
Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas.

Francisco Javier Peña Andrés

BIBLIOTECA NEOTON GABRIEL GORRATÍ
Campus Nord

Memoria de Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias (especialidad Química) por la Universitat Politècnica de Catalunya

Dirigida por el Prof. Dr. Francisco Javier Gil Mur
y por el Prof. Dr. José Maria Guilemany Casademon

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica.
E.T.S d'Enginyeria Industrial de Barcelona. Universitat
Politécnica de Catalunya

Barcelona 2000



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA



A la memoria de mi padre
Albino y a mi madre
Francisca.

A la familia Cob Peña y a
la familia Maurel Peña

A Margarita

Poder escribir estas cortas palabras, es para mí una inmensa alegría. Alegría por ver finalizado un trabajo con el cual me siento afortunado por haber tenido la posibilidad de hacerlo, y alegría, por sentir y haber sentido siempre, en todo momento, la ayuda, el consuelo, la tristeza y la alegría de grandes personas a quienes quiero dedicar este trabajo.

En primer lugar quiero dedicar este trabajo a mis padres, ya que fueron ellos los que con su trabajo, esfuerzo, e inmenso corazón, formaron en mí, a la persona que en estos momentos escribe estas palabras.

Quiero que esta dedicatoria llegue hasta la familia Cob Peña. A mi hermana Consuelo con la que he compartido tantas y tantas cosas y que tantas cosas me ha enseñado, y a Jose Luis, Ester y Rodrigo por todo. A esta familia que me acogió durante una etapa importante de la vida, y me ofreció todo lo que tenía.

Quiero ofrecer también este trabajo a la familia Maurel Peña. Al igual que la familia Cob Peña, son muchos los momentos que me han ofrecido. Es difícil siempre expresar con muchas o pocas palabras, un sentimiento hacia estas familias. A mi hermana Juli, que con su inmenso corazón cada día me ha enseñado un poco más de la vida y a Arturo por ser él y por todos sus consejos y más. Ellos también me acogieron en su familia y me ofrecieron todo lo que tenían.

Mención aparte merecen Albert y Laia, con su permiso, mis hermanos pequeños, o mejor dicho, yo, su hermano mayor. A ellos, a quienes tanto debo y que tanto han hecho por mí, aunque muchas veces no se hayan dado cuenta. Por su, ¡POR TODO!.

A Margarita. Gracias a ella, este trabajo estará siempre lleno de buenos recuerdos, ya que su ánimo en todo momento y su paciencia en estos últimos días han hecho que este trabajo sea una alegría.

A mis hermanos Amador, Albino, Alberto y Tomás.

A todos ellos gracias por todo lo pasado, lo presente y lo futuro.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Fco Javier Gil, al que siempre estaré agradecido por su ejemplo de trabajo infatigable, sus consejos de amigo y sus enseñanzas de maestro....., por su amistad y al Dr. J. M. Guilemany quien un día abrió la puerta de un camino que me condujo a la ciencia y al Dr. Fco Javier Gil. Por su sinceridad y trato personal. A ambos quiero agradecerles como directores de la presente Tesis, su confianza depositada en mi persona para llevar a cabo esta investigación. A ellos agradezco que me hayan permitido realizar un trabajo que ha pasado de sueño a realidad.

Quiero que este agradecimiento llegue al Dr J. A. Planell, director del grupo de Biomateriales por confiar en mi y permitirme formar parte de este grupo desde el cual me siento orgulloso de poder escribir estas palabras. Quiero reiterar, que es para mí un orgullo haber compartido estos años con este grupo de personas, base indispensable para ser lo que son: un grupo cuya proyección es fruto de un trabajo bien hecho y una responsabilidad merecedora de respeto y elogio.

Agradezco a todo el grupo de investigación dirigido por el Dr. J. M. Guilemany por poner a mi disposición, no sólo unos recursos técnicos fundamentales en este trabajo, sino por lo que es más importante, unos recursos humanos de incalculable valor. A todos ellos gracias por todo. Mi más sincero agradecimiento al Dr. Javier Fernández y al Dr. Raimon Franch por todos sus consejos, y su ayuda.

A todos los integrantes del grupo de investigación de Biomateriales. A la Dra. M^a Pau Ginebra, al Dr. J. M. Manero y al Dr. Enrique Fernández, por sus útiles comentarios y su amistad. A mis compañeros de fatigas Conrado Aparicio, Daniel Rodríguez, Jérôme Clement, Ibrahim Khairoum, por su amistad y constante apoyo durante estos años de trabajo en común y a los estudiantes que en algún momento me han ayudado, Alexandra Michiardi, Meritzel Calvo, Carles Guitard y Frederik Svedberg. A todos ellos, gracias por todos sus consejos y ayuda.

A Montserrat Marsal, por su gran ayuda y colaboración en todos los estudios de microscopía electrónica que se han realizado en este trabajo. Por hacer que lo que no se ve y está, se vea.

Al Dr. Jorge Alcalá por sus consejos relativos al estudio de la dureza, y a los servicios Científico Técnico de la Universidad de Barcelona por el soporte prestado en la realización de los estudios de difracción de Rayos X.

A todos y cada uno de los miembros del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica con los cuales he compartido estos años de trabajo y a los que me gustaría agradecer su amistad y colaboración en todo.

Nada te turbe, nada te importe, todo
se pasa, Dios no se mueva. La
paciencia todo lo alcanza.

Sta. Teresa

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

| | |
|--|----|
| RESUMEN | 1 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 3 |
| 1.1 RECORRIDO HISTÓRICO-ESTADO DEL ARTE | 3 |
| 1.2 LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA TERMOELÁSTICA | 6 |
| 1.2.1 INTRODUCCIÓN | 6 |
| 1.2.2 TEORÍA FENOMENOLÓGICA DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA (TFTM) | 8 |
| 1.2.3 VARIANTES DE MARTENSITA Y MARTENSITAS AUTOACOMODADAS | 11 |
| 1.2.4 TERMODINÁMICA DEL COMPORTAMIENTO MEMORIA DE FORMA: ASPECTOS ENERGÉTICOS DE LA TRANSFORMACIÓN | 14 |
| 1.3 CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS | 16 |
| 1.3.1 INTRODUCCIÓN | 16 |
| 1.3.2 CRISTALOGRAFÍA DE LA FASE β EN LAS ALEACIONES BASE COBRE | 19 |
| 1.3.3 CRISTALOGRAFÍA DE LA MARTENSITA EN LAS ALEACIONES BASE COBRE | 21 |
| 1.4 CARACTERÍSTICAS DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA | 36 |
| 1.4.1 MARTENSITA INDUCIDA POR TENSIÓN. EFECTO SUPERELÁSTICO | 26 |
| 1.4.2 REORIENTACIÓN DE LA MARTENSITA Y TRANSFORMACIONES MARTENSITA-MARTENSITA | 34 |
| 1.4.3 EFECTO GOMA | 35 |
| 1.4.4 EFECTO MEMORIA DE FORMA SIMPLE | 38 |
| 1.4.5 EFECTO DOBLE MEMORIA DE FORMA | 41 |
| 1.4.5.1 Tratamientos termomecánicos de educación | 42 |
| 1.4.6 CAPACIDAD DE AMORTIGUAMIENTO | 43 |
| 1.5 ENVEJECIMIENTO DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE | 46 |
| 1.5.1 ENVEJECIMIENTO EN LA FASE β | 48 |
| 1.5.2 ENVEJECIMIENTO EN LA FASE MARTENSITA | 50 |
| 1.5.2.1 Efecto de las vacantes | 51 |
| 1.5.2.2 Cambios en el estado de orden | 51 |
| 1.6 EFECTO DEL CICLADO TÉRMICO EN LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE | 54 |
| 1.7 FATIGA MECÁNICA EN LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE | 58 |
| 1.8 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA | 68 |
| 1.8.1 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE NiTi | 68 |
| 1.8.2 ALEACIONES FERREAS CON MEMORIA DE FORMA | 70 |
| 1.8.3 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA DE ALTA TEMPERATURA | 71 |
| 1.8.4 CERÁMICOS CON MEMORIA DE FORMA | 73 |
| 1.8.5 POLÍMEROS CON MEMORIA DE FORMA | 76 |
| 1.9 APLICACIONES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA | 79 |
| 2.0 SMART MATERIALS | 81 |
| 3.0 BIBLIOGRAFÍA | 85 |

CAPÍTULO II

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES

| | |
|--|-----|
| RESUMEN | 95 |
| 2.1 INTRODUCCIÓN | 96 |
| 2.2 DISEÑO DE LOS MATERIALES A ESTUDIAR | 97 |
| 2.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES | 98 |
| 2.3.1 PROCESO DE FUSIÓN | 98 |
| 2.3.2 PROCESO DE REFUSIÓN Y COLADA | 99 |
| 2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS | 100 |
| 2.4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS | 100 |
| 2.4.2 ANÁLISIS DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS | 100 |
| 2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN | 102 |
| 2.5.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO | 103 |
| 2.5.2 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN | 103 |
| 2.6 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL | 104 |
| 2.6.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA | 104 |
| 2.6.1.1 Preparación metalográfica | 104 |
| 2.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | 105 |
| 2.6.2.1 Preparación de las muestras | 105 |
| 2.6.3 CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA | 105 |

CAPÍTULO III

CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE GRANO EN LAS ALEACIONES BASE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

| | |
|---|-----|
| RESUMEN | 111 |
| 3.1 CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE GRANO | 112 |
| 3.1.1 INTRODUCCIÓN | 112 |
| 3.1.1.1 Afinado de grano en aleaciones base cobre | 112 |
| 3.1.1.2 Mejora de las características de las aleaciones con memoria de forma base cobre por afino de grano | 115 |
| 3.1.2 MATERIALES Y MÉTODOS | 117 |
| 3.1.2.1 Materiales utilizados | 117 |
| 3.1.2.2 Preparación de las muestras para el estudio de la cinética de crecimiento de grano y temperaturas de transformación | 118 |
| 3.1.2.3 Microscopía óptica y análisis de imagen | 119 |
| 3.1.2.4 Caracterización de las temperaturas de transformación | 119 |
| 3.1.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES | 119 |
| 3.1.3.1 Cinética de crecimiento de grano | 121 |
| 3.1.3.2 Cálculo de los exponentes de crecimiento de grano | 124 |
| 3.1.3.3 Cálculo de las energías de activación | 124 |
| 3.1.3.4 Estudio de las temperaturas de transformación con el tamaño de grano | 125 |
| 3.1.3.5 Caracterización microestructural | 126 |
| 3.1.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 130 |
| 3.1.4.1 Cinética de crecimiento de grano | 130 |
| 3.1.4.2 Orden de crecimiento | 131 |
| 3.1.4.3 Energía de activación | 133 |
| 3.1.4.4 Temperaturas de transformación | 134 |
| 3.2 EFECTO DE LOS LÍMITES DE GRANO EN EL COMPORTAMIENTO A FRACTURA | 139 |
| 3.2.1 INTRODUCCIÓN | 139 |
| 3.2.1.1 Fractura por el límite de grano | 139 |
| 3.2.1.2 Fractura por fatiga | 140 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.1.3 Coherencia de deformaciones en los límites de grano y fractura | 140 |
| 3.2.2 MATERIALES Y MÉTODOS | 142 |
| 3.2.2.1 Materiales utilizados | 142 |
| 3.2.2.2 Preparación de las muestras para el estudio fractográfico | 142 |
| 3.2.3 RESULTADOS | 143 |
| 3.2.3.1 Aleaciones en fase β | 143 |
| 3.2.3.2 Aleaciones en fase martensita | 148 |
| 3.2.3.3 Aleaciones en fase β + martensita | 152 |
| 3.2.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS | 155 |
| 3.3 BIBLIOGRAFÍA | 157 |

CAPITULO IV

CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A DESGASTE DE LA ALEACIÓN CuZnAl CON MEMORIA DE FORMA

| | |
|---|-----|
| RESUMEN | 161 |
| 4.1 INTRODUCCIÓN | 162 |
| 4.2 MATERIALES Y MÉTODOS | 166 |
| 4.2.1 MATERIALES UTILIZADOS | 166 |
| 4.2.2 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS DE DESGASTE | 167 |
| 4.2.3 PREPARACIÓN DE LOS DISCOS | 168 |
| 4.2.3.1 Rugosidad | 168 |
| 4.2.4 MEDICIÓN DE LA DUREZA | 169 |
| 4.2.4.1 Caracterización de la validez del ensayo de indentación Vickers | 169 |
| 4.2.5 ESTUDIO DEL DESGASTE MEDIANTE ENSAYOS Pin-on Disk | 170 |
| 4.2.5.1 Efecto de la carga, y velocidad de deslizamiento en los ensayos de desgaste | 171 |
| 4.2.5.2 Efecto de las temperaturas de transformación M_s en el desgaste. | 171 |
| 4.2.5.3 Efecto del tamaño de grano en el desgaste | 172 |
| 4.2.6 ANÁLISIS DE LAS SUPERFICIES DESGASTADAS | 172 |
| 4.2.6.1 Medida cuantitativa | 172 |
| 4.2.6.2 Medidas cualitativas | 173 |
| -Preparación de las muestras objeto de estudio | 173 |
| -Caracterización metalográfica de las superficies de desgaste | 173 |
| -Caracterización de las superficies de desgaste mediante el análisis de las temperaturas de transformación | 174 |
| -Caracterización de las superficies de desgaste mediante difracción de Rayos X | 174 |
| 4.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES | 175 |
| 4.3.1 ENSAYOS MECÁNICOS DE DUREZA | 175 |
| 4.3.1.1 Verificación del método utilizado | 175 |
| 4.3.1.2 Durezas de las aleaciones utilizadas en el estudio de desgaste | 178 |
| 4.3.2 RESISTENCIA AL DESGASTE ADHESIVO. EFECTO DE LA CARGA Y VELOCIDAD DE DESLIZAMIENTO EN LA RESISTENCIA AL DESGASTE | 180 |
| 4.3.2.1 Valoración de los coeficientes de fricción | 183 |
| 4.3.2.2 Difracción de Rayos X | 190 |
| 4.3.3 RESISTENCIA AL DESGASTE ADHESIVO. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACIÓN M_s | 202 |
| 4.3.3.1 Influencia del desgaste en las temperaturas de transformación | 206 |
| -Aleaciones en fase β y β + martensita | 206 |
| -Aleaciones en fase martensita | 215 |
| 4.3.3.2 Difracción de Rayos X | 217 |
| 4.3.4 RESISTENCIA AL DESGASTE EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO | 220 |
| 4.3.5 METALOGRAFÍA DE LAS SUPERFICIES DE DESGASTE | 222 |
| 4.3.5.1 Mecanismos de desgaste | 237 |
| 4.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS | 254 |
| 4.4.1 DUREZAS | 254 |
| 4.4.2 COMPORTAMIENTO A DESGASTE | 259 |

ÍNDICE GENERAL

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.4.3 | MODELOS DE DESGASTE REFERIDOS A LAS PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS DE MEMORIA DE FORMA | 268 |
| 4.4.3.1 | Fase β | 269 |
| 4.4.3.2 | Fase martensita | 274 |
| 4.4.3.3 | Fase β + martensita | 276 |
| 4.4.4 | MECANISMOS DE DESGASTE REFERIDOS AL ESTUDIO DE LAS SUPERFICIES DE DESGASTE | 277 |
| 4.4.5 | EFFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO EN LA RESISTENCIA AL DESGASTE | 284 |
| 4.5 | BIBLIOGRAFÍA | 287 |

CAPÍTULO V

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN CuZnAl CON MEMORIA DE FORMA

| | | |
|---------|---|-----|
| RESUMEN | 289 | |
| 5.1 | INTRODUCCIÓN | 290 |
| 5.1.1 | CORROSIÓN DEL COBRE | 290 |
| 5.1.2 | CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES CuZn (Latones) | 291 |
| 5.1.3 | CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES CuZnAl CON MEMORIA DE FORMA | 292 |
| 5.2 | MATERIALES Y MÉTODOS | 293 |
| 5.2.1 | MATERIALES | 293 |
| 5.2.1.1 | Preparación de las muestras | 295 |
| 5.2.1.2 | Condiciones de ensayo | 296 |
| 5.2.3 | TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EMPLEADAS | 298 |
| 5.2.3.1 | medidas de potencial de electrodo | 298 |
| 5.2.3.2 | Ensayos potenciodinámicos. Curvas de polarización | 299 |
| 5.2.3.3 | Ensayos potencioestáticos | 300 |
| 5.2.3.4 | Método de la espectroscopía de impedancia faradaica (EIS) | 301 |
| 5.2.4 | PROCESOS DE CORROSIÓN QUE SE PRODUCEN EN EL MATERIAL | 307 |
| 5.2.4.1 | Liberación de iones | 307 |
| 5.2.4.2 | Microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDX | 309 |
| 5.3 | RESULTADOS | 309 |
| 5.3.1 | POTENCIALES LIBRES. CURVAS E-t | 309 |
| 5.3.2 | CURVAS DE POLARIZACIÓN | 312 |
| 5.3.3 | ESTUDIOS POTENCIOSTÁTICOS | 322 |
| 5.3.4 | ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS | 325 |
| 5.3.5 | MICROANÁLISIS DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS-X (EDX) | 331 |
| 5.3.6 | RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE LA LIBERACIÓN DE IONES | 332 |
| 5.3.7 | MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | 332 |
| 5.4 | DISCUSIÓN | 335 |
| 5.4.1 | CURVAS E-t | 335 |
| 5.4.2 | CURVAS DE POLARIZACIÓN | 335 |
| 5.4.2.1 | Mecanismos de corrosión | 335 |
| 5.4.2.2 | Análisis de los resultados obtenidos por el método de Tafel | 341 |
| 5.4.3 | IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA: CIRCUITO EQUIVALENTE | 342 |
| 5.5 | BIBLIOGRAFÍA | 347 |

CAPÍTULO VI

| | |
|---------------------|-----|
| <i>CONCLUSIONES</i> | 349 |
|---------------------|-----|

CAPÍTULO VII

| | |
|-----------------------------|-----|
| <i>PERSPECTIVAS FUTURAS</i> | 351 |
|-----------------------------|-----|

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

RESUMEN

En este capítulo titulado “introducción al estudio de las aleaciones con memoria de forma”, se hace un repaso de lo que ha sido el estudio de estas aleaciones a lo largo del tiempo, y en concreto de las aleaciones con memoria de forma base cobre, que son el objeto de la presente Tesis Doctoral.

En una primera parte de esta introducción, se realiza una descripción de la evolución histórica que han sufrido estas aleaciones enlazando esta con las tendencias futuras que se vislumbran en el estudio y desarrollo de los materiales con memoria de forma. A continuación, se esboza la teoría de la transformación martensítica termoelástica para dar pie a la posterior descripción de las características cristalográficas de las aleaciones con memoria de forma base cobre. Con estos datos se plantea la descripción y explicación de las características de las aleaciones con memoria de forma como son el efecto superelástico, el efecto goma, el efecto memoria de forma simple y memoria de forma doble y la capacidad de amortiguamiento, cerrando de esta manera una parte de introducción generalista a las aleaciones con memoria de forma.

Cerrada esta primera parte de la introducción se pasa a detallar para las aleaciones base cobre el comportamiento que estas tienen ante fenómenos como son el

envejecimiento, el ciclado térmico y la fatiga mecánica. Estos tres efectos, son tres efectos a partir de los cuales se pierden determinadas propiedades de memoria de forma, considerándoles procesos degradativos de las aleaciones con memoria de forma. En los procesos de desgaste (procesos degradativos) que se estudian en el Capítulo IV tanto la fatiga mecánica como la fatiga térmica juegan un papel muy importante, de aquí la necesidad de incluir en esta introducción estos aspectos con los cuales se enlazarán algunos de los resultados obtenidos en los diferentes estudios planteados en este trabajo como son el ya comentado estudio de desgaste y el estudio de la cinética de crecimiento de grano y efecto de los límites de grano en la fractura de la aleación base cobre CuZnAl.

Acaba esta introducción con un breve resumen de las características de algunos de los diferentes materiales con memoria de forma existentes, como son: las aleaciones con memoria de forma base NiTi, las aleaciones férreas con memoria de forma, las aleaciones con memoria de forma de alta temperatura, los cerámicos con memoria de forma y los polímeros con memoria de forma. Se plantean gráficamente algunas de las muchas aplicaciones que poseen estas aleaciones con memoria de forma y se hace un breve comentario acerca de los *smart materials*.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 EVOLUCIÓN HISTÓRICA-TENDENCIAS FUTURAS

Como es bien sabido, el efecto memoria de forma, la superelasticidad, el efecto goma, son propiedades que exhiben determinadas aleaciones que presentan transformación martensítica termoelástica [77Ots].

El efecto memoria de forma fue descubierto por Chang and Read [51Cha] en una aleación Au-47.5at% Cd, pero su verdadero desarrollo tuvo lugar con el descubrimiento de la aleación TiNi por Buehler et al. [63Bue]. Entre estos dos descubrimientos otras aleaciones que presentaban este efecto tales como In-Tl, Cu-Zn, y Cu-Al-Ni también fueron estudiadas. A pesar de esto, este no fue el primer paso en el desarrollo de estas aleaciones. El efecto goma [97Xia], [78Ahl] descubierto por Ölander [32Öla] en una aleación Au-47.5at%Cd en 1932 constituye la primera etapa en el descubrimiento de las aleaciones con memoria de forma. Cuando la aleación es deformada justo después de la transformación martensítica, el comportamiento a deformación es plástico y exhibe la propiedad de la memoria de forma. Sin embargo, cuando la aleación es envejecida en el estado martensítico durante 14 horas o más, el comportamiento de la aleación pasa a ser pseudoelástico.

Anterior también al descubrimiento del efecto memoria de forma, están los estudios realizados en 1938 por Grenninger y Moradian [38Gre], los cuales observaron la aparición y desaparición de martensita al disminuir y al aumentar la temperatura en una aleación de CuZn. No fue hasta 10 años después, cuando Kurdjumov y Khandros [49Kur], estudiaron el comportamiento termoelástico de la fase martensítica, fenómeno básico del efecto memoria de forma. Es a partir de aquí cuando se descubre el efecto memoria de forma ya comentado y comienza el desarrollo de estas aleaciones. Aparecen otros efectos importantes en estas aleaciones como son la capacidad de amortiguamiento, el doble efecto memoria de forma y la superelasticidad.

La alta capacidad de amortiguamiento [95Lin], [93Lin], [97Liu], [99Cec] provocada por la fricción interna de las placas de martensita tanto en la fase martensítica como en la fase β + Martensita es otra propiedad importante de estas aleaciones, siendo

la aleación CuZnAl [82Hum], [93Xia], [95Xia], [87Aer], [87Mel] la que mejor capacidad de amortiguamiento presenta.

El doble efecto memoria de forma [74Per], [92Pon], [92Ces],[92Sta], [95Lov], [95Gui], [97Dut]: la diferencia esencial que existe entre el efecto doble memoria de forma y las otras propiedades de memoria de forma, es que en el caso del efecto doble memoria de forma el cambio macroscópico de forma se genera espontáneamente sin aplicación de tensión externa, únicamente por cambio de temperatura. Cabe destacar, que para conferir al material las formas macroscópicas adecuadas, existen diferentes tipos de mecanismos llamados mecanismos de adiestramiento del material.

La superelasticidad, que en la actualidad es una de las propiedades más utilizadas de estas aleaciones, se basa en la capacidad que poseen estas aleaciones de proporcionar deformaciones recuperables mucho mayores que las proporcionadas por los materiales convencionales.

En el reciente desarrollo de las aleaciones con memoria de forma, se ha hecho un especial énfasis en las aleaciones NiTi, aleaciones base cobre, y aleaciones férricas, por ser todas ellas consideradas, de entre todas las aleaciones con memoria de forma, como materiales prácticos para aplicaciones comerciales. Las aleaciones con memoria de forma base Ni-Ti exhiben buenas propiedades de resistencia mecánica [87Bess], [90Tau], [89Hor], ductilidad [87Bess], [90Tau], [87Mel], resistencia a la corrosión [96Ron], [99Wid], [91Osh], y resistencia al desgaste [93Cla], [96Lia], [98Li] las cuales son importantes para su uso práctico, a la vez que poseen unas muy buenas propiedades, o características de memoria de forma. En contraposición, estas aleaciones son caras y difíciles de preparar comparadas con las aleaciones con memoria de forma base cobre, lo cual convierte a estas últimas en unas aleaciones mucho más competitivas en determinadas aplicaciones, que la aleación NiTi. De esta manera las aleaciones base cobre han sido extensamente investigadas y desarrolladas, las cuales poseen ventajas frente a la aleación NiTi en propiedades como son la conductividad eléctrica y térmica [87Mel], [90Wu] así como la deformabilidad [90Tau], [87Mel] y la capacidad de amortiguamiento [82Hum], [93Xia], [95Xia], [87Aer], [87Mel] quedando el campo del desgaste [92Wan] y la corrosión [88Cri], [97Lia], en estos momentos, prácticamente inexplorado en este tipo de aleaciones.

Las aleaciones con memoria de forma basadas en el sistema Cu-Zn se están utilizando en la actualidad en aplicaciones comerciales así como las aleaciones basadas en el sistema CuAl [87Yui], [95Cha], [99SMA].

De cara al futuro próximo y planteando la evolución que sigue el estudio de la memoria de forma en general, se observa que son las aleaciones con memoria de forma base hierro que presentan un bajo coste, y buenas propiedades de corrosión [91Hor], [96Miy], [94Juy], y las aleaciones de alta temperatura [94Tia], [93Bei], [93Hos], [96Fra], y la adición de elementos para mejorar la reproducibilidad de las propiedades características de estas aleaciones [99Gil], las que centran la atención de investigadores y casas comerciales, claro está, sin dejar de lado a las aleaciones NiTi. El uso con éxito de la aleación NiTi se puede alargar hasta temperaturas de 150°C, rango insuficiente para muchas aplicaciones potenciales de las aleaciones con memoria de forma. Además para determinadas aplicaciones, el precio es aún demasiado elevado, si bien se ha de constatar que en campos de aplicación como es el campo biomédico, el factor económico, no es el factor decisivo o primario de cara a su implantación. De esta manera podríamos realizar un pequeño cuadro en el que plantearíamos a “*grosso modo*” las posibles áreas de investigación y desarrollo que pueden tener una importancia relevante en el futuro próximo del desarrollo de las aleaciones con memoria de forma [95Gue], [97Hum].

-Aleaciones con memoria de forma clásicas.

-Desarrollo de las aleaciones NiTi

Sistemas de aleación ternarios: Ti-Ni-Cu [94Ots] [97Fil] [99Gil] y Ti-Ni-Nb [94Ots] [93Zha]

-Desarrollo de aleaciones con memoria de forma potenciales

Aleaciones β -Ti

Aleaciones con elevadas temperaturas de transformación [94Tia], [93Bei], [93Hos], [96Fra].

Aleaciones base hierro [91Hor], [96Miy], [94Juy].

Aleaciones con transformación martensítica inducida por campos magnéticos [99Mit]

-Nuevas técnicas de procesado

-Temas específicos relacionados con la memoria de forma

Biocompatibilidad de las aleaciones Ni-Ti [99Ryh]

Uso de aleaciones con memoria de forma como *smart materials* [98Mel], [00Got], [00Fur]

Elevada capacidad de amortiguamiento de las aleaciones con memoria de forma

Comportamiento a desgaste

Fatiga [96Lu], [78Mel], [85Sad], [79Mel], [78Del].

Finalmente cabe comentar como nota a pie de página, que de cara a su aplicación comercial es necesario tener en cuenta que las aleaciones con memoria de forma son materiales con nuevas propiedades, no sólo mejoradas propiedades, de manera que dichas propiedades han de ser conocidas por los diseñadores antes de que se considere su aplicación.

1.2 LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA TERMOELÁSTICA

1.2.1 INTRODUCCIÓN

La transformación martensítica termoelástica, es una transformación estructural en estado sólido de primer orden sin difusión atómica, que tiene lugar por cizalladura y es el resultado del movimiento coordinado de átomos a una distancia menor que el espaciado interatómico. Además, se puede completar esta definición comentando que la transformación se debe producir por nucleación y crecimiento de las placas de martensita en el seno de la fase β [95Chr]. Una definición alternativa [95Cla] que incluye todos los factores anteriores y que es fácilmente comprobada experimentalmente propone que una transformación martensítica, ha de envolver el movimiento coordinado de átomos causando a la vez un cambio de forma y la emisión de sonido.

Al hablar de transformación martensítica podemos hacer una simple clasificación de dicha transformación en dos categorías: transformaciones martensíticas termoelásticas y no termoelásticas ambas representadas en la Figura 1.1. Como se puede observar en el caso de la aleación Au-Cd la histéresis térmica de la transformación es muy pequeña, aproximadamente 15°C, comparada con la histéresis de transformación para la aleación Fe-Ni que es de aproximadamente 400°C. Esto indica que para la aleación Au-Cd la fuerza impulsora de la transformación es muy pequeña, la intercara entre la fase β y la fase martensita es muy móvil bajo calentamiento y/o enfriamiento y la transformación es cristalográficamente reversible en el sentido de que la martensita vuelve a la fase β en la orientación original.

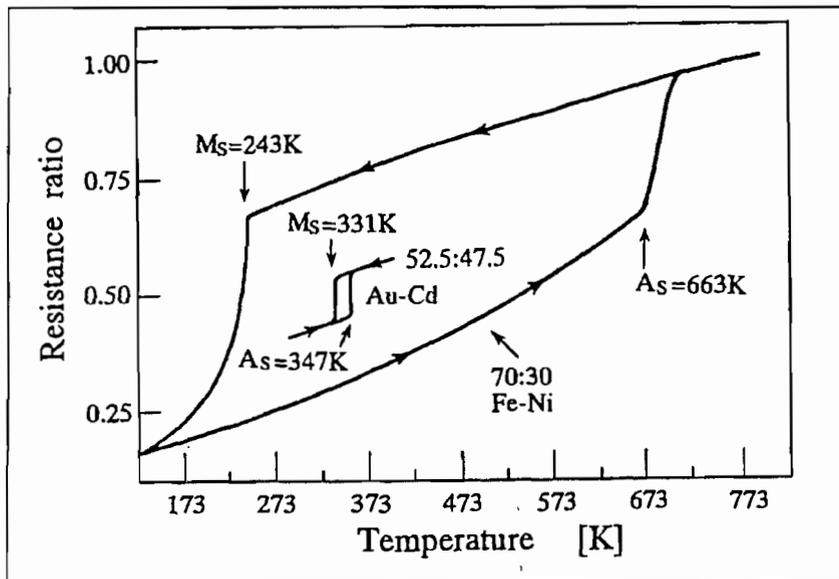


Figura 1.1. Histéresis de la transformación martensítica al enfriar y al calentar para una transformación termoelástica (AuCd) y para una transformación no termoelástica (FeNi).

Por otro lado, si nos fijamos en la transformación para la aleación FeNi podemos decir que la fuerza impulsora de la transformación es muy grande siendo la intercara entre la fase β y la fase martensita inmóvil una vez la martensita ha crecido hasta un tamaño crítico. Además, la transformación inversa tiene lugar mediante la renucleación de la fase β siendo de esta manera la transformación no reversible a temperaturas cercanas a las de la transformación directa. Al primer tipo le diremos transformación martensítica termoelástica y al segundo tipo transformación martensítica no termoelástica.

1.2.2 TEORÍA FENOMENOLÓGICA DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA (TFTM)

La TFTM predice cuantitativamente todos los parámetros cristalográficos asociados con la transformación martensítica: planos de hábito y relación de orientaciones entre la fase martensita y la fase β . Existen dos teorías: la desarrollada por Wechsler-Lieberman-Read [55Lie] y la desarrollada por Bowles-Mackenzie, [54Bow] que aunque tienen formulaciones diferentes son equivalentes. La idea básica de dichas teorías es la siguiente: la matriz de deformación de forma P_1 que representa la completa transformación martensítica se define como muestra la ecuación (1.1):

$$P_1 = \Phi_1 P_2 B \quad (1.1)$$

donde B representa la matriz de deformación de red necesaria para crear la red martensítica a partir de la fase β , P_2 representa la matriz de cizalla invariante de red y Φ_1 la matriz de rotación de red.

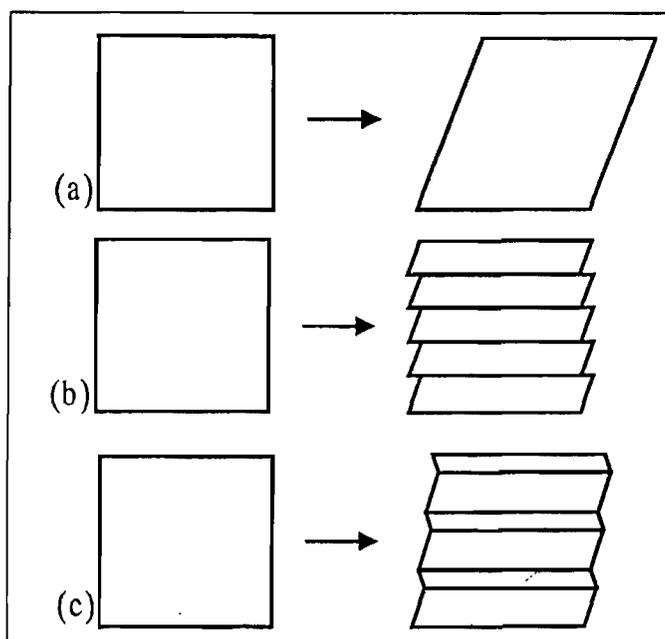


Figura 1.2. Representación de la red de cizalla invariante necesaria para la transformación. (a) Cambio de forma debido a la transformación; (b) acomodación de la deformación por deslizamiento; (c) acomodación de la deformación mediante maclado.

Definido esto, la teoría se centra en minimizar la energía de deformación asociada a la transformación. Puesto que tales deformaciones se concentran en el límite entre la fase β y la fase martensita, la manera de eliminarlas será haciendo del límite de

fases mencionado, un plano invariante. Puesto que el plano invariante no se puede crear únicamente a partir de B (matriz de deformación de red), la matriz P_2 (de cizalla) en la ecuación (1.1) es necesaria, debiendo representar el cambio de forma, como se representa en la Figura 1.2

Resolviendo la ecuación (1.1) bajo la condición de deformación de plano invariante obtendremos el plano de hábito. Aparte del complejo desarrollo matemático que conlleva dicha teoría, podemos resumir comentando que los datos necesarios para el análisis de la transformación, son los siguientes:

1. Los parámetros de red de las fase β y martensita. Si se conocen los parámetros de red de la fase β y la fase martensita entonces podremos conocer las principales deformaciones en el modelo de Bain, que comentaremos más adelante, y de esta manera determinar la matriz B.
2. La correspondencia de red entre la fase β y martensita.
3. La cizalla de red invariante. Conociendo la dirección de cizalla para la deformación de plano invariante podremos determinar la matriz P_1 .

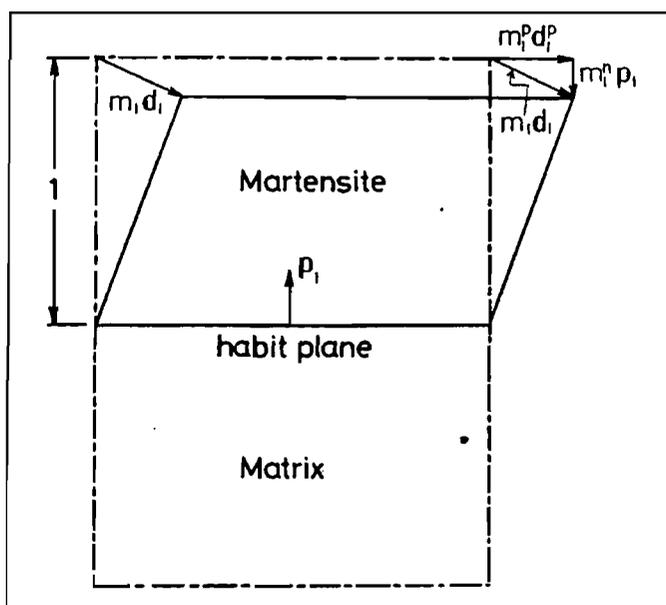


Figura 1.3. Deformación general con un plano invariante desglosada en sus dos componentes: componente de cizalla y componente dilatacional.

A partir de estos tres datos se pueden calcular todos los parámetros cristalográficos que se desee. De esta manera, una deformación general con un plano

invariante es una deformación que consiste en una componente de cizalla y una componente dilatacional como se muestra en la Figura 1.3.

Tabla 1.1. Cambio de volumen para la transformación martensítica de diferentes aleaciones con memoria de forma

| Aleación | Composición | M_s (°C) | Histéresis térmica | Tipo de transformación | Ordenada o desordenada | Cambio de volumen |
|------------------------------|------------------------------|------------|--------------------|--|------------------------|-------------------|
| AgCd | 44~49at.%Cd | -190~-50 | ~15 | B2----M2H | ordenada | -0.16 |
| AuCd | 46.5~50at.%Cd | 30~100 | ~15 | B2----M2H | ordenada | -0.41 |
| CuAlNi | 14~14.5Wt.%Al 3~4.5Wt.%Ni | -140~100 | ~35 | DO ₃ ----2H | ordenada | -0.30 |
| CuAuZn | 23~28at.%Au 45~47at.%Zn | -190~40 | ~6 | L ₂₁ ----M18R | ordenada | -0.25 |
| CuSn | ~15at.%Sn | -120~30 | | DO ₃ ----2H o 18R | ordenada | |
| CuZn | 38.5~41.5wt.%Zn | -180~-10 | ~10 | B2-----9R o M9R | ordenada | -0.5 |
| CuZnX X=Si, Sn, Al, Ga | Few wt.% X | -180~100 | ~10 | B2----9R o M9R DO ₃ ---18R o M18R | ordenada | |
| InTl | 18~23at.% Tl | 60~100 | ~4 | FCC---FCT | desordenada | -0.2 |
| NiAl | 36~38at.% Al | -180~100 | ~10 | B2----M3R | ordenada | -0.42 |
| TiNi | 49~51at.% Ni | -50~100 | ~30 | B2----B19 | ordenada | -0.34 |
| FePt | ~25at.% Pt | ~-130 | ~4 | L ₁₂ ---ordered BCT | ordenada | 0.8~-0.5 |
| FePd | ~30at.% Pd | ~-100 | | FCC---FCT---BCT | desordenada | |
| MnCu | 5~35at.% Cu | -250~180 | ~25 | FCC----FCT | desordenada | |

Así, tras la transformación martensítica tiene lugar una deformación complicada que consiste en una deformación de red, una cizalla de red invariante y una rotación de red que sigue la ecuación (1.1) y que como resultados macroscópicos presenta la deformación del plano invariante mostrada en la Figura 1.3. Es por esto, que la martensita usualmente aparece como placas finas con un plano invariante que es el plano de hábito. Como se observa en la Figura 1.3, el plano invariante se puede definir a partir de dos componentes: componente de cizalla (m_1^p) y componente dilatacional (m_1^n) que es equivalente al cambio de volumen a través de la transformación

martensítica ($\Delta V/V$). Como en la transformación martensítica termoelástica el cambio de volumen es muy pequeño [90Gui], [87Fun], el plano invariante se forma por un esfuerzo de cizalla pura. En la Tabla 1.1 se pueden observar los cambios de volumen para un gran número de aleaciones que presentan el efecto memoria de forma.

1.2.3 VARIANTES DE MARTENSITA Y MARTENSITAS AUTOACOMODADAS.

Las variantes de martensita son las diferentes orientaciones que adopta la martensita al transformar a partir de un cristal de la fase β , o dicho de otra manera, a las martensitas con diferentes índices de planos invariantes se llaman variantes de martensita

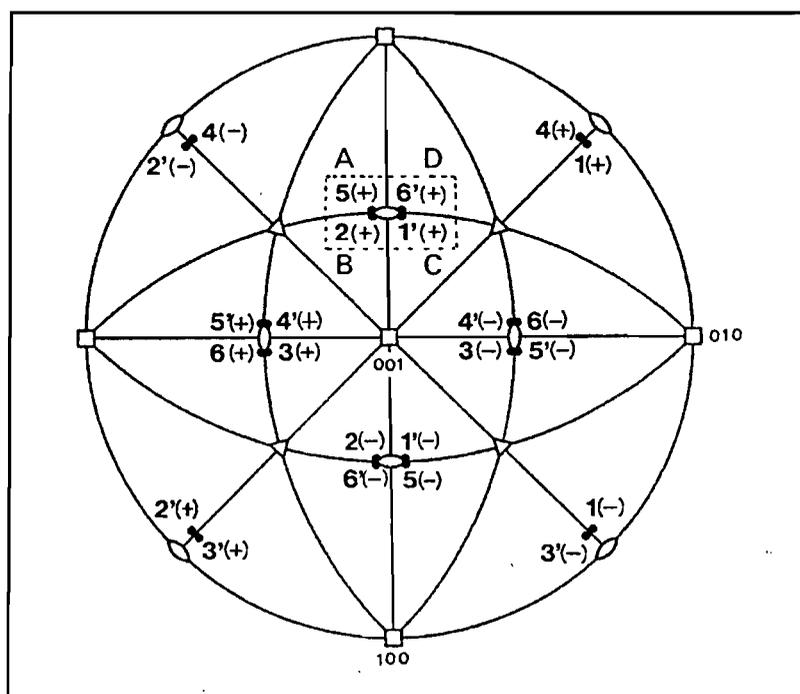


Figura 1.4. Variantes de plano de hábito para la transformación B2-7R en la aleación NiAl.

Murakamy et al. [94Mur] describen la transformación B2-7R en una aleación Ni-37.0at%Al (ejemplo que marca norma). Siguiendo la teoría fenomenológica de la transformación martensítica, se obtienen 24 planos de hábito que se pueden formar a partir de la transformación martensítica y que se sitúan alrededor de los polos $\{110\}$ de la fase β . Existen seis planos $\{110\}_p$ en la fase β los cuales son los planos basales de la martensita, y para cada uno de los cuales hay dos direcciones de cizalla. De esta manera

se obtienen 12 variantes correspondientes equivalentes cristalográficamente. Si calculamos la deformación de forma asociada a cada una de estas 12 variantes correspondientes usando la ecuación (1.1) encontramos dos soluciones para la matriz P_1 de índices de plano de hábito. Esto implica que 24 variantes de martensita pueden ser creadas a partir de una red de fase β como se observa en la Figura 1.4.

Como se observa en la figura anterior, los polos de los planos de hábito se agrupan alrededor de los polos $\{110\}$ en grupos de cuatro variantes. Estos grupos se llaman grupos acomodados compuestos por variantes cuyas deformaciones se compensan entre sí. Ya se ha comentado anteriormente que la condición de plano invariante planteada en la teoría fenomenológica de la transformación martensítica es necesaria para reducir las deformaciones asociadas con la transformación martensítica. A pesar de esto, existe una componente de cizalla que no se elimina bajo esta condición como se puede apreciar en la Figura 1.3. Así pues, es necesaria una segunda etapa de acomodación de la deformación que se justifica mediante la combinación de dos o cuatro variantes de plano de hábito favorables, llamando a este proceso, proceso de autoacomodación.

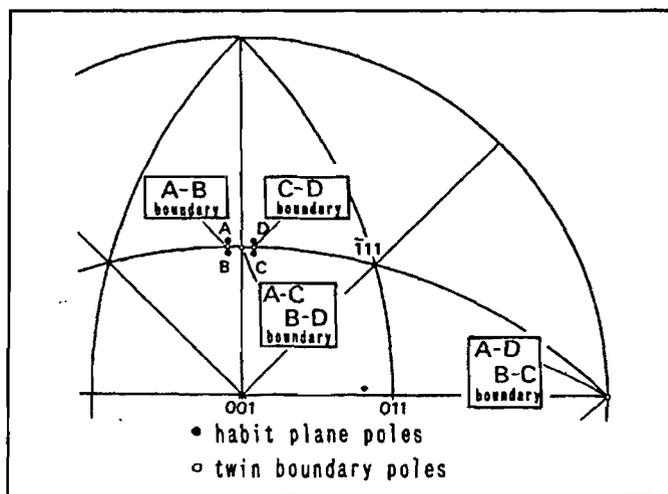


Figura 1.5. Representación de las 4 variantes autoacomodadas alrededor del polo $\bar{1}01$.

El proceso de autoacomodación de la martensita ocurre según dos mecanismos: por deslizamiento o por maclado como puede observarse en las Figuras 1.2b y 1.2c. A estos procesos se les denomina procesos de cizalla de red invariante puesto que ninguno de ellos cambia la estructura de la martensita. El que se produzca uno u otro depende del tipo de aleación, aunque para las aleaciones con memoria de forma el proceso que

tiene lugar es el de maclado ya que el deslizamiento es un proceso permanente mientras que el maclado es capaz de acomodar cambios de forma de una manera reversible.

En la Figura 1.5 se observa en detalle las 4 variantes de plano de hábito alrededor del polo $\{\bar{1}01\}$. Estas variantes están macladas la una respecto a la otra, siendo sus límites móviles bajo tensión y haciendo de esta manera que la deformación global del grupo sea nula. El paralelogramo de la Figura 1.6 muestra la morfología básica de este grupo de 4 variantes autoacomodadas y la Figura 1.7 muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido de la martensita 7R autoacomodada en la que se han identificado las cuatro variantes de plano de hábito. Para las aleaciones base cobre los grupos de variantes autoacomodadas se componen de 4 variantes mientras que para las aleaciones NiTi son únicamente tres las variantes autoacomodadas.

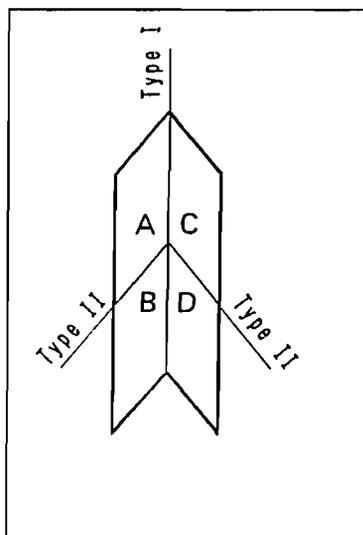


Figura 1.6. Morfología básica del grupo de las 4 variantes autoacomodadas.

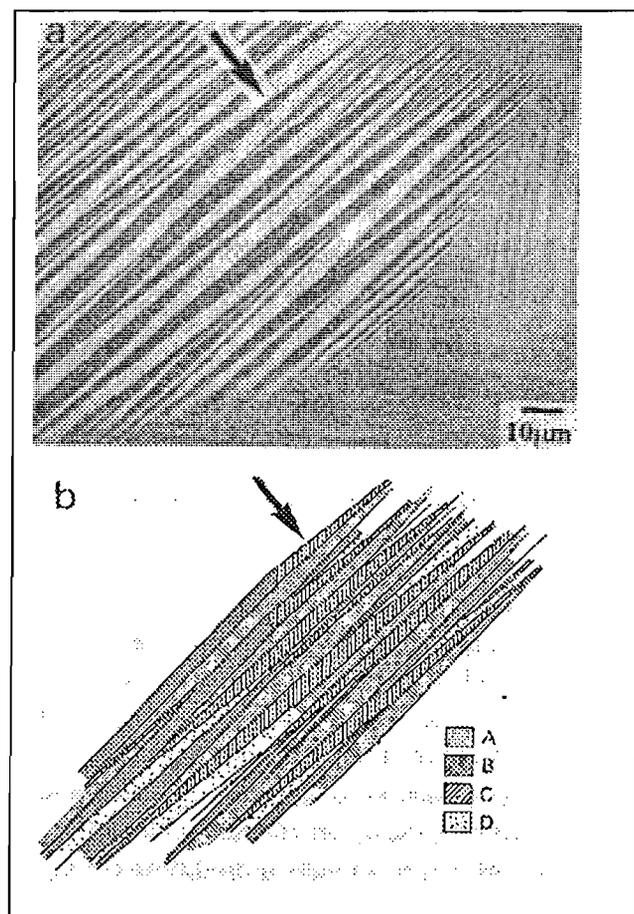


Figura 1.7. Micrografía SEM de la martensita 7R autoacomodada. Identificación de las 4 variantes de plano de hábito.

Llegados a este punto, es necesario hacer una diferenciación clara entre martensita térmica o espontánea y la martensita inducida por tensión. Mientras que para la formación de la martensita térmica o espontánea las 24 variantes son equiprobables debido a que todas tienen la misma energía y estabilidad, para la formación de martensita inducida por tensión, se observa como son algunas variantes las que crecen a expensas de las otras proporcionando así como es lógico una determinada deformación macroscópica. Las variantes formadas son aquellas que mejor acomodan la deformación que tiene lugar en el cristal debido a la tensión aplicada. Según se aplica la tensión, gradualmente estas variantes van creciendo la una respecto a la otra hasta llegar idealmente a obtener un monocristal martensítico formado por una única variante.

1.2.4 TERMODINÁMICA DEL COMPORTAMIENTO MEMORIA DE FORMA: ASPECTOS ENERGÉTICOS DE LA TRANSFORMACIÓN

Antes de describir los aspectos energéticos que van asociados a la transformación martensítica, definiremos cual es el proceso de transformación en función de la temperatura descrito en la Figura 1.8 y a partir de la cual podemos definir las temperaturas de transformación de la siguiente manera:

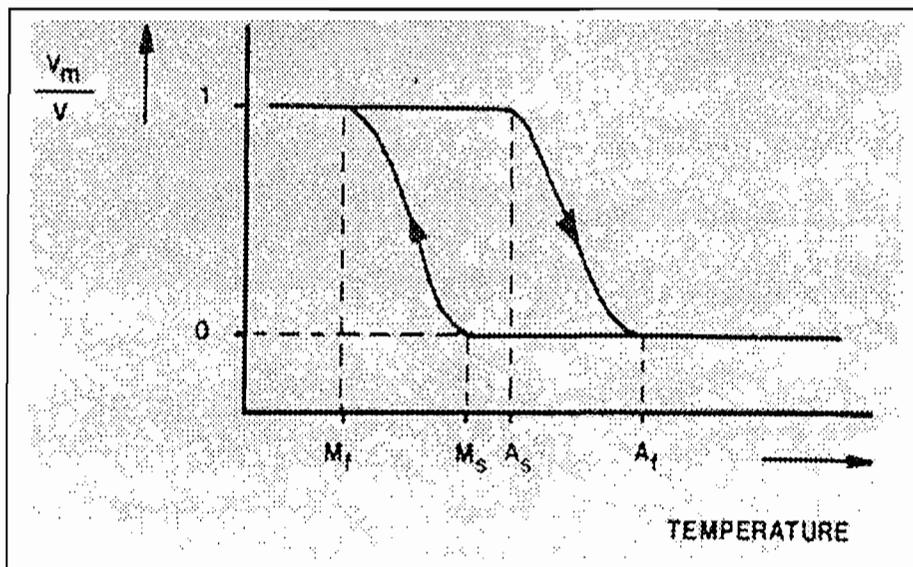


Figura 1.8. Transformación martensítica termelástica en función de la temperatura. Se representa el volumen parcial de martensita en la muestra en función de la temperatura.

- M_s Temperatura de inicio de la transformación martensítica
 M_f Temperatura de fin de la transformación martensítica
 A_s Temperatura de inicio de la transformación inversa o austenítica
 A_f Temperatura de fin de la transformación inversa o austenítica.

La Figura 1.9 representa las curvas de energía libre para la fase β y para la fase martensita, donde T_0 representa la temperatura del equilibrio termodinámico entre las dos fases y

$$\Delta G^{p \rightarrow m} = G^m - G^p \quad (1.2)$$

la fuerza impulsora de la nucleación de martensita. En el mismo sentido:

$$\Delta G^{m \rightarrow p} = G^p - G^m \quad (1.3)$$

la fuerza conductora para la transformación inversa. G^m y G^p son respectivamente la energía libre de Gibbs de la fase martensita y de la fase β .

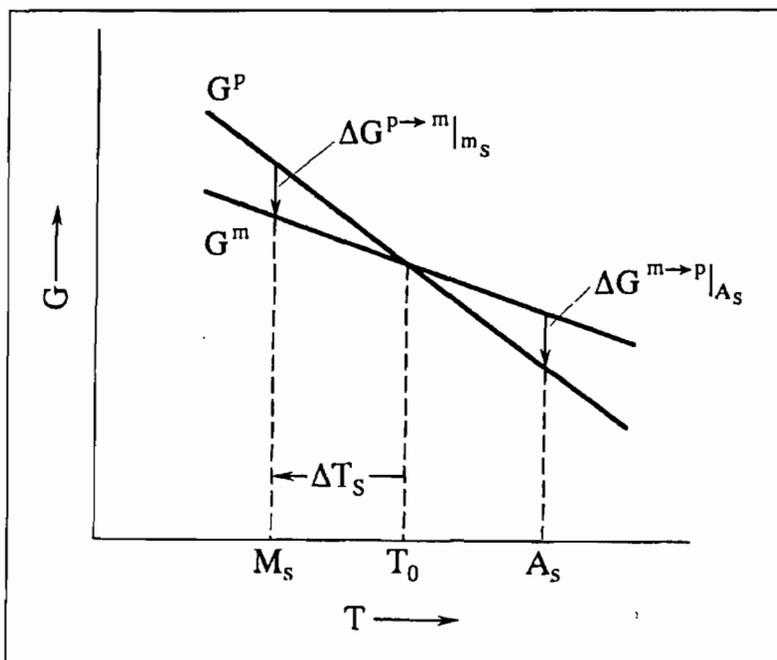


Figura. 1.9. Representación de las curvas de energía libre en función de la temperatura para la fase β y para la fase martensítica.

