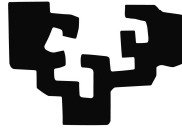


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Facultad de Ciencia y Tecnología

Departamento de Física de la Materia Condensada

Elaboración y caracterización de aleaciones con memoria de forma monocristalinas de Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be para altas temperaturas

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por:

Iñaki López Ferreño

Bajo la dirección de los Doctores:

José María San Juan Núñez y Tomasz Breczewski Filberek

Leioa, Mayo de 2015

Agradecimientos

Esta memoria muestra una parte importante del trabajo realizado durante algo más de cinco años, trabajo que no hubiese sido posible realizar sin la ayuda de diversos organismos y personas que merecen mis más sinceros agradecimientos.

En primer lugar quiero agradecer al Dpto. de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco por la concesión de una beca de formación de investigadores con la que me incorporé al Grupo Consolidado (IT310-10) también financiado por el misma entidad. Al Gobierno Vasco también he de agradecer el apoyo económico para la realización de la presente investigación mediante el proyecto ETORTEC-ACTIMAT 2010-2014 del Dpto. de Industria. Igualmente quiero agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) del Gobierno de España su ayuda económica mediante los proyectos MAT 2009-12492, MAT 2012-36421 y CONSOLIDER-Ingenio2010-CSA 2009-00013. También quiero agradecer a la Fundación Euskoiker por el contrato con el que he podido trabajar en el proyecto PIN-Puller en colaboración con la empresa Arquimea y la Agencia Espacial Europea (ESA). A Arquimea he de agradecer su confianza y su importante colaboración en este trabajo.

A mi director de tesis, José María San Juan Núñez, por la oportunidad de haber podido realizar este trabajo de investigación bajo su dirección, por sus enseñanzas, por su paciencia y esfuerzo y por haber conseguido transmitirme parte de su ilusión por la investigación científica. Muchas Gracias.

A mi codirector de tesis, Tomasz Breczewski Filberek, por su dedicación, por sus buenos consejos y sobre todo por su gran calidad humana. Gracias Tomasz, eres un ejemplo a seguir.

A los profesores del Grupo de Investigación en Metalurgia Física por su interés y ayuda. En especial a la profesora María Luisa Nó, por su buena predisposición para enseñarme a utilizar los microscopios electrónicos, y a Gabriel A. López, por su interés en este trabajo, por tener siempre su puerta abierta para resolver todo tipo de dudas y por su confianza.

Quiero agradecer de una forma especial a Unai Urrutia, técnico de laboratorio, por haber pasado tantas horas en el laboratorio conmigo, por todos los equipos que hemos montado, roto y arreglado. Gracias, esta tesis también es tuya. Mucha suerte para esta nueva etapa que comienzas.

A todos los doctorandos y postdocs que han pasado por los becádomos durante estos años (Fermín, Ainhoa, Gerardo, Peio, Telmo, Emre, Noelia, Olga...), algunos de los cuales son ya honorables doctores (Julen, Urko, Txema, Sofía, Gemma, Nerea, Luis,

Mariano, Pablo...). Quisiera agradecer especialmente a aquellos con los que he tenido la suerte de compartir becádro (Danel, Ion, Bea, Brahim, Josué...). Y sobre todo, a mis compañeros de grupo de investigación Patricia, Laura, Miguel, Unai, Leire, Jose Fernando y Nora. Vuestra amistad y compañerismo es uno de los mejores recuerdos que me llevo de esta etapa. Muchas gracias y mucha suerte a todos. Ánimo.

A todos los componentes del House's Band (Drumgorri Sugarrak) con los que he tenido el honor de jugar a este maravilloso deporte que es el baloncesto, el cual ha resultado ser la mejor vía de escape. Eskerrik asko! ¡Nos vemos en las canchas!

A mis aitas, por su apoyo incondicional, por su cariño, por estar ahí siempre, por sus ánimos, por sus lecciones, por sus valores y por todo. Porque lo poco que he conseguido os lo debo a vosotros. Muchas gracias.

A ti, Lorena, por estar ahí siempre; por dejarme caminar a tu lado en este gran viaje que llamamos vida y por hacer que cada paso merezca la pena. También quería agradecer a la familia de Lorena, Mari Jose y Yanire, por sus ánimos y ayuda; y en especial a Jose Ángel, que no pudo ver este trabajo acabado.

| | |
|--|-----------|
| I. Introducción | 5 |
| I.1. Planteamiento general | 7 |
| I.2. Objetivos y estructura de la tesis | 11 |
| II. Revisión Bibliográfica | 15 |
| II.1. Transformación martensítica | 17 |
| II.1.1. Transformación martensítica termoelástica inducida térmicamente | 19 |
| II.1.2. Transformación martensítica termoelástica inducida por tensión | 21 |
| II.2. Sistema Binario Cu-Al | 23 |
| II.2.1. Introducción | 23 |
| II.2.2. Diagrama de fases | 23 |
| II.2.3. Fases estables | 25 |
| II.2.4. Fases Martensíticas | 26 |
| II.2.5. Transformación Martensítica en Cu-Al | 28 |
| II.3. Aleaciones con Memoria de Forma de Cu-Al-Ni | 28 |
| II.3.1. Introducción | 28 |
| II.3.2. Diagrama de fases | 29 |
| II.3.3. Fases estables | 32 |
| II.3.4. Fases Martensíticas | 35 |
| II.3.5. Transformación Martensítica en Cu-Al-Ni | 36 |
| II.4. Aleaciones con Memoria de Forma de Cu-Al-Be | 40 |
| II.4.1. Introducción | 40 |
| II.4.2. Diagrama de fases | 41 |
| II.4.3. Fases estables | 43 |
| II.4.4. Fases Martensíticas | 44 |
| II.4.5. Transformación Martensítica en Cu-Al-Be | 46 |
| III. Elaboración de aleaciones y crecimiento monocristalino | 49 |
| III.1. Solidificación | 51 |
| III.1.1. Nucleación | 51 |
| III.1.2. Crecimiento Cristalino | 52 |
| III.2. Métodos de Crecimiento de Monocristales | 53 |
| III.2.1. Método Bridgman | 54 |
| III.2.2. Técnica de Micro-Pulling-Down μ -PD | 55 |
| III.3. Sistemas de Elaboración de Aleaciones y Crecimiento Monocristalino | 57 |
| III.3.1. Elaboración de aleaciones | 57 |
| III.3.1.1. Sistema de elaboración de aleaciones | 57 |
| III.3.1.2. Procedimiento de elaboración de aleaciones | 60 |

| | |
|--|------------|
| III.3.2. Elaboración de monocristales | 65 |
| III.3.2.1. Sistema de Crecimiento Bridgman con Semilla | 65 |
| III.3.2.2. Procedimiento de Elaboración de Monocristales Mediante el Método Bridgman | 68 |
| III.3.2.3. Sistemas de Crecimiento μ -PD | 79 |
| III.3.2.3.1. Sistema de Crecimiento μ -PD Mediante Horno de Inducción | 79 |
| III.3.2.3.2. Procedimiento de Elaboración de Monocristales μ -PD Mediante Horno de Inducción | 81 |
| III.3.2.3.3. Sistema de Crecimiento μ -PD Mediante Horno de Resistencia | 84 |
| III.4. Hornos de Tratamientos Térmicos | 88 |
| IV. Técnicas Experimentales | 91 |
| IV.1. Técnicas de Caracterización Microestructural | 93 |
| IV.1.1. Preparación de Muestras para Caracterización Microestructural | 93 |
| IV.1.2. Microscopía Óptica | 94 |
| IV.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido | 95 |
| IV.2. Técnicas de Caracterización de Propiedades Físicas | 97 |
| IV.2.1. Calorimetría DSC | 97 |
| IV.2.2. Fricción Interna | 102 |
| IV.2.3. Medida de la resistividad y deformación bajo carga | 107 |
| IV.2.4. Medida de la resistividad y deformación bajo carga bajo Ultra Alto Vacío | 112 |
| IV.2.5. Ensayos Mecánicos | 115 |
| V. Resultados experimentales: Aleaciones Cu-Al-Ni | 119 |
| V.1. Aleaciones Policristalinas de Cu-Al-Ni | 121 |
| V.1.1. Termogramas DSC | 122 |
| V.1.2. Fracción Transformada | 127 |
| V.1.3. Transformación Martensítica | 131 |
| V.1.4. Discusión de los resultados | 132 |
| V.2. Aleaciones Monocristalinas de Cu-Al-Ni | 136 |
| V.2.1. Termogramas DSC | 136 |
| V.2.2. Fracción Transformada | 144 |
| V.2.3. Transformación Martensítica | 151 |
| V.2.4. Estudio de la microestructura y naturaleza cristalina | 153 |
| V.2.5. Discusión de los resultados | 161 |
| V.3. Propiedades termomecánicas de las aleaciones monocristalinas de Cu-Al-Ni para Altas Temperaturas | 164 |
| V.3.1. Calorimetría DSC | 165 |
| V.3.2. Transformación térmica bajo carga | 174 |

| | |
|---|------------|
| V.3.3. Medidas de deformación bajo carga y bajo ultra alto vacío | 181 |
| V.3.4. Transformación inducida por tensión | 185 |
| V.3.5. Diagrama de Clausius-Clapeyron | 189 |
| V.4. Conclusiones del Capítulo | 192 |
| | |
| VI. Resultados experimentales: Aleaciones Cu-Al-Be | 195 |
| | |
| VI.1. Estudio de la Transformación Martensítica mediante Fricción Interna | 197 |
| VI.1.1. Introducción | 197 |
| VI.1.2. Estudio del pico de la transformación martensítica en función de las velocidades de enfriamiento | 199 |
| VI.1.3. Estudio del pico de transformación martensítica en función de la frecuencia | 201 |
| VI.1.4. Estudio del pico de transformación martensítica en función de la amplitud de oscilación | 201 |
| VI.1.5. Estudio isoterma de la transformación martensítica | 202 |
| VI.1.6. Comparación de los resultados con los modelos teóricos | 204 |
| | |
| VI.2. Estudio de diferentes Tratamientos Térmicos para inducir la Transformación Martensítica Termoelástica. Estabilización de la Martensita | 207 |
| VI.2.1. Tratamiento IQ | 208 |
| VI.2.2. Tratamiento IQA | 209 |
| VI.2.3. Tratamiento BQ | 211 |
| VI.2.4. Tratamiento BQA | 212 |
| VI.2.5. Tratamientos térmicos: Conclusiones | 214 |
| | |
| VI.3. Estabilidad Térmica de las Aleaciones de Cu-Al-Be | 217 |
| VI.3.1. Estudio del pico de relajación de la fase β | 219 |
| VI.3.1.1. Pico de relajación en la aleación CAB 400 | 219 |
| VI.3.1.2. Pico de relajación en la aleación CAB 300 | 222 |
| VI.3.1.3. Modelo del proceso de relajación | 225 |
| VI.3.2. Estudio de la precipitación de las fases estables | 230 |
| | |
| VI.4. Propiedades Termomecánicas de las aleaciones Cu-Al-Be | 233 |
| VI.4.1. Transformación térmica bajo carga | 233 |
| VI.4.2. Transformación inducida por tensión | 235 |
| VI.4.3. Diagrama de Clausius-Clapeyron | 237 |
| VI.4.4. Discusión de los resultados | 237 |
| VI.5. Conclusiones del capítulo | 238 |
| | |
| Conclusiones y Trabajo Futuro | 241 |
| | |
| Apéndice A: Teoría de solidificación | 247 |
| | |
| Bibliografía | 265 |

Capítulo I. Introducción

*Arduas son las etapas, pero no son eternas,
lo que es eterno es el progreso, ubicando en el horizonte,
un nuevo ideal cuando el de ayer aún parecía una utopía....
-Louise Michel-*

Capítulo I. Introducción

I.1. Planteamiento General

Las aleaciones con memoria de forma SMAs (Shape Memory Alloys), presentan unas propiedades termo-mecánicas únicas como son el efecto memoria de forma simple, la superelasticidad y la alta capacidad de amortiguamiento [Hum 02, Ots 02, Ots 98] las cuales tienen su origen en la transformación martensítica termoelástica [Due 90]. Debido a sus únicas propiedades termo-mecánicas las SMAs han atraído un gran interés científico y tecnológico en las últimas décadas como así lo demuestra la serie de congresos internacionales ICOMAT, ESOMAT y SMST que periódicamente se celebran en torno a ellas [ICO 14, ESO 12, SMST 15]. Este interés está justificado por el impacto que las SMA están teniendo en aplicaciones de alta tecnología de muy diversos sectores industriales destacando el sector biomédico y el campo de sensores y actuadores [Due 90, Koh 04, San 06].

Las SMA comercialmente empleadas son principalmente las de la familia de Ti-Ni y sus ternarias Ti-Ni-Cu y Ti-Ni-Fe cuyas temperaturas de transformación martensítica están limitadas a $<100^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, existe actualmente una demanda de SMAs que puedan operar a temperaturas más elevadas especialmente en la industria de la automoción y la industria aeroespacial [Ma 10]. Con el fin de satisfacer esta demanda se han desarrollado en los últimos años varias familias de aleaciones destacando las aleaciones ternarias de base Ti-Ni en las que se han añadido diferentes elementos (Pd, Pt, Hf, Zr) como sustitución parcial del Ni o del Ti. Estas aleaciones presentan un amplio rango de temperaturas de transformación por encima de 100°C pero sus componentes son caros y las aleaciones presentan en general una gran dificultad de procesado.

Una de las alternativas son las aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni que son capaces de exhibir el efecto de memoria de forma y la superelasticidad hasta 200°C de una forma reproducible incluso a micro y nano-escala [San 08, San 09]. Por esta razón las aleaciones de Cu-Al-Ni constituyen una línea de investigación importante en nuestro laboratorio.

Como complemento a las aleaciones de Cu-Al-Ni han llamado nuestra atención las aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Be las cuales presentan la transformación martensítica termoelástica con una histéresis térmica pequeña, en un amplio rango de temperaturas el cual depende de la concentración de Be. Este amplio rango incluye temperaturas intermedias entorno a ambiente y bajas temperaturas [Bel 91, Bel 93] donde las aleaciones de Cu-Al-Ni presentan una transformación menos termoelástica y con más histéresis térmica.

De este modo, el trabajo de investigación que se presenta en esta memoria se centra en el estudio y desarrollo de estas dos familias de aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be. Con el fin de plantear los objetivos de este trabajo es interesante presentar la problemática de estas aleaciones.

Las aleaciones con memoria de forma provenientes del sistema Cu-Al presentan unas muy buenas propiedades termomecánicas en estado monocristalino. Estas propiedades son un alto amortiguamiento, el efecto memoria de forma y el efecto superelástico hasta deformaciones del 18% en el Cu-Al-Ni [Ots 79] y del 27% en el Cu-Al-Be [Ami 09]. Sin embargo, las aleaciones policristalinas presentan unas propiedades mecánicas muy inferiores ya que son frágiles. Esta fragilidad es debida a que se produce fractura intergranular para tensiones muy bajas o incluso durante la realización del tratamiento térmico de templado como se observa en la siguiente *figura I.1* donde se muestran dos aleaciones, una de Cu-Al-Ni y otra de Cu-Al-Be tras un tratamiento térmico a altas temperaturas y un templado en agua a 0°C. Tras este templado la fase austenita de aleación de Cu-Al-Ni con un orden L2₁ sufre la fractura intergranular mientras la fase austenita la aleación de Cu-Al-Be con un orden DO₃, no (una descripción completa de las fases se presentará en el Capítulo II).

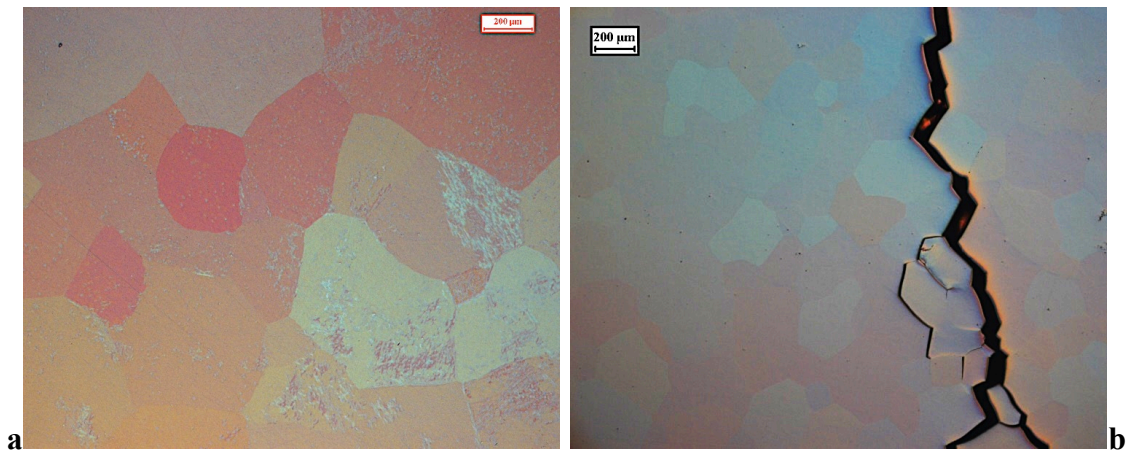


Figura I.1. Aleaciones de Cu-Al-Be (a) y Cu-Al-Ni (b) que han sido sometidas a un tratamiento de solución térmica a 900°C durante 30 minutos y posteriormente se han templado en agua a 0°C. En ambos caso se temple a 0 °C, temperatura a la cual la aleación se encuentra en austenita. La aleación de Cu-Al-Ni con orden L2₁ ha sufrido fractura intergranular mientras la de Cu-Al-Be con un orden DO₃ no.

El hecho de que se produzca la fractura intergranular es debido principalmente a la alta anisotropía de estas aleaciones, por ejemplo para el caso del Cu-Al-Ni la anisotropía elástica es de $A=2c_{44}/(c_{11}-c_{12})\approx 13$, a este hecho se le suma la tendencia que tienen estos compuestos de generar granos grandes lo que agudiza el problema. Esta anisotropía genera una fuerte concentración de tensiones en las juntas de grano debido a la incompatibilidad de la deformación plástica y elástica entre granos. En la *figura I.2* se presenta el módulo de Young [Hor 88] para diferentes orientaciones de la fase β de una aleación de Cu-Al-Ni donde se puede observar la gran anisotropía.

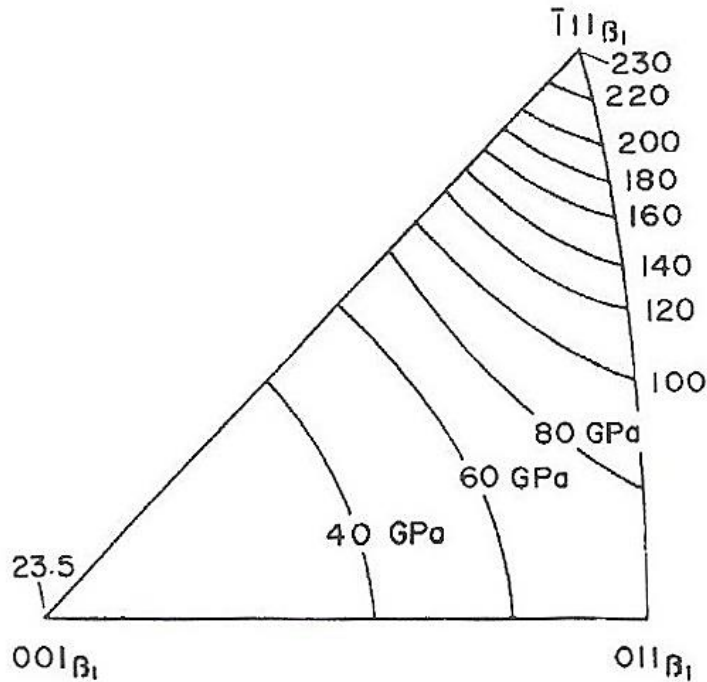


Figura I.2. Módulo de Young para diferentes orientaciones de la fase β [Hor 88].

Un tamaño de grano fino disminuye la concentración de tensiones en los puntos triples de las juntas de grano donde actúan las tensiones producidas por los granos con diferentes orientaciones. Sin embargo, el elevado tamaño de grano que presentan estas aleaciones, debido principalmente a su buena conducción térmica la cual favorece el crecimiento cristalino, favorece la acumulación de tensiones en las juntas de granos. Además durante los tratamientos a alta temperatura para homogeneizar la fase austenita β , se produce un crecimiento de grano obteniéndose tamaños de grano del orden de varios cientos de micras.

El hecho de que la aleación de Cu-Al-Ni sufra fractura intergranular durante el templado mientras la aleación de Cu-Al-Be no, está relacionado con el orden de la fase austenita (orden $L2_1$ para la aleación Cu-Al-Ni y DO_3 para la aleación Cu-Al-Be). En la estructura $L2_1$, que es una estructura fuertemente ordenada, la creación y movimiento de dislocaciones requiere de tensiones muy elevadas de manera que se produce antes la decohesión de las juntas de grano que la relajación de las tensiones por la creación y movimiento de las dislocaciones. En el caso de la estructura DO_3 se pueden formar dislocaciones en la zona de concentración de tensiones, relajando de este modo estas tensiones antes de alcanzar la tensión crítica de fractura en las juntas de grano. Si bien en las aleaciones policristalinas de Cu-Al-Be la fractura intergranular no es tan crítica, el efecto superelástico y la respuesta al ciclado térmico de las aleaciones Cu-Al-Be [Mon 06, Mon 08] son sensiblemente inferiores a las que presentan las aleaciones monocristalinas [Ami 09, Sir 00] tal como ocurre en las aleaciones Cu-Al-Ni [Sak 86, Ots 79].

Con el fin de evitar la fractura intergranular y así mejorar las propiedades mecánicas de estas aleaciones hay que tratar de evitar o aliviar la concentración de tensiones en las juntas de grano. Para este propósito existen dos líneas de trabajo: elaboración de aleaciones con grano fino o la elaboración de aleaciones monocristalinas. El método más convencional para la reducción del tamaño de grano es añadir un cuarto elemento aleante, en pequeñas cantidades, que actúe como afinador de grano. Sin embargo, estos afinadores pueden causar graves efectos secundarios sobre la transformación martensítica y las propiedades termomecánicas de las SMAs. Como alternativa a los afinadores de granos están las técnicas de solidificación rápida [Dut 97, Sob 08] y pulvimetalurgia [San 95, Per 00].

Si bien se han realizado importantes mejoras en las aleaciones policristalinas de base Cu las mejores propiedades termomecánicas se consiguen en estado monocristalino como se puede apreciar en la *tabla II.1* [Per 00] donde se comparan las propiedades de las aleaciones de Cu-Al-Ni elaboradas por distintos métodos.

| | Deformación máxima recuperable (%) | Deformación máxima a fractura (%) |
|--|---|--|
| Policristales | 4-6 | 4-10 |
| Pulvimetalurgia+ conformado en caliente | 7 | 12.6 |
| Monocristales | 10 | >20 |

Tabla I.1. Propiedades termomecánicas de aleaciones de Cu-Al-Ni elaboradas mediante diferentes métodos [Per 00].

Por otro lado cabe destacar que la supresión de las juntas de grano ayuda a mejorar la estabilidad térmica de las aleaciones ya que las juntas de grano facilitan el movimiento de defectos como vacantes y divacantes que son responsables de la difusión atómica. El hecho de eliminar las juntas de grano dificulta la difusión atómica y por lo tanto la creación de precipitados estables que degradan las características propias de las SMAs. A modo de ejemplo cabe indicar que la descomposición eutectoide comienza en las juntas de grano [Rec 96]. Las mejores propiedades termomecánicas de las aleaciones de base cobre: máxima deformación recuperable, efecto superelástico, resistencia a la fractura, resistencia al sobrecalentamiento y efecto de memoria, se obtienen por lo tanto para las aleaciones monocristalinas. Si bien el proceso de crecimiento monocristalino encarece el producto sensiblemente, el alto valor añadido de estos materiales justifica su utilización en diferentes campos de actuación. En efecto, en la industria aeroespacial y

aeronáutica existe una demanda de actuadores de estado sólido basados en aleaciones con memoria de forma que simplifiquen los mecanismos actuales empleados y que trabajen a temperaturas mayores de 100°C [Ma 10, Col 14]. Las aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni muestran unas muy buenas propiedades en el rango de 100-200°C por lo que resultan muy atractivas para la industria aeroespacial de cara a satisfacer parte de la demanda existente. Por su parte las aleaciones de Cu-Al-Be monocristalinas son prometedoras para actuadores que trabajan a temperaturas criogénicas.

Otra característica importante de las SMAs es la fuerte dependencia de las temperaturas con la concentración lo que dificulta considerablemente el proceso de elaboración. Esto sucede para la aleación Cu-Al-Ni [Rec 99, Rec 02] y más especialmente para la aleación Cu-Al-Be [Bel 90, Bel 91, Bel 93]. En el caso de las aleaciones de Ti-Ni esta dependencia se puede controlar mediante un preciso control de la precipitación de las fases intermedias [Miy 90, Ots 05]. Sin embargo, para las SMAs de Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be no se ha podido resolver el control de las temperaturas de transformación mediante la precipitación de fases estables por lo que dicho control recae exclusivamente en el proceso de elaboración de la propia aleación. Dicho proceso, además, debe garantizar obtener las SMAs con una concentración homogénea determinada de antemano de una forma reproducible.

Las aleaciones de Cu-Al-Be presentan además una tendencia a estabilizar la fase martensita lo cual puede llegar a impedir la transformación inversa o hacer que ésta se produzca a temperaturas muy elevadas, lo que afecta negativamente a las propiedades termo-mecánicas de las aleaciones. Este fenómeno ha sido estudiado por diferentes laboratorios [Gon 03, Kus 04] de investigación pero no existía una solución clara, a modo de tratamiento térmico, que pudiera ser aplicada de forma satisfactoria a las diferentes aleaciones de esta familia que transforman a diferentes temperaturas. Por ello en el presente trabajo se dedica un esfuerzo importante en resolver el problema.

I.2. Objetivos y Estructura de la Tesis

Teniendo en cuenta el potencial de las aleaciones de Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be y el contexto descrito brevemente en el apartado anterior, parece evidente el interés en desarrollar una metodología para elaborar y sintetizar monocristales de SMAs ternarias basadas en el sistema Cu-Al. Por otro lado es interesante estudiar el comportamiento termomecánico de las aleaciones ternarias con el fin de analizar su potencial para ser empleadas en aplicaciones tecnológicas.

Los objetivos del presente trabajo vienen condicionados y marcados por el interés mostrado por la empresa Arquimea Ingenieria S.L. en las SMAs de Cu-Al-Ni

para trabajar como actuadores en la industria aeroespacial en el rango de 100-200°C. De este modo los objetivos generales planteados son los siguientes:

- Desarrollar la tecnología y los procedimientos necesarios para elaborar aleaciones monocristalinas con memoria de forma de un modo reproducible.

- Elaborar aleaciones monocristalinas de Cu-Al-Ni, de una forma reproducible, capaces de presentar las propiedades de efecto memoria de forma y superelasticidad en el rango de temperaturas de 100-200°C y bajo las condiciones requeridas por la industria aeroespacial.

- Estudiar las propiedades termomecánicas de efecto memoria de forma y superelasticidad de las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be en los rangos de temperatura de interés. Para ello nos hemos planteado realizar las siguientes tareas:

 - Estudiar un tratamiento térmico capaz de evitar la estabilización de la martensita en las aleaciones Cu-Al-Be.

 - Analizar la transformación martensítica termoelástica de las aleaciones Cu-Al-Be y Cu-Al-Ni.

 - Estudiar la estabilidad térmica de la aleación Cu-Al-Be así como los procesos de difusión a corto alcance.

 - Diseñar, construir y poner en funcionamiento equipos experimentales que permitan caracterizar el efecto memoria de forma bajo diferentes condiciones incluso bajo ultra alto vacío, tal y como requiere la industria aeroespacial.

A la vista de los objetivos marcados se han desarrollado equipos de elaboración de monocristales y tratamientos térmicos así como equipos de medida que junto con los estudios experimentales y en menor medida los estudios teóricos conforman este trabajo de tesis. La presente memoria que recoge gran parte del trabajo realizado se estructura en 6 capítulos.

Tras esta breve introducción (Capítulo I), en el Capítulo II se hace una revisión bibliográfica sobre el estado del arte en las aleaciones de Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be prestando especial interés a la microestructura de las fases estables y martensíticas y en los diferentes aspectos de la transformación martensítica.

En el Capítulo III se hace una escueta presentación de los conceptos generales que controlan el crecimiento cristalino los cuales son útiles para entender el diseño de los sistemas de crecimientos desarrollados. Estos sistemas de crecimientos también se presentan en este capítulo junto con los procedimientos desarrollados para la obtención de las aleaciones monocristalinas. Una información más detallada de los conceptos generales que controlan el crecimiento cristalino se muestran en el Apéndice A.

En el Capítulo IV se realiza una breve descripción las técnicas y equipos experimentales empleadas, dedicando especial atención a los equipos desarrollados en este trabajo para caracterizar el efecto memoria de forma bajo diferentes condiciones.

En el Capítulo V se hace un estudio de las propiedades termomecánicas de las aleaciones monocristalinas de Cu-Al-Ni en el rango de 100-200°C. Además se analiza la reproducibilidad de la transformación martensítica de los monocristales elaborados mediante el control de las temperaturas de transformación.

El Capítulo VI se dedica al estudio de la transformación martensítica, estabilidad y tratamientos térmicos de las aleaciones de Cu-Al-Be.

Finalmente se exponen las conclusiones alcanzadas.

Capitulo II. Revisión Bibliográfica

It is of great advantage to the student of any subject to read the original memoirs on that subject, for science is always most completely assimilated when it is in the nascent state...

-James Clarck Maxwell-

Capítulo II. Revisión Bibliográfica

A lo largo de este capítulo se describe brevemente la transformación martensítica termoelástica, la cual es responsable de las propiedades de memoria de forma, efecto superelástico y alto amortiguamiento [Due 90, Ots 98, Ots 02, Hum 02]. También se presentan las características micro-estructurales de las aleaciones **Cu-Al-Ni** y **Cu-Al-Be** con memoria de forma las cuales se basan en el sistema binario Cu-Al al cual se le añade un tercer elemento. Por esta razón se presenta brevemente el sistema binario y después se describirán los sistemas ternarios.

II.1. Transformación martensítica

La transformación martensítica es una transformación displaciva y de primer orden entre dos fases sólidas, la fase austenita de altas temperaturas y la fase martensita de bajas temperaturas que tiene una estructura cristalina con una simetría inferior. Las transformaciones displacivas son transformaciones sin difusión donde los desplazamientos atómicos son cooperativos y pequeños, menores que las distancias interatómicas. En el caso de la transformación martensítica ésta ocurre debido a un cizallamiento de los planos atómicos. El hecho de ser una transformación de primer orden implica que existe una variación de entalpía durante la transformación así como una coexistencia de ambas fases en equilibrio termodinámico y por lo tanto una interfase.

La transformación martensítica se puede clasificar en dos categorías [Ots 98]: transformación martensítica termoelástica y no-termoelástica.

En la transformación termoelástica se da una condición de equilibrio entre la variación de la energía libre de Gibbs (de origen químico) y otros términos de energía de origen no-químico [Wol 93, Ort 88, Kur 59]. Esta condición es alcanzada en las interfases que están en movimiento a una temperatura dada tanto para el enfriamiento (transformación directa) como para el calentamiento (transformación inversa). Por lo tanto un cambio de temperatura mueve el equilibrio haciendo que la plaqueta de martensita crezca o se haga más pequeña, de manera que enfriando y calentando se consigue hacer avanzar y retroceder la interfase austenita/martensita. Las interfases austenita/martensita son por lo tanto muy móviles en la transformación martensítica termoelástica [Lin 81], además la energía motriz necesaria para inducir la transformación es pequeña. Olson y Cohen [Ols 75] propusieron como **condición necesaria y suficiente para que una transformación martensítica se comporte termoelásticamente que el cambio de volumen y forma asociada a la transformación no genere deformación plástica**. El equilibrio termoelástico tiene un carácter local lo que explica el orden secuencial del crecimiento y disminución de las

variantes de martensita, de manera que las primeras variantes en crecer en la transformación directa serán por lo tanto las últimas en desaparecer durante la transformación inversa [Ort 88]. Otra característica es que la transformación es cristalográficamente reversible ya que la martensita transforma en la fase austenita con la orientación original mediante la transformación inversa, según lo que se denomina efecto de memoria de forma [Ots 98]. En la *figura II.1* se presenta un ciclo de transformación, obtenido de unas medidas de calorimetría realizadas en una aleación de Cu-Al-Ni, donde se definen las temperaturas de transformación. Así a la temperatura a la cual comienza la transformación directa se le denomina M_s (Martensite Start Temperature) y a la temperatura a la cual se completa la transformación directa se le denomina M_f (Martensite Finish Temperature). Siguiendo el mismo criterio se denomina A_s (Austenite Start Temperature) a la temperatura a la cual comienza la transformación inversa y la temperatura a la cual finaliza se define como A_f (Austenite Start Temperature).

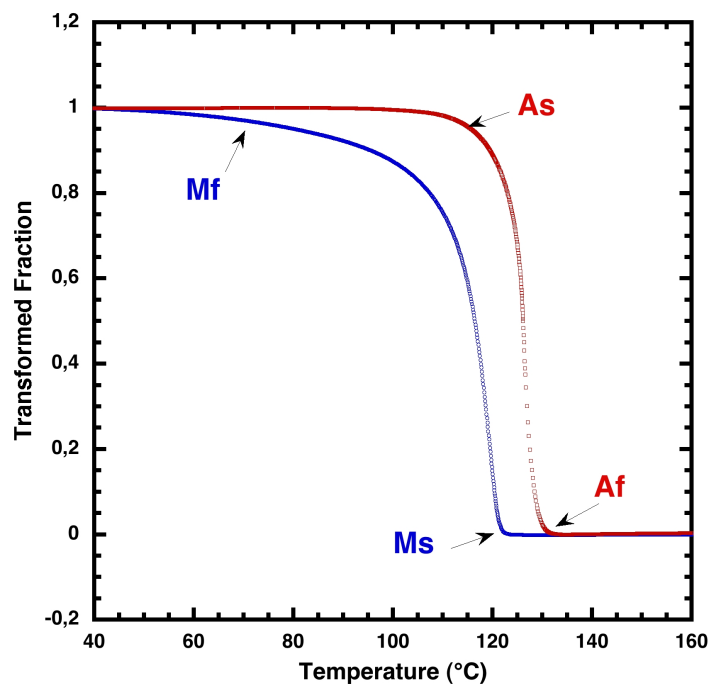


Figura II.1. Fracción transformada en función de la temperatura durante la transformación directa (en azul) e inversa (roja) de una aleación de Cu-Al-Ni. La fracción transformada se ha obtenido a partir de las medidas de calorimetría tal y como se explica en el Capítulo V. Se definen M_s y M_f como las temperaturas a las cuales comienza y termina la transformación directa y A_s y A_f como las temperaturas a las cuales comienza y termina la transformación inversa.

Ling y Owen [Lin 81] observaron dos características importantes propias de la transformación martensítica termoelástica. La primera es la necesidad de que las interfases sean muy móviles tanto en la transformación directa como en la inversa como ya se ha apuntado anteriormente. La segunda es la disminución del valor de las constantes elásticas de la red cristalina durante el enfriamiento cerca de la temperatura M_s . De esta forma la fuerza motriz necesaria para la nucleación se reduce y la acomodación elástica del cambio de volumen asociado a la transformación resulta más sencillo.

Por el contrario la energía motriz para inducir una transformación no-termoelástica es grande y las interfases no son móviles una vez las plaquetas de martensita han alcanzado un tamaño crítico. En este caso la transformación presenta una histéresis térmica mayor que en el caso de la transformación termoelástica. Por otro lado la transformación inversa ocurre por renucleación de la austenita por lo que la transformación no es reversible [Nis 78].

A lo largo de este trabajo nos vamos a centrar en la transformación martensítica termoelástica que es la responsable de el efecto de memoria de forma, la superelasticidad y la alta capacidad de amortiguamiento de las aleaciones con memoria de forma.

II.1.1. Transformación martensítica termoelástica inducida térmicamente

La martensita se produce a partir de un mecanismo de cizallamiento en fase austenita, por lo que la austenita hace de matriz para la nucleación de la martensita. Si definimos T_0 como la temperatura para la cual las energías libres de Gibbs de ambas fases son iguales $\Delta G_Q=0$ (figura II.1), la transformación martensítica comenzará para una temperatura M_s menor que T_0 . Es necesario por lo tanto un subenfriamiento $\Delta T = M_s - T_0$ que genere una variación de la energía libre de Gibbs negativa que actúe como energía motriz para la transformación, ya que al menos se necesita compensar el incremento de energía necesario para crear las interfases.

