrir una educación por esfuerzo. [20]

Los tratamientos de educación pueden consistir, por ejemplo, en repetir ciclos térmicos bajo un esfuerzo constante aplicado, o en repetir ciclos superelásticos o bien simplemente en introducir una verdadera deformación plástica en el material. Estos permiten la creación de sitios privilegiados (precipitación orientada, dislocaciones) que favorecen la nucleación y el crecimiento espontáneo de variantes orientadas de martensita. [20]

#### 1.6.4 Efecto cauchótico.

El efecto cauchótico, que se esquematiza en la figura 1.14, se presenta cuando el material se encuentra en fase martensítica ( $T < M_f$ ), posteriormente el material es sometido a una carga, la deformación que se obtiene después de la aplicación del esfuerzo (1→2) es parcialmente reversible cuando el esfuerzo es retirado (2→3). Si nuevamente se aplica un esfuerzo, la deformación esta vez sí es reversible (2↔3). [20]

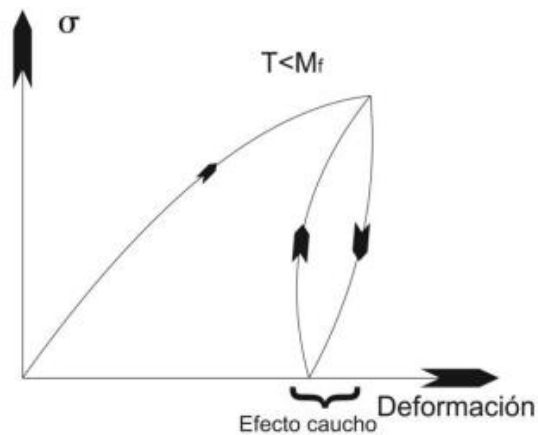


Figura 1.14 Efecto tipo caucho en las AMF. [20]

El efecto se produce cuando el material se ve sometido a una carga, la cual produce una reorientación y formación de nuevas variantes de martensita favorecidas por la dirección de aplicación de la carga. Esto a su vez provoca que las variantes de martensita, producidas por el enfriamiento del material, decrezcan. Al retirar la carga del material sólo algunas de las variantes se recuperan, es por ello que el material

no se recupera completamente de la deformación como se puede apreciar en la Figura 1.14. [19]

### **1.6.5 Superelasticidad.**

Anteriormente hemos explicado que el efecto memoria de forma es tanto térmico como mecánico. La martensita se forma deformando y enfriando por debajo de la temperatura  $M_f$  y luego calentando por encima de  $A_f$  para producir la recuperación de la forma inicial. Ahora consideraremos otro tipo de memoria de forma que es independiente de la temperatura: la superelasticidad.

La martensita es cristalográficamente reversible, lo cual significa que la reversión de una lámina en el calentamiento es justo la inversa del proceso de formación: la lámina sufre un esfuerzo “cortante regresivo” y luego desaparece. Normalmente, en el enfriamiento, la martensita puede formarse en  $M_s$  bajo ninguna tensión. Pero en el mismo material, la martensita puede formarse por encima de  $M_s$  si se le aplica la tensión suficiente. A esta martensita formada se le llama “martensita inducida por esfuerzo”. [2]

El fenómeno de superelasticidad se obtiene cuando se le aplica una carga a una aleación con memoria de forma a temperatura constante y superior a  $A_f$ . Como se observa en la figura 1.15, donde se representa este comportamiento, que la sección AB corresponde a la deformación elástica de la austenita. En el punto B se encuentra el esfuerzo necesario para iniciar la introducción de las primeras variantes de martensita. Las variantes introducidas, son aquellas a las que el cizallamiento favorece en el sentido del esfuerzo. Se puede observar una deformación importante, en el punto C la transformación finaliza. La pendiente de la línea BC refleja la facilidad para llevar a cabo la transformación completa. Para un monocristal que está orientado favorablemente, la pendiente es pequeña, en cambio para un policristal, debido a la incompatibilidad en los límites de grano se obtienen pendientes muy grandes. El punto D es el límite elástico de la martensita

transformada, si el esfuerzo aplicado sigue aumentando, la martensita se deforma plásticamente y posteriormente se da la fractura.

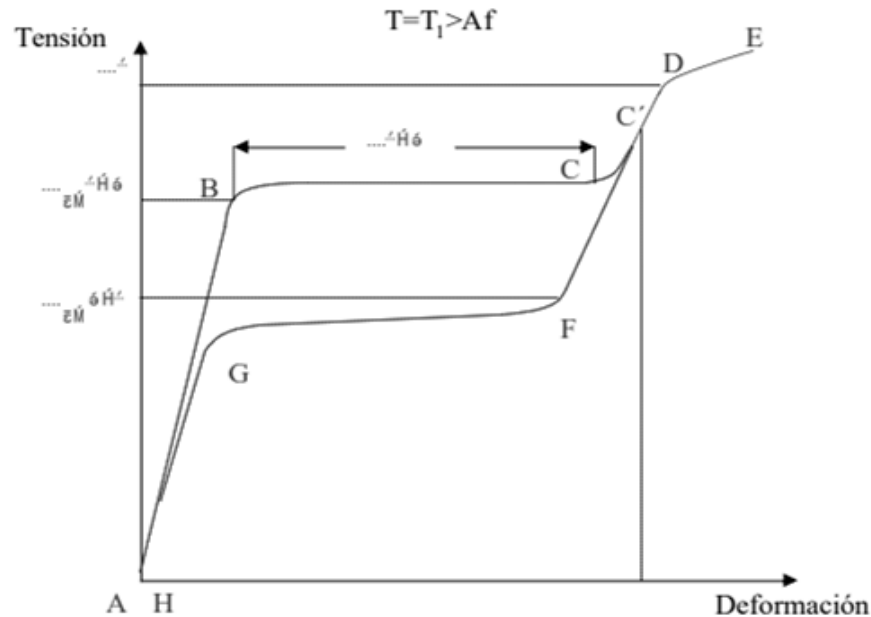


Figura 1.15 Curva esfuerzo-deformación para una aleación con memoria de forma ideal cargada por encima de la temperatura  $A_s$  y descargada, que muestra el comportamiento superelástico. [42]

Si el esfuerzo es retirado antes del punto D, por ejemplo, en el punto C', la deformación se recupera en diferentes etapas: la primera de ellas, segmento C'F, corresponde a la recuperación elástica de la martensita, al alcanzarse el punto F se inicia la transformación inversa, de martensita a austenita, completándose en el punto G. Por último, en el tramo GH se da la recuperación elástica de la fase madre. La martensita inducida por esfuerzo se forma durante la carga, es inestable y desaparece en la descarga. [14]

### 1.7 Clasificación de aleaciones con memoria de forma.

Existen muchos sistemas de aleaciones que presentan comportamientos de memoria de forma y como se mencionó anteriormente, las AMF fueron descubiertas desde los años 30, pero su auge y mayor desarrollo comenzó con la aparición de las aleaciones de Níquel-Titanio y algunas de base cobre que por sus propiedades y accesible fabricación se clasifican como comerciales. Las aleaciones de Ni-Ti

presentan biocompatibilidad, mayor resistencia a la corrosión y mejores propiedades de memoria de forma que las de base cobre. Sin embargo, resultan más costosas y difíciles de procesar por lo que las aleaciones con memoria de forma base cobre son una alternativa más económica.

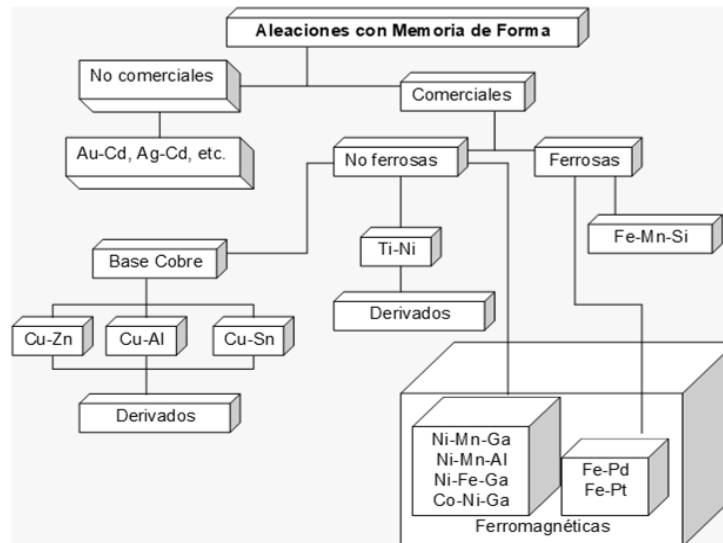


Figura 1.16 Clasificación de las aleaciones con memoria de forma. [42]

La transformación martensítica en las aleaciones ferrosas ha sido estudiada ampliamente, sin embargo, sus propiedades de memoria de forma se deben a otra transformación diferente de la martensítica, pero con características similares. [23]

### 1.7.1 Aleaciones con memoria de forma base cobre.

En aleaciones con memoria de forma a base de cobre, dentro de un rango apropiado de composiciones y temperaturas, la fase beta (una fase bcc ordenada de largo alcance) se transforma martensíticamente en una estructura 18R por enfriamiento, transformación espontánea o por aplicación de esfuerzo. [24] La transformación espontánea comienza en la temperatura  $M_s$  y ocurre por la formación de hasta 24 variantes de martensita auto acomodadas y sin cambio de forma macroscópica. La transformación inducida por esfuerzo comienza a un esfuerzo crítico  $\sigma_s$  y ocurre un cambio macroscópico en el material (deformación). [3]

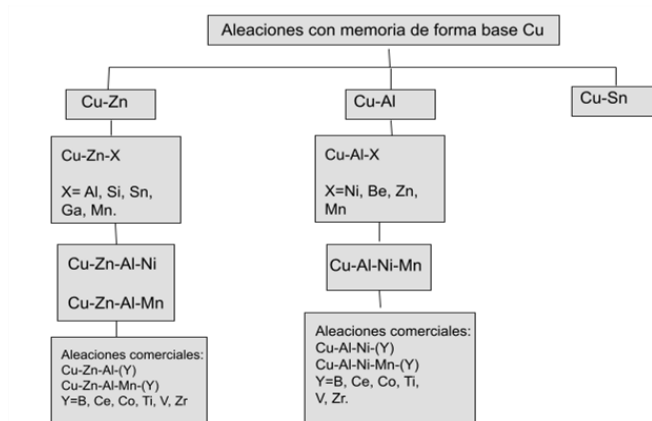


Figura 1.17 Clasificación de las aleaciones con memoria de forma base cobre. [25]

Como se mencionó anteriormente, una ventaja de las aleaciones con memoria de forma base cobre es su bajo costo de fabricación comparado con las aleaciones Ni-Ti. Los sistemas de aleaciones base cobre con potenciales propiedades con memoria de forma son Cu-Al, Cu-Zn y Cu-Sn (figura 1.17). Sin embargo, las aleaciones base de estos sistemas sufren diferentes inconvenientes como: mala trabajabilidad en frío y mala estabilización de la fase martensítica; por lo tanto, se han intentado adiciones ternarias y cuaternarias en diversas cantidades para mejorar las propiedades y eliminar los inconvenientes. [25]