T_0 no se puede medir experimentalmente ya que debido a la cinética, tiene que haber un subenfriamiento que venza energías opositoras de tipo no químico, para que la retransformación pueda tener lugar. Esta temperatura puede ser conocida a través de aproximaciones relacionadas con las temperaturas características de la transformación (M_f , M_s , A_f , A_s) siendo la de Tong y Wayman [77Way], [74Ton], ecuación (1.4) la más ampliamente aceptada para las transformaciones martensíticas termoelásticas:

$$T_0 = \frac{1}{2} (M_s + A_f) \quad (1.4)$$

Con esto, el cambio de energía libre de Gibbs en el sistema en el transcurso de la transformación martensítica queda definido de la siguiente manera:

$$\Delta G = \Delta G_c + \Delta G_s + \Delta G_e = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (1.5)$$

donde ΔG_c es el término de energía química originado durante la transformación, ΔG_s es el término de energía superficial entre la fase β y la martensita, ΔG_e es el término de energía elástica de la transformación y ΔG_{nc} es el término de energía no química de la transformación. En la mayoría de las transformaciones martensíticas ΔG_c es aproximadamente igual a ΔG_{nc} . Debido a esto es necesario realizar un subenfriamiento ΔT_s para producir la nucleación de martensita y de la misma manera un sobrecalentamiento para producir la transformación inversa. Es por el mismo motivo que M_s no es igual a M_f . La energía elástica en la martensita se opone al crecimiento de la martensita hasta que una determinada fuerza impulsora es dada al sistema para salvar esta situación. Esta determinada fuerza impulsora puede ser un enfriamiento.

1.3 CARACTERÍSTICAS CRISTALOGRÁFICAS.

1.3.1 INTRODUCCIÓN

Salvo cuatro aleaciones que presentan transformación martensítica termoelástica como son la InTi, la FePd, la MnCu y la Fe₃Pt y que poseen una estructura FCC (cúbica centrada en las caras) en la fase β , el resto tienen como estructura, superredes basadas

en la estructura BCC (cúbica centrada en el cuerpo). Las Figuras 1.10 y 1.11 describen las características cristalográficas de la fase β y martensita de las principales aleaciones con memoria de forma. En ambas figuras a) muestra la estructura tridimensional, b) muestra el empaquetamiento de átomos en el plano (110) y c) muestra el empaquetamiento de átomos por encima y por debajo del plano (110). La estructura cúbica en a) puede ser vista como el resultado de un empaquetamiento alternado de los planos dibujados en b) y c). Basándonos en el tipo de aleación y en su composición podemos hacer la siguiente sencilla clasificación:

- Aleaciones con una relación de composición 50:50 tienen una estructura ordenada tipo CsCl (B2).
- Aleaciones con una relación de composición 75:25 tienen una estructura ordenada tipo Fe₃Al (DO3).

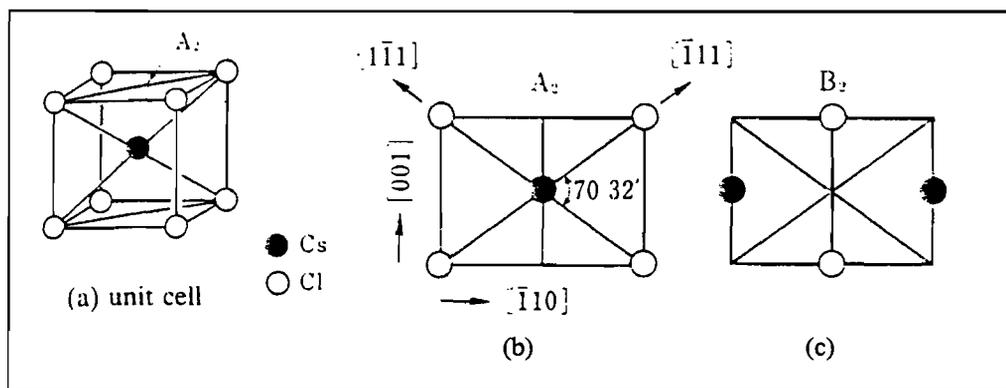


Figura 1.10. Estructura cristalina de la red B2 tipo CsCl correspondiente a la fase β . (los planos A_2 y B_2 (110) están empaquetados alternadamente).

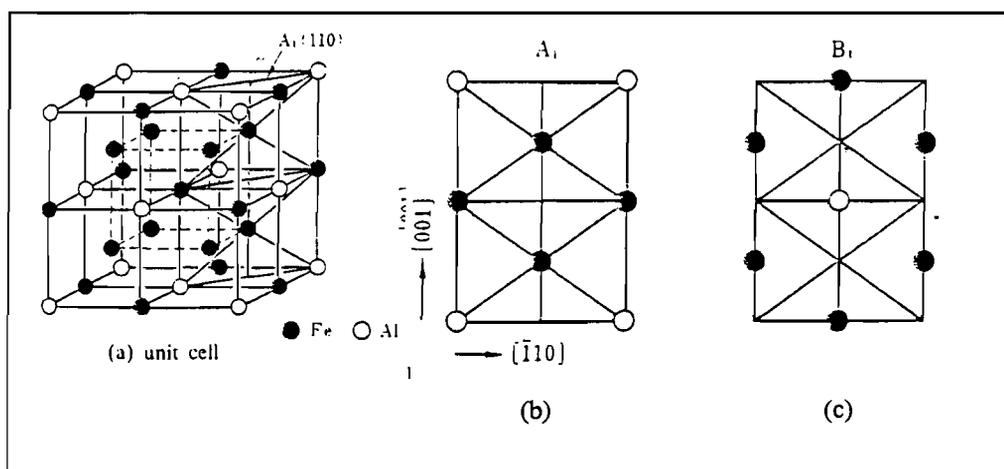


Figura 1.11 Estructura cristalina de la red DO₃ tipo Fe₃Al correspondiente a la fase β . (los planos A_1 y B_1 (110) están empaquetados alternadamente).

A partir de aquí, se puede discutir cómo se produce un cristal de martensita a partir de un cristal de la fase β sin difusión poniendo como ejemplo la transformación FCC-BCT que tiene lugar en los aceros. La Figura 1.12 muestra dos celdas unidad FCC entre las cuales se puede observar una red BCT con un radio axial $c/a = 2^{1/2}$. De esta manera, si se elongan los ejes X e Y y se contrae el eje Z hasta que la relación c/a corresponda a la martensita (aproximadamente 1) lo que se hace es crear la martensita BCT. Este es el mecanismo propuesto por Bain [24Bai], y aunque es diferente según el tipo de aleación, siempre es posible crear martensita a partir de la fase β mediante una combinación de elongación, contracción y cizalla a lo largo de determinadas direcciones.

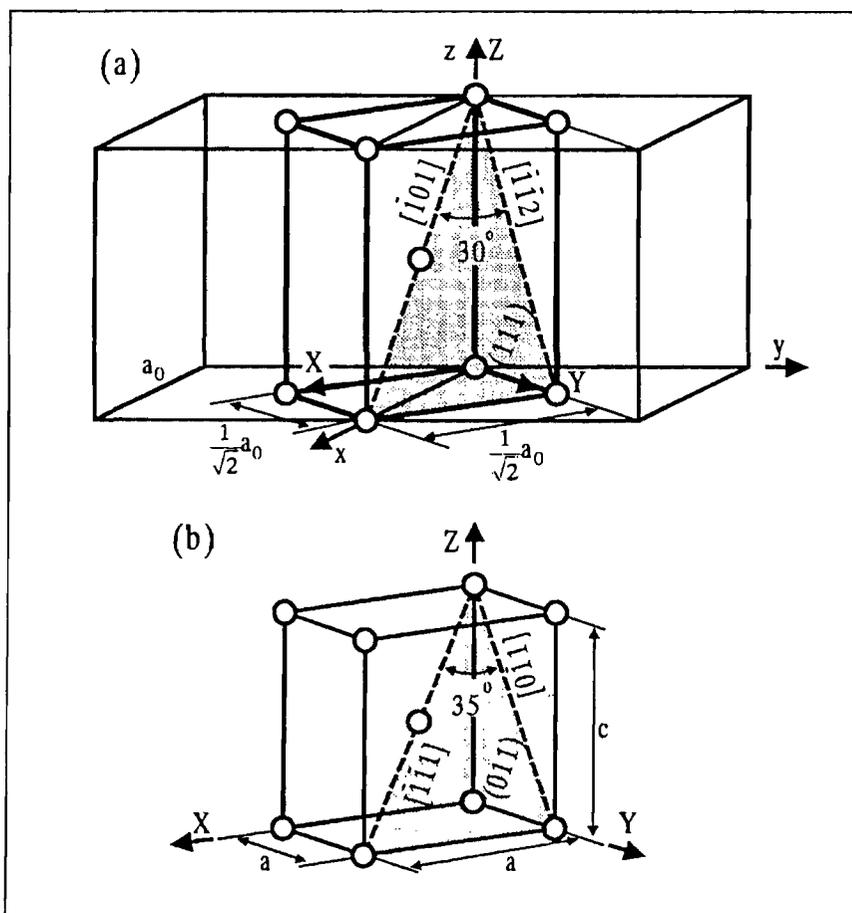


Figura 1.12. Mecanismo de Bain para una transformación FCC-BCT (o BCC).

1.3.2 CRISTALOGRAFÍA DE LA FASE β EN LAS ALEACIONES BASE COBRE.

Hablar de la Cristalografía de la fase β de las aleaciones con memoria de forma base cobre es similar a hablar de cambios de orden en la estructura cúbica centrada en el cuerpo que presenta la fase β a alta temperatura. Así, la estructura BCC puede convertirse en diferentes estructuras ordenadas en función de la temperatura.

La aleación CuZnAl en fase β a alta temperatura posee una estructura desordenada tipo A2. Al ser sometida a temple con motivo de evitar la precipitación de la fase α , la fase β puede cambiar a una estructura ordenada tipo B2, DO₃ o L2₁. En la Figura 1.13 se pueden ver las diferentes morfologías cristalográficas que forman las redes A2, B2, DO₃ y L2₁. Un enfriamiento por debajo de la temperatura M_s hace que las estructuras B2 y DO₃ o L2₁ transformen a 9R y 18R martensíticas respectivamente. Como se verá en el apartado 1.3.3, el tipo de orden que presente la fase β al llegar a la temperatura M_s es importante ya que de él depende la estructura de la martensita formada.

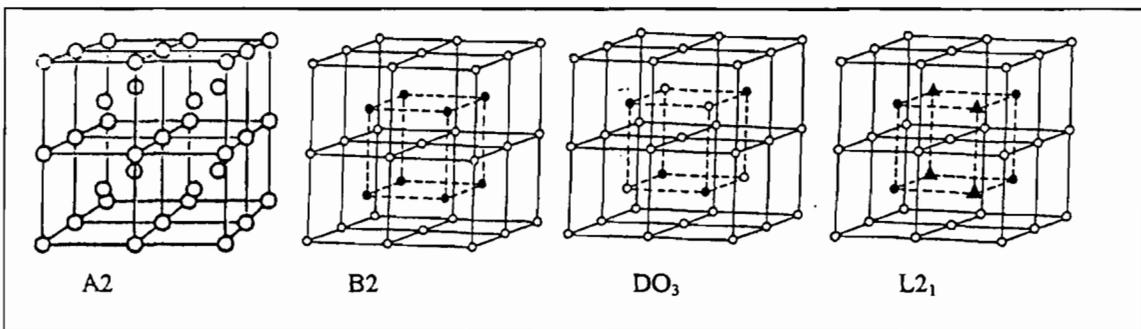


Figura 1.13 Representación de las diferentes morfologías cristalográficas que forman las redes A2, B2, DO₃, L2₁.

Para el sistema CuZnAl se ha observado que la M_s cambia por efecto de los tratamientos térmicos [75Rap]. Además, también se ha observado que durante los procesos de envejecimiento se incrementa el grado de orden DO₃. Del mismo modo, se ha observado que la M_s cambia gradualmente dependiendo del orden de largo alcance de la fase β . Con todos estos antecedentes, se han calculado las temperaturas críticas de

orden como paso previo e importante para la clarificación de los cambios en M_s debidos al envejecimiento y a efectos de cambio de orden.

Un primer estudio al respecto [77Rap] fue realizado determinando las temperaturas críticas de orden T_c (B2) y T_c (DO₃) para los sistemas β Cu₇₆Al₂₄ y Cu₅₂Zn₄₈ con una concentración electrónica $e/a = 1.48$. Posteriormente, para el sistema CuZnAl se han calculado T_c (B2) y T_c (DO₃) para todas las composiciones de la fase β [78Sin]. Los resultados experimentales se muestran en las Figuras 1.14, 1.15a y 1.15b en las cuales se muestra la evolución de T_c (B2) y T_c (DO₃) en función del contenido en Al (Figura 1.14) para un contenido cte. de Zn y por otro lado los valores de T_c (B2) y T_c (DO₃) en el sistema ternario CuZnAl (Figura 1.15a y 1.15b).

Un posterior estudio [94Tsu] muestra una pseudo-binaria sección del diagrama de equilibrio para el sistema CuZnAl en el cual también se muestran las T_c (B2) y T_c (L₂₁). En tal diagrama mostrado en la Figura 1.16 el eje de abscisas se ha tomado como una línea que representa una temperatura M_s constante e igual a 337 K (definida como $8000x + 11000y = 3250 - M_s$ donde x e y son las fracciones atómicas de Zn y Al respectivamente). Los círculos indican que la estructura ordenada es retenida mientras que las cruces indican que es desordenada.

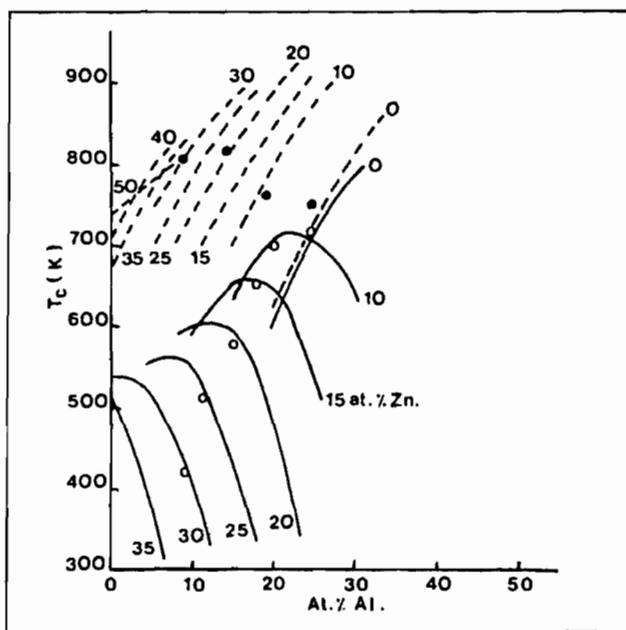


Figura 1.14. Temperaturas críticas de transición de orden

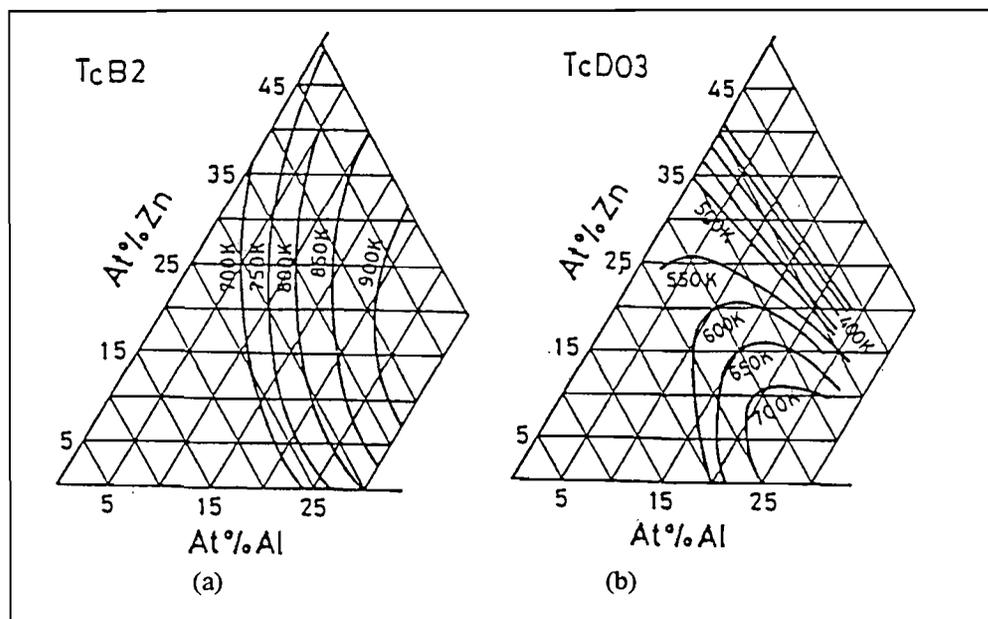


Figura 1.15 Temperaturas críticas de transición de orden en función de la composición química para la aleación CuZnAl. (a) transición A2-B2; (b) transformación B2-L2₁.

Cabe destacar que para aleaciones con composición estequiométrica se produce una transformación de orden homogénea en todo el material mientras que para las aleaciones no estequiométricas, la transformación es heterogénea, de manera que el orden final no es perfecto en todo el material. Entrando en detalle sobre la cristalografía de estas diferentes estructuras tenemos que:

- La estructura A2 corresponde al grupo espacial de simetría $Im\bar{3}m$.
- La estructura ordenada B2 corresponde al grupo de simetría $Pm\bar{3}m$, en el cual los átomos de cobre ocupan las posiciones (0,0,0), mientras que el Zn y/o el Al ocupan el centro de la celda ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). La composición estequiométrica ideal sería 50% at. de Cu y 50% at. Zn y/o Al. La red B2 tiene exactamente el mismo parámetro de red que la A2.
- La estructura ordenada DO₃ que posee un grupo espacial $Fm\bar{3}m$ está constituida por átomos de Cu ocupando los vértices (0,0,0), las posiciones medias de las aristas ($\frac{1}{2}, 0, 0$) y los centros de las caras ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$), así como las cuatro posiciones interiores ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). Las otras cuatro posiciones interiores ($\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), se ocupan aleatoriamente con dos átomos de Zn y dos de Al. La estequiometría ideal del orden DO₃ es 75% at de Cu y 25% at de Zn/Al. El parámetro de red es doble al de la estructura desordenada A2.

- La estructura ordenada $L2_1$ posee el mismo grupo espacial que la DO_3 , $Fm3m$ en la cual los átomos de Cu se sitúan ocupando los vértices de la celda (0,0,0), la posición media de las aristas (1/2, 0,0) y los centros de las caras (1/2, 1/2, 0). Se establecen entonces dos subredes que en el caso del CuZnAl implican que el Zn se sitúa en las posiciones (1/4, 1/4, 1/4) y el Al en las posiciones (3/4, 1/4, 1/4). La estequiometría ideal es entonces, en porcentaje atómico 50% Cu, 25% at Zn y 25% at Al. El parámetro de red es el doble del de la red A2.

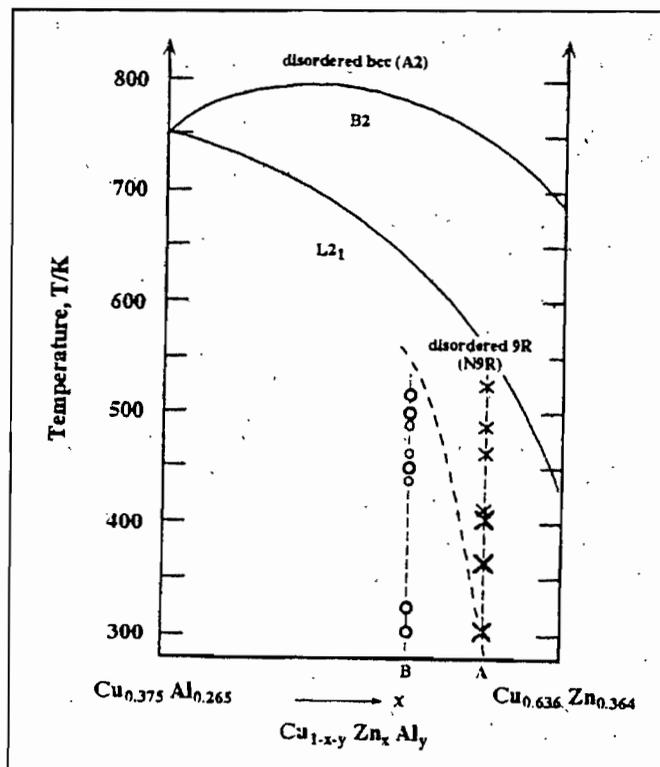


Figura 1.16. Sección pseudobinaria del diagrama de casi equilibrio para la aleación CuZnAl. Los círculos indican que la estructura de orden está retenida, mientras que las cruces indican que no está retenida.

1.3.3 CRISTALOGRAFÍA DE LA MARTENSITA EN LAS ALEACIONES BASE COBRE.

En la sección anterior planteamos que un enfriamiento por debajo de la M_s hace que las estructuras B2, DO_3 o $L2_1$ transformen a 9R y 18R martensitas respectivamente. Las diferentes estructuras de martensitas provienen de diferentes empaquetamientos compactos cuyo plano basal coincide con el plano {110} de la fase β y es este plano basal el que reflejará el grado de orden de la fase β .

Ya se ha comentado también que según el modelo de Bain podríamos crear un número infinito de empaquetamientos de orden de largo alcance, aunque básicamente son 3 ó 4 los más importantes. Existen básicamente dos tipos de nomenclatura para estructuras de empaquetamientos de orden de largo alcance que son la “notación de Ramsdel” y la “simbología de Zdanov” basadas en lo siguiente [95Del]:

-Si partimos como ejemplo de un empaquetamiento como el mostrado en la Figura 1.17 podemos decir que el periodo de empaquetamiento a lo largo del eje c es 9 ya que es la unidad de secuencia de empaquetamiento y que la simetría es romboédrica, de manera que a este empaquetamiento le diremos $9R$, según la notación de Ramsdel que es la notación que seguiremos en la presente Tesis Doctoral. La simbología de Zdanov representa el número de capas en una secuencia según el sentido de las agujas del reloj (número positivo) y el número de capas en una secuencia según el sentido contrario de las agujas del reloj (número negativo). Como la secuencia representada en el ejemplo de la figura anterior es ABCBCACAB la simbología será $(2\bar{1})_3$

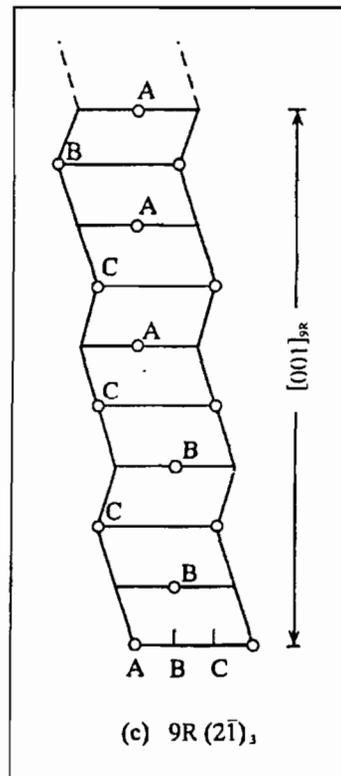


Figura 1.17 Estructura de empaquetamiento de orden de largo alcance ($9R$) o $(2\bar{1})_3$ para la martensita

Además de estas dos notaciones existe otra propuesta por Otsuka et al. [93Ots'] en la cual basan su propuesta en la consideración de que las anteriores notaciones no reflejan la verdadera simetría de las estructuras. Actualmente la nomenclatura más utilizada es la de Ramsdel.

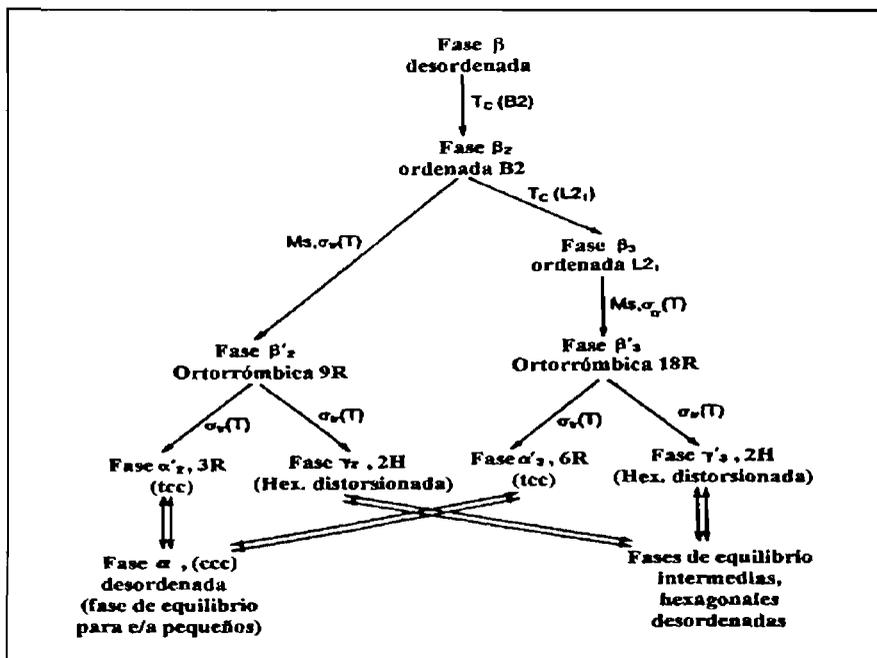


Figura 1.18. Desarrollo de la estructura cristalina de la martensita determinada por el tipo de estructura de la fase β .

Las diferentes representaciones estructurales encuentran su origen en tres factores básicos, los cuales determinan la exacta estructura cristalina de los diferentes empaquetamientos martensíticos. Estos factores se muestran en la Figura 1.18 y son:

- La secuencia de empaquetamiento de los planos
- El orden de largo alcance en la martensita heredado del orden de la fase β
- Las distorsiones del empaquetamiento hexagonal regular de los átomos en los planos basales de la martensita (estas desviaciones son debidas a las diferencias en los tamaños de los átomos y al tipo de grado de orden).

Conocida la complejidad y variedad en el número de empaquetamientos martensíticos que tienen lugar en las aleaciones fase β , es necesario la utilización de una nomenclatura, en la cual todos los parámetros relevantes de la transformación

martensítica se vean reflejados. Un resumen de estas nomenclaturas y parámetros vienen dados en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Características de la martensita.

| Fase | Símbolo | Empaquetamiento | Secuencia | Cristalografía | Estructura | | |
|-----------|---|---|---|-----------------|---|-----------------------------|---|
| Matriz | Martensita | Ramsdell | Zhdanov | Struktur report | Grupo espacial N M | Schoen-files | Sistema cristalográfico N M |
| β | α' β' γ' | 3R 9R 2H 4H | (1) ₃ (21) ₃ (11) (22) | A2 A1 A3 | Im3m Fm3m R3m P6 ₃ /mmc P6 ₃ /mmc | O _h ⁹ | Cubic Cubic Trigonal Hexagonal Hexagonal |
| β_1 | $\alpha'1$ $\beta'1$ $\beta''1$ $\beta'''1$ $\gamma'1$ $\gamma''1$ | 6R 7R 18R ₁ 18R ₂ 18R+2H or 3R 2H (N or M) 4H | (1) ₆ (61) ₂ (21) ₆ (1131) ₃ (11) (22) | DO ₃ | Fm3m I2/m P2/m I2/m I2/m Pnmm Pnmm | O _h ³ | Cubic Monoclinic Monoclinic Monoclinic Monoclinic Orthorhombic orthorhombic |
| β_2 | $\alpha'2$ $\alpha''2$ $\beta'2$ $\beta''2$ $\gamma'2$ | 3R (M) 3R (N) 9R (M) 9R (N) 2H (N or M) | (1) ₃ (1) ₃ (21) ₃ (21) ₃ (11) | B2 | Pm3m P2/m P4/mmm P2/m P2/m Pmna | O _h ¹ | Cubico Monoclinico Tetragonal Monoclinico monoclinico |
| β_3 | $\alpha'3$ $\beta'3$ $\gamma'3$ | 6R 18R 2H (N or M) | (1) ₆ (21) ₆ (11) | L2 ₁ | Fm3m I2/m I2/m Pnmm | O _h ³ | Cubic Monoclinic Monoclinic orthorhombic |

Existe la unificación de criterios al considerar la estructura de la martensita en las aleaciones fase β como empaquetamientos compactos con diferentes secuencias de apilamiento. Tres tipos de martensita, los cuales no sólo se distinguen por la secuencia de empaquetamiento, sino también por los detalles microestructurales de las placas de martensita y también por la morfología de la cizalla asociada con la formación de la martensita son las más importantes [95Del], [95Ahl]. Estos tres tipos de martensita son: la martensita α' , la martensita β' y la martensita γ' .

La martensita α' : es de estructura romboédrica con una secuencia de apilamiento ABC. Presenta una microestructura maclada.

La martensita β' : tiene estructura romboédrica con una secuencia de apilamiento ABCBCACDB. Su microestructura no es maclada sino que presenta defectos de apilamiento cada tres planos compactos.

La martensita γ' : posee un empaquetamiento hexagonal compacto con una secuencia de apilamiento AB...ó ABAC. Presenta una microestructura maclada.

Dentro de cada tipo de martensita α' , β' ó γ' podemos encontrar diferentes estructuras características que quedan reflejadas en la Tabla 1.2 citada anteriormente. No obstante las estructuras martensíticas más usuales son la 9R, la 18 R y la 2H. Para las aleaciones base cobre es posible predecir la fase que presentará la aleación en función de su concentración electrónica e/a :

| | |
|-----------------------|--------------------|
| -Martensita α' | $e/a < 1.42$ |
| -Martensita β' | $1.42 < e/a < 1.5$ |
| -Martensita γ' | $e/a > 1.5$ |

1.4 CARACTERÍSTICAS DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA.

1.4.1 MARTENSITA INDUCIDA POR TENSIÓN. EFECTO SUPERELÁSTICO.

Una aleación con memoria de forma exhibe superelasticidad cuando esta es deformada en un rango de temperaturas en el cual se forma martensita termoelástica bajo la aplicación de una determinada tensión, y espontáneamente desaparece, revierte a la fase original, cuando la tensión deja de aplicarse. De esta manera, la deformación producida es completamente recuperable, y además las deformaciones obtenidas y recuperables son mucho mayores que para los materiales convencionales. Este efecto se puede observar en la Figura 1.19, en la cual el tramo AB representa el comportamiento elástico de la fase β . El tramo BC corresponde a la formación de martensita inducida por tensión. En este tramo un pequeño aumento en la tensión aplicada proporciona elevadas deformaciones. El tramo CD corresponde al comportamiento elástico de la fase

martensítica y el tramo DE al comportamiento plástico de la fase martensítica. Si antes de que se produzca este comportamiento plástico, la tensión es retirada, el material regresa a la posición original, siguiendo los tramos C'FGH.

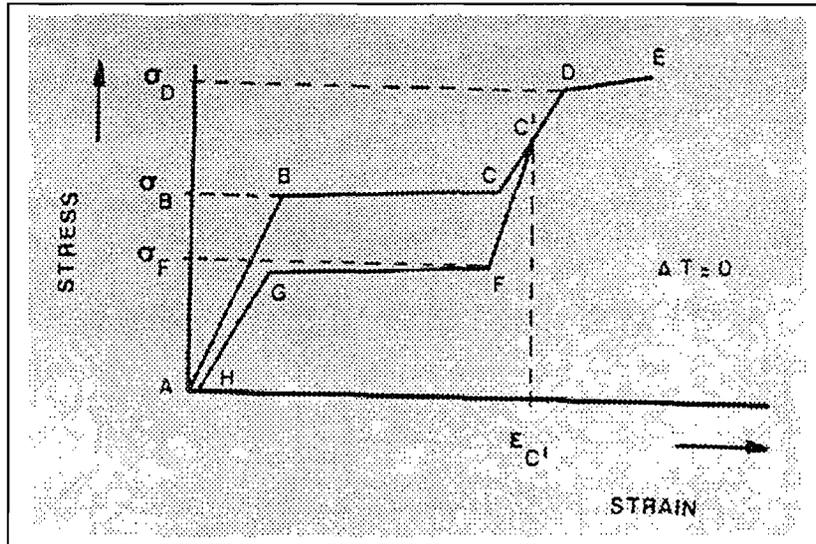


Figura 1.19. Esquema de una curva tensión-deformación de una aleación superelástica.

Cuando se aplica tensión a una aleación con memoria de forma en fase β ($T > A_f$) se produce la formación de una variante de martensita en primera instancia. De las 24 variantes de martensita posibles la formación de una variante específica, mediante la aplicación de tensión dependerá del modo de cizalladura que interactúa con la tensión aplicada. La componente de cizalladura de la tensión aplicada en la dirección de la deformación sobre un plano de hábito, viene dada por la ecuación :

$$\gamma = \sigma \operatorname{sen} \chi \operatorname{cos} \lambda \quad (1.6)$$

donde χ es el ángulo entre el plano de hábito y el eje de tensión y λ es el ángulo entre la dirección de cizalladura y el eje de tensión. El factor $\operatorname{sen} \chi \operatorname{cos} \lambda$ se denomina factor de Schmid. La Figura 1.20 muestra la dependencia de las curvas tensión deformación con la orientación para la transformación $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ en una aleación monocristalina CuAlNi.

De esta manera, cuando se aplica una tensión sobre el material, la tensión de cizalladura de la variante que tenga el factor de Schmid mayor alcanzará el valor de cizalladura crítica antes que el resto de las otras variantes. Esta variante al aumentar la

tensión irá creciendo. La variante que se forme será aquella que acumule mejor la deformación para la tensión aplicada, o lo que es lo mismo la que experimente una mayor deformación en la dirección de la tensión aplicada.

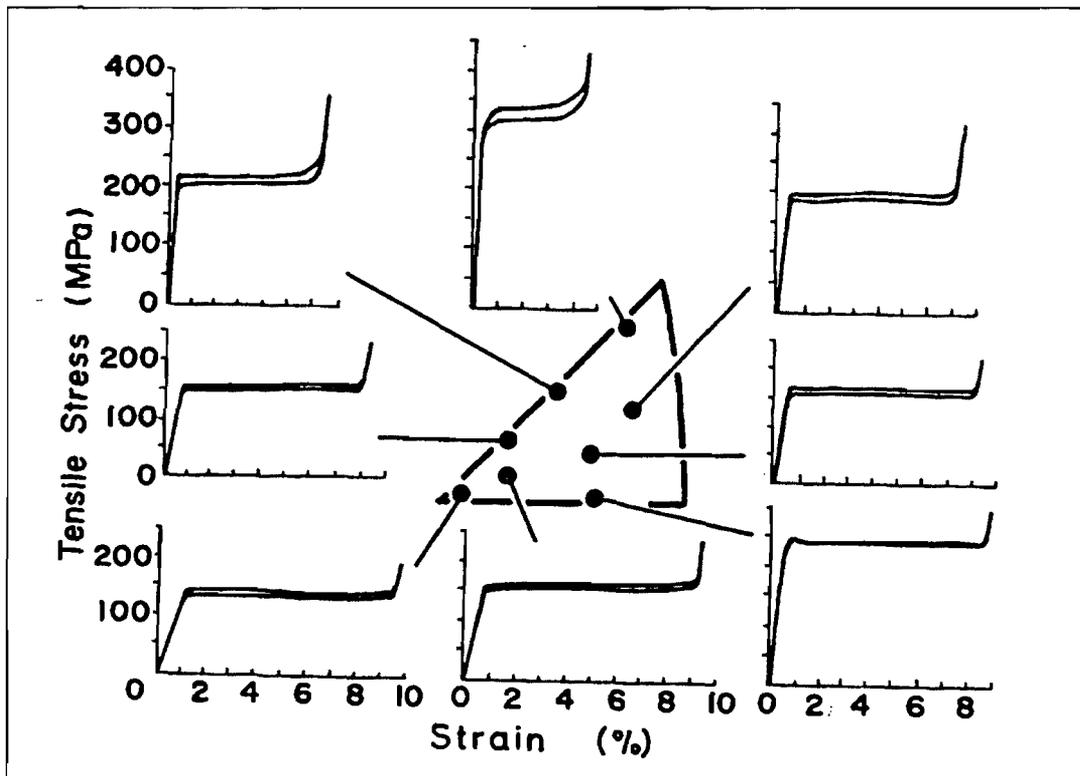


Figura 1.20. Curvas tensión deformación para la transformación $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ en función de la orientación para un monocristal de la aleación CuAlNi.

Eisenwasser et al.[72Eis] Horikawa et al. [88Hor] y Guilemany et al. [90Gui] muestran para aleaciones monocristalinas CuZnSn, CuAlNi y CuZnAl respectivamente la evolución de las curvas tensión-deformación en función de la temperatura como puede observarse en las Figuras 1.21, 1.22 y 1.23.

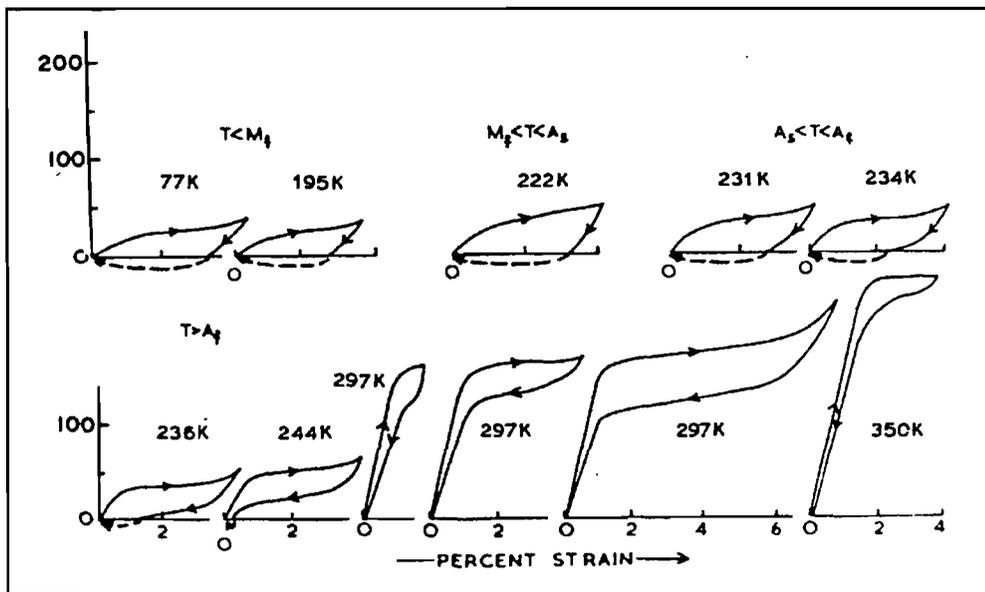


Figura 1.21. Curvas tensión deformación en función de la temperatura para una aleación Cu-34.7Zn-3Sn con una temperatura de transformación $M_s = 221K$.

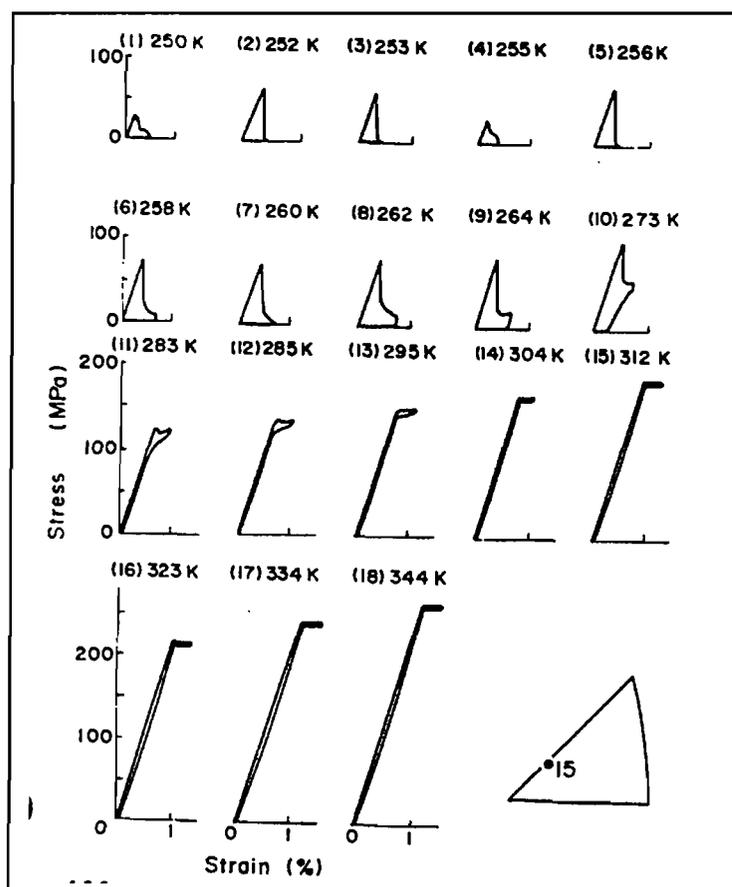


Figura 1.22. Curvas tensión deformación en función de la temperatura para una aleación Cu-14.1Al-4Ni con una temperatura de transformación $M_s = 242K$.

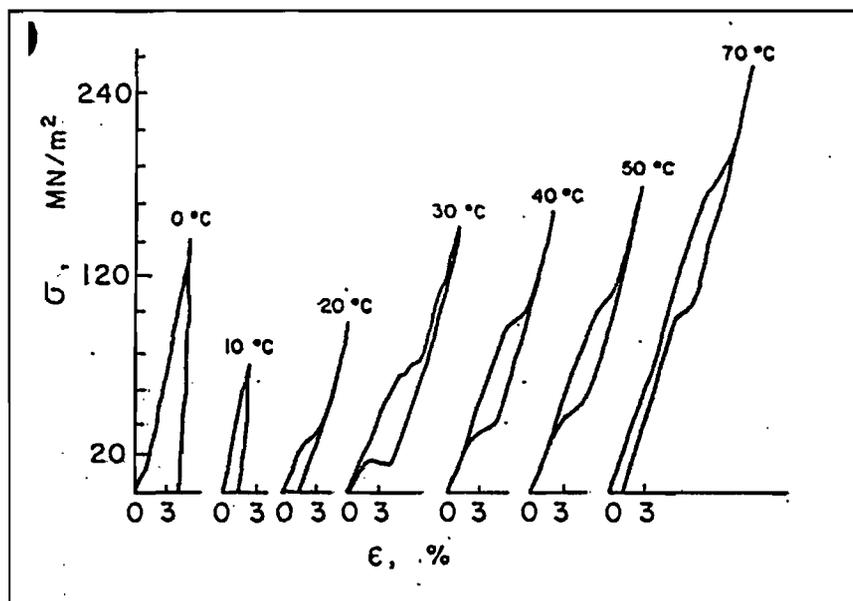


Figura 1.23. Curvas tensión-deformación en función de la temperatura para una aleación CuZnAl.

Para las anteriores representaciones la transformación martensítica ha sido inducida mediante la aplicación de una tensión uniaxial, tracción en las Figuras 1.21 y 1.22 y compresión en la Figura 1.23.

Para la Figura 1.22, se pueden observar dos tipos de curvas tensión-deformación. Las curvas que se presentan a bajas temperaturas y que presentan un pico agudo son debidas a la transformación $\beta_1 (DO_3) \rightarrow \gamma'_1 (2H)$, mientras que las curvas que presentan una pequeña histéresis corresponden a la transformación $\beta_1 \rightarrow \beta'_1 (18R)$. En la Figura 1.24 se presenta la tensión crítica de transformación en función de la temperatura, se pueden observar dos diferentes pendientes que se corresponden con las dos diferentes transformaciones que tienen lugar en función de la temperatura.

La transformación martensítica inducida por tensión es fuertemente dependiente de la temperatura, de la orientación del cristal así como de la velocidad de deformación, condiciones de carga cíclica y estado de tensión. Son varios los trabajos que demuestran y predicen una relación lineal entre tensión y temperatura en aleaciones con memoria de forma usando una ecuación de Clausius Clapeyron modificada [87Fur], [76Ots], [74Arn] así como el efecto de la velocidad de deformación [76Ots], [85Muk], [93Leo] y la deformación cíclica [84Sur], [85Sad], [86Miy]. La deformación de la

transformación no exhibe una dependencia con la temperatura, aunque es fuertemente dependiente de la orientación cristalina [85Muk], [93Leo].

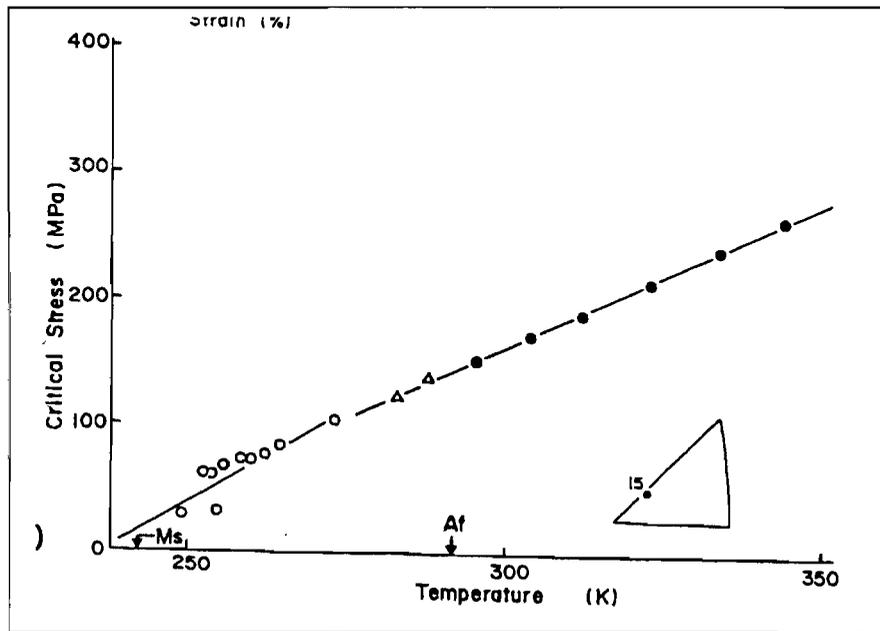


Figura 1.24. Tensión crítica de transformación en función de la temperatura para una aleación Cu-14.1Al-4Ni con una temperatura de transformación $M_s = 242\text{K}$.

El efecto del tipo de tensión aplicada es el menos comprendido. Existen estudios que denotan que la tensión de transformación a compresión es mayor que en tracción para algunas aleaciones con memoria de forma [90Mel], [86Jac], [75Lie] y estudios que denotan que el estado de tensión no tiene apenas efecto en el comportamiento de la transformación [98Gal], y más aún, otros autores [98Gal] denotan para una aleación monocristalina CuAlNi que la tensión de transformación a compresión es menor que en tracción. Además [90Mel] se observa que es a torsión donde se requiere la menor tensión de transformación.

Ken Gall et al. [98Gal] para una aleación CuZnAl policristalina muestran que el comportamiento monótonico tensión-deformación a una temperatura constante $T > M_s$ y $M_s < T < M_d$ es dependiente del tipo de tensión aplicada. La tensión necesaria para producir macroscópicamente una deformación perceptible es un 34% mayor en compresión pura que en tracción pura. Otros tipos de ensayos triaxiales producen curvas tensión deformación entre las obtenidas para compresión pura y para tracción pura como se observa en la Figura 1.25.

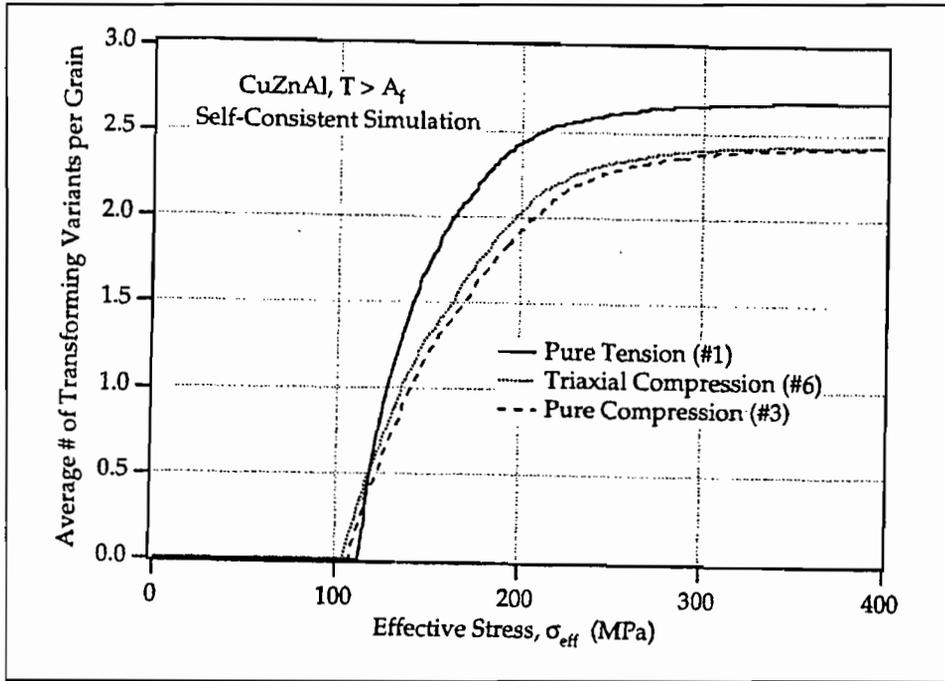


Figura 1.25. Representación del número medio de variantes de martensita activas frente a la tensión aplicada para una aleación CuZnAl con memoria de forma.

Los efectos del estado de tensión en esta aleación CuZnAl son el balance entre los efectos cristalográficos (número de variantes que transforman) y los efectos de la presión hidrostática (cambio de volumen). Los efectos cristalográficos son más pronunciados cuando dos estados de tensión poseen pequeñas diferencias en los niveles hidrostáticos de tensión. El efecto de la presión hidrostática es evidente cuando existen grandes diferencias en las presiones hidrostáticas entre los estados de tensión.

Patel et al. [56Pat] proponen la siguiente ecuación para explicar el efecto de la tensión en la transformación martensítica:

$$\Delta G = m_1^p \tau + m_1^n \sigma_n \quad (1.7)$$

donde τ es la tensión de cizalla a lo largo del plano de hábito en la dirección d_1^p , σ_n es la tensión normal perpendicular al plano de hábito, m_1^p es la componente de cizalla y m_1^n es la componente dilatacional de la transformación. (Ver Figura 1.3).

A partir de esta ecuación que representa el trabajo realizado en el sistema por una determinada fuerza aplicada, la cual produce una determinada deformación, determinan si la tensión aplicada al material, favorece o dificulta la transformación martensítica. Para esto se calcula el trabajo que realiza la fuerza sobre el material, de manera que si es positivo favorecerá la transformación y si es negativo la dificultará.

El primer término de la ecuación siempre será positivo puesto que de las 24 posibles variantes, una es la que mejor acomoda la tensión aplicada. Respecto al segundo término, el signo dependerá de si la tensión aplicada es de tracción, signo positivo para σ_n , o si es de compresión, y entonces, signo negativo para σ_n . Así, se tiene que la transformación martensítica siempre involucra una tensión de cizalladura, mientras una tensión normal puede favorecer o dificultar la transformación en función del modo de tensión y del cambio de volumen asociado con la transformación.

Otra ecuación que permite analizar el efecto de la tensión sobre la transformación martensítica es la ecuación de Clausius Clapeyron modificada que se presenta a continuación:

$$d\sigma/dT = -\Delta S/\varepsilon = -\Delta H^*/\varepsilon T \quad (1.8)$$

donde σ es una tensión uniaxial, ε es la deformación de la transformación, T es la temperatura, ΔS es la entropía por unidad de volumen para la transformación y $-\Delta H^*$ es la entalpía por unidad de volumen para la transformación.