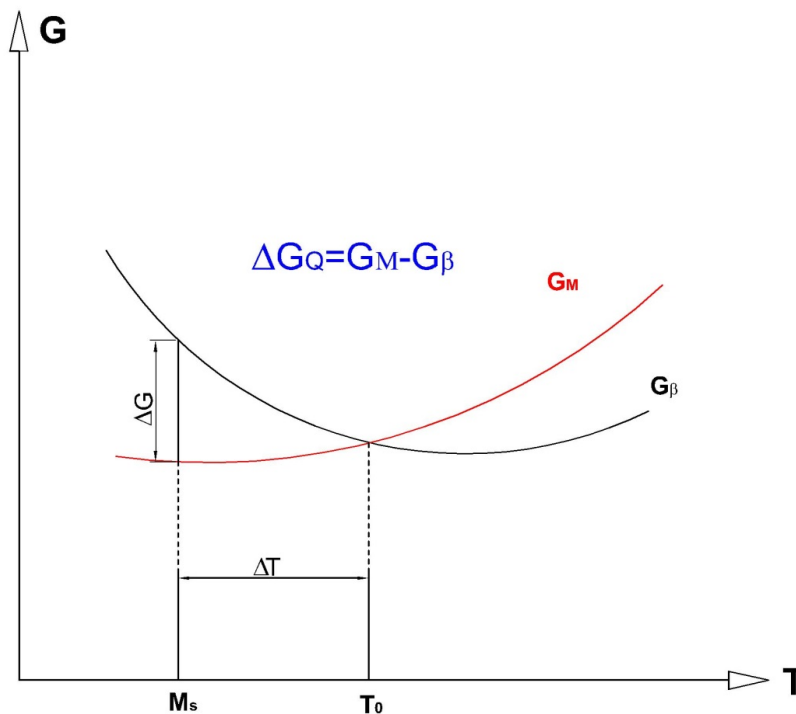


Figura II.2. Diagrama esquemático de energías libres de Gibbs de la fase martensita y la fase austenita en función de la temperatura.

Esta variación de la energía libre de Gibbs se considera una energía de origen químico debido a que proviene de la diferente estructura atómica de la austenita y la martensita. Es necesaria esta ΔG_Q para igualar la oposición a la transformación producida por un término no químico ΔG_{NQ} como se observa en la siguiente condición de equilibrio local:

$$\Delta G_T = \Delta G_Q + \Delta G_{NQ} = 0 \quad (1)$$

La variación de energía libre no química ΔG_{NQ} , tiene el origen en dos términos. El primer término está relacionado con la acomodación del cambio de forma y volumen producido en la transformación. En general en las aleaciones con memoria de forma esta acomodación se da de una forma elástica donde la energía elástica se almacena en la muestra durante la transformación directa y se libera durante la transformación inversa. Por lo que este término elástico se opone a la transformación directa y favorece la inversa. Es interesante recordar que esta acomodación elástica es la condición necesaria y suficiente para que se dé el comportamiento termoelástico [Ols 75]. La energía elástica almacenada es la responsable de que la transformación no se complete a la misma temperatura que comienza $M_s \neq M_f$ (y también $A_s \neq A_f$). Esto es debido a que a medida que avanza la transformación la energía elástica almacenada se va haciendo mayor (es más complicado acomodar las deformaciones) y se necesita más subenfriamiento que produzca una mayor ΔG_Q . El segundo término no químico se denomina trabajo interno [Wol 93] o trabajo de fricción [Ort 88] y tiene como origen la energía disipada en el movimiento de las interfaces durante la transformación directa e inversa. Este término de fricción es el responsable de la histéresis térmica que presentan las transformaciones termoelásticas.

$$\Delta G_{NQ} = \Delta G^{el} + W^{Fr} \quad (2)$$

Teniendo en cuenta las relaciones (1) y (2) se obtiene las siguientes ecuaciones [Ort 88] que representan el equilibrio local para una interfase austenita/martensita durante la transformación directa (3) y la transformación inversa (4):

$$\beta \rightarrow M \quad \Delta G_Q + \Delta G^{el} + W^{Fr} = 0 \quad (3)$$

$$M \rightarrow \beta \quad \Delta G_Q - \Delta G^{el} + W^{Fr} = 0 \quad (4)$$

En estas ecuaciones ΔG_{el} y $W_{Fr} > 0$ mientras $\Delta G_Q < 0$ para temperaturas inferiores a T_0 y $\Delta G_Q > 0$ para temperaturas superiores a T_0 . Durante la transformación directa la variación de la energía libre de origen químico es negativa $\Delta G_Q < 0$ y hace de energía motriz de la transformación mientras los términos $\Delta G_{el} + W_{Fr}$ se oponen a ella. La transformación inversa es ligeramente diferente ya que el término elástico ΔG_{el} contribuye a favorecer la transformación actuando como energía motriz en los primeros pasos de ésta. Debido a este factor la transformación inversa puede comenzar a una temperatura inferior a T_0 donde $\Delta G_Q > 0$.

La transformación directa MT es una transformación exotérmica ($-\Delta H^{\beta \rightarrow M} < 0$) mientras la transformación inversa RT es endotérmica ($\Delta H^{M \rightarrow \beta} > 0$). Si bien existió controversia respecto al calor intercambiado por la muestra con su entorno durante la transformación directa e inversa, el calor latente de transformación, se puede expresar de la siguiente forma [Wol 93]:

$$\beta \rightarrow M \quad \Delta H_Q^{A-M} = Q^{A-M} = -\Delta H^{A-M} + E^{el} + W^{Fr} \quad (5)$$

$$M \rightarrow \beta \quad \Delta H_Q^{M-A} = Q^{M-A} = \Delta H^{M-A} - E^{el} + W^{Fr} \quad (6)$$

Donde $Q = \Delta H_Q^{A-M}$ es el calor latente efectivo o entalpía efectiva de transformación, ΔH^{A-M} es la variación de la entalpía química durante la transformación y E^{el} es la energía elástica que se almacena durante la transformación directa y se libera durante la transformación inversa.

Ortín y Planes [Ort 88] propusieron añadir también el término de trabajo de fricción W^{Fr} a estas expresiones ya que asumían que el trabajo de fricción era disipado en forma de ondas mecánicas que se liberan durante la transformación. Sin embargo tal como explican Wollants *et al.* [Wol 93], el trabajo de fricción es por definición disipado en forma de calor y transferido al entorno; además estas emisiones acústicas están relacionadas con la liberación brusca de energía elástica y son más intensas durante la transformación inversa, mientras el trabajo de fricción es considerado igual para las transformaciones inversa y directa.

Wollants *et al.* [Wol 93] concluyen que estas emisiones acústicas están relacionadas con la liberación irreversible de la energía elástica, esta energía elástica liberada se disipa casi completamente como calor irreversible en la muestra (y así debe medirse en el calorímetro como parte del calor latente de transformación) y sólo una cantidad despreciable se disipa mediante ondas mecánicas. Por su parte el trabajo de fricción interna W^{Fr} se disipa en la muestra y se transfiere al entorno en forma de calor y no de trabajo mecánico; por lo tanto W^{Fr} se mide como parte del calor latente de transformación Q .

II.1.2. Transformación martensítica termoelástica inducida por tensión

La transformación martensítica también puede ser inducida mediante una tensión ya que ambas magnitudes, la temperatura y la tensión, están acopladas mediante una relación del tipo Clausius-Clapeyron [Chr 82]:

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = -\frac{\Delta S^{el, \beta \rightarrow M}}{\epsilon^{\beta \rightarrow M}} = -\frac{\Delta H^{el, \beta \rightarrow M}}{T_0(\sigma)\epsilon^{\beta \rightarrow M}} \quad (7)$$

Donde σ es la tensión mecánica definida como fuerza por unidad de área aplicada, $\Delta H^{el, \beta \rightarrow M}$ y $\Delta S^{el, \beta \rightarrow M}$ son la entalpía y la entropía asociada a la transformación bajo tensión, ϵ^{A-M} es la deformación asociada a la transformación y $T_0(\sigma)$ es la

temperatura de equilibrio termodinámico. En la *figura II.3* se presenta un esquema de la transformación inducida por tensión.

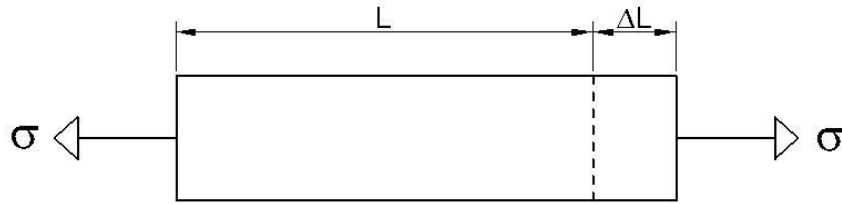


Figura II.3. Ilustración esquemática de la geometría y las variables de una transformación martensítica termoelástica inducida por tensión. Donde $\varepsilon^{A-M} = \Delta L/L$ y σ es la tensión mecánica definida como la fuerza por unidad de área.

En principio esta relación es válida en el equilibrio $T_0(\sigma)$ donde la austenita y martensita están en equilibrio bajo tensión. Sin embargo asumiendo que la diferencia $(M_s - T_0)$ es constante e independiente de σ , la ecuación (7) se puede expresar [Chr 82]:

$$\frac{dM_s}{d\sigma} = -\frac{\varepsilon^{\beta \rightarrow M}}{\Delta S^{el, \beta \rightarrow M}} = -\frac{T_0(\sigma)\varepsilon^{\beta \rightarrow M}}{\Delta H^{el, \beta \rightarrow M}} \quad (8)$$

O bien su inversa:

$$\frac{d\sigma}{dM_s} = -\frac{\Delta S^{el, \beta \rightarrow M}}{\varepsilon^{\beta \rightarrow M}} = -\frac{\Delta H^{el, \beta \rightarrow M}}{T_0(\sigma)\varepsilon^{\beta \rightarrow M}} \quad (9)$$

La entalpía de transformación en este caso $\Delta H^{el, A-M}$ es una variación de entalpía efectiva que incluye la variación de entalpía química durante la transformación y el trabajo mecánico realizado por la deformación bajo tensión de la muestra [Wol 93, Chr 82]:

$$\Delta H^{el, A-M} = \Delta H^{A-M} - \sigma \varepsilon^{A-M} \quad (10)$$

En este caso por lo tanto el calor latente de transformación Q es igual a la variación de entalpía efectiva:

$$Q = \Delta H^{el, A-M} = \Delta H^{A-M} - \sigma \varepsilon^{A-M} \quad (11)$$

Comparando las expresiones (11) con (5) se puede observar que el calor latente de transformación que se puede obtener de la relación del tipo Clausius-Clapeyron para la transformación inducida por tensión, no se puede comparar directamente con el calor latente de transformación de la transformación inducida térmicamente.

La variación de entropía generada durante la transformación inducida por tensión, también difiere de la $\Delta S^{\beta \rightarrow M}$ propia de la transformación térmica, según la siguiente relación [Woll 93]:

$$\Delta S^{el, A-M} = \Delta S^{A-M} + \Delta C \sigma^{A-M} \ln[T_0(\sigma)/T_0(0)] \quad (12)$$

Donde $\Delta C\sigma^{A-M}$ es la variación de la capacidad calorífica durante la transformación.

Finalmente indicar que la fase austenita presenta una simetría superior que la fase martensita, lo que da lugar a que existan diferentes posibles orientaciones de la fase martensita respecto a la fase β . Los dominios de martensita que tienen una misma orientación cristalográfica respecto a la matriz se denominan variantes. En la transformación térmica todas las variantes son equivalentes y tienden a formar grupos autoacomodantes que minimizan el cambio de forma macroscópico. En el caso de la transformación inducida por tensión, la nucleación y el movimiento de interfases son más favorables para las variantes con la orientación adecuada con respecto a la tensión produciéndose una mayor deformación macroscópica. De esta forma a tensiones suficientemente altas la fase austenita transforma completamente en una única variante de martensita. En este caso la deformación macroscópica durante la transformación corresponde con la deformación asociada a la transformación ϵ^{A-M} .

II.2. Sistema Binario Cu-Al

II.2.1. Introducción

La mayoría de aleaciones con memoria de forma de base Cu provienen de los sistemas binarios Cu-Zn y Cu-Al. Si bien las aleaciones provenientes del sistema Cu-Zn como la aleación Cu-Zn-Al presentan una mejor ductilidad y no son tan propensas a la fractura intergranular, las aleaciones del sistema Cu-Al presentan una estabilidad microestructural superior [Ots 98] y pueden presentar la transformación martensítica termoelástica en un rango más amplio de temperaturas.

En las aleaciones de Cu-Al, y en general las aleaciones en base a un metal noble, la transformación martensítica se produce a partir de la fase austenita β . La fase austenita pertenece al tipo de aleaciones de Hume-Rothery, para estos sistemas la estabilidad de las fases viene controlada por el número de electrones de conducción (e) por átomo (a): e/a.

II.2.2. Diagrama de fases

En la *figura II.4* se presenta el diagrama de fases de la aleación Cu-Al. La zona de interés se sitúa en torno a la concentración Cu_3Al , donde la fase austenita β es estable a altas temperaturas. Para el sistema Cu-Al la fase β desordenada, cúbica centrada (c.c.), es estable en un amplio rango de concentraciones a alta temperatura. Sin embargo el rango de estabilidad se reduce a medida que baja la temperatura alcanzando un punto eutectoide a $567^\circ C$, tal como se puede apreciar en el diagrama de fases del sistema [Mas 86] (*figura II.4*), donde la fase austenita se descompone en la fase γ rica en Al y la fase α rica en Cu ((Cu) en el diagrama de fases). En la *figura II.5* se presenta el diagrama de fases estables y metaestables [Duv 71].

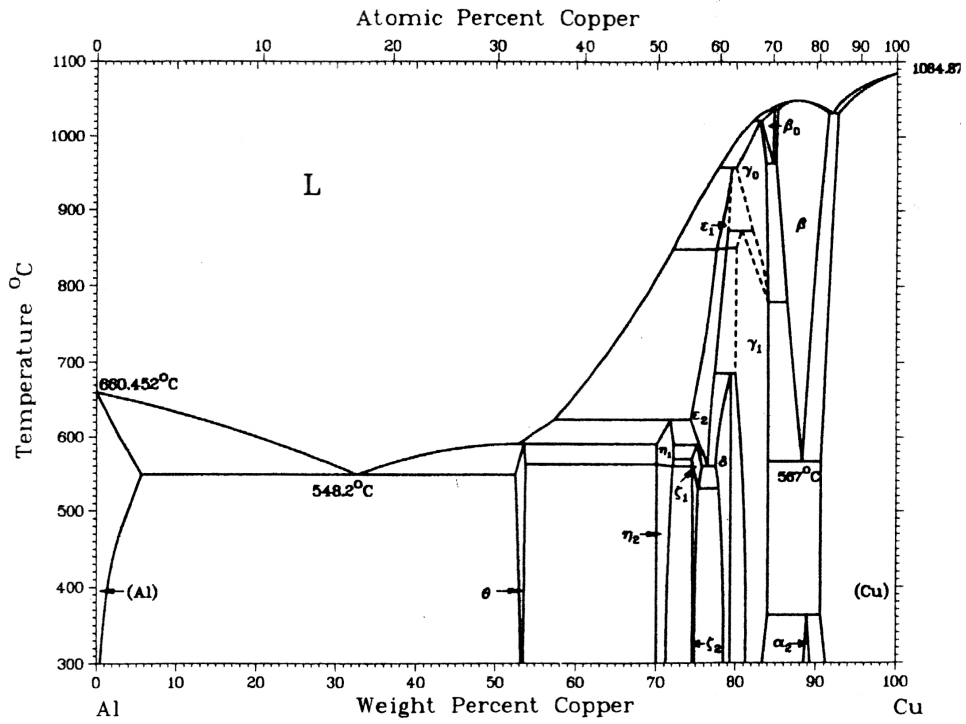


Figura II.4. Diagrama binario Cu-Al [Mas 86].

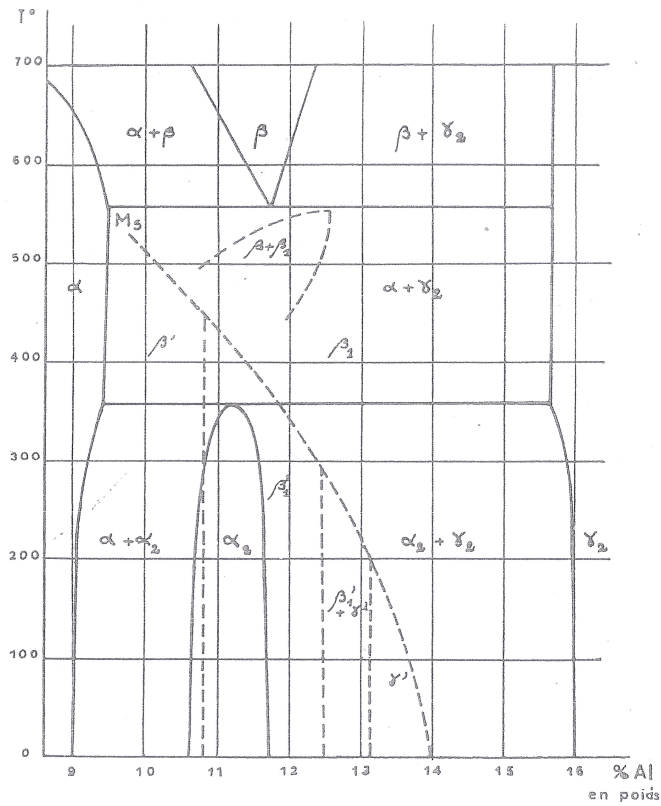


Figura II.5. Diagrama de fases estables y metaestables para el sistema binario Cu-Al [Duv 71], donde se puede observar que para concentraciones de Al mayores del 11% (peso) la fase β se ordena en la fase β_1 cuyo orden es DO_3 .

II.2.3. Fases estables

A continuación se presentan las fases estables existentes en el diagrama de fases [Duv 71] entorno a la concentración de interés.

FASE β

La fase austenita presenta la estructura cúbica desordenada A2 (Im-3m) que es estable a altas temperaturas. Para inducir la transformación martensítica en la aleación binaria Cu-Al y en el resto de aleaciones basadas en ella, es necesario congelar la fase austenita de manera que quede retenida por debajo de la temperatura donde es estable. Esto se consigue mediante un enfriamiento rápido desde la fase β a temperaturas altas donde la fase β . El tratamiento térmico necesario para obtener la fase β metaestable capaz de transformar martensíticamente es un tratamiento de solución sólida a alta temperatura, donde la fase austenita es estable, y un posterior templado a bajas temperaturas.

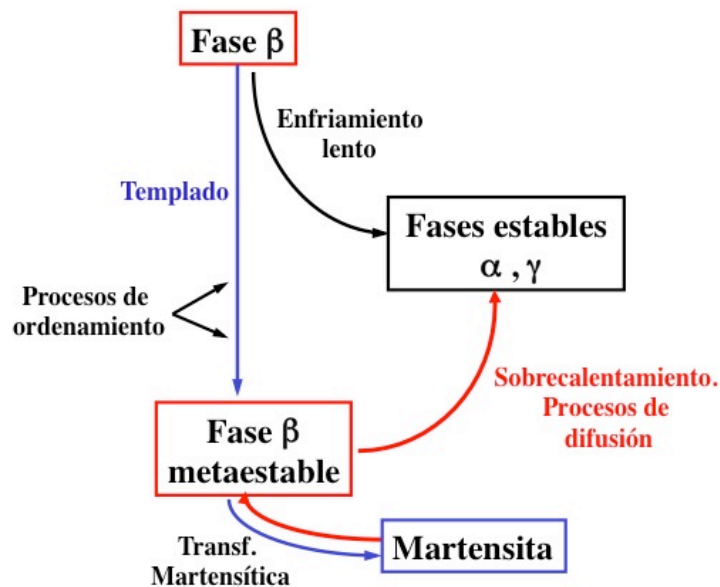


Figura II.6. Esquema donde se muestran las posibles fases obtenidas a partir de la fase β a altas temperaturas. Mediante un templado se obtiene la fase β metaestable capaz de transformar martensíticamente evitando así la formación de las fases estables α y γ .

Durante este proceso de temple la fase austenita β desordenada sufre una transición desorden-orden entre la fase cúbica A2 desordenada (Im-3m) y la fase cúbica DO₃ ordenada (Fm-3m) donde se duplica el parámetro de red. Si bien existió controversia, ya que también han sido propuestas dos transiciones orden-desorden A2 \Rightarrow B2 \Rightarrow DO₃ [Sol 81], hoy en día parece aceptado que existe una única transición A2 \Rightarrow DO₃ entorno a los 527 °C [Lan 08].

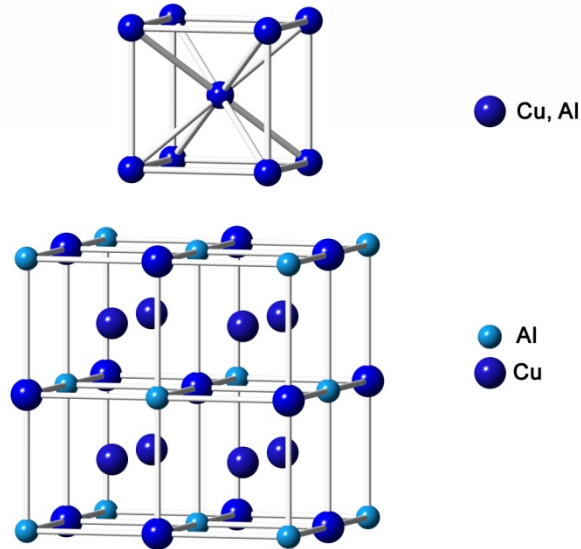


Figura II.7. En la parte superior se presenta la estructura cúbica desordenada A2 ($Im-3m$), mientras en la parte inferior se observa la fase cúbica ordenada $D0_3$ ($Fm-3m$) donde se duplica el parámetro de red respecto a la fase A2 desordenada.

FASE α

La fase α es la fase del Cu, cúbica centrada en las caras, donde entra el Al en solución sólida sustituyendo los átomos de Cu. El parámetro de red depende de la concentración de aluminio pero está entre 3.66-3.61Å y el grupo espacial es $Fm-3m$. Desde el punto de vista mecánico es muy maleable y su dureza aumenta al aumentar la concentración de aluminio.

FASE α_2

La fase α_2 es fundamentalmente una estructura cúbica centrada en las caras, ordenada con fronteras de antifase periódicas [Duv 71].

FASE γ_1

La fase γ_1 , también conocida como γ_2 por algunos autores, es una fase intermetálica cúbica compleja, la cual para el sistema binario Cu-Al presenta una estequiometría próxima al Cu_9Al_4 .

II.2.4. Fases martensíticas

En las SMAs provenientes de una fase β (c.c.) como la aleación Cu-Al y sus ternarias, la transformación martensítica se produce a partir de la fase austenita metaestable; cizallándose los planos $\{110\}$ en la dirección $[1-10]$ y provocando faltas de apilamiento, *figura II.8*. De este modo se generan las fases martensíticas que tienen como plano basal los planos $\{110\}$ de la austenita.

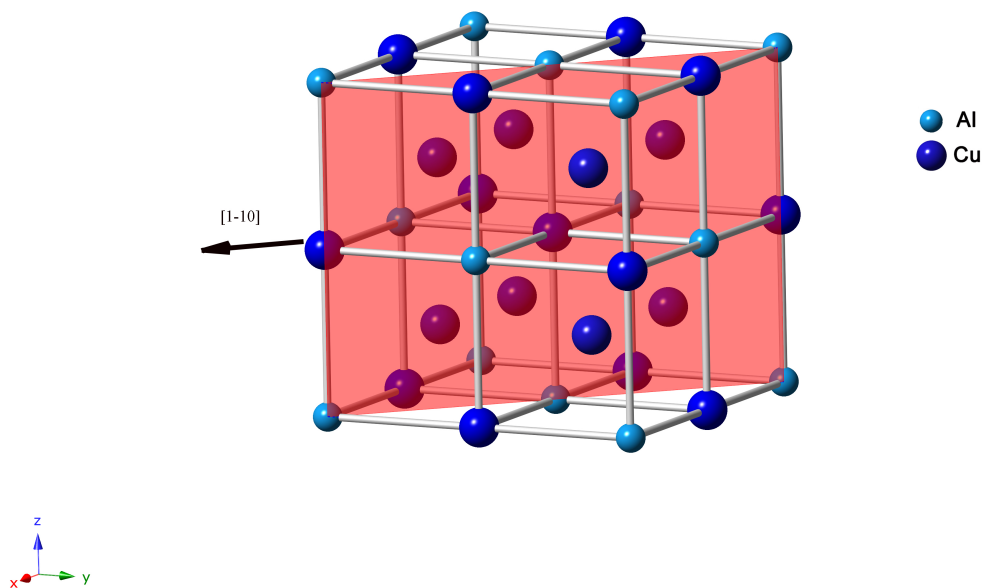


Figura II.8. Mecanismo de transformación de las aleaciones con memoria de forma basadas en el sistema binario Cu-Al, donde se cizallan los planos $\{110\}$ en la dirección $[1-10]$.

Existen tres tipos diferentes de martensitas según la secuencia de apilamientos de los planos $\{110\}$ resultantes de los cizallamientos: α' , β' y γ' . Como la martensita hereda el grado de orden de la fase β a los símbolos de las diferentes martensitas (α' , β' , γ') se les añaden un subíndice que indica el orden: 1 para el orden $D0_3$, 2 para el orden B2, 3 para el orden $L2_1$ (aleaciones ternarias) y si no aparece subíndice se refiere a la fase desordenada [Del 94].

Mediante la transformación martensítica inducida térmicamente se pueden obtener las siguientes fases martensíticas como se deduce del trabajo de Duval [Duv 71]:

- Para una concentración de Al entre el 9-10% en peso se induce una martensita desordenada β' (**9R**) con estructura monoclinica.

- Para una concentración de Al en el rango del 10-11.6% en peso se inducen las martensitas β' (**9R**) desordenada y β_1' (**18R**) ordenada con estructura monoclinica.

- Para una concentración de Al en el rango del 11.6-12.5 % en peso se induce la martensita β_1' (**18R**).

- Para una concentración de Al en el rango del 12.5-13.2% en peso se inducen la martensita β_1' (**18R**) y la martensita ordenada γ_1' (**2H**) con estructura ortorrómbica formada por el apilamiento de 2 planos compactos.

- Para una concentración de Al superior al 13.2% en peso se induce la martensita γ_1' (**2H**).

Cabe indicar que se ha mantenido la notación tradicional (18R por ejemplo) que proviene del hecho de que la estructura está formada por el apilamiento de 18 planos

compactos empleando la descripción cuasi-ortorrómbica. Sin embargo, siguiendo la regla de cristalografía de emplear la celda más pequeña posible, esta fase se ha de describir con 6 planos compactos mediante una celda monoclinica. Por esta razón a lo largo de este trabajo se ha conservado la nomenclatura tradicional pero también se han definido a las estructuras de acuerdo a las reglas cristalográficas.

Mediante la transformación martensítica inducida por tensión también se pueden obtener la martensita α'_1 (**6R**) con estructura monoclinica.

Esquemas de las diferentes estructuras y apilamientos de las martensitas procedentes de la fase austenita pueden encontrarse en [Ots 93, Rec 97b]. La martensita β_1' (**18R**) es la más termoelástica de forma que presenta una histéresis térmica más pequeña, por esta razón es la más atractiva desde un punto de vista tecnológico.

II.2.5. Transformación Martensítica en Cu-Al

Las temperaturas de transformación dependen fuertemente de la concentración de la aleación como se puede observar en el diagrama de fases de la *figura II.5* donde la línea discontinua indica la temperatura M_s para las distintas concentraciones de Al.

Las temperaturas de transformación son demasiado altas para la región hipoeutectoide y para la composición eutectoide (M_s entorno a los 400°C) ya que para estas temperaturas de transformación se produce la precipitación de las fases estables las cuales degradan la transformación martensítica. Para concentraciones altas de aluminio, donde las temperaturas de transformación son inferiores, es complicado evitar la precipitación de la fase γ_1 en la fase austenita β que entorpece la transformación martensítica [Miy 89]. El sistema binario Cu-Al necesita por lo tanto un tercer elemento que reduzca las temperaturas de transformación y/o que obstaculice los procesos de difusión del Cu y el Al para minimizar la precipitación de las fases estables.

II.3. Aleaciones con Memoria de Forma de Cu-Al-Ni

II.3.1. Introducción

En la actualidad se está investigando con particular interés las aleaciones con memoria de forma (SMAs) para ser empleadas en aplicaciones tecnológicas a altas temperaturas, en el rango de 100-200°C o superiores, donde las SMAs comercialmente empleadas de la familia de Ti-Ni, Ti-Ni-Cu y Ti-Ni-Fe no son adecuadas [Fir 04, Ma 10]. Entre las diferentes familias de aleaciones con memoria de forma susceptibles de ser empleadas en ese rango de temperatura, las SMAs de Cu-Al-Ni se presentan como una de las principales candidatas, debido a que presentan unas interesantes propiedades termomecánicas, particularmente en estado monocristalino.

Las aleaciones Cu-Al-Ni se basan en el sistema Cu-Al donde se introduce una cantidad de Ni entre 3%-6% (% en peso). La adición del Ni al sistema binario trae

consigo una reducción de las temperaturas de transformación de $\sim 20^{\circ}\text{C}$ por cada 1% de Ni en peso [Rec 99, Rec 02]. Otra consecuencia importante de la adición del Ni al sistema binario es la reducción de la difusión del Cu y el Al, lo que hace que la fase β sea más estable en el Cu-Al-Ni que en el Cu-Al, de manera que la frontera entre la fase β y γ y la fase (β y γ_1) se desplaza hacia concentraciones mayores de Al [Mwa 85]. También se desplaza la concentración eutécticoide C_E hacia concentraciones más altas de Al, la variación de la concentración eutécticoide C_E por la influencia del Ni viene descrita en la siguiente relación empírica [Muk 88]:

$$C_E (\%Al) = 11.65 + 0.39 \%Ni (\%Peso) \quad (10)$$

II.3.2. Diagrama de fases

Las aleaciones de Cu-Al-Ni presentan la transformación martensítica termoelástica en el rango de concentraciones en el cual la fase β se puede congelar mediante un templeado evitando la precipitación de fases estables. Este rango de concentraciones se da para concentraciones ricas en Cu, con concentraciones de Al y Ni entorno a:

13-15 % Al (% en Peso)

3-6 % Ni (% en Peso)

En los compuestos ternarios los diagramas de fases tienen cuatro dimensiones (sin tener en cuenta la presión): la temperatura y las concentraciones de los tres elementos que constituyen el compuesto ternario. Con el fin de conseguir una descripción útil de estos sistemas se emplean cortes isotermos para diferentes temperaturas.

En la *figura II.9* [Pez 91] se muestran tres cortes isotermos de la aleación Cu-Al-Ni a 900°C , 700°C y 600°C ; donde se puede observar como a 700°C y 600°C aparece la fase Ni-Al. Por otro lado se puede ver que el rango de estabilidad de la fase austenita se hace más pequeño a medida que se reduce la temperatura.

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre las aleaciones ternarias de una manera más efectiva son útiles los cortes a los diagramas que mantienen fija la concentración de uno de los elementos. De este modo se obtiene un diagrama de fases pseudo-binario; en la *figura II.10* [Sun 90] se presenta uno de estos diagramas pseudo-binario para la aleación Cu-Al-Ni para un 3% de Ni en peso fijo, donde se observa la forma de V de la fase austenita y las fases estables contiguas a ella.

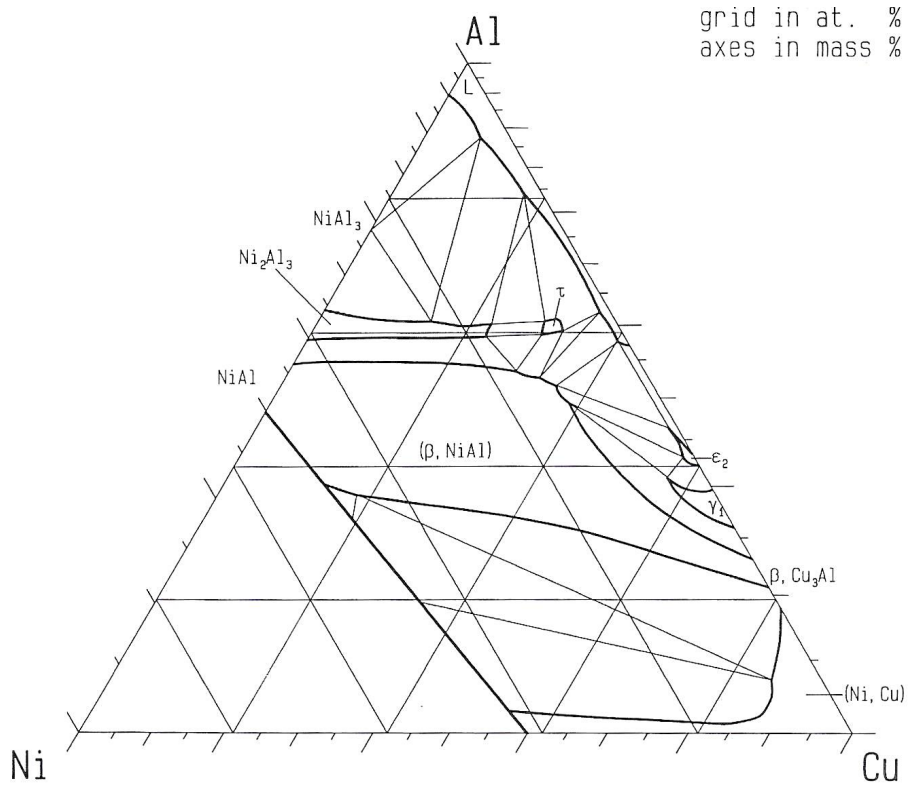
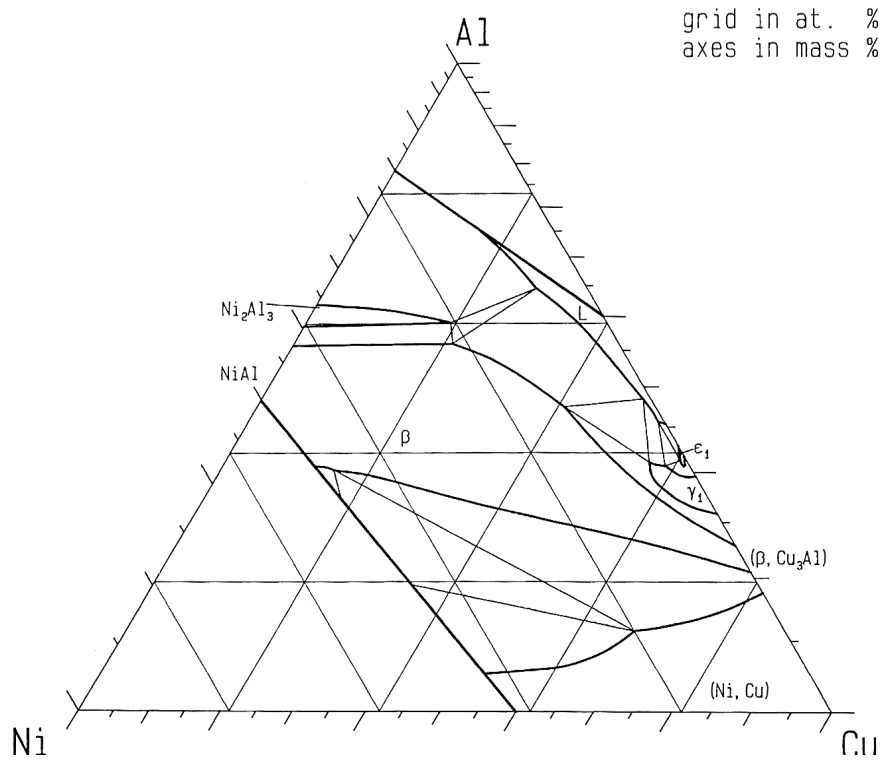


Figura II.9. Cortes isotermos de la aleación Cu-Al-Ni a 900 ° C y a 700 ° C [Pez 91]. Los ejes marcan los porcentajes en peso mientras el enrejado marca los porcentajes en atómico. Se puede observar que a esta temperatura la fase austenita β es estable en un amplio rango de concentraciones.