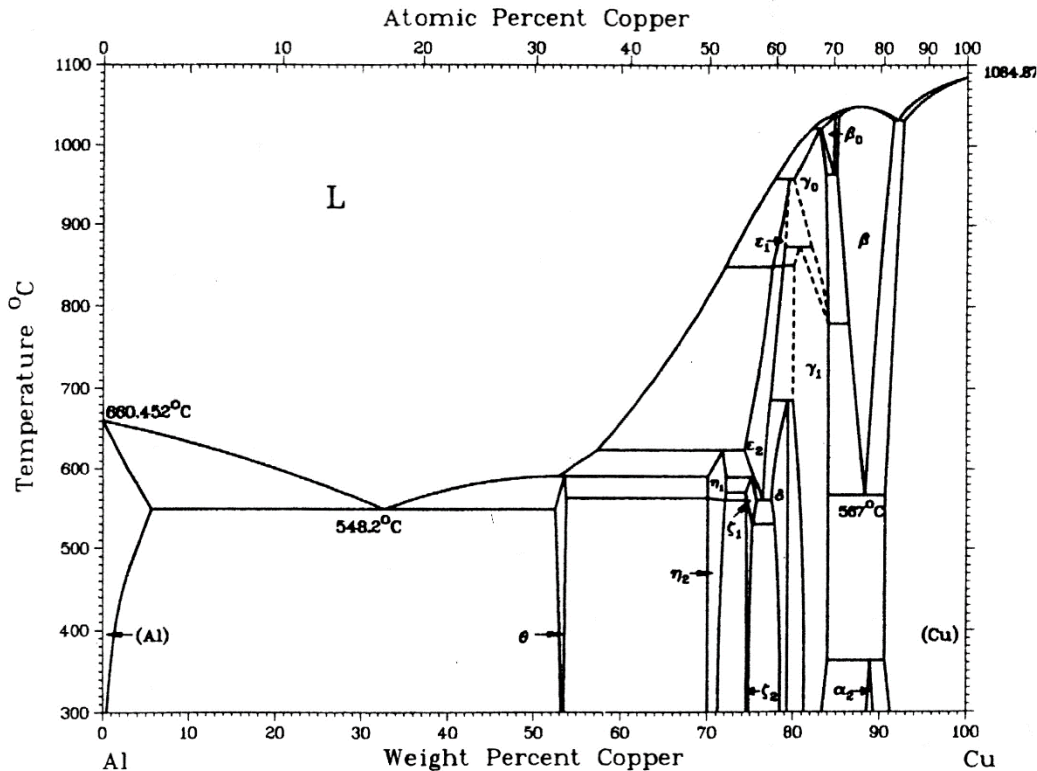
### 1.7.2 Sistema Cu-Al

Como se muestra en el diagrama de fases del sistema Cu-Al (figura 1.18), cerca de la zona eutectoide (aprox. 88% wt de Cu) se presenta la fase desordenada “ $\beta$ ” (austenítica) y se encuentra estable por encima de los 567°C, por debajo de esta temperatura se presentan las fases  $\alpha$  (FCC) y una fase Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> -  $\gamma$ 2. Con un enfriamiento desde el rango estable de la fase  $\beta$ , ésta puede cambiar a una estructura ordenada DO<sub>3</sub>, e incluso transformar a una estructura martensítica. [26]



# Al-Cu

Las



Fases de equilibrio presentes en el diagrama binario son:

Figura 1.18 Diagrama de fases del sistema Cu-Al. [26]

- $\alpha$ (Al). Esta fase tiene una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), un parámetro de red de entre 0.361 y 0.366 nm con un contenido de 0% a 9% en peso de aluminio. Esta fase se caracteriza por ser muy maleable. [27]
- $\alpha_2$ . La fase es estable a temperaturas menores a los 350°C para contenidos de aluminio entre 10.7% y 12.4% en peso, con una subestructura FCC. [26][28]
- $\beta$ . Dependiendo del tipo de aleación y su composición química se pueden encontrar diferentes tipos de ordenamiento atómico para esta fase como: B2 (tipo Cs-Cl), DO3 (tipo Fe<sub>3</sub>-Al) o L21 (tipo Cu<sub>2</sub>Al-Mn). La fase  $\beta$  de alta temperatura es desordenada y tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (A2, BCC). [6]

Después de un enfriamiento, la fase  $\beta$  sufre una transición de fase a una de tipo B2; un nuevo enfriamiento produce un orden del tipo DO3 e incluso transformar a una fase con microestructura martensítica 18R. Con la adición de un tercer elemento "X" al sistema se favorece a la formación de esta fase con una composición estequiométrica  $(CuX)_3Al$ , en la cual los átomos de cobre y de elemento X son intercambiables en sus posiciones en la red cristalina. Al aumentar la concentración de X, la microestructura cambia a una tipo L21 con una estequiometría similar a  $Cu_2XAl$  [29].

- $\gamma_2$ . Esta fase tiene una composición química estequiométrica  $Cu_3Al_4$ , se caracteriza por tener una estructura cúbica compleja que se puede visualizar como un cubo formado por 27 celdas unitarias de  $\beta$ . Su dominio de estabilidad se encuentra entre 16 y 20 % en peso de Aluminio. [26][27]

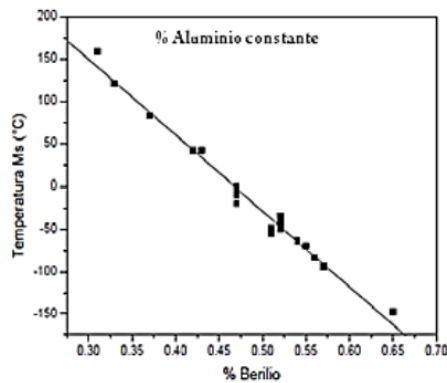
### 1.7.3 Sistema Cu-Al-Be

En 1982, el sistema de aleación Cu-Al-Be (CAB) fue desarrollado por Higushi et al., [30]. Posteriormente, en 1990, esta aleación fue estudiada y caracterizada desde el punto de vista metalúrgico (diagramas de fase) por Belkhala [4], quién obtuvo la siguiente ecuación a través de la cual se puede determinar la temperatura de transformación  $M_s$ :

$$M_s (\text{°C}) = 1245 - 71(\%Al) - 893(\%Be) \dots \text{ecuación 5.}$$

La ecuación 5, se obtuvo tras estudiar diferentes variaciones en la composición de la aleación y resulta del ajuste realizado a las variaciones mostradas en los gráficos de la figura 19. 19a) corresponde a las muestras en las que se varía el porcentaje de Be y se mantiene constante el de Al. 19b) varía el porcentaje de Al y se mantiene constante el de Be. [4]

a)



b)

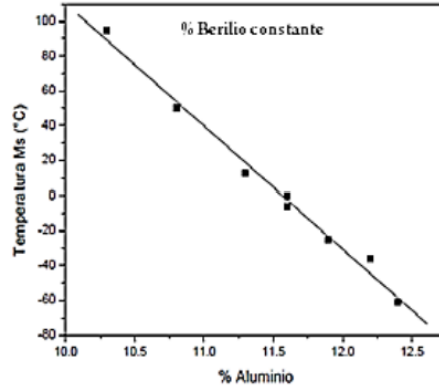


Figura 1.19 Temperatura  $M_s$  vs contenido en %wt de a) Be y b) Al [4]

Para realizar este estudio, la variación del porcentaje de aluminio fue de 10.3%wt a 12.4%wt debido a que, como se observa en la figura 1.18, este porcentaje ubica al sistema Cu-Al-Be dentro de la fase  $\beta$ , que corresponde a la fase que presenta los efectos de memoria de forma [31].

De este trabajo se propone un diagrama binario alternativo. representado en la figura 1.19, al diagrama de fases mostrado anteriormente en la figura 1.18, con la diferencia de introducir el Be manteniéndolo constante en 0.47% wt, se puede apreciar que la isoterma del punto eutectoide localizado a una temperatura de 567 °C y a una composición de 76 % wt Cu es desplazada aproximadamente -50 °C [32][33].

El sistema de aleación Cu-Al-Be exhibe una buena estabilidad térmica a temperaturas relativamente altas de entre 200 y 300 °C, y pueden presentar temperaturas de transformación incluso a -200 °C; esto significa que el sistema Cu-Al-Be puede tener temperaturas de transformación  $M_s$  bajas y por otro lado tener una buena estabilidad térmica a altas temperaturas [4].

## 1.8 Solidificación rápida.

Pol Duwez, un metalúrgico que trabajaba en el California Institute of Technology, es conocido universalmente como el padre de la solidificación rápida. Antes de que él desarrollara la teoría hubo otros que hicieron cables y cintas por enfriamiento rápido, pero única y exclusivamente con el fin de inventar una técnica de producción de dichas formas más barata que las tradicionales; sin embargo, Duwez estaba interesado en las consecuencias metalúrgicas del enfriamiento rápido desde la fase líquida. [34]

En 1960, Duwez y sus colaboradores desarrollaron una técnica novedosa para extender la solubilidad sólida y producir una fase sólida cristalina metaestable o amorfa en algunos sistemas de aleación eutéctica binaria simple, era una "técnica de pistola" en la que una pequeña gota de metal fundido impactaba en una superficie fría con alta velocidad, dando como resultado una "salpicadura" no uniforme de material solidificado [35]. Aunque, el efecto de la solidificación rápida varía ampliamente de un sistema a otro, los principales efectos son:

- a) Disminución en el tamaño de grano
- b) Aumento en la homogeneidad química
- c) Extensión de los límites de solubilidad en sólidos
- d) Creación de fases cristalinas metaestables
- e) Formación de vidrios metálicos

Desde la introducción de la solidificación rápida de las aleaciones metálicas por Duwez, se han desarrollado una gran variedad de técnicas para obtener aleaciones producidas por solidificación rápida.

### 1.8.1 Métodos de solidificación rápida.

Se han desarrollado varios métodos para fabricar aleaciones solidificadas rápidamente mediante los cuales se pueden obtener hilos, polvos y cintas metálicas. Los métodos empleados para producir cintas o hilos se denominan “melt spinning” (MS) y se explican brevemente a continuación.

- Proceso de vuelo libre “Free Flight” (FFMS)

Este proceso consiste en la fundición y subsecuente solidificación de metal líquido inyectado por chorro; este chorro generalmente es creado por eyección, el fluido sale por un orificio y es solidificado al pasar a través de gases o líquidos templadores.[36]

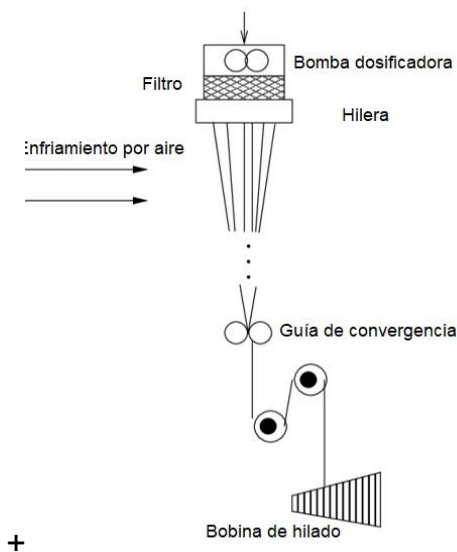


Figura 1.20 Esquema del proceso Free Flight Melt Spinning. [34]

- Proceso de enfriamiento por bloque “Chill Block” (CBMS)  
En este proceso el chorro de metal fundido es dirigido directamente hacia un disco de metal que se encuentra girando en la parte inferior, a temperatura ambiente, el cual enfría el metal líquido, la solidificación comienza cuando el chorro, convertido ya en cinta, es expulsado de la superficie de la rueda. [37]

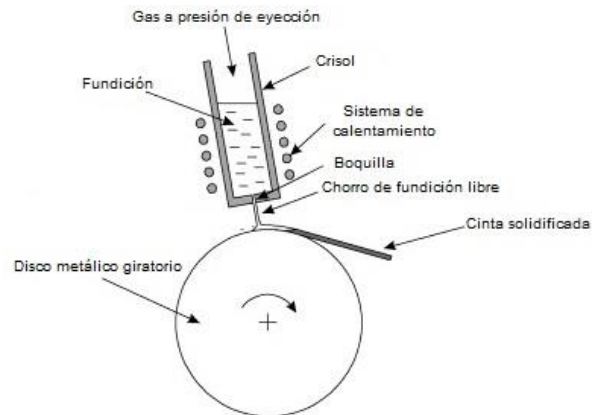


Figura 1.21 Esquema del proceso Chill Block Melt Spinning. [34]

## CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

### 2.1 Fabricación de Aleaciones Cu-Al-Be.

Se determinó la composición de las aleaciones a fabricar con base en la temperatura  $M_s$  (inicio de la transformación martensítica) de las mismas, calculada de manera teórica mediante la ecuación de Belkahlá mencionada en el capítulo I, la cual estima dicha temperatura con base en la composición en peso de los elementos de la aleación.