A partir de aquí se justifica perfectamente la razón por la cual la tensión crítica de la transformación aumenta al aumentar la temperatura: La fase β se estabiliza al aumentar la temperatura por lo cual, la tensión requerida para nuclear en ella martensita aumentará también al aumentar la temperatura. No hay que olvidar que existe, además de las temperaturas características ya determinadas (M_s , M_f , A_s , A_f), otra temperatura característica denominada M_d , que es la temperatura a la cual la tensión requerida para inducir martensita en el material es mayor que la tensión requerida para que el material rompa. A temperaturas mayores que M_d el material se comporta de manera convencional.

1.4.2 REORIENTACIÓN DE LA MARTENSITA Y TRANSFORMACIONES MARTENSITA- MARTENSITA.

Cuando se aplica una tensión a una aleación con memoria de forma en estado martensítico $T < M_f$ se observa una reorientación de las placas martensíticas de origen térmico o un crecimiento de aquellas variantes de martensita que presentan una mayor estabilidad termodinámica ante la tensión aplicada a expensas de las otras variantes, así como una posible transformación martensita-martensita.

Un ejemplo de este hecho, lo detalla Otsuka et al. [79Ots] para una aleación monocristalina CuAlNi en la orientación $\langle 001 \rangle$. La estructura de cada fase martensítica determinada mediante difracción de neutrones se muestra en la Figura 1.26 siendo la estructura de la fase β_1 tipo DO_3 . Se observa que todas las estructuras martensíticas son empaquetamientos compactos de largo periodo con el mismo plano basal variando su secuencia de apilamiento. La Figura 1.27 muestra para esta misma aleación la tensión crítica frente a la temperatura para las diferentes transformaciones que tienen lugar.

Se ha propuesto [87Mel'] la siguiente justificación termodinámica para describir estas transformaciones: si se incluye la tensión como variable de estado en la ecuación termodinámica que describe la transformación

$$dG^* = V dP - S dT - l dF \quad (1.9)$$

donde G^* es la energía libre de Gibbs que lleva incorporado el efecto de la tensión, V el volumen, P la presión, l la longitud y F la fuerza. A temperatura y presión constante la ecuación (1.9) se reduce a:

$$dG^* = - l dF \quad (1.10)$$

Su integración permitirá obtener el valor de energía libre en función de la tensión, a temperatura y presión constante.

$$G^*(F) = G^*(0) - l_0 F \quad (1.11)$$

Esta expresión muestra que la energía libre disminuye linealmente al aumentar la tensión, y disminuye más deprisa cuando l se alarga debido a la tensión, por lo que crecerán aquellas variantes de martensita que al aplicar una tensión, se alarguen como consecuencia de la tensión aplicada. El crecimiento de estas variantes tendrá lugar a expensas de aquellas otras que se acorten como consecuencia de la tensión aplicada.

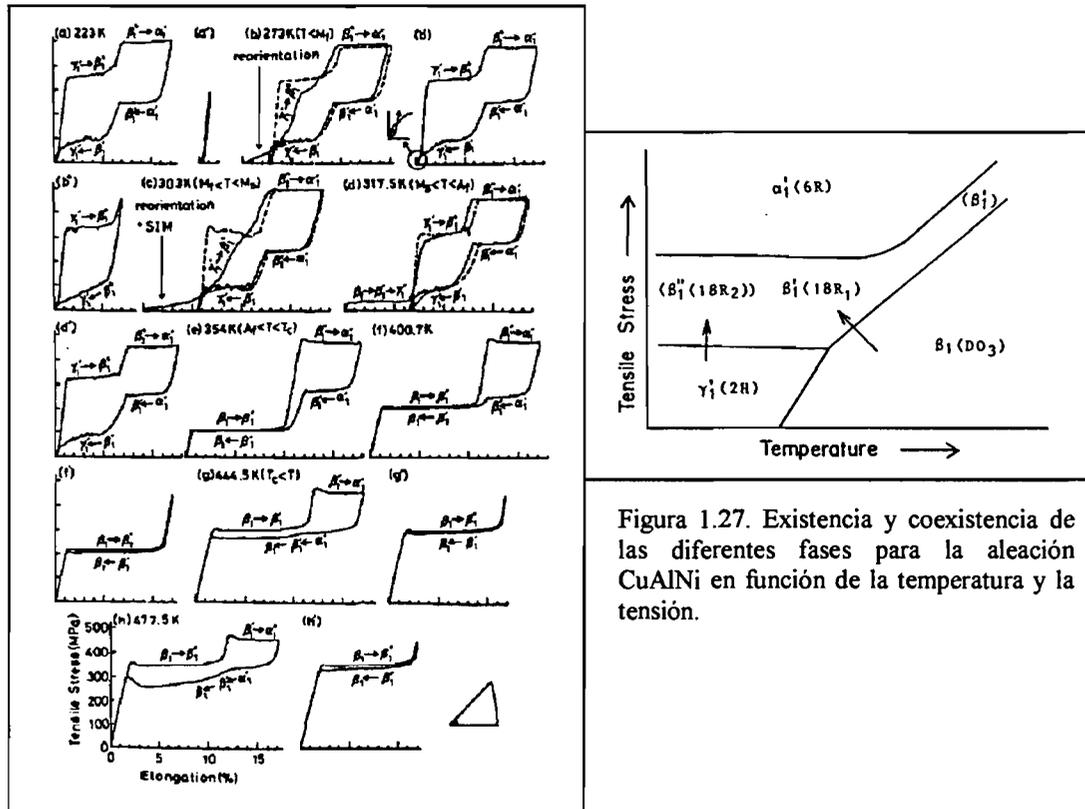


Figura 1.26. Curvas tensión deformación en función de la temperatura para un monocristal de la aleación CuAl_{14.0}Ni_{4.2}. Se observan las diversas transformaciones martensita-martensita que tienen lugar.

Figura 1.27. Existencia y coexistencia de las diferentes fases para la aleación CuAlNi en función de la temperatura y la tensión.

1.4.3 EFECTO GOMA.

El efecto goma se basa en que después de ser envejecida una aleación en la fase martensítica, dicha aleación se comporta como una blanda y elástica goma con elevadas deformaciones recuperables.

Desde 1932 en que Ölander [32Öla] descubriera el efecto goma en una aleación AuCd hasta hoy, se ha observado que diferentes aleaciones que presentan una estructura ordenada muestran el mismo efecto [95Cah], [95Mar], [78Ahl]. Algunas de estas aleaciones son: Au-Cu-Zn, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Au-49.5at%Cd (martensita ξ'_2), In-Tl. El origen del efecto goma no es claro. Se sabe que dicho efecto tiene lugar por el movimiento reversible de los límites de macla, lo que sucede es que aún no queda muy claro cual es el motivo de que el movimiento de dichos límites de macla se vuelva reversible por el efecto del envejecimiento.

Existen diferentes trabajos que plantean modelos para explicar el efecto goma. Básicamente todos ellos se basan en el estudio del papel que juega el orden de corto alcance en la transformación martensítica [95Mar], [78Ahl], [98Ren]. M. Ahlers et al. [78Ahl] realizan el siguiente planteamiento: conociendo que la deformación de la martensita lleva a la aparición de una nueva variante de estructura idéntica a la original, la nueva variante ha de tener una mayor energía libre en el sentido de que existe una fuerza que mueve las intercaras de una manera inversa liberando la tensión. Los posibles mecanismos que pueden producir este incremento en la energía por movimiento de intercaras son:

- a) Creación de defectos o una nueva estructura en el movimiento de intercaras.
- b) Transformación de las dislocaciones existentes, o de los dominios de orden de largo alcance en defectos de mayor energía durante la transformación.
- c) Cambio en el desorden de corto alcance.

De esta manera justifican la contribución que el desorden de corto alcance tiene en el comportamiento observado de efecto goma en una aleación CuZnAl. Demuestran que la contribución del desorden de corto alcance ha de tenerse en cuenta para la explicación del efecto goma, observado que la fuerza impulsora calculada se corresponde con la tensión determinada experimentalmente necesaria para inducir la martensita.

Recientemente Otsuka et al. [98Ren] han elaborado un modelo que no sólo explica el origen del efecto goma sino también de la estabilización de la martensita. Basan el modelo en el siguiente planteamiento:

-Puesto que los dominios de martensita inducida por tensión tienen la misma estructura martensítica, y por lo tanto la misma estabilidad que los dominios originales, estos no pueden ser recuperados cuando la tensión es relajada. Esto lleva a la obtención de una deformación irreversible al liberar la tensión aplicada. De esta manera el comportamiento del efecto goma aparece cuando la martensita es deformada después de ser envejecida durante un determinado periodo de tiempo. Entonces los dominios de martensita inducida por tensión parecen ser menos estables que los dominios originales, lo cual hace que estos sean restaurados cuando la tensión deja de aplicarse. Esto lleva a una deformación recuperable o lo que es lo mismo al efecto goma.

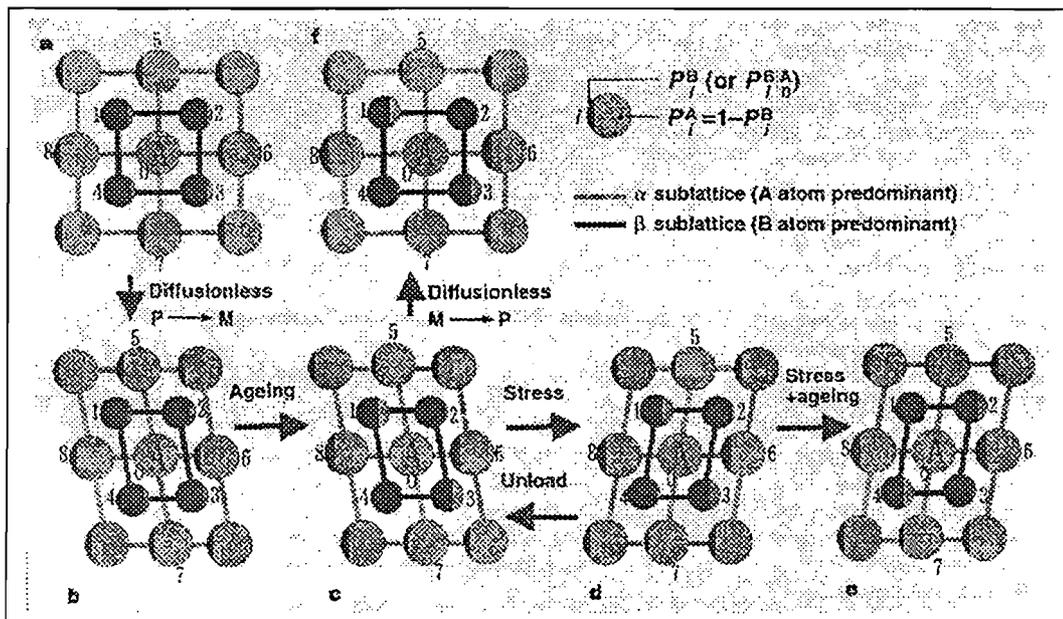


Figura 1.28. Mecanismo que explica el efecto goma y la estabilización de la martensita. En la Figura, se muestra la configuración atómica estática (probabilidades condicionales alrededor del átomo A) de una aleación A-B imperfectamente ordenada. P representa la fase β , M la fase martensítica. P_i^B (o P_i^A) es la probabilidad condicional de que un átomo B (o un átomo A) ocupe un determinado lugar i ($i = 1, 2, 3, \dots, 8$) si el átomo A está en la posición $i=0$.

El problema que se plantea recae en explicar qué sucede durante el envejecimiento de la martensita y qué causa la diferencia de estabilidad entre los dominios inducidos por tensión y los dominios originales. A partir de aquí presentan un modelo basado en evidencias experimentales, Figura 1.28, en el cual centran el problema.

Plantean que durante el envejecimiento no existe cambio en el orden de largo alcance. Ya que la transformación martensítica no cambia el orden de largo alcance, durante el envejecimiento no ocurrirá tampoco ningún cambio de orden de largo alcance si la fase β y la martensítica tienen el mismo orden de largo alcance en el equilibrio. Existe únicamente un tipo de reordenamiento atómico que no hace cambios en el grado de orden de largo alcance: un reordenamiento atómico dentro de la misma subred de la martensita ordenada, no entre subredes. Este proceso es similar al proceso de difusión atómica en aleaciones ordenadas, en las cuales un intercambio atómico efectivo, sólo ocurre dentro de la misma subred, de modo que no se destruye el orden de largo alcance. Como se observa en la Figura 1.28 cuando un reordenamiento atómico ocurre, este tiene lugar más fácilmente para átomos cercanos al átomo A de manera que los átomos lejanos tienen una pequeña contribución. A esto se le llama ordenamiento de corto alcance dentro de la misma subred. Este ordenamiento de corto alcance, se origina por requerimientos que imponen las imperfecciones de red para alcanzar el equilibrio. El reordenamiento atómico ocurre durante el envejecimiento y produce en la martensita una simetría perfecta de ordenamiento de corto alcance. Este ordenamiento que plantean Otsuka et al. [98Rem] es aparentemente diferente al planteado en [95Mar], [78Ahl] y [95Suz].

1.4.4 EFECTO MEMORIA DE FORMA SIMPLE

El efecto memoria de forma se basa en que tras ser deformado el material en estado martensítico, dicha deformación permanece, pero es recuperable, si el material es calentado a una temperatura $T > A_f$ de manera que se produzca en él la transformación inversa y se recupere la forma original. Este efecto se puede observar de una manera gráfica en la Figura 1.29 y puede seguirse de una manera más detallada en la Figura 1.30 para un monocristal. A este efecto se le dice efecto memoria de forma simple puesto que únicamente la forma caliente es memorizada para distinguirlo del efecto memoria de forma doble en que tanto la forma fría como la caliente son recordadas.

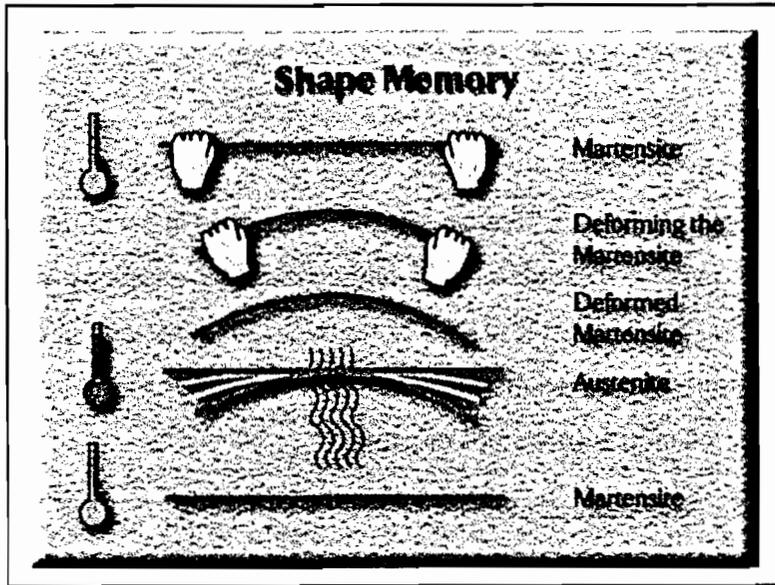


Figura 1.29. Representación gráfica del efecto memoria de forma simple.

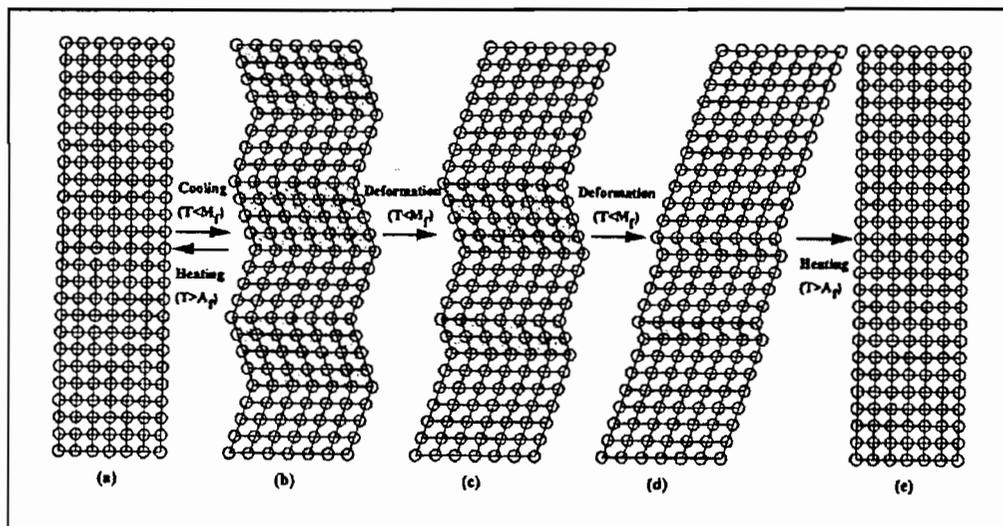


Figura 1.30. Mecanismo del efecto memoria de forma simple para un monocristal.

Este efecto basa su existencia en la consideración de que la deformación tiene lugar únicamente por el movimiento de límites de macla y en la consideración de que la transformación es completamente reversible. Cualquier deterioro de alguno de estos efectos causa la no completa obtención del efecto memoria de forma como se ha visto en apartados anteriores y como se verá en los siguientes apartados. De acuerdo con este efecto, podemos plantear, aplicaciones basadas en una recuperación libre de la forma, aplicaciones basadas en la generación de una determinada tensión como se observa en la

Figura 1.31 y también aplicaciones basadas en la capacidad de realizar un determinado trabajo como se muestra en la Figura 1.32.

Tanto el efecto memoria de forma como el de la superelasticidad, están directamente relacionados. Ambos efectos generalmente pueden ser observados en los mismos materiales y van a depender de la temperatura de ensayo y de la tensión aplicada, de modo que para una muestra en el régimen de temperaturas entre A_s y A_f ambos efectos ocurren simultáneamente y parcialmente. La Figura 1.33 muestra esquemáticamente la relación entre ambos efectos.

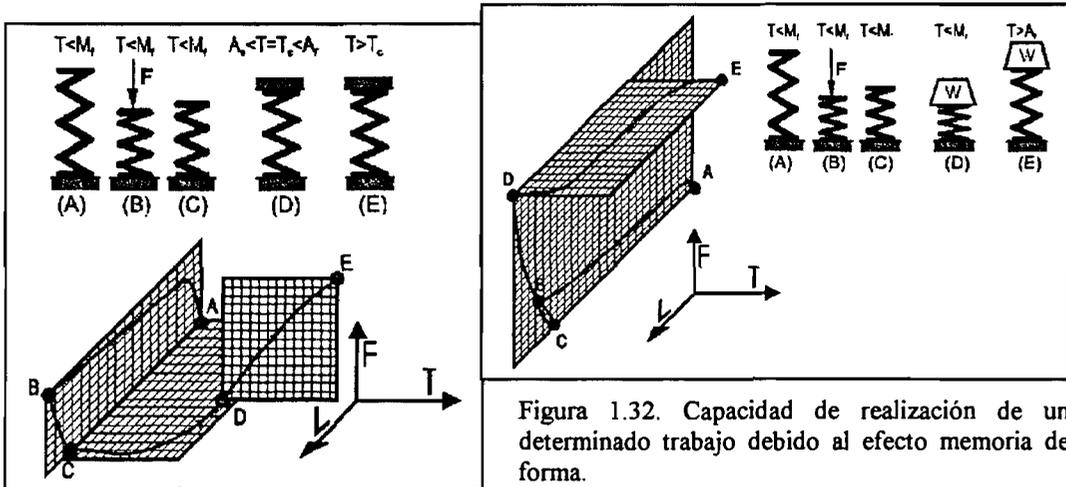


Figura 1.31. Generación de una determinada tensión de recuperación debido al efecto memoria de forma.

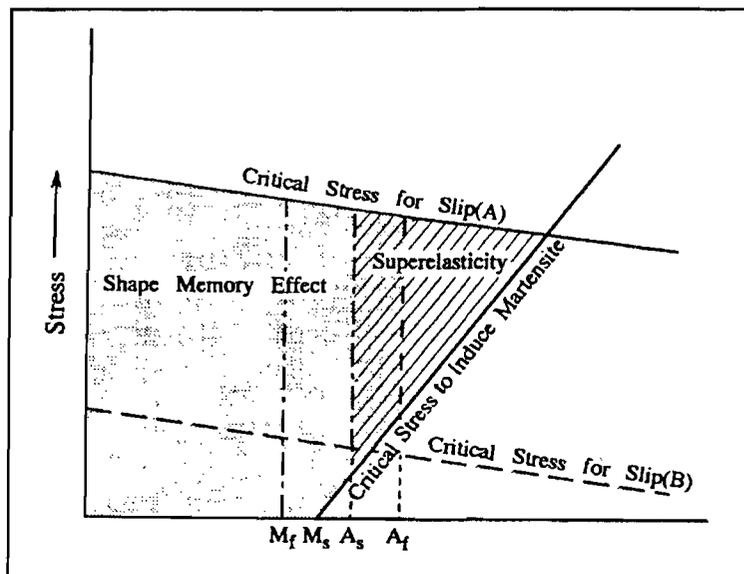


Figura 1.33. Representación de los campos de existencia del efecto memoria de forma y superelasticidad en función de la temperatura y tensión.

1.4.5 EFECTO DOBLE MEMORIA DE FORMA.

El efecto doble memoria de forma, se basa en la memorización tanto de la forma caliente como de la forma fría. En contraposición con el efecto memoria de forma simple, no son necesarias fuerzas externas para producirlo, de manera que el paso de una forma a otra se realizará simultáneamente mediante calentamiento y enfriamiento del material. Este efecto está representado de una manera gráfica en la Figura 1.34, en la que se observa como el material representado en la figura como un muelle, pasa de una determinada forma ($T > A_f$) a otra forma ($T < M_f$) únicamente por efecto de la temperatura (sin necesidad de aplicar ningún tipo de esfuerzo) como se observa en el diagrama que también se muestra en la figura.

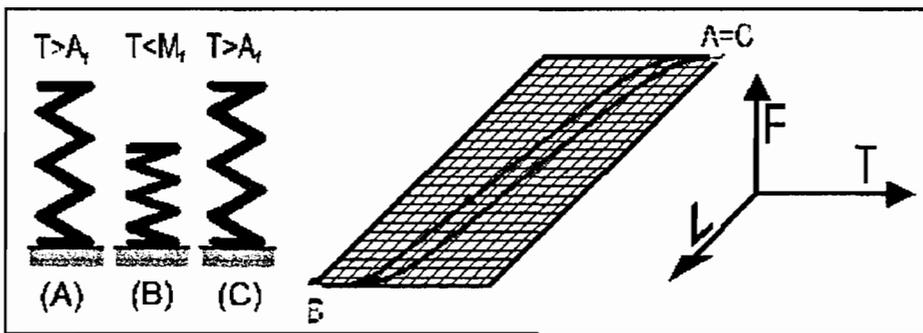


Figura 1.34. Representación gráfica del efecto memoria de forma doble.

El efecto doble memoria de forma no es una característica intrínseca de las aleaciones con memoria de forma, sino que es un efecto que puede ser inducido a partir de diferentes tratamientos termomecánicos. De una manera generalista estos tratamientos termomecánicos se basan, en general, en la repetición de ciclos termomecánicos a través de la región de transformación. A estos tratamientos termomecánicos se les dice tratamientos de entrenamiento o de educación. Estos procesos de entrenamiento lo que hacen es crear una determinada asimetría subestructural en la fase β . El mecanismo del cambio espontáneo de forma requiere de una interacción entre esta anisotropía subestructural y la formación de martensita. Es decir, la anisotropía subestructural creada en la fase β después de los procesos de entrenamiento, ayudará a la formación de variantes preferenciales de martensita, lo cual causará el doble efecto memoria de forma.

1.4.5.1 Tratamientos termomecánicos de educación

Los tratamientos de educación, se pueden clasificar en dos grandes grupos en función de si necesitan o no de procesos difusivos durante su aplicación. [96Fra].

1) Tratamientos de educación que necesitan de la difusión para producirse.

a) Educación por presencia de placas estabilizadas de martensita.

Se basa en el crecimiento de la o las variantes de martensita térmica mediante una placa previa de martensita estabilizada. Esta martensita aparece por envejecimiento bajo sollicitación mecánica de la aleación.

b) Educación por crecimiento orientado de precipitados.

Se basa en la generación mediante tratamientos térmicos adecuados de estos precipitados. Una vez creados los precipitados de una manera controlada, se les hace crecer de una manera orientada. Estos precipitados crean la anisotropía estructural adecuada para favorecer la aparición de determinadas variantes concretas de martensita.

2) Tratamientos de educación que no necesitan de la difusión para producirse.

a) Educación por ciclado térmico bajo tensión constante.

Se basa en la creación de dislocaciones que la existencia de tensión externa orienta en bandas o redes. Estas dislocaciones crean en el material una distribución de tensiones internas que favorecen energéticamente a unas variantes frente a las otras.

b) Educación por ciclado superelástico.

Se basa de nuevo en la creación de bandas de dislocaciones orientadas por el ciclado, lo cual hace que se oriente la martensita que se origina.

c) Educación por ciclado térmico bajo deformación constante.

Tiene su base en la creación de dislocaciones al igual que los dos anteriores

d) Procesos de educación mixtos.

Se basan en la combinación de los tres procesos anteriores, o bien modificaciones de los mismos. El objetivo es siempre la obtención de estructuras de dislocaciones estables.

1.4.6 CAPACIDAD DE AMORTIGUAMIENTO.



Las aleaciones con memoria de forma están consideradas como uno de los materiales metálicos con mayor capacidad de amortiguamiento debido a que la fricción interna que presentan durante la transformación y en fase martensítica es muy elevada. El amortiguamiento mecánico de los materiales también llamado fricción interna, es el resultado de una transformación irreversible de energía mecánica en energía térmica disipada. Al mismo tiempo que disminuye la amplitud de las oscilaciones mecánicas debido a la fricción interna, también se observa la variación del módulo de rigidez (módulo de elasticidad longitudinal o módulo de cizalladura según el tipo de sollicitación) que está asociado al mismo fenómeno físico. Dicho de otra manera, la presencia de una elevada densidad de intercaras móviles entre las variantes de martensita y entre la martensita y la matriz β durante la transformación, hace de esta movilidad un mecanismo importante y eficiente de disipación de energía que además no afecta significativamente a otras propiedades importantes para el uso de estos materiales. Así pues, dos regiones de temperatura se pueden considerar para estudiar la fricción interna en las aleaciones con memoria de forma: la región de temperaturas en la cual el material es completamente martensítico y la región en la cual la fase β coexiste con la fase martensítica. Para la fase β [57Cla], [80Chi], [93Xia], [95Xia] no se ha observado una elevada capacidad de amortiguamiento pero si un fenómeno de relajación.

Cuando coexisten la fase β y la fase martensítica, Bidaux et al. [89Bid] consideran tres diferentes contribuciones a la fricción interna total:

$$Q_{\text{tot}}^{-1} = Q_{\text{Tr}}^{-1} + Q_{\text{pT}}^{-1} + Q_{\text{int}}^{-1} \quad (1.12)$$

donde Q_{Tr}^{-1} es la parte transitoria de Q_{tot}^{-1} y tiene lugar únicamente en el calentamiento o enfriamiento. Depende de parámetros externos como la velocidad de variación de la temperatura (dT/dt), frecuencia de resonancia (f) y amplitud de oscilación (σ_0).

Q_{Tr}^{-1} depende de la cinética de la transformación y es proporcional a la fracción de volumen que transforma por unidad de tiempo.

Q_{pT}^{-1} está relacionado con los mecanismos de la transformación de fase, los cuales son independientes de la velocidad de transformación, tales como el movimiento de intercaras β -martensita y martensita-martensita.

Q_{pT}^{-1} exhibe un pequeño pico cuando la movilidad de las intercaras es grande.

Q_{mt}^{-1} está compuesto por las fricciones internas de cada fase, por lo que es fuertemente dependiente de las propiedades microestructurales (densidad de intercaras, vacantes) especialmente en la fase martensítica.

La observación durante la transformación de un pico de amortiguamiento es debido al factor Q_{Tr}^{-1} . esto implica que a temperatura constante el término $Q_{Tr}^{-1} = 0$, de manera que la capacidad de amortiguamiento queda como función de la fracción de volumen de martensita, de manera que se pierde la elevada capacidad de amortiguamiento. En base a esto, se puede plantear que para aplicaciones en las cuales el material se somete a una vibración continua a una temperatura constante, una muestra totalmente martensítica, ofrece un amortiguamiento más estable. Por otro lado, cuando la muestra está sometida a cargas variables (impactos por ejemplo) con baja frecuencia, la coexistencia de las dos fases es adecuada ya que puede producir martensita inducida por tensión a la vez que produce una liberación de calor. La fricción interna en la fase martensítica es debido a la reversible movilidad de y entre las diferentes variantes de martensita. La Figura 1.35 [90Pat] representa la variación de la fricción interior en función de la deformación para diferentes estados microestructurales de los materiales.

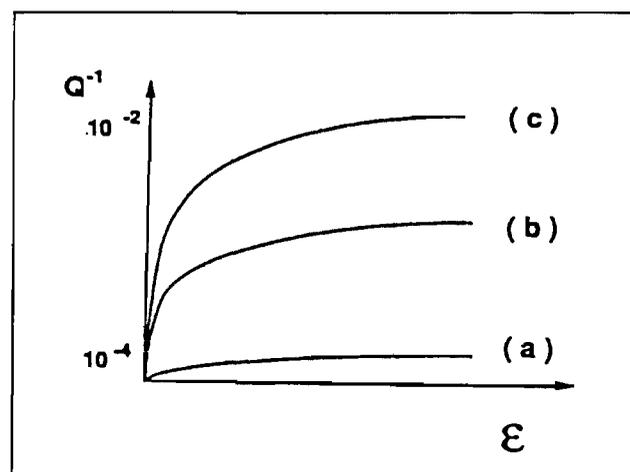


Figura 1.35. Variación de la fricción interior en función de la deformación para las diferentes fases del material (a) fase β ; (b) fase martensítica; (c) fase β -martensita

Xiao et al. [93Xia], [95Xia] realizan un estudio de la evolución con el tiempo de la fricción interna y cambio de forma en diferentes estados microestructurales para dos aleaciones CuZnAl. Observan que la evolución de la fricción interna con el tiempo durante la aplicación de una tensión estática y sinusoidal, depende tanto del estado microestructural como de la temperatura. En el estado martensítico la disminución de la fricción interna con el tiempo es debida al anclaje de las intercaras martensita-martensita por vacantes cuya difusión está activada térmicamente.

En el estado en el que coexisten la fase β y la martensita aparece un pico de fricción interna. Este pico es debido a la transformación martensítica inducida por tensión y al consiguiente anclaje de intercaras β -martensita y martensita-martensita.

Si se realiza una comparación entre la capacidad de amortiguamiento que presentan las aleaciones NiTi, CuZnAl y CuAlNi por ser ellas las tres aleaciones comercialmente más importantes, se observa que la aleación CuZnAl es la que presenta una mayor capacidad de amortiguamiento en un factor del doble que la aleación NiTi y aún mayor que la aleación CuAlNi [87Aer], [87Mel].

Finalmente volver a remarcar que parámetros externos como son la temperatura, tiempo, frecuencia y amplitud, pueden cambiar la capacidad de amortiguamiento. Existen también variables internas, como son: tamaño de grano, densidad de intercaras de martensita y estructura de los defectos, que pueden influenciar el comportamiento amortiguador de estas aleaciones.

En relación a los materiales convencionales se puede decir que las aleaciones con memoria de forma base cobre y la aleación NiTi muestran una capacidad de amortiguamiento al menos un orden de magnitud mayor que los materiales clásicos como son los aceros. La fricción interior F a menudo viene dada por el factor de calidad Q . Este factor es igual al inverso de F , siendo F :

$$F = 1/\Delta W/2\pi W \quad (1.13)$$

donde ΔW es la pérdida de energía por ciclo y W es la energía mecánica del sistema.

En base a estas premisas, Pator et al. [90Pat] plantean los siguientes valores para Q^{-1} :

-la fricción interna en la fase β , debida al movimiento reversible de dislocaciones y defectos puntuales toma el valor de $Q^{-1} \approx 10^{-4}$.

-en el estado martensítico, la fricción interior está asociada, al movimiento reversible de las intercaras entre variantes de martensita, tomando valores del orden de $Q^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-3}$.

-durante la transformación de fase, el valor de la fricción interna es el más importante, tomando valores del orden de $Q^{-1} \approx 10^{-3}$. En este estado la fricción interna está asociada al movimiento entre las intercaras de fase β y fase martensita.

De esta manera para elevadas amplitudes de fricción interna ($Q^{-1} \cong 10^{-4}$), el factor de pérdida de energía en la martensita puede ser del orden de un 6% a un 8%. Durante el impacto un 10% puede ser obtenido. Este factor de pérdida de energía decrece a un 2-4% para amplitudes del orden de 10^{-5} .

1.5 ENVEJECIMIENTO DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE.

Puesto que la transformación martensítica es la base y la esencia de las características singulares de las aleaciones con memoria de forma, es lógico pensar que dichas características se vean afectadas por los procesos de envejecimiento, más aun cuando el efecto memoria de forma ocurre en aleaciones que poseen estructuras metaestables de fase martensita, β , o mezcla de las dos. En cada caso la fase o fases metaestables son susceptibles de transformación por procesos difusionales a una velocidad dependiente de la temperatura hasta una estructura más estable. El envejecimiento en las aleaciones con memoria de forma y especialmente en las aleaciones base cobre, (por ser ellas las más propensas a sufrir este efecto, incluso a temperatura ambiente) es un aspecto clave a solucionar de cara a las posibles aplicaciones industriales de estas aleaciones.

Para entender los procesos de envejecimiento que tienen lugar en estas aleaciones, es preciso conocer los diagramas de fases de equilibrio que rigen su comportamiento y que se muestran en las Figuras 1.36a y 1.36b.

De una manera simple podemos entender el envejecimiento en las aleaciones con memoria de forma como el proceso que hace que las fases β y martensita modifiquen su relación de energía libre, de manera que en ellas tenga lugar un proceso de estabilización o desestabilización. Si entendemos que el campo de existencia de la fase β es el comprendido entre sus dos temperaturas de transformación A_s y A_f y de igual manera para la fase martensítica M_s y M_f , podemos decir que un aumento en el rango de temperaturas M_s y M_f provocará una estabilización de la fase martensítica y de igual manera para la fase β . Esto hace que el envejecimiento sea un problema de cara a la estabilización de las propiedades de estas aleaciones. Por otro lado, cabe destacar que estos procesos de envejecimiento pueden ser utilizados para controlar y regular las temperaturas de transformación de estas aleaciones, o para mejorar sus propiedades mecánicas [88Hus].

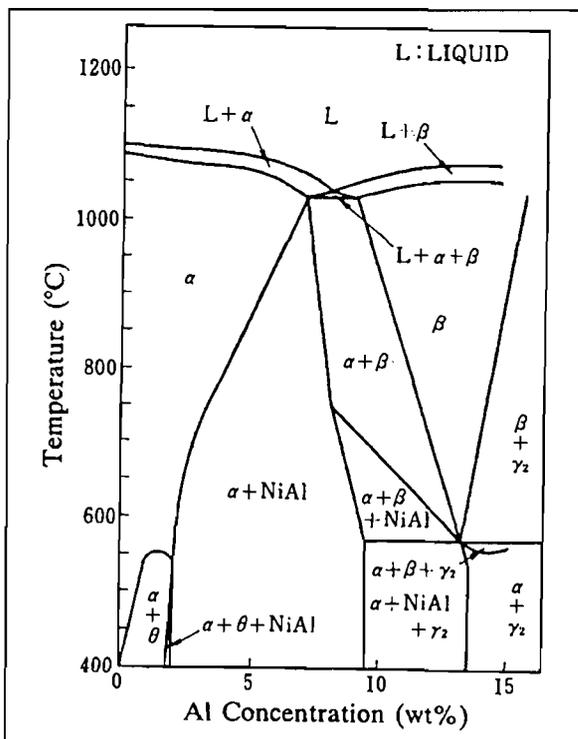


Figura 1.36a. Corte de la sección vertical del diagrama de fases para el sistema Cu-Al-Ni con un 3% en masa de Ni.

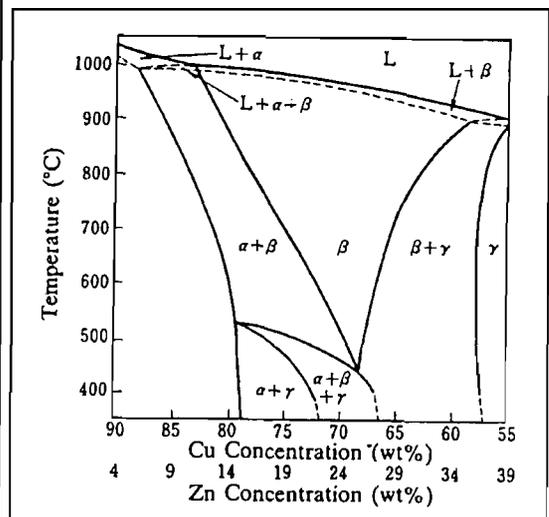


Figura 1.36b. Corte de la sección vertical del diagrama de fases para el sistema Cu-Zn-Al con un 6% en masa de Al.

1.5.1 ENVEJECIMIENTO EN LA FASE β .

Las dos principales causas de envejecimiento de la fase β en las aleaciones base cobre son, por un lado los cambios de orden que en ellas tienen lugar y por otro lado la formación de precipitados. Además existe otra tercera causa que sería la transformación bainítica.

El tipo y grado de orden atómico en la fase β determina el tipo de empaquetamiento de largo periodo que forma la estructura martensítica, y afecta a la relativa estabilidad de la fase β y por lo tanto a las temperaturas de transformación martensíticas. Queda claro que los cambios en el estado de orden son una de las claves que explican los orígenes del envejecimiento en la fase β . Como ya se ha comentado en apartados anteriores las aleaciones base cobre cuando son templadas desde elevadas temperaturas sufren las transformaciones de cambio de orden. En un primer momento $A2 \rightarrow B2$ y posteriormente $B2 \rightarrow DO_3$ ó $(L2_1)$ transformación que tiene una fuerte dependencia de la composición de la aleación [75Ind] y que a menudo es incompleta debido a su naturaleza de primer orden, por lo que a bajas temperaturas la fase β metaestable posee orden atómico $B2$ ó DO_3 . Además, durante el proceso de temple se introduce un exceso de vacantes en el material que también evolucionará con los procesos de envejecimiento [89Wan] [85Hum]. De esta manera al envejecer estas aleaciones a temperaturas intermedias las reacciones de orden proceden asistidas a la vez por la migración de vacantes.

Nakamura et al. [80Nak] comentan que un pronunciado incremento en la temperatura M_s para la aleación $Cu_{28}Al_{14}Ni$ durante el envejecimiento en la fase β es debido a un cambio estructural de DO_3 a $L2_1$ además del progreso en el orden DO_3 . Shimizu et al. [92Shi] para una aleación $CuZnAl$ y Nakata et al. [90Nak] para una aleación $CuAlNi$ examinan detalladamente las posiciones que ocupan los átomos constituyentes de estas aleaciones en una red tipo DO_3 mediante análisis de la estructura del cristal utilizando la técnica de ALCHEMI (Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis). Esta técnica es adecuada para distinguir los lugares cristalográficos ocupados por átomos con similares factores de dispersión como son el Cu y el Ni los cuales son difíciles de distinguir mediante técnicas convencionales como

son los Rayos X y la difracción de electrones. De hecho el incremento en M_s durante el envejecimiento es atribuido al progreso del orden entre los vecinos más próximos (nnn) en la estructura $L2_1$. Nakata et al. [90Nak] mediante difracción de Rayos X en un monocristal atribuye también el incremento de M_s al progreso del orden (nnn) en la estructura $L2_1$. Correlaciones similares entre M_s y el orden (nnn) en la fase β se han encontrado para aleaciones CuZnAl [90Suz] .

Para la aleación CuAuZn [90Tad] y otra CuZnAl [93Nak] se ha encontrado que la temperatura M_s apenas sufre cambios durante el proceso de envejecimiento, lo cual presupone que en la fase β no sólo es la cinética de las reacciones de orden sino también las composiciones químicas de las aleaciones, las que juegan un papel importante en los procesos de envejecimiento.

Como se puede observar en las Figuras 1.36a y 1.36b, al tratar térmicamente a elevadas temperaturas la fase β , la precipitación de las fases de equilibrio α , $\gamma(\text{Cu}_5\text{Zn}_8)$, $\gamma_2(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$ o NiAl es susceptible de ocurrir. Kennon et al. [82Ken] detallan que el envejecimiento de aleaciones β_1 CuAlNi, β_1' CuAlNi y β_1' CuZnAl a temperaturas en el rango comprendido entre 200 y 450°C causa en última instancia pérdida de capacidad de memoria de forma. En todos los casos, la pérdida va precedida por un incremento en la dureza, el cual a temperaturas elevadas es debido a la precipitación de las fases estables α y γ_2 . Al mismo tiempo, este hecho va asociado con un cambio en las temperaturas de transformación martensíticas las cuales dependen de la composición de la aleación y temperatura de envejecimiento. El tiempo requerido para iniciar el cambio en dichas propiedades está en función de la temperatura de envejecimiento y sigue una ecuación de Arrhenius.

La precipitación modifica la transformación martensítica debido a la coherencia de los campos de deformación alrededor de los precipitados y/o a la destrucción de sitios potenciales para la nucleación de martensita. Cuando tiene lugar el crecimiento de los precipitados, la fase β modifica su composición enriqueciéndose o empobreciéndose en átomos de soluto en función de la composición química de los precipitados. Como resultado, la temperatura M_s aumenta o disminuye provocando un empeoramiento en la recuperación de forma en ambos casos. Precediendo a la formación de las fases de

equilibrio la transformación bainítica ocurre en algunas aleaciones CuZn. Este hecho está asociado con el efecto denominado memoria de forma inversa.

Hussain et al. [88Hus] muestra para una aleación β CuAlNi que una vía para la mejora de sus propiedades mecánicas es el incremento de la resistencia de los límites de grano mediante envejecimiento de la aleación. El cambio en el comportamiento a fractura al envejecer la aleación, parece asociado a la precipitación de la fase dúctil α fcc en las regiones de los límites de grano.

1.5.2 ENVEJECIMIENTO EN LA FASE MARTENSÍTICA.

El envejecimiento en la fase martensítica es denominado como “estabilización de la martensita” puesto que la temperatura A_s de algunas aleaciones aumenta con el tiempo de envejecimiento, y en ocasiones la transformación inversa es suprimida. Como se observa en la Figura 1.37 para una aleación CuZnAl cuanto mayor sea la temperatura de envejecimiento mayor será el incremento de la temperatura A_s . Existen diferentes modelos para explicar la estabilización de la martensita. Entre ellos, los más importantes son: el anclaje de las intercaras martensíticas por vacantes y la disminución de la energía libre interna de la martensita por reordenamiento o desordenamiento atómico y relajación de átomos.

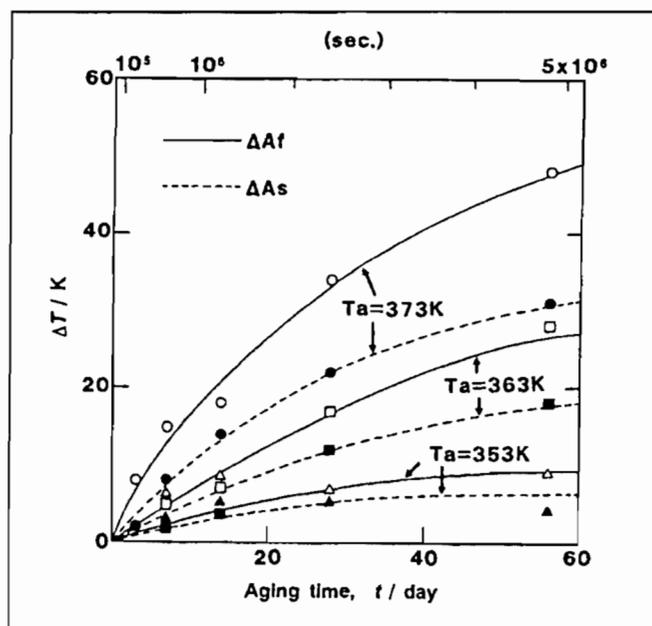


Figura 1.37. Representación del cambio en las temperaturas A_s y A_f en una aleación CuZnAl en función del tiempo de envejecimiento y de la temperatura de envejecimiento T_a .

1.5.2.1 Efecto de las vacantes.

Muchas de las vacantes existentes en la fase β a altas temperaturas pueden quedar atrapadas durante el proceso de temple. La aniquilación del exceso de vacantes durante el envejecimiento de la fase β a diferentes temperaturas ha sido determinada en diferentes estudios: [76Fuk], [85Hum].

Debido al gran número de lugares en los cuales las vacantes pueden quedar atrapadas como son las intercaras entre variantes, los límites de maclas, los defectos de empaquetamiento, las dislocaciones...etc, se ha observado que dichas vacantes pueden migrar y desaparecer durante el envejecimiento. De esta manera, la presencia de lugares con elevada densidad de vacantes en la fase martensítica jugará un papel esencial en la migración de vacantes en esta fase. La migración de estas vacantes puede crear pares de átomos desordenados, y además, las zonas que estaban ocupadas por las vacantes pueden quedar desordenadas y enriquecidas en átomos de soluto. Al prolongar el envejecimiento, estas áreas pueden quedar envueltas formando precipitados o fases estables, ricas en átomos de soluto [92Daz].

Wang et al. [89Wan] muestran para una aleación CuZnAl que por temple directo a partir de la fase β desordenada, se estabiliza la martensita por formación de vacantes, lo cual hace que el efecto memoria de forma empeore. En el mismo trabajo, un temple por etapas no estabiliza la martensita, de modo que el efecto memoria de forma mejora. Esto indica como se ha presupuesto, que en la estabilización de la martensita las vacantes juegan un papel importante.

El papel que juegan las vacantes ha sido demostrado de igual manera mediante experimentos de irradiación [91Mo].

1.5.2.2 Cambios en el estado de orden

La estabilización de la martensita por temple directo está causada por la existencia de vacantes, las cuales provocan un cambio estructural a partir del cual la martensita reduciría su energía libre respecto a la fase β quedando de esta manera

estabilizada. Este cambio estructural se ha planteado como un cambio en el estado de orden de dicha fase.

El reordenamiento en la fase martensítica, provoca el cambio en la estabilidad relativa de la fase β y martensita [82Sca], [82Jas]. La reordenación de la fase martensítica se aprecia por el hecho de que las separaciones angulares entre algunas reflexiones como son la $12\bar{2}$ y la 202 de la martensita 18R, lo cual refleja la distorsión ortorrómbica en el plano basal de la martensita debido al ordenamiento, ciertamente decrecen al envejecer [84Del]. De esta manera el reordenamiento de la martensita puede verse como un desorden.

Estudios de difracción de Rayos X para la aleación CuAlNi envejecida a temperaturas cercanas a A_s confirman que el grado de orden $L2_1$ ó DO_3 muestra un ligero decremento durante la estabilización de la martensita [92Daz]. Para una aleación CuZnAl se ha encontrado mediante la técnica de Alchemi [92Shi], [90Nak], que el intercambio entre átomos vecinos cercanos de Cu-Zn ocurre durante el envejecimiento de la martensita, provocando una disminución en el orden de largo alcance $L2_1$. Esto se corresponde con lo comentado por Abu Arab et al. [88Abu] los cuales sugieren que la cinética de estabilización de la martensita es proporcional a la concentración de vacantes de temple.

Como ya se ha comentado, está establecido que en la fase β , los pares de átomos de Cu-Zn desordenados (nnn) juegan un papel primordial en la estabilidad relativa de la fase β y martensita, mientras que en la fase martensita, los pares de átomos nn Cu-Zn desordenados, juegan un importante papel en el envejecimiento de la fase martensítica. La creación de pares de átomos desordenados nn provoca un pequeño incremento de energía que se ve compensado por el incremento en la entropía configuracional debida al desorden, hasta que se establece el equilibrio de orden de largo alcance en la martensita a la temperatura determinada. De esta manera, queda justificado el hecho observable de que la estabilización de la martensita alcanza la saturación y ésta es dependiente de la temperatura. Por otro lado, también cabe destacar que la presencia de exceso de vacantes, maclas y defectos en general ayudará a la formación de pares de átomos desordenados en la fase martensítica. Se ha constatado que al envejecer, la

densidad de defectos decrece gradualmente mientras que las dislocaciones aumentan. Visto esto y en base a la teoría fenomenológica de la transformación martensítica, los defectos son trazas de redes de cizalla invariante, de manera que dichos defectos harán que la transformación proceda con más dificultad [93Nak].

Otra técnica empleada para caracterizar los procesos cinéticos de relajación y los efectos del envejecimiento en una aleación CuZnAl ha sido la técnica llamada: MDSC “Modulated Differential Scanning Calorimetry” [98Wei]. Esta técnica es una herramienta fundamental para analizar las transformaciones de fase que tienen lugar en las aleaciones con memoria de forma. En particular para analizar los flujos de calor que se producen en la transformación, obteniendo una mayor información que mediante el DSC convencional. Dos etapas en el envejecimiento de la martensita pueden distinguirse: la primera está caracterizada por la estabilización de la martensita y la segunda por su descomposición. Se observa que la estabilización de la martensita no sólo se ve reflejada por el incremento en las temperaturas de transformación inversa, sino también por el incremento en la entalpía de la transformación reversible.

Como ya se ha comentado anteriormente en el apartado referente al efecto goma Otsuka et al. [98Ren] han propuesto recientemente un modelo que explica los orígenes tanto del efecto goma como de la estabilización de la martensita. Si nos fijamos otra vez en la Figura 1.28 cuando la martensita estabilizada o envejecida (etapa c) es deformada, cambia a otro dominio o macla como resultado de la acomodación de la deformación. Debido a que este proceso de maclado es no difusivo, las probabilidades de ocupación atómica mostradas en la etapa c son heredadas por el nuevo dominio como se observa en la etapa d, aunque no es estable para el nuevo dominio el cual se muestra en la etapa e. De esta manera se produce una determinada fuerza conductora que intenta restaurar el dominio original. Cuando la tensión externa es liberada inmediatamente después de la carga, dicha fuerza conductora restaura el nuevo dominio (etapa d) al original (etapa c) mediante demaclado. Si la tensión es aplicada durante un determinado tiempo la configuración atómica de la etapa d tiene el suficiente tiempo para reorganizarse en una configuración estable de manera que el efecto goma no tiene lugar. Lo cual se corresponde con la experimentación.

Cuando la martensita estabilizada (etapa c) es calentada y transforma a la fase β la configuración de orden de corto alcance estable de la fase martensítica, es heredada por la fase β . De esta manera, se puede observar que la configuración mostrada en la etapa f no es una configuración estable para la fase β . Desde un punto de vista termodinámico esto se corresponde con un incremento en la temperatura de transformación A_s , siendo este el origen del llamado efecto de estabilización de la martensita.

Otro aspecto a comentar es que se ha demostrado que la estabilización de la martensita para la aleación CuZnAl puede evitarse en gran medida mediante trabajado en caliente [89Dua]. Los mecanismos que provocan este hecho no están del todo claros, pero se piensa que la formación de dislocaciones a elevada temperatura durante el proceso de trabajado en caliente es un factor que permite una elevada movilidad de las vacantes. Se ha de comentar al mismo tiempo que si las dislocaciones son introducidas por fatiga a baja temperatura la estabilización no es suprimida, por lo que parece esencial que las dislocaciones sean introducidas por trabajado en caliente.

1.6 EFECTO DEL CICLADO TÉRMICO EN LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE.

Desde el punto de vista estructural, el comportamiento del material bajo ciclado térmico se puede referir a la generación y movimientos de defectos de red. En general, el comportamiento ante el ciclado térmico de las aleaciones base cobre con memoria de forma depende del tipo de aleación, de la estructura cristalina, así como del grado de orden en la estructura.

Para una aleación CuAlNi Nakata et al. [85Nak] relatan que el ciclado térmico causa la disminución de las temperaturas de transformación M_s y A_f como se observa en la Figura 1.38. Esta disminución de las temperaturas de transformación se asocia a la acumulación de dislocaciones. De la misma manera relatan la disminución de T_0 como debida a la disminución en el grado de orden nnn de la fase β $L2_1$. Esto lleva a la conclusión de que el ciclado térmico y sus efectos diferirán según la transformación

ocurra en un estado de orden B2 ó DO₃. Así para una aleación CuZnAl [83Per], [83Li] [92Jos] la temperatura de transformación M_s para la aleación tipo B2 aumenta al aumentar el número de ciclos térmicos, mientras que para la aleación tipo DO₃ M_s disminuye. Las dislocaciones que se generan durante el ciclado térmico establecen lugares preferenciales para la nucleación de la martensita pues tensiona localmente la fase β a la vez que estabiliza la martensita en un más o menos amplio rango de temperaturas. El resultado de esto es el aumento de M_s y A_f , la disminución de la histéresis de la transformación y la disminución de la proporción de estructura que transforma [83Per]. Tras una serie de ciclos térmicos completos que depende del tipo de aleación y estado de orden, los efectos del ciclado se saturan, de manera que la proporción de estructura que transforma lo hace de una manera completamente reversible.