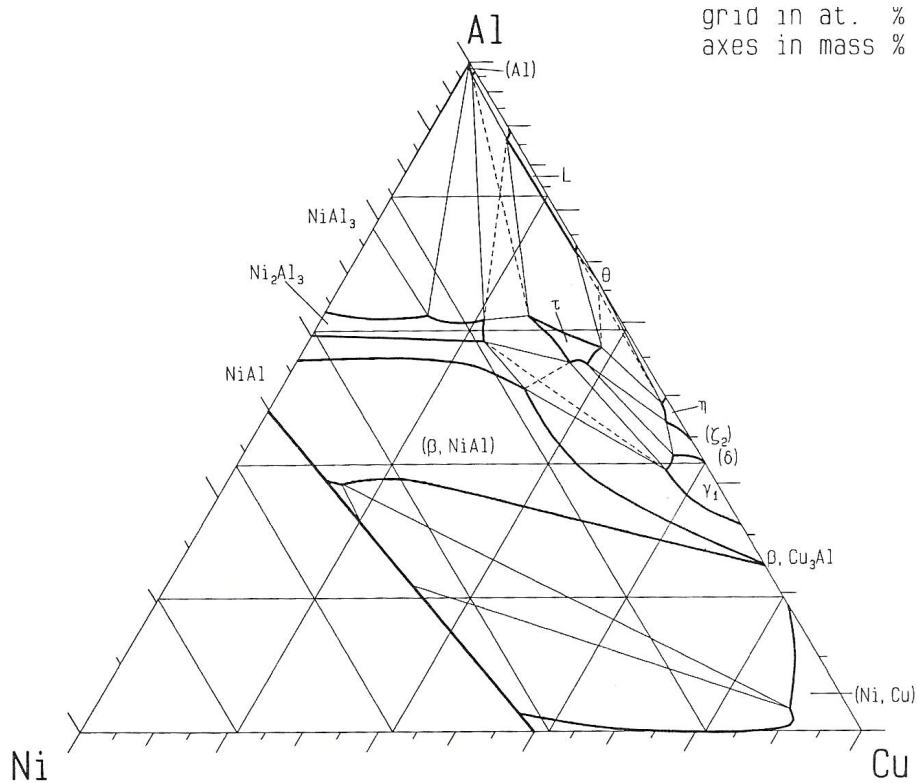


Figura II.9. Continuación. Corte isoterma de la aleación Cu-Al-Ni a 600°C [Pez 91]. Los ejes marcan los porcentajes en peso mientras el enrejado marca los porcentajes en atómico.

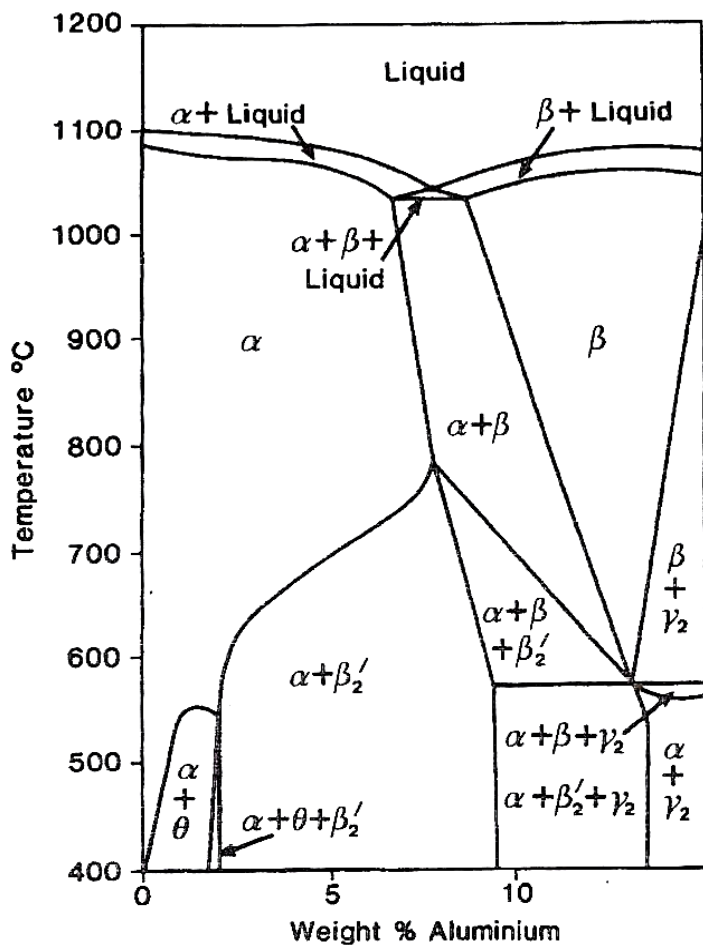


Figura II.10. Diagrama de fases de la aleación Cu-Al-Ni para un 3% de Ni en peso fijo [Sun 90].

II.3.3. Fases Estables

A lo largo de esta sección se presentan las fases estables que aparecen entorno al rango de concentraciones donde tiene lugar la transformación martensítica termoelástica de las aleaciones de Cu-Al-Ni.

FASE β

La fase austenita β , es estable a altas temperaturas donde presenta una estructura cúbica centrada desordenada A2 con un parámetro de red $a=2.91\text{\AA}$ [Rod 89] y un grupo espacial Im-3m. Para obtener la fase austenita metaestable capaz de inducir la transformación martensítica termoelástica, el tratamiento típico es un tratamiento de solución sólida a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y posterior templado desde $900\text{ }^\circ\text{C}$ en agua a 0°C . De este modo se evita la precipitación de las fases estables α y γ_1 , figura II.8.

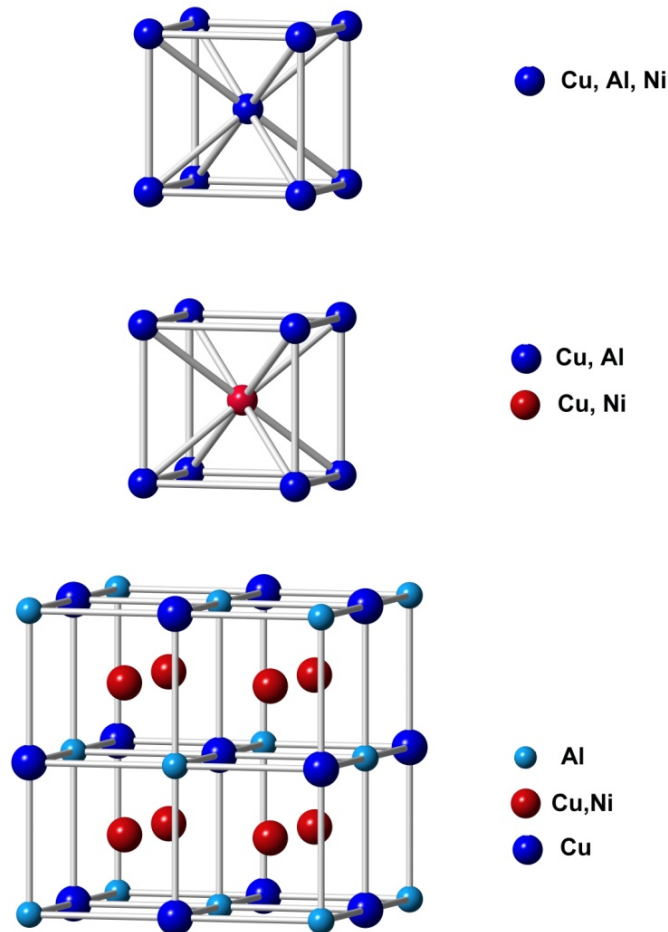


Figura II.11. Ilustración de las distintas estructuras de la fase austenita. La estructura A2 desordenada, β , con grupo espacial Im-3m y parámetro de red $a=2.91\text{\AA}$ [Rod 89] se ilustra en la parte superior de la figura. En la parte central se representa la fase β_2 con estructura B2 ordenada a primeros vecinos con grupo espacial Pm-3m que mantiene el parámetro de red. Finalmente, en la parte inferior se muestra la austenita β_3 ordenada a segundos vecinos con estructura L21, grupo espacial Fm-3m donde se duplica el parámetro de red $a=5.8216\text{\AA}$ [Per 02].

En el proceso de templado se dan dos procesos de ordenamiento a diferencia del sistema binario Cu-Al donde sólo se da uno $A2 \Rightarrow DO_3$. El primer ordenamiento es un ordenamiento a primeros vecinos donde se obtiene una estructura B2 (Pm-3m) que se denomina β_2 . El segundo proceso de ordenamiento es un ordenamiento a segundos vecinos donde se duplica el parámetro de red $a=5.8216 \text{ \AA}$ [Per 02] y donde se genera una estructura $L2_1$ (Fm-3m) que se denomina β_3 . Las medidas de estas temperaturas de ordenamiento se puede encontrar en [Rec 97]. En la *figura II.11* se ilustran las distintas estructuras.

FASE γ_1

La fase γ_1 es una fase intermetálica cúbica compleja, la cual para el sistema binario Cu-Al presenta una estequiometría Cu_9Al_4 . El parámetro de red es de 8.7350 \AA [Per 03] que es prácticamente 3 veces el parámetro de red de la fase austenita β desordenada y su grupo espacial es P-43m. Los precipitados γ_1 son coherentes con la fase β en todas las direcciones [Gol 79]. Dentro del rango de concentraciones de interés la fase γ_1 aparece para concentraciones ricas en Al y es una fase frágil y dura.

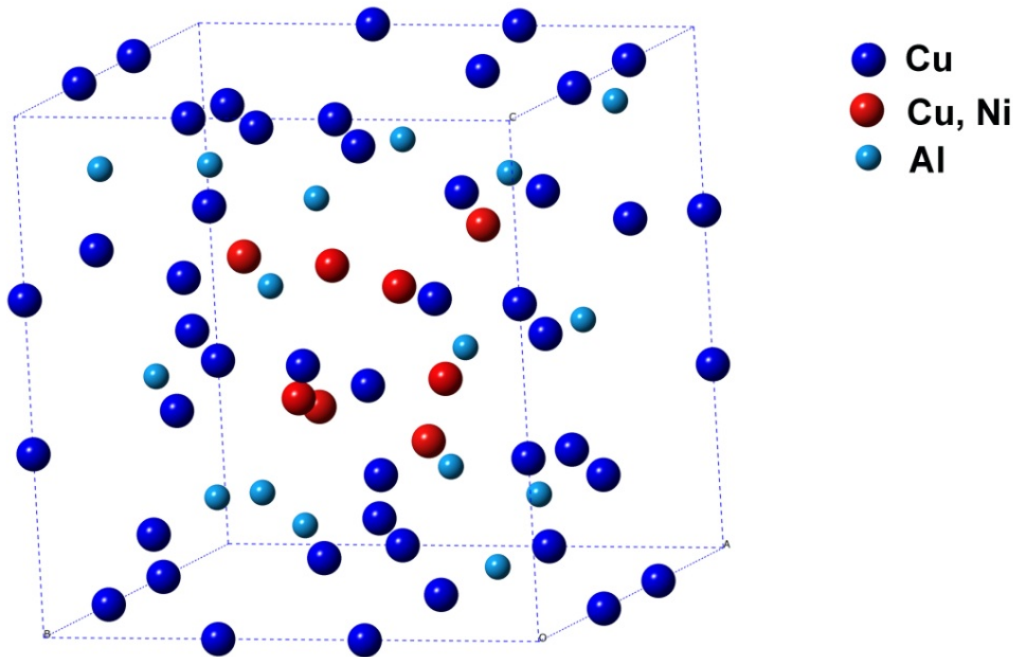


Figura II.12. Estructura cúbica de la fase γ_1 , con un parámetro de red $a=8.7350 \text{ \AA}$ [Per 03] y un grupo espacial P-43m.

FASE α

La fase α es la fase del Cu, cúbica centrada en las caras (fcc), donde entra el Al y el Ni en solución sólida sustituyendo los átomos de Cu. El parámetro de red es $a=3.608 \text{ \AA}$ [Sun 90] y el grupo espacial Fm-3m.

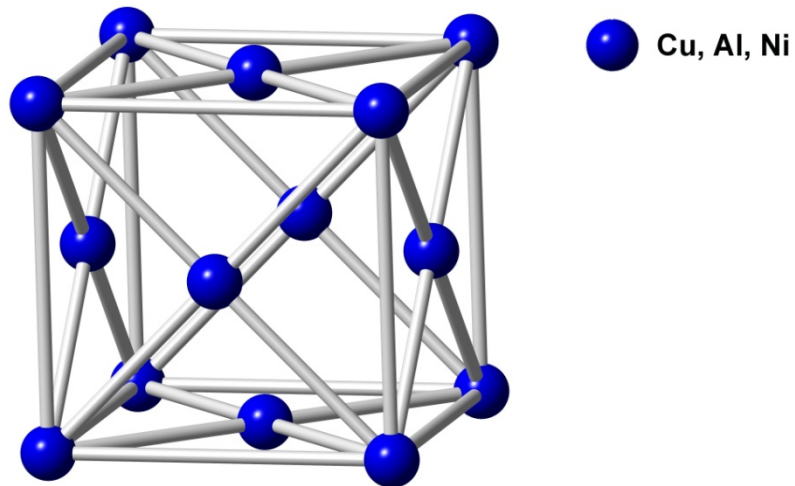


Figura II.13. Ilustración de la fase α que es una estructura cúbica centrada en las caras con un parámetro de red $a=3.608 \text{ \AA}$ [Sun 90] y el grupo espacial Fm-3m.

FASE Ni-Al

La fase Ni-Al, también conocida como β'_2 , es una fase intermetálica cúbica con un parámetro de red $a=2.89 \text{ \AA}$ [Sun 90] y un grupo espacial Pm-3m, donde cierta cantidad de Cu substituye al Ni. Existe una gran afinidad entre el Ni y el Al por lo que tienden a formar la fase Ni-Al dentro del diagrama ternario y también ordenarse a primeros vecinos en la fase β ordenada. Cabe destacar que es complicado diferenciar los precipitados Ni-Al y los precipitados γ_1 mediante microscopía óptica [Bre 82].

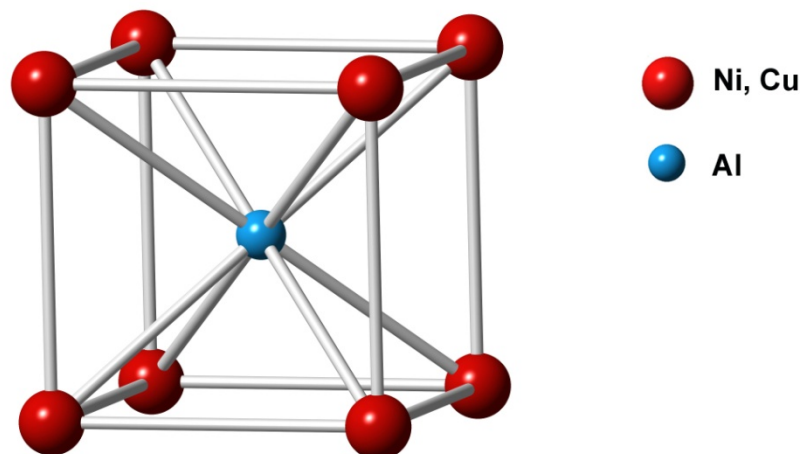


Figura II.14. Ilustración de la fase intermetálica Ni-Al que es una estructura cúbica centrada con un parámetro de red $a=2.89 \text{ \AA}$ [Sun 90] y un grupo espacial Pm-3m.

II.3.4. Fases Martensíticas

Como bien se apuntó anteriormente existen tres tipos diferentes de martensitas según la secuencia de apilamientos de los planos $\{110\}$ de la fase β resultantes de los cizallamientos: α' , β' y γ' . Para el caso de las aleaciones ternarias Cu-Al-Ni, donde la aleación se ordena en una estructura $L2_1$ durante el proceso de temple, se utiliza el subíndice 3.

MARTENSITA β'_3 (18 R)

La martensita β'_3 tiene una estructura monoclinica con los siguientes parámetros cristalinicos [Iba 06]:

Grupo espacial $C2/m$

$$a=13.8017 \text{ \AA}, b=5.2856 \text{ \AA}, c=4.3987 \text{ \AA}$$

$$\beta=113.6^\circ$$

La martensita β'_3 es la que presenta la transformación más termoelástica y por lo tanto una histéresis más pequeña entorno 10-20°C.

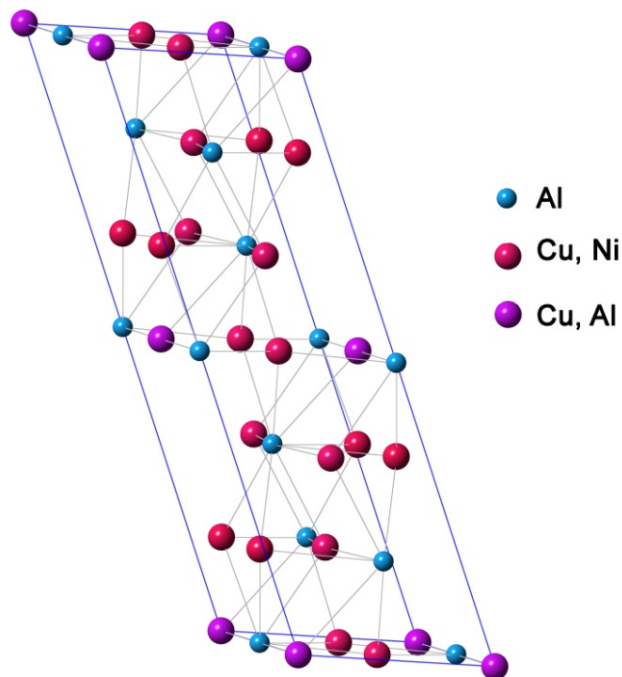


Figura II.15. Ilustración de la martensita β'_3 (18 R).

MARTENSITA γ'_3 (2 H)

La martensita γ'_3 tiene una estructura ortorrómbica con los siguientes parámetros cristalinicos los cuales se han obtenido del trabajo de Ye et al. [Ye 90]:

Grupo espacial Pnmm

$a=4.3896 \text{ \AA}$, $b=5.3424 \text{ \AA}$, $c=4.2244 \text{ \AA}$

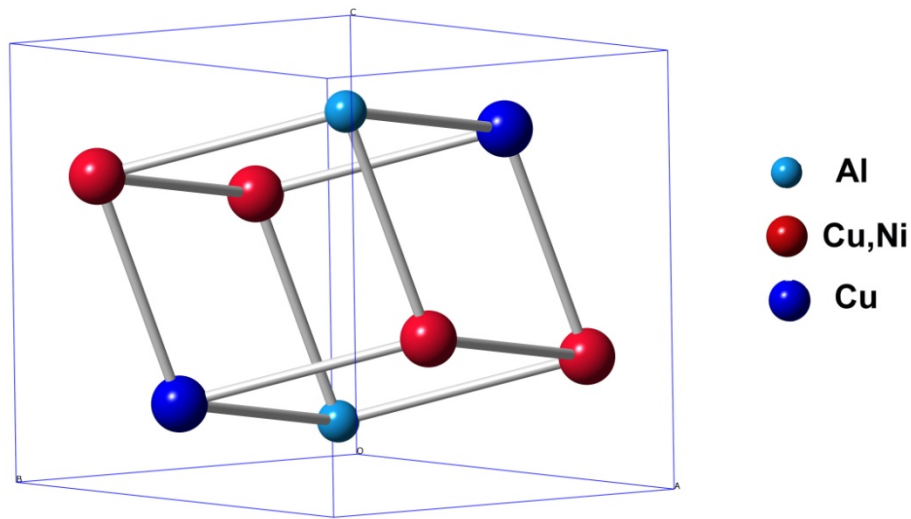


Figura II.16. Ilustración de la martensita γ'_3 (2H).

MARTENSITA α'_3 (6R)

Para el caso de la transformación inducida por tensión y para tensiones elevadas, se puede obtener la martensita α'_3 (6R) tal como se observa en la *figura II.14*. La martensita α'_3 (6R) tiene una estructura monoclinica [Ots 93]:

Grupo espacial I2/m

$a=4.503 \text{ \AA}$, $b=5.239 \text{ \AA}$, $c=4.500 \text{ \AA}$

$\beta=108.8^\circ$

Existen varios parámetros que influyen en la existencia de un tipo determinado de martensita u otro: *la composición de la aleación, el grado de orden y la tensión aplicada*.

II.3.5. Transformación Martensítica en Cu-Al-Ni

Para inducir la transformación martensítica termoelástica de estas aleaciones es necesario obtener la fase austenita metaestable β_3 . El tratamiento típico para obtener esta fase austenita metaestable β_3 es un tratamiento de solución sólida a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos y un posterior templeado desde $900 \text{ }^\circ\text{C}$ en agua a 0°C . De este modo se obtiene la fase austenita metaestable β_3 evitando la precipitación de las fases estables α y γ_1 , *figura II.6*.

En el proceso de templeado se dan dos procesos de ordenamiento. El primer ordenamiento es un ordenamiento a primeros vecinos donde se obtiene una estructura B2 (Pm-3m) que se denomina β_2 . El segundo proceso de ordenamiento es un

ordenamiento a segundos vecinos donde se duplica el parámetro de red y donde se genera una estructura $L2_1$ (Fm-3m) que se denomina β_3 . Debido a que el proceso de templado es un proceso muy rápido, los procesos de ordenamiento no siempre tienen tiempo de completarse y resulta conveniente realizar un tratamiento de envejecimiento en fase austenita β a bajas temperaturas para fomentar el orden $L2_1$. Mediante este envejecimiento se favorece la reproducibilidad de la transformación martensítica ya que se evita que la evolución del orden afecte a la transformación durante las diferentes medidas. Mediante el envejecimiento también se consigue reducir la sobresaturación de vacantes provenientes del templado. La duración y la temperatura de envejecimiento dependerá de la concentración de la aleación ya que en función de la composición las aleaciones tenderán más fácilmente o menos a producir las fases estables que degradan la transformación y que conviene evitar.

Una vez presentado el tratamiento térmico de templado necesario para obtener la fase austenita β_3 capaz de inducir la transformación se va a proceder a presentar los diferentes parámetros que controlan la transformación. La transformación martensítica de las aleaciones Cu-Al-Ni, y en general de las aleaciones de base Cu, depende fuertemente de varios factores: la composición de la aleación, el grado de orden de la fase austenita (y por consiguiente de las fases martensíticas), la tensión aplicada y, en el caso de las aleaciones policristalinas, del tamaño de grano.

Influencia de la composición en las temperaturas de transformación

La composición de la aleación es el factor que más influencia tiene en las temperaturas de transformación ya que éstas son muy sensibles a pequeñas variaciones de concentración de los elementos aleantes. Esta dependencia de las temperaturas de transformación con la concentración está relacionada con la dependencia de las energías libres de Gibbs de la fase austenita y la martensita con la concentración de la aleación.

Desde un punto de vista tecnológico es muy interesante el conocer la relación entre las temperaturas de transformación y la concentración, es por ello que varios han sido los autores que han estudiado dicha dependencia. *V. Recarte et al.* [Rec 97b, Rec 99, Rec 02] hicieron una revisión de estos estudios donde se ha observado que al aumentar la concentración de Al se produce una fuerte disminución de las temperaturas de transformación. Respecto al Ni, también reduce las temperaturas de transformación al aumentar su concentración aunque el efecto no es tan fuerte como con el aluminio.

Debido a que hay más factores a parte de la composición que influyen en las temperaturas de transformación, es complicado determinar una relación empírica universal entre la composición y la temperatura M_s . *V. Recarte et al.* [Rec 97b, Rec 02] realizaron un estudio de las temperaturas para monocristales templados en agua a 0 °C tras un tratamiento de solución sólida a 900 °C durante 30 minutos que se presenta en la *figura II.17* [Rec 02]. A raíz de este trabajo se obtuvo la relación (11) donde las M_s fueron determinadas mediante calorimetría al 2% de la transformación.

$$M_s(^{\circ}\text{C})=2433-169.6 \text{ Al \%}-19.1 \text{ Ni } (\% \text{ en peso}) \quad (11)$$

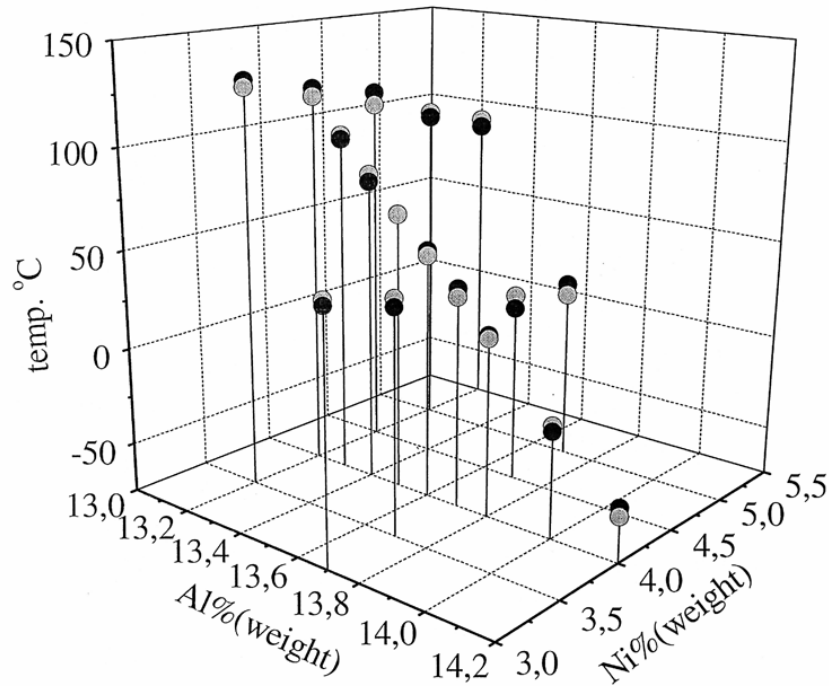


Figura II.17. Temperaturas M_s experimentales en función de la concentración (puntos negros) a raíz de los cuales se ha obtenido la relación (11). Las temperaturas M_s obtenidas mediante la relación (11) se muestran en la figura mediante puntos grises [Rec 02].

En esta ecuación (11) se puede apreciar **la fuerte dependencia de las temperaturas de transformación con la concentración de Al** ya que **un 0.1% (en peso) varía la temperatura M_s prácticamente 17 °C**. Esta característica complica considerablemente la elaboración de estas aleaciones de cara a su comercialización. En primer lugar, el proceso de elaboración ha de ser reproducible, de manera que garantice obtener aleaciones con una precisa composición, determinada de antemano. En segundo lugar, la homogeneidad en concentración de las aleaciones ha de ser muy buena para obtener las propiedades termomecánicas deseadas en todo el material.

Por otro lado, esta fuerte dependencia con el Al tiene como aspecto positivo que se pueden fabricar aleaciones que transforman en un amplio rango de temperaturas variando ligeramente la concentración de Al.

Influencia de la composición en el tipo de martensita inducida

La composición de la aleación aparte de influir en las temperaturas de transformación también tiene influencia en el tipo de martensita que se induce. Así, a medida que aumenta la concentración de Al, la martensita γ_3' se estabiliza frente a la martensita β_3' [Fri 89, Fri 90, Rec 97b, Rec 99, Rec 02]. Existiendo una región de concentraciones de coexistencia donde aparecen ambas martensitas como se puede observar en el mapa de *V. Recarte et al.* donde se muestra el tipo de martensita en función de la concentración, *figura II.18* [Rec 97, Rec 99, Rec 02].

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la elaboración de aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni que transformen a altas temperaturas en el rango de 100-200°C. De acuerdo con la relación (11) las temperaturas más altas de transformación se obtienen para concentraciones pobres en Al y Ni. Estas concentraciones coinciden con la región de concentración para la cual se induce la martensita β'_3 tal y como se observa en la *figura II.18*.

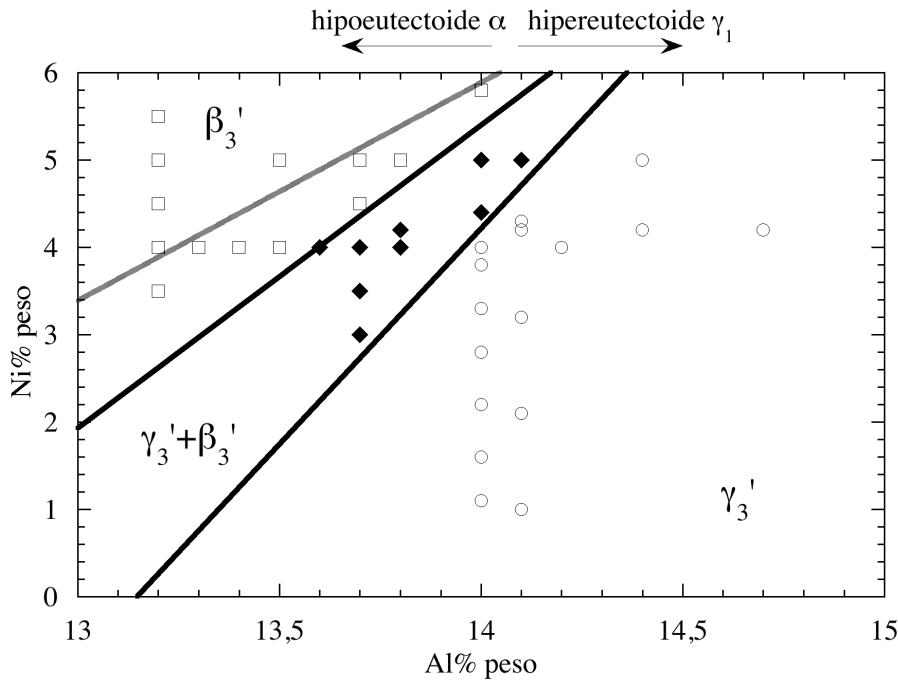


Figura II.18. Mapa de fases martensíticas en función de la concentración [Rec 97b, Rec 02].

Las líneas negras indican las fronteras entre las diferentes regiones de existencia de las martensitas mientras la línea gris hace referencia a la concentración eutectoide según [Muk 88].

Influencia del grado de orden en las temperaturas de transformación y en el tipo de martensita inducida

Debido a que durante la transformación martensítica no hay difusión, la martensita hereda el orden de la fase austenita. Dicho orden afecta a las energías libres de Gibbs de la austenita y la martensita y por lo tanto a las temperaturas de transformación. Se ha observado que el incremento de orden B2 disminuye las temperaturas de transformación en las aleaciones Cu-Al-Ni mientras que el aumento del orden L2₁ produce el efecto contrario [Hum 89, Rec 97b]. La evolución del grado de orden con tratamientos de envejecimiento a temperaturas moderadas y su influencia en la transformación fue estudiado en [Rec 99b, Rec 99c].

Por otro lado el grado de orden también influye en el tipo de martensita inducida, de manera que el ordenamiento L2₁ de la fase β_3 favorece la transformación $\beta_3 \Leftrightarrow \gamma'_3$ en pos de la martensita $\beta_3 \Leftrightarrow \beta'_3$ [Hum 87, Rec 95, Sak 89].

En la *figura II.20* se muestran dos cortes isotermos de la aleación Cu-Al-Be a 800 °C y 500 °C [Per 03]; donde se puede observar como el rango de estabilidad de la fase austenita y como éste se reduce a medida que desciende la temperatura; al igual que ocurre para las aleaciones Cu-Al y Cu-Al-Ni.

La cantidad del Be que se añade a estas aleaciones no es muy grande es por ello que el diagrama de fase del sistema binario Cu-Al puede resultar útil para ilustrar las fases de la aleación ternaria Cu-Al-Be. Además, la adición de Be al sistema binario Cu-Al no varía la concentración del punto eutectoide sin embargo la temperatura eutectoide se ve reducida. Estas conclusiones fueron obtenidas de los estudios realizados por Belkahla y Guenin [Bel 90, Bel 91, Bel 93] y se ven reflejados en el sistema pseudo-binario de la *figura II.21*.

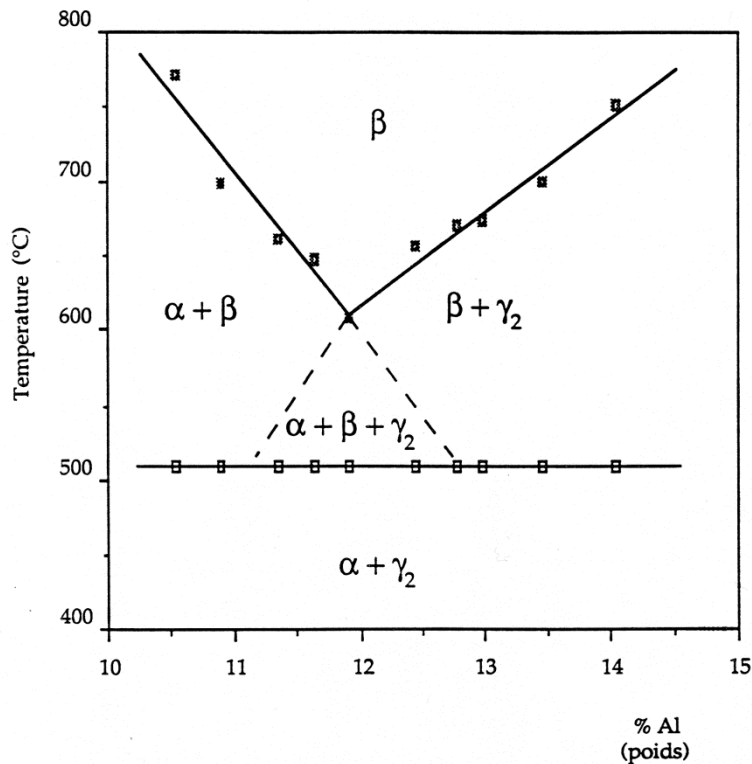


Figura II.21. Diagrama de fases pseudo-binario del sistema Cu-Al-Be para una concentración de Be de 0.47% en peso [Bel 90, Bel 91, Bel 93]. La fase γ_2 que aparece en el diagrama nosotros la denominamos γ_1 .

En la *figura II.21* se muestra el diagrama de fases pseudo-binario para una concentración de 0.47% Be fija y que fue determinado mediante DSC, dilatometría, difracción de rayos X y microscopía óptica. Al comparar este diagrama de fases con el diagrama binario *figura II.4*, se puede observar como la adición del Be trae consigo un descenso de unos 50°C de la temperatura eutectoide mientras la concentración eutectoide apenas sufre variación. Por otro lado, la aleación ternaria presenta una nueva

región ($\alpha+\beta+\gamma_1$) entre la temperatura eutéctode y la temperatura mínima a la cual la fase β es estable.

II.4.3. Fases estables

FASE β

A altas temperaturas la austenita es desordenada y presenta una estructura cúbica centrada tipo A2 con un grupo puntual Im-3m.

Durante el templado, de acuerdo con [Bel 91, Jur 95, Jur 97] la fase β sufre una sola transición desorden-orden pasando de una fase desordenada A2 a una fase con orden a segundos vecinos DO_3 , de modo que se duplica el parámetro de red. Aunque existe controversia ya que el orden $L2_1$ también ha sido propuesto como orden a segundos vecinos [Her 06, Tid 06]. En la *figura III.22* se presenta un diagrama de fases que indica el orden de la austenita según la concentración de Be y la temperatura:

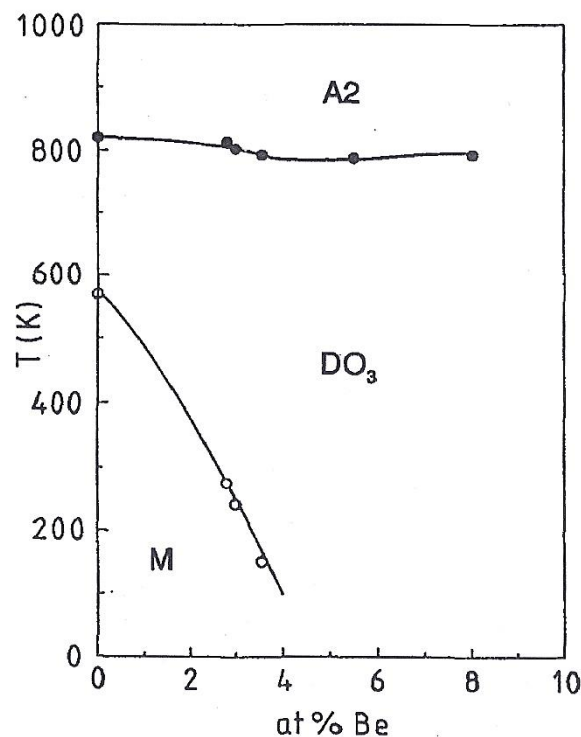


Figura II.22. Diagrama de fases donde se indica el orden de la fase austenita en función de la temperatura y la concentración de Be. Los puntos rellenos indican las temperaturas de la transición desorden-orden y los puntos (o) indican las temperaturas Ms [Jur 95].

La fase **austenita β** desordenada presenta por lo tanto una estructura cúbica A2 con los siguientes parámetros cristalográficos:

Grupo espacial Im-3m

$$a=2.912 \text{ \AA}$$

La fase **austenita β_1** ordenada a segundos vecinos presenta una estructura cúbica DO_3 con los siguientes parámetros cristalográficos [Mor 98]:

Grupo espacial Fm-3m

$$a=5.825 \text{ \AA}$$

Las fases estables, α y γ_1 , apenas muestran diferencia con las fases del sistema binario Cu-Al.