Las composiciones de las aleaciones fabricadas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2.0 Composición teórica de las aleaciones fabricadas % en peso.

Aleación	Nombre	%Cu	%Al	%Be
Austenita Base	AB	88.07	11.35	0.58
Martensita Base	MB	87.28	11.7	0.47

### 2.2 Fundición.

Las aleaciones base (AB y MB) se fundieron en un horno de inducción con atmósfera controlada de la marca Leybold Heraeus, que se muestra en la figura 2.1, que utiliza una fuente de radiofrecuencia de 40 kVA. El material a fundir se colocó dentro de un crisol de grafito.

Se realizaron tres purgas con argón de alta pureza para mejorar la eficiencia de la fundición evitando la oxidación de los elementos aleantes. Las aleaciones fueron coladas y solidificadas en un molde metálico.



Figura 2.1 Horno de inducción.

### 2.3 Adición de elementos refinadores.

Para fabricar las aleaciones refinadas se cortó por la mitad el lingote de aleación base, a dicha mitad se le añadieron los elementos aleantes en la proporción que se muestra en la tabla 2.1. De cada mitad seleccionada se extraen pequeñas porciones para fundir junto con los aleantes mediante horno de arco eléctrico, con el propósito de que los elementos refinadores tengan un buen rendimiento y se integren homogéneamente al sistema, finalmente los “botones” obtenidos en este proceso se funden de nuevo con el resto de la mitad del lingote original por medio de horno de inducción.

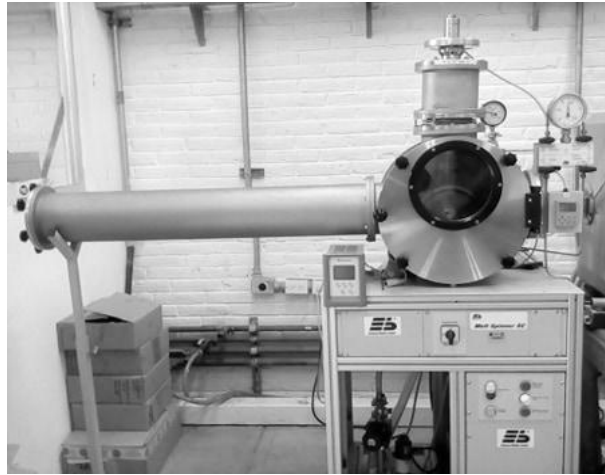
Tabla 2.1 Composición de aleaciones refinadas % en peso.

Aleación	Nombre	%Cu	%Al	%Be	%Zr	%Ni	%Nb
Austenita Zirconio	AZr	88.03	11.11	0.48	0.4	-	-
Austenita Ni-Nb	AD	87.20	11.24	0.57	-	0.6	0.4
Martensita Ni-Nb	MD	86.89	11.65	0.47	-	0.6	0.4



## 2.4 Solidificación rápida de aleaciones Cu-Al-Be.

Se fabricaron cintas de las aleaciones base y refinadas por medio del método de solidificación rápida melt spinning a dos velocidades diferentes. Para esto se cortaron muestras de 10 g aproximadamente, las cuales se fundieron en un horno Melt Spinner de la marca Edmund Bühler MSP 10 (figura 2.2).



*Figura 2.2 Horno Melt Spinner.*

Como se muestra en el esquema de la figura 2.3, para la fabricación de las cintas se deben tomar en consideración varios parámetros controlables que dependen del material a fundir y de las características deseadas en la cinta, como:

- Ángulo de inclinación del crisol con respecto a la tangente del disco de cobre: Debe ser tal que permita a la cinta salir directo al tubo del equipo, donde se enfriará rápidamente hasta solidificar.
- Diámetro del orificio inferior del crisol: Este debe ser tal que al momento que la aleación se encuentra totalmente líquida, la tensión superficial evite el vaciado, que debe tener lugar cuando se inyecte el gas.
- Distancia del crisol al disco de cobre: Influye en las dimensiones y homogeneidad de la cinta.

- Presión de inyección: Es diferente para cada material y velocidad trabajada.
- Velocidad de giro del disco de cobre: Se espera que haya un efecto en la microestructura de las aleaciones al variar este parámetro, pues mientras mayor sea la velocidad de giro, mayor será la extracción de calor de la cinta.

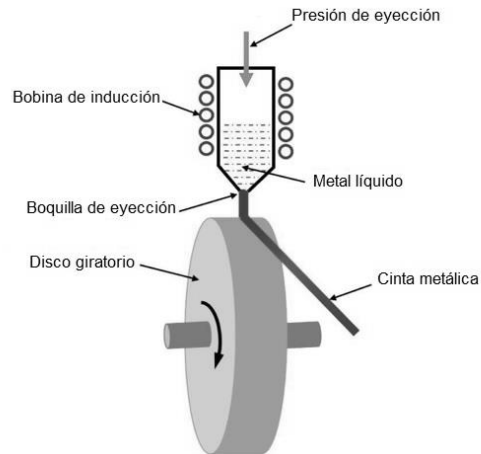


Figura 2.3 Esquema de proceso Melt Spinning.

## 2.5 Caracterización microestructural.

### 2.5.1 Microscopía óptica.

La microscopía óptica es una técnica que está basada en un juego de lentes y el uso de luz visible para aumentar la imagen de una muestra. El principio de funcionamiento de un microscopio óptico se basa en la propiedad de algunos materiales que permiten cambiar la dirección de los rayos de luz. Mediante la combinación de lentes se puede generar una imagen aumentada de cualquier objeto.

En el caso de un microscopio óptico se genera la imagen aumentada a partir de distintas lentes. Algunas de ellas montadas en el objetivo del microscopio y otras en el ocular. En primer lugar, las lentes del objetivo generan una imagen real aumentada de la muestra. Esta es a continuación ampliada mediante las lentes del ocular dando lugar a una imagen virtual de tamaño superior a la muestra original.

El otro elemento esencial para el funcionamiento del microscopio óptico es la luz. Es por este motivo que los microscopios ópticos vienen equipados con un foco de luz y un condensador para focalizar un haz de luz hacia la muestra. Una vez la luz ha atravesado la muestra, las lentes son las encargadas de desviarla de forma correcta para generar la imagen aumentada [38]. La figura 2.4, muestra de manera esquemática el funcionamiento del microscopio óptico.

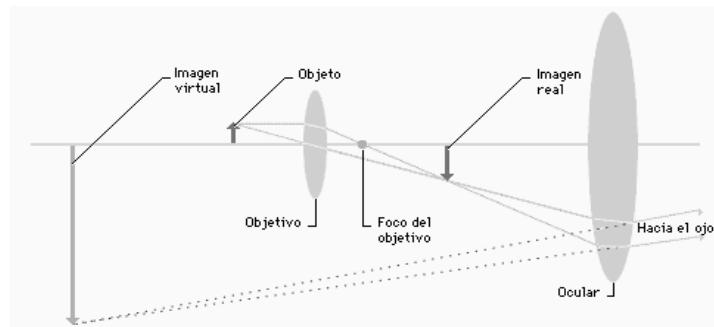


Figura 2.4 Esquema de funcionamiento del microscopio óptico.

El microscopio óptico utilizado para este trabajo fue uno de la marca Olympus, modelo Vanox AHMT3. (Figura 2.5)



Figura 2.5 Microscopio Olympus Vanox AHMT3.

### 2.5.2 Preparación metalográfica.

Se realizaron cortes transversales a los lingotes obtenidos de las aleaciones base y de las aleaciones refinadas obteniendo muestras para metalografía, también se

cortaron tramos de cintas las cuales se montaron en resina para poder ser preparadas y observadas del canto.

Las muestras se sometieron a desbaste con lijas para metal del número 100 al 1500 y posteriormente se pulieron en paño microcloth con alúmina en suspensión líquida utilizando una máquina pulidora modelo **PRESI MECAPOL P 220**. hasta quedar a “espejo”.

A continuación, se procede al ataque químico de las muestras para poner en evidencia la estructura de la aleación. El ataque se realizó por goteo sobre la superficie pulida de las piezas con un reactivo de la siguiente composición:

95 ml de etanol + 2 g de cloruro férrico + 2 ml de ácido clorhídrico.

Una vez pulidas y atacadas las muestras, se realizó la observación en el microscopio óptico y se tomaron imágenes a diferentes aumentos.

## **2.6 Caracterización térmica.**

### **2.6.1 Tratamiento térmico.**

Se realizó un tratamiento térmico de “Betatizado” a muestras de todas las aleaciones y cintas fabricadas. Este tratamiento tiene el fin de homogeneizar la fase austenítica en el material para tener una temperatura de transformación estable y estructura ordenada. Este tratamiento consiste en austenizar el material y templar en agua hirviendo como se muestra en la figura 2.6.

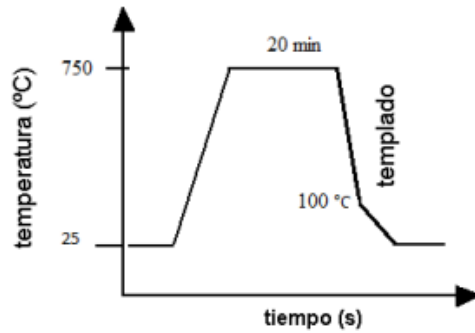


Figura 2.6 Ciclo térmico de Betizado.

Según el diagrama de fases del sistema Cu-Al-Be, la fase austenítica es estable a 750°C, temperatura a la cual permanecen las muestras durante 20 minutos, al finalizar este tiempo se templan en agua a 100°C durante 15 minutos; finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente.

### 2.6.2 Obtención experimental de las temperaturas de transformación por medio de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido, DSC por sus siglas en inglés, es una técnica dinámica experimental que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. La figura 2.7, muestra un esquema gráfico de la técnica y un termograma típico de calorimetría.

En la técnica experimental se dispone de dos cápsulas, una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está generalmente vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores individuales se corregirán de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. [39] [40]

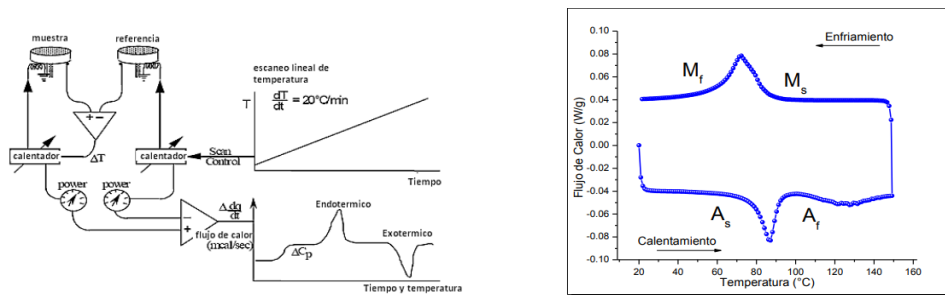


Figura 2.7 a) Esquema de funcionamiento de equipo DSC b) Temperaturas de transformación obtenidas por DSC.