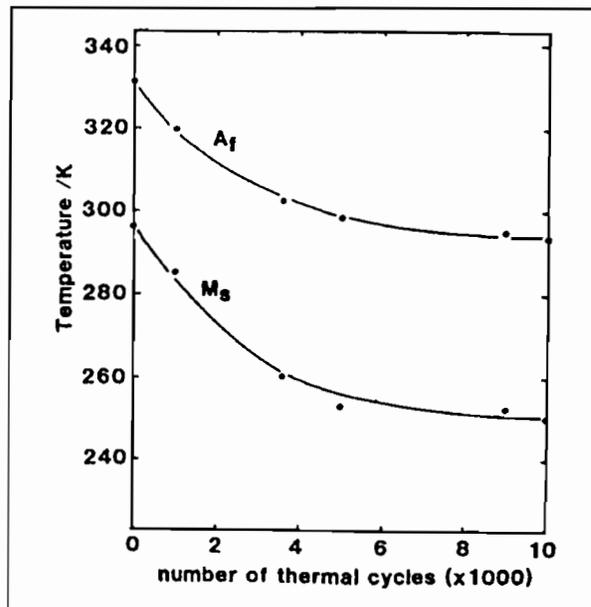


Figura 1.38. Representación de la variación de las temperaturas M_s y A_f en función del número de ciclos térmicos para una aleación CuAlNi

Para la aleación CuZnAl que presenta efecto doble memoria de forma [92Jos] el comportamiento ante el ciclado térmico al exhibir el efecto doble memoria de forma es diferente al mostrado por los materiales que no han sido educados antes de realizar el ciclado térmico. Esto es debido a la formación de un campo de tensiones internas orientadas, el cual condiciona la aparición durante la transformación de placas de martensita con orientaciones preferenciales. Se ha observado que al incrementar el número de ciclos A_s y M_f decrecen, mientras que M_s y A_f permanecen

aproximadamente constantes. Esto hace pensar que el ciclado térmico aumenta la estabilidad de la fase β en las aleaciones base cobre que presentan efecto doble memoria de forma. Como la diferencia M_s-M_f o A_f-A_s aumenta, la velocidad de la transformación se reduce al aumentar el número de ciclos. La disminución de la histéresis térmica podría indicar que la movilidad de las intercaras β /martensita aumentan, ya que la histéresis térmica está asociada a la fricción causada por el movimiento de las intercaras durante la transformación tanto directa como inversa. De la misma manera, la disminución de la velocidad de transformación que se observa en el incremento de las diferencias M_s-M_f y A_f-A_s implica que los ciclos térmicos aumentan la energía de deformación elástica y disminuye la transformación.

Como puede observarse en la Figura 1.39 tanto las temperaturas A_s como M_f y la temperatura $T_0 = \frac{1}{2} (A_s+M_f)$ decrecen por ciclado térmico. Esto indica como ya se ha comentado anteriormente que la fase β en la aleación CuZnAl puede estabilizarse por ciclado térmico. Este comportamiento durante el ciclado térmico ha sido asociado a la formación de *clusters* de vacantes y aglomeración de vacantes detectadas mediante mediciones de tiempos de vida de positrones [92Jos].

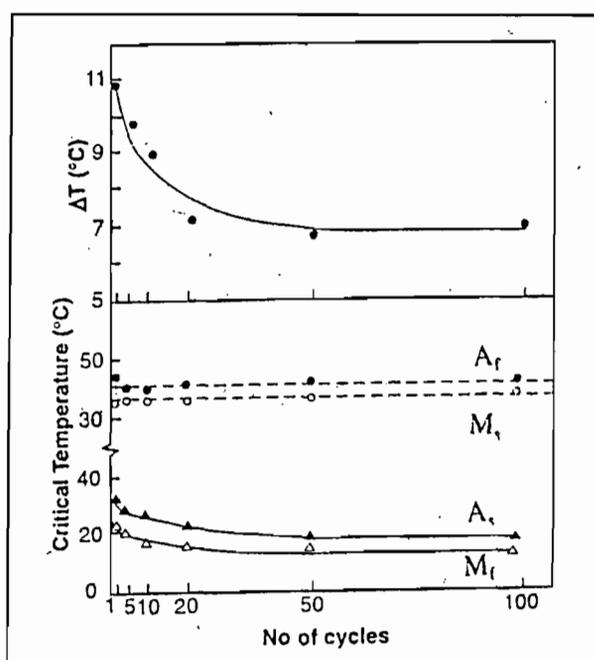


Figura 1.39. Representación de los cambios en las temperaturas de transformación e histéresis para una aleación CuZnAl en función del número de ciclos térmicos.

En este sentido Manfred Thumann et al [92Man] muestran como resultado del ciclado térmico en una aleación CuZnAl a través del rango de transformación un endurecimiento del material aumentando M_s y disminuyendo A_f , lo cual indica la formación irreversible de defectos lo cual se corresponde con lo planteado en [92Jos]. La densidad de dislocaciones acumuladas en el ciclado térmico, dependen del modo de transformación [91Sak]. Así para la transformación DO_3 (ó $L2_1$) \rightarrow 18R la cantidad de dislocaciones producidas, es mayor que para la transformación DO_3 (ó $L2_1$) \rightarrow 2H. De esta manera la diferencia en la cantidad de dislocaciones se atribuye no a la relajación de tensiones producidas por el cambio de volumen en ambas transformaciones (que es similar) sino a las estructuras atómicas existentes entre la martensita y la fase β en ambos casos.

1.7 FATIGA MECÁNICA EN ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE.

Existen diferentes rangos de temperaturas en los cuales se puede producir la fatiga de los materiales con memoria de forma, para los cuales la respuesta que produce el material es diferente. Estos rangos de temperaturas están directamente relacionados con la estabilidad de las diferentes fases presentes en la aleación. Así, podemos definir los siguientes rangos de temperaturas:

- | | |
|----------------------|---|
| 1) $T_1 > M_d$ | Fase de alta temperatura β estable. |
| 2) $M_d > T_2 > M_f$ | Fase β pseudoestable. Rango en el que se produce martensita inducida por tensión. |
| 3) $M_s > T_3 > M_f$ | Rango de transformación térmica. |
| 4) $M_f > T_4$ | Fase de baja temperatura martensita estable |

La diferente respuesta que se obtiene en estos cuatro rangos de temperaturas se puede entender en función de la transformación que ocurra o no ocurra durante el ciclado mecánico, a la vez que puede ser descrita de igual manera que en la fatiga clásica como se muestra en la Figura 1.40.

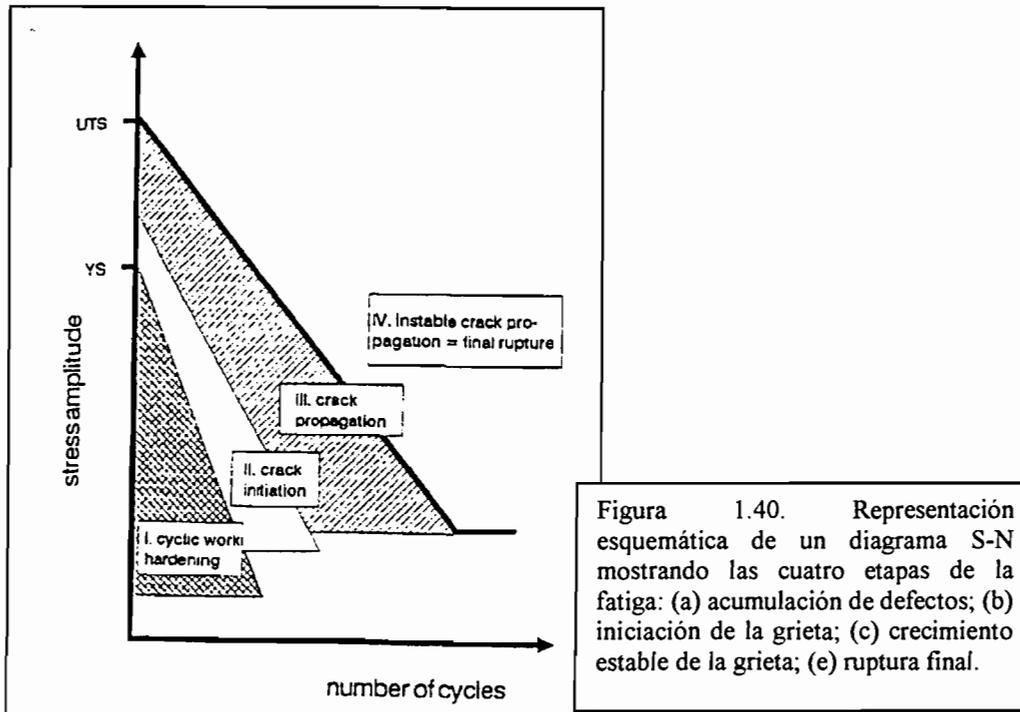


Figura 1.40. Representación esquemática de un diagrama S-N mostrando las cuatro etapas de la fatiga: (a) acumulación de defectos; (b) iniciación de la grieta; (c) crecimiento estable de la grieta; (e) ruptura final.

Como es lógico, los cambios estructurales que se produzcan durante el ciclado mecánico podrán modificar las propiedades de la transformación. El comportamiento de memoria de forma está fuertemente influenciado por el tratamiento térmico, y puede perderse después de aplicaciones prolongadas debido principalmente a la elevada anisotropía elástica, al elevado tamaño de grano y a la elevada dependencia de la transformación con la orientación, asimismo como a la segregación que se puede producir en los límites de grano. Los límites de grano en las aleaciones con memoria de forma presentan estructuras bcc ordenadas de largo alcance con lugares que debido a su elevada anisotropía elástica presentan muchas incompatibilidades. Así la fatiga en muestras policristalinas para las aleaciones base cobre muestran mayoritariamente una fractura intergranular.

El fallo de las aleaciones con memoria de forma puede estar influenciado por el tamaño de grano, la densidad de defectos, los tratamientos térmicos, la cantidad de deformación y los tipos de deformación aplicada. Tres tipos de fallos en las aleaciones con memoria de forma durante la deformación cíclica han sido observados:

- a) Fallo por fractura debido a la tensión o deformación cíclica a temperatura constante.
- b) Cambio en las propiedades mecánicas, físicas y funcionales debido al ciclado térmico.
- c) Degradación del efecto memoria de forma debido a la tensión, deformación o ciclado térmico en o a través de la región de transformación.

El estudio de la fatiga en las aleaciones con memoria de forma no ha sido hasta el momento muy exhaustivo. A continuación, se expone un resumen de los trabajos más importantes desarrollados en este campo para las aleaciones con memoria de forma base cobre. Así el primer trabajo que se encuentra en la bibliografía es el desarrollado por L. Delay et al. [78Del]. En este trabajo se ensayan varias aleaciones CuZnAl en fase β y en fase martensita en tensión cíclica desde tensión cero a tensión máxima $2\sigma_A$.

En las Figuras 1.41 y 1.42 se muestra la relación de tensión $2\sigma_A$ frente a N_f para las aleaciones en fase β y martensita respectivamente. Dichas curvas muestran la existencia de una relación tipo Basquin.

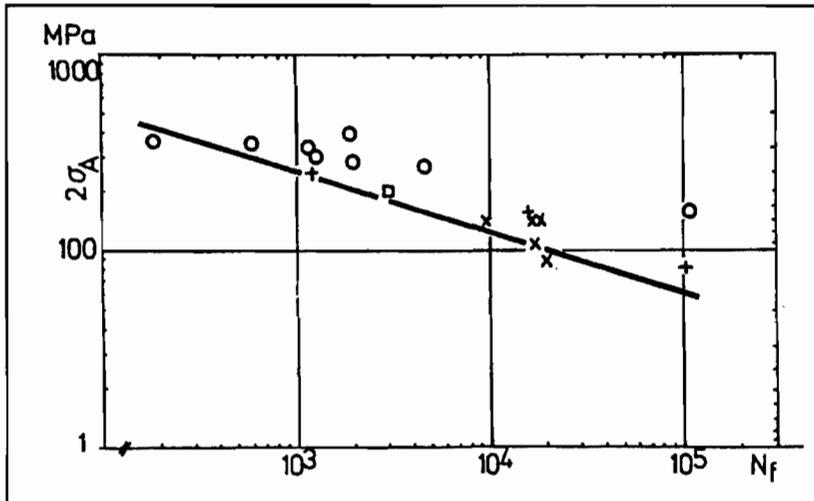


Figura 1. 41. Vida a fatiga en relación con la amplitud de tensión para varias aleaciones pseudoelásticas CuZnAl en fase β .

Una comparación entre las dos curvas muestra que la aleación en fase martensita posee mejores propiedades de fatiga que la aleación en fase β , en un orden de $N_f = 10^2$. Microestructuralmente, observan la formación de dislocaciones y la presencia de martensita retenida en los límites de grano lo cual crea concentraciones de tensiones locales y facilita la fractura del material.

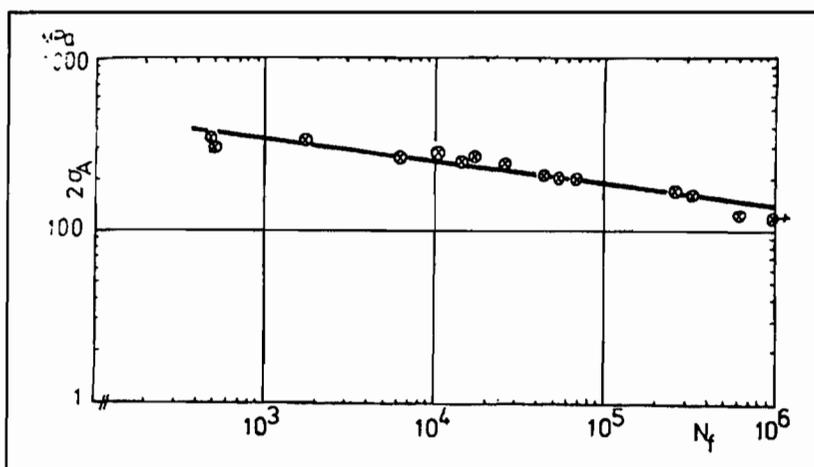


Figura 1.42. Vida a fatiga en relación con la amplitud de tensión para la aleación CuZn_{15.0}Al_{8.0} martensítica.

Poco después Melton et al. [79Mel] observan que dependiendo de la relación entre M_s y la temperatura de ensayo los mecanismos de deformación primaria son la formación de martensita inducida por tensión cuando $T > M_s$ y la reorientación de placas de martensita cuando $T < M_s$. Realizan ensayos de fatiga de flexión rotatoria y observan para la aleación CuZnAl en fase β que la vida a fatiga es de alrededor de 10^5 ciclos para tensiones menores de 30 MPa. Para una aleación en fase martensítica se observa que la vida a fatiga aumenta sustancialmente.

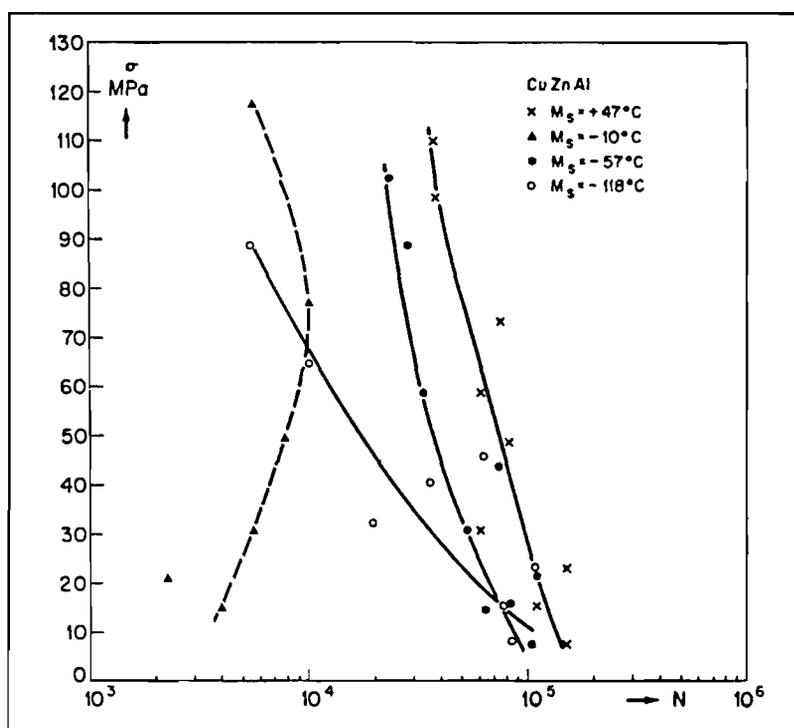


Figura 1.43. Curva S-N para diferentes aleaciones CuZnAl, ensayadas a T_{amb} en flexión rotatoria.

Estos autores concluyen que las propiedades de fatiga en estas aleaciones están controladas por la fractura intergranular consecuencia de las incompatibilidades de deformaciones en los límites de grano. En la Figura 1.43 se observa la curva S-N para la aleación CuZnAl en función de la M_s .

En el mismo camino se enmarca el trabajo que presentan R. Oshima et al. [82Osh], los cuales realizan ensayos de fatiga tensión-compresión en una aleación CuZnAl policristalina en fase β mediante carga dinámica a varias temperaturas entre 40 y -196 °C obteniendo las curvas S-N que se muestran en la Figura 1.44.

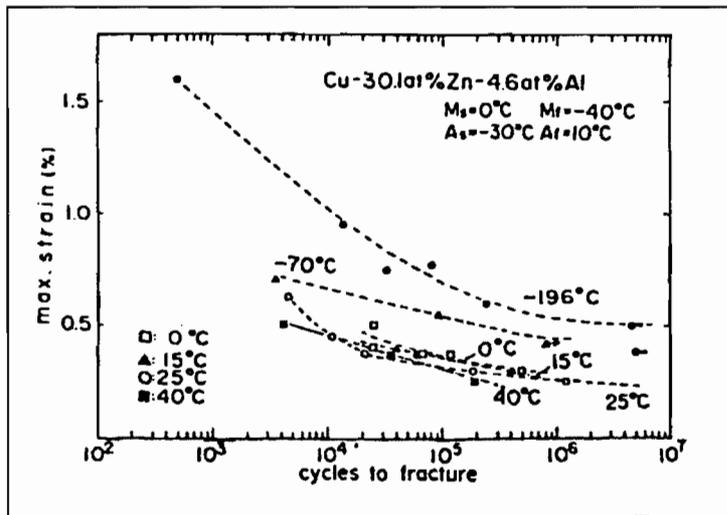


Figura 1.44. Curvas S-N para diferentes aleaciones CuZnAl

Se obtiene el límite de fatiga en la fase martensita a una deformación máxima del 0.5% y temperaturas por debajo de -70°C , mientras que no se obtiene límite de fatiga en la fase austenítica. La mayoría de las fracturas tienen lugar a lo largo de los límites de grano independientemente de la temperatura de ensayo.

El nivel de tensión para la reordenación de variantes de martensita, es mayor que para nuclear martensita inducida por tensión en la fase β . La relajación de tensiones en las cercanías de las microgrietas en la martensita tiene lugar de una manera más completa que en la austenita. La fase martensítica es prevenida de la fractura mediante la propagación de microgrietas.

A partir de aquí ya comienzan a aparecer trabajos en los que se comienza a estudiar la fatiga, en relación con otros aspectos que presentan estas aleaciones con memoria de forma. Así J. Janssen et al. [82Jan] muestran el efecto que tiene el tamaño de grano en las propiedades de fatiga de una aleación CuZnAl, observando que el refinado de grano mejora las propiedades a fatiga como se observa en las Figuras 1.45 y 1.46. Concluyen que las propiedades de fatiga tanto de la fase β como de la fase martensita pueden ser mejoradas de una manera importante dotando a las muestras de una marcada textura y haciendo que la deformación cíclica impuesta no exceda de la máxima deformación de reorientación y transformación. De la misma manera analizan

la capacidad de amortiguamiento en la fase martensítica observando que dicha capacidad disminuye durante el ciclado.

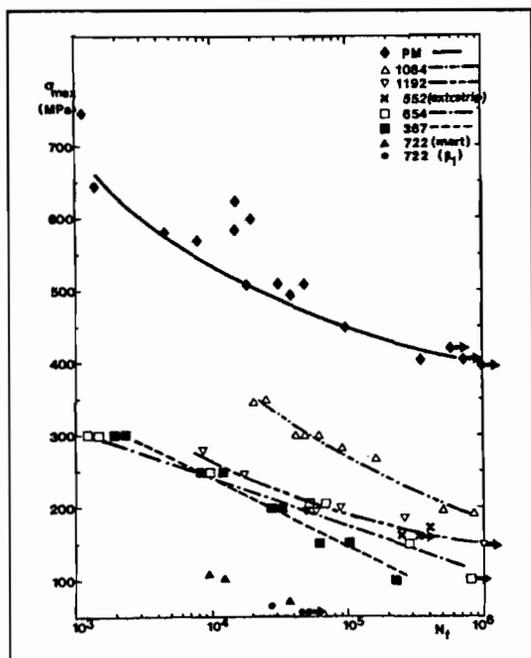


Figura 1.45 Curvas S-N para aleaciones CuZnAl ensayadas bajo carga cíclica sinusoidal con $f=5$ Hz, $\sigma_{min}/\sigma_{max} = 0$ y $T_{test} = 22^\circ\text{C}$. Las flechas indican que el test de fatiga a concluido antes de que la fractura haya tenido lugar.

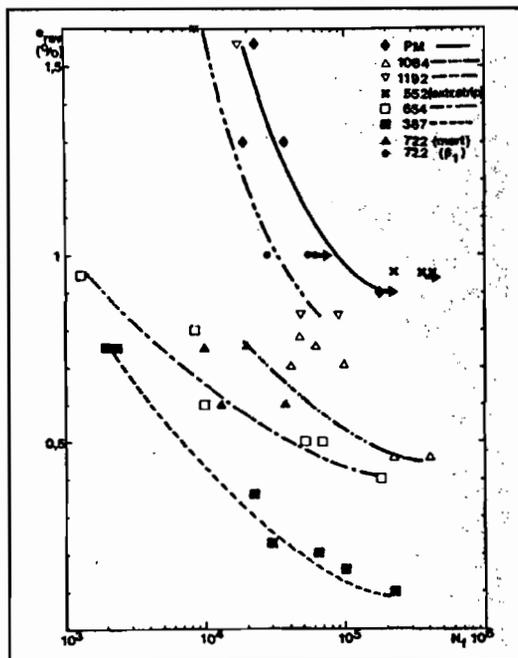


Figura 1.46. Representación del número de ciclos a rotura (N_f) en función de la deformación reversible (ϵ_{rev}). Las flechas indican que el test de fatiga a concluido antes de que la fractura haya tenido lugar

Al mismo tiempo H. Sakamoto et al.[83Sak] para la aleación CuAlNi muestran que la vida a fatiga es fuertemente dependiente del modo de aplicación de la tensión. Observan que la vida a fatiga en el estado policristalino es menor que en el estado monocristalino, independientemente del modo de aplicación de la tensión.

En el caso de modos de deformación elásticos y mediante martensita inducida por tensión, se observa que la vida a fatiga en los policristales es aproximadamente dos ordenes de magnitud menor que en el caso de los monocristales. Esto es debido a que la fractura intergranular ocurre más fácilmente en el estado policristalino que en el monocristalino. Por otro lado se observa también que para el estado martensítico la diferencia entre policristales y monocristales es pequeña debido a que las incompatibilidades de deformaciones entre granos vecinos puede ser acomodada fácilmente por maclado. Las Figuras 1.47a, 1.47b y 1.47c muestran las curvas S-N para

los diferentes modos de deformación así como para los diferentes modos de aplicación de la tensión, para monocristales y policristales de la aleación CuAlNi.

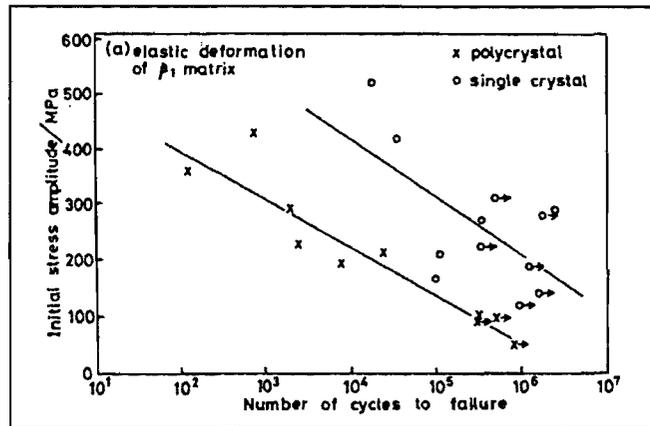


Figura 1.47a Curvas S-N para una aleación monocristalina y policristalina CuAlNi deformadas elásticamente en la fase β .

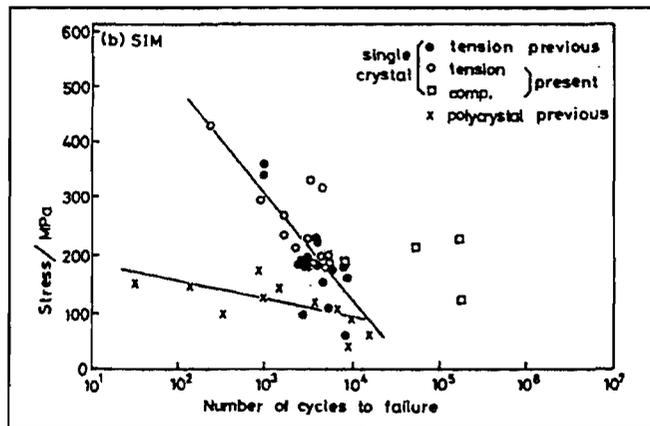


Figura 1.47b. Curvas S-N para una aleación monocristalina y policristalina CuAlNi deformadas mediante la formación de martensita inducida por tensión en la fase β .

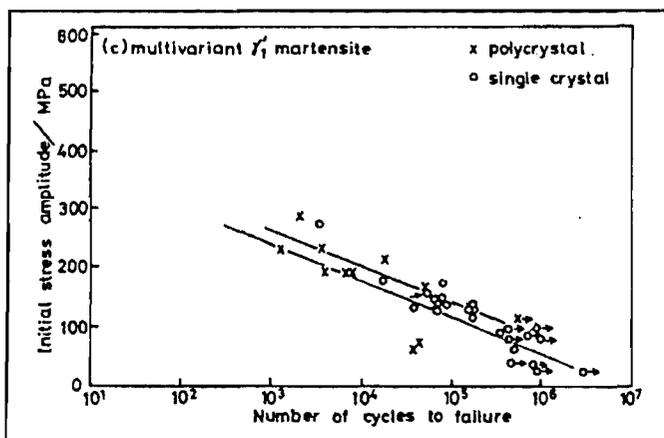


Figura 1.47c Curvas S-N para una aleación monocristalina y policristalina CuAlNi en la fase multivariante 2H martensita.

Finalmente, M. Thumann et al. [92Man] muestran un estudio de fatiga a flexión cíclica en aleaciones CuZn y CuZnAl ($d=6.7\text{mm}$ $R=-1$) con temperaturas de transformación M_s muy por encima, por debajo y muy por debajo de la temperatura ambiente.

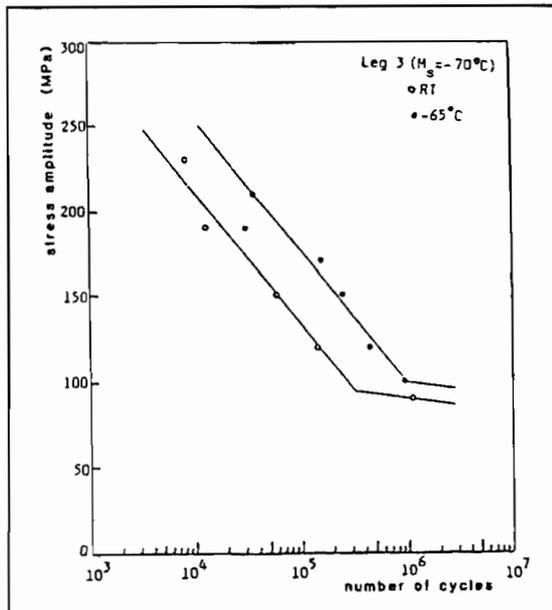


Figura 1.48a Curvas S-N a temperatura ambiente y a temperatura de -65°C para una aleación CuZnAl con una temperatura de transformación $M_s = -70^{\circ}\text{C}$.

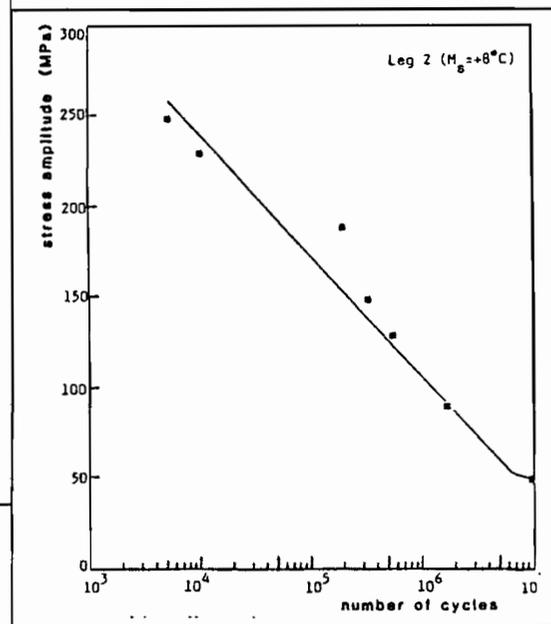


Figura 1.48b. Curva S-N a temperatura ambiente para una aleación CuZnAl con una temperatura de transformación $M_s = 8^{\circ}\text{C}$.

Plantean que para una buena comprensión de la vida a fatiga, es muy importante tener en cuenta la estructura de los granos en la fase β , así como la proximidad de las temperaturas de transformación. Los estudios microestructurales indican que el mecanismo de dislocaciones en la fase β (en la fatiga transcristalina) se ve suplementado por martensita residual. Este efecto es más pronunciado cuanto más cercana esté la temperatura de trabajo a la M_s . Por otro lado observan una buena tensión de fatiga para la aleación completamente martensítica.

Observan que en la fase martensítica la etapa de nucleación de grietas tiene lugar en las interfases y dentro de las placas de martensita. La etapa de propagación de grietas es lenta para la fase martensítica debido al crecimiento de múltiples grietas.

En el mismo ámbito que estos dos trabajos anteriores, se enmarca el presentado por Lu et al. [96Lu], los cuales realizan un estudio de fatiga en función del tratamiento térmico para una aleación CuZnAl. Observan que la vida a fatiga de la aleación decrece con el incremento de la temperatura de betatización de 750 a 900°C. Las muestras que han sido tratadas térmicamente mediante step-quenching muestran una mayor vida a fatiga que las muestras templadas en agua helada. Esta ventaja desaparece cuando se emplean elevadas temperaturas de betatización. La razón de la pérdida de esta ventaja puede ser entendida por el dominante efecto del tamaño de grano y la elevada densidad de vacantes que tienen lugar a elevada temperatura.

Dando una explicación no tan fenomenológica sino más física aparecen los trabajos que se presentan a continuación:

M. Sade et al. [85Sad] observan para monocristales de la aleación CuZnAl el aumento del número de dislocaciones formadas en el interior de los cristales con el número de ciclos. Los empaquetamientos o redes de dislocaciones actúan como obstáculos para la propagación de la martensita, causando localmente grandes deformaciones que deben ser acomodadas. Observan la formación de redes de dislocaciones cercanas a la superficie las cuales causan la formación de hoyos y extrusiones si la dirección de cizalla de la martensita es suficientemente cercana a la superficie. Los hoyos creados crecen con el número de ciclos y cuando confluyen forman grietas paralelas al plano de hábito considerando este efecto como la etapa de nucleación de grietas. Observan también que la composición de la aleación y la orientación cristalina no tienen un efecto relevante en la vida a fatiga.

En el mismo sentido, estos autores (M. Sade et al.) [85Sad1] observan para monocristales de la aleación CuZnAl que la vida a fatiga es considerablemente aumentada cuando la temperatura de ciclado disminuye desde temperatura ambiente hasta -186°C. Aparte de la tensión de ciclado, la temperatura parece ser el único parámetro que tiene una influencia sistemática en el comportamiento a fatiga. Ni la composición de la aleación, ni la orientación cristalina, ni la velocidad de ciclado, ni el tratamiento térmico, cambia el valor de N_f en una cantidad que exceda al valor de la dispersión experimental de los datos.

Para la fase β estable el fallo por fatiga está básicamente dominado por la formación y crecimiento intercrystalina de grietas a menos que las estructuras de límites de grano sean modificadas por procesos de trabajado en caliente. Observan también que la fatiga mecánica disminuye la temperatura de transformación M_s y el ciclo total de transformación en unos 20°C .

Las Figuras 1.48a, 1.48b, 1.48c y 1.48d muestran las curvas S-N para las diferentes aleaciones estudiadas.

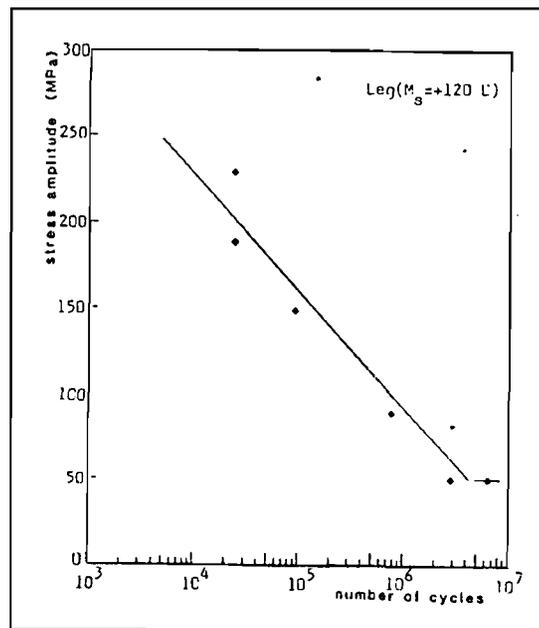


Figura 1.48c. Curva S-N a temperatura ambiente para una aleación CuZnAl con una temperatura de transformación $M_s = 120^\circ\text{C}$

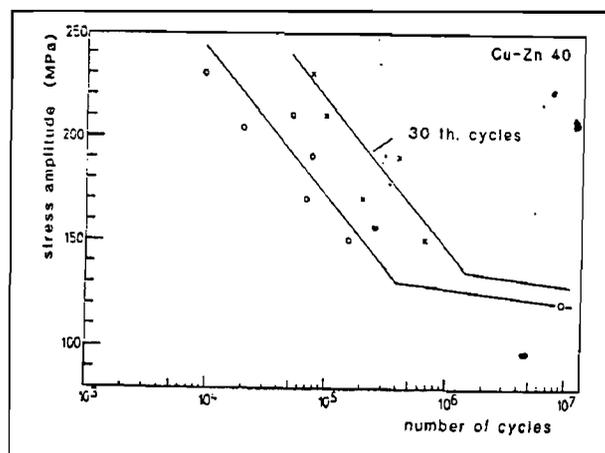


Figura 1.48d. Curva S-N a temperatura ambiente antes y después de la realización de 30 ciclos térmicos para una aleación CuZn.

1.8 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

1.8.1 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE Ni-Ti

El efecto memoria de forma y el efecto de la pseudoelasticidad en las aleaciones aproximadamente equiatómicas NiTi tienen lugar a partir de la transformación martensítica termoelástica que sucede en la fase β (B2) para obtener una estructura martensítica (B19'). También puede ser que los efectos anteriores estén asociados a la transformación en etapas que sucede a partir de la fase β para obtener una estructura trigonal también llamada fase R y a partir de esta obtener la fase martensítica B19'. La Figura 1.49 muestra el diagrama de equilibrio para la aleación NiTi en la zona cercana a la composición equiatómica.

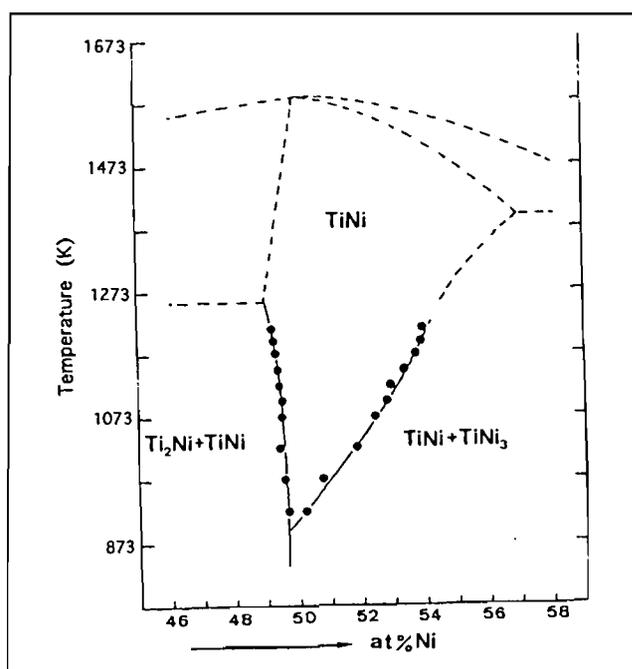


Figura 1.49 Diagrama de equilibrio para la aleación NiTi en la zona cercana a la posición equiatómica

Aunque en este diagrama la región de existencia de la fase con estructura B2 por debajo de 923 K no se especifica, se acepta de manera general que la región B2 existe únicamente entre 50.0 y 50.5 at%Ni. Como se ha comentado en la introducción de la presente memoria, los efectos asociados a la transformación martensítica termoelástica en las aleaciones base NiTi se ven afectados por los mismos y otros parámetros como en el caso de las aleaciones base cobre.

Un efecto importante que ocurre en este tipo de aleaciones es la adición de terceros elementos que afecta a las propiedades de memoria de forma.

- a) Efecto de la adición de terceros elementos en las temperaturas de transformación [99Gil].

La adición de terceros elementos aleantes modifica las temperaturas de transformación. Así la sustitución de elementos como son el V, el Cr, el Mn, o el Al por el Ti disminuye las temperaturas de transformación. La sustitución del Ni por Co o Fe también disminuye las temperaturas de transformación [76Eck]. Por otro lado para aumentar las temperaturas de transformación se utiliza Pt, Pd, y Au [95Lin]. La adición de elementos como son el Zr y el Hf para aumentar la M_s es una opción que aunque endurece la aleación y dificulta su conformado es mucho más económica que las anteriores [95Oli]. Aún así, estos autores, comentan que la adición de Hf ancla las intercaras martensíticas lo cual disminuye su efecto memoria de forma. Angst et al. [95Ang] consiguen para una aleación $Ni_{49}Ti_{21}Hf_{30}$ temperaturas de transformación martensíticas de 525°C.

Tres de las más importantes aleaciones ternarias son:

-Aleaciones NiTiCu. Estas aleaciones mejoran el efecto memoria de forma y las características de pseudoelasticidad respecto a la aleación TiNi. La adición de cobre proporciona una menor histéresis térmica así como histéresis mecánica en la transformación debido al fácil movimiento de las intercaras durante la transformación. Otro efecto que tiene la adición de cobre es que dicha adición es efectiva para evitar los efectos de envejecimiento [99Gil].

-Aleaciones TiNiNb. Esta aleación se caracteriza por presentar una completa histéresis de transformación ideal para su uso en sistemas de acople. La adición del Nb aumenta el módulo de rigidez de la aleación y le confiere un rango de superelasticidad mayor (160°C para el TiNiNb, 70 para el TiNi)[95Yan],[93Zha], [93Cai].

-Aleaciones TiPdNi. En este tipo de aleaciones la temperatura de transformación M_s puede variarse desde temperatura ambiente hasta 783K controlando la composición. Este hecho hace que estas aleaciones sean unas buenas candidatas para su uso como

aleaciones con memoria de forma de alta temperatura. A pesar de esto se ha de hacer notar que la tensión crítica para la deformación por deslizamiento disminuye al aumentar la temperatura por lo cual a elevadas temperaturas la deformación por deslizamiento precede a la deformación por reorientación de variantes de martensita al aplicar una determinada tensión. Esto hace que las características de memoria de forma para estas aleaciones a elevadas temperaturas no sean tan buenas como a temperaturas más bajas [93Ots], [94Gol].

1.8.2 ALEACIONES FERREAS CON MEMORIA DE FORMA

En la Tabla 1.3 [98Mak]I se muestran las aleaciones férreas que presentan el efecto memoria de forma. El origen del efecto memoria de forma asociado con la transformación martensítica no termoelástica es la transformación inversa de la martensita inducida por tensión. En este caso existen dos condiciones necesarias para la obtención de un perfecto efecto memoria de forma:

- a) La deformación ha de tener lugar únicamente mediante la transformación martensítica inducida por tensión sin deslizamiento. Por esto es necesario que el módulo elástico de la matriz austenítica sea lo más grande posible.
- b) La deformación de la martensita inducida por tensión ha de ser reversible. Esto implica que las intercaras de la martensita sean móviles.

Tabla 1.3. Aleaciones férreas que exhiben memoria de forma.

| Crystal structure of martensite | Alloy | Composition | Nature of transformation* | M _s (K) | A _s (K) | A _f (K) |
|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| BCC or BCT (α') | Fe-Pt (ordered γ) | ≈ 25 at%Pt | TE | 131 | — | 148 |
| | Fe-Ni-Co-Ti (ausaged γ) | 23%Ni-10%Co-10%Ti | — | 173 | 243 | ≈ 443 |
| | | 33%Ni-10%Co-4%Ti | TE | 146 | 122 | 219 |
| | Fe-Ni-C (ausformed γ) | 31%Ni-10%Co-3%Ti | Non-TE | 193 | 343 | 508 |
| | | 31%Ni-0.4%C | Non-TE | < 77 | — | ≈ 400 |
| HCP (ε) | Fe-Ni-Nb (ausaged γ) | 31%Ni-7%Nb | Non-TE | ≈ 160 | — | — |
| | | Fe-Mn-Si | 30%Mn-1%Si (single crystal) | Non-TE | ≈ 300 | ≈ 410 |
| | Fe-Cr-Ni-Mn-Si | (28 ~ 33)%Mn-(4 ~ 6)%Si | Non-TE | ≈ 320 | ≈ 390 | ≈ 450 |
| | | 9%Cr-5%Ni-14%Mn-6%Si | Non-TE | ≈ 293 | ≈ 343 | ≈ 573 |
| | | 13%Cr-6%Ni-8%Mn-6%Si-12%Co | Non-TE | ≈ 260 | ≈ 370 | < 573 |
| Fe-Mn-Si-C | 8%Cr-5%Ni-20%Mn-5%Si | Non-TE | ≈ 260 | ≈ 370 | < 573 | |
| FCT | Fe-Pd | 12%Cr-5%Ni-16%Mn-5%Si | Non-TE | 323 | 453 | 494 |
| | | 17%Mn-6%Si-0.3%C | Non-TE | 323 | 453 | 494 |
| | Fe-Pt | ≈ 30 at%Pd | TE | 179 | — | 183 |
| | | ≈ 25 at%Pt | TE | — | — | 300 |

Actualmente, la morfología de la martensita en todas las aleaciones férreas con memoria de forma es un tipo de placa fina con intercara planar. La primera aleación que presentó efecto memoria de forma perfecto fue la aleación Fe-25%atPt [71Way]. Esta aleación presenta el efecto memoria de forma cuando la matriz de austenita es desordenada ($L2_1$).

Otra aleación que presenta efectos de memoria de forma es la aleación FeNiCoTi. Para esta aleación, conteniendo precipitados pequeños y coherentes (γ' -Ni₃Ti) Maki et al. [84Mak] encuentran que exhibe transformación martensítica termoelástica y por tanto efecto memoria de forma perfecto. A partir de aquí otros estudios se han realizado para la mejora y comprensión de este tipo de aleación [92Jos].

Sato et al. [82Sat] muestran que un monocristal de Fe-30%Mn-1%Si exhibe un completo efecto memoria de forma, observando que el origen de este efecto es la inversa transformación martensítica inducida por tensión. A partir de aquí numerosos estudios se han realizado para su mejor conocimiento y para la mejora de sus propiedades [92Sad] [97Grä] [97Jan] [97And]. De todas las aleaciones FeMnSi la aleación tipo FeCrNiMnSi (Co) es la más aceptada debido a sus buenas propiedades de corrosión. Además permite obtener cambios recuperables del 4% frente al 2% de la aleación FeMnSi [92Sad].

Oshima et al. [80Som], [81Osh] muestran la existencia de sucesivas transformaciones FCC-FCT-BCT en una aleación Fe~30%at%Pd siendo la transformación FCC-FCT termoelástica.

1.8.3 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA DE ALTA TEMPERATURA

Al hablar de aleaciones con memoria de forma de alta temperatura, podemos hacer en principio una diferenciación entre aleaciones base cobre de alta temperatura y aleaciones base NiTi de alta temperatura. Cabe hacer notar, que las aleaciones base cobre presentan un menor coste de manufactura que las aleaciones base NiTi. En la Tabla 1.4 [97Lin] se muestra el coste proporcional entre las tres aleaciones presentadas

y el rango de temperaturas máximas de transformación para la aleación CuAlNi característica de las aleaciones base Cu y las aleaciones TiPdNi y NiTiHf representativas de las aleaciones base TiNi.

Tabla 1.4. Coste proporcional y rango de temperaturas de transformación para diferentes aleaciones con memoria de forma de alta temperatura.

| Aleaciones | Coste | Temperaturas Max De Transformación (°C) |
|-----------------|--------|---|
| TiPdNi [90Lin] | \$\$\$ | 330 |
| NiTiHf [94Gol] | \$\$ | 600 |
| CuAlNi [77yan]] | \$ | 200 |

La aleación CuAlNi [77Yan], [82Due], exhibe una estabilidad térmica mucho mayor que las demás aleaciones base cobre. El problema que presenta es su mala ductilidad. La aleación CuAlNiTiMn [82Sug] ha sido desarrollada como una aleación de alta temperatura que puede ser usada por encima de 373 K. La ductilidad de la aleación CuAlNi disminuye con un pequeño incremento en el contenido de Al. Así, la sustitución de Al por Mn mejora la ductilidad sustancialmente sin cambiar las temperaturas de transformación (el Ti actúa como afinante de grano).

R. Franch y J. Guilemany [96Fra] desarrollan una aleación CuAlAg obteniendo resultados que muestran que las temperaturas de transformación de estas aleaciones base cobre son unos 200°C mayores que las de la aleación CuAlNiMnTi desarrollada específicamente por sus altas temperaturas de transformación y cuya M_s máxima es 172°C.

Lin et al. [97Lin] presentan un trabajo en el cual desarrollan una aleación base Cu-Al que presenta temperaturas de transformación en el rango comprendido entre 115 y 370°C, con una pequeña histéresis y una gran estabilidad térmica, mayor que la de otras aleaciones tales como la CuAlNi. Además para esta nueva aleación (para la cual no detalla cual es el tercer elemento) Cu-Al-X observan unas excelentes propiedades mecánicas ($UTS \sim 92$ Ksi, ductilidad 12%) aun en estado policristalino. Dentro de las

aleaciones base TiNi destacan las aleaciones NiTi-Zr y NiTi-Hf [94Gol], [97Gao], [97She] y la aleación TiPdNi [93Ots], [90Lin]

1.8.4 CERÁMICOS CON MEMORIA DE FORMA

El efecto memoria de forma ha sido observado, no sólo en aleaciones metálicas sino también en materiales cerámicos, tales como zirconas estabilizadas parcialmente y zirconatotitanatos de plomo ferroeléctricos.

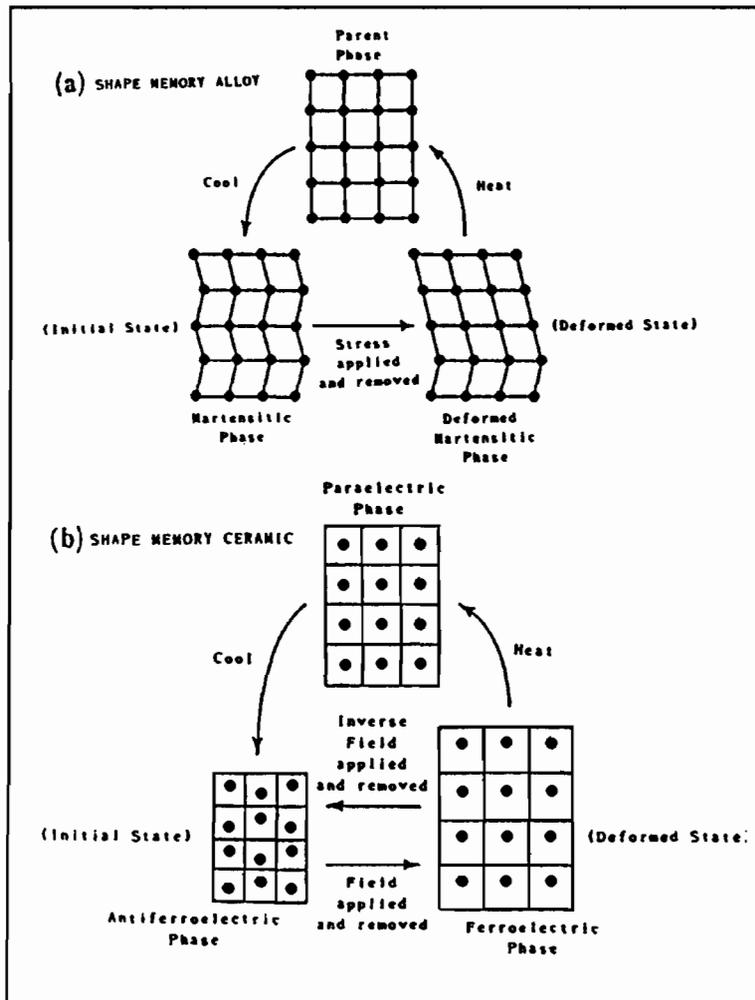


Figura 1.50 comparación entre los mecanismos del efecto memoria de forma para aleaciones y para cerámicos antiferroeléctricos

En estos materiales el cambio de deformación elástica asociado con transformaciones de fase inducidas por campos eléctricos, es utilizado en lugar de las transformaciones de fase inducidas por tensión o inducidas térmicamente. Una

comparación de los mecanismos para la obtención del efecto memoria de forma en aleaciones metálicas y en cerámicos antiferroeléctricos se muestra en la Figura 1.50.

Reyes et al. [88Rey] observan el efecto memoria de forma, así como el efecto de la superelasticidad en un policristal de zirconia (ZrO_2) tetragonal estabilizada con CeO_2 . En la Figura 1.51 se muestra la curva de tensión compresiva uniaxial frente a deformación a temperatura ambiente, así como la evolución de la deformación en función de la temperatura, observando una recuperación casi total de la deformación similar al efecto memoria de forma. Además, el efecto memoria de forma en cerámicos también ha sido referido a transiciones ferroeléctricas llamadas paraeléctricas-ferroeléctricas así como en transiciones antiferroeléctricas-ferroeléctricas.

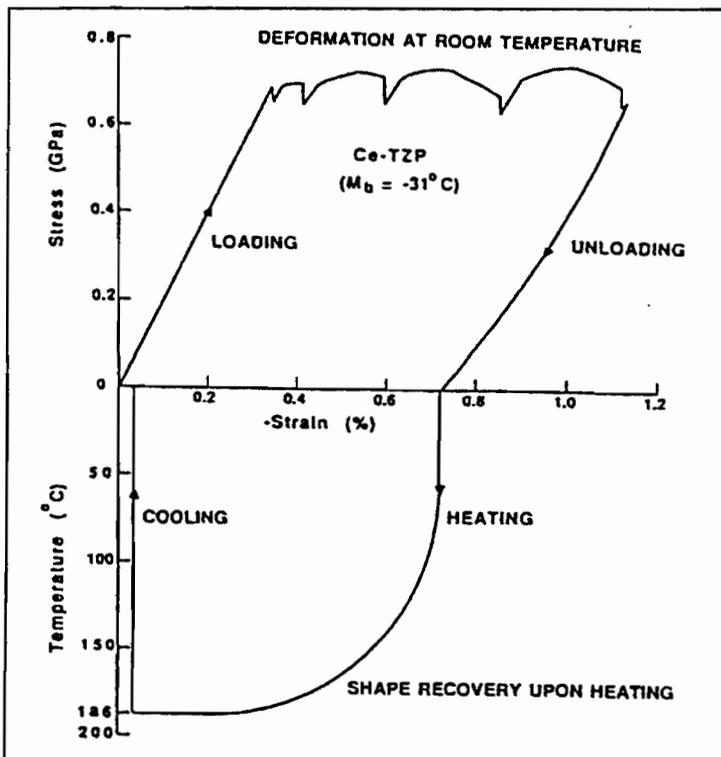


Figura 1.51. Tensión compresiva frente a la curva de deformación para un policristal de zirconia tetragonal dopada con cerio a temperatura ambiente. Además se muestra también la curva deformación-temperatura que muestra la recuperación de la deformación.