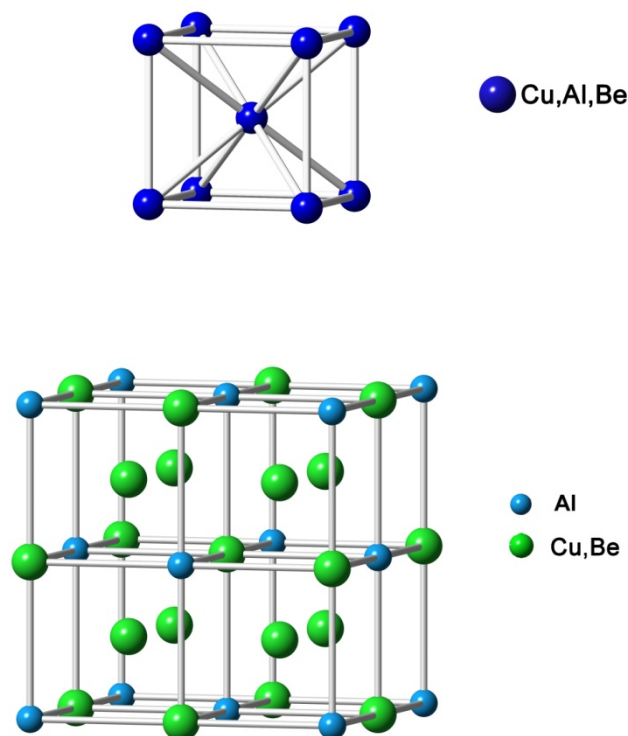


Figura II.23. En la parte superior se presenta la estructura cúbica desordenada A2 (Im-3m), mientras en la parte inferior se observa la fase cúbica ordenada $D0_3$ (Fm-3m) donde se duplica el parámetro de red.

II.4.4. Fases martensíticas

Para el caso de las aleaciones ternarias Cu-Al-Be, donde la aleación se ordena en una estructura DO_3 durante el proceso de temple, se utiliza el subíndice 1. De entre las diferentes martensitas α_1' , β_1' y γ_1' . La β_1' se induce en un amplio rango de temperaturas y es prácticamente la única que se induce térmicamente. Debido a esta razón se tiene muy poca información sobre la martensita γ_1' y α_1' .

MARTENSITA β_1' (18 R)

La martensita β_1' (18 R) presenta una estructura monoclinica con los siguientes parámetros cristalográficos según [Mor 98]:

$$a=4.46 \text{ \AA}, b=12.75 \text{ \AA}, c=5.22 \text{ \AA}$$

$$\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=83.6^\circ$$

Partiendo de las posiciones atómicas determinadas por Moreau [Mor 98] y empleando el programa Structure Data Converter & Editor del Bilbao Crystallographic Server [BCS] se ha determinado el grupo espacial para una estructura equivalente y compatible con las tablas cristalográficas, que se muestra en *figura II.24*. Esta estructura presenta un diagrama de difracción de rayos x idéntico al presentado por Moreau [Mor 98] y al igual que ocurría con la martensita β_3' de la aleación Cu-Al-Ni se representa mediante una estructura monoclinica con una celda unidad compuesta por 6 planos compactos (6R) como se observa en la *figura II.24*. A continuación se presentan sus parámetros cristalográficos:

Grupo espacial Pm

$$a=4.46 \text{ \AA}, b=5.22 \text{ \AA}, c=12.75 \text{ \AA}$$

$$\alpha=90^\circ, \beta=96.4^\circ, \gamma=90^\circ$$

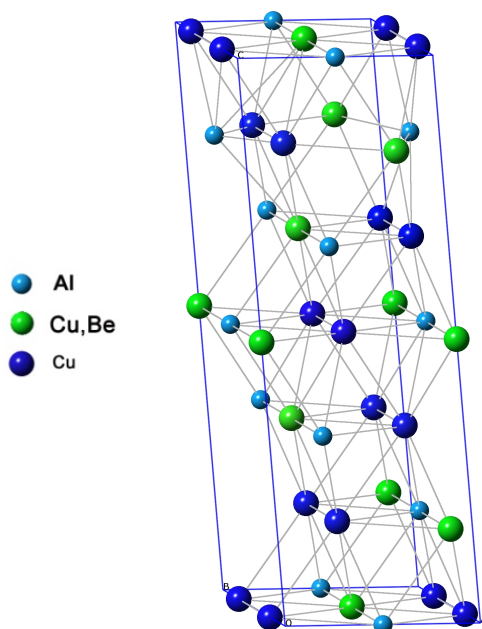


Figura II.24. Ilustración de la martensita β_3' (18 R).

MARTENSITA α_1' (6R)

La martensita α_1' (6R) presenta una estructura monoclinica con los siguientes parámetros cristalográficos según [Mor 98]:

$$a=4.46 \text{ \AA}, b=4.475 \text{ \AA}, c=5.22 \text{ \AA}$$

$$\alpha=90^\circ, \beta=90^\circ, \gamma=70.5^\circ$$

II.4.5. Transformación Martensítica en Cu-Al-Be

Al igual que en las aleaciones ternarias de Cu-Al-Ni las temperaturas de transformación para la aleación Cu-Al-Be, y en general de las aleaciones de base Cu, depende de varios factores: la composición de la aleación, el grado de orden de la fase austenita (y por consiguiente de las fases martensíticas), la tensión aplicada y el tamaño de grano. En este caso, no existe en la literatura una relación evidente entre el aumento del grado de orden y las temperaturas de transformación sin embargo hay un nuevo factor que puede influir en las temperaturas de transformación: la estabilización de la martensita.

Influencia de la composición

La concentración de la aleación es el parámetro que determina principalmente la temperatura M_s ; por lo que es importante conocer la relación entre la M_s y las concentraciones. El trabajo más significativo en este aspecto fue realizado por Belkahl y Guenin [Bel 90, Bel 91, Bel 93] que determinaron las temperaturas M_s en función de la concentración de Al manteniendo la concentración de Be constante y viceversa; para posteriormente, obtener la relación entre M_s y las concentraciones de Al y Be, *figura II.25*.

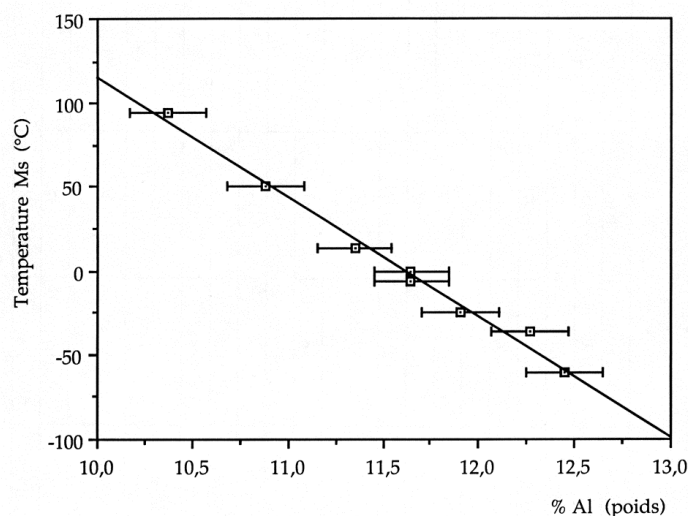


Figura II.25.a. Representación de las temperaturas M_s en función de la concentración (% en peso) de Al para un concentración de Be de 0.47% en peso [Bel 90, Bel 91, Bel 93].

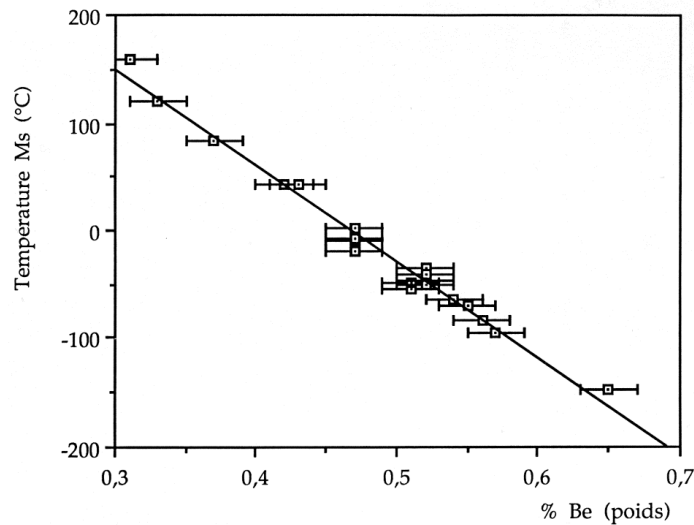


Figura II.25.b. Representación de las temperaturas M_s en función de la concentración de Be (% en peso) para un concentración de Al de 11.7% en peso [Bel 90, Bel 91, Bel 93]

En este caso la temperatura M_s fue calculada al 10% de la transformación mediante calorimetría, las concentraciones fueron analizadas mediante espectroscopía de emisión por plasma (ICP). Las muestras empleadas fueron policristalinas y fueron tratadas a 850°C durante 5 horas y templadas en agua a temperatura ambiente.

Partiendo de estos datos se obtuvo la siguiente relación para la M_s en función de la concentración [Bel 90, Bel 91, Bel 93]

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

De ésta relación se puede observar que **las temperaturas de transformación dependen muy fuertemente de la concentración, especialmente de la concentración de Be**. Es importante destacar que la variación de un 0.1 % de Be en peso trae consigo una variación de casi 90°C en la temperatura M_s . Debido a esta fuerte dependencia de las temperaturas de transformación con la concentración de Be el control de las concentraciones para estas aleaciones durante la elaboración se hace todavía más crítico que en el resto de SMAs.

Sin embargo, se puede observar en la *figura II.25* que variando ligeramente la concentración de Be se puede variar las temperaturas de la transformación martensítica en un amplio rango, desde -150°C hasta 150°C. Además este amplio rango de temperaturas se consigue para la martensita β_1' y para concentraciones cercanas a la concentración eutectoide donde la aleación es más estable.

Estabilización de la martensita

Uno de los mayores problemas que presentan las SMAs de Cu-Al-Be es su fuerte predisposición a la estabilización en la fase martensita. Esta estabilización tiene asociada un incremento en las temperaturas de la transformación inversa lo que perjudica la reversibilidad de la transformación martensítica y por lo tanto a las

propiedades específicas de las SMAs. Aunque las aleaciones Cu-Al-Ni son menos sensibles a este fenómeno, esta estabilización es un problema común en las SMA de base Cu y ha sido objeto de numerosos estudios especialmente en las aleaciones Cu-Zn-Al [Kus 04, Kus 04b]. En cuanto a las aleaciones Cu-Al-Be este fenómeno de estabilización ha sido observado [Gon 03, Sap 03], estudiado en monocristales y policristales [Dun 04] y bajo diferentes condiciones como estabilización a térmica [Kus 04c], hiperestabilización [Kus 02, Kus 04d] y estabilización instantánea [Kus 04e].

La estabilización de la martensita se puede producir básicamente por dos factores:

-La reducción de las energías libres de la fase martensita y de la fase austenita debido a cambios en el grado de orden.

-El bloqueo de las interfases de martensitas mediante los defectos congelados durante el temple necesario para la obtención de la fase austenita metaestable. El hecho de que estos defectos, vacantes principalmente, fijen las interfases trae consigo dos efectos que ayudan a la estabilización de la martensita [Kus 02]. El primero es que la energía libre total del cristal se ve reducida por que los defectos congelados se encuentran en las interfases ocupando posiciones energéticamente más favorables. El segundo efecto y más relevante es que estos defectos reducen considerablemente la movilidad de las interfases, de manera que se pierde parte del carácter termoelástico siendo necesaria una mayor fuerza motriz para desbloquear las interfases e inducir la transformación inversa.

El mecanismo predominante en la estabilización de la martensita en aleaciones de base Cu, es considerado según varios autores [Man 87, Gue 87] el bloqueo de las interfases debido a defectos. Este mecanismo se considera especialmente efectivo cuando existe una alta concentración de vacantes en sobresaturación provenientes del temple desde altas temperaturas. La estabilización de la martensita trae consigo un aumento de las temperaturas de la transformación inversa y puede incluso inhibir parcialmente la transformación, este fenómeno se denomina hiperestabilización de la martensita [Kus 02]. En este caso la transformación inversa se produce en dos estadios, en el primero transforma la martensita sin hiperestabilizar y posteriormente transforma a temperaturas elevadas la martensita hiperestabilizada. Esta transformación se da, según la interpretación de [Kus 02], por renucleación de la fase austenita dentro de la martensita y no por el movimiento de la interfase austenita/martensita, siendo esta una característica propia de la transformación martensítica no termoelástica. La estabilización de la martensita es por lo tanto un problema importante que puede producir desde un incremento en las temperaturas de la transformación inversa hasta una pérdida del carácter termoelástico de la transformación.

IV. Técnicas de Caracterización

IV. Técnicas de Caracterización

En este capítulo se presentan las técnicas de caracterización empleadas para estudiar las aleaciones con memoria de forma monocristalinas de base Cu. Estas técnicas se han dividido en dos grupos, por un lado las técnicas de caracterización microestructural y por otro lado las de caracterización de las propiedades físicas.

IV.1. Técnicas de Caracterización Microestructural

Las técnicas de caracterización microestructural nos permiten estudiar y determinar la microestructura de las aleaciones con memoria de forma con el fin de optimizar las propiedades termomecánicas de estas aleaciones. Para estudiar la microestructura se han empleado la microscopía óptica y la microscopía electrónica de barrido, ambas técnicas comparten gran parte del método de preparación de muestras que se describe a continuación.

IV1.1. Preparación de Muestras para Caracterización Microestructural

Tanto la microscopía óptica como la electrónica de barrido requieren de una muestra plana libre de rugosidades y lo menos deformada posible, esto se consigue mediante un lijado, un pulido mecánico y, según las necesidades, un pulido electrolítico.

El primer paso es cortar la muestra mediante una cortadora Buehler Isomet de bajas revoluciones y disco de diamante que minimiza el daño en la microestructura. Si la muestra es pequeña o se quiere pulir en una determinada posición la muestra es embebida en una resina que funciona como soporte, en estos casos es necesario realizar un contacto eléctrico si se quiere realizar microscopía electrónica y/o pulido electrolítico.

Lijado y Pulido Mecánico

Mediante una pulidora Struers Abramin se realiza un lijado con las lijas de 800, 1200 y 4000. Posteriormente a este lijado se realiza el pulido mecánico, en el mismo equipo, utilizando paños impregnados con partículas de diamante de 6, 3 y 1 μm . En determinados casos se puede realizar un pulido más fino con polvos de alúmina con un tamaño de 0.5 y 0.05 μm .

Pulido Electrolytic

Tras el pulido mecánico puede resultar conveniente realizar un pulido electrolytic para eliminar las rayas del último pulido y conseguir de este modo estudiar la estructura de la muestra mediante SEM a muchos aumentos o mediante la técnica EBSD que requiere de una superficie sin rugosidad ni dañada por deformación. El pulido electrolytic se ha realizado con el equipo Struers Lectropol-5.

Se han utilizado dos electrolytics, uno para las muestras de Cu-Al-Ni y otro para las muestras de Cu-Al-Be. Para el Cu-Al-Ni se utiliza el siguiente electrolytic con un voltaje de entre 2-4 V a 12°C [And 83]:

500 ml de H₂O destilada
250 ml de ácido fosfórico
250 ml de metanol
50 ml de propanol
5 gr de urea

Para el Cu-Al-Be se ha empleado el siguiente electrolytic con un voltaje entre 1-3V a 12°C [Bel 90]:

500 ml de H₂O destilada
250 ml de ácido fosfórico
250 ml de metanol

IV.1.2. Microscopía Óptica

La microscopía óptica resulta fundamental para un primer estudio de la microestructura de las aleaciones ya que permite la identificación de juntas de grano, diferentes precipitados de las fases estables o diferentes fases martensíticas. Por otro lado también nos permite comprobar la calidad del pulido antes de introducir la muestra en el microscopio electrónico de barrido.

El microscopio óptico empleado en este trabajo, el cual se muestra en la *figura IV.1*, es un microscopio Leica DMRXA 2 que permite trabajar en campo claro, campo oscuro y en el modo de contraste interferencial Normarski.



Figura IV.1. Fotografía del microscopio óptico Leica DMRXA 2.

IV.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido

En la microscopía electrónica de barrido se hace incidir un haz de electrones acelerados sobre la muestra, estos electrones tienen una asociada una longitud de onda λ inferior a la luz óptica por lo que permite discernir elementos de menor tamaño que la microscopía óptica.

El haz de electrones es capaz de ionizar la muestra y que ésta emita electrones propios, estos electrones emitidos por la muestra se denominan electrones secundarios y son fuertemente dependientes de la orientación de la muestra respecto al haz incidente. Por lo tanto estos electrones secundarios, que se detectan en un detector específico, ofrecen **información topográfica** de la muestra. Por otro lado, algunos de los electrones del haz incidente son retrodispersados elásticamente y son detectados por medio de otro detector específico. La distribución angular e intensidad de los electrones retrodispersados dependen tanto de la **orientación cristalina** respecto al haz como del **número atómico**, por lo tanto permiten distinguir fases con distinta composición (diferencia en el número atómico) y granos cristalinos (diferencia en la orientación).

Los electrones incidentes no solo generan electrones secundarios o son retrodispersados elásticamente por ella sino que también excitan electrones de la muestra hasta orbitales más energéticos. Una vez excitados, estos electrones se relajan a un estado energético más favorable emitiendo fotones (rayos X). Los rayos X (R-X) son emitidos por cada uno de los elementos presentes en la muestra con una longitud de onda característica y su detección nos ofrece **información composicional**. En este

trabajo se ha utilizado el método EDS para analizar los espectros de R-X emitidos por la muestra, mediante este método se analiza la energía de los diferentes fotones y permite estudiar la composición de un modo cualitativo. Estos espectros de R-X son obtenidos mediante un detector EDX INCA X-sight Serie Si(Li) pentaFET de Oxford que permite la adquisición y tratamiento de análisis composicionales puntuales, en línea o en mapa mediante el programa INCA energy 350 de la empresa Oxford Instruments. También se han realizado análisis cuantitativos comparando los espectros emitidos por la muestra con los emitidos por unos patrones de alta pureza de la empresa MAC (Micro-Analysis Consultants Ltd) mediante el mismo programa INCA.

En este trabajo se han utilizado dos microscopios electrónicos de barrido, que originalmente fueron adquiridos por nuestro grupo de investigación y que pertenecen a los Servicios Generales de Investigación de la Universidad del País Vasco (SGIker):

-Microscopio electrónico JEOL JSM-6400 con una fuente de electrones termoiónica y resolución máxima de 3.5nm.



Figura IV.2. Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400.

-Microscopio electrónico JEOL JSM-7000F con una fuente de emisión de campo tipo Schottky con resolución máxima a 30KV, en modo electrones secundarios, de 1.2nm.



Figura IV. 3. Fotografía del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-7000F.

El equipo JEOL JSM-7000F tiene además un detector de EBSD (Electron Back-Scattering Diffraction) Nordlys II HKL premium que permite detectar y analizar, mediante el programa Flamenco de Oxford Instruments, la difracción de los electrones retrodispersados. Mediante esta técnica, donde la muestra se inclina 70° sobre la posición horizontal para aumentar la intensidad de la difracción, se consigue determinar la **estructura cristalina** y la **orientación de los granos** en la superficie de la muestra.

IV.2. Técnicas de Caracterización de las Propiedades Físicas

IV.2.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (D.S.C.)

La transformación martensítica, tal y como se comentó en el Capítulo II, es una transformación de primer orden lo que implica la existencia de un calor latente de transformación. Dicho calor latente se mide mediante calorimetría tanto para la transformación directa la cual es exotérmica como para la transformación inversa que es endotérmica. Las medidas de calorimetría nos ofrecen información sobre las temperaturas y la entalpía de transformación.

Las medidas de calorimetría se han realizado mediante un calorímetro DSC TA Q2000, cuya vista general se presenta en la *figura VI.4*. El fundamento principal de los calorímetros de barrido (DSC) consiste en variar la temperatura de la muestra y una referencia que no sufre transformaciones en el rango de temperatura donde se realiza la medida, de modo que ambas se mantengan a la misma temperatura en todo momento. En las temperaturas en las cuales se produce una transformación de fase la muestra necesitará más flujo de calor o menos, según si la transformación es endotérmica o exotérmica, que el flujo de calor necesario por la referencia. Mediante el calorímetro se mide el flujo de calor que se suministra o se desprende de la muestra y de la referencia, midiendo la diferencia en ese flujo de calor entre la muestra y la referencia se puede determinar el calor absorbido por la muestra en una transformación endotérmica o el calor expulsado por la muestra durante una transformación exotérmica.



Figura VI.4. Fotografía del calorímetro DSC TA Q2000.

En la *figura IV.5* se muestra una medida bruta obtenida directamente del calorímetro durante un ciclo de enfriamiento-calentamiento.

El calor latente de transformación Q también denominado entalpía de transformación ΔH_Q se calcula a partir del flujo de calor medido en el calorímetro mediante la siguiente expresión:

$$Q = \Delta H_Q = \int_{T_i}^{T_f} dQ = \int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{dt} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (1)$$

Donde,

dQ/dt es el flujo de calor suministrado o expulsado por el sistema.

dT/dt es la velocidad de calentamiento/enfriamiento del sistema.

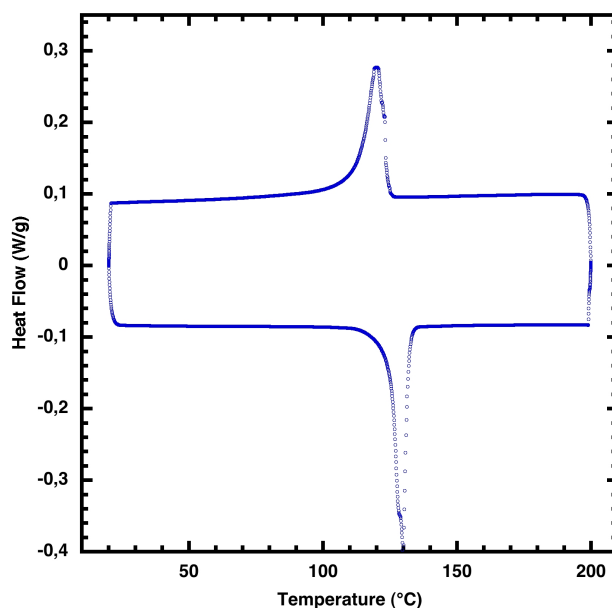


Figura IV.5. Medida de calorimetría DSC durante un ciclo térmico completo constituido por la transformación directa durante el enfriamiento y la transformación inversa durante el calentamiento.

Para determinar esta entalpía de transformación, así como la fracción de masa transformada y temperaturas de transformación (como se verá a continuación), es necesario determinar y restar la *línea de base* a la señal suministrada por el calorímetro *figura IV.5*. La *línea de base* es el flujo de calor que no proviene de la transformación. Esta línea de base es la suma de dos términos, la diferencia de capacidad calorífica entre la muestra y la referencia y la *línea cero*. La *línea cero* es el flujo de calor medido con el instrumento vacío o con los contenedores sin muestra. El origen de esta contribución es la asimetría térmica del instrumento por lo que la *línea cero* muestra el comportamiento del calorímetro.

La elección de la línea de base es un punto delicado que tiene una gran influencia en el posterior estudio de las entalpías y de las temperaturas de transformación. Además, resulta complicado estimar el error que se comete eligiendo una línea de base en el calorímetro. En el presente trabajo se ha decidido ajustar la línea de base a un polinomio de orden 4:

$$\frac{dQ}{dt_{LB}} = a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (2)$$

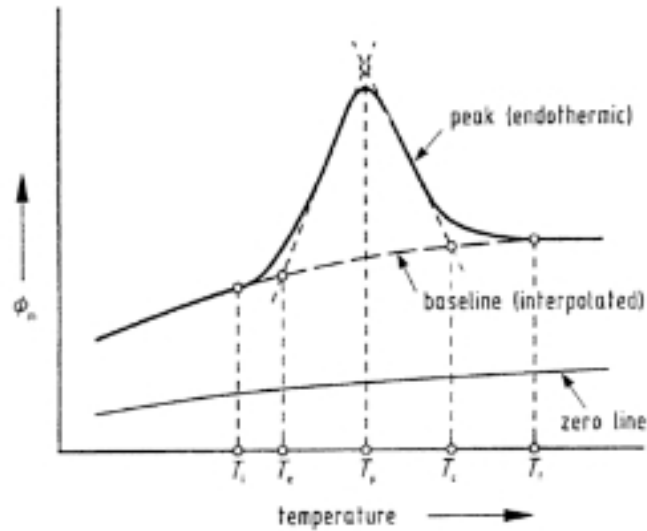


Figura IV.6. Esquema de una transformación endotérmica donde se muestra la línea de base así como la línea cero [Hoh 03].

En la *figura IV.7* se presentan las curvas de calorimetría durante la transformación martensítica directa e inversa donde también se muestran las líneas de base determinadas mediante un polinomio de orden 4.

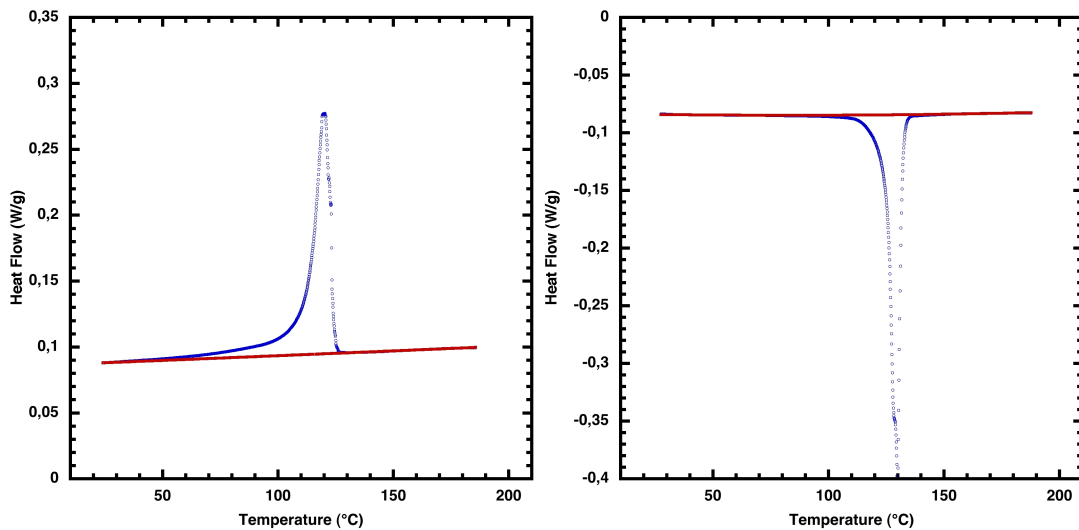


Figura IV.7. Medidas de calorimetría durante la transformación directa (izquierda) e inversa (derecha) donde se muestran las líneas de base determinadas para tales curvas mediante el polinomio de orden 4.

En la *figura IV.8* se muestran las curvas obtenidas para la transformación directa e inversa una vez restada la línea de base, donde también se muestran las variaciones de la entalpía (J/g) correspondientes a cada transformación. Es importante comentar que los programas de medida y de análisis de datos de la compañía TA muestran los picos de transformación exotérmica mediante valores positivos del flujo de calor (pico hacia arriba) y los picos endotérmicos mediante valores negativos (pico hacia abajo). En este trabajo se ha mantenido tal representación gráfica, sin embargo al calcular la variación

de la entalpía durante la transformación se ha empleado el criterio convencional de que las transformaciones exotérmicas presentan una variación de la entalpía negativa ($\Delta H < 0$) mientras las transformaciones endotérmicas presentan una variación de la entalpía positiva ($\Delta H > 0$), y así se han presentado los valores numéricos correspondientes.

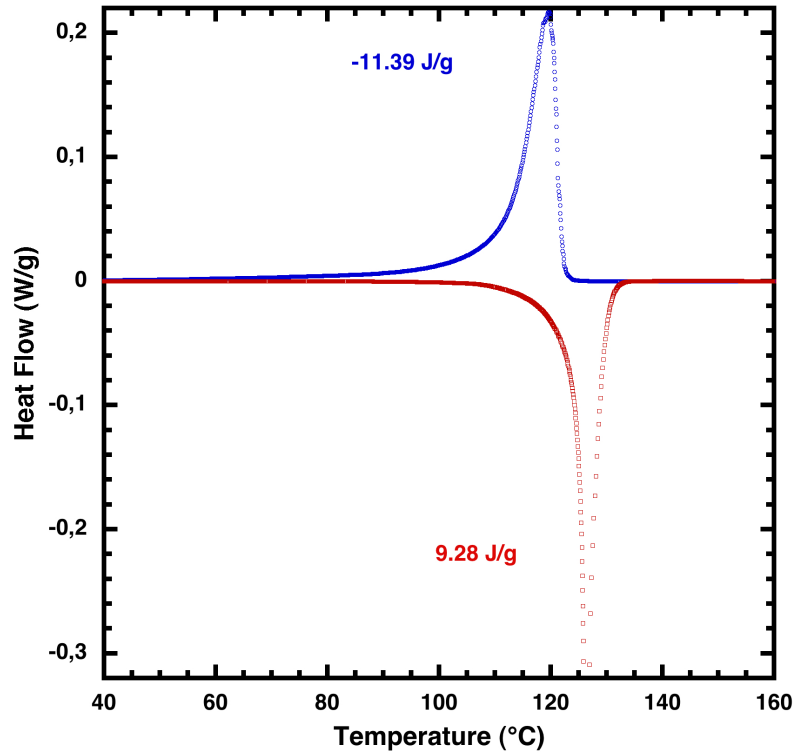


Figura IV.8. Medida típica de calorimetría D.S.C. para una aleación con memoria de forma.

La fracción de masa transformada es proporcional a la variación de entalpía durante la transformación, por ello se puede definir de la siguiente manera:

$$x(T) = \frac{1}{\Delta H} \int_{T_i}^T \frac{dQ}{dt} \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1} dT \quad (3)$$

Esta expresión de la fracción de masa transformada en función de la temperatura se determina para la transformación directa e inversa obteniendo de esta manera el ciclo de histéresis de la transformación. La fracción de masa transformada permite estudiar la evolución de la transformación con la temperatura por lo que es muy útil para obtener las temperaturas de inicio y final, así como la histéresis térmica, de la transformación de una forma sistemática. Se denomina M_s (martensite start) a la temperatura a la cual comienza la transformación directa y M_f (martensite finish) a la temperatura a la que finaliza, para el caso de la transformación inversa las temperaturas de inicio y final se denominan A_s (austenite start) y A_f (austenite finish). En general a lo largo de este trabajo las temperaturas de transformación se han calculado para un porcentaje fijo del 2% y 98% de la fracción transformada ya que este método es más reproducible y adecuado para las SMAs que el empleado por el software incorporado en el calorímetro. La histéresis térmica por su parte se ha determinado al 50% de la fracción transformada.

En la *figura V.9* se muestra un ejemplo de la fracción transformada para la transformación directa e inversa:

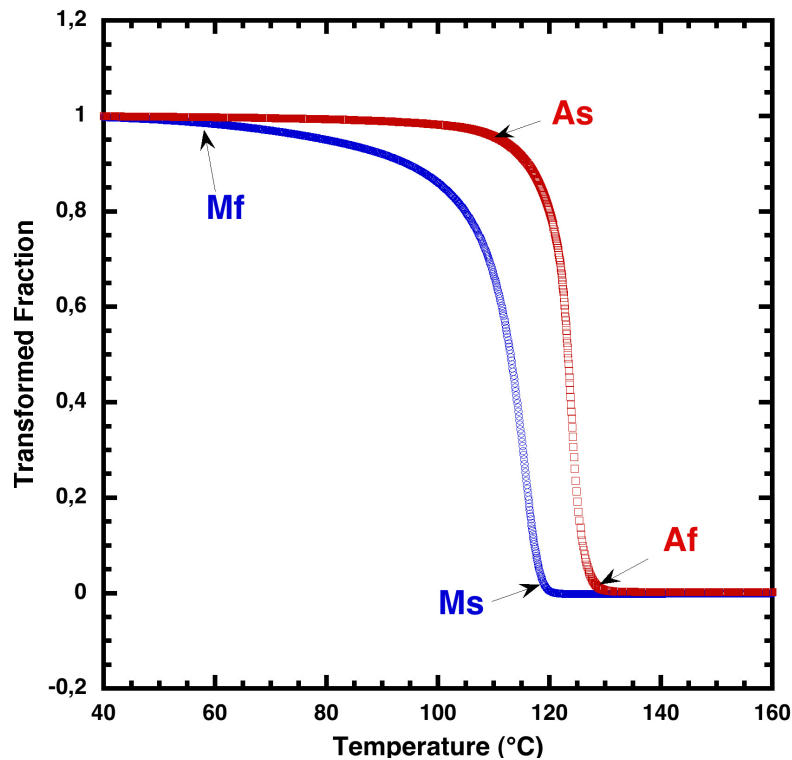


Figura V.9. Fracción de masa transformada en función de la temperatura durante la transformación martensítica directa e inversa.

En las aleaciones de base Cu las martensitas que se pueden inducir térmicamente son la γ' y β' , la transformación asociada a la primera de ellas presenta una histéresis de alrededor de 40°C mientras en el segundo caso la histéresis es considerablemente inferior <15°C [Rec 99]. Por lo tanto la calorimetría, aparte de ofrecernos información sobre las temperaturas de transformación, también permite identificar qué tipo de martensita se induce mediante el análisis de la histéresis térmica.

IV.2.2. Fricción Interna

Introducción

Las medidas de fricción interna (FI) son medidas relacionadas con la anelasticidad que muestran los materiales y se utilizan fundamentalmente para estudiar procesos de relajación asociados al movimiento de defectos cristalinos [Now 72, Bat 72, Sch 01], si bien también son útiles para el estudio de transformaciones de fase [Per 98, San 01b].

Antes de definir la anelasticidad es conveniente definir la elasticidad. Al aplicar una tensión σ sobre un sólido cristalino éste se deforma una deformación ϵ , se dice que el sólido presenta un comportamiento elástico cuando la relación entre σ y ϵ se describe por la ley de Hook:

$$\sigma = M\varepsilon \quad (4)$$

Donde M es el módulo elástico y es constante, que será el módulo de Young E para un ensayo de tensión uniaxial o el módulo de dizalladura μ para un ensayo de torsión puro. Las tres condiciones que definen el comportamiento elástico ideal se pueden resumir como [Now 72]:

-Para cada valor de tensión aplicada existe un único valor de deformación y viceversa.

-La relación entre la tensión y la deformación es lineal.

-La respuesta del material es instantánea.

En el caso del comportamiento anelástico se cumplen las dos primeras condiciones pero la respuesta en forma de deformación del material no es instantánea sino que se produce con un cierto retardo, debido a la relajación de los elementos microestructurales hacia su nuevas posiciones de equilibrio.

Si se aplica una tensión armónica,

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-i\omega t} \quad (5)$$

Donde σ_0 es la amplitud de oscilación de la tensión, ω es la frecuencia angular de oscilación y t es el tiempo, la respuesta de la deformación también será armónica y estará en fase con la tensión si el comportamiento del material es elástico:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{-i\omega t} \quad (6)$$

Para el caso más general de materiales con comportamiento anelástico la respuesta en deformación no es instantánea sino que se produce con cierto retardo, en este caso la deformación se puede expresar:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{-(i\omega t - \phi)} \quad (6)$$

Donde ϕ es el desfase entre la tensión aplicada y la deformación. Este retraso está ligado al movimiento de defectos cristalinos tales como dislocaciones, defectos puntuales, juntas de grano o interfaces los cuales necesitan un tiempo de relajación. El movimiento de dichos defectos produce una disipación de energía debido a la fricción interna.

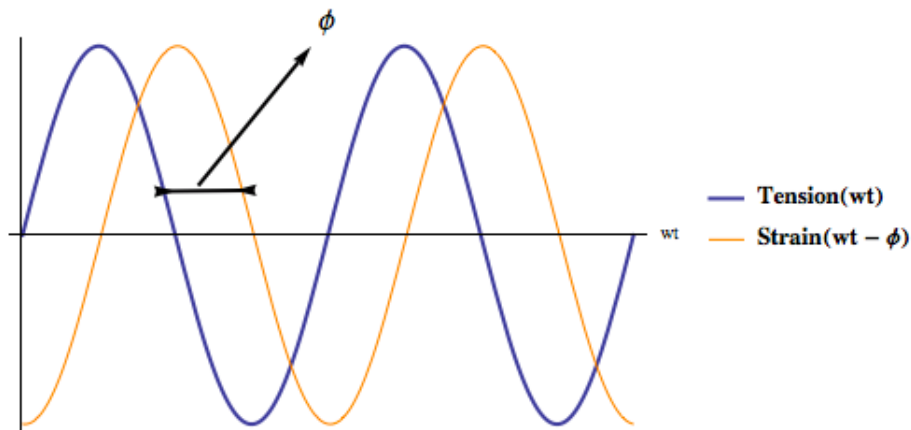


Figura V.10. Debido al movimiento de defectos cristalinos existe un retardo ϕ entre la tensión aplicada y la deformación.