Se sometió a un análisis de DSC a todas las muestras betatizadas previamente para determinar las temperaturas críticas de transformación de las mismas. Para realizar el análisis se cortaron muestras de cada aleación de aproximadamente 10 mg, en el caso de las cintas se cortaron varias porciones pequeñas rectangulares (aprox. 5x5 cm) y se apilaron dentro del crisol que se utiliza para el equipo de análisis, como el que se muestra en la siguiente figura.



Figura 2.8 Crisol utilizado para realizar análisis térmicos (DSC).

La velocidad de calentamiento utilizada para los análisis realizados fue de  $10^\circ\text{C}$  por minuto, el gas utilizado durante la prueba es nitrógeno y por cada muestra se realizaron 3 ciclos.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

### 3.1 Caracterización microestructural de aleaciones.

Se tomaron fotografías de las metalografías realizadas a las aleaciones obtenidas por solidificación en molde metálico, antes del proceso de melt spinning; las siguientes se muestran en la figura 3.1.

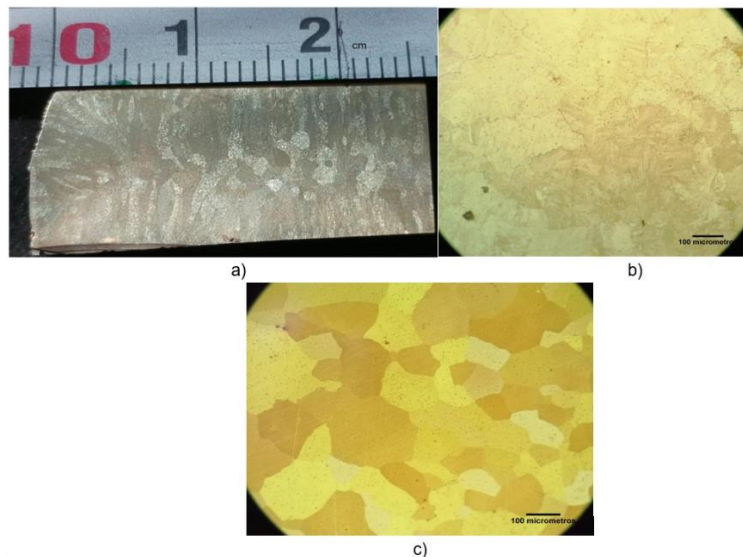


Figura 3.1 a) Austenita base 0x. b) Austenita Ni-Nb 10x. c) Austenita Zr 10x.

Se observa que el tamaño de grano disminuye considerablemente con la adición de elementos refinadores. La muestra base tiene un tamaño promedio de grano de 346.87 micrómetros, para la muestra con Zr el tamaño de grano promedio queda en 85.97 micrómetros; en el caso de la muestra con Ni-Nb el tamaño de grano decrece hasta los 162.96 micrómetros y se aprecia que la microestructura observada no es austenítica, pues se tiene la presencia de martensita en toda el área. Este cambio se debe a la modificación de la composición química al añadir el níquel y el niobio, lo que provoca que salga de la zona austenítica, según estudios propuestos por Belkhala [31].

Se calculó el porcentaje de reducción de tamaño de grano en las aleaciones refinadas, en el caso de la muestra con Ni-Nb (AR) el grano decreció un 53.31% y

para la muestra con Zr (AZr) un 75.21% con respecto a la muestra de Austenita Base.

A continuación, en la figura 3.2 se muestran las metalografías de las muestras de martensita base y martensita refinada (Ni-Nb), donde se aprecia que de igual manera se redujo el tamaño de grano al añadir los refinadores, en este caso el tamaño de grano se reduce un 55.72%; pasa de 140.70 a 62.45 micrómetros y la muestra se encuentra en la misma fase (martensítica) aún después de la adición de Ni-Nb.

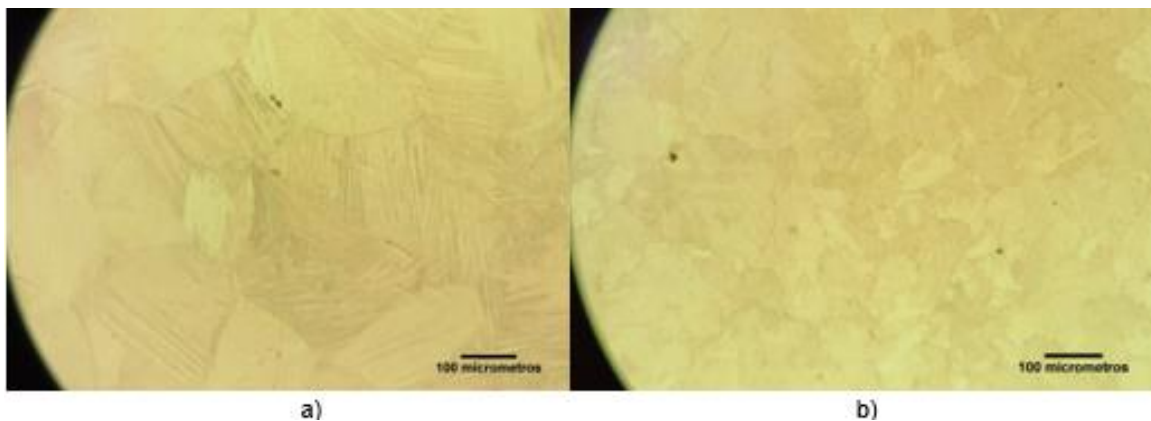


Figura 3.2 a) Martensita base 100x. b) Martensita refinada (Ni-Nb) 100x.

### 3.2 Definición de los parámetros de fabricación de cintas metálicas.

Para determinar las condiciones ideales para obtener cintas continuas y homogéneas se realizaron pruebas variando los parámetros mencionados en el capítulo 2.4, basados en los que se encuentran reportados en la literatura, hasta obtener una configuración adecuada de estos. Los parámetros se definieron de la siguiente manera:

- Velocidad del disco de cobre:

Después de realizar pruebas a diferentes velocidades, se seleccionaron las velocidades de 15 m/s y 25 m/s. Se intentaron fabricar cintas a una mayor velocidad para hacer un mejor análisis acerca de la influencia de esta variable



sobre la temperatura Ms, pero no se lograron obtener ya que a mayores velocidades el resultado era polvo metálico (figura 3.3).



Figura 3.3 Polvo metálico y trozos de cinta irregular que resultaron a velocidad de giro de 45 m/s.

- Diámetro del crisol:

Se realizaron pruebas variando el diámetro de salida del crisol partiendo de 0.5 mm hasta 1 mm; el diámetro utilizado fue de 0.8 mm puesto que a diámetros menores el metal fundido no lograba salir al inyectar el gas y la aleación solidifica dentro del crisol; y utilizando diámetros mayores la aleación líquida fluye antes de inyectar el helio, por lo cual no se genera una cinta sino una plasta de metal solidificado como se muestra en la figura 3.4.

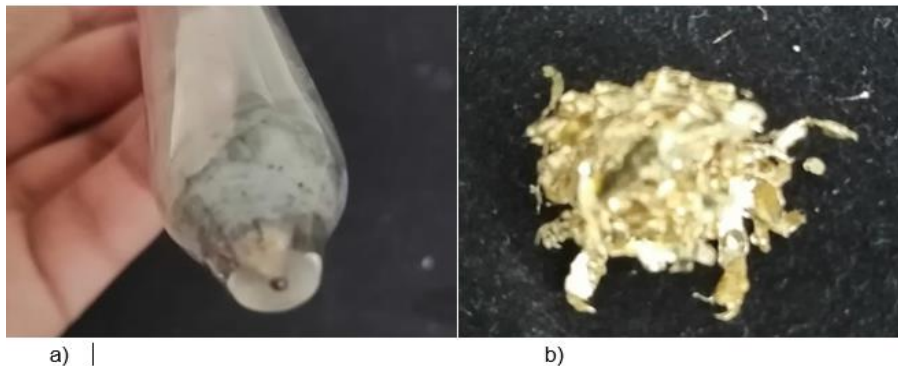
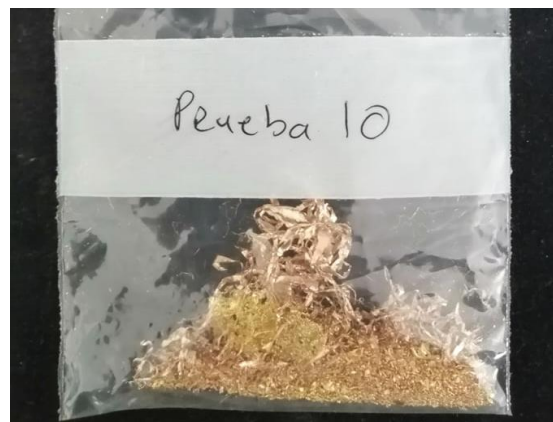


Figura 3.4 a) Crisol tapado del fondo debido a que el metal líquido no pudo salir. b) Resultado de fluir el metal sin inyectar el gas.

- Presión de inyección:

Se determinó que la presión de inyección de helio ideal es de 0.25 a 0.3 bar debido a la viscosidad de la aleación trabajada. Diferentes experimentos fueron realizados debido a que se observó que dependiendo de la velocidad aplicada y la composición de la aleación el parámetro de presión de inyección era diferente para cada caso. Por lo general una presión mayor a la necesaria, daba como resultado la dispersión de la aleación líquida en forma de gotas no permitiendo la formación de la cinta. (Figura 3.5)



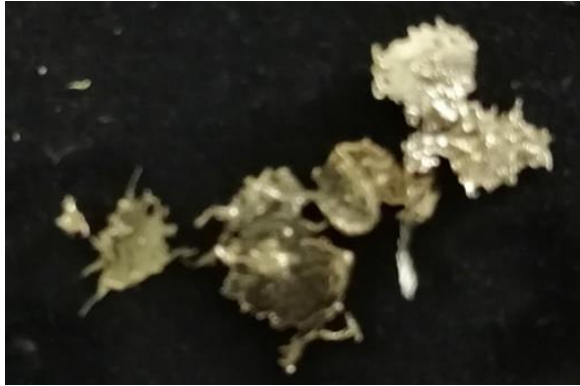
*Figura 3.5 Polvo de aleación generado a partir de una presión de inyección muy grande.*

- Distancia del crisol al disco giratorio:

La distancia óptima que se determinó fue de 3 mm para una velocidad de giro de 15m/s y de 6 mm para la velocidad de 25m/s, distancias menores a estas dan como resultado obtención de polvo y distancias mayores, una forma de cinta no homogénea.

- Ángulo de inclinación:

El ángulo utilizado es de 5° con respecto a la tangente del disco giratorio, con este ángulo se le permite a la cinta salir por el conducto del horno sin estrellarse con las paredes como se muestra en la figura 3.6.



*Figura 3.6 Gotas en forma de salpicadura que se producen al estrellarse el metal líquido en la pared del tubo del horno melt spinning.*

Para mejorar los resultados se instaló una tolva a la salida del tubo para que las cintas pudieran salir del tubo solidificadas y no estrellarse en la pared del mismo antes de solidificar por completo; razón por la cual las cintas no se pudieron fabricar en atmósfera de helio, pues el sistema debía permanecer abierto durante todo el proceso cómo se muestra en la figura 3.7.