En el primer caso la transición inducida térmicamente, muestra un fenómeno similar al observado en los cerámicos de zirconia, mientras que el segundo caso está referido a una transición inducida por campos eléctricos que exhibe una deformación de un 0.4%. El efecto memoria de forma en materiales cerámicos se puede entender

perfectamente usando la misma terminología que en materiales metálicos pero cambiando la tensión por el campo eléctrico. El desplazamiento elevado que tiene lugar en estos cerámicos se corresponde con la superelasticidad, y la memorización del estado ferroeléctrico se corresponde con el efecto memoria de forma.

Comparando los cerámicos con las aleaciones con memoria de forma se puede denotar lo siguiente:

-Los cerámicos poseen una velocidad de respuesta mayor, del orden de los (milisegundos) que las aleaciones con memoria de forma cuya velocidad de respuesta oscila entre unos segundos y pocos minutos. Además, poseen una excelente controlabilidad mediante campos eléctricos a la hora de cambiar de forma, sin generación de calor. Otro aspecto a tener en cuenta es que realizan un pequeño consumo de energía con una relación 1/100 respecto a las aleaciones metálicas [98Uch].

Los actuadores convencionales piezoelectrico/electrictivos, han sido desarrollados para realizar la función de transductores de desplazamiento análogo, en los cuales una determinada magnitud de campo eléctrico se corresponde únicamente, con un estado de deformación, sin ningún tipo de histéresis. Los materiales metálicos con memoria de forma pueden ser utilizados como transductores de desplazamiento digital en el cual existen dos estados de deformación posibles ON/OFF para un determinado campo eléctrico. El movimiento discreto a través de una distancia constante que proporciona estos nuevos materiales es ideal para aplicaciones tales como la fabricación de redes ópticas.

Además, pueden ser utilizados como abrazaderas mecánicas y “*latching relays*” donde los materiales cerámicos son capaces de mantener el estado de excitación ON cuando el campo eléctrico no se está aplicando sobre ellos.

1.8.5.- POLÍMEROS CON MEMORIA DE FORMA

El típico polímero que presenta efecto memoria de forma es una goma. Una goma deforma largamente bajo la aplicación de tensión y recupera la forma al dejar de aplicar la tensión. Una goma exhibe propiedades elásticas a temperatura ambiente y pierde estas propiedades a temperatura baja. Como se observa en la Figura 1.52, una goma puede expandirse a temperatura ambiente y mantener la forma cuando la temperatura baja por debajo de la T_g (temperatura de transición vítrea). Cuando la Temperatura se incrementa por encima de T_g la deformación es liberada y la goma recupera la deformación original.

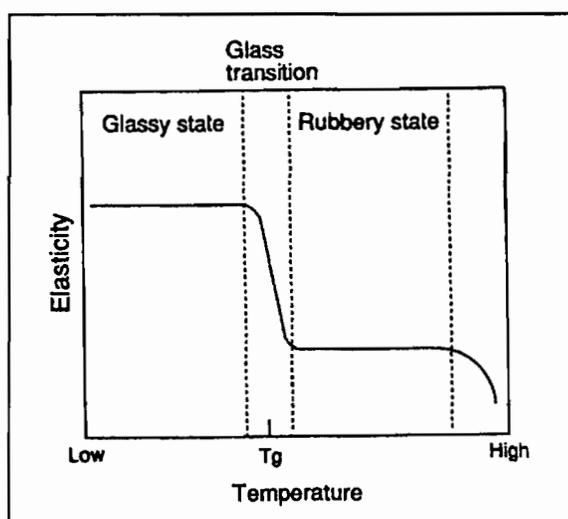


Figura 1.52 Dependencia de la elasticidad con la temperatura en polímeros orgánicos

Los polímeros con memoria de forma poseen las ventajas de tener un bajo peso, un pequeño coste, un fácil control de la temperatura de recuperación y variación del color. El cambio de forma puede ser controlado no sólo por temperatura, sino también por luz y por reacción química. El problema que tienen los polímeros es que no proporcionan una tensión de recuperación como hacen los metales. En función del mecanismo de cambio de forma, podemos tener tres casos [98Iri]:

1.- La forma original del polímero se obtiene a partir de moldeo por fusión. Si es necesario un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas, este se puede hacer utilizando agentes de entrecruzamiento o radiación. En este punto el material es deformado a una temperatura cercana o superior a T_g o a la temperatura de fusión T_m .

La forma obtenida se fija mediante enfriamiento por debajo de T_g o T_m . Calentando por encima de T_g o T_m se obtiene la forma inicial. La Tabla 1.4 muestra diferentes materiales que presentan este efecto, y la Figura 1.53 es un ejemplo graficado para Trans-poliisopreno.

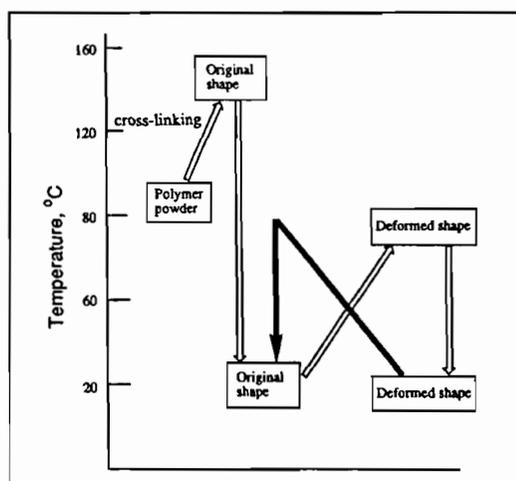


Figura 1.53. Esquema del efecto memoria de forma en el Trans-poliisopreno

Tabla 1.5. Polímeros con memoria de forma y mecanismos.

| Interchain interaction | Poly-norbornene | <i>trans</i> -Polyisoprene | Styrene-butadiene copolymer | Polyurethane | Polyethylene |
|------------------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|--------------|--------------|
| Entanglement | O | | | | |
| Crosslinking | | O | | | O |
| Micro-crystals | | T | O, T | O | T |
| Glassy state | T | | | T | |

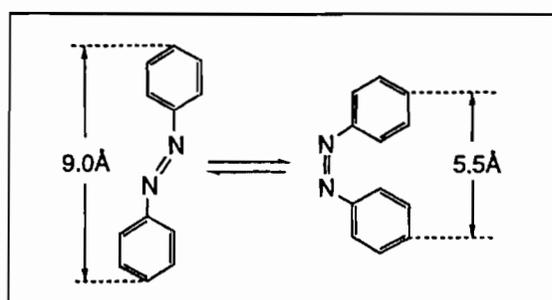
O: used for memorizing the original shape
T: used for maintaining the transient shape

2.- La forma del polímero es controlada mediante reacciones fotoquímicas o electroquímicas. La forma original se obtiene por entrecruzamiento de cadenas como en el caso anterior. La Tabla 1.6 muestra ejemplos de típicas reacciones fotocromáticas a partir de las cuales se obtiene el efecto memoria de forma. Un ejemplo de este efecto viene dado por la Figura 1.54.

3.-La forma del polímero es controlada reversiblemente mediante reacciones químicas de polimerización.

Tabla 1.6. Compuestos fotocromicos

| Type of reaction | Example |
|--------------------------------------|---------|
| (a) <i>Trans-cis</i> isomerization | |
| (b) Zwitter ion formation | |
| (c) Ionic dissociation | |
| (d) Ring-formation and ring-cleavage | |

Figura 1.54. *Trans-cis* fotoisomerización del azobenceno

1.9. APLICACIONES DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA.

La aleación NiTi es la aleación más ampliamente utilizada. Esta aleación ha sido utilizada en una gran diversidad de aplicaciones, desde aplicaciones militares y médicas a aplicaciones en el campo de la seguridad y la robótica.

Actualmente, el campo de la medicina es uno de los más importantes y más prometedores. A continuación, se exponen algunos ejemplos de productos comerciales fabricados con aleaciones con memoria de forma.

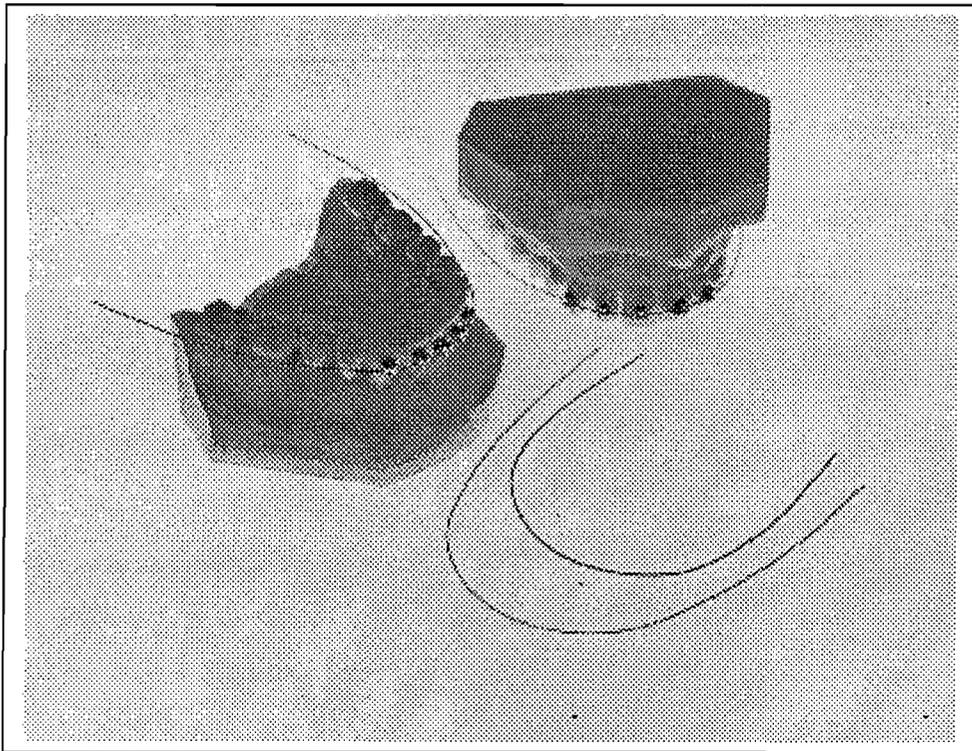


Figura 1.55. Alambres de ortodoncia de NiTi, NiTiCu, NiTiNb

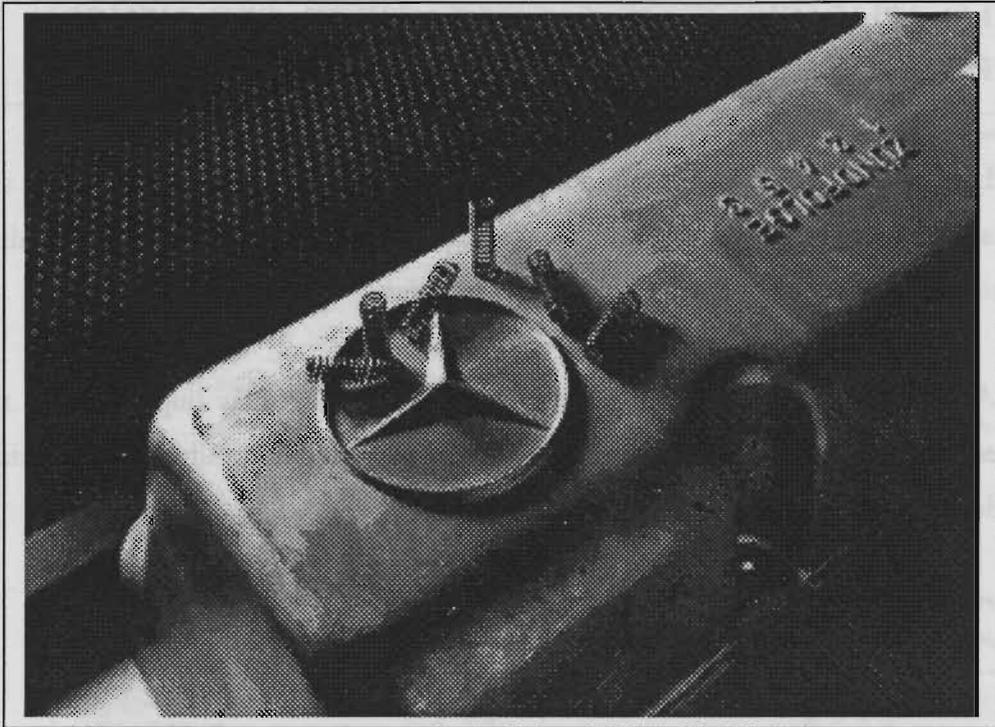


Figura 1.56. Muelles de CuZnAl como componentes del motor de un coche.

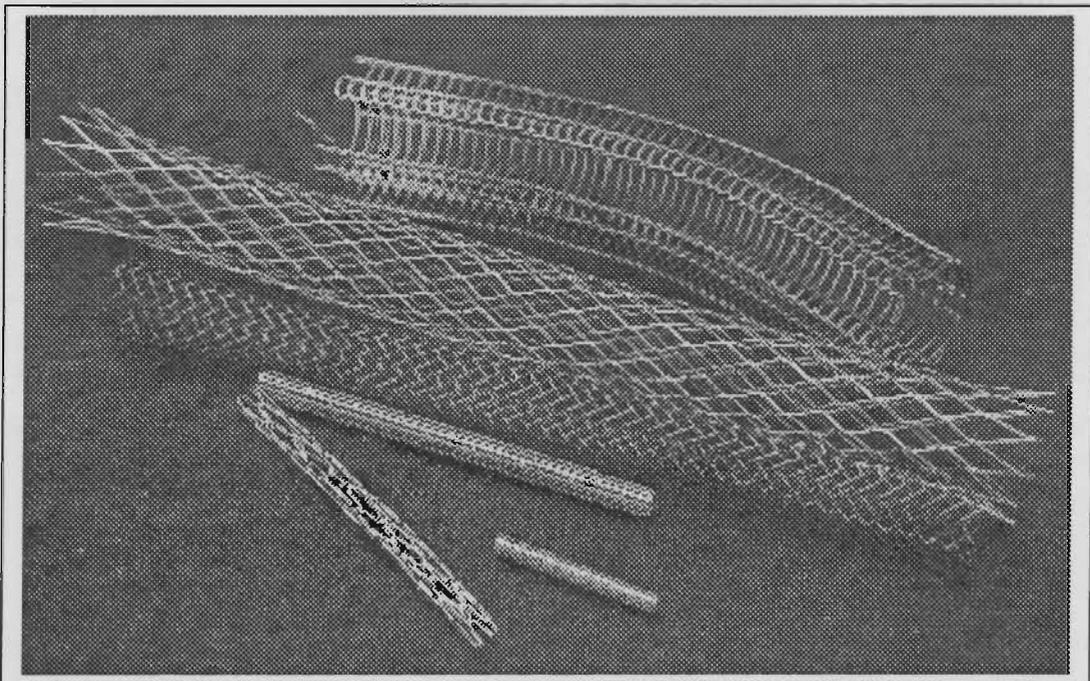


Figura 1.57 Stents. Una de las posibles aplicaciones de estos stents recae en la cirugía cardiovascular.

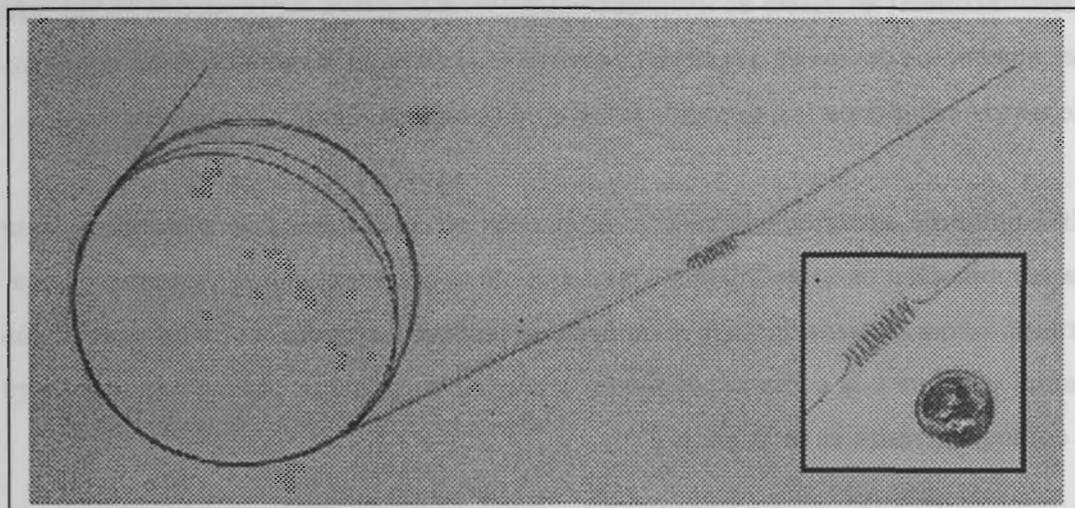


Figura 1.58. Guías para material quirúrgico

2. SMART MATERIALS

Un *smart material* puede definirse como un material capaz de combinar las funciones de sensor y de actuador. Un material que cambia una de sus propiedades en respuesta a un estímulo externo y a la vez un material en el cual este cambio puede ser usado para controlar el estímulo. Los actuadores, pueden ser considerados como partes de pequeñas estructuras en las cuales la función de actuación se puede realizar mediante elementos de aleaciones con memoria de forma. Estos elementos pueden estar integrados en otros materiales dando lugar a los llamados materiales adaptativos o *smart materials*.

Las aleaciones con memoria de forma ofrecen importantes ventajas y posibilidades en este contexto:

- grandes deformaciones reversibles ($> 8\%$)
- capacidad para generar grandes tensiones ($> 800\text{MPa}$)
- grandes cambios reversibles en algunas características físicas y mecánicas
- alta capacidad de amortiguamiento
- capacidad de generar gradualmente tensiones y deformaciones
- Otra razón que hace de las aleaciones con memoria de forma unos materiales válidos para este tipo de aplicaciones es el hecho de que estén disponibles

comercialmente en forma de alambres finos. Estos alambres finos pueden fácilmente ser embebidos dentro de avanzados materiales estructurales, tales como compuestos de matriz polimérica, sin perder la integridad estructural del material matriz.

Esta unión de materiales genera un nuevo tipo de materiales con propiedades que son la combinación tanto del material matriz como del material con memoria de forma. El término *smart material* incluye cerámicos, polímeros y metales. La naturaleza de los estímulos externos y la correspondiente propiedad que cambia pueden ser de diferentes tipos como se muestra en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Ejemplos de *smart materials*

| Input or stimulus | Output or response | Material | Application |
|---------------------------------------|--|--|--|
| Overcurrent or temperature increase | Resistance increase | Ceramic: La doped BaTiO ₃ , Pb(ZrTi)O ₃ . Polymer: C-Black filled polyethylene | thermistor |
| overvoltage | Resistance decrease | Varistor: Bi doped ZnO, | Overvoltage surge protector |
| Change in oxygen partial pressure | Electric signal | Y ₂ O ₃ doped ZrO ₂ | Oxygen sensor. The electrical signal can be used as part of a feedback mechanism: e.g. for vehicle exhaust |
| Deformation or strain electric signal | Electric signal Deformation or strain | Piezoelectric material, ceramic: e.g. PZT, polymer: e.g. PVDF | Active noise control devices, pressure and vibration, sensitizing (intruder alarm) vibration control (road roughness ride), acoustic emitters. |
| PH change | Swelling or contracting | Polymeric gel | Artificial muscle |
| Electric signal | Viscosity change (increase with electric field on) | Electro-rheological fluid: e.g. 35% cornstarch 65% silicone oil) | Torsional steering system damper |
| temperature | Electrical signal | Pyroelectric material (ferroelectric) e.g. Pb(Zr, Ti)O ₃ | Personnel sensor (open supermarket door) |
| Humidity change | capacity change | Polymer: e.g. thin film cellulose esters Ceramic e.g. Al ₂ O ₃ | |
| Humidity change | Resistance change | Polyelectrolyte: e.g. poly(styrene)sulfonate Ceramic: e.g. MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ | |

Actualmente los *smart materials* tienen diferentes usos comerciales así como aplicaciones militares. Las ventas de *smart materials* en el mundo exceden el billón de dólares anuales. Dentro de este volumen de ventas el 75% lo ocupa la tecnología

electrostrictiva, el 10% la tecnología magnetostrictiva y las aleaciones con memoria de forma, y el 5% los fluidos reológicos.

3 0 BIBLIOGRAFÍA

- [24Bai] E. C. Bain. The nature of martensite. *Trans AIME*, 70 p 25 1994.
- [32Öla] A. Ölander. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *J. Am. Chem. Soc.* 56, p 3819 (1932).
- [38Gre] Grenniger, A. B, and Moradian. V. G. Strain deformation in metastable beta copper Zinc and beta copper-tin alloys. *Trans AIME*, 128, p 337 (1938).
- [49Kur] Kurjumov G. V, and Khandros L. G. Doki, *Akad. Nauk SSSR*, 66, p 211 (1949).
- [51Cha] L. C. Chang and T. A. Read. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals. The gold-cadmium beta phase. *Trans. AIME*. 191, p 47, (1951)
- [54Bou] I. J. S. Bowles and J. K. Mackenzie. Crystallography of martensite transformations. *Acta Metall* 2, p 129. (1954).
- [55Lie] D. S. Lieberman, M. S. Wechsler and T. A. Read. *J. Appl. Phys* 26, p 473 (1955).
- [56Pat] J. R. Patel and M. Cohen. Criterion for the action of applied stress in the martensitic transformations. *Acta Metall.* 22, p 531 (1953)
- [57Cla] L. M. Clarebrough. Internal friction of β brass. *Acta Metall.*, 5, p 413 (1957).
- [63Bue] W. J. Buehler, J. W. Gilfrich and R. C. Willey. Effect of low temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *J. Appl. Phys.* 34, p 1475, (1963).
- [71Way] C. M. Wayman. *Scripta Metall* 5, p 489 (1971)
- [72Eis] J. D. Eisenwasser and L.C. Brown. Pseudoelasticity and the strain-memory effect in CuZnSn alloys. *Metall. Trans.*, 3, p 1359 (1972).
- [74Arn] W. Arneodo and M. Ahler. The martensitic transformation in β CuZn*. *Acta Metall.* 22, p 1475 (1974)
- [74Per] Perkins, J. Residual stresses and the origin of reversible (two way) shape memory effects. *Scripta Metall.* 8, p 1469 (1974)
- [74Ton] Tong, H.C. y Wayman, C. M. *Acta Metall.* 22. p 887 (1974).
- [75Ind] Inden, G. Z. *Metallkunde* 66, p 648 (1975).
- [75Lie] D. S. Lieberman, M. A. Schmerling, and R. W. Karr in *Shape memory effects in alloys*. Ed: J. Perkins, p 203-244 (1975)
- [75Rap] R. Rapacioli, M. Chandrasekaran and I. Delay in shape memory effects in alloys. Ed. J. Perkins, Plenum Press, p 365 (1975).
- [76Eck] K. H. Eckelmeyer. The effect of alloying on the shape memory phenomenon in Nitinol. *Scripta Metall.* 10, p 667 (1976)
- [76Fuk] Fukushima. H and Doyama. M. *J. Phys. F: Metal Phys.* 6, p 677 (1976)
- [76Ots] K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto, and K. Shimizu. Superelasticity effects and stress induced martensitic transformations in CuAlNi alloys. *Acta Metall* 24, p 207 (1976).
- [77Rap] R. Rapacioli, M. Ahlers. *Scripta Metall* 11, p 1147 (1977).

- [77Way] Wayman, C.M. and Tong, H.C. *Scripta Metall.*, 11, p 341 (1977)
- [77Ots] Otsuka, K, and Wayman, C. M. Review on the deformation behaviour of materials. vol 2 (Ed. Feltham, P) (Freund, Tel Aviv. Israel) (1977).
- [77Yan] N. Y. Yang, C. Laid and D. P. Pope. *Metall. Trans.* 8 A, p 955 (1977).
- [78Ahl] M. Ahlers, G. Barceló and R. Rapacioli. A model for the rubber-like behavior in CuZnAl martensites. *Scripta Metall.* 12, p 1075, (1978).
- [78Del] L. Delay, J. Janssen, D. Van de Mosselaer, G. Dullebkopf and A. Deruyttere. Fatigue properties of pseudoelastic CuZnAl alloys. *Scripta Metall.* 12, p 373 (1978)
- [78Mel] K. N. Melton and O. Mercier. Fatigue of NiTi thermoelastic martensites. *Acta Metall.* 27, p 137 (1978)
- [78Sin] S. C. Sing, Y. Murakami and L. Delay. Remarks on ordering in ternary β CuZnAl alloys *Scripta Metall.* Vol 12, p 435 (1978).
- [79Mel] K. N. Melton and O. Mercier. Fatigue life of CuZnAl alloys. *Scripta Metall.* 13, p 73 (1979).
- [79Ots] K. Otsuka, H. Sakamoto, and K. Shimizu. Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in CuAlNi alloys. *Acta Metall.* 27, p 585 (1979)
- [80Chi] A. Chilarducci and M. Ahlers. Internal friction in quenched β phase CuZn and CuZnAl. *Scripta Metall.* 14, p 1341 (1980)
- [80Nak] F. Nakamura, J. Kusui, Y. Suimizu and J. Takamura. *J. Jpn. Inst. Metals.* 44, p 1302 (1980)
- [80Tsu] T. Somura, R. Oshima and F. E. Fujita, *Scripta Metall.* 14, p 855 (1980)
- [81Osh] R. Oshima. Successive martensitic transformation in FePd alloys. *Scripta Metall.* 15, p 829 (1981)
- [82Due] T. W. Duering, J. Albrecht, and G. H. Gessinger. A shape memory alloy for high temperature applications. *Journal of metals*, p 14 (1982).
- [82Hum] J. Van Humbeeck and L. Delay. The evolution of the damping characteristics of CuZnAl martensitic alloys with time and temperature. The peaking effect. *Journal de Phys. Coll. C 4 Supl. Au n° 12 tome 43*, p 691 (1982).
- [82Jan] J. Janssen, F. Willems, B. Verelst, J. Maertens and L. Delaey. The fatigue properties of some CuZnAl shape memory alloys. *Journal de Phys. C4 supl. Au n° 12, tome 43*, p 809 (1982)
- [82Jas] Stabilisation of martensite in copper-zinc-aluminium alloys. *Journal de Phys.* 43 Colloque C4, p 715 (1982)
- [82Ken] N. F. Kennon, D. P. Dunne, and L. Middleton. Aging effects in copper-based shape memory alloys *Metall. Trans A.* 13 A, p 551 (1982)
- [82Osh] R. Oshima and N. Yoshida. Fatigue of thermoelastic CuZnAl alloys. *Journal de Phys. C4 supl. Au n° 12, tome 43*, p 803 (1982)
- [82Sat] A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori. *Acta Metall.* 30, p 1177 (1982).
- [82Sca] C. Scarsbrook, J. Cook, and W. M. Stobbs. Ageing effects in CuZnAl martensite. *Journal. de Phys* 43 colloque C4, p 703 (1982).

- [82Sug] K. Sugimoto, K. Kamei, H. Matumoto, S. Komatsu and T. Sugimoto. (ICOMAT-82) Journal de Phys. 43 suple. Au Journal de Phys 4, p C4-761 (1982).
- [83Li] J. C. Li and G. S. Ansell. The effect of thermal cycling on the thermoelastic martensitic transformation in a CuZnAl alloys. Metall. Trans. 14 A, p 1293 (1983).
- [83Per] Jeff Perkins and W. E. Muesing. Martensitic transformation cycling effects in CuZnAl shape memory alloys. Metall. Trans. A 14, p 33 (1983).
- [83Sak] H. Sakamoto. Trans Jpn. Inst. Met. 24, p 665 (1983)
- [84Del] L. Delay, T. Suzuki and J. Van Humbeeck. The stabilization of step-quenched CuZnAl martensite. Part I. The reverse transformation temperature. Scripta Metall. 18, p 899 (1984)
- [84Mak] T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato and I. Tamura. Thermoelastic martensite in an ausaged FeNiTiCo alloy. Scripta Metall. 18, p1105 (1984)
- [84Sur] G. N. Sure, and L.C. Brown. The mechanical properties of grain refined β CuAlNi strain memory alloys. Metall Trans A 15, p 1613 (1984)
- [85Hum] J. Van Humbeeck, D. Segers and L. Delay. The stabilization of step-quenched copper-Zinc-aluminium martensite. Part III: The annealing-out of vacancies measured by positron annihilation. Scripta Metall 19, p 477 (1985).
- [85Nak] Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu. Trans. Jpn. Inst. Metals, 26, p 646 (1985)
- [85Muk] K. Mukherjee, S. Sircar, and N. B. Dahotre. Mater. Sci. Eng., 74, p 75 (1985).
- [85Sad] . M. Sade, R. Rapacioli and M. Ahlers. Fatigue in CuZnAl single crystals. Acta Metall. 33 n° 3 p 487 (1985)
- [85Sad1] M. Sade and M. Ahlers. Low temperature fatigue in CuZnAl single crystals. Scripta Metall. 19, p 425 (1985)
- [85Zhu] W. J. Zhu, W. Y. Chen, T. Y. Hsu. Acta Metall. 33 n° 11, p 2075 (1985)
- [86Miy] S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo, and K. Otsuka. Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of NiTi alloys. Metall Trans A 17, p 115 (1986)
- [87Aer] Aernoudt, J. Van Humbeeck, L. Delaey and W. Van Moorleghem in the science and technology of shape memory alloys. Copper-base shape memory alloys: alloys for tomorrow. Ed. V. Torra. p 221 (1987)
- [87Bes] P. A. Besselink in the science and technology of shape memory alloys. Ed V. Torra (Barcelona 1987) p 407 (1987)
- [87Fun] H. Funakubo. In Shape memory alloys. Precision machinery and robotics (vol1) Ed. H. Funakubo, p 7, (1987).
- [87Fun'] H. Funakubo. In Shape memory alloys. Precision machinery and robotics (vol1) Ed. H. Funakubo, pp 41-56 and pp101-103 (1987).
- [87Mel] B. G. Mellor, in the science and technology of shape memory alloys. Engineering properties of shape memory alloys. Ed. V. Torra. pp 334-339 (1987)
- [87Mel'] B. G. Mellor, in the science and technology of shape memory alloys. Martensitic transformation and the shape memory effect. Ed. V. Torra. p 274 (1987)
- [84 Yui] Yuichi Suzuki in shape memory alloys. Precision machinery and robotics. Vol I. Ed Funakubo, p 203 (1987)

- [88Abu] A. Abu Arab and M. Ahlers. The stabilization of martensite in CuZnAl alloys. *Acta Metall.* 36, p 2627 (1988)
- [88Cri] Cristec, Lidia. Electrochemical corrosion of copper alloys with shape memory. *Metalurgia (Bucarest)* 40 n°5, p 243 (1988).
- [88Hor] H. Horikawa, S. Ichinose, K. Morii, S. Miyazaki and K. Otsuka. Orientation dependence of β_1 — β_1' stress induced martensitic transformation in a CuAlNi alloy. *Metall Trans.*, 19, p 915 (1988)
- [88Hus] S. W. Husain and P. C. Clapp. The effect of aging on the fracture behavior of CuAlNi β phase alloys. *Metall. Trans. A* 19, p 761 (1988)
- [88Rey] P. E. Reyes-Morel, J. S. Cherng and I. W. Chen. *J. Amer. Ceram. Soc.* 71 (8), p 648 (1988).
- [89Bid] J. E. Bidaux, R. Schaller and W. Benoit. Study of the H.C.P.→F.C.C phase transition in cobalt by acoustic measurements. *Acta Metall.* 37, p 803 (1989).
- [89Dua] X. Duan and W. M. Stobbs. The inhibition of stabilization in CuZnAl martensite memory alloys. *Scripta Metall.* 23, p 441 (1989).
- [89Hor] E. Hornbogen. Shape memory alloys. *Practical Metallography* 26, p 279 (1989)
- [89Wan] T. M. Wang, B. Y. Wang, B. X. Feng, C. L. Liu, B. H. Jiang, Z. Y. Xu. The recovery behavior of quenched-in vacancies in CuZnAl alloy. *Phys Stat Sol (a)* 114, p 451 (1989).
- [90Gui] Efecto de la temperatura sobre el comportamiento pseudoelástico de aleaciones CuZnAl con memoria de forma. J. M. Guilemany y F. J. Gil. *Revista Metalurgica. Madrid.* 26 (3), p164 (1990)
- [90Gui'] Cálculo de la variación de volumen en la transformación martensítica termoelástica de aleaciones monocristalinas CuZnAl con memoria de forma. J. M. Guilemany and Fco. Javier Gil Mur. *Anales de física serie B* 86, p 97 (1990)
- [90Lin] P. G. Lindquist and C. M. Wayman, in engineering aspects of shape memory alloys. Ed: T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stockel and C. M. Wayman. p 58 (1990)
- [90Nak] Y. Nakata, T. Tadaki and K. Shimizu. Site determination of Ni atoms in CuAlNi shape memory alloys by electron channelling enhanced microanalysis. *Mat. Trans. JIM* 31, p 652 (1990)
- [90Mel] K. N. Melton in Engineering aspects of shape memory alloys. Ed: T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stockel and C. M. Wayman. p 21 (1990)
- [90Pat] Etienne Patoor and Marcel Berveiller. En les alliages a mémoire de forme. Editions Hermes. Collection technologies de pointe dirigée par foulard vol 54. p37 (1990)
- [90Sto] Advanced materials and processes 10, p 585 (1990)
- [90Suz] T. Suzuki, Y. Fujii and A. Nagasawa. Proc. Int. Conf. Martensitic Transformations (ICOMAT-89) Mater Sci Forum 56-58, p 481 (1990).
- [90Tad] T. Tadaki, H. Okazaki, Y. Nakata and K. Shimizu. *Mater Trans. JIM* 31, p 935 (1990)
- [90Tau] P. Tautzenberger in engineering aspects of shape memory alloys. Ed T. W. Duering, K. N. Melton. D. Stöckel and C. M. Wayman. (London 1990), p 207 (1990)
- [90Wu] M. H. Wu in engineering aspects of shape memory alloys. Ed T. W. Duering, K. N. Melton. D. Stöckel and C. M. Wayman. (London 1990), p 69 (1990)
- [91Hor] Erhard Hornbogen in Progress in shape memory alloys. Es. S. Eucken, p 3 (1991)

- [91Mo] Mo. C. M, Zhou J. F, Yuan Z. C. And Zhang L. Phys. Stat. Sol. 128 a, p 353 (1991)
- [91Osh] Yoshiki Oshida and Shuichi Miyazaki. Corrosion and biocompatibility of shape memory alloys. Corrosion engineering, 40, p 1009 (1991)
- [91Sak] H. Sakamoto, K. Sugimoto, Y. Nakamura, A. Tanaka and K. Shimizu. Mater. Trans. JIM, 32, p 128 (1991).
- [92Ce] Eduard Cesari, Catalina Picornell and Marcos Sade. Effects of compressive pseudoelastic cycling in CuZnAl single crystals: Characteristics of the induced two-way shape memory effect. ICOMAT-92. P 1107 (1992)
- [92Jos] Norbert Jost in progress in shape memory alloys. Shape memory effects in FeNiCoTi alloys. Ed. S. Eucken, p 173 (1992).
- [92Man] Manfred Thumann and Erhard Hornbogen. In progress in shape memory alloys Thermal and mechanical fatigue in Cu-based shape memory alloys. Ed. S. Eucken, p 89 (1992).
- [92Pon] jaume Pons, Marcos Sade, Francisco C. Lovey, Eduard Cesari. The effect of γ -precipitates on the two-way shape memory effect in CuZnAl. ICOMAT-92. P 1113 (1992).
- [92Sad] M. Sade, Klaus Halter, Erhard Hornbogen. In progress in shape memory alloys Transformation behaviour and One Way Shape Memory effect in FeMnSi alloys and the effect of thermal cycling on the transformation behaviour of FeMnSi shape memory alloys. Ed. S. Eucken, p 191 and p 201 (1992).
- [92Sta] R. Stalmans, J. Van Humbeeck and L. Delay. The two way memory effect in copper-based shape memory alloys. Thermodynamics and mechanisms. Acta Metall. Mater. 40 n° 11, p 2921 (1992).
- [92Tsu] Tsuzaki, Y. Natsume, Y. Kurokawa and T. Maki. Improvement of the shape memory effect in FeMnSi alloys by the addition of carbon. Scripta Metall. 27, p 471 (1992).
- [92Wan] Wang, H., Wu, W., Wang, F., Yang, D. Dry sliding wear of Cu-based shape memory alloys. Acta Metall. Sinica. Series A. Vol 5 n° 3, p 193 (1992)
- [93Bey] J. Beyer and J. H. Mulder. Recent developments in high temperature shape memory alloys Advanced materials'93, V. Shape memory materials and hydrides, proceedings of the symposia, p1003 (1993).
- [93Cai] W. Cai, C. S. Zhang, L. C. Zhao, Z. F. Zhang. Effect of deformation and thermomechanical cycling on shape memory effect and recovery stress in a NiTiNb wide hysteresis shape memory alloys. Advanced materials'93, V. Shape memory materials and hydrides, proceedings of the symposia, p1093 (1993).
- [93Cla] Tribological behavior of a NiTi alloy. Clayton, P. Wear 162-64, p 202 (1993)
- [93Hos] T. Hoshiya, K. Enami and K. Yamauchi. Deformation behaviour of TiPd-Cr high temperature shape memory alloys. Advanced materials'93, V. Shape memory materials and hydrides, proceedings of the symposia, p1013 (1993).
- [93Leo] Transient heat transfer effects on the pseudoelastic behaviour of shape memory alloys. P. H. Leo, T. W. Shield, and O. P. Bruno. Acta Metall. 4,1 p 2477 (1993)
- [93Lin] H. C. Lin, S. K. Wu, and Y. C. Chang. Damping characteristics of TiNi shape memory alloys. Metall. And Mater. Trans. A, 24, p 2189 (1993).
- [93Nak] Y. Nakata, O. Yamamoto and K. Shimizu. Effect of aging in CuZnAl shape memory alloys. Mat. Trans. JIM 34, p 429 (1993)
- [93Ots] Otsuka, K. Oda, Y. Ueno, M. Piao, T. Ueki and H. Horikawa. The shape memory effect in Ti₅₀Pd₅₀ alloy. Scripta Metall et Mater. 29, p 1355 (1993)

- [93Ots'] K. Otsuka, T. Ohba, M. Tokonami and C. M. Wayman. New description of long period stacking order structures of martensites in β -phase alloys. *Scripta Metall. Et Mater.* 29, p 1359 (1993)
- [93Xia] T. Xiao and G. P. Johari and C. Mai. Time dependence of internal friction and shape change in CuZnAl shape memory alloys. *Metall and Mater. Trans. A.* 24, p 2743 (1993).
- [93Zha] L. C. Zhao, C. S. Zhang and W. Cai. Deformation-induced martensitic transformation in NiTiNb shape memory alloy with wide hysteresis. *Advanced materials'93, V. Shape memory materials and hydrides, proceedings of the symposia*, p 1081 (1993).
- [94Daz] Yang Dazhi and Wei Zhongguo. Aging effects of Cu-based Shape memory alloys. *Shape memory materials'94. Proceedings of the international symposium on shape memory materials. Beijing, China*, p 319 (1994).
- [94Gol] D. Golberg, Ya Xu, Y. Murakami, S. Morito, K. Otsuka, T. Ueki and H. Horikawa. Improvement of a $\text{Ti}_{50}\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{20}$ high temperature shape memory alloy by thermomechanical treatments. *Scripta Metall. et Mater.* 30, p 1349 (1994)
- [94Jos] Joseph K. L. Lai, G. M. Lin and C.Y. Chung. An investigation of thermal cycling effects in a copper based shape memory alloy by positron lifetime measurements. *Shape memory materials 94. Proceedings of the international symposium on shape memory materials. Beijing, China*, p 329 (1994).
- [94Juy] Shi Juyan, Liang Wei, Jiang ailian, Ho Zengshou. Shape memory effec and corrosion resistance of Fe-Mn base alloys. *Proceedings of the international symposium on shape memory materials. Beijing, China.* p 503 (1994).
- [94Mur] Y. Murakami, K. Otsuka, S. Honada and S. Watanabe. *Mater Sci. & Eng. A* 189, p 191 (1994)
- [94Ots] K. Otsuka. Recent developments of TiNi and TiNi based ternary shape memory alloys. *Shape memory materials'94. Proceedings of the international symposium on shape memory materials. Beijing, China*, p 129 (1994).
- [94Tia] Cheng Tianyi. On high temperature shape memory behaviour of NiAl alloy. *Shape memory materials'94. Proceedings of the international symposium on shape memory materials. Beijing, China*, p 459 (1994).
- [94Tsu] Koichi Tsuchiya and Kenzaburo Marukawa. Study of the stability of the ordered structure in CuZnAl martensite using electron irradiation. *Shape memory materials 94. Proceedings of the international symposium on shape memory materials. Beijing, China*, p 329 (1994).
- [95Ahl] M. Ahlers. Phase stability of martensitic structures. *Journal de Phys IV, Coll. C8, Suppl. Au Journal de Phys. III vol 5*, p 21 (1995).
- [95Ang] D. R. Angst, P.E. Thoma, M. Y. Kao. The effect of hafmium content on the transformation temperatures of $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{51-x}\text{Hf}_x$ shape memory alloys. *Journal de Phys IV C8 Suppl. au Journal de Phys III vol 5*, p 747 (1995).
- [95Cah] Cahn, R. W. Metallic Rubber bounces back. *Nature* 374, p 120 (1995)
- [95Cha] P. Charbonier, L. Buffard, J. L. Macqueron, M. Morin and E. Weynant. Atomic ordering and martensitic transformation in CuZnAl and CuAlNi industrial alloys. *Journal de phys. IV coll. C2 supl. au Journal de phys. III vol 5*, p 159 (1995).
- [95Chr] J. W. Christian, G. B. Olson, M. Cohen. Classification of displacive transformation: What is a martensitic transformation?. *Journal de Phys IV, Coll. C8, Suppl. Au Journal de Phys. III vol 5*, p 3 (1995).
- [95Cla] P. C. Clapp. How would we recognize a martensitic transformation if it bumped into us on a dark & austy nigh?. *Journal de Phys IV, Coll. C8, Suppl. Au Journal de Phys. III vol 5*, p 11 (1995).

- [95Del] L. Delay and M. Chandrasekaran. Nomenclature of martensites in β phase alloys. *Journal de Phys IV, Coll. C8, Suppl. Au Journal de Phys. III vol 5*, pp 25 (1995).
- [95Gue] G. Guénin. State of the art in some important fields of shape memory alloys *Journal de phys. IV coll. C2 supl. au Journal de phys. III vol 5*, p 325 (1995).
- [95Gui] J. M. Guilemany and J. Fernández. Mechanisms of the two way shape memory effect obtained by stabilised stress induced martensite. *Journal de Phys. IV. Coll. C 5 Supl. Au Journal de Phys III vol 5*, p 355 (1995).
- [95Lin] H. C. Lin, S. K. Wu, and Y. C. Damping characteristics of $Ti_{50}Ni_{49.5}Fe_{0.5}$ and $Ti_{50}Ni_{40}Cu_{10}$ ternary shape memory alloys. *Chang. Metall. And Mater. Trans. A. 26*, p 851 (1995).
- [95Lov] F. C. Lovey, P. L. Rodriguez, J. Malarria, M. Sade and V. Torra. On the origin of the two way shape memory effect in CuZnAl alloys. *Journal de Phys. IV. Coll. C 2 Supl. Au Journal de Phys III vol 5*, p 287 (1995).
- [95Mar] Marukawa, K. And Tsuchiya, K. Short-range ordering as the cause of rubber like behavior in alloy martensites. *Scripta Metall. 32*, p 77 (1995)
- [95Oli] P. Olier, J. C. Brachet., J. L. Bechade, C. Foucher, G. Guénin. Investigation of transformation temperatures, microstructure and shape memory properties of NiTi, NiTiZr and NiTiHf alloys. *Journal de Phys IV C8 Suppl. au Journal de Phys III vol 5*, p 741 (1995).
- [95Suz] Suzuki, T., Tonokawa, T. And Ohba. Role of short-range order in martensitic transformation. *Journal de Phys. III 5 C8*, p 1065 (1995).
- [95Xia] . T. Xiao and G. P. Johari. Mechanisms of internal friction in a CuZnAl shape memory alloy. *Metall and Mater. Trans. A. 26*, p 721 (1995).
- [95Yan] J. H. Yang, J. W. Simpson. Stress induced transformation and superelasticity in NiTiNb alloys. *Journal de Phys IV C8 Suppl. au Journal de Phys III vol 5*, p 771 (1995).
- [96Fra] Raimon Franch Maestro. Materiales con memoria de forma para aplicaciones tecnológicas: Mejora de procesos de educación y nuevas aleaciones base cobre con alta temperatura de transformación martensítica. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona (1996)
- [96Jac] K. Jacobus, H. Sehitoglu, and M. Balzer. Effect of stress state on the stress-induced martensitic transformation in polycrystalline NiTi alloy. *Metall. Trans. A 27*, p 3066 (1996)
- [96Lia] Y. N. Liang, S.Z. Li, X. B. Jin, W. Jim, S. Li. Wear behavior of a NiTi alloy. *Wear 198*, p 236 (1996)
- [96Lu] L. Lu, M. O. Lai and A. S. Lim. Mechanical fatigue of Cu-based shape memory alloy after diferent heat treatment. *Scripta mater. 34 n° 1*, p 157 (1996).
- [96Lu] L. Lu, M. O. Lai, and A. S. Lim. Mechanical fatigue of Cu-based shape memory alloy after different heat treatment. *Scripta Materialia 34 n° 1*, p 157 (1996)
- [96Miy] S. Miyazaki in shape memory alloys. Ed. M. Fremond and S. Miyazaki, p 142 (1996)
- [96Ron] Gianni Rondelli. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials 17*, p 2003 (1996)
- [97And] M. Andersson, R. Stalmans and J. Agren. The influence of external stresses on the transformation behaviour in a FeMnSi alloy. *Journal de Phys. IV C5 supplément au Journal de Phys. III, n° 11*, p 411 (1997).

[97Dut] J. Dutkiewicz, J. Pons and E. Cesari. Stabilization and two way memory effect in CuAlMn transformin at elevates temperatures. Journal de Phys. IV. Coll. C 5 Supl. Au Journal de Phys III n° 11, p 287 (1997).

[97Fil] M. P. Filleul, R. Portier and L. Jordan. Effect of temperature on torsional properties of NiTi and copper NiTi orthodontic wires. Journal de phys. IV coll. C5 supl. au Journal de phys. III n° 11, p 661 (1995).

[97Grä] O. Grässel, G. Frommeyer, C. Derder and H. Hofmann. Phase transformations and mechanical properties of Fe-Mn-Si-Al TRIP-Steels. Journal de Phys. IV C5 supplément au Journal de Phys. III, n° 11, p 383 (1997).

[97Hum] J. Van Humbeeck. Shape memory materials: State of the art and requirements for future applications. Journal de phys IV. Coll. C5 suppl au Journal de phys III n°11, p 3 (1997).

[97Jan] W. Y. Jang, J. I. Han, K. K. Jee, S. H. Baik, J. W. Kang and M. C. Shin. Anisotropy of several properties in a polycrystalline FeMnSi based shape memory alloys. Journal de Phys. IV C5 supplément au Journal de Phys. III, n° 11, p 447 (1997).

[97Lia] Liang, Chen, Ghao, Yu Hongmei. Crevice corrosion of Cu-based shape memory alloy in saline solution. Journal of Dalian University of technology 37 n° 3, p 265 (1997)

[97Lin] Z. C. Lin, R. Lin and B. A. Chin. Enhanced Cu-base shape memory alloys for high temperature application. SMSt-97: Proceedings of the second international conference on shape memory and superelastic technologies, p 107 (1997).

[97Liu] Y. Liu and J. Van Humbeeck. On the damping behaviour of NiTi shape memory alloys. Journal de Phys. IV. Coll. C 5 Supl. Au Journal de Phys III n° 11, p 519 (1997).

[98Li] Li, D. Y. New type of wear resistant material: Pseudoelastic TiNi alloy. Wear 221 pp 116 (1998)

[98Gal] Ken Gall, H. Sehitoglu, H. J. Maier and K. Jacobus. Stress-Induced martensitic phase transformations in pycrystalline CuZnAl shape memory alloys under different stress states. Metall. And Mater. Trans. A 29, p 765 (1998).

[98Iri] M. Irie in shape memory materials. Shape memory polimers. Ed. K. Otsuka and C. M. Wayman (Cambridge University Press) p 203 (1998)

[98Mak] T. Maki in shape memory materials. Ferrous shape memory alloys. Ed. K. Otsuka and C. M. Wayman (Cambridge University Press) p 120 (1998)

[98Mel] K. N. Melton in shape memory materials. Ferrous shape memory alloys. Ed. K. Otsuka and C. M. Wayman (Cambridge University Press) p 236 (1998)

[98Ren] . Xiaobing Ren and Kazuhiro Otsuka. Origin in rubber like behavior in metall alloys Nature 389 p 579 (1998).

[98Uch] K. Uchino in shape memory materials. Shape memory ceramics. Ed. K. Otsuka and C. M. Wayman (Cambridge University Press) p 184 (1998)

[98Wei] Z. G. Wei. Transformation relaxation and aging in a CuZnAl shape emory alloy studied by modulated differential scanning calorimetry. Metal. and Mater. Trans. A. 29, p 2697 (1998)

[99Cec] www.cerer.army.mil/fl/seg/sma.html

[99Gil] F. J. Gil, J. A. Planell. Effect of copper addition on the superelastic behaviour of NiTi shape memory alloys for orthodontic applications. Journal of biomedical materials research. Vol. 48, n° 5, p 682. (1999).

[99Mit] www.mit.edu

[99Ryh] Jorma Ryhanen. Biocompatibility evaluation of NiTi shape memory alloy. Academic dissertation. Faculty of medicine, University of Oulu. May 7th, 1999.

[99SMA] www.sma-inc.com

[99Wid] F. Wido, D. Drescher, R. Junker, C. Bouravel. Corrosion and biocompatibility of orthodontic wires. *Journal of materials science: Materials in medicine*, p 275 (1999)

[00Fur] Furuyama Y, Tani. J. Researches of smart materials in Japan. *Materials science forum*, p 91 (2000)

[00Got] Gotthardt. R, Scherrer. P, Stalmans. R. Smart materials based on shape memory alloys: examples from Europe. *Materials Science forum*, p 83 (2000)

CAPÍTULO II

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DIFERENTES ALEACIONES CuZnAl CON MEMORIA DE FORMA

RESUMEN

En este capítulo se detalla el procedimiento de preparación de las aleaciones estudiadas en la presente Tesis Doctoral, así como el procedimiento de caracterización de las mismas. Las aleaciones estudiadas han sido preparadas en un horno de resistencias mediante encapsulamiento de los componentes que las forman en tubos de cuarzo resistentes hasta 1400°C para así evitar las posibles volatilizaciones del Zinc. Se han fundido y homogeneizado a 1250°C. Posteriormente se han refundido y moldeado para obtener varillas a partir de las cuales se han preparado las diferentes probetas de ensayo.

Obtenidas las aleaciones, se ha realizado la caracterización tanto química, como microestructural, como de las temperaturas de transformación que las caracteriza. Para esto se han utilizado técnicas de análisis por espectroscopía de plasma de inducción acoplado (ICP) para calcular la composición química, microscopía óptica y electrónica de barrido para determinar la microestructura y calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar las temperaturas de transformación.

2.1 INTRODUCCIÓN.

El proceso de fusión de las aleaciones CuZnAl es fundamentalmente el mismo que el utilizado para los latones convencionales, con la salvedad, de que para las aleaciones con memoria de forma debido a sus particulares características, la precisión en el control de las composiciones debe ser estricta. La oxidación del zinc y la segregación del aluminio, son los dos principales problemas con que se encuentra el control de la composición. Para intentar solventar estos problemas se utilizan hornos de inducción de bajas frecuencias, los cuales poseen una elevada capacidad de mezclado, lo cual hace que los dos inconvenientes anteriormente comentados se minimicen. Para la preparación de pequeños lingotes de material también se utilizan hornos de inducción de elevadas frecuencias. Los hornos de calentamiento eléctrico, no se utilizan en aplicaciones industriales debido a su baja velocidad de calentamiento.