La fricción interna Q^{-1} es una medida de la energía disipada por ciclo y por unidad de volumen en un material sometido a una tensión oscilatoria y se define formalmente como:

$$Q^{-1} = FI = \frac{\Delta W}{2\pi W} \quad (7)$$

Siendo ΔW la energía disipada por unidad de volumen en un ciclo de oscilación y siendo W la energía máxima por unidad de volumen almacenada en el material durante la oscilación. La fricción interna también se puede expresar como [Now 72]:

$$Q^{-1} = FI = \frac{\Delta W}{2\pi W} = \tan(\phi) \quad (8)$$

La FI se puede definir por medio de diferentes parámetros y medir mediante diferentes métodos. En el presente trabajo se ha utilizado un péndulo de oscilación forzada que se hace oscilar a frecuencias muy inferiores a la frecuencia de resonancia. En este caso se mide directamente el desfase ϕ entre la tensión oscilante aplicada y la deformación generada por dicha tensión, por lo que la FI se determina mediante la expresión (8).

Una breve revisión de los diferentes métodos para determinar la FI así como de las distintas definiciones de la fricción interna se pueden encontrar en [Fan 01, San 01a].

Péndulo de Oscilación Forzada

Los péndulos de oscilación forzada, o péndulos subresonantes, trabajan en un amplio rango de frecuencias siempre muy por debajo de su frecuencia de resonancia que es del orden de los 100 Hz. Estos péndulos permiten trabajar a temperatura constante y variar la frecuencia o bien mantener la frecuencia constante y variar la temperatura, por esta razón son muy versátiles. Por otro lado, como trabajan a frecuencias bajas en general resultan interesantes para estudiar procesos activados térmicamente ya que a menor frecuencia el pico de FI asociado a estos procesos se desplaza a bajas

temperaturas. Además, resultan idóneos para medidas de fricción interna altas. Sin embargo, la mayor desventaja de este tipo de péndulos es que no son adecuados para medir valores de fricción interna muy pequeños, ya que trabajan con amplitudes de oscilación relativamente altas.

Si bien no se conoce el valor de la tensión que se aplica a la muestra el cual requiere una calibración compleja, se conoce que la amplitud de esta tensión es constante σ_0 , por otro lado la deformación se mide con precisión durante las medidas de FI. Esto nos permite obtener información sobre el módulo dinámico M , ya que aunque no somos capaces de calcular su valor si que es posible medir su variación a lo largo de la medida.

El péndulo empleado en este trabajo es un péndulo de torsión subresonante que trabaja en un régimen de oscilación forzada en un rango de frecuencias entre 10^{-4} y 10 Hz, *figura IV.11*. Por otro lado el sistema permite trabajar en un amplio margen de temperaturas entre 80 y 1250 K, una descripción detallada del equipo desarrollado en el marco de una colaboración entre nuestro grupo de investigación GIMF y el grupo de Mechanical Spectroscopy de la EPFL se puede encontrar en [Gut 04].



Figura IV.11. Vista general del péndulo de torsión subresonante.

Espectro de Fricción Interna Durante la Transformación Martensítica

Además de los procesos de relajación asociados a movimientos de defectos la medida de la FI es también muy útil para el estudio de las transformaciones de fase [Ben 01]. Durante la transformación martensítica termoelástica se obtiene un pico abrupto en el espectro de fricción interna, así como una fuerte variación del módulo,

debido al movimiento de las interfaces austenita/martensita que son muy móviles y que disipan energía en dicho movimiento.

Existen tres contribuciones al espectro de fricción interna durante la transformación [Bid 85, Per 98, San 01b]:

$$IF = IF_{Tr}(T) + IF_{PT}(T) + IF_{Int}(T) \quad (9)$$

Donde $IF_{Tr}(T)$ es un término transitorio que aparece para velocidades de calentamiento y enfriamiento no nulas y que está relacionado con la cinética de transformación. Dicho término depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento, de la amplitud de oscilación y de la frecuencia de oscilación. Es el término más importante del espectro para frecuencias bajas (1Hz).

$IF_{PT}(T)$ es el término isoterma también denominado el término propio de la transformación de fase.

$IF_{Int}(T)$ es la contribución intrínseca de cada fase, la cual depende únicamente de la estructura cristalina.

Una revisión de los diferentes modelos propuestos para describir el término transitorio e isoterma se presentan en [Per 98].

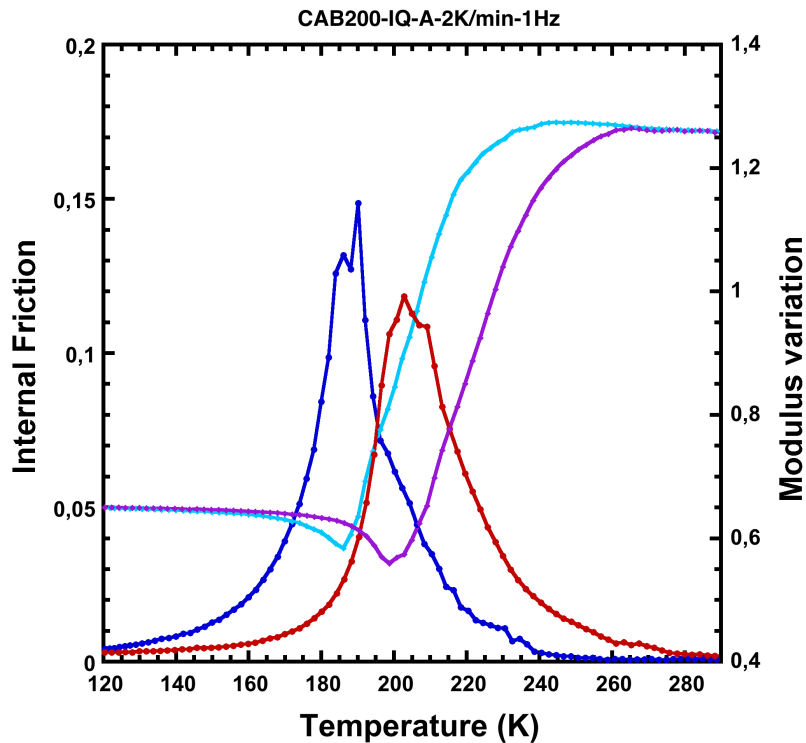


Figura IV.12. Ejemplo de medida de la fricción interna y la variación del módulo durante la transformación directa e inversa de una muestra de Cu-Al-Be.

IV.2.3. Medida de la resistividad y deformación bajo carga

Introducción

Una de las propiedades más importantes de las aleaciones con memoria de forma es su capacidad de trabajar como actuadores debido al efecto memoria simple. Un actuador es un dispositivo mecánico cuya función es proporcionar fuerza para mover o *actuar* otro dispositivo mecánico.

En el caso de las SMAs la aleación se deforma en fase martensita, donde es muy fácilmente deformable debido a la gran movilidad de las interfaces, y se calienta mediante una señal eléctrica por efecto Joule. Al calentar se induce la transformación inversa y la aleación tiende a recuperar su forma original por el efecto de memoria de forma produciendo de este modo una fuerza importante a lo largo de un amplio recorrido, en suma es capaz de realizar un trabajo. Cabe aquí indicar que las SMAs son los materiales inteligentes que ofrecen el mayor trabajo por unidad de volumen [Hum 01]. Es por lo tanto importante estudiar la transformación martensítica termoelástica inducida térmicamente bajo carga que permite estimar este trabajo y a su vez observar el comportamiento del material en condiciones similares a un actuador real. Con este objetivo se ha desarrollado un equipo experimental que permite realizar simultáneamente medidas de resistividad y deformación bajo carga a distintas temperaturas. Esto permite estudiar la transformación martensítica inducida térmicamente y bajo carga, así como determinar las temperaturas de la transformación martensítica para distintas tensiones y obtener la relación de Clausius-Clapeyron.

Debido a que existe una estrecha relación entre la propiedad de transporte de los electrones de conducción, la resistividad, la microestructura los diferentes defectos en la red cristalina la medida de resistividad eléctrica es una técnica muy útil para estudiar transformaciones de fase [Ji 06, Chu 05] y ha sido tradicionalmente empleada para el estudio de la transformación martensítica en diferentes aleaciones [Kau 58, Ton 74, Mat 76, Hon 80, Hwa 83, Miy 86, Miy86b, Lin 90, Har 90, Nam 90].

Por otro lado, la austenita y la martensita austenita presentan un comportamiento bien diferenciado en deformación bajo carga, como también se puede observar en los ensayos superelásticos. Es por ello que la medida de la deformación bajo carga, al igual que la medida de la resistividad, permite estudiar la transformación martensítica termoelástica bajo tensión.

Equipo de medida de la deformación y la resistividad bajo carga

Se va a describir a continuación el equipo experimental cuya vista se muestra en la *figura IV.13*.



Figura IV.13. Fotografías del equipo de medida de la resistividad y la deformación durante la transformación térmica bajo carga. En la imagen de la izquierda se muestra en un primer plano parte del sistema mecánico mientras al fondo se puede observar parte de la electrónica del sistema. En la imagen de la derechas se muestra el detalle del sistema mecánico de mordazas y muestra.

En la *figura IV.14* se presenta un esquema del sistema mecánico del equipo. La muestra se fija entre dos mordazas, la mordaza inferior va unida al soporte y es fija mientras la mordaza superior está unida a la varilla móvil y se mueve solidaria a ésta. La varilla por su parte va unida a un portapesas mediante una polea lo que genera una tensión en la varilla y en la muestra la cual se deforma; el desplazamiento de la varilla por lo tanto indica la deformación de la muestra. Dicho desplazamiento se mide mediante un sensor inductivo de desplazamiento Schaevitz MHR 500, la señal generada por el sensor es amplificada mediante un amplificador ATA-2001 LVDT y enviada a un canal del Multiplexor Agilent 34970 A que se conecta a un PC mediante un bus de datos GPIB. En la *figura IV.15* se puede ver un diagrama de bloques del equipo.

Por otro lado la tensión que se aplica a la muestra se mide mediante una célula de carga Entram ELM la cual se encuentra en el extremo superior de la varilla y va unida a una pieza cerámica que aísla la varilla y las mordazas del resto del equipo. El voltaje generado por la célula de carga es amplificado mediante un amplificador Entram MSC 6 y enviado a otro canal del Multiplexor Agilent 34970 A.

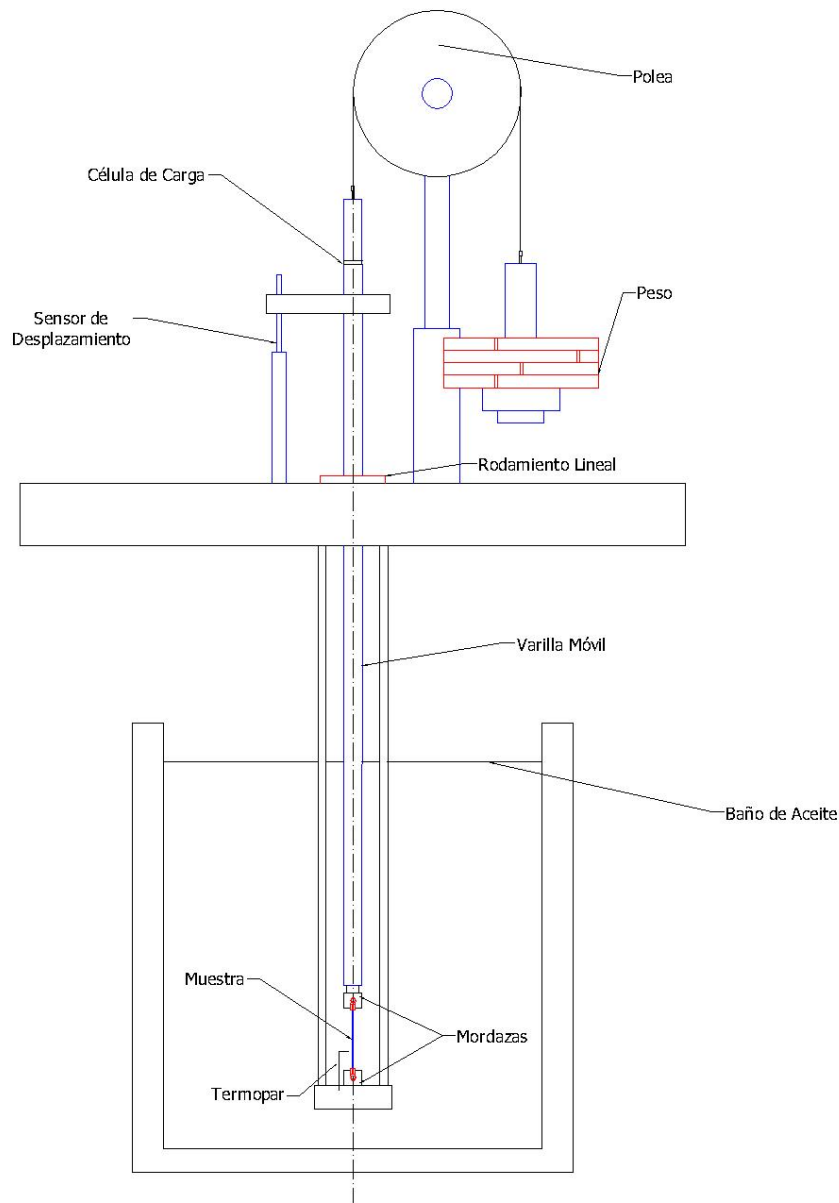


Figura IV.14. Esquema del dispositivo mecánico del equipo de medida de resistividad-deformación bajo carga.

Para medir la resistividad se hace pasar corriente continua por la muestra y se mide la resistencia entre los extremos de las mordazas mediante un nanovoltímetro Keithel 181. La corriente se obtiene mediante una fuente de corriente continua Hewlett Packard 6625 A. Para conocer la intensidad que circula por la muestra se utiliza una resistencia patrón YEW 2792 de 100 Ohms entre la fuente de alimentación y las mordazas y mediante un multímetro Hewlett Packard 34401 se mide la caída de potencial en dicha resistencia patrón. Tanto la fuente de alimentación Hewlett Packard 6625 A, como el nanovoltímetro Keithel 181 como el multiplexor Agilent 34970 A se conectan al PC mediante conexión GPIB.

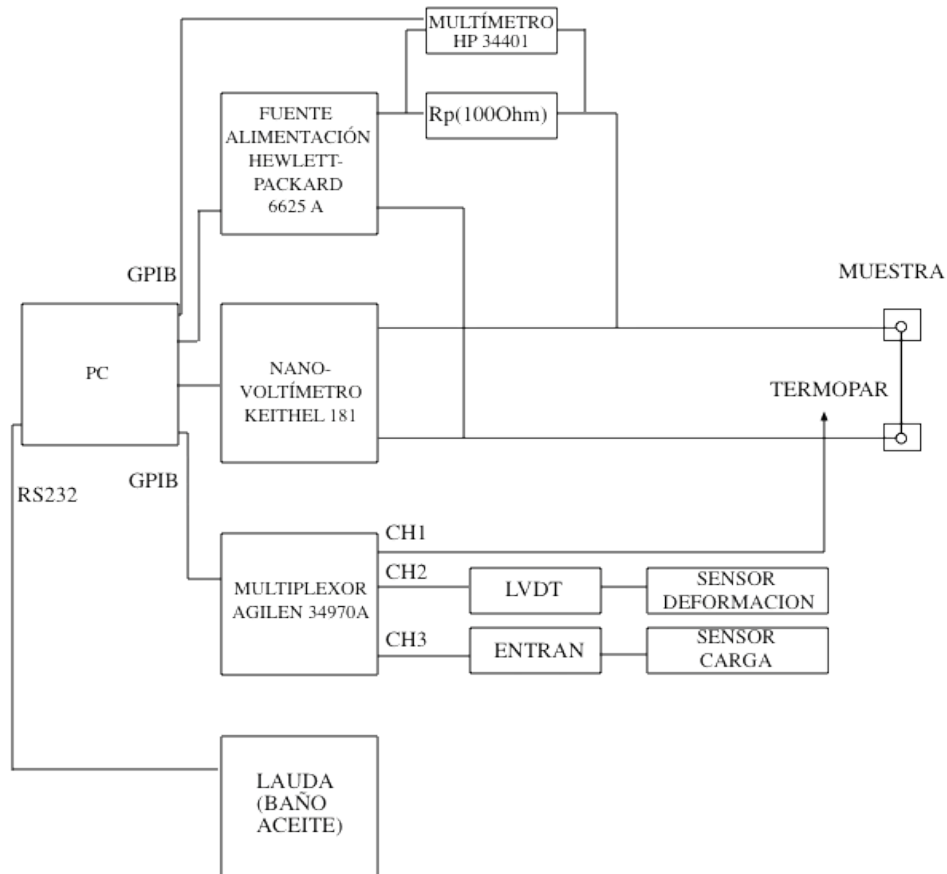


Figura IV.15. Diagrama de bloques del equipo de medida de resistividad-deformación bajo carga.

La muestra se encuentra sumergida en un baño de aceite Lauda RP 890 que permite hacer barridos en temperatura a diferentes velocidades en el rango de temperatura desde -80°C hasta 200°C e inducir de esta forma la transformación martensítica directa en inversa. Para controlar la temperatura de la muestra se utiliza un termopar que se coloca en contacto con ésta. La señal del termopar se toma con otro canal del Multiplexor Agilent 34970 A y el baño Lauda por su parte se conecta al PC mediante una interfaz RS 232.

Cada punto de medida consta de la adquisición del voltaje entre los dos extremos de la muestra, la temperatura del termopar, el desplazamiento (deformación), la carga y la caída de voltaje en la resistencia patrón. La adquisición de medidas se controla mediante un PC con un programa Labview de National Instruments, desarrollado específicamente para el sistema.

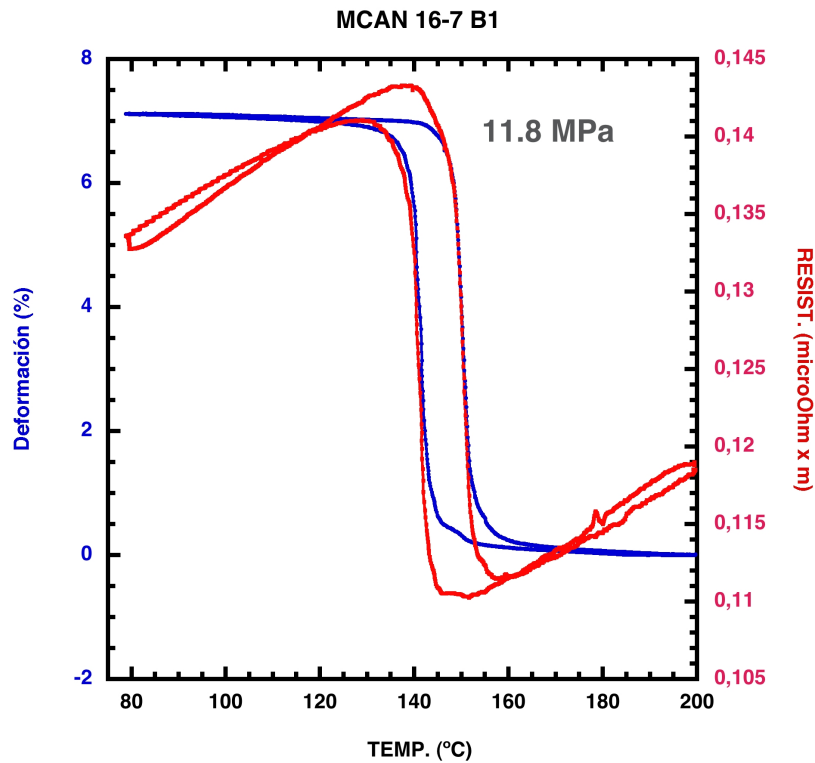


Figura IV. 16. Ejemplo de medida de la deformación (azul) y resistividad (rojo) de la transformación martensítica termoelástica bajo carga inducida térmicamente.

El equipo también permite otro método de trabajo que consiste en trabajar a una temperatura determinada e inducir la transformación inversa calentado la muestra mediante un pulso eléctrico que circula por ella. La muestra se encuentra en martensita bajo carga y por lo tanto se encuentra deformada, al calentar la muestra por efecto joule ocurre la transformación inversa bajo carga. Este método nos permite simular las condiciones de trabajo de una muestra que funcione como actuador, si bien la medida de la temperatura no se puede considerar en este caso ya que la transformación inversa se produce muy rápidamente y calentándose sólo la muestra, la deformación ofrece información sobre la transformación. Es importante destacar que este modo de trabajo es el idóneo para estudiar el efecto del ciclado sobre estos materiales, ya que permite realizar medidas durante sucesivos ciclos de una forma rápida..

Las muestras en general tienen forma de paralelepípedos de 52 mm de longitud y una sección aproximada de 0.8 mm x 0.8 mm si bien también se pueden medir muestras cilíndricas de entorno a 1 mm de diámetro y 52 mm de longitud.

IV.2.4. Medida de la resistividad y deformación bajo carga y bajo ultra alto vacío

Introducción

Una de las aplicaciones más importantes de estas aleaciones es la de actuadores de estado sólido para la industria aeroespacial. Para poder caracterizar estas aleaciones bajo las condiciones de trabajo requeridas por la industria aeroespacial se ha diseñado y puesto en marcha un equipo que permite medir la resistividad y la deformación durante un ciclo térmico bajo carga y bajo ultra alto vacío (UAV). Este equipo nos permite estudiar la transformación martensítica termoelástica bajo carga y bajo las condiciones de ultra alto vacío. Como ya se ha comentado, el interés de desarrollar esta instalación proviene del hecho de que los materiales elaborados en este trabajo se han comenzado a utilizar en actuadores espaciales desarrollados para la Agencia Espacial Europea (ESA), que requieren verificar las propiedades de las SMAs bajo vacío espacial.

Equipo de medida de la deformación y la resistividad bajo carga

El equipo, cuya fotografía se muestra en la *figura IV.17*, está basado en el funcionamiento del equipo de medida de la resistividad y deformación bajo carga durante ciclos térmicos descrito en el apartado anterior; sin embargo, el requerimiento de UAV hace este diseño mucho más complicado. La muestra se fija mediante dos mordazas, la mordaza inferior es fija mientras la superior es móvil y se mueve solidaria con una varilla que se desliza verticalmente *figura IV.18*. Mediante un balancín (*figura IV.18*), donde se cuelgan diferentes pesos, se transmite una tensión de tracción sobre la varilla lo que genera una tensión en la muestra. La muestra en fase martensita se deforma muy fácilmente y si se calienta a fase austenita recupera su forma original desplazando la varilla, el desplazamiento de la varilla por lo tanto nos ofrece información directa sobre la recuperación de la deformación de la muestra. Dicho desplazamiento se mide mediante un sensor inductivo de desplazamiento Schaevitz MHR 500, la señal generada por el sensor es amplificada mediante un amplificador ATA-2001 LVDT y enviada a un canal del Multiplexor Agilent 34970 A que se conecta a un PC mediante un bus de datos GPIB. Por su parte la carga se mide mediante una célula de carga cuya señal eléctrica es amplificada y enviada a otro canal del Multiplexor Agilent 34970 A.

La muestra se encuentra en el final de un tubo de acero inoxidable, próxima al extremo cerrado de éste (en la parte inferior). Por su parte el tubo se puede introducir en un criostato de helio y/o nitrógeno líquido o calentar a diferentes temperaturas hasta 210°C mediante cintas calefactoras, lo que permite trabajar a diferentes temperaturas. En este caso el equipo sólo acepta un modo de trabajo que consiste en calentar la muestra mediante pulsos eléctricos.



Figura IV.17. Fotografía de la instalación de medida bajo UAV [Lop 14].

La parte superior del tubo donde se encuentra la muestra es abierta y va conectada a la base del sistema. La base del sistema tiene un agujero central de manera que la varilla móvil pueda deslizarse por él mientras que el extremo abierto del tubo y la cámara de vacío, la cual descansa sobre la base, están conectados. La cámara de vacío está a su vez conectada a un equipo de vacío compuesto por una bomba rotatoria y una bomba turbo-molecular. La varilla móvil se mueve por el sistema de vacío compuesto por el tubo, base del sistema y cámara de vacío. Sin embargo, el balancín mediante el

cual se transmite la carga a la varilla se encuentra fuera del sistema de vacío de manera que para variar la carga sobre la muestra no se necesita romper el vacío. La unión entre la varilla móvil y el balancín se realiza por medio de dos fuelles que compensan la fuerza producida por la diferencia de presión entre el exterior y la cámara de vacío.

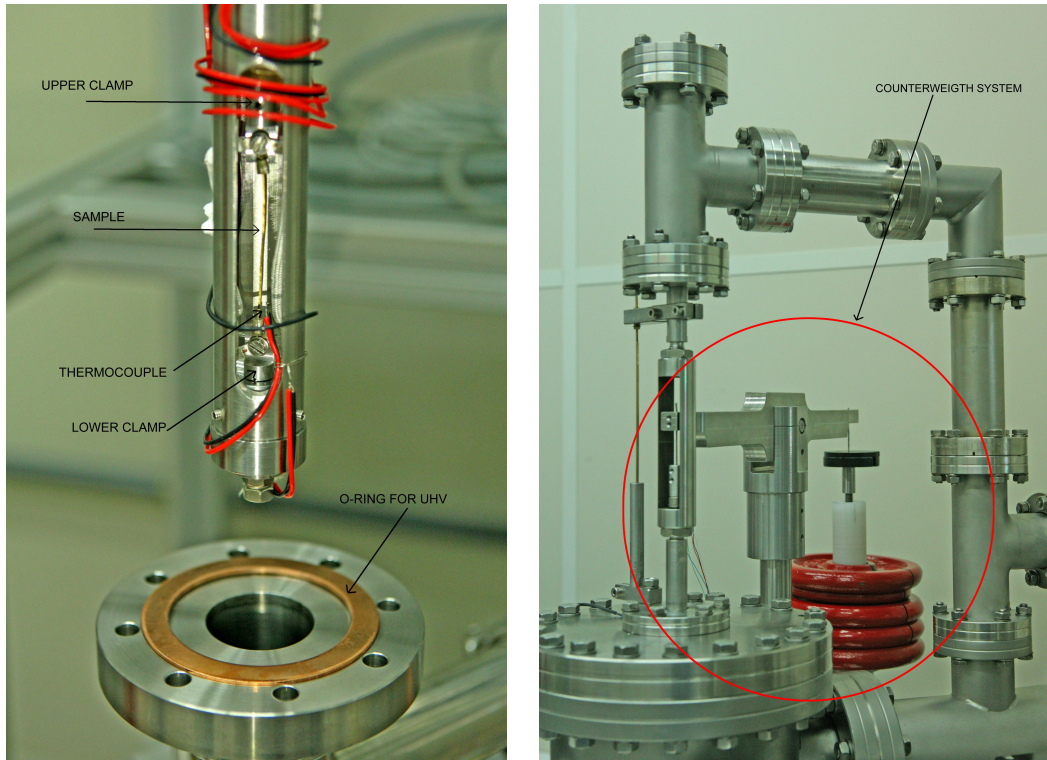


Figura V.18. Detalle del sistema de mordazas (izquierda) donde se observa la muestra fijada por una mordaza inferior, la cual es fija, y una mordaza superior, la cual es móvil. A la derecha se observa el sistema de balacing que permite aplicar una tensión constant a la muestra a través de una varilla móvil.

La medida de la resistividad se hace de la misma forma que con el equipo de medida de resistividad y deformación bajo carga sin la restricción del vacío, por lo que el diagrama de bloques de la *figura IV.15* es válido para este equipo a excepción del baño Lauda que no se emplea.

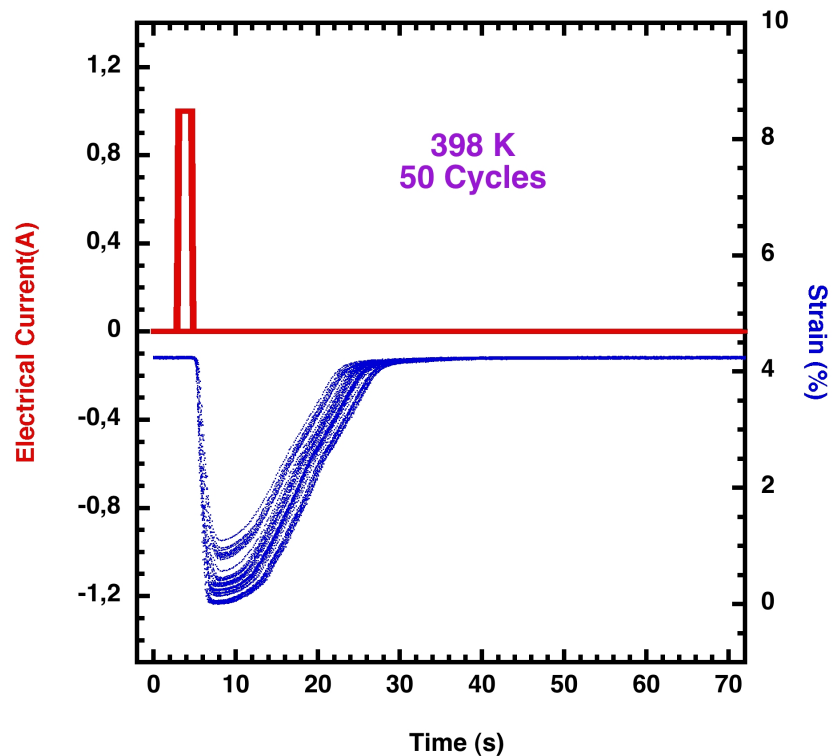


Figura IV.19. Ejemplo de la medida de la deformación bajo carga en el equipo de ultra alto vacío. Se muestran 50 ciclos de transformación donde la muestra que se encuentra cargada con 60 MPa en fase martensita y por lo tanto deformada, se calienta mediante un pulso eléctrico hasta que recupera su forma en austenita, una vez se retira el pulso eléctrico la muestra se enfría de nuevo y transforma a martensita deformándose de nuevo.

IV.2.5. Ensayos mecánicos

Tal y como se comentó en el Capítulo II, es posible inducir la transformación martensítica termoelástica mediante tensión. El estudio de esta transformación inducida por tensión, el efecto superelástico, se ha realizado mediante una máquina de tracción Instron 4400, cuya vista general se muestra en la *figura IV.20*.

La máquina de tracción incorpora una cámara de calentamiento Instron que permite trabajar a distintas temperaturas desde temperatura ambiente hasta 600°C, sin embargo el utillaje no permite temperaturas por encima de 350°C. La deformación por su parte se mide mediante un extensómetro y dicho extensómetro no puede trabajar por encima de los 200 °C por lo que la temperatura máxima a la que pueden trabajar el equipo en estas condiciones queda limitada a 200 °C.



Figura IV.20. Fotografía de la máquina de tracción Instron 4400.

Con el fin de estudiar el efecto superelástico se ha utilizado en general el modo de control de desplazamiento hasta una determinada deformación, la velocidad de deformación empleada ha sido 10^{-3} s^{-1} .

Las muestras empleadas son planas con un espesor de 1 mm y las siguientes que se especifican en la *figura IV.21*. En la *figura IV.22* se muestra un ejemplo de medida del efecto superelástico de una muestra monocristalina de Cu-Al-Ni a 190°C y hasta una deformación del 6%. En la curva se aprecia claramente la tensión crítica a la que la transformación martensítica es inducida por tensión, su progreso a lo largo del palier a velocidad de desplazamiento constante y su completa recuperación en la descarga de la máquina.

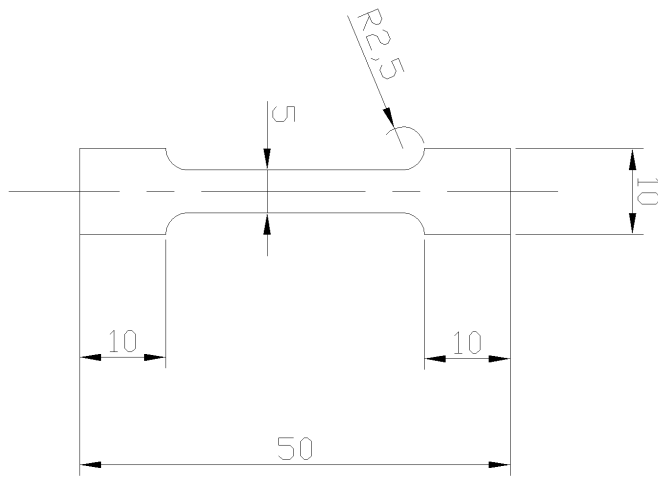


Figura IV.20. Dibujo esquemático de la forma y dimensiones de las muestras utilizadas en los ensayos mecánicos.

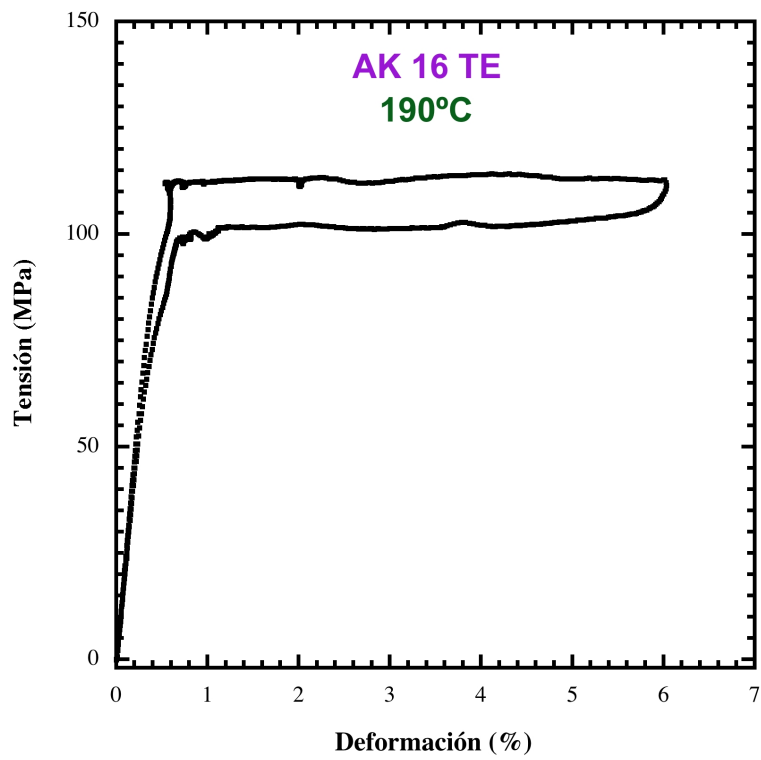


Figura IV.21. Curva de tensión-deformación durante un ensayo superelástico de una aleación de Cu-Al-Ni.

VI. Resultados experimentales: Aleaciones de Cu-Al-Be

*Si me caí, es porque estaba caminando.
Y caminar vale la pena, aunque te caigas.*

-Eduardo Galeano-

VI. Resultados experimentales: Aleaciones de Cu-Al-Be

A lo largo de este capítulo se han estudiado las aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Be. Por un lado se ha estudiado la transformación martensítica termoelástica, la cual es responsable de las propiedades interesantes de estas aleaciones, mediante calorimetría DSC y medidas de fricción interna. Por otro lado se ha realizado un estudio de la estabilidad de estas aleaciones con la temperatura mediante fricción interna. Finalmente, se han estudiado las propiedades mecánicas de superelasticidad y efecto de memoria de forma mediante ensayos de tracción y medidas de deformación bajo carga respectivamente.

VI.1. Estudio de la Transformación Martensítica mediante Fricción Interna

A lo largo de esta sección se ha estudiado la transformación martensítica termoelástica y su capacidad de amortiguamiento mediante fricción interna. Posteriormente se han estudiado diferentes tratamientos térmicos sobre 3 aleaciones con diferentes composiciones que transforman en distintos rangos de temperatura, de esta manera se ha podido determinar un tratamiento térmico ideal para inducir la transformación en un amplio rango de temperaturas evitando la estabilización de la martensita.

Las aleaciones de Cu-Al-Be empleadas en este trabajo son hilos monocristalinos orientados de manera que el eje del cilindro coincide con la dirección [001] de la fase austenita β . Las concentraciones de estos monocristales se presentan en la *tabla VI.1*:

| | % Al en peso (% at.) | % Be en peso (% at.) |
|----------------|-------------------------|-------------------------|
| CAB 200 | 11.33 (22.60) | 0.46 (2.74) |
| CAB 300 | 11.58 (23.16) | 0.34 (2.03) |
| CAB 400 | 11.34 (22.79) | 0.30 (1.80) |

Tabla VI.1. Concentraciones de las aleaciones monocristalinas de Cu-Al-Be.