*Figura 3.7 Toldo instalado a la salida del tubo del equipo melt spinning.*

Teniendo los parámetros definidos y controlados, en total se fabricaron 10 cintas metálicas para realizar el análisis, la figura 3.8, muestra algunas de las cintas fabricadas con diferentes anchos y espesores.

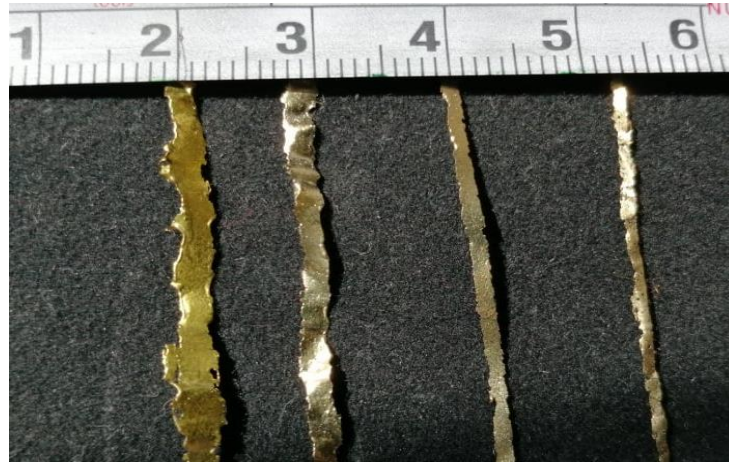


Figura 3.8 Cintas fabricadas de distintas composiciones y velocidades (escala en centímetros).

### 3.3 Caracterización microestructural de las cintas metálicas.

Se cortaron tramos de las cintas fabricadas para su preparación metalográfica, las muestras se montaron en resina epóxica o resina cristal; se lijaron, pulieron y atacaron con una solución de cloruro férrico para observar el espesor de la cinta (canto) y poder observar las diferentes zonas de enfriamiento.

En la figura 3.9 se observa la microestructura de la cinta de la aleación AB a una velocidad de 15 m/s determinando un promedio del tamaño de grano de 18.17 micrómetros, comparado con el material inicial se tiene una reducción de 94.76%, de igual manera se observa un cambio en la fase, al existir granos austeníticos y martensíticos en la misma estructura. Al parecer, la solidificación rápida favorece el crecimiento direccionado de algunas variantes de martensita dentro de cada grano.

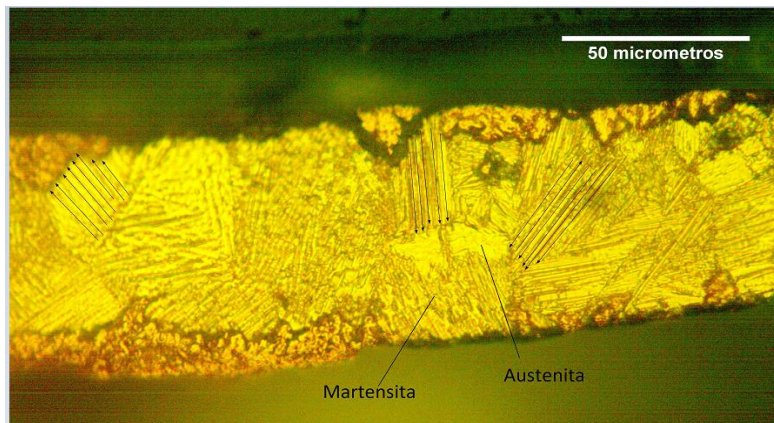
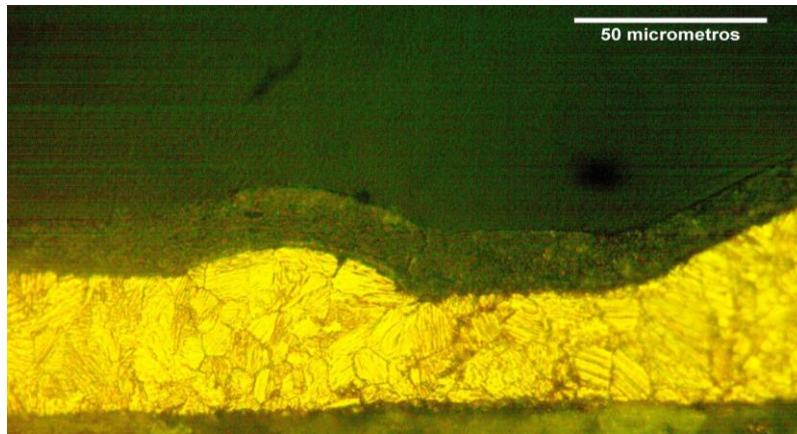
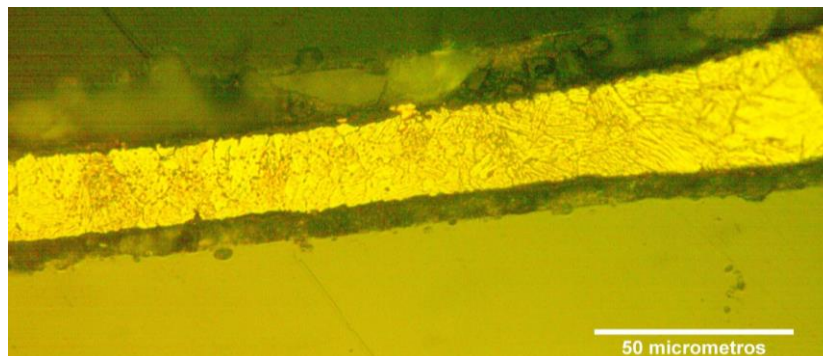


Figura 3.9 Cinta de AB fabricada a 15 m/s a 50x.



*Figura 3.10 Cinta de AB fabricada a 25 m/s a 50x.*

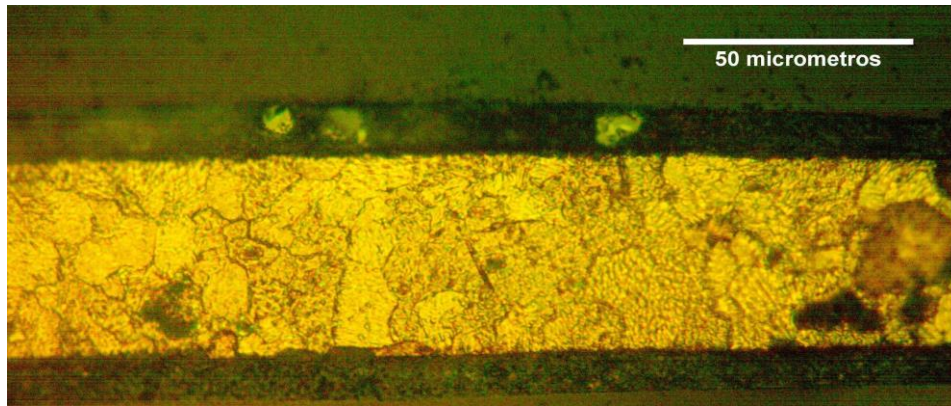
La figura 3.10 muestra la micrografía de la aleación AB a una velocidad de 25 m/s se observó que el tamaño de grano promedio es aún menor que en la figura anterior siendo de 7.73 micrómetros con un porcentaje de reducción de 97.77%, esto se debe a que la extracción de calor fue mayor al incrementar la velocidad de giro del disco de cobre.



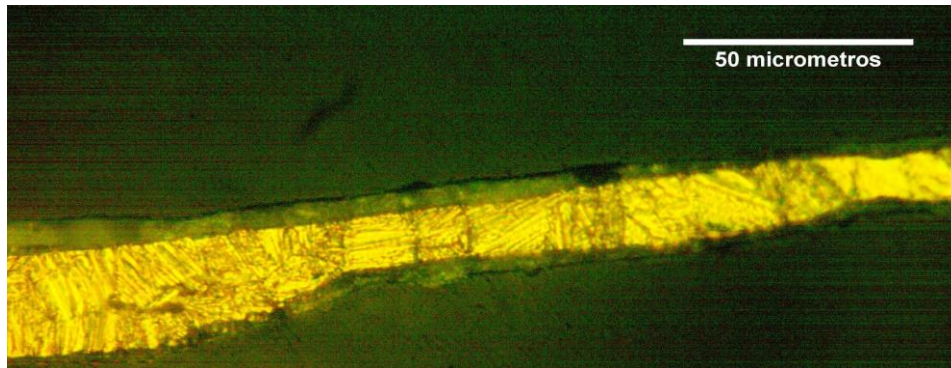
*Figura 3.11 Cinta de AR fabricada a 15 m/s a 50x.*

Se aprecia en la figura 3.11, una cinta de menor espesor, aproximadamente 20 micrómetros, comparada con las anteriores, cuyos espesores están entre los 40-50 micrómetros, esta cinta presenta un borde más regular. El tamaño de grano es irregular a lo largo de la superficie observada, pero en general se puede decir que también disminuyó considerablemente, siendo el tamaño promedio de 5.29 micrómetros; comparando con la muestra AR original se tiene un porcentaje de reducción de tamaño de grano del 96.73%.

En el caso de las muestras con Zr (figuras 3.12 y 3.13) se sigue la tendencia a disminuir el espesor de la cinta al aumentar la velocidad de giro y por ende el tamaño de grano promedio también tiende a ser menor, resultando de 8.48 micrómetros a una velocidad de 15 m/s y de 7.03 micrómetros a 25 m/s; con un porcentaje de reducción de 90.13% y 92.82% respectivamente, con base en el tamaño promedio de grano de la muestra AZr.



*Figura 3.12 Cinta de AZr Fabricada a 15 m/s 50x.*



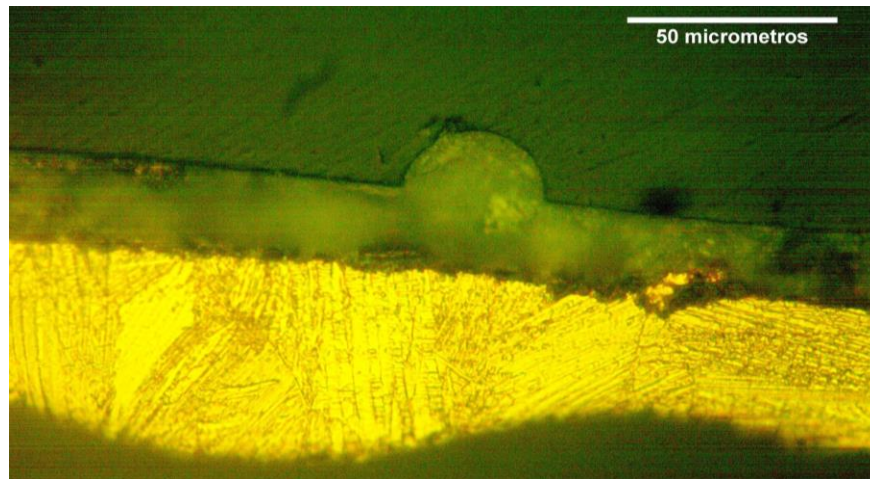
*Figura 3.13 Cinta de AZr Fabricada a 25 m/s a 50x.*

Como se observa en las cintas con Zr existe la presencia de discontinuidades o poros a lo largo de éstas, estos defectos se pueden atribuir a que las cintas no fueron fabricadas en atmósfera de gas inerte.