Una vez obtenido el lingote de material, este se ha de trabajar para darle la forma, las dimensiones y las propiedades requeridas para una posible aplicación. El trabajado en caliente del material (procesos tales como forja o extrusión) es sencillo y eficiente, debido a la elevada relación de reducción de las dimensiones. El principal problema que plantea este método es el tamaño de grano que es elevado. Consecuentemente, como se ha comentado en el Capítulo I este elevado tamaño de grano, hace que las propiedades mecánicas, y entre ellas la vida a fatiga empeoren considerablemente respecto al material con un tamaño de grano pequeño. Es por esto, que el trabajado en frío, se plantea como el método más efectivo de cara a obtener pequeños tamaños de grano.

El trabajado en frío de la fase β de estas aleaciones es muy difícil. Es por esto que para realizar este proceso de trabajado en frío, la aleación debe ser tratada térmicamente a temperaturas entre 773 y 873 K para que transforme, según se observa en el diagrama de equilibrio mostrado en las Figuras 1.36a y 1.36b a un estado de fase dual. En este estado, una pequeña cantidad de fase β coexiste con la fase α , otorgándole buenas propiedades de cara a su trabajado en frío. La forma final que el material adquiere se consigue mediante este proceso. La maquinabilidad del CuZnAl es buena,

de manera que herramientas de acero a elevadas velocidades pueden ser usadas sin ningún tipo de problema.

Obtenido el material con la forma deseada, dos caminos diferentes se pueden seguir para obtener el producto elaborado con las propiedades deseadas de memoria de forma:

1. Tratar térmicamente el material para que memorice una forma dada.
2. Tratar térmicamente el material para que se obtenga la fase β .

Ambos procesos requieren que la temperatura del material sea elevada a temperaturas en las cuales se forma la fase β , siempre teniendo muy claro que esta temperatura, debe ser la mínima necesaria, para así evitar el crecimiento de grano. Posterior a este tratamiento térmico, la aleación se temple, para que el crecimiento de grano se paralice. En este sentido, elevadas velocidades de enfriamiento son necesarias, para evitar la precipitación de la fase α .

2.2 DISEÑO DE LOS MATERIALES A ESTUDIAR.

Para los diferentes estudios que se realizan en este trabajo se han preparado y caracterizado tanto química como microestructuralmente diferentes materiales. En este sentido para el estudio de la cinética de crecimiento de grano, el cálculo del orden de crecimiento, y la estimación de la energía de activación se han realizado 4 diferentes aleaciones en fase β a temperatura ambiente conteniendo diferentes aleantes que actuarán como elementos afinadores de grano.

Para el estudio del comportamiento a desgaste, estudio del efecto de los límites de grano en la fractura y para el estudio de la corrosión, se han preparado 15 aleaciones CuZnAl: 8 de ellas en fase β , 5 de ellas en fase martensita y otras 5 en fase β + martensita.

2.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS ALEACIONES

2.3.1 PROCESO DE FUSIÓN

Los materiales de los que se ha partido, son metales puros consistentes en cobre electrolítico (99.99% de pureza) Zinc electrolítico (99.99% de pureza) y Aluminio con pureza del 99.95%. En todos los casos, el material ha sido previamente decapado y desengrasado. Respecto a los elementos que actúan como afinantes, también se ha partido de los elementos puros (99.99%) en polvo, para poder controlar mejor las proporciones.

Para la obtención de todas las aleaciones policristalinas se realizó un encapsulado del material al vacío mediante una bomba rotatoria (10^{-3} atm) en tubos de cuarzo resistentes hasta 1400°C , como se observa en la Figura 2.1.

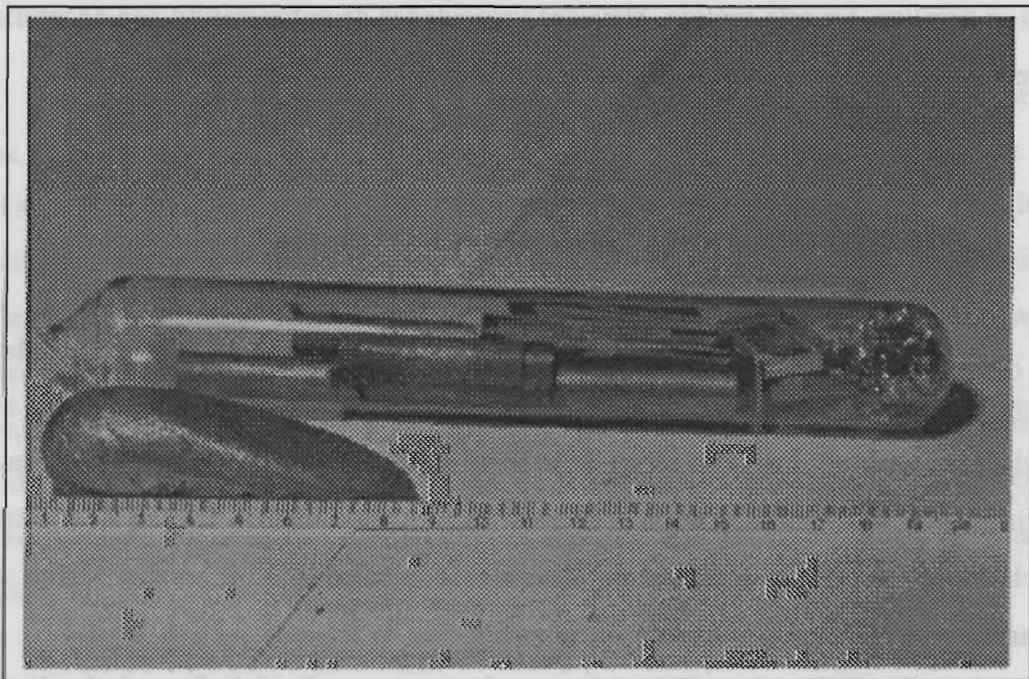


Figura 2.1 Encapsulado de los diferentes materiales que componen la aleación en tubos de cuarzo. También se muestra un lingote obtenido, después del proceso de fusión.

Se llevaron a fusión en un horno de calentamiento por resistencias AIM modelo M-5055, que alcanza una temperatura máxima de 1300°C . Cuando el horno alcanza una temperatura de 1200°C se mantiene el tubo a esa temperatura durante aproximadamente 4 horas. En este tiempo, el tubo de cuarzo se agita para homogeneizar la aleación líquida. Transcurridas las 4 horas, el horno se apaga y se deja enfriar hasta una

temperatura de unos 50-100°C. Acabado este proceso, la aleación resultante en forma de un pequeño lingote, se limpia con agua y después con alcohol.

2.3.2 PROCESO DE REFUSIÓN Y COLADA

A partir de los lingotes (de aproximadamente 200 g) de las aleaciones obtenidas, se procede a la refusión y al moldeo en forma de varillas como se observa en la Figura 2.2. Estas varillas serán las que se utilizarán en la experimentación posterior: crecimiento de grano, desgaste, corrosión.

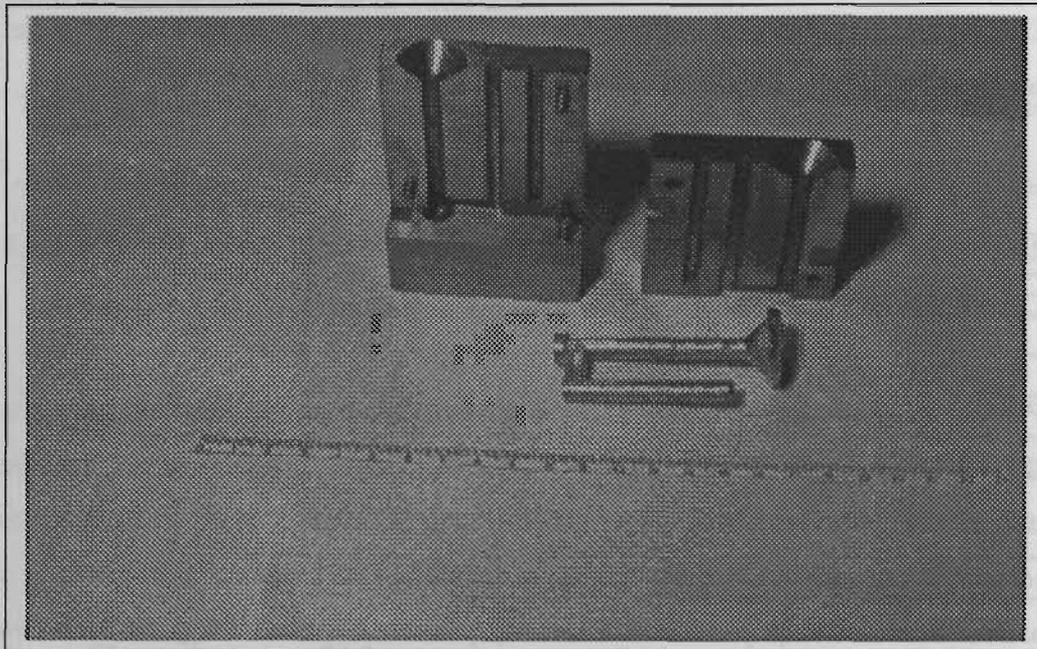


Figura. 2.2 Molde para la obtención de varillas.

Para la realización de este proceso, se calienta el horno de resistencias hasta una temperatura de 1200°C en el cual previamente se ha introducido el crisol, en el cual se producirá la refusión. Para esto, se colocan en el crisol una vez el horno alcanza los 1200°C, un trozo de aproximadamente 75g cortado del lingote de la aleación. La fusión tiene lugar de una manera total en unos 5-7 min. Una vez fundida la aleación se cuela en el molde presentado en la Figura 2.2 observando una perfecta colabilidad de la aleación líquida. Se extrae la pieza y se deja enfriar.

Un posterior tratamiento térmico a 850°C durante 3 minutos y posterior temple en agua a temperatura ambiente, con la finalidad de llevar todo el material a la fase β y obtener la estructura de temple para cada composición dejan al material listo para su utilización.

2.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS.

Una vez obtenidas las aleaciones, se han caracterizado químicamente con la finalidad de conocer su composición química. La técnica empleada para dicha caracterización ha sido el análisis por espectroscopía de plasma de inducción acoplado (ICP). El equipo empleado ha sido un equipo de plasma por inducción Thermo Jarrel ASH modelo Poliscan 61E, con 36 canales simultáneos de trabajo.

2.4.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS.

Para cada aleación estudiada, se disolvieron 0.25g mediante agua regia (1HCl:3HNO_3) en un baño de arena a 60°C durante 1 hora, enrasándose a 25ml. De cada muestra se obtuvieron dos diluciones diferentes. Además, a partir de soluciones controladas de composición perfectamente conocida, se prepararon por disolución cuatro patrones de calibrado para cada elemento químico a analizar. A partir de estos patrones se obtiene una recta de calibrado del equipo. La medida de dos diluciones diferentes de la misma muestra permite, mediante la recta de calibrado, determinar la concentración de cada elemento analizado en la muestra original.

2.4.2 ANÁLISIS DE LAS COMPOSICIONES QUÍMICAS.

Para las aleaciones utilizadas en el estudio de la cinética de crecimiento de grano, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.1. Se incluye la aleación CuZnAlZr que también ha sido estudiada, pero que se ha obtenido a partir de un producto industrial acabado (muelles que actúan de válvulas térmicas industriales).

Tabla 2.1 Composición de las aleaciones en porcentaje en peso

| Aleación | Zn | Al | Cu | Co | Mn | Si | Zr |
|----------------|------|------|-------|-----|------|-----|------|
| Cu-Zn-Al | 21.0 | 6.7 | 72.3 | - | - | - | - |
| Co-Zn-Al-Co | 20.2 | 6.5 | 72.9 | 0.4 | - | - | - |
| Cu-Zn-Al-Mn | 19.3 | 6.1 | 71.16 | - | 3.44 | - | - |
| Cu-Zn-Al-Mn-Si | 21.8 | 6.80 | 63.4 | - | 7.5 | 0.5 | - |
| Cu-Zn-Al-Zr | 5.7 | 20 | 74.15 | - | - | - | 0.15 |

Respecto a las aleaciones que se han utilizado para el estudio del desgaste, el efecto de los límites de grano en la fractura, y la corrosión, se han obtenido los resultados que se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición de las aleaciones CuZnAl con memoria de forma utilizadas en este estudio.

| Aleación | % Cu (peso) | % Al (peso) | % Zn (peso) |
|----------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 73.0 | 6.15 | 20.85 |
| 2 | 77.2 | 8.15 | 14.65 |
| 3 | 73.2 | 6.22 | 20.58 |
| 4 | 75.2 | 7.06 | 17.74 |
| 8 | 76.6 | 7.99 | 15.41 |
| 14 | 72.3 | 6.66 | 21.04 |
| 21 | 76.4 | 7.81 | 15.79 |
| 23 | 75.5 | 7.07 | 17.43 |
| 13 | 77.0 | 8.14 | 14.86 |
| 24 | 76.7 | 7.62 | 15.68 |
| 52 | 74.3 | 7.33 | 18.36 |
| 54 | 74.3 | 7.42 | 18.28 |
| 56 | 74.8 | 7.68 | 17.52 |
| 61 | 76.2 | 7.82 | 15.98 |
| 64 | 76.3 | 8.08 | 15.62 |
| 65 | 76.5 | 7.86 | 15.64 |
| 76 | 75.5 | 7.97 | 16.53 |

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN.

La técnica utilizada en la presente investigación para la determinación de las temperaturas de transformación ha sido la calorimetría diferencial de barrido DSC (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Se ha empleado un equipo Mettler DSC-30 que tiene un intervalo de trabajo que va desde -170°C hasta 600°C . La velocidad de calentamiento puede controlarse en el rango de 0 a $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mientras que la velocidad de enfriamiento máxima es de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta -150°C y de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 0°C . Como la transformación martensítica es una transformación de primer orden, cuando esta ocurre, tiene lugar un cambio de calor con el medio que la rodea. La transformación de fase β a fase martensita es exotérmica, mientras que la transformación de fase martensita a fase β es endotérmica. Como se observa en la Figura 2.3, cuando en el registro calorimétrico la línea que sigue el registro se despega o retorna de la línea de base, podemos evaluar las temperaturas singulares de la transformación, M_s , M_f , A_s , A_f . El calor absorbido o cedido en la transformación, se determina a partir del área encerrada por el pico que provoca la transformación.

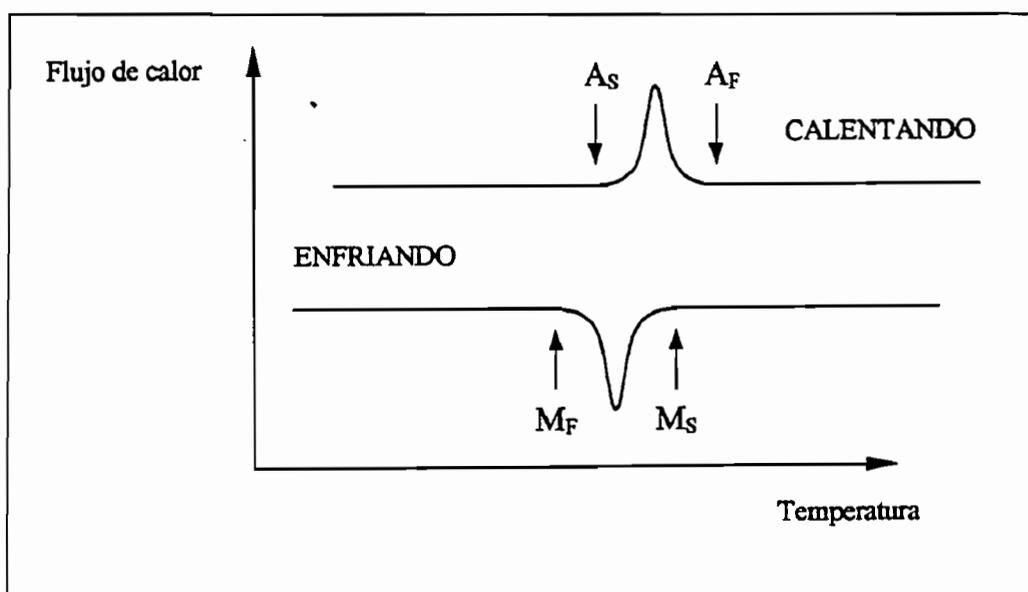


Figura 2.3. Ejemplo del resultado obtenido de un análisis de DSC.

El proceso de enfriamiento se realiza con Nitrógeno líquido. Además todos los ensayos se realizan bajo flujo de nitrógeno gaseoso, con el fin de evitar posibles

procesos que interfieran el ensayo al provocar un pico no deseado como por ejemplo, procesos de oxidación que son exotérmicos.

Todos los ensayos realizados en el presente trabajo, se realizan a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. Así, en estas condiciones, las temperaturas M_s de transformación para todas las aleaciones estudiadas se presentan en el apartado 2.5.1.

2.5.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Todas las muestras se desbastan mecánicamente por todas las caras en primer lugar con un papel de desbaste de numeración 600 y finalmente con un papel de desbaste de numeración 1200 hasta conseguir unas muestras poliédricas de aproximadamente unos 100 mg. Con este proceso se intenta no producir durante el desbaste mecánico ningún tipo de transformación martensítica inducida por tensión de manera que la medida pueda venir falseada por este factor. Una vez obtenidas las muestras, estas se lavan se desengrasan con alcohol y acetona y quedan preparadas para su estudio.

2.5.2 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN

Las temperaturas de transformación obtenidas para las aleaciones utilizadas en el estudio del crecimiento de grano, se presentan en la Tabla 2.3 y las obtenidas para las aleaciones utilizadas en el resto de estudios, se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.3. Temperaturas de transformación para las aleaciones utilizadas en el estudio de crecimiento de grano.

| Aleación | M_s (°C) | M_f (°C) | A_s (°C) | A_f (°C) |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|
| Cu-Zn-Al | 19 | -11 | 2 | 18 |
| Cu-Zn-Al-Co | -1 | -25 | -12 | 5 |
| Co-Zn-Al-Mn | 8 | -18 | -4 | 12 |
| Cu-Zn-Al-Mn-Si | 12 | -10 | -3 | 20 |
| Cu-Zn-Al-Zr | 58 | 15 | 31 | 62 |

Tabla 2.4. Temperaturas de transformación de las aleaciones CuZnAl estudiadas.

| Aleación | M _s (°C) | M _r (°C) | A _s (°C) | A _r (°C) |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1 | 13 | -18 | -5 | 23 |
| 2 | 40 | 0 | 25 | 49 |
| 3 | 28 | -5 | 12 | 34 |
| 4 | 55 | 29 | 36 | 60 |
| 8 | 34 | -7 | 21 | 40 |
| 14 | -93 | -106 | -93 | -83 |
| 21 | 5 | -30 | -11 | 14 |
| 23 | 37 | -7 | 23 | 50 |
| 13 | 46 | 17 | 35 | 20 |
| 24 | 78 | 27 | 44 | 88 |
| 52 | -29 | -53 | -36 | -12 |
| 54 | -71 | -95 | -74 | -54 |
| 56 | -7 | -29 | -13 | 7 |
| 61 | 19 | -9 | 10 | 31 |
| 64 | 23 | -6 | 15 | 39 |
| 65 | 30 | -9 | 16 | 40 |
| 76 | -46 | -76 | -60 | -29 |

2.6. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

2.6.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ REFLEJADA

Se ha utilizado un microscopio bifocal Leica Reichert MEF4.

2.6.1.1 Preparación metalográfica

El objetivo de esta preparación es la obtención de una superficie plana y especular sobre la cual se realizará un ataque químico para revelar los diferentes aspectos microestructurales. El proceso seguido se detalla a continuación:

-Desbaste: Se han utilizado para ello papeles de carburo de silicio con granulometrías que van desde 60 hasta 1200. Este proceso permite obtener una superficie plana.

-Pulido: Se han utilizado para ello paños de terciopelo impregnados con solución de alúmina con tamaños de partícula de $1\mu\text{m}$, $0.3\mu\text{m}$ y $0.05\mu\text{m}$. Este proceso permite obtener una superficie especular

-Ataque: el ataque para revelar la microestructura del material se ha realizado con una solución alcohólica de FeCl_3 cuya composición es la siguiente:

5 g de FeCl_3

2 ml de HCl concentrado al 37%

95 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (90°).

El tiempo de ataque ha sido de aproximadamente 10s. Este proceso permite revelar la estructura metalográfica del material.

2.6.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Para la caracterización microestructural de las aleaciones mediante microscopía electrónica de barrido se ha utilizado un microscopio SEM ISI SS-60, con un poder de resolución de 60 \AA , equipado con detector de electrones retrodifundidos Robinson, de 100 \AA de resolución, y de un sistema microanalítico EDS y un microscopio SEM Jeol JSM 6400.

2.6.2.1 Preparación de las muestras.

El proceso de preparación de las muestras es similar al descrito en el apartado 2.6.1.1.

2.6.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN METALOGRAFICA.

Las microestructuras obtenidas para las aleaciones utilizadas en el estudio del crecimiento de grano, se presentan en la Tabla 2.5 y las obtenidas para las aleaciones utilizadas en el resto de estudios, se presentan en la Tabla 2.6.

Tabla 2.5 Microestructuras para las aleaciones utilizadas en el estudio del crecimiento de grano.

| Aleación | Estructura |
|----------------|------------|
| CuZnAl | β |
| Cu-Zn-Al | β |
| Cu-Zn-Al-Co | β |
| Co-Zn-Al-Mn | β |
| Cu-Zn-Al-Mn-Si | β |
| Cu-Zn-Al-Zr | Martensita |

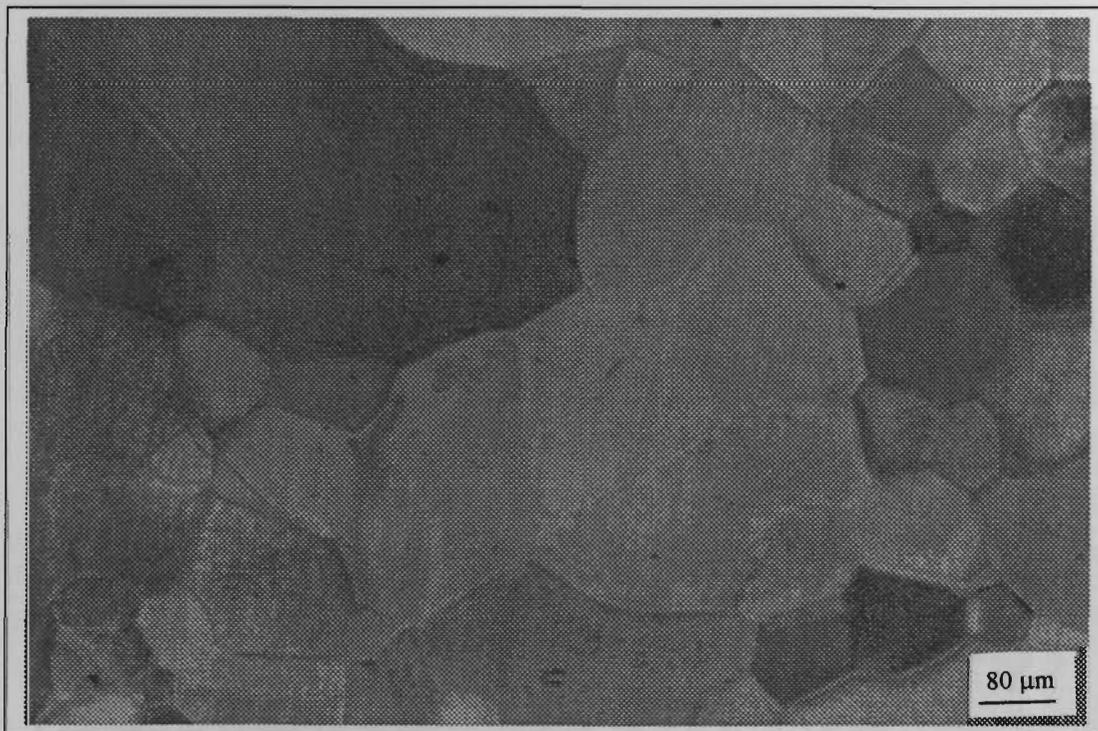
Tabla 2.6 Microestructuras de las aleaciones CuZnAl.

| Aleación | Estructura |
|----------|----------------------|
| 1 | β |
| 2 | β + martensita |
| 3 | β +Martensita |
| 4 | Martensita |
| 8 | β +Martensita |
| 14 | β |
| 21 | β |
| 23 | Martensita |
| 13 | Martensita |
| 24 | Martensita |
| 52 | β |
| 54 | β |
| 56 | β |
| 61 | β |
| 64 | β +Martensita |
| 65 | β +Martensita |
| 76 | β |

Algunos ejemplos representativos de las tres microestructuras obtenidas, se presentan en las Figuras 2.4, 2.5 y 2.6.



a)

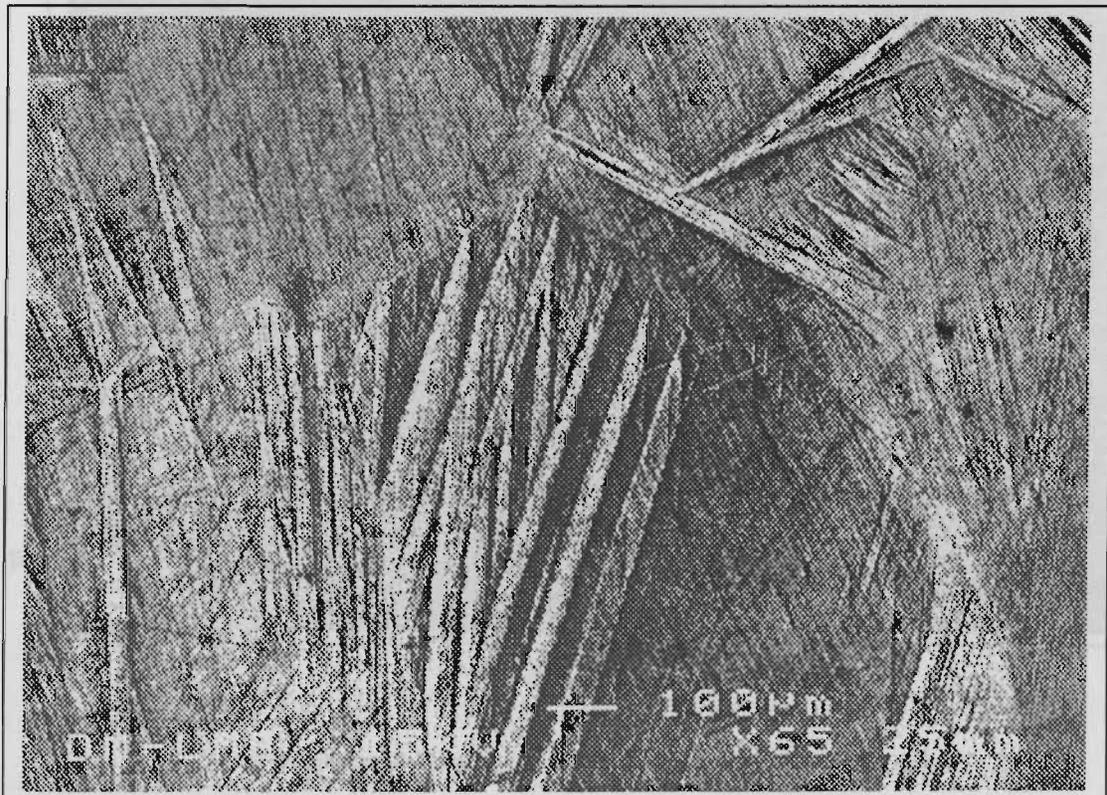


b)

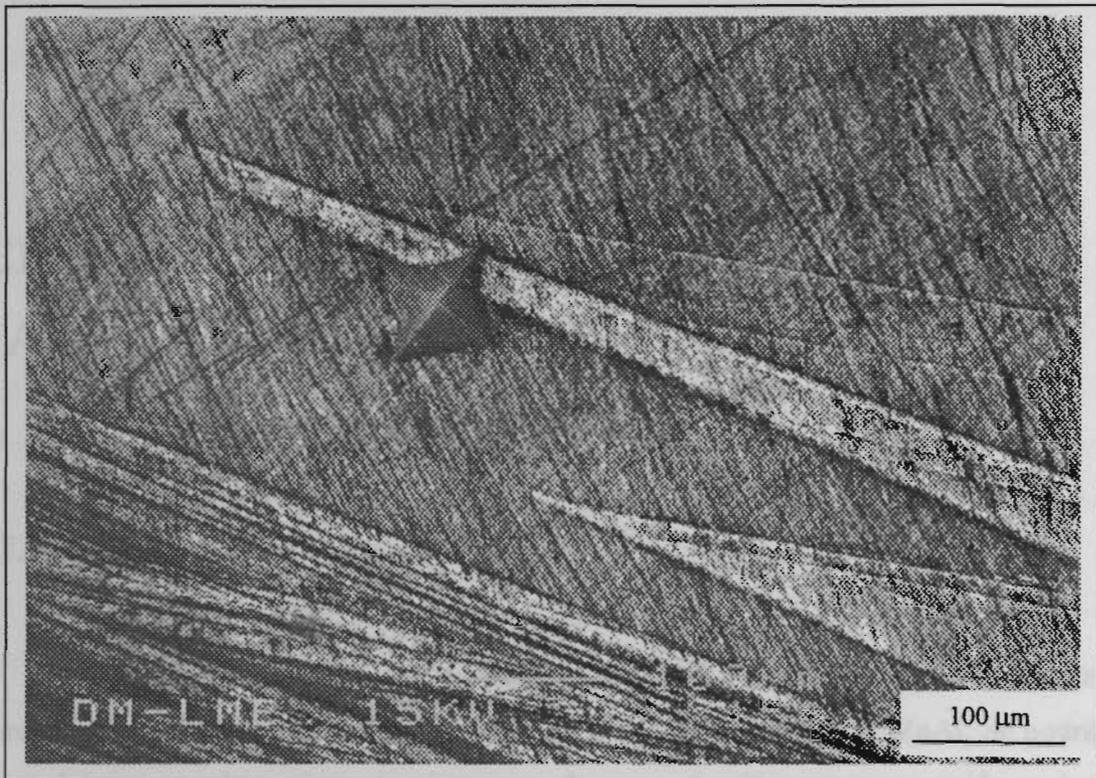
Figura 2.4a y b. Microestructuras obtenidas para las aleaciones en fase β



Figura 2.5. Microestructura obtenida para las aleaciones en fase martensita.



a)



b)

Figura 2.6a y b. Microestructuras obtenidas para las aleaciones en fase β + Martensita

Para conseguir la combinación de las diferentes cristales presentes con distribución de las propiedades mecánicas y fragilidad intercrystalina. Para reducir esta problemática, se ha estudiado el efecto de diferentes aleaciones, con el fin de reducir el tamaño de grano. Asimismo se ha determinado el efecto del tamaño de grano en las temperaturas de transformación y se ha observado el efecto que provoca las líneas de grano en el mecanismo de fractura.

Para poder reducir el tamaño de grano se ha estudiado el efecto de diferentes aleaciones que presentan transformaciones de fase β , β' martensita y transformaciones intermetalicas, así como la formación de aleaciones en fase β , en función del tamaño de grano. Se han observado fracturas transgranulares, y fracturas intergranulares dependiendo de las líneas presentes en el material. Se ha observado un importante mecanismo de deformación basado en la propagación de grietas de martensita a través de las líneas de grano, como aquellas grietas que presentan una deformación coherente intermetalica y también una deformación de deformación del mismo tipo importante como sea la formación de martensita y el tamaño y el mecanismo de deformación de las aleaciones.

CAPÍTULO III

CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE GRANO EN LAS ALEACIONES BASE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

RESUMEN

El objetivo principal del trabajo experimental de este capítulo, es la caracterización de la cinética de crecimiento de grano de la aleación CuZnAl. Se podrá comprobar cómo el crecimiento de grano de esta aleación es muy rápido y los tratamientos térmicos, provocan aumentos muy elevados en el tamaño de grano, que junto con la anisotropía de los diferentes cristales provocan una disminución de las propiedades mecánicas y fragilidad intercrystalina. Para reducir este problema, se ha estudiado el efecto de diferentes aleantes, con el fin de reducir el tamaño de grano. Asimismo se ha determinado, el efecto del tamaño de grano en las temperaturas de transformación y se ha estudiado el efecto que ejercen los límites de grano en el mecanismo de fractura.

Para esto ha realizado un estudio fractográfico cualitativo para la aleación de Cu-Zn-Al. Se han estudiado las superficies de fractura de aleaciones que presentan estructuras de fase β , β + martensita y totalmente martensítica, así como la fractura de aleaciones en fase β , en función del tamaño de grano. Se han observado fracturas transgranulares, y fracturas intergranulares dependiendo de las fases presentes en el material. Se ha observado un importante mecanismo de deformación como es la propagación de placas de martensita a través de los límites de grano, entre aquellos granos que presentan una elevada coherencia cristalográfica y también otros mecanismos de deformación no menos importantes como son la formación de martensita γ' , el maclado y el entrecruzamiento de placas de martensita.

3.1 CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE GRANO

3.1.1 INTRODUCCIÓN

3.1.1.1 Afinado de grano en las aleaciones base cobre

Las aleaciones con memoria de forma base cobre poseen buenas propiedades de memoria de forma pero, como ya se ha comentado en la introducción, uno de sus grandes problemas, por no decir el mayor recae en su elevado tamaño de grano y elevada anisotropía elástica, lo cual conlleva problemas de falta de ductilidad, malas propiedades de fatiga y fractura y un descenso en la recuperación de memoria de forma. La facilidad de la fatiga y fractura es debida a la dificultad de relajación de las concentraciones de tensiones en los límites de grano. Es por esto, que es esencial para mejorar este tipo de aleaciones con memoria de forma conocer la cinética de crecimiento de grano, así como la realización de un refinado de grano.

Existen diferentes procesos para realizar el afino de grano en las aleaciones con memoria de forma base cobre [87Fun]:

- 1- Adición de nuevos elementos
- 2- Splat quenching [92Zhu]
- 3- Sinterización de polvo [82Sug]

Todos ellos se basan en incrementar la velocidad de nucleación y frenar la velocidad a la cual crecen los granos, teniendo en cuenta que la técnica más ampliamente utilizada es la adicción de nuevos elementos.

-Si utilizamos la primera técnica, los elementos de adicción se seleccionan según los siguientes criterios: estos elementos deben tener una pequeña solubilidad o deben poderse combinar con otros elementos en la aleación para formar pequeños compuestos que interfieran en el crecimiento de grano dificultándole.

-Si utilizamos la segunda técnica, también ayudamos a restringir el crecimiento de grano. Lo que se hace, es fundir directamente en agua fría, de manera que la aleación es instantáneamente solidificada. Esto hace que la nucleación y crecimiento de los granos sea muy difícil.

-Si utilizamos la tercera técnica, la aleación se transforma en un polvo fino y posteriormente se sinteriza a altas temperaturas y presiones, de manera que los granos cristalinos pueden retener su tamaño original. Esta técnica es equivalente a aumentar la velocidad de nucleación del cristal.

Además existen otros métodos tales como tratamientos termomecánicos [88Els], [88Muk] aleado mecánico [92Kan], sputtering [85Min]. Así Mukunthan et al. [88Muk] para una aleación CuAlNi obtienen tamaños de grano del orden de $5\mu\text{m}$ mediante tratamientos termomecánicos. Como resultado de este afino de grano, obtienen una tensión de fractura de 1200 MPa y una deformación de fractura de un 10%.

El afinado de grano mediante la adición de pequeñas cantidades de elementos aleantes está siendo estudiado intensamente en la actualidad. Así, el efecto de diferentes elementos se ha examinado principalmente para las aleaciones CuZnAl y CuAlNi. Los elementos que se han utilizado son variados, tales como: V, B, Co, Ti, Zr, Pb, Mn, Si, Cr, Y, Fe, Ni. Así, Zhang et al. [97Zha] estudian para una aleación CuZnAl el efecto que tiene la adición de pequeñas cantidades (<1% peso) de Mn, Y, Fe, Ni y Co sobre el tamaño de grano y las características de la aleación. Observan que los elementos más efectivos para afinar el grano, son el Fe y el Co, siendo el Mn menos efectivo y el Ni no efectivo. Comentan que este hecho puede ser debido a la formación de partículas ricas en Fe, Mn, Co ya que debido a que Fe y Co son poco solubles en la fase β , forman finos precipitados dentro de los granos de fase β . Referente a este tema apuntan que diversos trabajos señalan que partículas de CoAl y FeAl limitan el crecimiento de grano en la fase β . Kamei et al. [81Kam] señalan que el V tiene el efecto de retardar el crecimiento de grano, lo cual es debido a la supresión de la migración del límite de grano por una disminución del coeficiente de difusión que viene provocada por la disolución del V en los granos de β .

Wang et al. [91Wan] estudian el efecto que tiene la adición de elementos como son el Zr, Ti, B, y Fe en el crecimiento de grano de la aleación CuZnAl. Señalan que dichos elementos no sólo tienen un efecto de afino de grano, sino también, tienen el efecto de disminuir el crecimiento de grano. Esto es debido a la disolución de estos elementos en la matriz, la segregación hacia los límites de grano y a la formación de

partículas dispersadas de segundas fases. Apuntan también que generalmente se consiguen afinados de grano del orden de los $10\mu\text{m}$. Este elevado afino de grano, se conseguiría únicamente con la adicción de Zr.

En la misma línea Lee et al. [86Lee] estudian el efecto de varios aleantes (dopantes) tales como el B y sus compuestos, y elementos puros tales como Zr, Ti, V, y Cr en una aleación CuZnAl. Observan que el boro y sus compuestos no son buenos afinantes de grano, mientras que el Ti y el Zr son los elementos que mayor afino de grano producen. Observan partículas de Zr de segunda fase en los límites de grano. Serían estas partículas las responsables de afino de grano.

La adicción de Ti en el Cu-Al-Ni ha sido estudiada detalladamente. El mecanismo de afino de grano, tiene lugar por la presencia de fase X rica en Ti finamente dispersada, que actúa como obstáculo, para la migración de los límites de grano [82Sug]. Se ha visto además [84Sur] que aunque los átomos de Ti se concentran primeramente en la fase X, el retardo del crecimiento de grano es debido a las pequeñas concentraciones de átomos de Ti en la solución sólida. De esta manera se observa que el mecanismo no es un mecanismo simple. Dos tipos de precipitados se han encontrado en las muestras dopadas con Ti a los cuales se les denomina fases X_1 y X_s . Los precipitados X_1 y X_s se identifican ambos por poseer estructuras $L2_1$ tipo TiAl, pero con diferentes proporciones de los átomos constituyentes.

De esta manera se ha propuesto que el afino de grano es la combinación de dos efectos: la presencia de átomos de Ti disminuyendo la velocidad de difusión de los átomos constituyentes, por un lado, y el efecto “*pinning*” (anclaje) de las partículas suprimiendo el crecimiento de los granos de la fase β . En este sentido Sure et al. [84Sur] para una aleación CuAlNi observan que la adicción de un 5% de Ti a una aleación CuAlNi, disminuye la velocidad de crecimiento de grano de la fase β significativamente. Obtienen un tamaño de grano de $15\mu\text{m}$, aunque debido a los tratamientos térmicos, existen precipitados de la fase γ_2 en la matriz debido, a la disolución incompleta del precipitado.

3.1.1.2 Mejora de las características de las aleaciones con memoria de forma base cobre por afino de grano

En las aleaciones base cobre el tamaño de grano ejerce una gran influencia sobre las temperaturas de transformación [93Gil], [90Gui], las propiedades mecánicas [94Morr], [95Lip], [82Ena] y también sobre los parámetros termodinámicos como son: entalpía, entropía, energía friccional elástica. Como ya se ha comentado, las aleaciones base cobre en fase β , se caracterizan por tener un excesivo crecimiento de grano cuando son tratadas térmicamente. Para la aplicación tecnológica de estas aleaciones es necesario dotarlas de unas buenas propiedades mecánicas, lo cual pasa por la necesidad de realizar un afinado de grano.

Mediante el afino de grano, propiedades o parámetros como: la resistencia a la fractura, la deformación a fractura, y la vida a fatiga son mejoradas de una manera considerable. En este último caso, puede apreciarse en la Figura 3.1, la mejora del comportamiento a fatiga de una aleación CuAlNi al disminuir el tamaño de grano.

Un pequeño resumen del efecto que el tamaño de grano tiene en las diferentes propiedades de las aleaciones con memoria de forma base cobre se plantea a través de diferentes trabajos presentados acerca del tema. Así, J. Janssen et al. [82Jan] muestran el efecto que tiene el tamaño de grano en las propiedades de fatiga de una aleación CuZnAl, observando que el afinado de grano mejora las propiedades a fatiga como se observa en las Figuras 1.45 y 1.46 (Capítulo I).

Dvorak et al. [75Dvo] concluyen para una aleación CuZnSn que las propiedades mecánicas de las aleaciones policristalinas no están controladas específicamente por el tamaño de grano, sino por el tamaño de grano relativo a las dimensiones del material. De esta manera, a la relación gs/t (tamaño de grano/espesor) se le asocia el grado de fuerza del grano. Observan que tanto las temperaturas de transformación M_s y A_s como la magnitud de elasticidad de la transformación se ven fuertemente influenciadas por dicha relación. Como primera aproximación $gs/t=1$ indican que el tamaño de grano es del orden o excede el espesor de la muestra. Cuando la tensión es aplicada a tal muestra, los granos “sienten” menos el efecto de los granos vecinos como consecuencia del

mediante modelización de curvas tensión deformación en aleaciones con memoria de forma. Al mismo tiempo analizan diferentes relaciones gs/t para la aleación CuZnAl, observando que tanto la tensión de transformación como el módulo de la transformación se correlacionan perfectamente con la relación gs/t pudiendo ser usados de esta manera como índices de fuerza de grano.

Otros autores estudian directamente el efecto del tamaño de grano en las propiedades y la estabilización de las aleaciones con memoria de forma base cobre. Así Zeng Yuxiao et al. [94Zen] para una aleación CuZnAl afinada con Zr concluyen que el afinado de grano aumenta la histéresis térmica y disminuye las propiedades de memoria de forma, aunque la velocidad de estabilización de la martensita se reduce y la estabilización de las propiedades durante el ciclado térmico o el envejecimiento a temperaturas intermedias se mejora con el afino de grano.

Un efecto similar es observado por Zou et al. [97Zou], [97Zou'] mediante la adición de pequeñas cantidades de Mn y Zr a una aleación CuZnAl. Aparte de realizar un afinado de grano de unos $75\mu\text{m}$, los resultados de los ensayos de tracción y las observaciones de microscopía electrónica de barrido muestran que la tensión del límite de grano y la ductilidad se mejoran con el afinado de grano exhibiendo de esta manera unas mejores propiedades mecánicas. Además, el serio problema que plantea la estabilización de la martensita en aleaciones CuZnAl debido al anclaje por vacantes, se observa, que mejora debido a la adición de Mn y Zr ya que después de la adición de pequeñas cantidades de elementos de aleación en el CuZnAl, la migración de vacantes puede ser controlada.

3.1.2 MATERIALES Y MÉTODOS.

3.1.2.1 Materiales utilizados

La cinética de crecimiento de grano, el cálculo del orden de crecimiento, la estimación de la energía de activación y el estudio de la evolución de las temperaturas de transformación ha sido evaluada para 5 diferentes aleaciones, cuatro de ellas en fase β a temperatura ambiente y la aleación CuZnAlZr en fase martensítica a temperatura

ambiente, cuyas composiciones químicas vienen dadas en la Tabla 3.1, según se ha detallado en el apartado 2.4.

Tabla 3.1 Características de las aleaciones estudiadas: composición química en porcentaje en peso, temperaturas de transformación, y fase presente.

| Aleación | Zn | Al | Cu | Co | Mn | Si | Zr | M _s | M _f | A _s | A _f | Estructura |
|----------------|------|-----|-------|-----|------|-----|------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|
| Cu-Zn-Al | 21.0 | 6.7 | 72.3 | - | - | - | - | 19 | -11 | 2 | 18 | β |
| Co-Zn-Al-Co | 20.2 | 6.5 | 72.9 | 0.4 | - | - | - | -1 | -25 | -12 | 5 | β |
| Cu-Zn-Al-Mn | 19.3 | 6.1 | 71.16 | - | 3.44 | - | - | 8 | -18 | -4 | 12 | β |
| Cu-Zn-Al-Mn-Si | 21.8 | 6.8 | 63.4 | - | 7.5 | 0.5 | - | 12 | -10 | -3 | 20 | β |
| Cu-Zn-Al-Zr | 5.7 | 20 | 74.15 | - | - | - | 0.15 | 58 | 15 | 31 | 62 | Mart |

3.1.2.2 Preparación de las muestras para el estudio de la cinética de crecimiento de grano y temperaturas de transformación.

Para cada una de las aleaciones estudiadas, 38 muestras fueron cortadas de la misma barra mediante cortadora de disco de diamante, midiendo cada uno de ellos 5 mm de diámetro, y 4 mm de ancho. Dos muestras fueron usadas como referencia, para el tamaño de grano y las temperaturas de transformación, mientras que el resto fue sometido a diferentes tratamientos térmicos isotérmicos a 700, 800, y 900 °C durante 3, 5, 10, 15, 30, y 60 minutos a cada temperatura (dos muestras para cada tiempo y temperatura. Una de ellas para el estudio del tamaño de grano, y la otra para el estudio de las temperaturas de transformación). Las muestras fueron tratadas térmicamente a cada temperatura y tiempo, y posteriormente templadas en agua a 20°C. A continuación, las muestras fueron preparadas metalográficamente como se ha indicado en el apartado 2.6 para el estudio de la evolución del tamaño de grano con el tiempo y temperatura de tratamiento y según indica el apartado 2.5 para el estudio de la evolución de las temperaturas de transformación.

3.1.2.3 Microscopía óptica y análisis de imagen

La microscopía óptica se ha utilizado para estudiar la cinética de crecimiento de grano. Se ha utilizado un microscopio bifocal Leica Reichert MEF4. Las imágenes obtenidas se procesan posteriormente mediante un analizador de imagen para así obtener datos cuantitativos de determinados parámetros de la imagen. Para este trabajo se ha utilizado un equipo de análisis de imagen Buehler acoplado al microscopio óptico ya mencionado mediante una cámara digital CCD. El software de control y análisis usado fue el Buehler Omnimet®-3, utilizado desde un ordenador PC.

Una vez obtenida la imagen digital, se aplica la discriminación de objetos mediante el procesado de la imagen. En el caso de la evaluación de los parámetros geométricos que caracterizan a los granos de la muestra tales como área, perímetro y diámetro, lo que se ha hecho en este trabajo ha sido: para 4 zonas diferentes de cada muestra, se definen los granos completos que la forman, de manera que posteriormente el software calcula los parámetros deseados que han sido: diámetro máximo, diámetro mínimo, perímetro y área de cada grano que forma la zona seleccionada para el análisis.

3.1.2.4 Caracterización de las temperaturas de transformación

A partir de las muestras destinadas para este estudio y que han sido tratadas térmicamente para que tenga lugar el crecimiento de grano se realizan los ensayos de calorimetría diferencia de barrido (DSC) según se indica en el apartado 2.5.

3.1.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

A partir de los datos obtenidos mediante el análisis de imagen para cada temperatura, aleación y tiempo de tratamiento térmico, se realizan representaciones gráficas de los parámetros obtenidos en función del tiempo de tratamiento.

Es bien conocido que la fuerza impulsora para el crecimiento de grano viene de la liberación de la energía superficial de los límites de grano. Cuando se le es dada la energía térmica al material, tiene lugar la difusión, la cual produce una selección de

granos. Esto implica que el número de granos decrece, su tamaño crece, y de la misma manera, el área total de límites de grano en la muestra decrece, junto con la energía total almacenada en ellos. Consecuentemente una etapa de mayor estabilidad termodinámica es alcanzada. Burke y Turnbull [52Bur], [49Bur] deducen una relación parabólica para la cinética de crecimiento de grano. Como generalización al método formulado por Burke y Turnbull [52Bur], [49Bur] para un crecimiento de grano normal en metales monofásicos se obtiene la siguiente expresión:

$$R - R_0 = Kt^n \quad (3.1)$$

donde R es un parámetro que representa el tamaño de grano a un determinado tiempo, R_0 es el mismo parámetro que representa el tamaño de grano inicial, t es el tiempo de tratamiento térmico, y K es una constante que depende de la composición del metal y de la temperatura, aunque es independiente del tamaño de grano y del exponente de orden de crecimiento n . El modelo de Burke es un modelo teórico que coincide con diferentes modelos experimentales como son el de Beck [48Bec], [48Bec'], [51Bec] y el de Hillert [65Hil]. Si operamos con logaritmos tenemos que:

$$\text{Log}(R - R_0) = \text{Log}K + n\text{Log}t \quad (3.2)$$

$$\text{Log}(R - R_0) = K' + n\text{Log}t \quad (3.3)$$

Una vez visto esto, si suponemos que la difusión atómica a través del límite de grano es un proceso de activación simple, se puede demostrar que la constante K de la ecuación (3.1) puede ser reemplazada por la expresión tipo Arrhenius [48Bec'], [51Bec].

$$K = K_0 \exp(-E_a/RT) \quad (3.4)$$

donde E_a es la energía de activación del proceso, T es la temperatura absoluta, y R es la constante universal de los gases. Así pues, la ley de crecimiento de grano puede ser escrita de la siguiente manera como función de la temperatura y el tiempo:

$$R - R_0 = K_0 t^n \exp(-E_a/RT) \quad (3.5)$$

Tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación (3.5) tenemos:

$$\text{Log}(R-R_0) = -E_a / 2.3RT + \text{Log}K'_0 \quad (3.6)$$

Representando $\text{Log}(R-R_0)$ respecto a $1 / 2.3RT$, se obtiene una línea recta con pendiente correspondiente a la energía de activación. El cálculo de la energía de activación se ha realizado para tiempos de 5 minutos ya que a este tiempo se obtiene aproximadamente el 50% del crecimiento total de los granos. Este criterio ha sido establecido por diversos autores para la estimación de la energía de activación en el proceso de recristalización [43Sma], [75Ver].

3.1.3.1 Cinética de crecimiento de grano

El diámetro medido en relación con la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico se representa en las Figuras 3.2-3.6 para cada aleación. Como se puede observar cuando la temperatura se incrementa, la cinética de crecimiento de grano se hace más rápida, y para una temperatura dada, el tamaño de grano se incrementa con el tiempo.

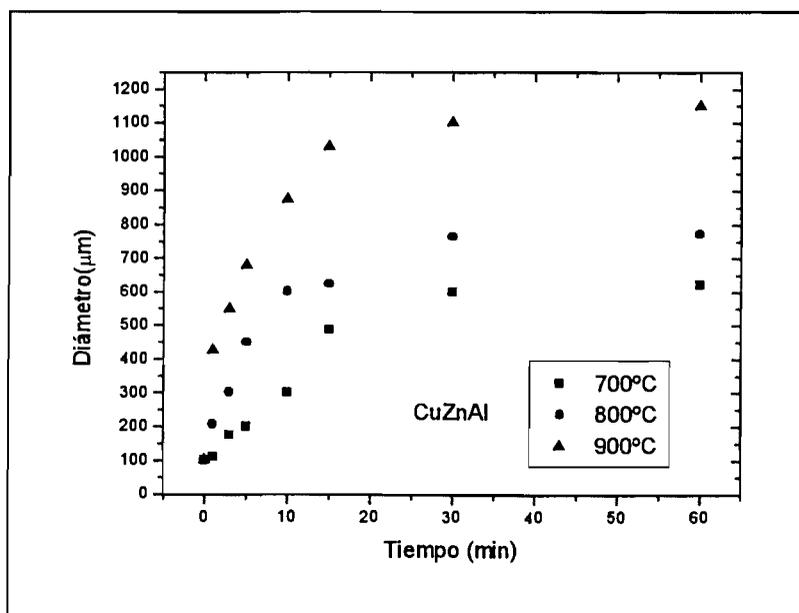


Figura 3.2 Diámetros a diferentes temperaturas y tiempos de tratamientos térmicos para la aleación CuZnAl.