Para inducir la transformación martensítica termoelástica, estas muestras han sido sometidas a un tratamiento de solución sólida a 750°C durante 30 minutos y un posterior templado en agua a 0°C, seguido de un envejecimiento durante 24h a 180°C.

VI.1.1. Introducción

Las aleaciones con memoria de forma debido a la gran movilidad de las interfaces austenita/martensita, presentan un gran coeficiente de amortiguamiento

durante la transformación. Por esta razón la fricción interna resulta en general una técnica muy sensible para estudiar la transformación martensítica termoelástica, obteniéndose un pico muy abrupto de transformación.

En los espectros de fricción interna de las SMAs se distinguen claramente tres regiones características [San 01b]:

-Región austenítica a altas temperaturas, en esta zona la muestra presenta una FI débil y prácticamente constante.

-Región martensítica a bajas temperaturas, esta zona también se caracteriza por una FI casi constante pero con unos valores ligeramente superiores a los valores propios de la región austenita.

-Región de transformación, esta zona se caracteriza por la presencia de un máximo de FI. Este pico no aparece a la misma temperatura durante la transformación directa y la inversa sino que aparece desplazado debido a la histéresis térmica de la transformación de fase.

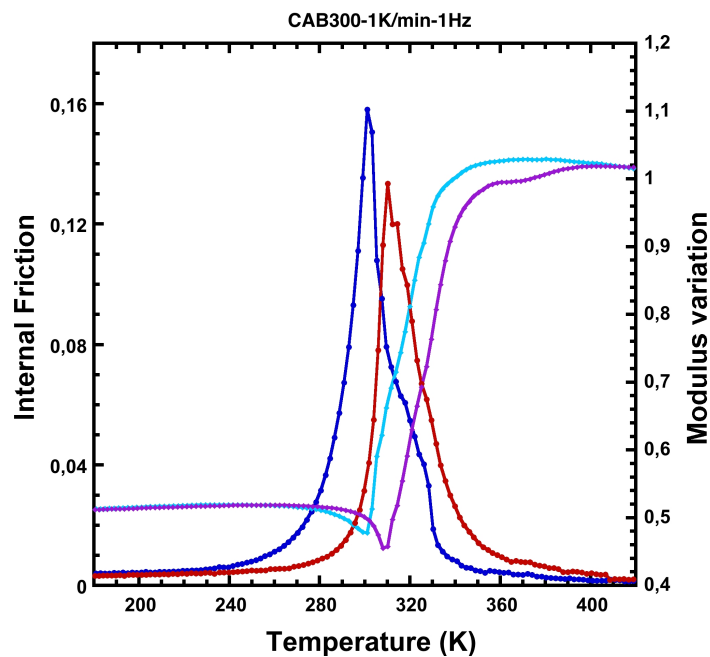


Figura VI.1. Medidas de fricción interna y variación de módulo de la aleación CAB 300 durante la transformación directa e inversa para una frecuencia de oscilación $f=1\text{Hz}$, una amplitud de oscilación de 10^{-5} y una velocidad de enfriamiento /calentamiento de 1 K/min .

Un ejemplo de estas medidas de la fricción interna y de la variación de módulo durante transformación directa e inversa se muestra en la *figura VI.1*, donde se puede observar la alta capacidad de amortiguamiento que presentan estas aleaciones durante la transformación. Durante el enfriamiento se observa una fuerte caída del módulo elástico asociada a la transformación directa y durante el calentamiento se puede apreciar como el material recupera su rigidez inicial durante la transformación inversa. Por otro lado

las curvas de la variación de módulo ponen de manifiesto la pequeña histéresis térmica de transformación de una forma muy visual.

En el caso más general existen tres contribuciones al espectro de fricción interna durante la transformación martensítica [Bid 85, Per 98]:

$$IF = IF_{Tr}(T) + IF_{PT}(T) + IF_{Int}(T) \quad (1)$$

Donde $IF_{Tr}(T)$ es un término transitorio que aparece para velocidades de calentamiento y enfriamiento no nulas y que está relacionado con la cinética de transformación. Dicho término depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento, de la amplitud de oscilación y de la frecuencia de oscilación. Es el término más importante del espectro para frecuencias bajas entorno a 1Hz que son las propias del péndulo empleado en este trabajo.

$IF_{PT}(T)$ es el término isoterma también denominado el término propio de la transformación de fase.

$IF_{Int}(T)$ es la contribución de cada fase, la cual depende únicamente de la estructura cristalina.

Se ha estudiado este espectro en función de la velocidad de enfriamiento/calentamiento y la frecuencia de oscilación durante la transformación directa e inversa para las aleaciones CAB 200 y CAB 300 haciendo un especial seguimiento a la aleación CAB 300, que se ha considerado como la aleación de referencia. Las medidas se han realizado en el péndulo de fricción interna descrito en el Capítulo IV empleando diferentes velocidades de calentamiento/enfriamiento así como distintas frecuencias y amplitudes de oscilación.

VI.1.2. Estudio del pico de la transformación martensítica en función de las velocidades de enfriamiento

El espectro de fricción interna y más concretamente el término transitorio $IF_{Tr}(T)$ presenta una fuerte dependencia con la velocidad de enfriamiento/calentamiento durante la transformación tal y como se observa en la *figura VI.2* donde se presenta la transformación directa para diferentes velocidades de enfriamiento de la aleación CAB 300. Durante la transformación directa se observa claramente que el pico de FI aumenta al emplear velocidades de enfriamiento más altas, este comportamiento es general en las SMAs cuando se mide la FI a frecuencias cercanas a 1Hz.

Otro ejemplo de este comportamiento se ha observado para la aleación CAB 200 tal y como se muestra en la *figura VI.3*.

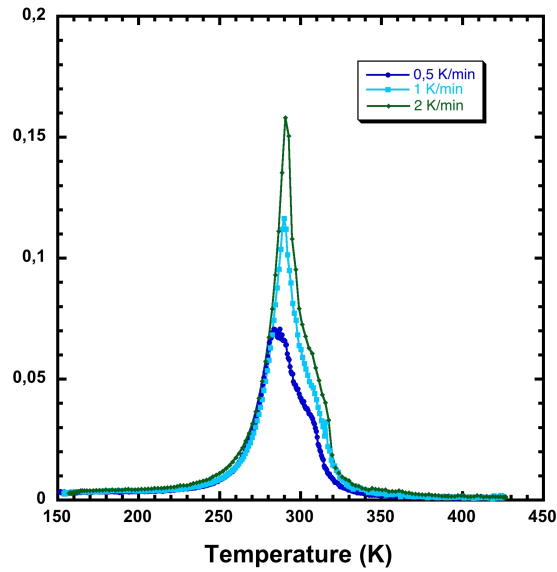


Figura VI.2. Espectro de fricción interna de la aleación CAB 300 durante la transformación directa empleando distintas velocidades de calentamiento/enfriamiento (0.5 K/min, 1 K/min y 2 K/min), una frecuencia de oscilación de 1Hz y una amplitud de oscilación de 10^{-5} .

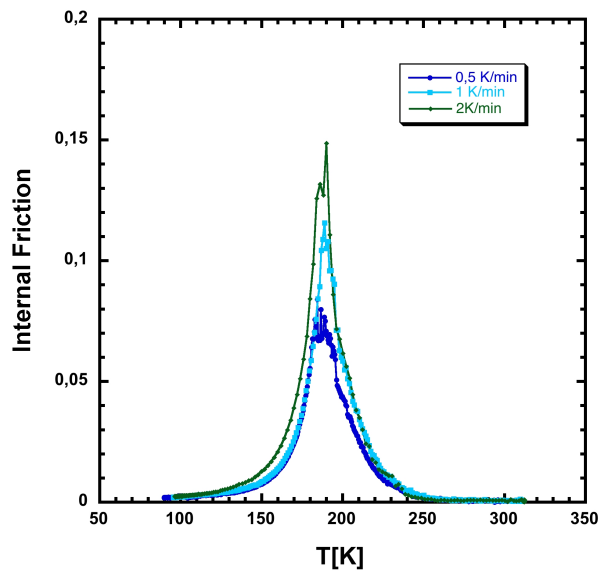


Figura VI.3. Espectro de fricción interna de la aleación CAB 200 durante la transformación directa empleando distintas velocidades de calentamiento/enfriamiento (0.5 K/min, 1 K/min y 2 K/min), una frecuencia de oscilación de 1Hz y una amplitud de oscilación de 10^{-5} .

VI.1.3. Estudio del pico de la transformación martenstítica en función de la frecuencia de oscilación

En cuanto a la dependencia con la frecuencia se refiere, el término transitorio aumenta de una forma notoria al disminuir la frecuencia. Este comportamiento se puede observar en la *figura VI.4* donde se presentan diferentes espectros de FI en función de la frecuencia de oscilación durante la transformación de la aleación CAB 300.

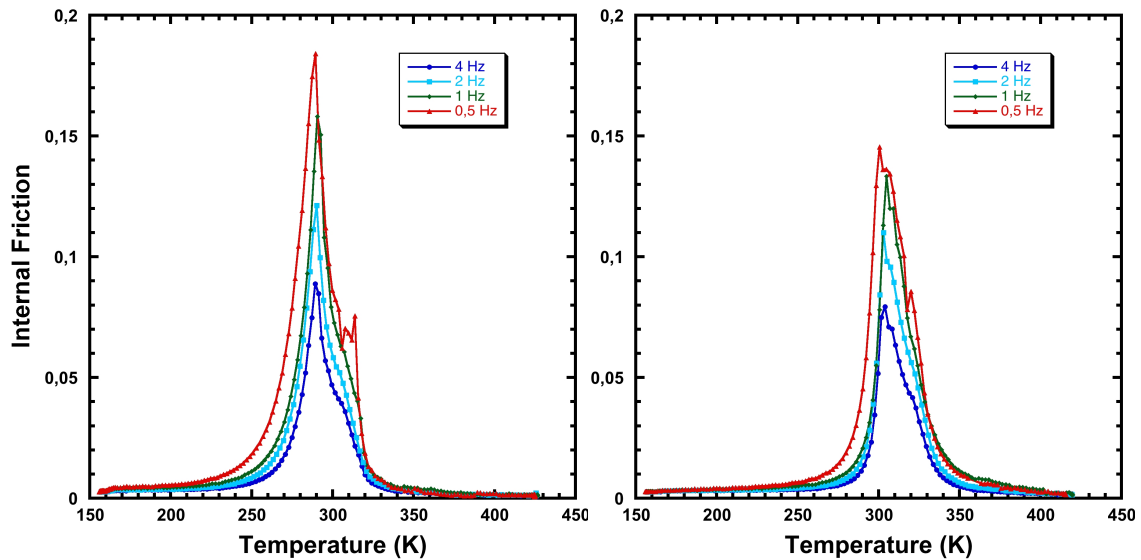


Figura VI.4. Espectro de fricción interna de la aleación CAB 300 durante la transformación directa (izquierda) y durante la transformación inversa (derecha) empleando diferentes frecuencias de oscilación, una velocidad de enfriamiento calentamiento de 1 K/min y una amplitud de oscilación de 10^{-5} .

VI.1.4. Estudio del pico de la transformación martenstítica en función de la amplitud de oscilación

En la *figura VI.5* se han representado diferentes espectros, durante la transformación de la aleación CAB 300, obtenidos a diferentes amplitudes de oscilación. Al aumentar la amplitud de oscilación de 10^{-5} a 2×10^{-5} el pico de FI se hace considerablemente más pequeño. Sin embargo para amplitudes de oscilación superiores a 2×10^{-5} no parece haber dependencia del pico de FI con la amplitud de oscilación. Un comportamiento equivalente fue descubierto para aleaciones de Cu-Zn-Al por Morin et al. [Mor 80] donde observó que para amplitudes mayores de un cierto valor (2.5×10^{-5}) no existía una dependencia significativa, mientras que para valores inferiores de amplitud aparece un fuerte aumento del pico de FI al disminuir la amplitud. Este resultado por lo tanto concuerda con lo observado por Morin et al. y los trabajos posteriores de Stoiber [Sto 92] y Xiao [Xia 93] para aleaciones de Cu-Zn-Al y por Bideaux [Bid 88] en el Co.

Por lo tanto se puede concluir que el término transitorio de la FI disminuye al aumentar la amplitud de oscilación hasta que la amplitud alcanza un valor crítico, a partir del cual no existe una dependencia significativa entre el pico de FI y la amplitud de oscilación.

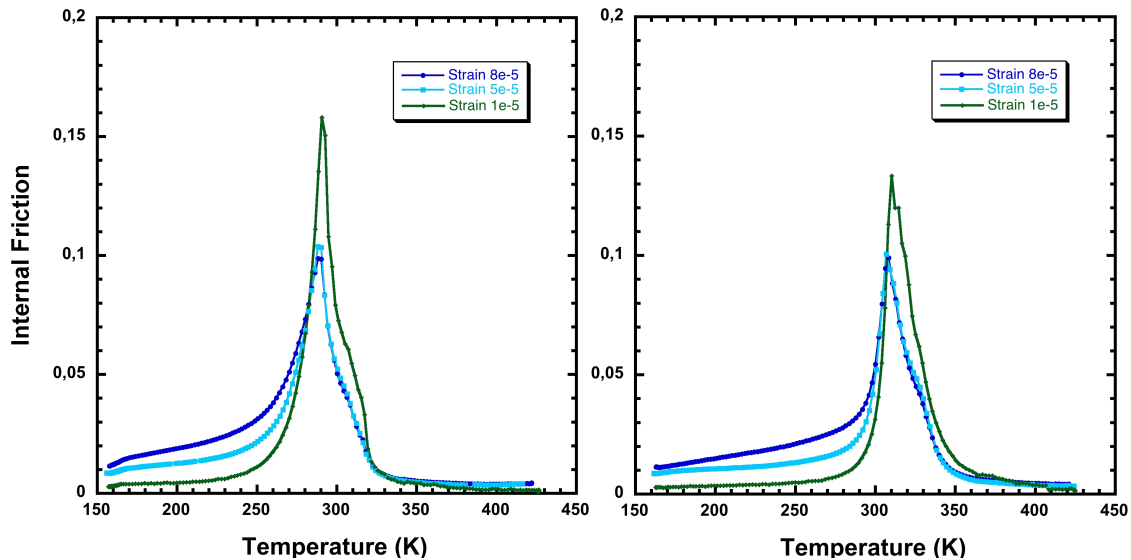


Figura VI.5. Espectro de fricción interna de la aleación CAB 300 durante la transformación directa (izquierda) y durante la transformación inversa (derecha) empleando diferentes amplitudes de oscilación, una velocidad de enfriamiento calentamiento de 1 K/min y una frecuencia de oscilación de 1Hz.

Por otro lado la dependencia con la amplitud no sólo se limita a la zona de la transformación ya que al aumentar la amplitud se observa que la FI aumenta considerablemente en la región martensítica. Esto es debido a que al aumentar la amplitud de oscilación se produce el movimiento de las interfases de martensita o lo que da lugar al alto amortiguamiento de las SMA en fase martensita.

VI.1.5. Estudio isotermo de la transformación

En el caso más general, en el cual los espectros de FI durante la transformación se estudian en condiciones no isotermas con una cierta velocidad de enfriamiento/calentamiento no nula, el espectro de fricción interna esta compuesto de tres términos tal y como se apuntó anteriormente. Sin embargo, en los espectros realizados en condiciones isotermas (velocidades de calentamiento o enfriamiento nulas) sólo contribuyen el término isotermo y el intrínseco ya que en tales condiciones el término transitorio es nulo. Por esta razón es muy interesante la realización de espectros isotermos para el estudio de las diferentes contribuciones del espectro de fricción interna.

Se han realizado medidas en condiciones isotermas lo que nos ha permitido comparar el pico de fricción interna obtenido en condiciones no isotermas y el obtenido en condiciones isotermas, *figura VI.6*. El espectro isotermo ha sido obtenido realizando paradas en la rampa de calentamiento/enfriamiento y manteniendo estas paradas el

tiempo necesario (30 min) para que la temperatura sea totalmente estable. En el espectro obtenido en condiciones isoterma la contribución del término transitorio $IF_{Tr}(T)$ es nula ya que la velocidad de calentamiento/enfriamiento es cero y sólo contribuyen las componentes isoterma o de cambio de fase $IF_{PT}(T)$ y la componente intrínseca de cada fase $IF_{Int}(T)$. Por lo tanto, la diferencia entre ambos espectros radica en el término $IF_{Tr}(T)$, el cual en el rango de frecuencias de oscilación y de velocidad de enfriamiento/calentamiento empleadas es el término más importante en condiciones no isoterma tal y como se esperaba.

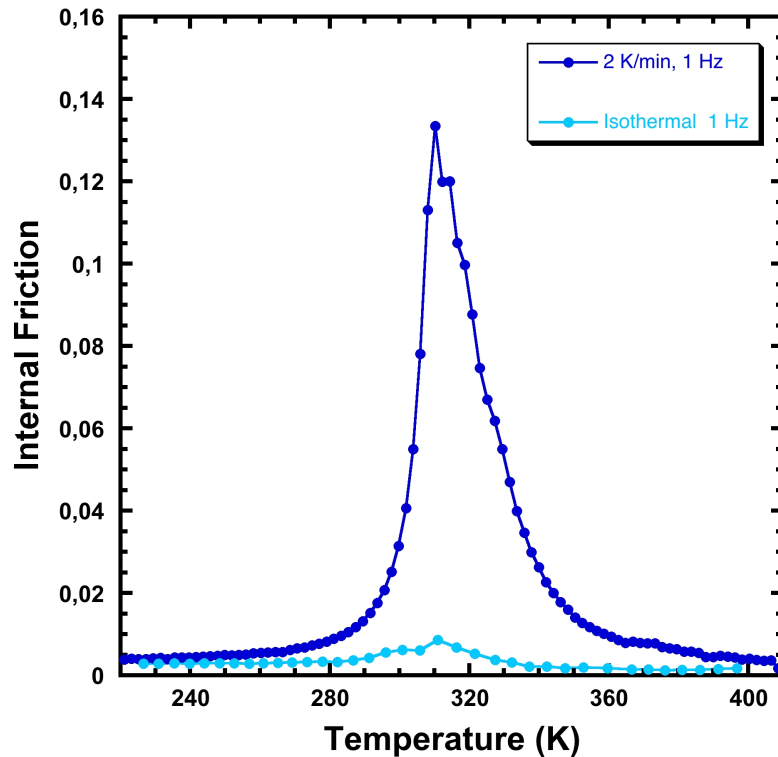


Figura VI.6. Espectro de fricción interna de la aleación CAB 300 durante la transformación inversa en condiciones isoterma y en condiciones no isoterma 1 K/min.

El espectro obtenido en condiciones isoterma ha sido estudiado a diferentes frecuencias tal y como se muestra en la *figura VI.7*, donde se puede observar que el término de $IF_{PT}(T)$ presenta una dependencia con la frecuencia de oscilación. Este es un resultado importante porque algunos de los modelos teóricos no predicen este comportamiento mientras otros sí lo hacen por lo que existía cierta controversia y no existían en la literatura resultados al respecto que pudieran aclararlo. Una revisión sobre los diferentes modelos teóricos para el término isoterma se encuentra en [Per 98].

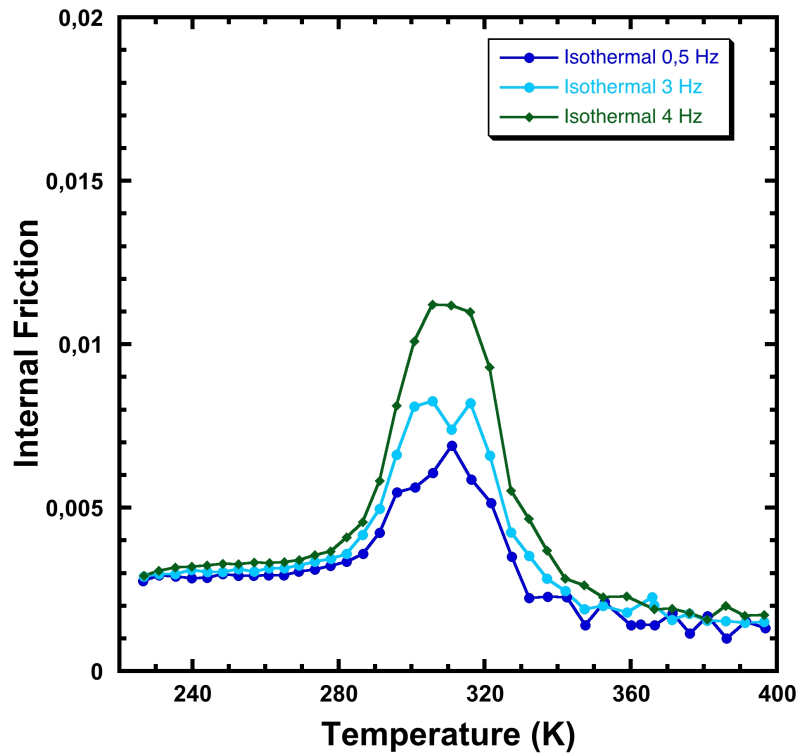


Figura VI.7. Espectro de fricción interna de la aleación CAB 300 durante la transformación inversa en condiciones isoterma a diferentes frecuencias de oscilación.

VI.1.6. Comparación de los resultados con los modelos teóricos

Con el fin de comparar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo con los modelos teóricos desarrollados para los espectros de fricción interna de la transformación martensítica termoelástica, se han representado en la *figura VI.8* el valor del pico de FI de la transformación directa de la aleación CAB 300 en función del parámetro \dot{T}/ω . Donde \dot{T} es la velocidad de calentamiento/enfriamiento y $\omega=2\pi F$ es la frecuencia angular de oscilación.

Se puede apreciar que la dependencia de la FI con el parámetro \dot{T}/ω no es lineal para valores pequeños de \dot{T}/ω . Para valores más altos la FI sí parece que muestra una dependencia más lineal con el parámetro \dot{T}/ω si bien no se han podido estimar muchos puntos en esta región del diagrama. Esta falta de puntos es debida a que para ω bajas el tiempo necesario para que se completen los ciclos de oscilación y así medir la FI es elevado y sumado a que las velocidades de calentamiento/enfriamiento \dot{T} son elevadas la temperatura puede variar durante la medida si se consideran muchos ciclos para determinar el valor de la FI. Por esta razón se hace necesario considerar sólo uno o unos pocos ciclos en cada medida lo que genera una medida menos precisa de la FI.

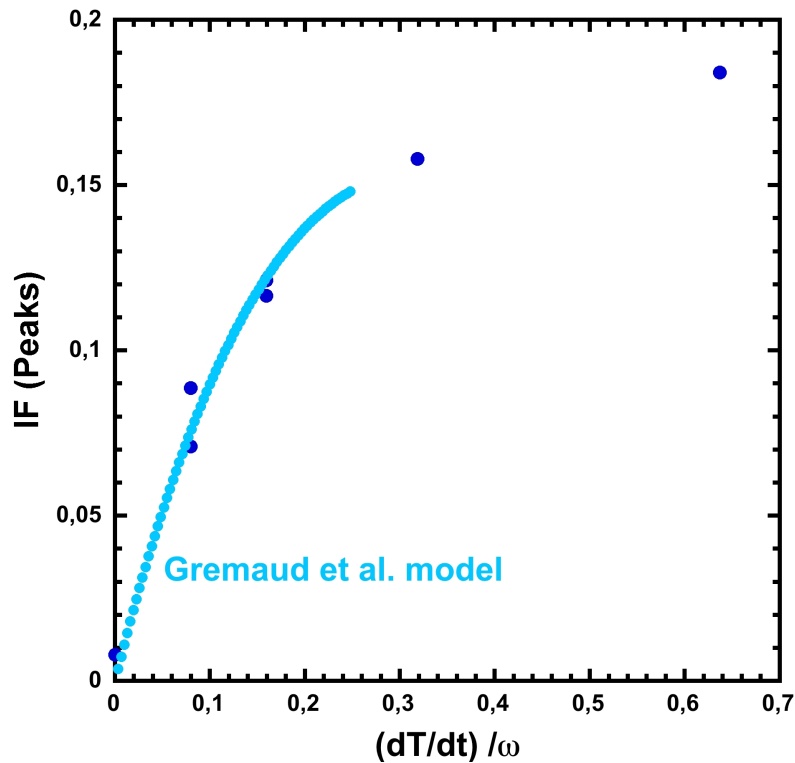


Figura VI.8. Valores de FI del pico durante la transformación directa en función del cociente \dot{T}/ω sobre la muestra CAB 300. Donde \dot{T} es la velocidad de enfriamiento y $\omega=2\pi F$ es la frecuencia angular de oscilación.

Entre todos los métodos propuestos en la bibliografía los cuales se han resumido en [Per 98, San 01] todos los modelos que relacionan la FI con \dot{T}/ω solamente de una forma lineal [Bel 69, Del 71, Del 73, Dej 76, Xia 93] quedan descartados. Por otro lado observando el diagrama de la *figura VI.8* se puede apreciar que existen dos regímenes uno no lineal y el otro lineal lo que descarta los modelos no lineales que proponen un solo régimen [Wan 90, Zha 90]. Por lo tanto sólo el modelo de Gremaud et al. [Gre 87, Bid 88, Bid 93] el cual propone tres regímenes es consistente con el comportamiento de la transformación martensítica de la aleación CAB 300.

El modelo de Gremaud et al. [Gre 87] se caracteriza por introducir el efecto de una tensión en el equilibrio termodinámico durante una transformación de primer orden. Este efecto se describe por medio de una ecuación del tipo Clausius-Clapeyron:

$$\Delta s \cdot dT_i = \varepsilon^{A-M} \cdot d\sigma \quad (2)$$

Donde Δs es la variación de entropía por unidad de volumen asociada a la transformación, T_i es la temperatura, ε^{A-M} es la deformación cristalográfica asociada a la transformación y σ es la tensión aplicada.

Además, el modelo supone que la deformación producida por la transformación es proporcional a la fracción transformada $n(T)$:

$$d\varepsilon = \varepsilon^{A-M} \cdot dn \quad (3)$$

Combinando las expresiones (2) y (3) y considerando que la fracción transformada es función de T y σ se obtiene:

$$\dot{\varepsilon} = \varepsilon^{A-M} \frac{\partial n}{\partial T} (\dot{T} + \alpha \dot{\sigma}) \quad (4)$$

Donde $\alpha = \frac{\varepsilon^{A-M}}{\Delta s} = \frac{dT_t}{d\sigma}$ es el factor de Clausius-Clapeyron.

Por otro lado, debido a la histéresis térmica característica de este tipo de transformaciones, la tensión aplicada va a hacer que la transformación progrese en una sola dirección o lo que es lo mismo la muestra se va a deformar en una sola dirección ($\dot{\varepsilon} > 0$). La deformación sólo se produce durante una parte del ciclo (Δt) y no durante todo el ciclo de oscilación τ . Dependiendo si $\Delta t < \tau/4$, $\tau/4 < \Delta t < \tau/2$ o $\Delta t > \tau/2$ se obtienen diferentes expresiones para la FI, por lo que se distinguen 3 regímenes. Suponiendo la tensión aplicada triangular (en vez de sinusoidal) y empleando la definición de la FI se obtienen las siguiente expresiones:

$$\text{I)} \quad \text{FI} = \frac{2\varepsilon^{A-M}}{J} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{1 - \frac{\pi}{2\alpha} \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0}}{1 + \frac{\pi}{2\alpha} \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0}} \dot{T} \quad \text{si} \quad \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} < \frac{2\alpha}{3\pi} \quad (5)$$

$$\text{II)} \quad \text{FI} = \frac{\varepsilon^{A-M}}{4J} \frac{\partial n}{\partial T} \left[\frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} + \frac{2\alpha}{\pi} \right] \quad \text{si} \quad \frac{2\alpha}{3\pi} < \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} < \frac{2\alpha}{\pi} \quad (6)$$

$$\text{II)} \quad \text{FI} = \frac{\varepsilon^{A-M}}{2J} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} \quad \text{si} \quad \frac{\dot{T}}{\omega\sigma_0} > \frac{2\alpha}{\pi} \quad (7)$$

Donde J es la flexibilidad elástica.

En la *figura VI.8* se han ajustado los valores de FI en función de \dot{T}/ω con la expresión (5) para valores bajos de \dot{T}/ω y se puede apreciar que el ajuste es bueno. Se puede concluir que el modelo de Gremaud et al. [Gre 87] es válido para la descripción de la transformación martensítica termoelástica de las aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Be. Este resultado es consistente con el observado por R.B. Pérez-Sáez [Per 98] para aleaciones de Cu-Al-Ni policristalinas donde este modelo también describe el comportamiento de la transformación.

VI.2. Estudio de los tratamientos térmicos para optimizar la transformación martenstítica termoelástica. Estabilización de la Martensita

Uno de los mayores problemas de las aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Be es su tendencia a la estabilización la cual puede llegar a impedir la transformación inversa o hacer que ésta se produzca a temperaturas muy elevadas, lo que afecta negativamente a las propiedades termo-mecánicas de las aleaciones. Si bien en las aleaciones de Cu-Al-Ni la estabilización de la martensita no constituye un problema grave, esta estabilización es un problema común en las aleaciones de base Cu. Por esta razón muchos trabajos se han centrado en estudiar este fenómeno especialmente en el sistema Cu-Zn-Al [Kus 04, Kus 04b]. En el sistema ternario Cu-Al-Be este comportamiento de estabilización ha sido estudiado en monocristales y policristales [Dun 04], después del templado [Gon 03, Sap 03] y bajo diferentes condiciones como la estabilización atérmica [Kus 04c], hiperestabilización [Kus 04d] y la estabilización instantánea [Kus 04d]. Sin embargo a pesar de los numerosos trabajos sobre la estabilización no existe todavía una solución clara para resolver este problema.

En este trabajo se han estudiado cuatro tratamientos térmicos diferentes en tres aleaciones de Cu-Al-Be con diferentes composiciones que transforman en diferentes rangos de temperatura. El análisis de estos resultados ha permitido diseñar el tratamiento térmico óptimo para inducir la transformación martenstítica para diferentes aleaciones que transforman en un amplio rango de temperaturas [Lop 13].

Tratamientos térmicos

Los 4 tratamientos térmicos coinciden en un primer tratamiento térmico de **solución sólida** que consiste en mantener a **1023 K (750°C)** durante **30 minutos** la muestra bajo atmósfera de argón. Posteriormente se realiza un templado el cual varía según el tratamiento:

- Tratamiento **IQ**: Temple en agua a 0°C.
- Tratamiento **IQA**: Temple en agua a 0°C y envejecimiento de 24 h a 180°C.
- Tratamiento **BQ**: Temple en agua a 100°C.
- Tratamiento **BQA**: Temple en agua a 100°C y envejecimiento de 24 h a 180°C.

El tratamiento **IQ** es un tratamiento con un templado muy rápido lo que hace que un gran número de vacantes provenientes de las fase β de altas temperaturas se congelen. Este templado al ser tan rápido puede inhibir parcialmente el proceso de ordenamiento $A2 \Rightarrow DO_3$ por lo que resulta interesante realizar un posterior envejecimiento en fase austenita para fomentar el ordenamiento DO_3 y eliminar la sobresaturación de vacantes provenientes del templado, tratamiento **IQA**.

El templado del tratamiento **BQ** por su parte es un templado más lento que el IQ, de hecho los resultados sobre templados [Hum 89] permiten estimar, para una muestra

de 1mm de espesor, que el templado en agua a 100°C (BQ) es unas 20 veces más lento que un templado en agua a 0°C (IQ). Por lo tanto es razonable esperar que este templado BQ congele menos vacantes y promueva el ordenamiento DO₃ antes de la transformación. Sin embargo, tras el templado BQ es probable que la muestra presente una sobresaturación de vacantes y que el ordenamiento DO₃ no se haya completado, por lo que resulta interesante un envejecimiento en fase austenita que elimine el exceso de vacantes y promueva el ordenamiento, tratamiento **BQA**.

Se ha estudiado la transformación martensítica para las tres aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 tras los diferentes tratamientos térmicos mediante calorimetría DSC.

VI.2.1. Tratamiento IQ

En la *figura VI.9* se presentan las curvas de DSC correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento IQ. Las muestras con unas temperaturas de transformación bajas o intermedias (CAB 200 y CAB 300) muestran una transformación martensítica aparentemente buena, sin embargo la transformación de la CAB 400 resulta prácticamente inhibida. Este es un resultado esperado ya que un templado rápido en fase martensita, donde se congelan un gran número de vacantes, produce la estabilización instantánea de la martensita tal y como se ha estudiado anteriormente [Gon 03, Kus 04, Sap 08].

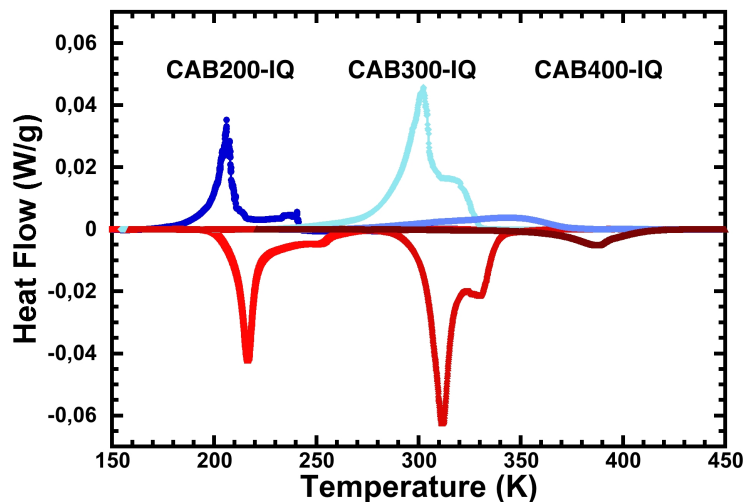


Figura VI.9. Medidas de DSC correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento IQ.

Con el fin de determinar las temperaturas de transformación se han obtenido las curvas de fracción transformada, *figura VI.10*.

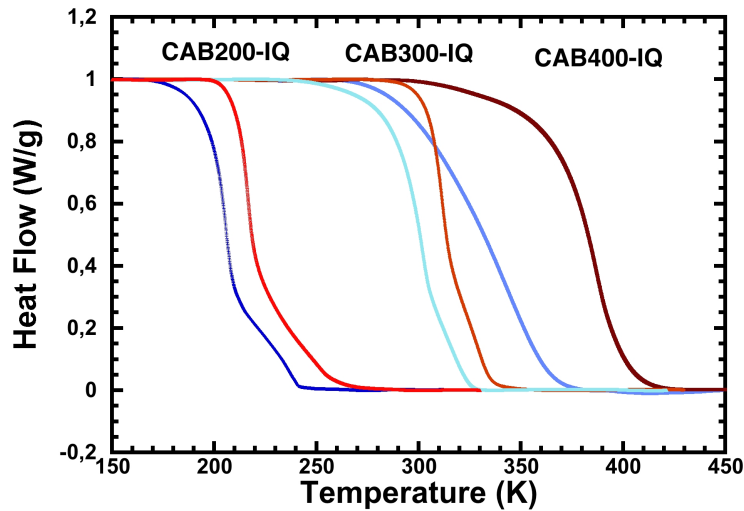


Figura VI.10. Curvas de fracción transformada correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento IQ.

Las temperaturas y las entalpías de transformación de las 3 aleación para los 4 tratamientos térmicos estudiados se presentan en la *tabla VI.2*.

VI.2.2. Tratamiento IQA

El tratamiento IQA el cual añade un envejecimiento de 24 h a 180°C al templado en agua a 0°C no consigue acabar con la estabilización de la muestra CAB 400°C tal y como se observa en la *figura VI.11*. En la *figura VI.12* se presentan las curvas de fracción transformada, empleada para determinar las temperaturas de transformación (*Tabla V.I.2*).

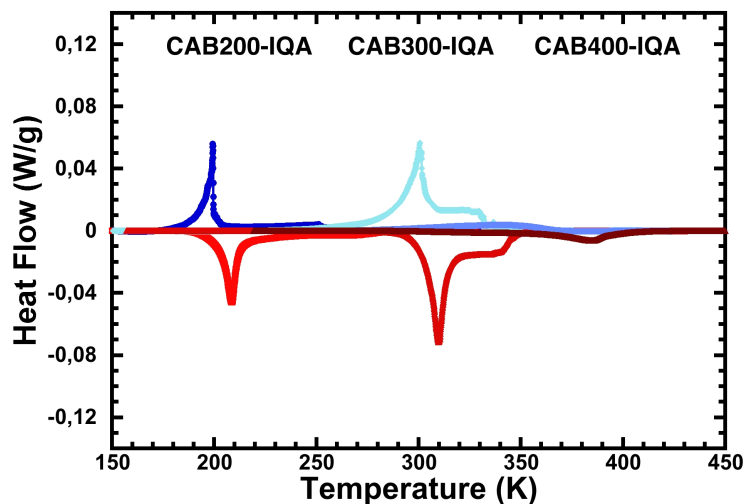


Figura VI.11. Medidas de DSC correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento IQA.