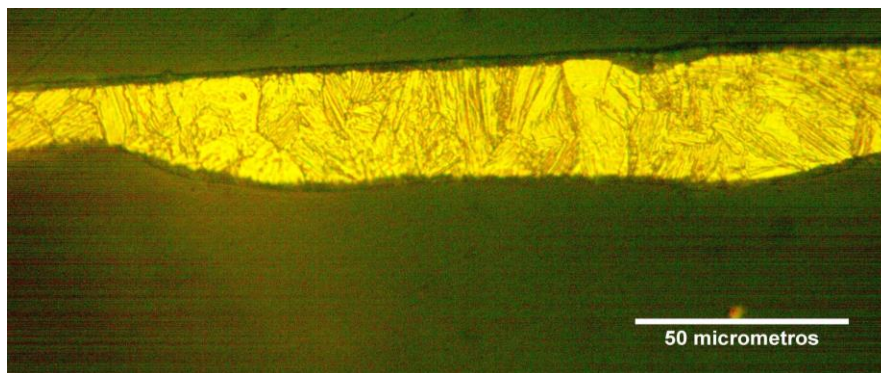
Se puede apreciar que en todos los casos en donde se tenía un material austenítico al inicio, después de realizar el proceso de melt spinning, el material presenta ambas fases en algunos casos o transforma por completo a martensita, esto se puede

atribuir a la disminución del tamaño de grano o a la presencia de esfuerzos internos remanentes posteriores a la solidificación.

Las figuras 3.14 y 3.15, muestran las micrografías obtenidas de las cintas de los materiales base martensita MB y MD a diferentes velocidades de giro de disco.



*Figura 3.14 Cinta de MB fabricada a 15 m/s a 50x.*



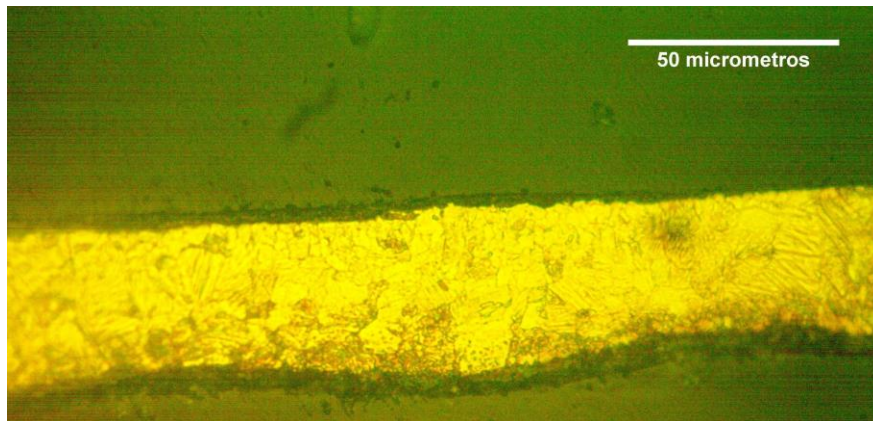
*Figura 3.15 Cinta de MB fabricada a 25 m/s a 50x.*

En las figuras anteriores dónde se muestran las cintas obtenidas de MB, se observa un espesor irregular a lo largo de ambas cintas, siendo éste de aproximadamente 10 micrómetros en la parte más angosta hasta los 50 micrómetros en la sección más gruesa; de igual manera se ve una disminución notable en el tamaño de grano.

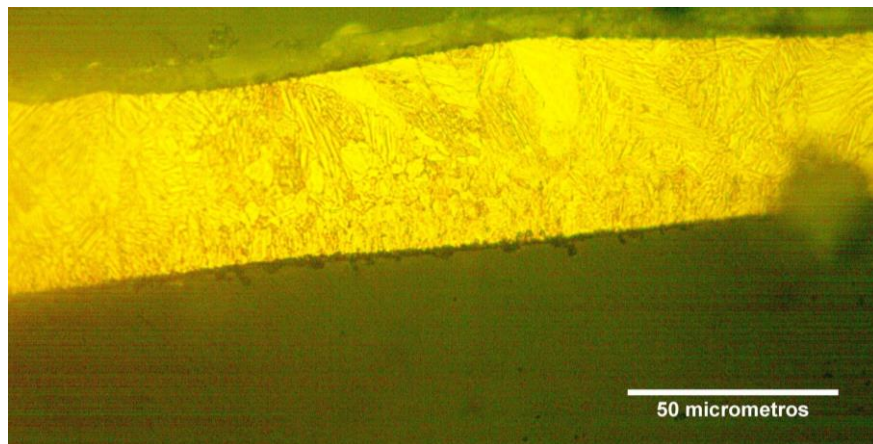
En el caso de la muestra de MB a 15 m/s, se tiene un tamaño de grano promedio de 18.31 micrómetros y un 86.99% de reducción de tamaño con respecto a la

muestra MB original; mientras que para la cinta de este material fabricada a velocidad de 25 m/s el porcentaje de reducción es de 95.41%, teniendo un tamaño de grano promedio de 6.45 micrómetros.

Las figuras 3.16 y 3.17, corresponden a las cintas fabricadas de MR, se observa que el tamaño de grano no se modifica de una velocidad a otra, siendo los tamaños de grano promedio de 3.89 micrómetros para la de 15 m/s y 2.98 micrómetros para la de 25 m/s; con un porcentaje de reducción de 93.77% y 95.22% respectivamente con base en el tamaño de grano promedio de la muestra MR.



*Figura 3.16 Cinta de MR fabricada a 15 m/s a 50x.*



*Figura 3.17 Cinta de MR fabricada a 25 m/s a 50x.*

En la figura 3.17 se aprecia claramente la variación en el tamaño de grano dentro de la misma muestra con respecto a la dirección de enfriamiento, siendo mayor en la zona de la cinta en contacto con la superficie del disco, obteniendo un grano



mucho más pequeño y a medida que se aleja de esa zona el tamaño de grano va en aumento. Así mismo se observa la diferencia en el borde de las cintas, el lado con un borde más irregular es el que no tuvo contacto con el disco de cobre y solidificó al final.

En la tabla 3.0 se registra el tamaño de grano aproximado para cada muestra obtenido por medio del análisis de las metalografías realizadas, se puede afirmar que a mayor velocidad de giro el tamaño de grano es menor y se sigue apreciando la diferencia de tamaños entre los sistemas base y los sistemas con refinadores, teniendo un tamaño de grano más grande los sistemas base aun aplicando el proceso de melt spinning.

Tabla 3.0 Tamaño de grano obtenido por microscopía óptica.

Muestra	Tamaño 0 m/s ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño 15 m/s ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño 25 m/s ( $\mu\text{m}$ )
AB	346.87	18.166	7.731
AR	161.9601	5.294	---
AZr	85.9728	8.4817	7.0318
MB	140.704	18.3061	6.4523
MR	62.4528	3.8914	2.9836

### 3.4 Caracterización térmica.

#### 3.4.1 Temperaturas de transformación.

Para determinar las temperaturas de transformación se realizó un estudio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) iniciando el ciclo de calentamiento a temperatura ambiente, calentando hasta los 200°C y finalmente enfriando hasta -

50°C. Se obtuvieron los termogramas típicos para materiales reversibles, como pueden verse en la figura 3.18.

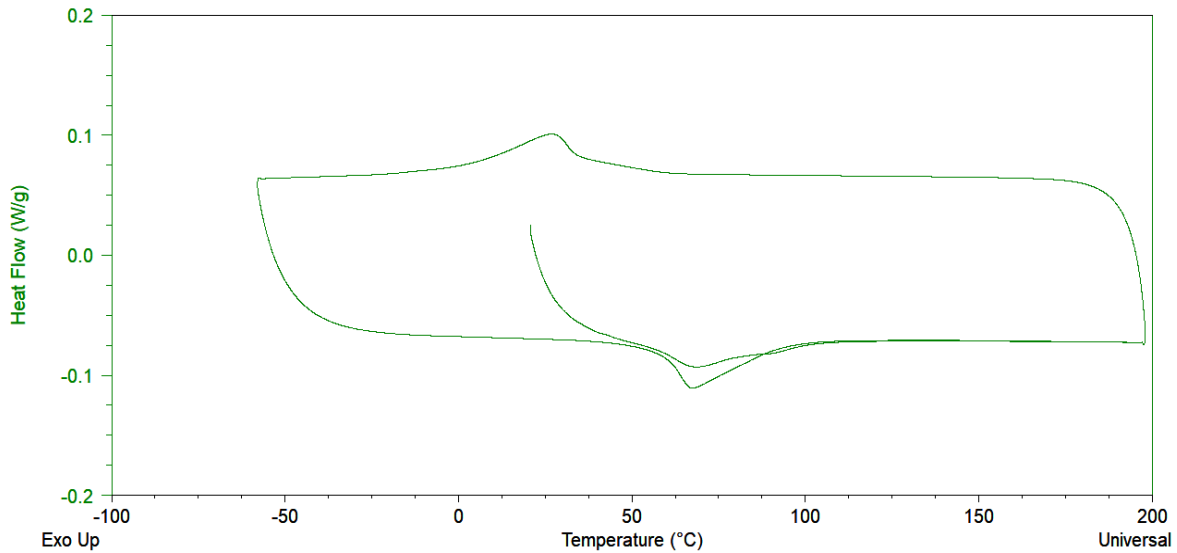


Figura 3.18 Diagrama DSC de la muestra AB; flujo de calor vs. temperatura.

Posteriormente, utilizando el software TA Universal Analysis se empleó un método de integración del área bajo la curva con una convención al 10% para determinar la temperatura de transformación  $M_s$ , que servirá de referencia en este análisis. A continuación, se muestra un ejemplo.

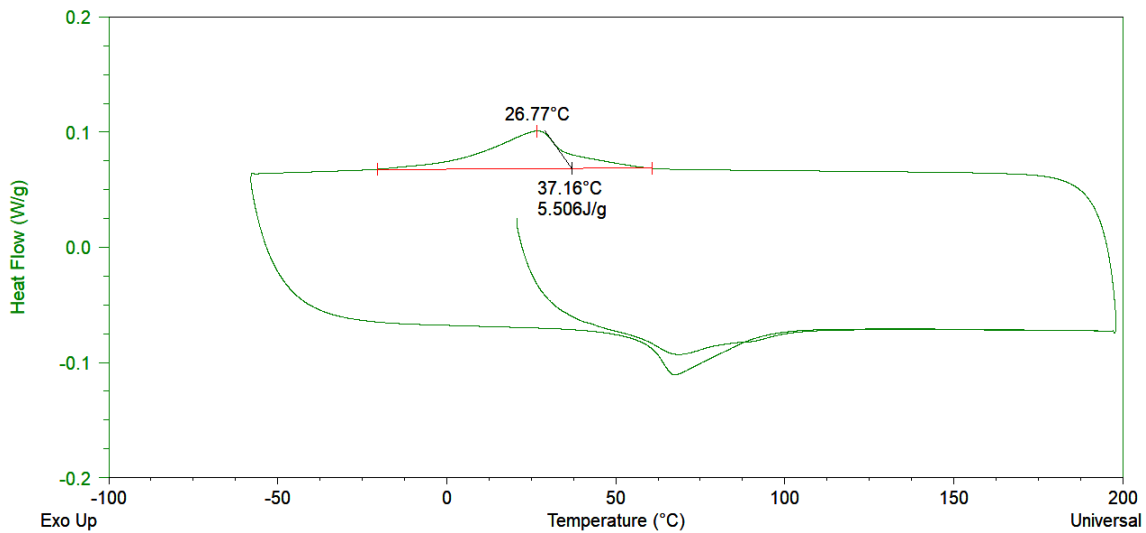


Figura 3.19 Diagrama DSC de la muestra AB.