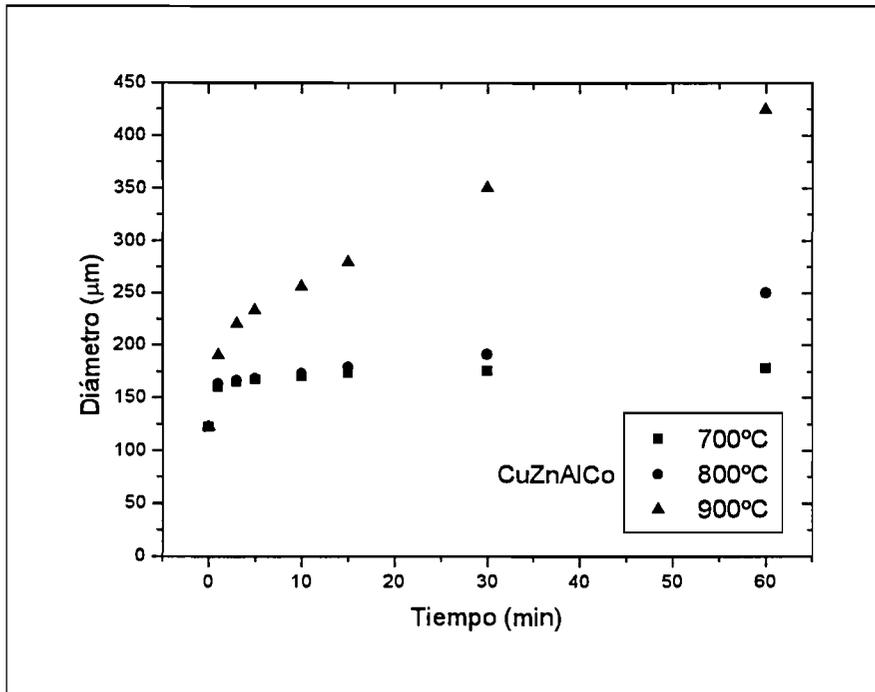


Figura 3.3 Diámetros a diferentes temperaturas y tiempos de tratamientos térmicos para la aleación CuZnAlCo con un 0.8% de Cobalto.

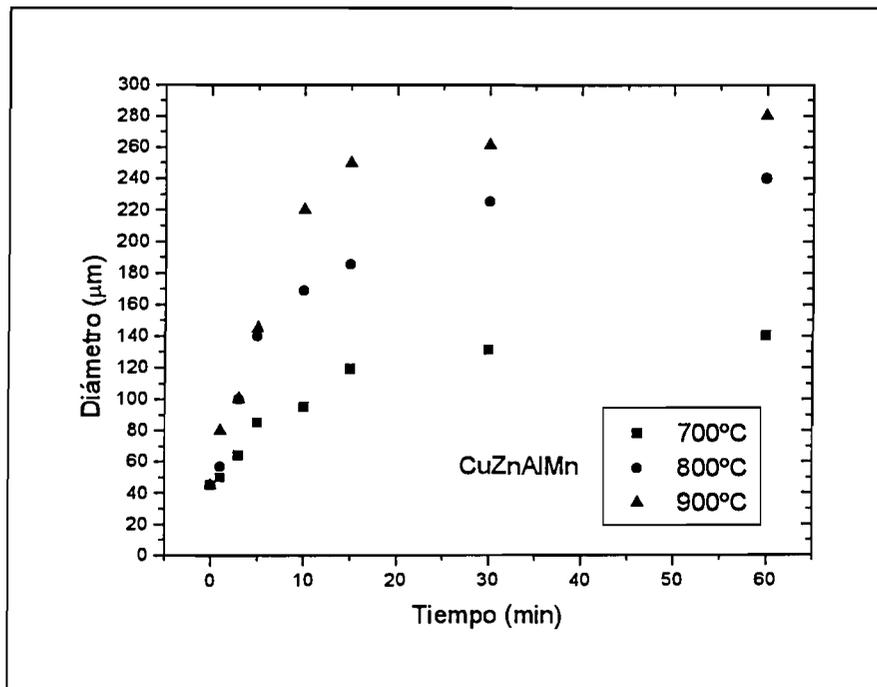


Figura 3.4 Diámetros a diferentes temperaturas y tiempos de tratamientos térmicos para la aleación CuZnAlMn.

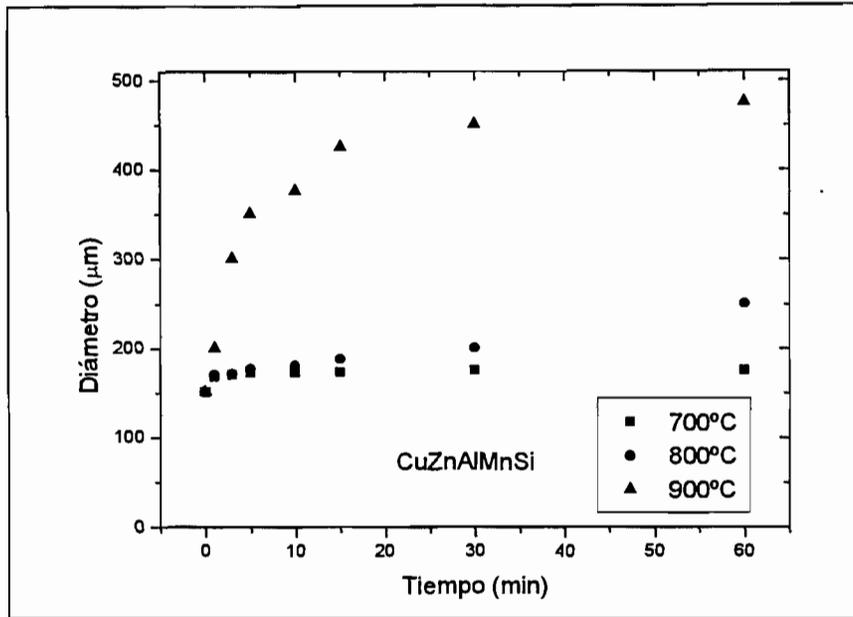


Figura 3.5 Diámetros a diferentes temperaturas y tiempos de tratamientos térmicos para la aleación CuZnAlMnSi.

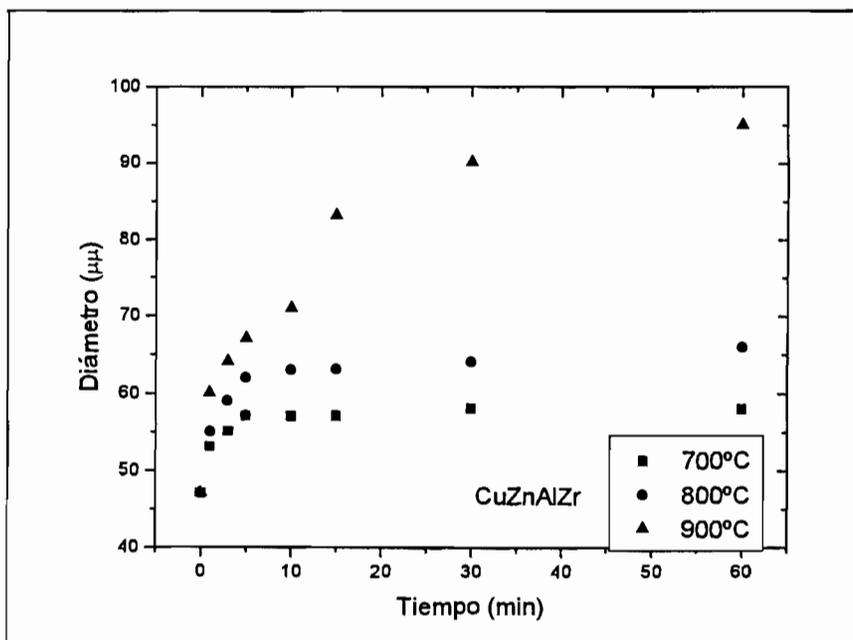


Figura 3.6 Diámetros a diferentes temperaturas y tiempos de tratamientos térmicos para la aleación CuZnAlZr.

Todas las gráficas muestran un crecimiento de grano rápido hasta aproximadamente los 10 minutos de tratamiento térmico. Pasado este tiempo la velocidad decrece y tiende a cero.

3.1.3.2 Cálculo de los exponentes de crecimiento de grano

Todos los comportamientos cinéticos están de acuerdo con la ecuación (3.1) por lo que después de tomar logaritmos, se obtiene una ecuación lineal con coeficientes de correlación mayores que 0.90. La pendiente de estas líneas es el exponente de crecimiento n mostrado en la Tabla 3.2 para cada temperatura.

Tabla 3.2. Variación del exponente de crecimiento de las diferentes aleaciones estudiadas.

| Aleación | T= 700°C | T= 800°C | T= 900°C |
|-----------------------|----------|----------|----------|
| Cu-Zn-Al | 0.50 | 0.50 | 0.55 |
| Co-Zn-Al-Co | 0.27 | 0.30 | 0.36 |
| Cu-Zn-Al-Mn | 0.29 | 0.29 | 0.30 |
| Cu-Zn-Al-Mn-Si | 0.06 | 0.17 | 0.18 |
| Cu-Zn-Al-Zr | 0.05 | 0.11 | 0.11 |

3.1.3.3 Cálculo de las energías de activación

Las energías de activación de crecimiento de grano para los diferentes tiempos a diferentes temperaturas han sido calculadas siguiendo la ecuación (3.6). La Tabla 3.3 muestra los valores medios correspondientes a diferentes tiempos de tratamiento térmico. Estos resultados han sido obtenidos ajustando logaritmos a una ecuación lineal y considerando el orden de crecimiento constante con la temperatura para cada parámetro de crecimiento.

Tabla 3.3. Energías de activación

| Aleación | Ea (KJ/mol) |
|-----------------------|-------------|
| Cu-Zn-Al | 98.7 |
| Co-Zn-Al-Co | 39.2 |
| Cu-Zn-Al-Mn | 33.7 |
| Cu-Zn-Al-Mn-Si | 35.0 |
| Cu-Zn-Al-Zr | 28.6 |

3.1.3.4 Estudio de las temperaturas de transformación con el tamaño de grano.

Las temperaturas M_s y A_s que corresponden al inicio de la transformación y retransformación martensítica se muestran en relación al tamaño de grano en las Figuras 3.7 y 3.8. Ambas temperaturas muestran una pequeña disminución con el crecimiento de grano. Esto indica que los límites de grano favorecen la transformación martensítica y al mismo tiempo obstruyen la retransformación.

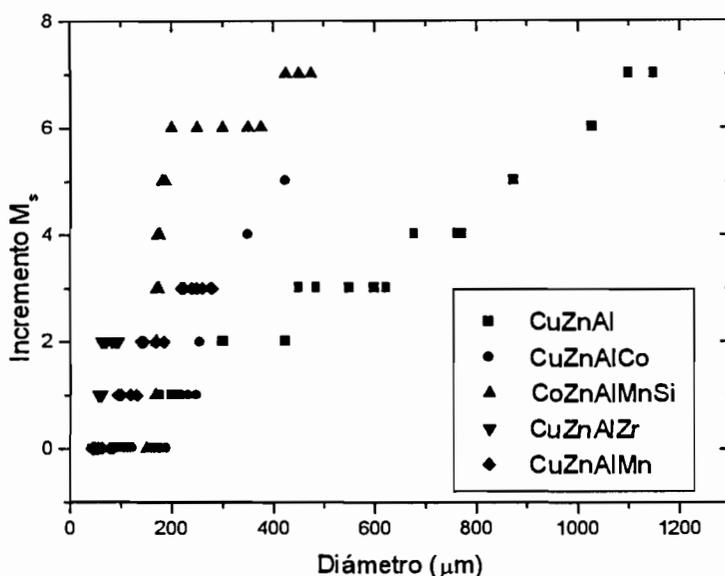


Figura 3.7. Incremento de las temperaturas de transformación M_s (diferencias entre M_s correspondiente al tamaño de grano original y M_s cuando la muestra ha sido tratada térmicamente) frente al diámetro.

La aleación con un tamaño de grano más grande presenta diferencias más importantes en las temperaturas de transformación. Para la aleación con Zr la diferencia es prácticamente cero. Las temperaturas de transformación no son variadas con el tratamiento térmico para la aleación Cu-Zn-Al-Zr y muy levemente para la aleación Cu-Zn-Al-Mn-Si.

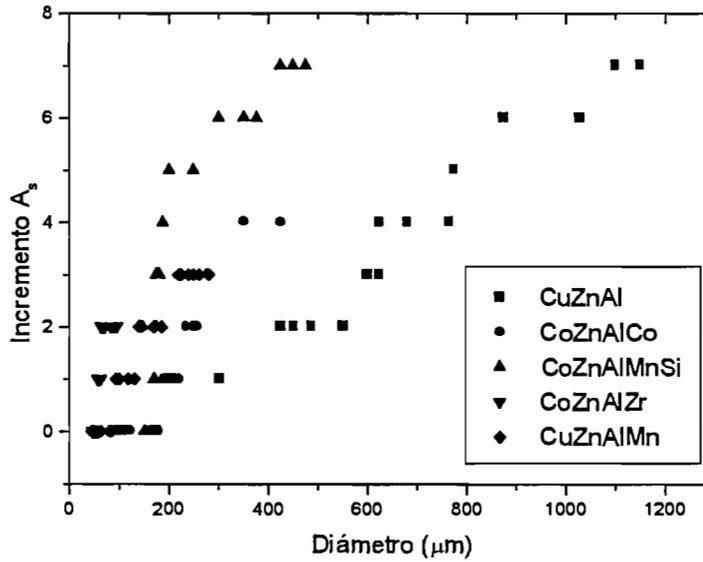


Figura 3.8. Incremento de las temperaturas de transformación A_s (diferencias entre A_s correspondiente al tamaño de grano original y A_s cuando la muestra ha sido tratada térmicamente) frente al diámetro.

3.1.3.5 Caracterización microestructural

En la condición de colada, la microestructura de la aleación CuZnAlMnSi muestra la presencia de partículas de Mn_5Si_2 . Después del tratamiento térmico a 700°C seguido de temple en agua, la morfología de las partículas cambia, y algunas partículas aparecen en los límites de grano, como se puede ver en la Figura 3.9.

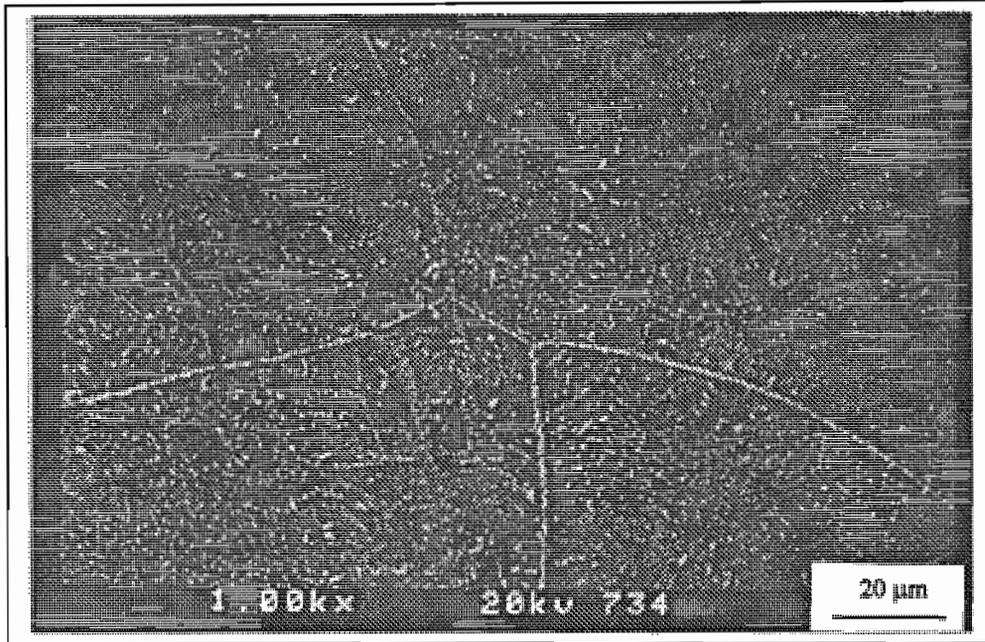


Figura 3.9. Precipitados de Mn_3S_2 en la matriz y en el límite de grano.

La composición química para las partículas se determinó usando microanálisis EDS acoplado al TEM. Después del tratamiento a $800^\circ C$ las partículas de Mn_3Si_2 se disuelven, aunque al enfriar parece que la velocidad de enfriamiento es insuficiente para impedir la precipitación de modo que partículas muy pequeñas quedan de nuevo presentes en los límites de grano.

Las partículas de segunda fase ejercen un fuerte efecto *pinning* en los límites. Una dispersión de las partículas de segunda fase estables puede reducir la velocidad de crecimiento de grano ya que la presión conductora para el crecimiento (P) es opuesta a la presión de *pinning* (P_z) debida a las partículas. Si esto se tiene en cuenta en la teoría de crecimiento de grano de Burke y Turnbull [52Bur], la velocidad de crecimiento de grano queda como:

$$\gamma = M(P - P_z) \quad (3.7)$$

siendo γ la velocidad del límite de grano en respuesta a la presión neta ($P = \sum P_i$) en el límite. Como norma general se asume que la velocidad es directamente proporcional a la presión, siendo la constante de proporcionalidad, la movilidad del límite de grano

(M). Esto, indica que la velocidad de crecimiento es inicialmente parabólica, aunque posteriormente se reduce, y eventualmente se para cuando $P=P_z$.

La diferencia en la concentración de Zr entre un límite de grano de ángulo grande y la matriz ha sido determinada por microanálisis. Se puede observar en la Figura 3.10 que el contenido de Zr en el límite de grano es de alrededor de 0.55% decreciendo rápidamente a cero en la matriz. El efecto de una mayor concentración de Zr en los límites de grano es el mismo que el efecto opositor del soluto del cual ya hemos hablado. Este mecanismo asume que el movimiento del límite de grano está determinado por la difusión de los elementos de soluto delante del límite. Un límite de grano se mueve con una velocidad (v) en respuesta a la presión existente en el límite ($P=\Sigma P_i$) de manera que:

$$V = MP \quad (3.8)$$

Este tipo de relación se predice mediante la teoría de velocidad de reacción si la movilidad es independiente de la fuerza conductora y si $P \ll KT$.

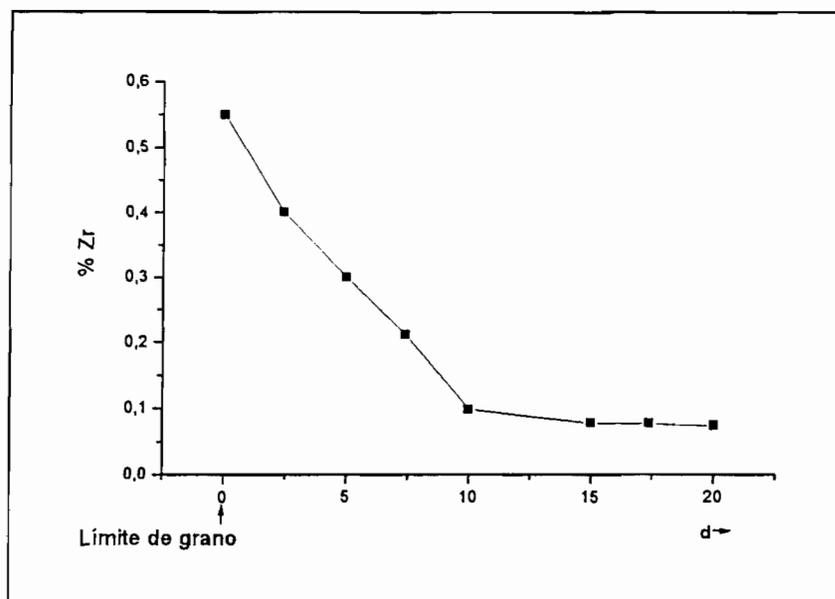


Figura 3.10. Variación del contenido en Zr con la distancia al límite de grano.

Si la movilidad es controlada por los átomos de soluto, la presión debida a la oposición que ejerce el soluto (P_{sol}) puede ser una función de la velocidad del límite.

Aunque una compleja relación entre presión conductora (P_{dr}) y velocidad puede ser encontrada, la ecuación (5) puede ser válida si se reemplaza P por $(P_{dr}-P_{sol})$ [90Fre], [90Ral], [91Gil].

En la aleación Cu-Zn-Al-Zr utilizada en este trabajo, precipitados ricos en Zr que otros autores observan en los límites de grano [86Lee], [97Zou], [87Lee] no se observan mediante TEM. La presencia de precipitados ricos en Zr localizados en los límites de grano o en la matriz han sido observados en aleaciones con contenidos de Zr mayores de 0.5%. Para la aleación utilizada en este estudio el contenido en Zr es muy pequeño en orden a precipitar.

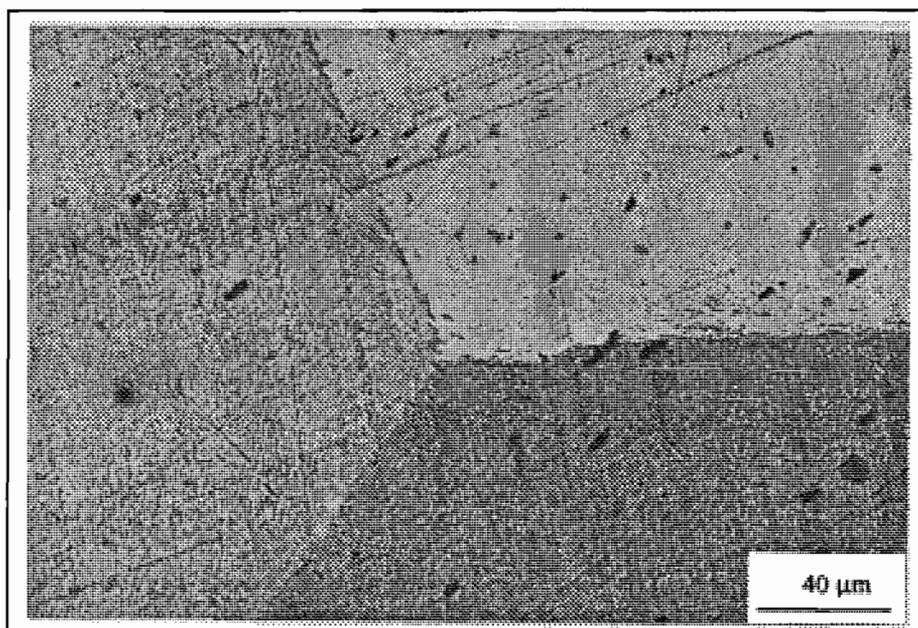


Figura 3.11. Precipitados de Cobalto en los límites de grano y en la matriz para la aleación CuZnAlCo.

Para la aleación CuZnAlCo y CuZnAlMn se observa en los límites de grano y también en la matriz, la presencia de precipitados ricos en cobalto o en Mn respectivamente que serían los causantes del afino de grano en esta aleación, tal y como se muestra en la Figura 3.11 para la aleación CuZnAlCo.

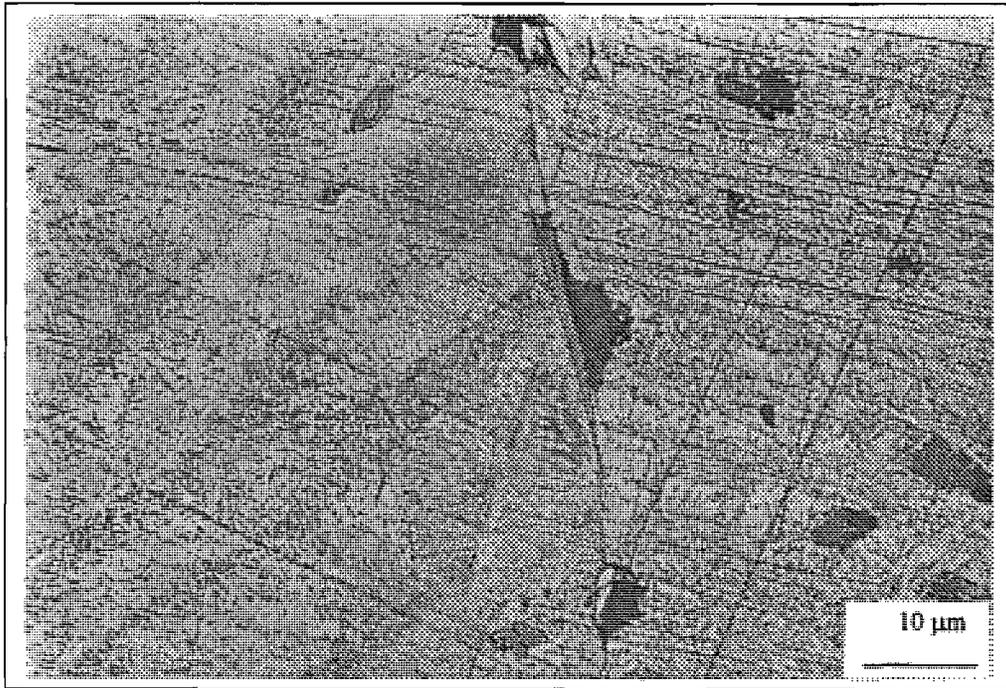


Figura 3.12 Detalle de la Figura 3.11 en la que se observan los precipitados en los límites de grano y en la matriz.

3.1.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.4.1 Cinética de crecimiento de grano

El cambio en la velocidad de crecimiento de grano que se produce en estas aleaciones puede ser debido al hecho de que cuando el tamaño de grano se hace grande, la cantidad de límites de grano por unidad de área o volumen decrece, así como la energía interfacial por unidad de volumen. De esta manera la fuerza impulsora para el crecimiento de grano disminuye, causando una cinética para el proceso más lenta. La cinética de crecimiento de grano de estas aleaciones sigue la distribución de Hillert [65Hil], el cual postula que el radio máximo es menor que 1.8 veces el valor de la media de los radios. Esto significa que el crecimiento tiene lugar de manera uniforme en todo el material, y que la distribución de tamaños obedece a una ley asintótica, típica de estados de equilibrio.

Son pocos los trabajos encontrados en la bibliografía referentes al estudio de la cinética de crecimiento de grano de las aleaciones con memoria de forma base cobre, ya que generalmente lo que se plantea es el efecto de determinados aleantes en el tamaño de grano final, o como afecta este tamaño de grano final a las propiedades de la aleación, sin hacer hincapié en la cinética de crecimiento de grano. En algunos trabajos [86Adn], se plantea que la cinética de crecimiento de grano, sigue una ley tipo Hall-Petch, aunque si bien, como se detallará más adelante en el apartado 3.1.4.4 los rangos de tamaño de grano estudiados por estos autores son menores que los estudiados en este trabajo. Además, dentro de un rango tan pequeño de tamaños de grano, la técnica utilizada por estos autores para determinar este tamaño de grano ha sido el método de intersección lineal, el cual en principio no es tan fiable como el análisis de imagen utilizado en este trabajo. Wang et al. [91Wan] y [85Els] plantean al igual que en este trabajo que la ley de crecimiento de grano, es una ley exponencial, aunque los resultados que obtienen no obedecen al mismo comportamiento que marca este tipo de ley.

En todos estos trabajos, el material ha sido trabajado en caliente, lo cual hace que el comportamiento del material ante el crecimiento de grano sea diferente al que se ha encontrado en la presente investigación, en la cual el material no ha sufrido ningún tipo de trabajado. La aleación industrial CuZnAlZr estudiada ha sufrido trabajado en frío. A pesar de esto el comportamiento obtenido es similar al obtenido para las aleaciones que no han sufrido ningún tipo de trabajado.

3.1.4.2 Orden de crecimiento

El valor medio del exponente de crecimiento para la aleación Cu-Zn-Al es de 0.5, el cual es elevado si le comparamos con el de otros metales y aleaciones. En el caso de aleaciones BCC donde la estructura es más abierta y más favorable la difusión, el orden de crecimiento es mayor y para α -Fe los valores se incrementan desde 0.2 a 600°C hasta aproximadamente 0.5 a 800°C [74Guy], [52Ful], mientras que para latones en fase β el rango de valores va desde 0.35 a 500°C hasta 0.60 a 850°C [74Guy], [52Ful], [52Fis].

Las adiciones de cobalto y manganeso presentan similar cinética de crecimiento de grano. Ambas producen una disminución del exponente de crecimiento de 0.5 sin cobalto o Mn hasta alrededor de 0.3 con las adiciones de ellos. Esta disminución es debido al efecto barrera del soluto [92Gil], [74Guy], [84Por].

Este comportamiento viene de que las interacciones del cobalto y el manganeso con los diferentes límites de grano son diferentes. Cuando los límites se mueven, los átomos de soluto migran con el límite, y ejercen una fuerza opositora que reduce la velocidad del límite de grano. La magnitud de oposición depende de la energía de aglutinamiento y de la concentración en el límite de grano [84Por].

Como puede observarse en los resultados presentados en la Tabla 3.2 el orden de crecimiento para la aleación Cu-Zn-Al-Mn-Si a 800°C y 900°C está alrededor de 0.17. Para 700°C el orden de crecimiento es menor de 0.07. El valor de 0.17 para el orden de crecimiento es similar al dado para el latón 70/30 que es aproximadamente 0.2 a temperaturas entre el rango de 500-700°C [52Ful].

El orden de crecimiento para la aleación Cu-Zn-Al a la temperatura de 900 °C se ha encontrado que es de 0.50 [91Gui]. La pregunta a responder ahora es porqué existen estas diferencias tan grandes. En general se acepta que para la aleación comercial Cu-Zn los ordenes de crecimiento están entre 0.2 y 0.3, pero en el caso de un latón de alta pureza el orden de crecimiento incrementa a 0.4 - 0.6 [78Hae]. Esto nos hace pensar que el efecto opositor del soluto proveniente de los elementos de impureza presentes en la aleación Cu-Zn-Al-Mn usada en esta investigación a 800°C y 900°C, la hace parecerse al latón 70/30 comercial. Además parece ser que el pequeño orden de crecimiento observado a 700°C puede ser el resultado de la inhibición de partículas en el crecimiento. La presencia de partículas de Mn_5Si_2 en los límites de grano y no en los granos corrobora este punto de vista. La disolución de partículas a $T > 800^\circ C$ permite que el crecimiento suceda bajo las mínimas limitaciones debidas a efectos opositores de las partículas de soluto.

El orden de crecimiento de 0.50 ya comentado anteriormente para la aleación Cu-Zn-Al [91Gui] indicaría que el material está libre de impurezas las cuales podrían actuar como partículas de soluto opositoras al movimiento de los límites de grano. Los

resultados obtenidos en este trabajo indican que la adición de pequeñas cantidades de silicio a la aleación Cu-Zn-Al disminuye el crecimiento de grano.

La aleación que contiene Zr presenta la menor velocidad de crecimiento, con un tamaño un tamaño mínimo de $40\mu\text{m}$ y uno máximo de $90\mu\text{m}$ (900°C durante 60min), mientras que en las mismas condiciones la aleación base CuZnAl presenta un tamaño mínimo de $620\mu\text{m}$ y un tamaño máximo de $1100\mu\text{m}$. Como se puede observar, al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, las velocidades de crecimiento de grano para la aleación que contiene Zr son muy pequeñas llegando prácticamente a la estabilización. Comparado con el tamaño de grano de $1100\mu\text{m}$ correspondiente a la aleación base bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico, podemos decir que se ha conseguido una reducción muy significativa. Además la adición de Zr a la aleación Cu-Zn-Al, no sólo afina el grano sino que hace que la velocidad de crecimiento de grano sea prácticamente cero. Es bien conocido que los límites de grano a menudo poseen una composición química diferente a la de los granos que le rodean.

3.1.4.3 Energía de activación

Las energías de activación para el crecimiento de grano son virtualmente independientes de los parámetros de tamaño de grano usados para su determinación. Para el Cu puro la energía de activación de crecimiento de grano en el rango de temperaturas de $425\text{-}700^\circ\text{C}$ es de unos 120 KJ/mol [69Aus] y para el Cu-Zn-Al de 98.7 KJ/mol , valor determinado en este trabajo en el rango de temperaturas de $750\text{-}900^\circ\text{C}$. Como norma general se tiene que la adición de elementos aleantes aumenta la energía de activación para el crecimiento de grano. Puede parecer sorprendente que con la adición de elementos refinadores se obtenga una baja energía de activación. Es generalmente aceptado que la energía de activación para el crecimiento de grano decrece cuando la temperatura se aumenta, y que para metales puros una marcada transición ocurre alrededor del valor $0.8 T_m$, siendo T_m la temperatura de fusión expresada en Kelvin, la cual para el Cu puro está cercana a los 800°C . Con la adición de plomo al cobre la relación entre las energías de activación mayor y menor en los dos regímenes de temperaturas es de 0.2 [69Aus]. La relación entre las energías de activación para la aleación Cu-Zn-Al-Co y Cu-Zn-Al es de 0.23 . Esto indica que el Co,

y el resto de afinantes de grano utilizados tiene el efecto de disminuir la temperatura de transición desde el bajo régimen de energía de activación al alto régimen de energía de activación, aunque las causas de este fenómeno no son aparentes.

3.1.4.4 Temperaturas de transformación

Los modelos existentes para la transformación martensítica generalmente están directamente relacionados con los mecanismos de nucleación de la fase martensítica. Desafortunadamente, las teorías clásicas para la nucleación conllevan una elevada energía libre de nucleación, que las hacen no ser demasiado reales. Olson et al. [76Ols] plantean una teoría basada en que la martensita se forma a partir de dislocaciones disociadas. De esta manera la existencia de dislocaciones muy cercanas unas de otras y con el mismo vector de Burger's, será necesaria para la formación de núcleos de martensita durante la disociación. Por otro lado Easterling et al. [76Eas] en su planteamiento consideran la interacción elástica entre los núcleos de martensita y las dislocaciones. Aquí las dislocaciones no participan en la formación de los núcleos pero si ayudan a relajar la energía de deformación elástica asociada con la nucleación.

Más recientemente, se ha propuesto un modelo basado en la estabilidad mecánica de la red [82Gué]. En este caso la martensita nuclea dentro de las partes del material que son mecánicamente inestables.

El crecimiento de la martensita se considera de una manera generalizada que tiene lugar rápidamente, de la misma manera que la cizalla, sin la necesidad de una elevada energía de activación.

Los resultados obtenidos para la evolución de las temperaturas de transformación para todas las aleaciones muestran un ligero aumento tanto de la M_s como de la A_s con la disminución del tamaño de grano. Además se observa que cuanto más grande es el tamaño de grano mayores son las diferencias como se observa en las Figuras 3.7-3.8.

El efecto del tamaño de grano sobre las temperaturas de transformación en aleaciones con memoria de forma base cobre y en concreto en la aleación CuZnAl ha

sido estudiado por Adnyana et al. [85Adn] y Wu Jianxin et al. [88Jia] utilizando como afinante de grano pequeñas cantidades de Zr y B respectivamente. Ambos autores señalan que las temperaturas de transformación no se ven afectadas por la presencia de estos elementos. (Lee et al. [86Lee] para la aleación CuZnAl observan también que la adición de pequeñas cantidades de boro y sus compuestos, Zr, Ti, V, y Cr no afectan drásticamente a las temperaturas de transformación). Como resultado de su trabajo Adnyana et al. observan que para un rango de tamaños de grano que oscila entre 35 μm y 50 μm se obtiene una variación en las temperaturas de transformación de unos 15 $^{\circ}\text{C}$ lo que correspondería a 1 $^{\circ}\text{C}$ por cada variación de 1 μm en el tamaño de grano. Además, señalan también que el efecto del tamaño de grano en las temperaturas de transformación sigue una relación tipo Hall-Petch.

Wu Jianxin et al. proponen una ecuación tipo Hall-Petch para la aleación CuZnAl que relaciona la temperatura de transformación M_s con el tamaño de grano:

$$M_s = M_s^{\circ} + Kd^{-1/2} \quad (3.9)$$

siendo M_s la temperatura de inicio de la transformación martensítica para un monocristal, d el tamaño de grano y K una constante positiva. De esta forma, la temperatura M_s aumenta con el incremento del tamaño de grano. La relación de Hall-Petch encontrada por Adnyana y Wu Jianxin en las aleaciones base cobre con memoria de forma se explica por el hecho de que la deformación de la martensita por el movimiento de las placas y reorientación de variantes se hace más difícil cuando el tamaño de grano disminuye. También al disminuir el tamaño de grano, el espesor medio de las placas de martensita disminuye, y consecuentemente una mayor tensión es requerida para superar los factores restrictivos que inhiben el movimiento de las placas de martensita, o lo que es lo mismo una mayor tensión es requerida para producir la misma cantidad de martensita inducida por tensión. La elevada tensión también indica que una mayor energía es requerida para que tenga lugar la transformación martensítica.

Por otro lado, Gil et al. [93Gil], [90Gui] encuentran para 45 aleaciones CuZnAl de composiciones químicas diferentes que los policristales (500 μm) tenían siempre temperaturas M_s y A_s superiores que los monocristales de estas mismas aleaciones, y

que además las temperaturas de transformación M_s y A_s , aumentan cuando el tamaño de grano disminuye como se observa en la Figura 3.13, lo cual esta en concordancia con los resultados obtenidos en este trabajo y que se han mostrado en las Figuras 3.7-3.8 Además también observan que un incremento en el tamaño de grano produce un incremento lineal en la tensión requerida para la nucleación de la martensita, Figura 3.14, lo cual está en concordancia con el hecho establecido de que la tensión requerida para la inducción de la transformación martensítica disminuye con el incremento de M_s . Justifican este hecho mediante la influencia que posee el límite de grano favoreciendo la transformación martensítica.

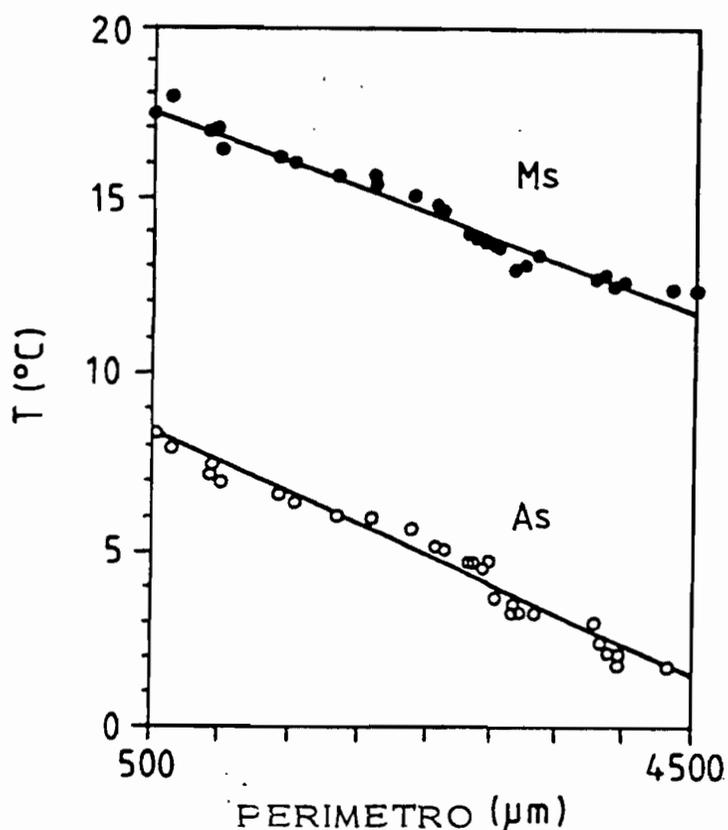


Figura 3.13 Evolución de las temperaturas de transformación M_s y A_s frente al perímetro. Para la aleación CuZnAl en fase β

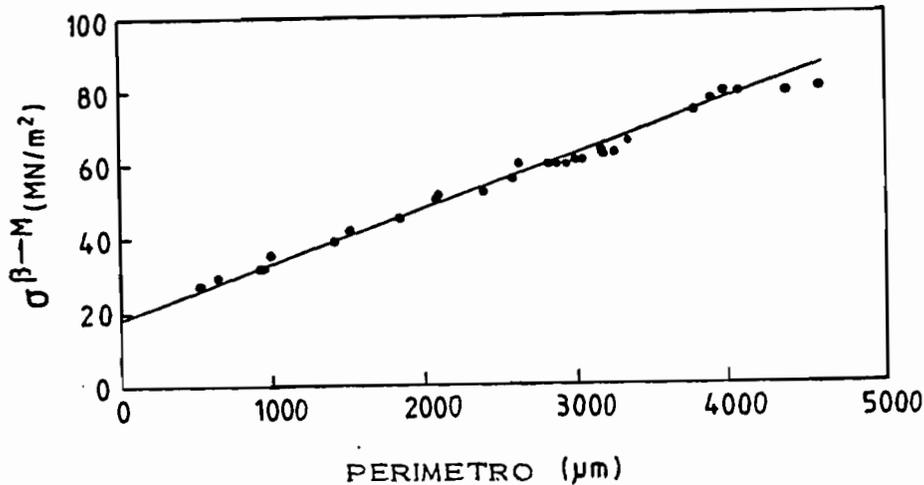


Figura 3.14. Tensión de transformación frente al perímetro para la aleación CuZnAl en fase β

El límite de grano tal y como señalan Guénin et al. [82Gué] es una zona del material mecánicamente inestable y en consecuencia, susceptible de favorecer la nucleación de la transformación martensítica. Butler et al. [82But] observan para un acero inoxidable 304 que para explicar la nucleación o la iniciación de la transformación martensítica no es suficiente con tener en cuenta consideraciones composicionales, ya que se observa que el inicio de la transformación tiene lugar en bandas de deslizamiento, intersecciones de límites de grano y límites de grano en general cuyas orientaciones de plano coinciden con el plano de habito de la martensita.

Kajiwara [86Kaj] estudia el papel que juegan las dislocaciones y los límites de grano en la nucleación de la martensita en aleaciones FeNi, FeNiC y FeCrC. Concluyen que la acomodación plástica, en la fase β , de la deformación de la transformación martensítica es una etapa vital en la nucleación de la martensita. Además comentan que las dislocaciones por si solas no actúan de lugares preferenciales para la nucleación de la martensita, mientras que ciertos tipos de límites de granos si actúan como lugares preferenciales para la nucleación de la martensita.

A partir de aquí, se puede plantear que cuanto mayor sea la superficie de límites de grano presentes en el material mayor será la cantidad de lugares en los que se puede producir la nucleación. Una vez producida la nucleación de la martensita, la segunda etapa para una transformación completa será el crecimiento. Cuantos más núcleos de martensita sean capaces de formarse en el material, es lógico pensar, que se formarán un

número mayor de placas, pero a la vez más pequeñas como observa Khan et al. [69Kha], [74Kha]. Respecto a la martensita inducida por tensión, la concentración de tensiones debida a la presencia de los límites de grano produce una deformación no reversible de la martensita e impide el completo desarrollo del efecto pseudoelástico. De esta manera, la energía elástica almacenada en los límites de grano favorece la transformación martensítica inducida por tensión.

Como se puede observar los resultados obtenidos en este trabajo están en concordancia con los planteados por Gil et al., y son contrarios a los planteados en [85Adn], [88Jia], los cuales únicamente miden la temperatura de transformación M_s para un crecimiento de grano entre $30\mu\text{m}$ y $50\mu\text{m}$. Extrapolan el valor de M_s para $d \rightarrow \infty$ sin determinar el valor experimentalmente en un monocristal. Esto les lleva a plantear que la temperatura de transformación M_s para un policristal es menor que para un monocristal, contrario a lo observado experimentalmente por Gil et al. para 45 aleaciones CuZnAl.

3.2 EFECTO DE LOS LÍMITES DE GRANO EN EL COMPORTAMIENTO A FRACTURA.

3.2.1 INTRODUCCIÓN

Ya se ha comentado anteriormente que uno de los mayores problemas que presentan las aleaciones con memoria de forma base cobre de cara a su utilización industrial es una falta de ductilidad y la fractura. Esta fractura es fuertemente dependiente del tamaño de grano que presente el material, así como de la microestructura, además de otros factores. Puesto que la fatiga y la fractura restringen la utilización de las aleaciones con memoria de forma base cobre, el estudio de su origen y su conocimiento facilitará en gran medida sus futuras aplicaciones.

3.2.1.1 Fractura por el límite de grano

El elevado tamaño de grano ($\approx 1\text{mm}$) y la elevada anisotropía elástica que presentan las aleaciones con memoria de forma base cobre ($A = 2C_{44}/(C_{11}-C_{12}) = 13$ para la aleación CuAlNi [76Sue] y 15 para la aleación CuZnAl [77Gué]) causa la concentración de tensiones en los límites de grano debido a las incompatibilidades plásticas o elásticas que tienen lugar entre los granos vecinos.

Cuanto mayor sea el grano, mayor será la generalmente la concentración de tensiones en el límite de grano. Sakamoto et al. [86Sak] para una aleación policristalina CuAlNi demuestran detalladamente que la causa más importante que favorece la fractura intergranular es la formación de martensita inducida por tensión en los límites de grano durante el proceso de temple desde elevadas temperaturas. Plantean que si la tensión que se produce debido al desplazamiento asociado a la formación de martensita inducida por tensión no es acomodada por tal de mantener la compatibilidad de deformación en el límite de grano, esta deformación causará grietas cuya magnitud dependerá de la mayor o menor diferencia de orientaciones de los granos vecinos.

Para evitar este tipo de fractura, la solución pasa por la reducción del tamaño de grano con lo cual se consigue una mejor acomodación de la tensión producida por la

formación de la martensita inducida por tensión. Otra vía para la solución de este problema sería disminuir la dependencia que tiene la transformación con la orientación.

3.2.1.2 Fractura por fatiga

La fatiga, como ya se ha comentado en el Capítulo I, es fuertemente dependiente del modo de deformación que tenga lugar durante el proceso. Todos los trabajos acerca de este tema que se han consultado (ver apartado 1.7) concluyen que la vida a fatiga cuando la fase presente es la martensita, es mayor que la vida a fatiga cuando la fase presente es la fase austenita tanto para el caso de monocristales como para el caso de policristales. Independientemente de la microestructura presente, o lo que es lo mismo, del modo de deformación que tiene lugar durante el proceso de fatiga los monocristales poseen una mayor vida a fatiga.

Para la fase martensítica, se observa que la diferencia entre policristales y monocristales es pequeña debido a que durante el proceso de fatiga diversos modos de maclado se producen, los cuales hacen que las incompatibilidades de deformaciones entre granos vecinos se acomoden mejor. Estos hechos se traducen en unos mecanismos de fractura diferentes que van desde la fractura intergranular hasta la fractura transgranular.

3.2.1.3 Coherencia de deformaciones en los límites de grano y fractura

Takezawa et al. [82Tak] estudian bicristales de la aleación CuZnAl con el límite de grano paralelo a la dirección de la tensión aplicada y con el límite de grano perpendicular. Observan los cambios que se producen en los límites de grano durante el proceso de tracción. Concluyen que el comportamiento de la transformación inducida por tensión está fuertemente afectado por la compatibilidad de deformaciones en el límite de grano. Esta compatibilidad de deformaciones es la que causa la disminución y/o eliminación de la fractura en el límite de grano.

Miyazaki et al. [82Miy] estudian la fractura de bicristales de la aleación CuAlNi con diferentes relaciones de orientaciones entre los dos granos. Observa que la causa de la fractura intergranular es debida a la concentración de tensiones en los límites de

grano debido a la elevada anisotropía elástica y/o a la diferencia en la deformación de la transformación en los diferentes granos. De acuerdo con esto, clasifican la fractura para la aleación CuAlNi en tres tipos, como se muestra en la Figura 3.15, los cuales dependen del grado de compatibilidad de deformaciones en el límite de grano.

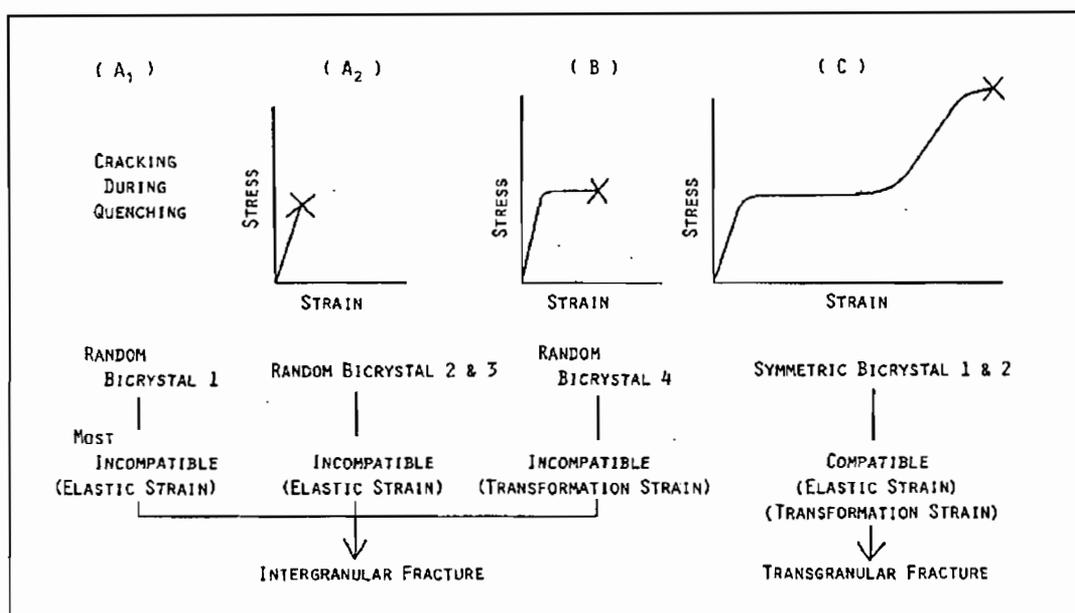


Figura 3.15. Clasificación de los tipos de fractura que tienen lugar para la aleación CuAlNi

Tipo A: el límite de grano es elásticamente incompatible. La fractura tiene lugar en la región elástica (desde el punto de vista macroscópico) a lo largo del límite de grano. Si el grado de incompatibilidad es muy grande, la fractura tiene lugar a lo largo del límite de grano durante el proceso de temple. Esto es debido a la elevada concentración de tensiones que se produce en el límite de grano debido al gradiente térmico y a la incompatibilidad de deformaciones.

Tipo B: El límite de grano es elásticamente compatible, aunque plásticamente incompatible. La fractura tiene lugar a lo largo del límite de grano después de ser inducida la martensita por tensión.

Tipo C: se produce cuando el cristal es simétrico. El límite de grano es compatible tanto elásticamente como plásticamente. Puesto que no se producen

concentraciones de tensiones en el límite de grano, la fractura tiene lugar de una manera transgranular.

3.2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

3.2.2.1 Materiales utilizados

El estudio fractográfico se ha realizado en base a las composiciones para la aleación CuZnAl que se muestran en la Tabla 3.4 y que han sido caracterizadas según se detalla en el apartado 2.4 y 2.5:

Tabla 3.4. Composición de las aleaciones en porcentajes en peso.

| | % Cu | % Zn | %Al | M_s | M_f | A_s | A_f | Estructura |
|------------|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| ALEACION 1 | 73.0 | 20.85 | 6.15 | 13 | -18 | -5 | 23 | β |
| ALEACION 2 | 75.2 | 17.74 | 7.06 | 61 | 30 | 54 | 83 | Martensita |
| ALEACION 3 | 77.2 | 14.65 | 8.15 | 40 | 0 | 25 | 49 | β + martensita |

3.2.2.2 Preparación de las muestras para el estudio fractográfico

Las probetas obtenidas a partir de moldeo y posterior mecanizado, y cuya geometría se detalla en la Figura 3.16, se han tratado térmicamente a 800 °C durante 10 minutos con el fin de eliminar la martensita inducida por tensión que se haya podido introducir durante el proceso de mecanizado. Posteriormente, se ha realizado un desbaste y pulido según el procedimiento detallado en el apartado 2.6.1.1 hasta obtener una superficie totalmente especular. Una vez pulidas se han realizado ensayos de tracción en una máquina electromecánica BIONIX-MTS con una célula de carga de 2.5 KN, con extensometría y a una velocidad de ensayo de 1 mm/mn hasta rotura.

A partir de las probetas fracturadas, se han cortado las superficies de fractura, las cuales se han observado microscópicamente previa limpieza en un baño de ultrasonidos; 10 min. en acetona y 5 min. en alcohol.