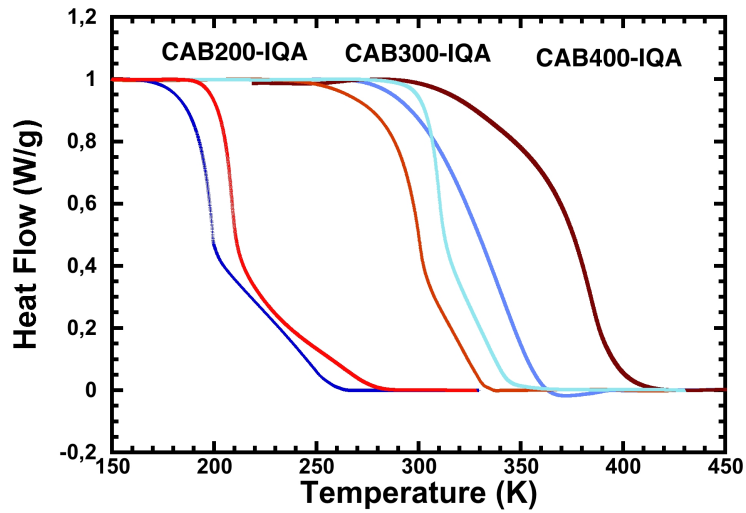


Figura VI.12. Curvas de fracción transformada correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento IQ.

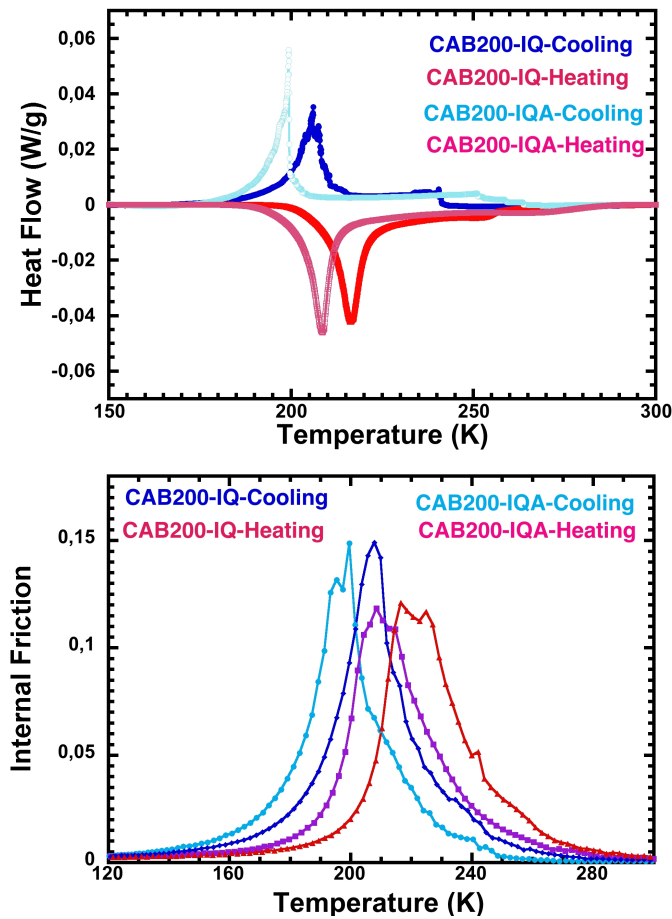


Figura VI.13. Medidas de calorimetría (arriba) y fricción interna durante la transformación directa e inversa de la aleación CAB 200 después de los tratamiento IQ y IQA. Estas medidas dejan de manifiesto el desplazamiento de la transformación hacia bajas temperaturas por el efecto del envejecimiento.

Por otro lado este envejecimiento desplaza la transformación de la aleación CAB 200 hacia bajas temperaturas (unos 8 K) tal y como se puede observar en la *figura VI.13* donde se comparan los tratamientos térmicos IQ y IQA sobre la aleación CAB 200, es decir el efecto del envejecimiento. Este estudio del efecto del envejecimiento se ha realizado mediante calorimetría DSC y mediante medidas de FI las cuales confirman el desplazamiento en temperaturas de la transformación por el efecto del envejecimiento. Sin embargo este efecto no se repite en la aleación CAB 300 y no se puede analizar en la aleación CAB 400.

Una posible explicación de este efecto es que el envejecimiento promueve el ordenamiento atómico DO_3 , el cual estaba parcialmente inhibido por un templado tan rápido. Este proceso reduce la energía libre de Gibbs de la fase austenita β haciéndola más estable y desplazando la transformación hacia bajas temperaturas. En el caso de la aleación CAB 300 se temple ya a fase martensita por lo que las vacantes se aniquilan preferentemente en las interfaces de martensita tras lo cual no tendremos ni la sobresaturación de vacantes ni la configuración atómica que permita un ordenamiento DO_3 que minimice la energía libre de la austenita β .

VI.2.3.Tratamiento BQ

En la *figura VI.14* se presentan las curvas de DSC correspondientes a la transformación directa e inversa de las tres aleaciones después del templado BQ en agua a 100°C. En este caso, a diferencia de los tratamientos IQ e IQA donde la martensita quedaba estabilizada, la aleación CAB 400 presenta una buena transformación, con una entalpía de transformación de 10 J/g (*tabla VI.2*).

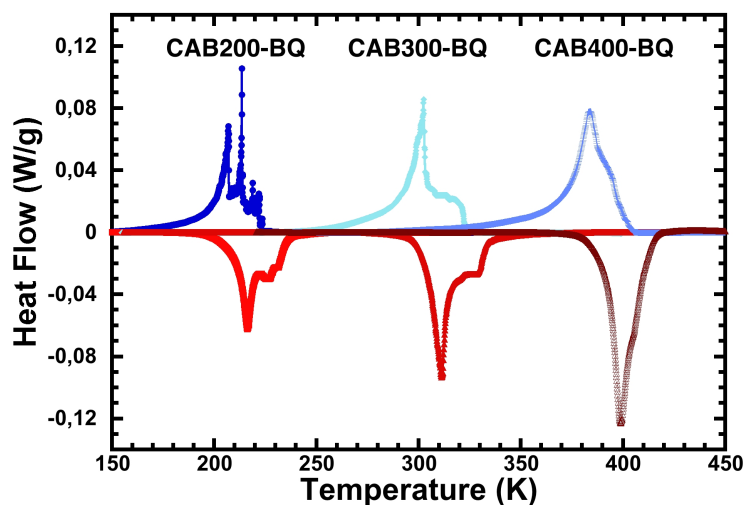


Figura VI.14. Medidas de DSC correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento BQ.

En la *figura VI.15* se presentan las curvas de fracción transformada obtenidas de las medidas de DSC durante la transformación directa e inversa de las tres aleaciones después del templado BQ en agua a 100°C.

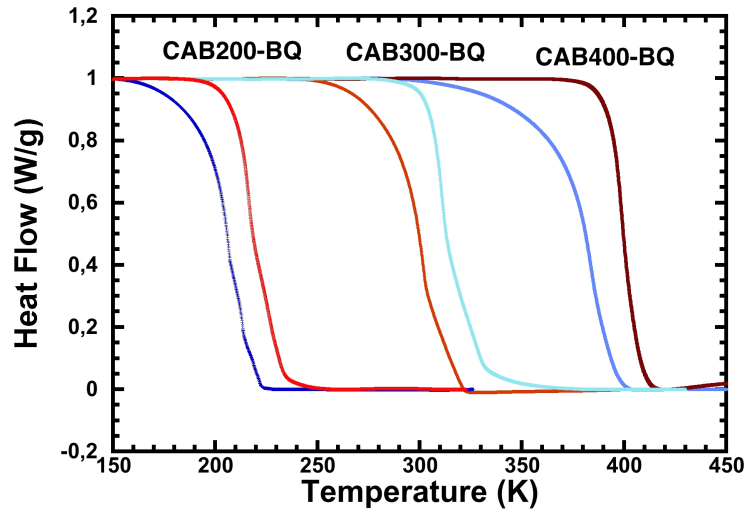


Figura VI.15. Curvas de fracción transformada correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento BQ. Estas curvas dejan de manifiesto la baja histéresis térmica de estas transformaciones.

VI.2.4. Tratamiento BQA

El último tratamiento BQA consiste en añadir un envejecimiento de 180°C durante 24 h al templado en agua a 100°C (BQ). Las curvas de DSC y de fracción transformada de la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento BQA se presentan en la *figura VI.16* y *figura VI.17* respectivamente.

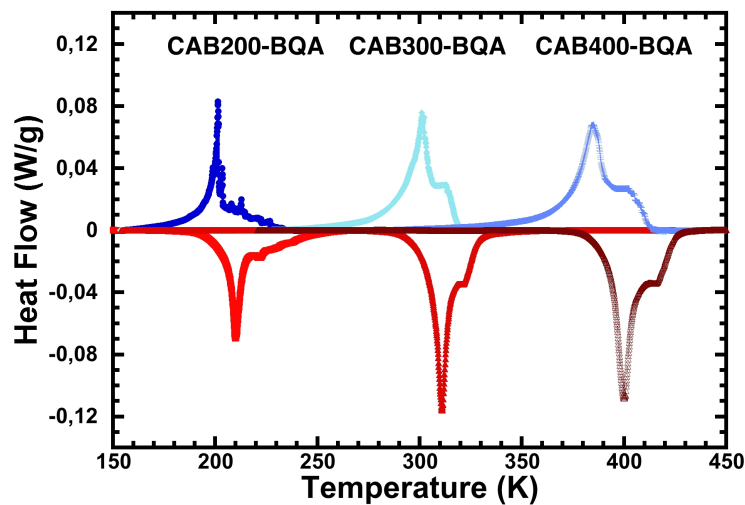


Figura VI.16. Medidas de DSC correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento BQA.

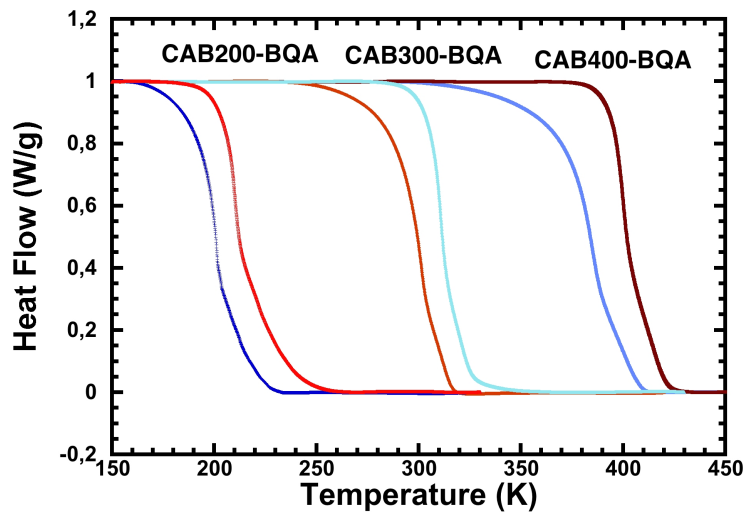


Figura VI.17. Curvas de fracción transformada correspondientes a la transformación directa e inversa de las aleaciones CAB 200, CAB 300 y CAB 400 después del tratamiento BQA.

El efecto del envejecimiento es similar al observado en el templado en agua a 0°C (IQA), esto es un ligero desplazamiento de la transformación hacia bajas temperaturas en el caso de la aleación CAB 200 tal y como se observa en la *figura VI.19*. Este fenómeno no se repite para la aleación CAB 300 ni para la aleación CAB 400 en las cuales la mayor parte de la transformación ocurre a una temperatura muy similar antes y después del envejecimiento, tal y como se observa en la *tabla VI.2*. La aleación CAB 200 es también la única que presenta unas curvas de DSC más abruptas durante la transformación martensítica tal y como se observa en la *figura VI.18*. Este comportamiento nos recuerda a la γ'_1 martensita 2H ortorrómbica que tiende a generarse en grandes plaquetas de martensita por lo que sus curvas de DSC presentan picos abruptos que corresponden a variantes individuales. Sin embargo la histéresis térmica es muy pequeña (entorno a los 10°C) más propia de la martensita β'_1 que es la propia de las transformaciones térmicamente inducidas, por lo que parece que el comportamiento abrupto puede ser debido a la formación de grandes variantes β'_1 .

Aparte de conseguir inducir la transformación martensítica en las tres aleaciones, las cuales cubren un amplio rango de temperaturas, el tratamiento BQA promueve el ordenamiento completo DO₃ de la fase austenita y reducir la concentración de vacantes proveniente del templado mediante su envejecimiento. Obviamente este ordenamiento y reducción de vacantes va a evitar la evolución de la transformación durante las medidas.

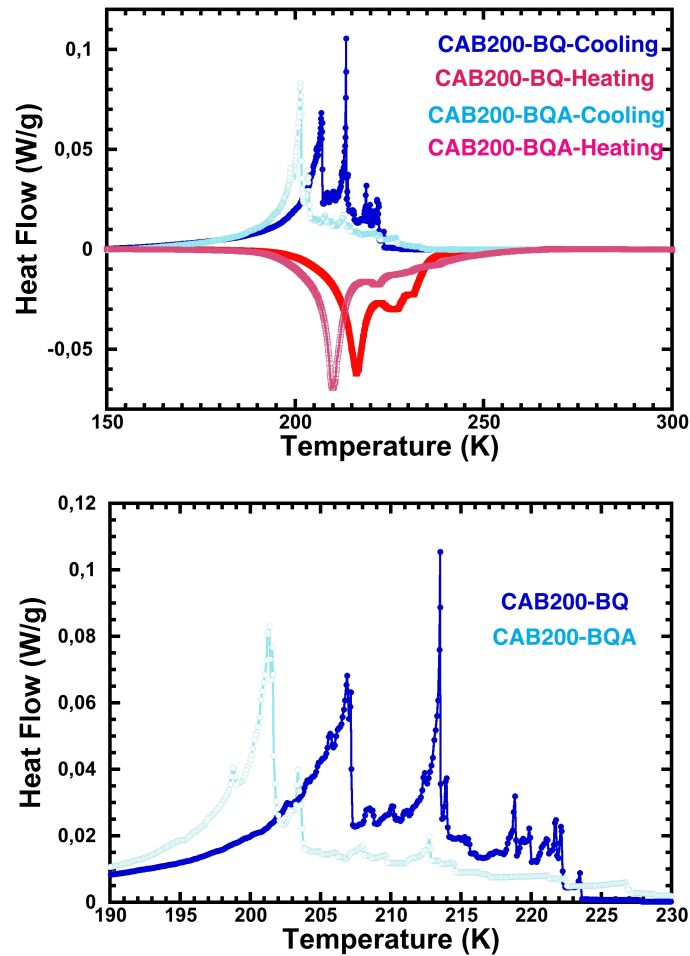


Figura VI.18. Medidas de calorimetría durante la transformación directa e inversa de la aleación CAB 200 después de los tratamientos BQ y BQA (arriba). Estas medidas dejan de manifiesto el desplazamiento de la transformación hacia bajas temperaturas por el efecto del envejecimiento. En la imagen de abajo se muestra en más detalle la transformación directa de la aleación CAB 200 para ambos tratamientos térmicos BQ y BQA donde se puede observar el comportamiento abrupto de la transformación.

VI.2.5. Tratamientos térmicos: Conclusiones

En la *tabla VI.2* se presentan las temperaturas y las entalpías de transformación para las tres aleaciones tras ser sometidas a los 4 tratamientos térmicos estudiados.

Tras el tratamiento BQ las aleaciones CAB 200 y CAB 300 presentan una transformación bien desarrollada con una entalpía de transformación superior a las que presentaban tras los tratamientos IQ e IQA, *tabla VI.2*. Esto significa que tras los tratamientos IQ e IQA la martensita también estaba estabilizada parcialmente en las aleaciones CAB 200 y CAB 300 y no sólo en la CAB 400. La estabilización parcial de la transformación en la muestra CAB 300 tras los templados IQ e IQA, se podía esperar y comprender ya que la temperatura de temple (0°C) es inferior a M_s por lo que la martensita transformada durante el temple puede quedar fácilmente estabilizada por el bloqueo de las interfases por las vacantes de temple [Kus 04, Kus 04b]. Para la aleación CAB 200 sin embargo la temperatura del temple es superior a la temperatura

M_s y la explicación no es tan sencilla. Una posible explicación puede ser la formación de defectos complejos producidos por vacantes provenientes del templado, las cuales se aglomeran generando defectos más extensos, como por ejemplo bucles prismáticos de dislocación, que tengan efectos negativos en la transformación.

| | M_s (K) | M_f (K) | A_s (K) | A_f (K) | $T_{Picoenf}$ (K) | $T_{Picocal}$ (K) | ΔH (J/g) |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| CAB 200 IQ | 233 | 181 | 203 | 263 | 206 | 216 | 3.6 |
| CAB 200 IQA | 255 | 181 | 195 | 275 | 199 | 208 | 3.7 |
| CAB 200 BQ | 222 | 165 | 198 | 227 | 206 | 216 | 5.4 |
| CAB 200 BQA | 226 | 170 | 193 | 250 | 201 | 210 | 5.4 |
| | | | | | | | |
| CAB 300 IQ | 325 | 255 | 293 | 338 | 302 | 311 | 6.3 |
| CAB 300 IQA | 331 | 253 | 294 | 347 | 300 | 309 | 6.6 |
| CAB 300 BQ | 320 | 257 | 294 | 349 | 302 | 311 | 8.0 |
| CAB 300 BQA | 315 | 254 | 293 | 335 | 300 | 311 | 8.0 |
| | | | | | | | |
| CAB 400 IQ* | 369 | 271 | 305 | 412 | 345 | 387 | 1.2 |
| CAB 400 IQA* | 360 | 276 | 302 | 405 | 341 | 384 | 1.3 |
| CAB 400 BQ | 399 | 312 | 381 | 412 | 383 | 398 | 10.0 |
| CAB 400 BQA | 408 | 320 | 384 | 422 | 384 | 400 | 9.8 |

Tabla VI.2. Temperaturas y entalpía de transformación de las tres aleaciones tras ser sometidas a los 4 tratamientos térmicos estudiados. Las temperaturas de transformación M_s , M_f , A_s y A_f se han determinado al 2% y 98% de la transformación. También se han determinado las temperaturas del pico de la transformación directa e inversa que nos dan una información más representativa de toda la transformación. La entalpía se han tomado como la media de la entalpía de la transformación inversa y directa. *Las aleación CAB 400 tras el tratamiento IQ e IQA se encuentran fuertemente estabilizadas por lo que sus temperaturas de transformación no se pueden comparar con las obtenidas para los tratamientos de BQ y BQA.

Teniendo todos estos aspectos en cuenta se puede concluir que el tratamiento térmico BQ consistente en un **tratamiento de solución sólida a 750°C durante 30 minutos** seguido de un **templado en agua a 100°C** es un tratamiento que garantiza una buena transformación para las aleaciones de Cu-Al-Be que transforman en un amplio rango de temperaturas. Además un posterior envejecimiento, **BQA**, de **24 horas a 180°C** fomenta una aumento del orden DO_3 de la fase austenita y la eliminación de la sobresaturación de vacantes provenientes del templado.

Por otro lado resulta llamativo que en todas las aleaciones se observa unos “hombros” en las curvas de DSC en las zonas de alta temperatura tanto en la transformación directa como en la transformación inversa. Estos hombros revelan que una cierta cantidad de martensita transforma a unas temperaturas más elevadas.

Con el fin de clarificar el origen de este comportamiento se ha estudiado la aleación CAB 300 BQ antes y después de un lijado superficial, este estudio que se presenta en la *figura VI.19* muestra que el hombro disminuye al lijar la muestra. Este hecho nos indica que el origen del hombro está ligado a un efecto de superficie, muy probablemente a una oxidación del Be, el cual tiene mucha tendencia a la oxidación, durante el tratamiento de solución sólida a alta temperatura. La oxidación del Be en la superficie genera un gradiente de concentración de Be y una región del material con una composición más pobre en Be justo en las inmediaciones de la superficie. Esta región con menos cantidad de Be transforma a más altas temperaturas produciendo el hombro que se observa en las curvas de DSC. Una vez identificado el problema, es fácil serolverlo prestando especial atención a la atmósfera inerte bajo la que se realizan los tratamientos térmicos.

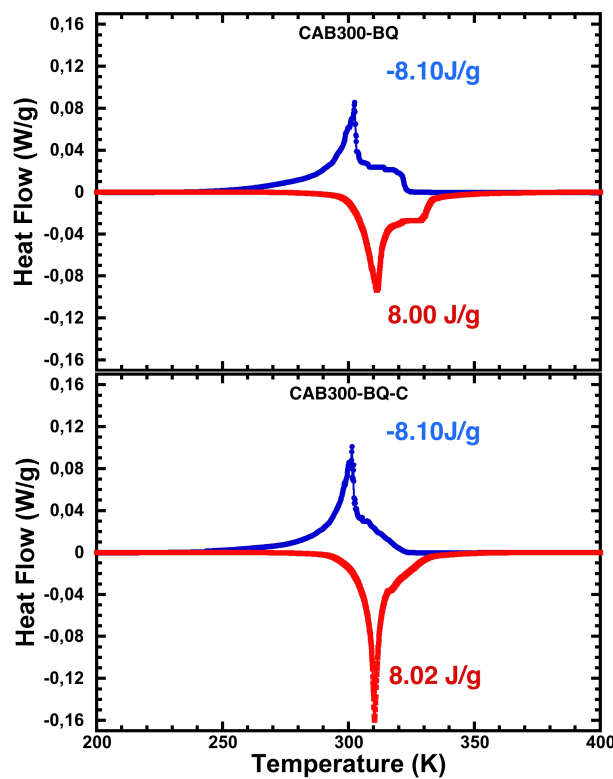


Figura VI.19. Curvas de DSC para la aleación CAB 300 BQ antes (arriba) y después del lijado (abajo). El hecho de que la muestra lijada presente un “hombro” menor nos indica que es el origen de este hombro es un problema generado en la superficie de la muestra, por la oxidación.

VI.3. Estabilidad Térmica de las Aleaciones de Cu-Al-Be

El hecho de trabajar con aleaciones con memoria de forma provenientes del sistema binario Cu-Al implica que estamos empleando aleaciones que se presentan en sus fases metaestables y que un sobrecalentamiento puede dar lugar a los procesos de difusión que conducen a la precipitación de las fases estables las cuales degradan la transformación martensítica. Debido a esta razón es importante estudiar los procesos de difusión y la estabilidad de estas aleaciones con la temperatura.

A pesar de ello existen pocos trabajos en la bibliografía respecto a la difusión atómica en la fase austenita de estas aleaciones basadas en el sistema binario Cu-Al y los pocos trabajos existentes son contradictorios [Asu 66, Rom 83]. Romig Jr. determinó una energía de activación de la difusión del Al en la fase austenita β de $E_a=1.69\pm 0.02\text{eV}$ en el rango de temperaturas 800-950°C (1073-1223K) mientras de los datos obtenidos del trabajo de Asundi y West [Asu 66] se puede estimar una energía de activación de $E_a=1.198\pm 0.005\text{eV}$ en el rango de temperaturas 400-550°C (673-823K). Este último dato no fue determinado por Asundi y West pero sí los valores de la difusividad del Al en la fase austenita del sistema binario Cu-Al. En la *tabla VI.3* se presentan dichos valores y a partir de ellos se obtienen la energía de activación, *figura VI.20*.

| T (°C) | D _{exp} (cm ² /s) |
|--------|---------------------------------------|
| 550 | 9.4 x 10 ⁻⁹ |
| 540 | 7.6 x 10 ⁻⁹ |
| 520 | 5.0 x 10 ⁻⁹ |
| 500 | 3.2 x 10 ⁻⁹ |
| 480 | 1.9 x 10 ⁻⁹ |
| 460 | 1.2 x 10 ⁻⁹ |
| 440 | 6.9 x 10 ⁻¹⁰ |
| 420 | 3.9 x 10 ⁻¹⁰ |
| 400 | 2.2x10 ⁻¹⁰ |

Tabla VI.3. Datos experimentales de difusividad del Al en fase β del sistema binario Cu-Al obtenidos por Asundi y West [Asu 66].

Mediante la siguiente expresión para la difusividad se puede obtener la energía de activación:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (8)$$

Donde D es el coeficiente de difusividad, D_0 constante de proporcionalidad, E_a es la energía de activación de la difusión, k la constante de Boltzman y T la temperatura.

En la *figura VI.20* se ha representado el D_{exp} (izquierda) y $\ln(D_{exp})$ (derecha) en función de $1/T$, así de la regresión lineal se obtiene el valor de la energía de activación $E_a=1.198\pm 0.005\text{eV}$ así como la constante de proporcionalidad $D_0=2.05\pm 0.02\text{m}^2/\text{s}$:

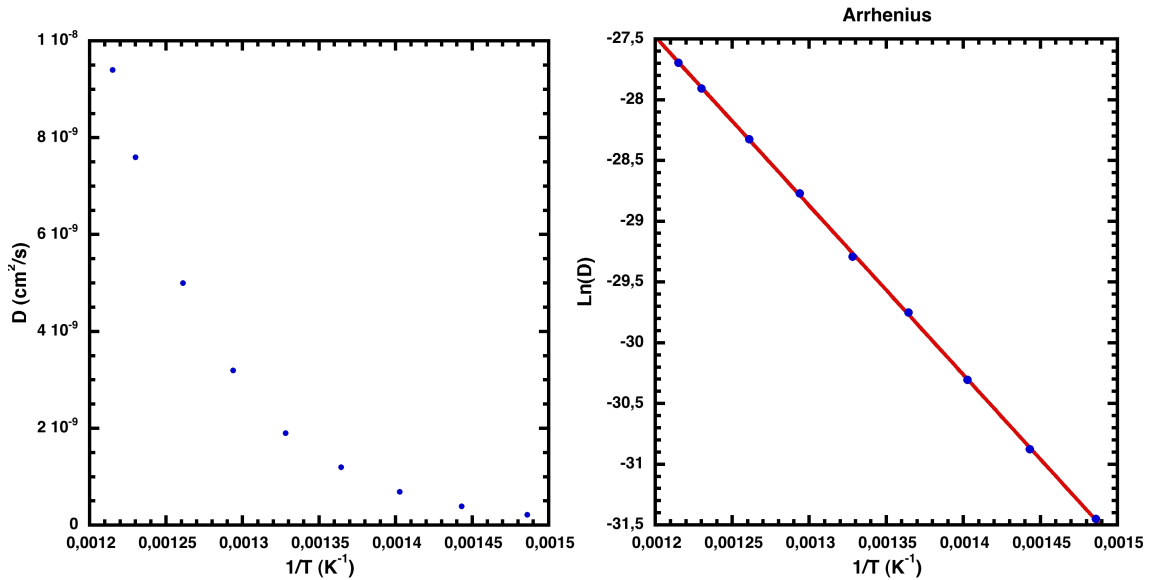


Figura VI.20. Se ha representado los datos obtenidos por Asundi y West Dex (izquierda) y $\ln[D_{exp}]$ (derecha) en función de $1/T$ para determinar los valores $E_a=1.198\pm 0.005\text{eV}$ y $D_0=2.05\pm 0.02\text{m}^2/\text{s}$ mediante la regresión lineal.

El estudio de la difusión en la fase austenita del sistema binario Cu-Al es complicado cuando la fase austenita proviene de un templado y es metaestable: ya que las temperaturas de transformación martensítica en estas aleaciones son elevadas para concentraciones cercanas a la composición eutectoide. Este hecho provoca que se produzca la difusión y la precipitación de las fases estables a temperaturas cercanas a la transformación y resulte complicado su estudio. Por otro lado incrementando la concentración del Al se consiguen reducir las temperaturas de transformación. Sin embargo eso impone aproximarse a la frontera del dominio de estabilidad de la fase β , y entonces resulta difícil evitar la precipitación de las fases estables incluso a altas temperaturas o durante el templado. Por estas razones es muy complicado y poco práctico controlar la transformación martensítica en el sistema binario y se opta por añadir un tercer elemento en la aleación que reduzca las temperaturas de transformación y que de más estabilidad a las fases austenita y martensita. Tal como se comentó en el Capítulo II el Be reduce fuertemente las temperaturas de transformación, así una pequeña cantidad permite obtener las temperaturas de transformación lo suficientemente alejadas de las temperaturas de difusión atómica para poder realizar un estudio de este último proceso.

VI.3.1. Estudio del Pico de Relajación de la Fase β en las Aleaciones de Cu-Al-Be

Los procesos de difusión a larga distancia que dan lugar a la precipitación de fases estables, vienen precedidos por procesos de difusión a corta distancia. Tales procesos, como por ejemplo la relajación Zener, son responsables de una relajación anelástica que se puede estudiar mediante FI. La relajación Zener es un proceso térmicamente activado de difusión a primeros vecinos que obedece una ley de Arrhenius, lo que permite determinar la energía de activación y el tiempo de relajación característico del proceso el cual está estrechamente relacionado con la difusión a larga distancia.

Con el fin de estudiar los procesos de difusión de las aleaciones ternarias de Cu-Al-Be mediante fricción interna se han empleado las aleaciones CAB 300 y CAB 400 cuya composición se muestra en la *tabla VI.1*. Las aleaciones son varillas monocristalinos con el eje [001] a lo largo del eje del cilindro. Ambas aleaciones han sido sometidas al mismo tratamiento térmico BQ descrito en la sección anterior y que consiste en:

Tratamiento de solución sólida 750°C
+
Templado en agua a 100°C

Las medidas de fricción interna se han realizado en un péndulo de torsión invertido que trabaja en modo subresonante, empleándose una amplitud de oscilación $\epsilon=10^{-5}$ para evitar producir deformaciones plásticas.

VI.3.1.1 Pico de relajación en la aleación CAB 400

En la *figura VI.21* se muestra las medidas de fricción interna y variación de módulo en función de la temperatura para la aleación CAB 400. Esta *figura VI.21*, corresponde al calentamiento y se observa un primer pico en la fricción interna a una temperatura de 400K que pertenece a la transformación martensítica inversa y que tiene asociado un endurecimiento de la aleación y por lo tanto un incremento del módulo dinámico. Esta medida concuerda bien con las temperaturas de transformación obtenidas mediante calorimetría DSC [Lop 13] en la sección anterior.

A temperaturas más elevadas en torno a los 500 K se observa un pico considerablemente más pequeño que precede a un aumento del fondo de fricción interna. Se ha estudiado dicho pico en función de la frecuencia como se muestra en la *figura VI.22* donde se aprecia como el pico se desplaza hacia altas temperaturas a medida que la frecuencia se hace más grande lo que nos indica que nos encontramos ante un proceso de relajación térmicamente activado.

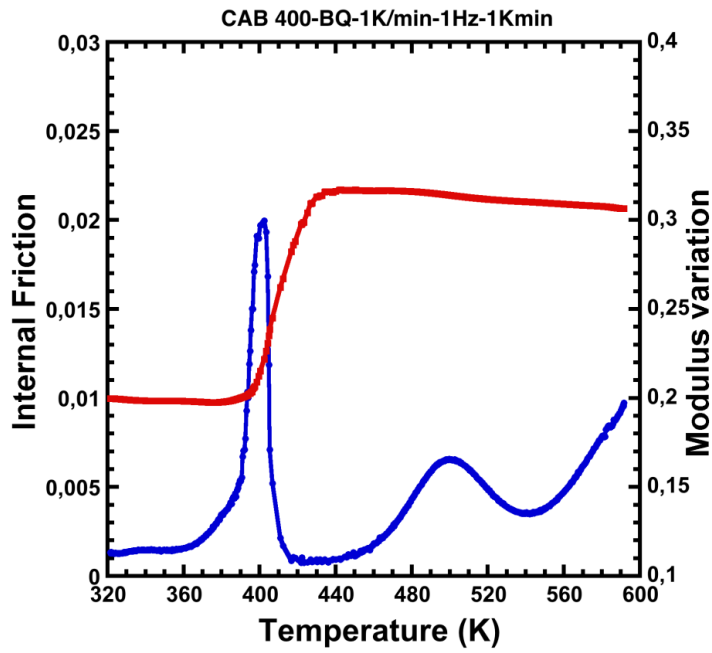


Figura VI.21. Medidas de fricción interna (azul) y variación del módulo dinámico (rojo) durante el calentamiento de la aleación CAB 400. La velocidad de calentamiento empleada es de 1 K/min mientras la frecuencia de oscilación es de 1 Hz.

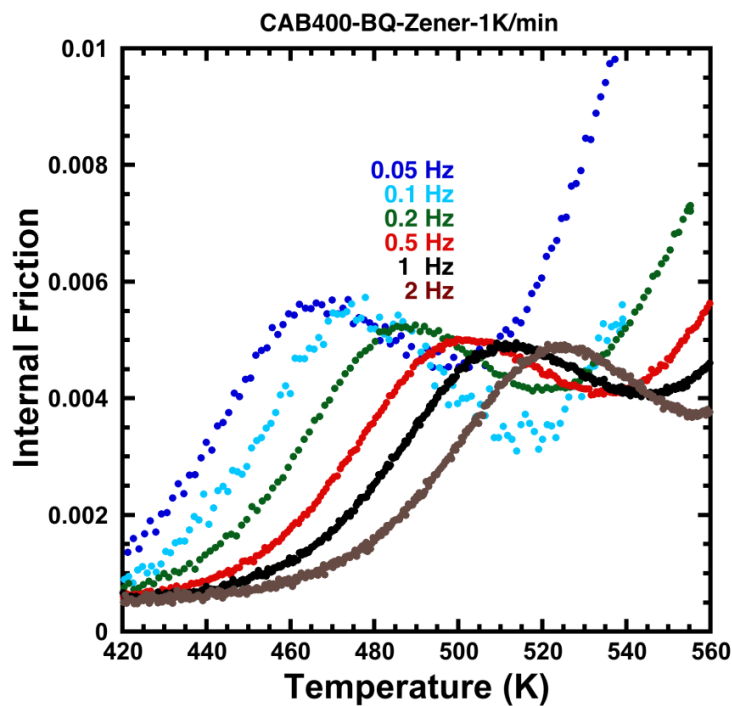


Figura VI.22. Medidas de fricción interna a diferentes frecuencias durante el calentamiento a 1 K/min de la muestra CAB 400. Se puede observar como los picos de fricción interna se desplazan en temperatura en función de la frecuencia.

Los procesos de relajación térmicamente activados obedecen una ley de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (9)$$

Donde τ es el tiempo de relajación, τ_0 es el tiempo característico de relajación o tiempo límite de relajación, E_a es la energía de activación del proceso de difusión, k es la constante de Boltzman y T la temperatura.

En la *figura VI.23* viene representado el diagrama de Arrhenius del cual se ha obtenido una energía de activación del proceso de $E_a=1.38\pm 0.05$ eV y un tiempo de relajación característico de $\tau_0=(5.11\pm 0.07)10^{-15}$ s.

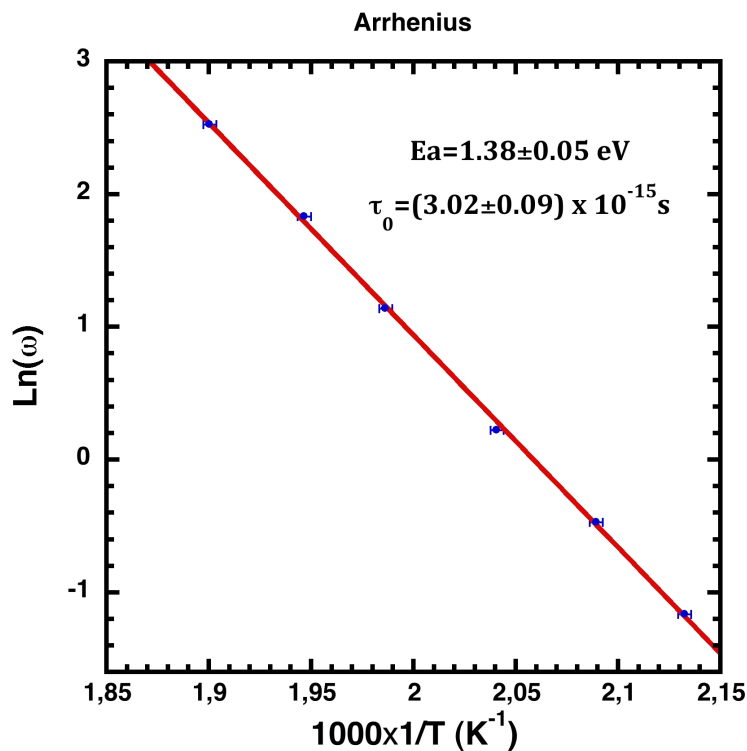


Figura VI.23. Diagrama de Arrhenius, para el proceso de relajación observado en la aleación CAB 400, mediante el cual se determina la energía de activación y el tiempo de relajación característico.