Este análisis se aplicó a cada una de las muestras para obtener la temperatura Ms. A continuación, se muestran los valores obtenidos experimentalmente de Ms.

Tabla 3.1 Temperatura Ms determinada por medio de DSC.

Muestra	Ms 0 m/s (°C)	Ms 15 m/s (°C)	Ms 25 m/s (°C)
AB	37.16	59.15	61.86
AR	75.14	55.03	---
AZr	-35.02	62.82	---
MB	79.82	84.85	84
MR	72.62	74.48	104.88

Como se puede observar en la tabla 3.1 existe una tendencia a incrementar la temperatura Ms al aumentar la velocidad de giro del disco.

### 3.5 Relación entre el tamaño de grano, temperatura Ms y la velocidad de enfriamiento (solidificación rápida).

Una vez obtenido el tamaño de grano de las aleaciones originales y de las cintas fabricadas, y calculadas las temperaturas Ms, se realizaron gráficos (Figura 3.20 - 3.23) para observar cómo varían estos parámetros con respecto a la velocidad de giro de disco de cobre, la cual tiene un efecto directo en la velocidad de enfriamiento de las cintas.

#### 3.5.1 Aleaciones base martensita.

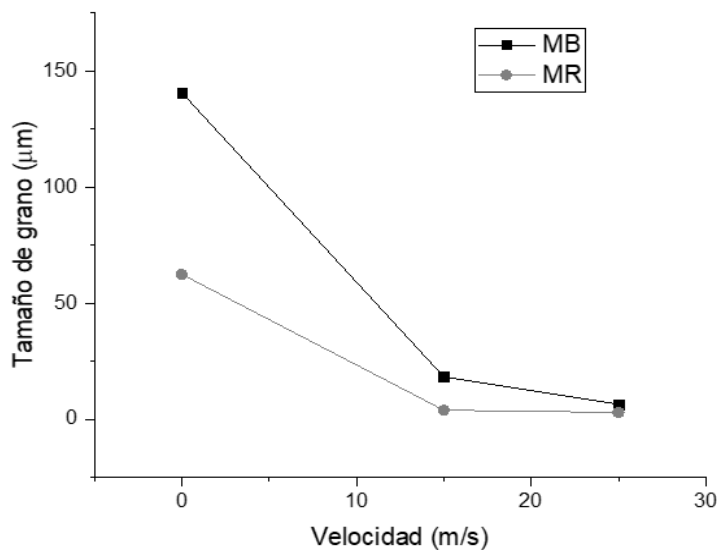


Figura 3.20 Tamaño de grano vs. velocidad de giro en aleaciones base martensita. (MB y MR).

En la figura 3.20 se observa que el tamaño de grano disminuye en gran porcentaje al realizar el proceso de solidificación rápida en ambos casos, como se especifica en la sección 3.3, esto se debe a que un subenfriamiento grande, (como se da en el caso de la solidificación rápida alrededor de  $10^6$  K), el cual limita los procesos de la solidificación donde existe difusión, por lo tanto, la mayoría de granos que nuclean no tienen oportunidad de crecer. Se observa que existe un menor tamaño de grano en la aleación MR puesto que ésta contiene el refinador de Ni-Nb, por lo cual podemos deducir que el efecto refinador de estos elementos, genera un mayor número de puntos de nucleación durante la solidificación rápida, y logra así un

mayor refinamiento de grano. De estos resultados también podemos suponer que los refinadores de grano utilizados interactúan químicamente de manera distinta con la aleación, modificando la composición química.

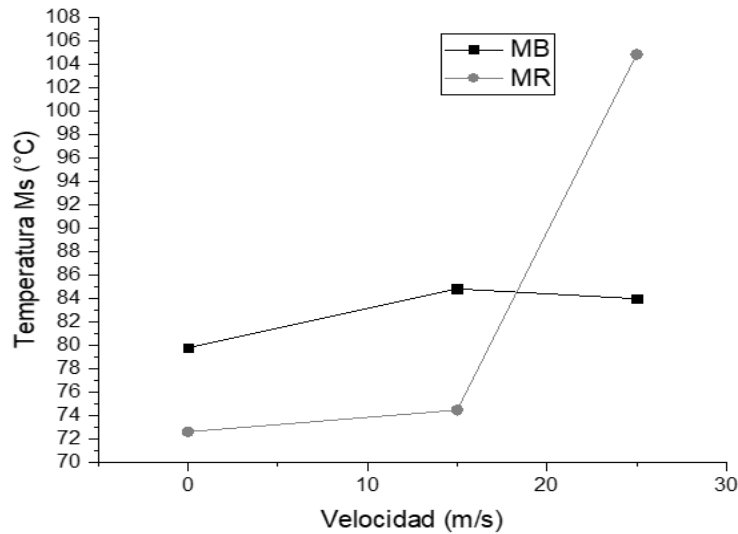


Figura 3.21 Temperatura Ms vs. velocidad de giro en aleaciones base martensita.

En el caso de las aleaciones base martensita, la temperatura Ms disminuye un 9.02% al añadir el refinador de Ni-Nb; sin embargo, al realizar el proceso de melt spinning, se observó que dicha temperatura aumenta. Para las cintas de MB el incremento en la temperatura Ms es de 6.30% y de 5.27% a velocidad de giro de 15 m/s y 25 m/s respectivamente. Para las cintas de MR el primer incremento (velocidad de 15 m/s) es de 2.56% y al aumentar la velocidad de giro de disco a 25 m/s, la temperatura Ms incrementa un 44.42% con respecto a la temperatura inicial.

Al contrario del tamaño de grano, las temperaturas de transformación Ms tienden a aumentar al realizar el proceso de melt spinning. Estas variaciones en la temperatura Ms se pueden atribuir al refinamiento de grano, aunque se ha reportado en la literatura que dicha temperatura tiende a disminuir con el tamaño de grano, también se ha reportado que este tipo de aleaciones son muy sensibles a los cambios de composición química, por lo cual esto es un factor importante que considerar al momento de analizar el aumento de la temperatura Ms. (figura 3.21)

### 3.5.2 Aleaciones base austenita.

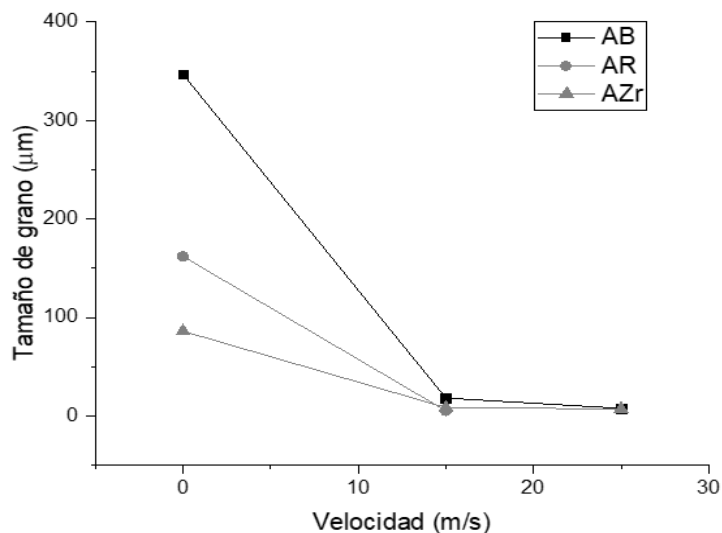


Figura 3.22 Tamaño de grano vs. velocidad de giro en aleaciones base Austenita (AB, AZr, AR).

La figura 3.22 muestra la reducción del tamaño de grano en función de la velocidad de giro del disco de cobre, el comportamiento para la aleación base y con refinadores es decreciente y no se observa un gran cambio en el tamaño de grano en función de la velocidad de giro, pareciendo que el refinador no tiene efecto sobre el refinamiento de grano durante la solidificación rápida.

La cinta AR 15 m/s es la que registra el menor tamaño de grano de las aleaciones base austenita (5.29 µm); debido a lo anterior se podría decir que el efecto refinador del Ni-Nb es mayor al del Zr aun realizando el proceso de melt spinning, esto se puede atribuir a la manera en la que interactúan ambos refinadores de grano con la aleación base, mientras que el Zr genera precipitados distribuidos homogéneamente sobre la matriz [42]; los precipitados que se forman con el Ni-Nb tienden a ser segregados a las fronteras de grano de la matriz lo cual favorece en mayor medida al refinamiento de grano de la aleación [44].

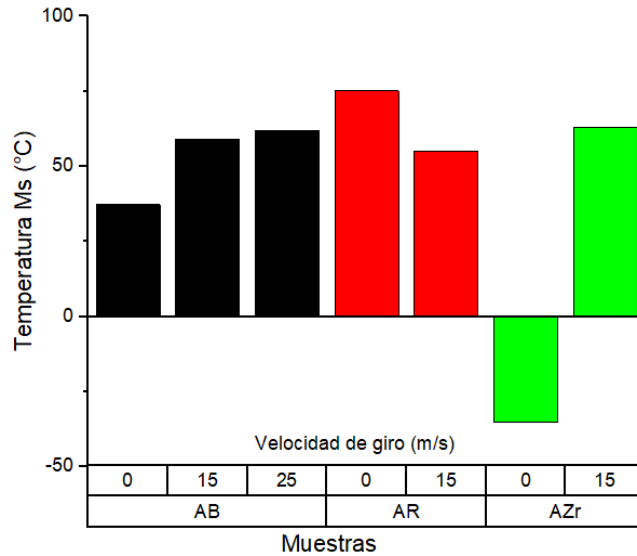


Figura 3.23 Temperatura Ms vs. velocidad de giro en aleaciones base austenita.

La temperatura Ms aumentó un 102% al utilizar el refinador de Ni-Nb (AR) comparado con la aleación base (AB) y disminuyó un 194.99 % al utilizar Zr (AZr), no obstante, al realizar el proceso de melt spinning, las temperaturas Ms de las tres cintas de estas aleaciones a una velocidad de giro de 15 m/s son similares como se observa en la figura 3.23.

Ms AB15m/s= 59.15 °C

Ms AR15m/s= 55.03 °C

Ms AZr15m/s= 62.82 °C

En el caso de las aleaciones AB y AZr, la temperatura Ms aumentó 59.18% y 279.38% respectivamente, mientras que para la aleación AR la temperatura decreció en un 26.76% al realizar la solidificación rápida.

Como se mencionó anteriormente, la literatura [4] indica que la temperatura Ms tiende a disminuir con la disminución del tamaño de grano debido a que las interacciones entre fronteras de grano y plaquetas de martensita son mayores, lo

cual favorece a la transformación martensítica. Sin embargo, los resultados obtenidos en esta investigación nos muestran lo contrario, esto puede deberse a que estas aleaciones son muy sensibles a pequeños cambios de composición química y el refinador de grano pudo haberlo provocado durante la fusión de la aleación durante el proceso de melt spinning.

Es importante señalar que la experimentación que no fue posible realizar, se debió a problemas técnicos con la fuente de radiofrecuencia del equipo de melt spinning.

También sería necesario realizar un análisis de composición química y/o formación de alguna fase o precipitado formado por el refinador en las cintas metálicas y comprobar si los cambios en las temperaturas de transformación se deben a lo anterior.