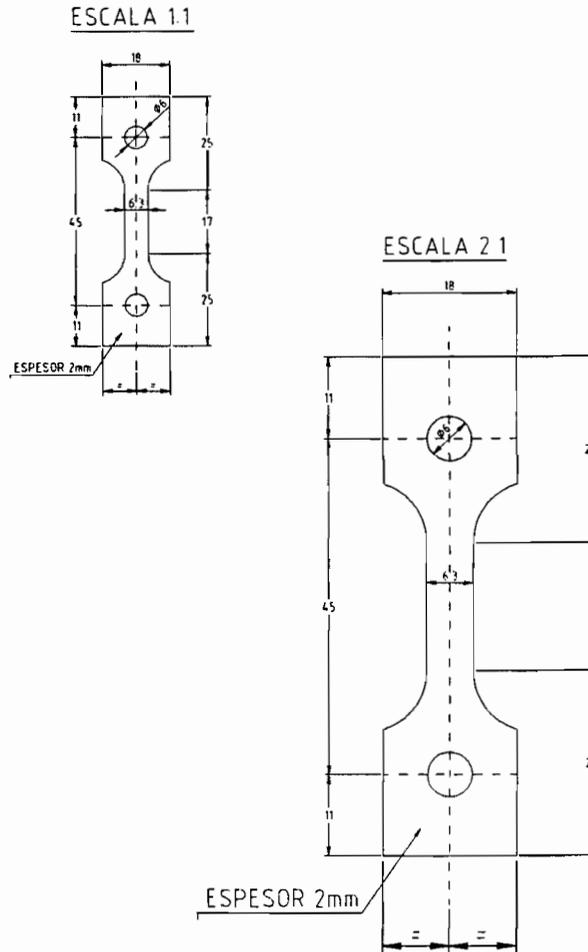


Figura 3.16. Geometría y dimensiones de las probetas estudiadas en los ensayos de fractura

3.2.3 RESULTADOS

3.2.3.1 Aleaciones con fase β

En las superficies de fractura se pueden apreciar zonas de fractura intergranular y transgranular. La fractura intergranular es la que se aprecia en general en este tipo de

aleaciones debido a la elevada anisotropía que presentan los granos cristalinos entre ellos, como puede observarse en la Figura 3.17.

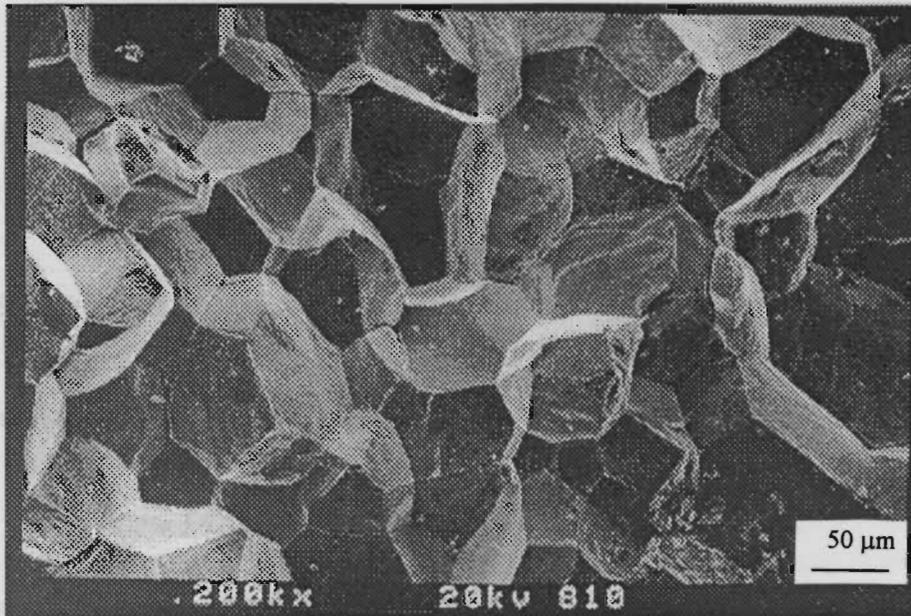


Figura 3.17 Fractura totalmente intergranular.

La aparición de fractura transgranular de tipo dúctil podría ser debida a que las placas martensíticas inducidas por tensión formadas en un grano cristalino atraviesan uno contiguo y se propagan en el interior del otro grano hasta el próximo límite de grano. Este hecho, solamente puede ocurrir cuando las orientaciones cristalográficas de los diferentes granos cristalinos son similares y se llega a obtener una coherencia cristalina y de deformación, para que la placa crezca. Este hecho evita que la grieta se propague intercrystalinamente y se obtengan fracturas de tipo transgranular como puede apreciarse en las Figuras 3.18 y 3.19. Este mecanismo de deformación y fractura proporciona un aumento en la tenacidad del material respecto a los materiales que no presentan este mecanismo.

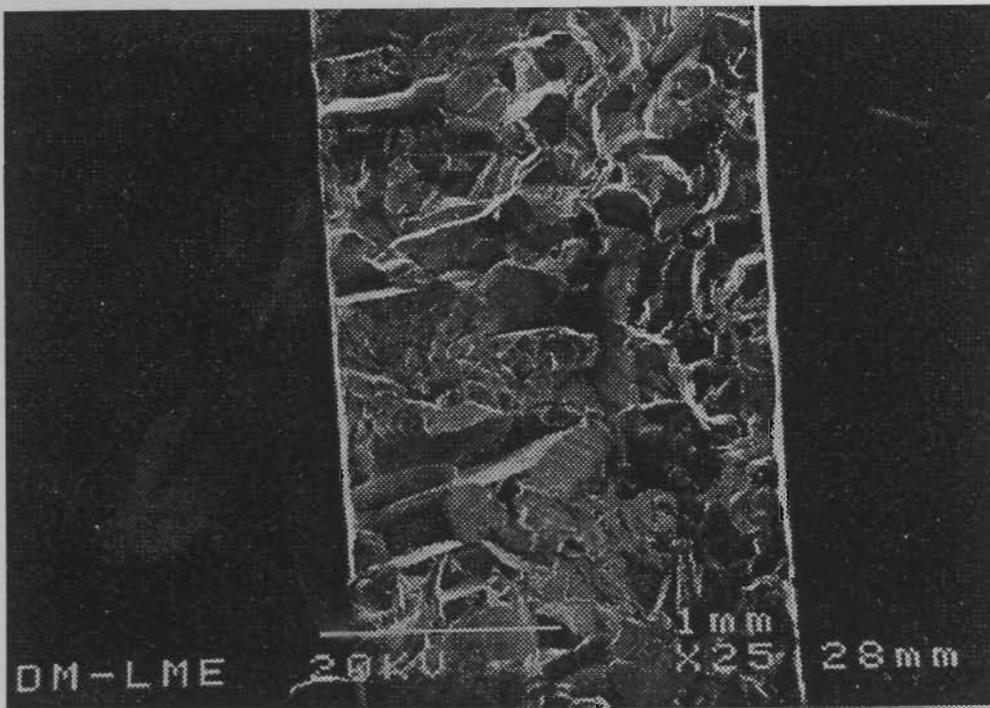


Figura 3.18. Superficies de fractura que presentan zonas de fractura transgranular.

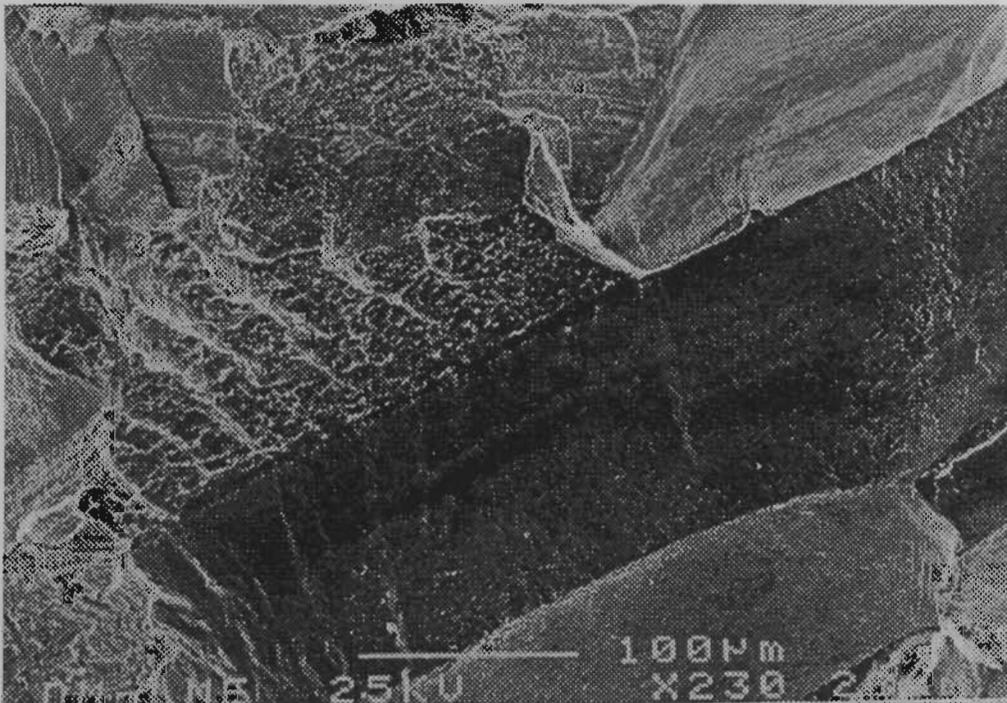


Figura 3.19. Detalle de la Figura 3.18 en la que se muestra la fractura transgranular.

Del mismo modo en los granos que por sus orientaciones cristalinarias no presentan esta compatibilidad, la fractura es por los límites de grano debido a la

anisotropía, ya que la tensión de fractura es superior a la que sería necesaria para producir la coherencia. Esta fractura intercrystalina es sensible a la microestructura como se puede apreciar en la Figura 3.20, donde se pueden observar los contornos de las placas martensíticas en la superficie de fractura, como si hubiesen sido atacadas químicamente.

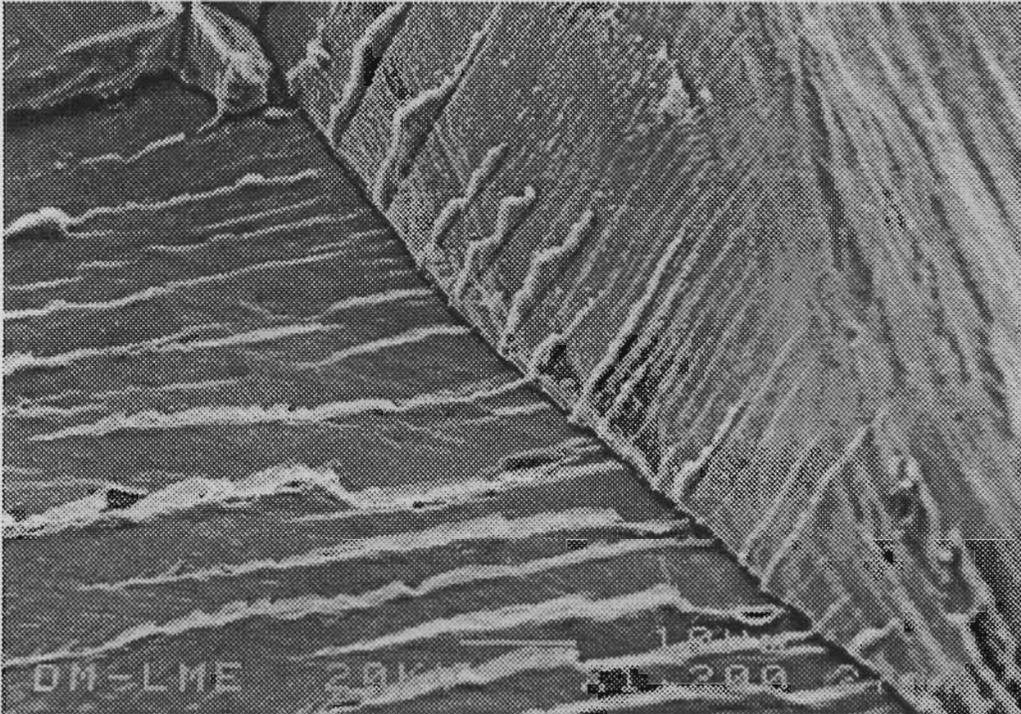


Figura 3.20. Contornos revelados de las placas martensíticas en las caras de fractura.

En la Figura 3.21 se muestra las tensiones de fractura de este material frente al tamaño de grano. Se puede apreciar como el aumento de tamaño de grano produce una menor resistencia mecánica de la aleación, siendo de este modo el tamaño de grano un factor importante de cara al estudio de los mecanismos de fractura. Además se observa que cuanto mayor sea el tamaño de grano mayor será la proporción de fractura intergranular que se produce en la aleación. Esto se observa comparativamente en las Figuras 3.22 y 3.23.

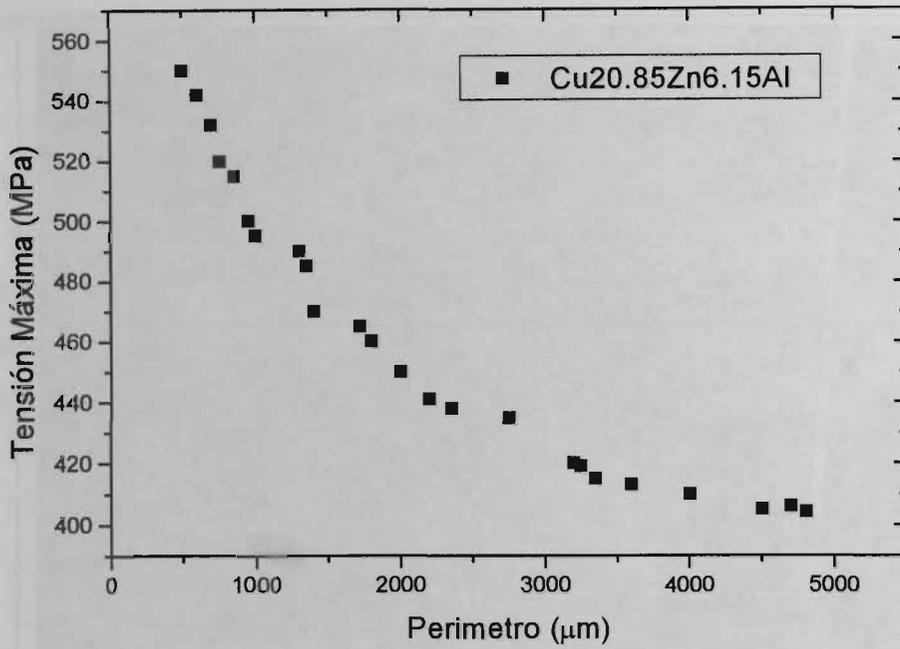


Figura 3.21. Tensiones máximas de fractura frente al perímetro

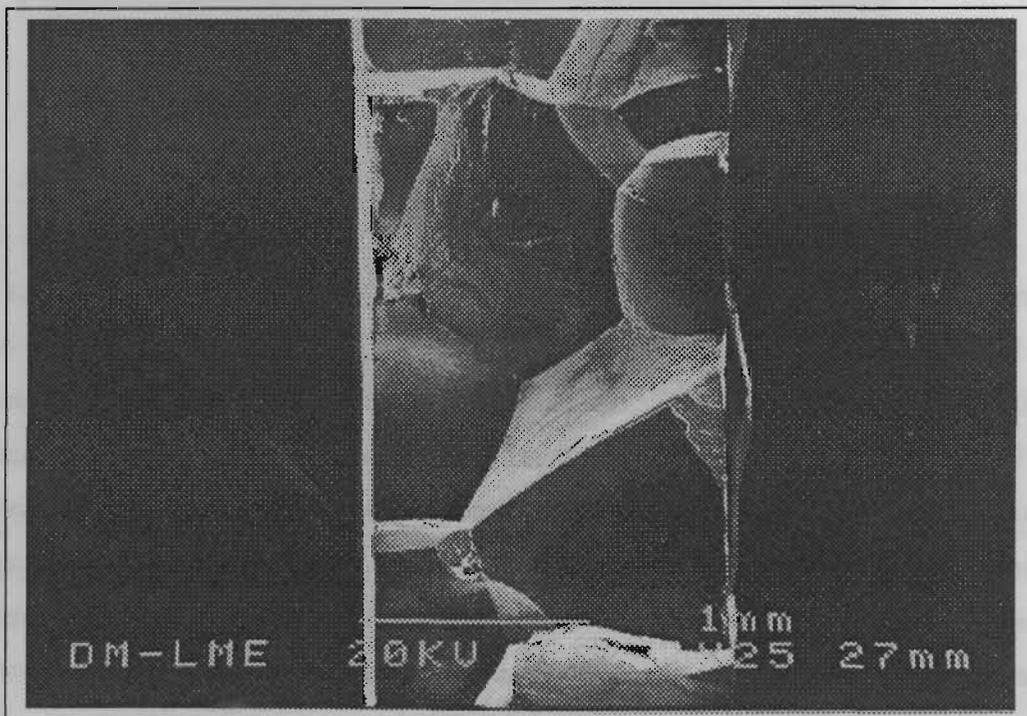


Figura 3.22 Fractura totalmente transgranular (Diámetro 800μm)

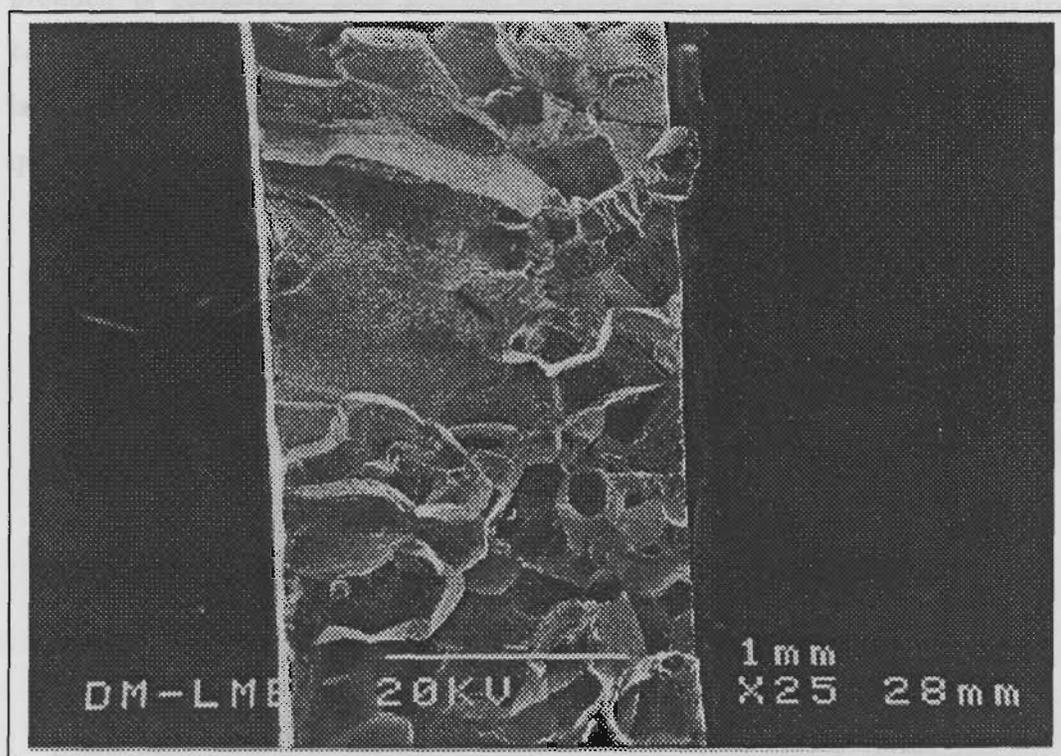


Figura 3.23. Fractura transgranular e intergranular (Diámetro 200 μ m)

3.2.3.2 Aleaciones con fase martensítica

Los mecanismos de deformación de la martensita observados han sido los siguientes: se ha podido apreciar como una variante de martensita crece a expensas de otra. Normalmente la variante que crece a expensas de las demás es aquella que está más favorecida respecto al eje de tensión. Esta variante crece con un ángulo cercano a los 45° [91Gil] frente a las otras que forman ángulos mayores como se observa en la Figura 3.24. Se ha apreciado la microestructura antes y después de los ensayos mecánicos y se ha podido apreciar como los grosores de las placas son en algunos casos del orden de siete veces superiores a los grosores de las placas iniciales. En principio se debería llegar a obtener una única variante martensita dentro de un cristal, pero nunca se llega a conseguir debido a los problemas de tipo cinético con los que se encuentra este tipo de coalescencia de placas y al gran número de dislocaciones arrastradas entre las intercaras martensíticas. Se aprecian la formación de pequeñas bandas de deformación

dentro de una variante de martensita. Este mecanismo usualmente está limitado a pocas y largas placas [91Gil].

Un mecanismo importante en la deformación de este tipo de aleaciones es el maclaje de las placas martensíticas en su interior. Como puede apreciarse en la Figura 3.25 estas siguen una orientación en general perpendicular a la orientación de la placa. Se aprecia la fuerte influencia que tiene la orientación cristalina de las placas en la formación de las maclas ya que en algunas orientaciones favorecidas se aprecia una elevada densidad y en otras no se aprecia su aparición.

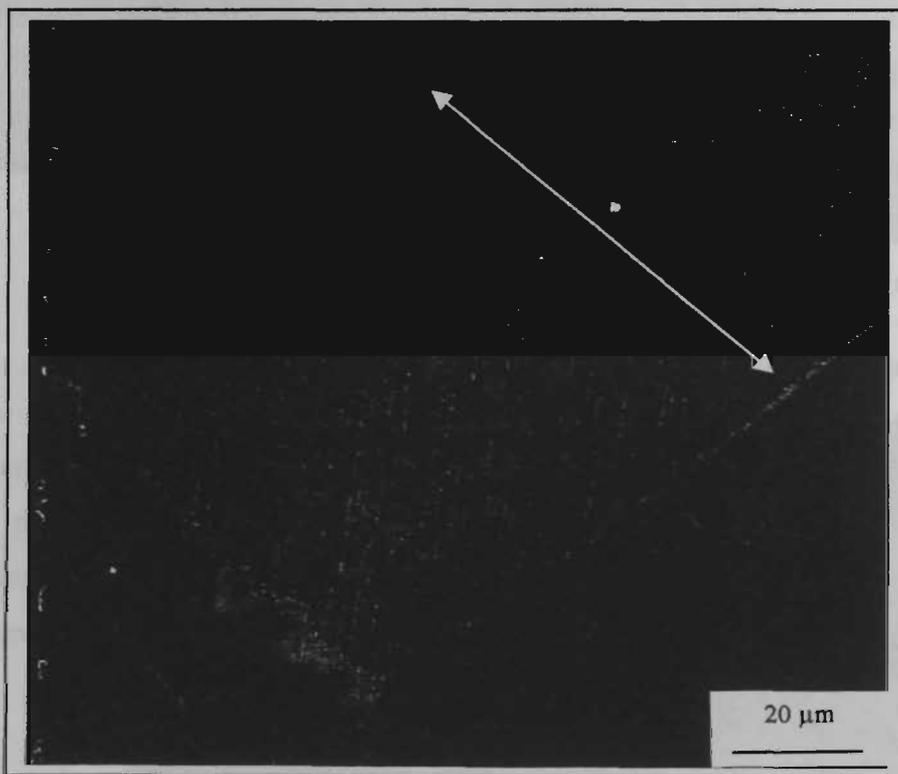
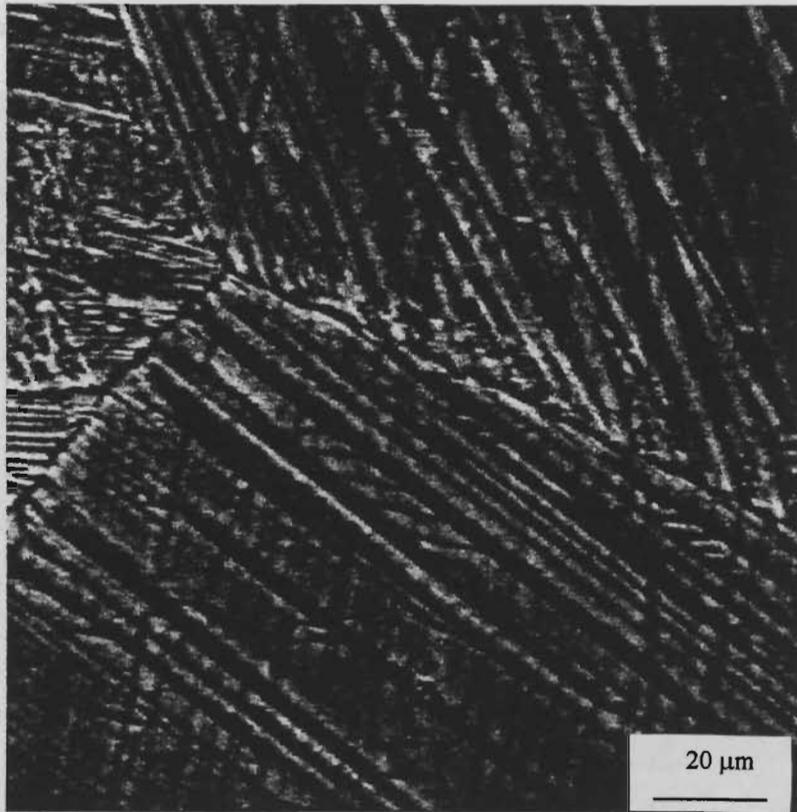
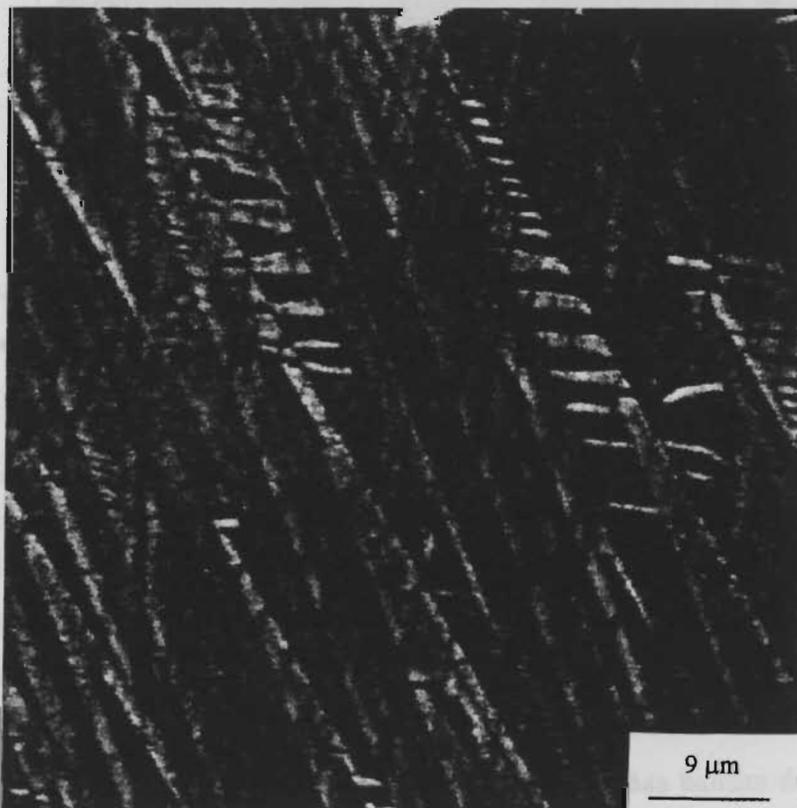


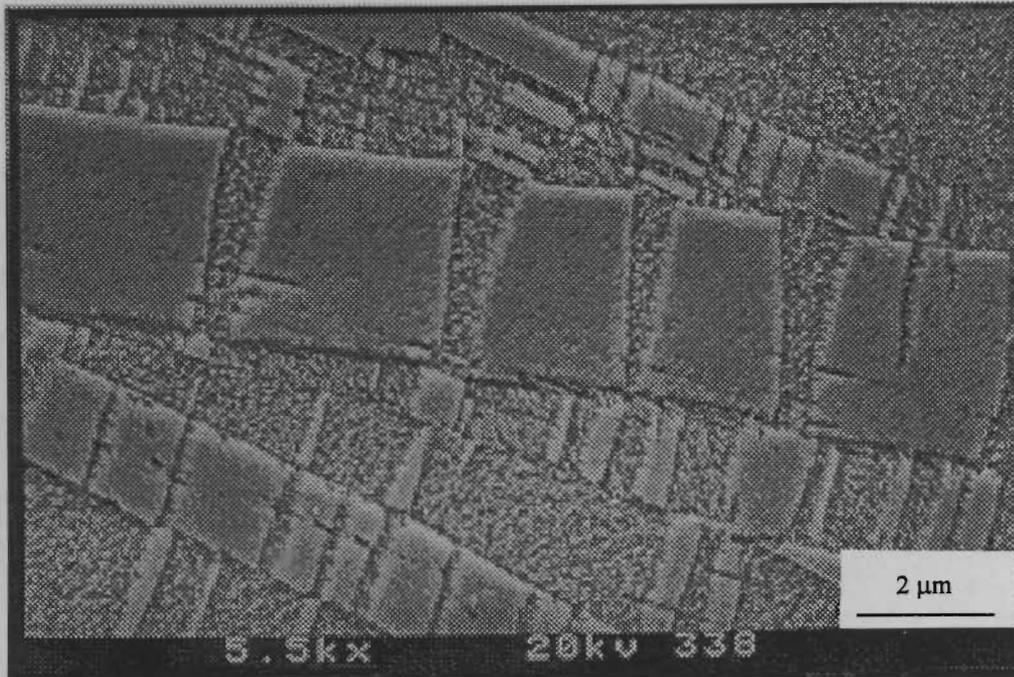
Figura 3.24. Variantes de martensita orientadas a 45° respecto al eje de tensión aplicada. La línea blanca indica la dirección de las placas de martensita dentro de un mismo grano. En los granos contiguos se aprecian otras direcciones también a 45° .



a)



b)



c)

Figura 3.25a, b y c. Maclaje de las placas martensíticas.

En las superficies de fractura observadas para las estructuras martensíticas de origen térmico sólo se ha observado fractura intergranular. En este caso la tensión necesaria para orientar las placas según el eje de tensión, y el proceso de coalescencia entre placas requiere un nivel de tensión superior a su resistencia máxima. El mecanismo de compatibilidad o de paso de la martensita entre granos no se llega a conseguir debido al elevado nivel de tensión requerido.

A altos niveles de tensión mecánica se han apreciado pequeñas placas de otra variante martensítica de la aleación Cu-Zn-Al denominada martensita γ' inducida a partir de la martensita β' [92Gil]. Esta transformación martensita-martensita contribuye muy poco al aumento de las propiedades mecánicas, ya que la martensita γ' es muy frágil y la muestra fractura en los inicios de su aparición [92Gil]. Como puede apreciarse en la Figura 3.26, estos núcleos martensíticos se forman entre las placas o bien en límites de grano que son las zonas dónde hay acumulada una elevada energía elástica almacenada por el material, y que ayudará a esta transformación inducida por tensión.

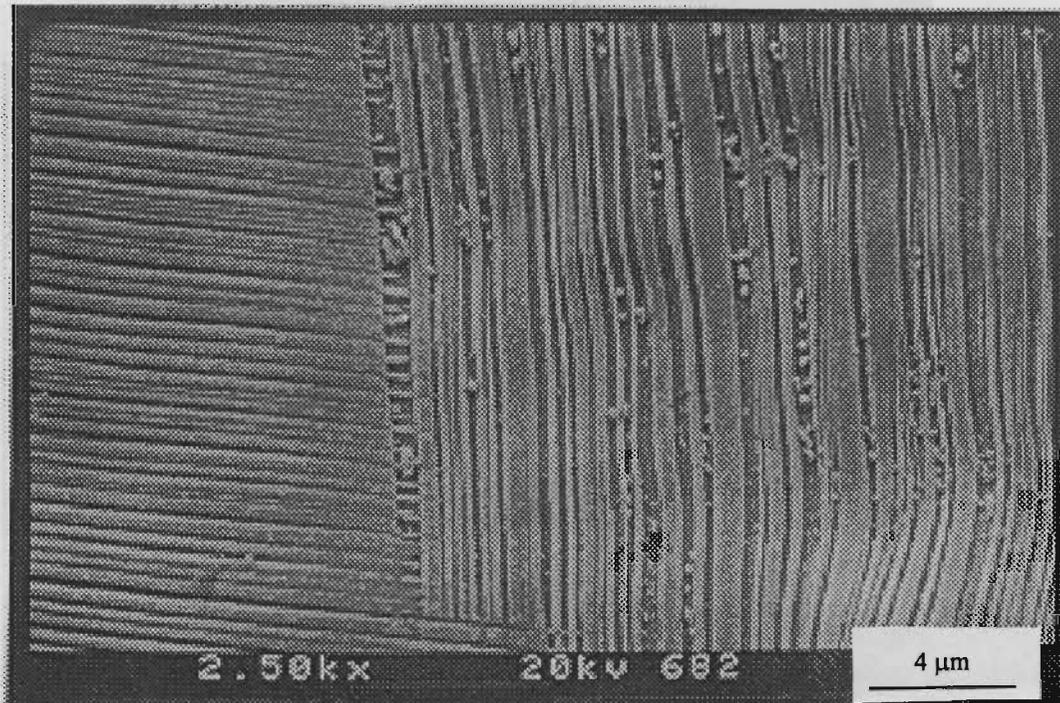


Figura 3.26. Martensita γ' en matriz de martensita β' .

3.2.3.3 Aleaciones con fase β + martensita

En estas aleaciones bifásicas cooperan los mecanismos que han sido presentados anteriormente, aunque la fase β es la primera en activar sus propios mecanismos de deformación, para ser posteriormente las placas de martensita térmica las que produzcan sus reorientaciones y maclaje en el interior de sus placas.

Se ha observado que la compatibilidad de deformaciones, en los límites de grano puede hacer que las placas de martensita, al interactuar con los límites de grano que le son compatibles, produzcan un incremento en la energía elástica local lo cual favorecerá la nucleación de nuevas placas en el grano contiguo. Además se observa que la placa puede atravesar el límite de grano con una orientación en muchos casos idéntica y en otros muy similar. La Figura 3.27 muestra este hecho, el cual, además mejora las propiedades mecánicas del material. Esto demuestra que el comportamiento de la transformación inducida por tensión está fuertemente afectado por la compatibilidad de deformaciones en los límites de grano. Esta misma compatibilidad de deformaciones en los límites de grano es la que provoca que la fractura del material tenga un cierto

carácter transgranular, mejorando de esta manera las propiedades mecánicas del material.



Figura 3.27. Placas de martensita que atraviesan los límites de grano.

Las Figuras 3.28 y 3.29 que se presentan a continuación muestran para la aleación β + Martensita cómo determinadas placas atraviesan los límites de grano, en algunos casos, produciéndose alguna variación en la orientación de las placas cuando atraviesan dicho límite de grano. Dicha figura muestra claramente como se ha producido el paso de las placas martensíticas a través del límite de grano presentando este una total coherencia puesto que las placas no cambian de dirección a atravesar el límite de grano.

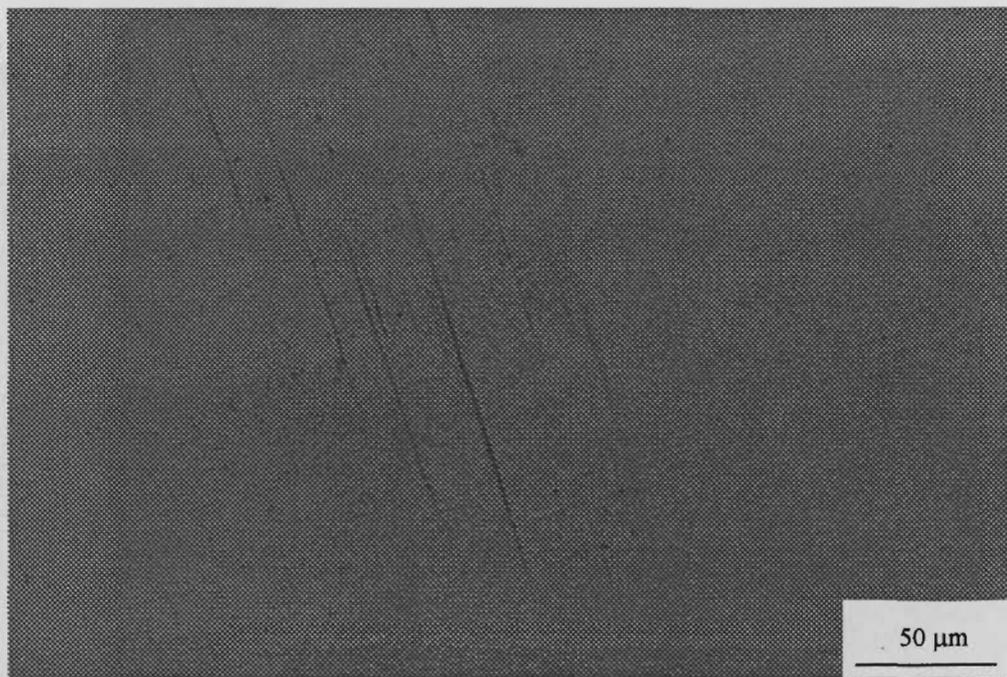


Figura 3.28. Paso de las placas martensíticas a través de los límites de grano

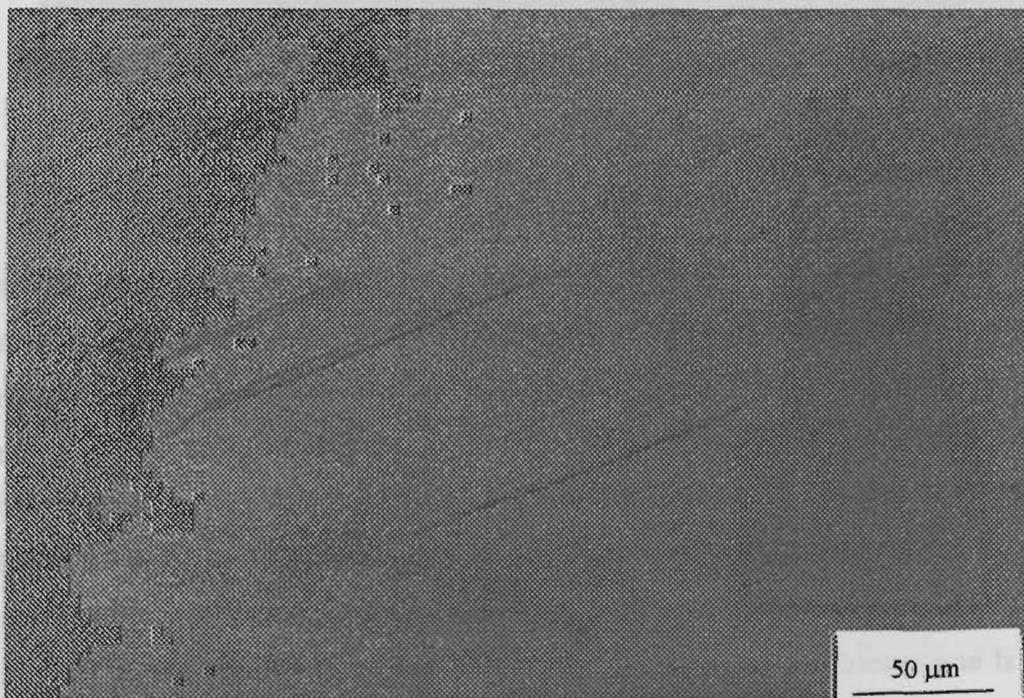


Figura 3.29. Paso de las placas martensíticas a través de los límites de grano

Asimismo, se puede apreciar, como placas de martensita inducida por tensión desde la fase β pueden incluso bordear o atravesar placas de martensita de origen térmico u otras placas de martensita inducida por tensión creándose verdaderos

entramados de placas que simulan redes. La energía propulsora de la placa permite reorganizar atómicamente la estructura cristalográfica con el fin de que la placa llegue a distribuir su energía en el límite de grano para la nucleación y propagación de nuevas placas. Este hecho puede comprobarse en la Figura 3.30 donde se aprecia que las placas martensíticas se superponen a otras placas en su propagación.

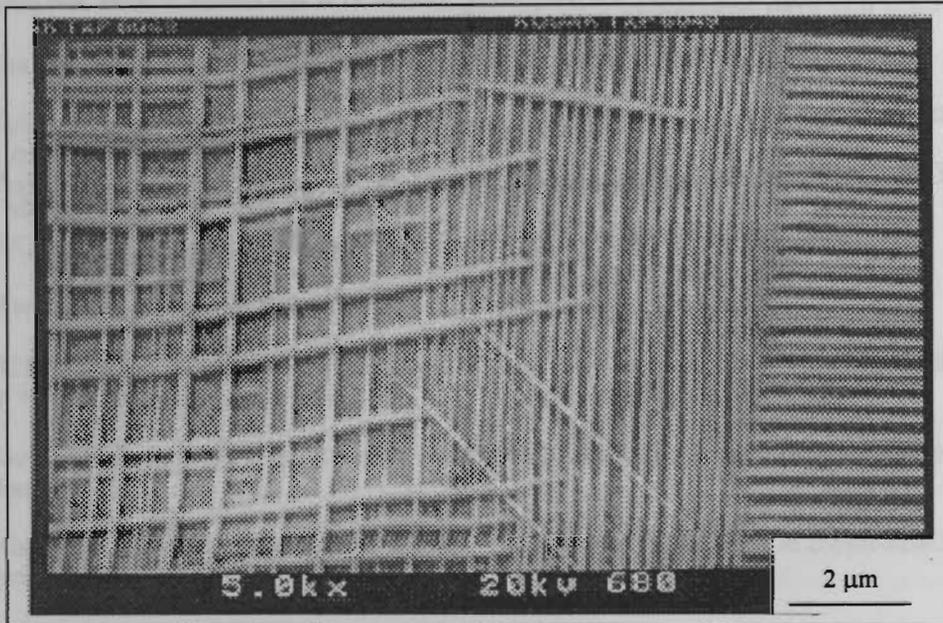


Figura 3.30. Entramado de placas de martensita

3.2.4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Se ha apreciado la influencia del tamaño de grano en las características de la transformación martensítica: disminuyendo las temperaturas M_s y A_s y aumentando las tensiones de transformación al aumentar el tamaño de grano. Asimismo, se produce una disminución significativa de la resistencia máxima con el tamaño de grano.

El paso de las placas de martensita a través de los límites de grano puede ser el factor que haga que los mecanismos de fractura transgranular del material adquieran importancia frente a los mecanismos de fractura intergranular. El peso de la fractura transgranular es mayor cuanto menor es el tamaño de grano. Mientras que los

mecanismos de fractura intergranular son los causantes de la baja ductilidad del material y en general de las malas propiedades mecánicas (debido a la gran anisotropía presente), la fractura transgranular hace que estas propiedades mecánicas del material mejoren considerablemente, siendo éste un aspecto muy importante a tener en cuenta de cara a las posibles aplicaciones tecnológicas de estos materiales. No en todos los granos se produce este paso de las placas de martensita entre granos cristalinos. Esto es debido a que para que se produzca este fenómeno de paso de las placas de martensita de un grano a otro ha de existir una gran coherencia cristalográfica entre los dos granos.

Otros mecanismos de reordenación atómica como son el maclaje, el entrecruzamiento, reorientación y coalescencia de placas martensíticas y la aparición de una nuevo tipo de martensita son aspectos que influyen en las propiedades mecánicas de estas aleaciones.

3.3 BIBLIOGRAFÍA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA

- [43Sma] J. S. Smart and A. A. Smith. *Trans. AIME. Inst. Metals Div. Techn. Pub.* 1567 (1943)
- [48Bec] P.A. Beck, J.C. Kremer, L.J. Dener and M.L. Holzworth *Trans. Met. Soc. AIME* 175, p 372 (1948)
- [48Bec'] P.A. Beck. *J. Appl. Phys.* 19, p 507 (1948)
- [49Bur] J.E. Burke. *Trans. Met. Soc. AIME*, 180, p 73 (1949)
- [51Bec] P.A. Beck, J. Towera and W.O. Manley. *Trans. Met. Soc. AIME.* 175, p 634 (1951)
- [52Bur] J.E. Burke and D. Turnbull, *Prog. Metal. Phys.* 3, p220 (1952)
- [52Ful] R.L.Fullman, *ASM Seminar Metal Interfaces* p179 (1952).
- [52Fis] J.C.Fisher and R.L.Fullman, *Progress in Metal Physics. Chalmers Ed.* 3, p 97 (1952)
- [65Hil] M. Hillert. *Acta Metall.* 13, p 227 (1965)
- [69Aus] K.T.Aust. *Can.Met. Quarterly* 8, p 173 (1969) .
- [69Kha] The effect of grain size on the strength of Cu-Al β' -martensite. *Z. Für Metallkunde. Band 60, Heft 12*, p 949 (1969).
- [74Guy] A.G.Guy and J.J.Hren, *Elements of Physical Metallurgy*, Addison-Wesley Publishing Co. 3rd edition p 446 (1974).
- [74Kha] A. Q. Khan, M. Brabers, and L. Delaey. The Hall-Petch relationship in copper-based martensites. *Materials Sci. Engineer.* 15, p 263 (1974).
- [75Dvo] I. Dvorak and E. B. Hawbolt. Transformational elasticity in a polycrystalline CuZnSn alloy. *Metallurgical Trans. A.* 6, p 95 (1975).
- [75Ver] J. D. Verhoeven. *Fundamentals of Physical Metallurgy.* Jonh Wiley. (N. Y) (1975)
- [76Ols] G. B. Olson, and M. Cohen. *Metallurgical Trans. A.* 7, p1897 (1976)
- [76Eas] K. E. Easterling and A. R. Thölen. *Acta Metall.* 24, p 333 (1976).
- [76Sue] M. Suezawa and K. Sumino. *Scripta Metall.* 10, p 789 (1976)
- [77Gué] G. Guénin, M. Morin, P. F. Gobin, W. Dejonghe and L. Delaey. *Scripta Metall.* 11, p 1071 (1977).
- [78Hae] F. Haessner and S. and S Hofman in *Recrystallization of Metallic Elements* Ed. F. H. Haessner. Dr rieder Verlag GMBH, Stuttgart, p 67 (1978)
- [81Kam] K. Kamei, K. Sugimoto, H. Matsumoto, T. Sugimoto and T. Irisawa, *Shindo Gijutsu Kenkyukaishi*, 20, p 260 (1981)
- [82But] E. P. Butler and M.G. Burke. Martensite formation at grain boundaries in sensitised 304 stainless steel. *Journal de Phys. Coll. C4, Supp. Au n° 12, tome 43*, p 121 (1982)
- [82Ena] K. Enami, N. Takimoto and S. Nenno. Effect of the vanadium addition on the grain size and mechanical properties of the copper-aluminium-zinc shape memory alloys. *Journal de Phys. Col. C4, Supl. au n° 12, 43*, p 773 (1982)

- [82Gué] G. Guénin and P. F. Gobin. A localized soft model for the nucleation of thermoelastic martensitic transformation: application to the β -9R transformation. *Metallurgical Trans. A*, 13, p 1127 (1982).
- [82Miy] S. Miyazaki, T. Kaway and K. Otsuka. Study of fracture in CuAlNi shape memory bicrystals. *Journal de Phys. Coll. C4, Supp. Au n° 12, tome 43*, p 813 (1982).
- [82Sug] J. Janssen, F. Willens, B. Verelst, J. Maertens and L. Delaey. *Proc. Int. Conf. On Martensitic Transformations (ICOMAT-82)*, p 1083 (1982).
- [82Tak] K. Takezawa, T. Izumi, H. Chiba and S. Sato. Coherency of the transformation strain at the grain boundary and fracture in CuZnAl alloy. *Journal de Phys. Coll. C4, Supp. Au n° 12, tome 43*, p 819 (1982).
- [84Por] D.A.Porter and K.E.Easterling. "Phase transformations in Metals and Alloys". Van Nostrand Reinhold. Berkshire, p 136 (1984)
- [84Sur] G. N. Sure and L. C. Brown. The mechanical properties of grain refined β -CuAlNi strain-memory alloys. *Metallurgical Trans. A*, 15, p 1613 (1984).
- [85Adn] Dewa N. Adnyana. Effect of grain size on transformation temperatures in a grain refined, copper-based shape memory alloy. *Metallography* 18, p 187 (1985).
- [85Min] T. Minemura, H. Andoh, Y. Kita and I. Ikuta. *J. Mater. Sci. Lett.* 4, p 793 (1985)
- [85Sur] N. Sure and L. C. Brown. The fatigue properties of grain refined β -CuAlNi strain memory alloys. *Scripta Metall.* 19, p 401 (1985).
- [86Kaj] S. Kajiwara. Roles of dislocations and grain boundaries in martensite nucleation. *Metallurgical Trans. A*, 17, p 1693 (1986).
- [86Lee] . J. S. Lee and C. M. Wayman. Grain refinement of CuZnAl shape memory alloys *Metallography* 19, p 401 (1986)
- [86Sak] H. Sakamoto and K. Shimizu. *Trans. Jpn. Inst. Metals.* 27, p 601 (1986).
- [87Fun] H. Funakubo In shape memory alloys. *Precision machinery and robotics. Vol I.* Ed Funakubo, p 154 (1987).
- [87Lee] J. S. Lee and C. M. Wayman. *Proc. Int. Conf. on Martensitic Trans. (ICOMAT-86) Japan Inst. Met. Sendai*, p 920 (1987).
- [88Els] R. Elst, J. Van Humbeeck and L. Delaey. Grain refinement of CuZnAl and CuAlNi by Ti addition. *Mater. Sci. Tech.* 4, p 644 (1988)
- [88Jia] Wu Jianxin, Jiang Bohong and T. Y. Hsu (Xu Zuyao). Influence of grain size and ordering degree of the parent phase on M_s in a CuZnAl alloy containing boron. *Acta Metall.* 36 n°6, p 1521. (1988).
- [88Muk] K. Mukunthan and L. C. Brown. Preparation and properties of fine grain β -CuAlNi strain-memory alloys. *Metall. Trans. A*, 19, p2921 (1988)
- [90Fre] H. Fredriksson. *Mat. Sci. and technol.* 6, p 1139 (1990)
- [90Gui] J. M. Guilemany and F. J. Gil. The influence of grain boundaries on the transformation temperatures of Cu-ZnAl shape memory alloys. *Mat. Res. Bull.* 25, p 1325 (1990)
- [90Ral] B. Ralph, *Mat. Sci. and Technol* 6, p 1141 (1990)
- [91Gil] F. J. Gil, J.A. Planell *Scripta Met. et Mat.* 25, p 2843 (1991)

- [91Gil] F. J. Gil, J. M. Guilemany. *Thermochim. Acta.* 191, p 179 (1991)
- [91Gui] J. M. Guilemany and F. J. Gil. *J. Mater. Sci.* 26, p 4626 (1991)
- [91Wan] F. T. Wang, F. X. Chen, Z. G. Wei and D. Z. Yang. The effects of microelements on the grain refining and the grain growth behaviors of CuZnAl Shape Memory alloy. *Scripta Metal.* 25, p 2565 (1991)
- [92Gil] Francisco Javier Gil Mur. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona (1992)
- [92Gil] F. J. Gil, J. M. Guilemany. *Thermochim. Acta.* 205, p 75 (1992)
- [92Kan] T. Kaneyoshi, T. Takahashi, Y. Hiyashi and M. Motoyama. *J. Jpn. Inst. Metals.* 56, p 517 (1992).
- [92Zhu] J. H. Zhu, D. P. Dunne, G. W. Delamore and N. F. Kennon. *Proc. Int. Conf. On Martensitic Transformations (ICOMAT-92)*, p 1083 (1992)
- [93Gil] F. J. Gil, J. M. Guilemany. Effect of the grain size on the pseudoelastic properties of Cu-20.8Zn-6.1Al shape memory alloy. *Journal of Materials Sci. Letters* 12, p 6 (1993)
- [94Morr] M. A. Morris and T. Lipe. Microstructural influence of Mn additions on thermoelastic and pseudoelastic properties of CuAlNi alloys. *Acta Metall. Mater.* 42, p 1583 (1994)
- [94Zen] Zeng Yuxiao and Tan Shusong. The influence of grain size on the properties of CuZnAl alloys. *Proc. Int. Conf. On Martensitic Transformations (ICOMAT-94)*, p 364 (1994).
- [95Lip] T. Lipe and M.A. Morris. Effect of thermally activated mechanisms on the martensitic transformation of modified CuAlNi alloys. *Acta Metall. Mater* 43, p 1293 (1995)
- [97Som] M. Somerday, R. J. Comstock, J. R., and J. A. Wert. Effect of grain size on the observed pseudoelastic behavior of a CuZnAl shape memory alloy. *Metallurgical and Mater. Trans. A.* 28, p 2335 (1997).
- [97Zha] M. R. Zhang, D. Z. Yang, T. Tadaki and Y. Hirotsu. Effects of additions of small amounts of fourth elements on structure, crystal structure and shape recovery of Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Scripta Mater.* 36 n° 2, p 247 (1997)
- [97Zou] W. H. Zou, Christina W. H. Lam, C. Y. Chung and Joseph K. L. Lai. Characteristic studies of modified CuZnAl shape memory alloy with Mn and Zr addition. *Proc. Spie. Int. Soc. Opt. Eng.* Vol 3040, p 31 (1997).
- [97Zou'] W. H. Zou, C. W. H. Lam, C. Y. Chung and J. K. L. Lai. Improvement of the shape memory characteristics of a CuZnAl alloy with manganese and zirconium addition. *Scripta Mater* 36 n° 8, p 955 (1997).