## Capítulo 4. Conclusiones

- I. Se fabricó adecuadamente la aleación con memoria de forma Cu-Al-Be en fases austenita y martensita mediante fundición. Así mismo, se adicionaron a éstas, los refinadores de grano Ni-Nb y Zr. Se cuantificó el tamaño de grano promedio obtenido en el proceso de fundición, mostrando que la adición con Zr como refinador, obtuvo la mayor refinación de grano con una reducción de 75.21%.
  
- II. Los parámetros experimentales para la fabricación de cintas metálicas de aleación Cu-Al-Be fueron obtenidos a partir de la realización de varias pruebas experimentales y quedaron definidos de la siguiente manera:
  - Velocidad del disco de cobre: Se concluyó que la velocidad más adecuada fue de 15 m/s.
  - Diámetro del crisol: El diámetro óptimo fue de 0.8 mm.
  - Presión de inyección: La presión óptima de inyección del gas fue de 0.25 a 0.3 bar para estas aleaciones.
  - Ángulo de inclinación: El ángulo determinado fue de 5° con respecto a la tangente del disco giratorio.
  - Distancia de separación entre crisol al disco giratorio: La distancia óptima fue de 3 mm para una velocidad de giro de 15m/s. Así mismo se determinó que para velocidades mayores la distancia adecuada fue de 6 mm.
  
- III. La aplicación del proceso de solidificación rápida en este tipo de aleaciones favoreció la reducción del tamaño de grano en las cintas fabricadas con el refinador Ni-Nb (96% reducción) comparadas con las fabricadas con Zr (90% reducción).
  
- IV. Las cintas que se fabricaron presentaron transformación martensítica al aplicarse el análisis de DSC, y por ende, propiedades de memoria de forma; a excepción de las muestras obtenidas a las más altas velocidades y ambos

refinadores de grano (AR25 y AZr25) las cuáles no mostraron dicha transformación.

- V. Se pudo observar una ligera relación entre el tamaño de grano promedio y las temperaturas de transformación en las aleaciones estudiadas. Determinando que la temperatura  $M_s$  aumenta al disminuir el tamaño de grano, no obstante, se sabe que hay una fuerte relación entre la composición química y la temperatura  $M_s$ , por lo cual, para trabajos futuros se deben tomar en cuenta los cambios en composición química y/o la formación de precipitados o segundas fases, al añadir los refinadores de grano y someter el material al proceso de solidificación rápida.

## Referencias bibliográficas

- [1] Duerig, T.W.; Melton, K.N.; Stöckel, D. & Wayman, C.M. (1990). *Engineering aspects of shape memory alloys*. Londres: Butterworth– Heinemann.
- [2] López, E. (2002). Una Introducción a las Aleaciones con Memoria de Forma. Parte I. *Ingenierías*, 5(16).
- [3] Wu, M.H. (1990). Cu-based shape memory alloys en Duerig, T.W.; Melton, K.N.; Stöckel, D. y Wayman, C.M (Ed.), *Engineering aspects of shape memory alloys* (pp. 69-89). Butterworth– Heinemann.
- [4] Belkahla, S., & Guenin, G. (1991). MARTENSITIC TRANSFORMATION AND METALLURGICAL STUDY OF LOW TEMPERATURE cu-Al-be TERNARY ALLOY. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 01(C4), ppC4-145-C4-150. <https://doi.org/10.1051/jp4:1991422>
- [5] Adnyana, D. N. (1986, mayo). Effect of grain size on transformation temperatures in a grain-refined, copper-based, shape-memory alloy. *Metallography*, 19(2), 187-196. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(86\)90034-0](https://doi.org/10.1016/0026-0800(86)90034-0)
- [6] Guénin, G. (1979). *Contribution à l'étude de la nucléation des transformations martensitiques thermoélastiques, cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al*. (Tesis doctoral). Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [7] Otsuka, K. (1990). An Introduction to the R phase transition en Duerig, T.W.; Melton, K.N.; Stöckel, D. y Wayman, C.M (Ed.), *Engineering aspects of shape memory alloys* (pp. 36-46). Butterworth– Heinemann.
- [8] Wayman, C. M. (1992). Shape memory and related phenomena. *Progress in Materials Science*, 36, 203-224.

[9] Kumar, P. K. & Lagoudas, D. C. (2008). Introduction to Shape Memory Alloys. En *Shape Memory Alloys* (pp. 1-51). Springer.

[10] Olson, M., and Cohen, G. (1979). The classification of displacive phase transformations. *International conference on martensitic transformation*. Cambridge-Massachusetts.

[11] Saburi, T., Nakata, Y. & Shimizu, K. (1990). Shape Memory Characteristics and Lattice Deformation in Ti–Ni–Cu Alloys. *Materials Transactions, JIM*, 31(12), 1050-1056. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.1050>

[12] Planes, A., & Mañosa, L. (2001). Vibrational properties of shape-memory alloys. En *Solid State Physics* (pp. 159–267). Elsevier.

[13] Harrison, J.H. (1990) Measurable changes concomitant with shape memory transformations en en Duerig, T.W.; Melton, K.N.; Stöckel, D. y Wayman, C.M (Ed.), *Engineering aspects of shape memory alloys* (p.105-106). Butterworth-Heinemann. London.

[14] Otsuka, K. & Wayman, C. M. (1999). Shape Memory Materials. Cambridge University Press.

[15] Van Humbeeck, J. (2001). 5.3 The Martensitic Transformation. *In Materials Science Forum (Vols. 366–368, pp. 382–415)*. Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.366-368.382>

[16] Olson, G. & Cohen, M. (1975, noviembre). Thermoelastic behavior in martensitic transformations. *Scripta Metallurgica*, 9(11), 1247-1254. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(75\)90418-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(75)90418-4)

- [17] Ortín, J. & Planes, A. (1988). Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica*, 36(8), 1873-1889. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90291-x](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90291-x)
- [18] Lopez-Cuellar, E. (2002). *Fatigue par cyclage thermique sous contrainte de fils à mémoire de forme Ti-Ni-Cu après différents traitements thermomécaniques*. Lyon: INSA
- [19] Cortés, J. (1998). Contribución al estudio de la pseudo-elasticidad en aleaciones con memoria de forma (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México.  
Recuperado de <https://repositorio.unam.mx/contenidos/364624>
- [20] López, E. (2002). Una Introducción a las Aleaciones con Memoria de Forma. Parte II. *Ingenierías*, 5(17), 14-19.
- [21] Ortín, J. Planes, A. (1991, noviembre). THERMODYNAMICS AND HYSTERESIS BEHAVIOUR OF THERMOELASTIC MARTENSITIC TRANSFORMATIONS. *Le Journal de Physique IV*, 01(C4), C4-13.  
<https://doi.org/10.1051/jp4:1991402>
- [22] Ortín, J. Planes, A. (1992). Thermodynamics and kinetics of martensitic transformation. *International conference of the martensitic transformation*. (págs. 305-316). Monterey, California, USA.
- [23] Van Humbeeck, J. (1997, noviembre). Shape Memory Materials : State of the Art and Requirements for Future Applications. *Le Journal de Physique IV*, 07(C5), C5-3. <https://doi.org/10.1051/jp4:1997501>
- [24] Otsuka, K., & Wayman, C. M. (Eds.). (1999). *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press

- [25] Kostov, A. I. & Živković, I. D. (1997, abril). Thermodilatometry investigation of the martensitic transformation in copper-based shape memory alloys. *Thermochimica Acta*, 291(1-2), 51-57. [https://doi.org/10.1016/s0040-6031\(96\)03104-8](https://doi.org/10.1016/s0040-6031(96)03104-8)
- [26] Kuwano, N., Doi, T., & Eguchi, T. (1977). Period of antiphase and tetragonality in the  $\alpha_2$  phase of Cu–Al alloys. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 18(11), 807–815. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.18.807>
- [27] Gaudig, W. & Warlimont, H. (1978). The structure of short range ordered  $\alpha$ -Cu-Al alloys and a new superlattice phase. *Acta Metallurgica*, 26(5), 709-724. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(78\)90022-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(78)90022-6)
- [28] Bernard, E., & Duval, P. (1976). On the period of antiphase domain structures in X- and  $\alpha_2$ -phases of copper–aluminium alloys. *Physica Status Solidi (A): Applied Research*, 34(1), 135–144. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210340111>
- [29] Westman, S., Nord, S., Sjöberg, B., Mellander, O. & Hinton, M. (1965). Refinement of the gamma-Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> Structure. *Acta Chemica Scandinavica*, 19, 1411-1419. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.19-1411>
- [30] A. Higuchi, K. Suzuki, Y. Matsumoto & Y. Nakamura. (1986.) *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations*, Nara Japan, ICOMAT.
- [31] Belkahla, S., Flores Zuñiga, H. & Guenin, G. (1993). Elaboration and characterization of new low temperature shape memory CuAlBe alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 169(1-2), 119-124. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90606-f](https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90606-f)

[32] Flores Zúñiga, H., Rios-Jara, D., Lovey, F. C. & Guénin, G. (1995, febrero). Thermal Stability of Beta Phase in a Cu-Al-Be Shape Memory Alloy. *Le Journal de Physique IV*, 05(C2), C2-171. <https://doi.org/10.1051/jp4:1995226>

[33] Stöckel, D. (1995). The shape memory effect-phenomenon, alloys and applications. *Proceedings: Shape Memory Alloys for Power Systems EPRI*, 1, 1-13.

[34] Liebermann, H. (1993). *Rapidly solidified alloys: Processes-structures-properties-applications*. CRC Press.

[35] Duwez, P., & Willens, R. H. (1963). *Rapid quenching of liquid alloys*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 227(2), 362.

[36] Jones, H. (1982). *Rapid solidification of metals and alloys*. The Institution of Metallurgists, ix+ 83, A 5, illustrated.

[37] Anantharaman, T. R., & Suryanarayana, C. (1987). *Rapidly solidified metals: A technological overview*. Trans Tech Publications.

[38] Bernis J. (1978). Atlas de microscopía, Barcelona, Ediciones Jover S.A.

[39] Gao, N., Starink, M. J. & Langdon, T. G. (2009, junio). Using differential scanning calorimetry as an analytical tool for ultrafine grained metals processed by severe plastic deformation. *Materials Science and Technology*, 25(6), 687-698. <https://doi.org/10.1179/174328409x408901>

[40] Bhadeshia, H. (2002). Differential Scanning Calorimetry. University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy. <https://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2002/Thermal2.pdf>

[41] Montecinos, S., Cuniberti, A. & Sepúlveda, A. (2008, febrero). Grain size and pseudoelastic behaviour of a Cu–Al–Be alloy. *Materials Characterization*, 59(2), 117-123. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.11.009>

[42] A. Lara- Rodriguez(2009). *Estudio sobre refinamiento de grano en la aleación Cu-Al-Be y su efecto en las temperaturas de transformación*. (Tesis Doctoral). Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.

[43] A. Lara- Rodriguez, (2000). *Efecto de la solidificación rápida sobre la microestructura y propiedades de memoria de forma en aleaciones del tipo Cu-Al-Be* (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

[44] P. Martínez (2013). *Efecto del Ni y Nb en las propiedades mecánicas de una aleación con memoria de forma base CuAlBe*. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.

[45] A. Cano-Sánchez (2010). *Estudio e implementación de actuadores basados en aleaciones SMA*. (Proyecto final de carrera, Ingeniería Industrial, dpto de Ingeniería de sistemas y automática) Universidad Carlos III.

[46] Kuwano, N., Doi, T. & Eguchi, T. (1980). Stacking Disorder and Annealing Behavior in the Heavily Deformed  $\alpha_2$  Phase of Cu–Al Alloys. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 21(6), 359-365. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.21.359>