Con el fin de conocer el proceso microscópico responsable de esta relajación se ha comparado, en la *figura VI.24*, el pico de relajación experimental con un pico de Debye que corresponde a un pico producido por una relajación con un único tiempo de relajación (por ejemplo un defecto puntual intersticial). De esta manera la anchura relativa del pico de fricción interna respecto a la anchura del pico de Debye es un indicativo importante para determinar la naturaleza del proceso de relajación.

El pico de Debye se describe mediante la siguiente relación [San 01]:

$$FI = \tan\theta(T^{-1}) = \tan\theta_{\max} \frac{1}{\cosh\left[\frac{Ea}{r_2(\beta)k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p}\right)\right]} \quad [10]$$

Donde $\tan\phi$ es la fricción interna, $\tan\phi_{\max}$ es el máximo del pico de fricción interna y $r_2(\beta)$ es la anchura relativa del pico.

En la *figura VI.24* se observa que el pico experimental ajusta bien con el pico de Debye con un pequeño parámetro de corrección de $r=1.25$ lo que indica que el proceso está relacionado con la relajación de un defecto puntual. Debido al tamaño de los átomos se pueden descartar los defectos intersticiales como causantes de la relajación, por lo que todo apunta a que el proceso observado es una relajación Zener.

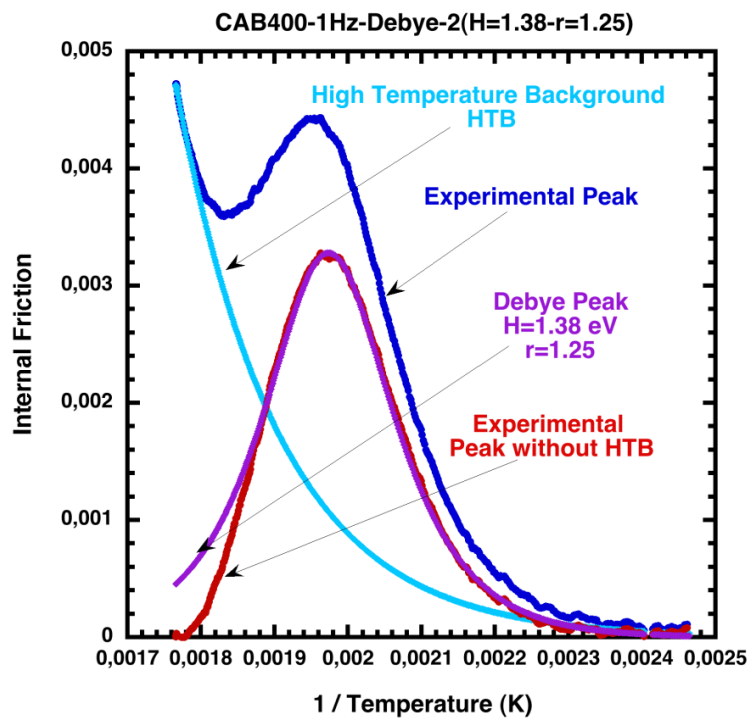


Figura VI.24. Pico de relajación para una frecuencia de oscilación de 1Hz, al que se le ha restado el fondo de altas temperaturas y se ha comparado con el pico de Debye.

VI.3.1.2 Pico de relajación en la aleación CAB 300

La relajación tipo Zener también se da en la aleación CAB 300 que contiene más Be y unas temperaturas de transformación inferiores, en la *figura VI.25* se presenta el estudio del pico en función de la frecuencia.

Es importante destacar que los picos de FI correspondientes a la relajación tipo Zener son menos intensos para la aleación CAB 300, con una concentración Cu-Al 23.16%-Be 2.03% (%At), que para la aleación CAB 400 con una concentración Cu-Al 22.79%- Be 1.80% (%At).

El diagrama de Arrhenius correspondiente a la relajación de la muestra CAB 300 se presenta en la *figura VI.26*. La energía de activación en este caso, $E_a=1.24\pm 0.10$ eV, es sensiblemente inferior a la obtenida para la muestra CAB 400, $E_a=1.38\pm 0.05$ eV, sin embargo ambos resultados son compatibles ya que los intervalos abarcados por el margen de error se solapan. Merece la pena comentar que el error en la E_a de la aleación CAB 300, diagrama *figura VI.26*, es bastante mayor que en el caso de las aleación CAB 400 *figura VI.26*. Esto es debido a la dificultad de precisar las temperaturas del máximo del pico como consecuencia de su baja intensidad y de que los picos en este caso, CAB 300, no están tan bien definidos. Por estas razones entendemos que la medida de la energía de activación sobre la muestra CAB 400 ($E_a=1.38\pm 0.05$ eV) es más fiable.

Por otro lado la comparación con el pico de Debye, *figura V.27*, vuelve a dejar de manifiesto que la relajación es producida por un defecto puntual.

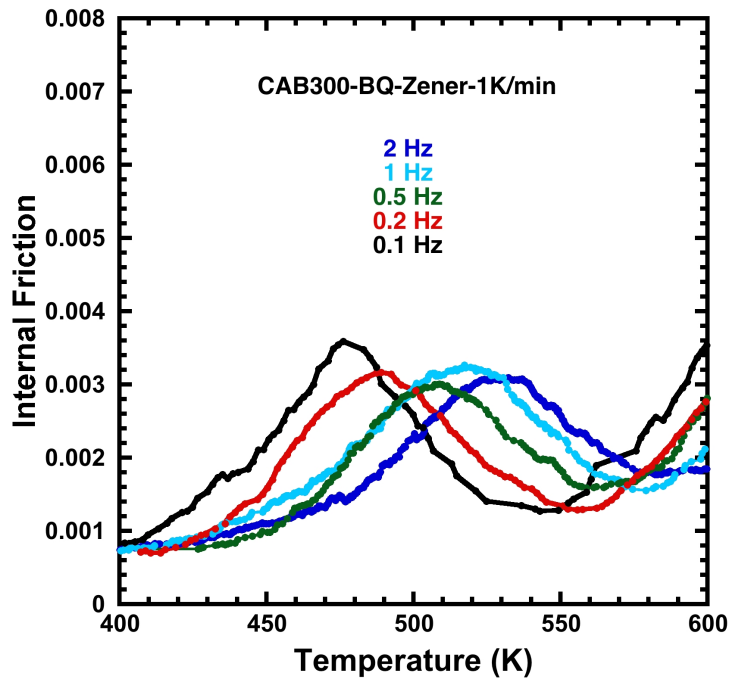


Figura VI.25. Medidas de fricción interna sobre la muestra CAB 300 a diferentes frecuencias de oscilación durante el calentamiento a 1 K/min. Se puede observar como los picos de fricción interna se desplazan en temperatura en función de la frecuencia.

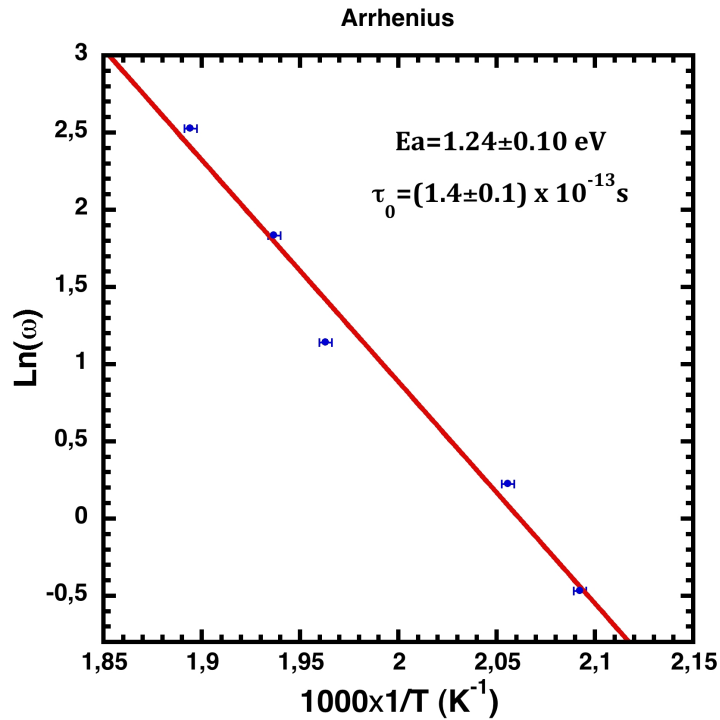


Figura VI.26. Diagrama de Arrhenius del proceso de relajación observado en la aleación CAB 300, mediante el cual se determina la energía de activación y el tiempo de relajación característico.

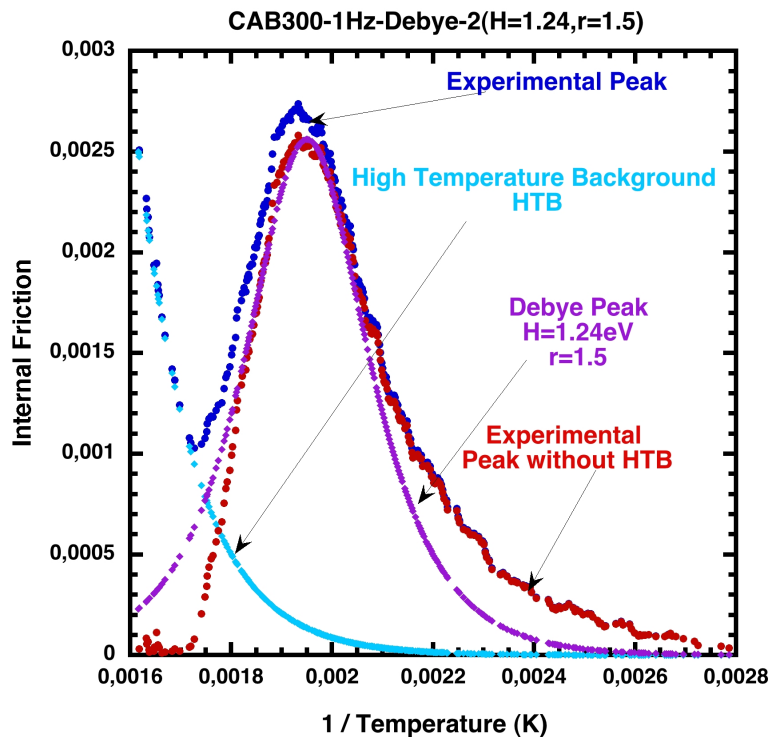


Figura VI.27. Pico de FI, correspondiente a una relajación de la aleación CAB 300, para una frecuencia de oscilación de 1Hz. A este pico se le ha restado el fondo de altas temperaturas y se ha comparado con el pico de Debye.

VI.3.1.3 Modelo atómico del proceso de relajación

La relajación Zener fue observada por primera vez en 1943 por C. Zener [Zen 43], para la solución sólida de Cu-Zn (latón α) con estructura cúbica centrada en las caras (fcc). Unos años más tarde el propio Zener sugirió un modelo para explicar este fenómeno [Zen 47], basado en la reorientación de una pareja de átomos de soluto por la acción de una tensión aplicada.

En el caso de las soluciones sólidas un solo defecto puntual en la red cristalina de los sistemas cúbicos genera una distorsión que tiene la misma simetría que la propia red, por lo que el movimiento de este defecto puntual no genera ningún tipo de relajación [Now 72]. En cambio una pareja de defectos puntuales en configuración de primeros vecinos actúa como un dipolo elástico, siendo la dirección del dipolo la dirección que une ambos elementos de la pareja. En ausencia de una tensión aplicada las diferentes orientaciones p de los dipolos elásticos tienen la misma energía en la red cristalina por lo que son igual de probables. Por otro lado, si se aplica una tensión suficiente, la degeneración se puede romper y algunas de las orientaciones del dipolo elástico pueden reducir la energía local de la red respecto a otras orientaciones. En este caso, se produce una reorientación o relajación anelástica del dipolo hacia la configuración energéticamente más favorable generando un pico de fricción interna.

Sin embargo, existen restricciones para la observación de esta relajación anelástica impuestas por el hecho de que la simetría del defecto (dipolo elástico) debe ser inferior a la simetría de la red. Para las estructuras cúbicas centradas en las caras (fcc) solo defectos con una simetría ortorrómbica en configuración de primeros vecinos y con simetría tetragonal en posición de segundos vecinos son capaces de producir una relajación observable [Now 72]. En el caso de la red cúbica centrada en el cuerpo (bcc) solo defectos con una simetría trigonal en la configuración de primeros vecinos y defectos con una simetría tetragonal en la configuración de segundos vecinos pueden producir una relajación observable [Now 72].

En el caso de las aleaciones de Cu-Al-Be que hemos estudiado, el pico de relajación se produce en la fase β que es una fase cúbica con un orden DO_3 , un grupo puntual $Fm-3m$ y un parámetro de red de $a=5.825\text{\AA}$, *figura VI.28*. Por lo tanto, las reglas de selección de la anelasticidad en la austenita son las reglas de selección de un cristal bcc. En un sistema cúbico un defecto presenta una simetría trigonal cuando uno de los ejes $[111]$ del cristal permanece como un eje ternario de rotación en presencia del defecto. Por su parte un defecto presenta una simetría tetragonal cuando se encuentra posicionado en uno de los ejes $[100]$ del cristal.

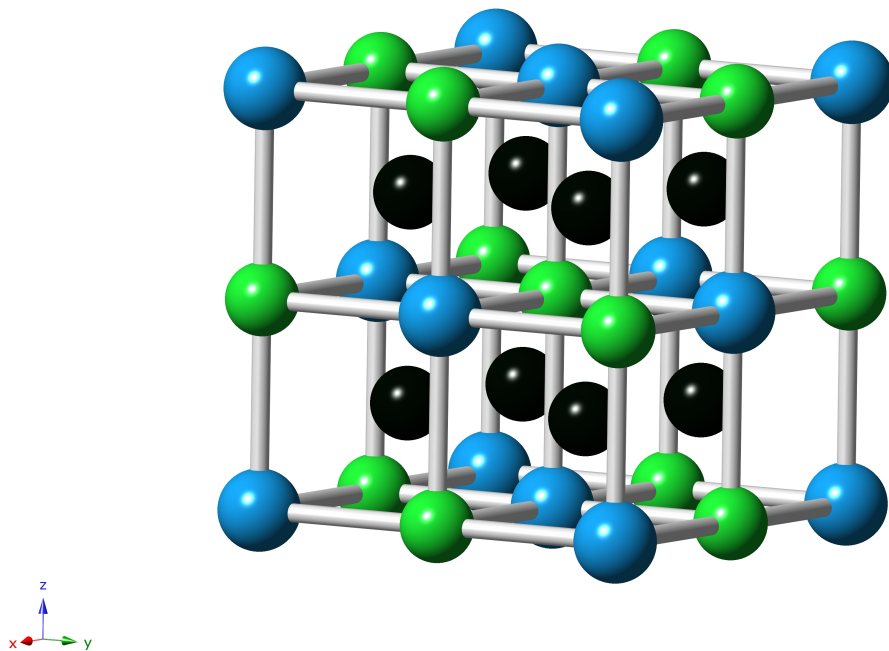


Figura VI.28. Estructura cristalina de la fase austenita con un orden DO_3 , un grupo puntual $Fm-3m$ y un parámetro de red de $a=5.825 \text{ \AA}$. Los átomos azules corresponden a átomos de Al mientras los verdes y negros son átomos de Cu (y Be que entra en pequeñas cantidades sustituyendo al Cu). Los átomos de Al se encuentran en la subred β mientras los átomos de Cu(Be) se dividen en dos subredes la α y γ . Los de la subred γ se han representado mediante un color verde claro mientras los átomos de las subred α se han representado en color negro.

En nuestro caso, como estamos empleando un péndulo de torsión sobre una muestra cilíndrica y monocristalina la cual está orientada de manera que la dirección cristalográfica $[001]$ coincide con el eje del cilindro, estamos aplicando la tensión solo en el plano $\{001\}$. Esto significa que no es posible observar la relajación anelástica producida por un defecto trigonal en la configuración de primeros vecinos por que no hay ninguna fuerza en la dirección $[111]$ que rompa la degeneración de los niveles energéticos de los cuatro posibles dipolos elásticos $[111]$. El tipo de defecto causante de la relajación debe ser por lo tanto el defecto tetragonal en la configuración de segundos vecinos.

Analizando los espectros de la *figura VI.21* y *figura VI.22*, correspondientes a la aleación CAB 400, se puede observar que la relajación es ligeramente más intensa en la primera medida realizada tras el templado, *figura VI.21*. Este hecho nos hace pensar que las vacantes y/o el desorden juegan un papel importante en el proceso de relajación, ya que tras la primera medida en la cual la concentración de vacantes alcanza su equilibrio, la altura del pico se reduce y posteriormente ya no varía significativamente.

Otro aspecto importante es que la intensidad de la relajación Zener aumenta al incrementar la concentración del átomo de soluto responsable de dicha relajación y en

este caso la aleación con una concentración de Be mayor, la CAB 300, no presenta un pico de relajación mayor. Además no hemos encontrado en la literatura referencia alguna al pico Zener del Be en la solución sólida del Cu la cual es una aleación comercial muy estudiada lo que nos indica que el Be no tiene tendencia a producir una distorsión suficiente en las aleaciones de base Cu como para generar la relajación Zener. Las concentraciones indican que existe un ligero déficit de átomos de Al para ocupar todas las posiciones en la estructura con orden DO_3 por lo que parece lógico que las posibles vacantes se encuentren sustituyendo los átomos de Al. Sin embargo el estudio realizado por S. Dennler y J. Hafner [Den 06] para la estructura DO_3 de la aleación Fe_3Si pone de manifiesto que el este defecto es energéticamente muy poco favorable. Por ello consideramos que es más probable paliar esta falta de átomos de Al con un átomo de Cu(Be) en posición de “antisite” (As) en la subred β del Al. Las vacantes por su parte según el análisis de S. Dennler y J. Hafner encontrarían la posición energéticamente más favorable sustituyendo al Cu(Be) en la red subred α , ver *figura VI.29*.

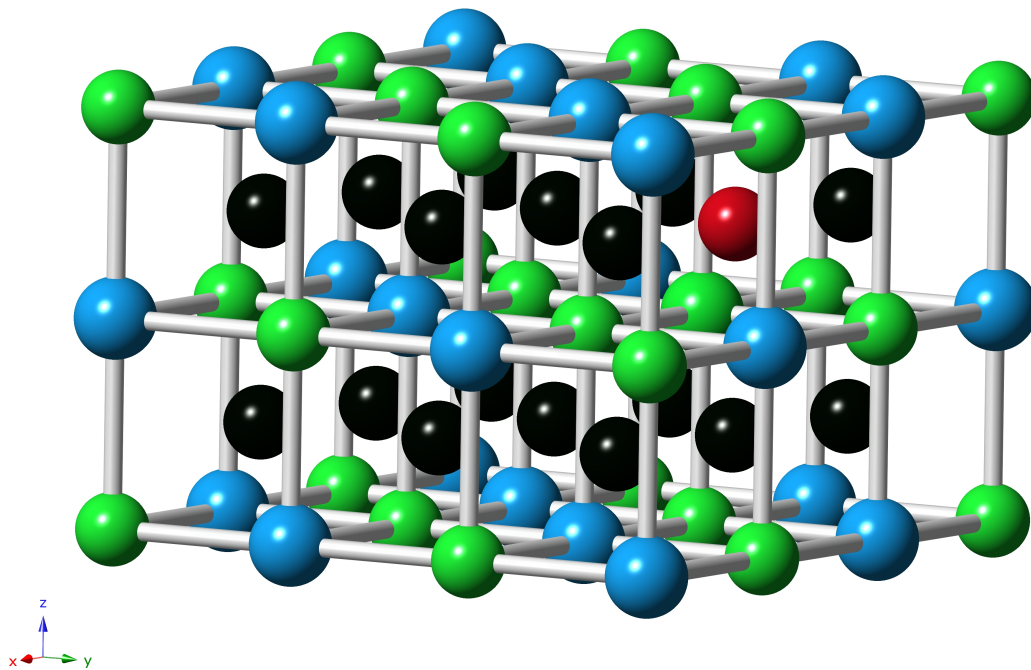


Figura V.29. Estructura DO_3 donde se ha representado media celda unidad más en la dirección $[010]$ para una mejor visualización de ésta con la vacante. Los átomos de Al se han representado mediante una esferas azules, los átomos de Cu(Be) se han representado mediante esferas verdes y negras y la vacante mediante una esfera roja.

Teniendo todo lo anterior en cuenta se propone el siguiente modelo de relajación anelástica para la fase austenita intermetálica con una estructura próxima a la estructura DO_3 .

Los átomos en torno a la vacante colapsarán ligeramente hacia el hueco producido por la vacante en su posición de reposo la cual se describe en la *figura V.31.a*. En esta *figura V.31.a* se ha representado el plano $\{0,0,1/2\}$ y el plano $\{0,0,3/4\}$ de la estructura DO_3 superpuestos, con un átomo de Cu(Be) en la subred β del Al (posición antisite As) y una vacante en la subred α del Cu(Be). Estos dos defectos en posición de primeros vecinos, la vacante junto con el átomo de Cu(Be) en la subred del Al, generan una distorsión que se puede describir mediante un dipolo elástico. Al aplicar una tensión de torsión perpendicular a la dirección $[001]$ el dipolo se reorienta, en función de la tensión aplicada, en el plano $\{001\}$ (que es del papel) mediante un intercambio de un átomo de Cu(Be) en posición γ con la vacante en una posición α *figura V.30.a* y *figura V.30.b*.

Cuando la tensión oscilante complete medio ciclo y alcance el valor cero el sistema tenderá a evolucionar hacia la configuración de reposo, *figura VI.30.c*. Durante la segunda parte del ciclo, la tensión que toma valores negativos reorienta de nuevo el dipolo *figura VI.30.d*. Finalmente al concluir el ciclo cuando la tensión sea 0 el sistema tenderá a evolucionar hacia la configuración de reposo nuevamente. Durante el ciclo completo por lo tanto el dipolo elástico rota y vuelve a su posición inicial (o una equivalente energéticamente) produciendo la anelasticidad que observamos mediante las medidas de FI.

Por lo tanto el pico de relajación observado en estas aleaciones de Cu-Al-Be se puede considerar como un proceso de difusión del Cu(Be) a corto alcance en la fase austenita con orden DO_3 . Esta difusión a corto alcance es el primer paso de la difusión a largo alcance por lo que la energía de activación así como el tiempo de relajación característico se pueden vincular a los procesos de difusión a larga distancia de Cu(Be) en la fase intermetálica β .

Por otro lado esta relajación tiene las mismas características que una relajación Zener, pero esta última se define para soluciones sólidas y en este caso se ha estudiado una fase intermetálica siendo los mecanismos de relajación diferentes. Por esta razón emplear el término *relajación Zener* en este caso puede ser discutible por lo que emplearemos el término *relajación tipo Zener*.

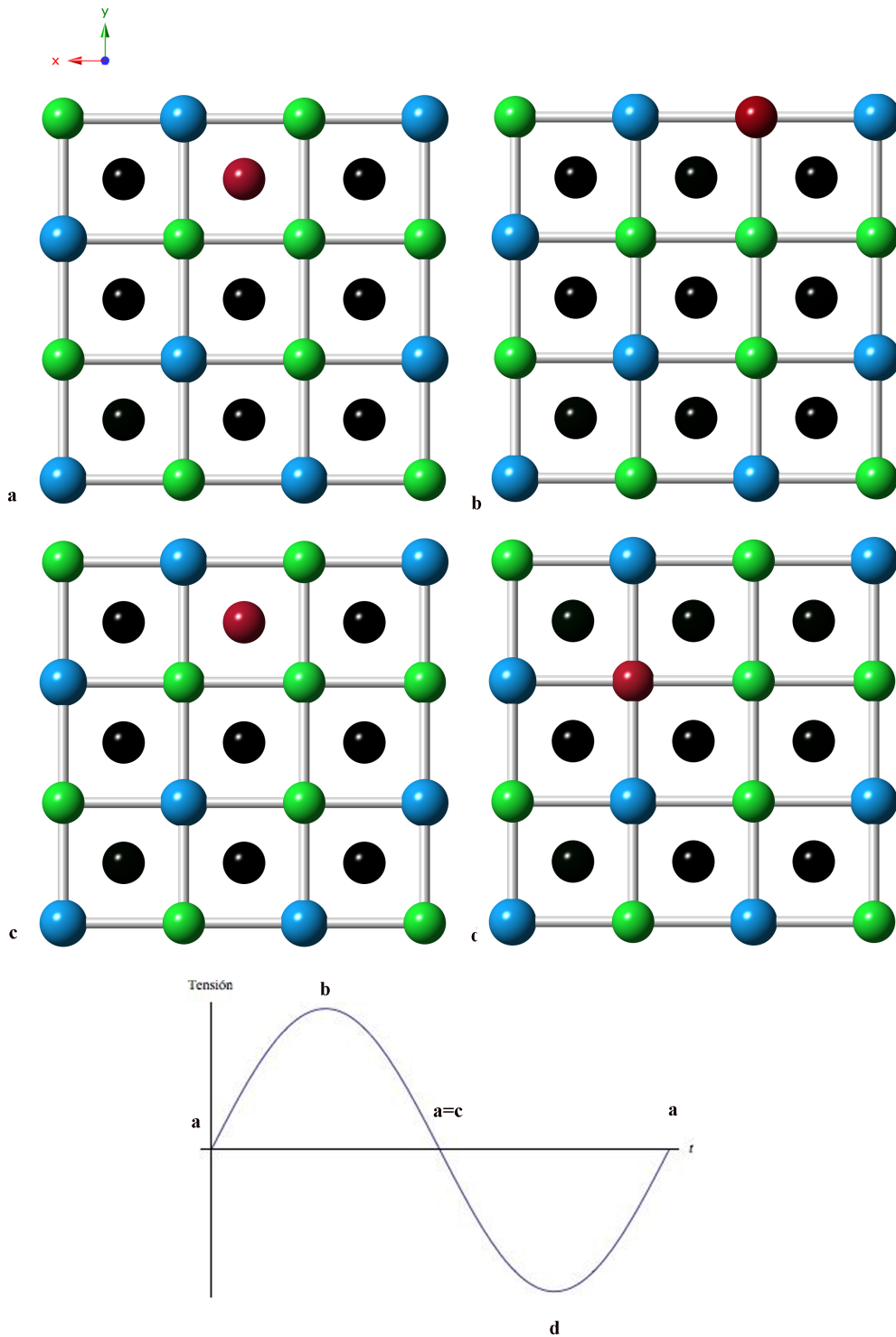


Figura VI.30.(a) Plano $\{0,0,1/2\}$ y el plano $\{0,0,3/4\}$ de la estructura DO_3 superpuestos, con un átomo de Cu(Be) en la subred β del Al y una vacante en la subred α del Cu(Be). Bajo el efecto de la tensión la vacante intercambia la posición con un átomo de Cu (Be) de la subred γ orientándose el dipolo en la dirección $[010]$ (b) o la dirección $[100]$ (d). Al retirar la tensión la vacante tiende a volver a su posición de reposo en la subred α ya que le es más favorable energéticamente ($c=a$).

VI.3.2 Estudio de la precipitación de las fases estables

Con el fin de comprobar que efectivamente la relajación observada en el apartado anterior es un proceso de difusión a corto alcance, previo a la difusión a larga distancia, se han realizado medidas de FI sobre la aleación CAB 300 hasta temperaturas superiores al pico tipo Zener.

Tras el estudio de la relajación tipo Zener se ha medido la transformación martensítica termoelástica de la aleación CAB 300 la cual no ha sufrido cambios aparentes por el hecho de subir en temperatura hasta 630 K en repetidas ocasiones, *figura VI.32.a*. Sin embargo, tras mantener la aleación a 730 K durante 1 hora la transformación comienza a deteriorarse tal y como se ve en la *figura VI.32.b* donde se puede observar como los picos de transformación disminuyen considerablemente de tamaño y la transformación se desplaza hacia bajas temperaturas, el ciclo de histéresis por su parte se hace mayor. Tras 2 horas a 730 K, *figura VI.31.c*, las temperaturas no evolucionan respecto al estadio anterior (1h a 730K) pero los picos si se hacen ligeramente menos intensos señal de que la transformación se está deteriorando. Por otro lado el nivel del fondo de FI aumenta en la fase austenita.

Estos efectos se pueden justificar con la existencia de precipitados de fases estables, los cuales deterioran la transformación y varían la concentración de la fase austenita desplazando las temperaturas de transformación. El aumento del ciclo de histéresis también es efecto de los precipitados al igual que el aumento de la FI en la fase austenita. La presencia de diferentes fases en la aleación CAB 300 tras 2h a 730K, se ha comprobado mediante microscopía electrónica de barrido, *figura VI.32*.

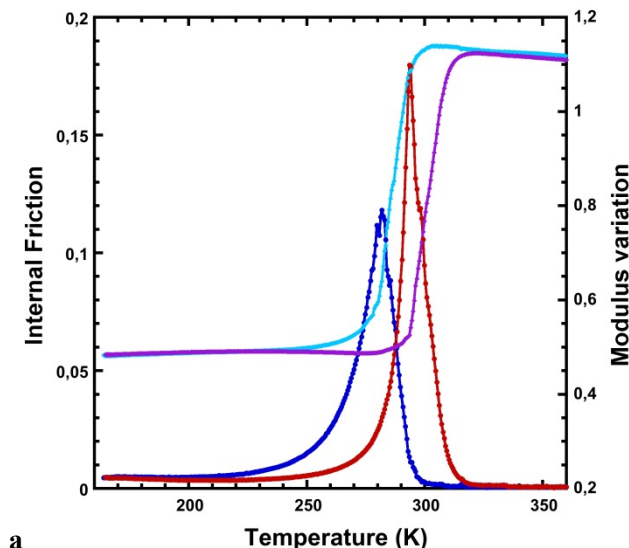


Figura VI.31. Medidas de FI y variación de módulo durante la transformación martensítica directa e inversa de la aleación CAB 300 obtenidas empleando una amplitud de oscilación de 10^{-5} , una frecuencia de oscilación de 2Hz y una velocidad de enfriamiento/calentamiento de 2K/min. Las medidas de la figura **a** corresponden a la transformación tras el estudio de los picos tipo Zener (donde la muestra ha alcanzado los 630K repetidas veces).

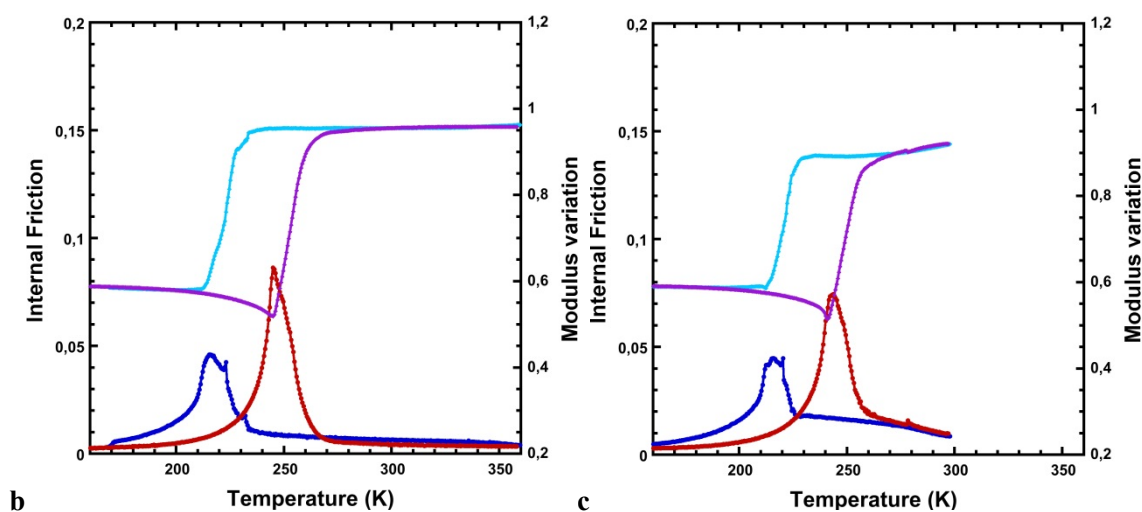


Figura VI.31. Las figura **b** y **c** corresponden a la transformación después de que la muestra haya estado 1 y 2 horas respectivamente a 730 K.

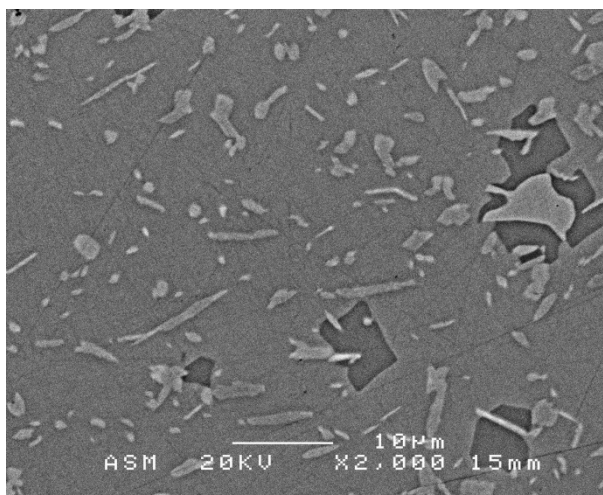


Figura VI.32. Imagen de electrones retrodispersados (1.2 nA) que muestra la microestructura de la aleación CAB 300 tras 2 horas a 730 K. Se puede observar que la microestructura la componen 3 fases diferentes.

Se han realizado análisis EDS cuantitativos sobre la muestra en las regiones que se indican en la *figura VI.33*. Los resultados de estos análisis, que se presentan en la *tabla VI.3*, confirman la presencia de tres fases: fase austenita β , fase γ y fase α . La fase β es la matriz donde ha precipitado la fase estable γ con una cantidad ligeramente mayor de Al (más oscura en las imágenes) y la fase α con una cantidad menor de Al (más clara en las imágenes).

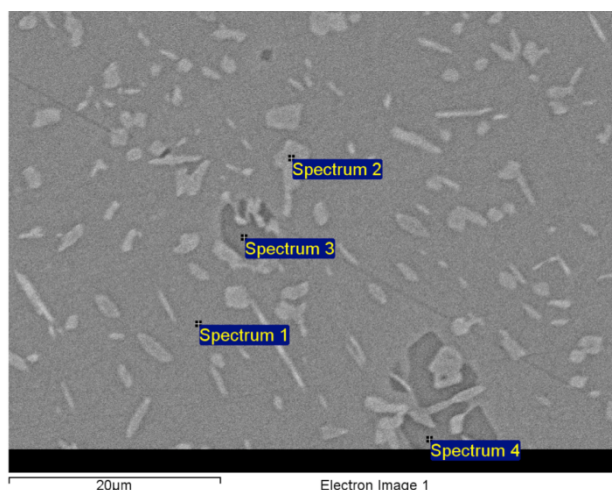


Figura VI.33. Imagen de electrones retrodispersados (0.7 nA, WD 15, 2000x) que muestra la microestructura de la aleación CAB 300 tras 2 horas a 730 K y los puntos donde se han realizado las medidas de EDS cuantitativas.

En la *tabla V.3* se presentan los análisis cuantitativos realizados en los puntos señalados en *figura V.33*, sólo se consideran válidos los puntos en los cuales la suma de todos los componentes esté entre 98%-102% (% en peso).

| Puntos | Cu (% Peso) | Al (% Peso) |
|--------|-------------|-------------|
| 1 | 88.47 | 11.53 |
| 2 | 88.58 | 11.42 |
| 3 | 85.66 | 14.23 |
| 4 | 85.64 | 14.37 |

Tabla VI.3. Composiciones normalizadas en la aleación CAB 300 obtenidas mediante análisis EDS cuantitativos. La composición del Be no se ha representado por que no es posible analizar mediante EDS debido a que es un elemento muy ligero.

En la *figura VI.34* se presenta la transformación de la aleación CAB 400 antes y después de subir varias veces hasta 630 K para estudiar la relajación tipo Zener. En este caso los procesos de precipitación se han producido durante el estudio del pico correspondiente a la relajación anelástica, sin necesidad de un tratamiento a temperaturas superiores como ocurre con el caso de la aleación CAB 300. Por lo tanto parece que el Be, además de desplazar las temperaturas de transformación hacia bajas temperaturas, frena los procesos de difusión dando estabilidad a la fase austenita. Esto se podía entender si consideramos que el Be pudiese frenar el movimiento de las vacantes a larga distancia debido a una cierta energía de enlace Be-vacante que hiciese que las vacantes roten en torno a los átomos de Be. Si ello fuese así, podríamos concluir que el átomo en posición *antisite* As de la figura VI.30, fuese de Be.

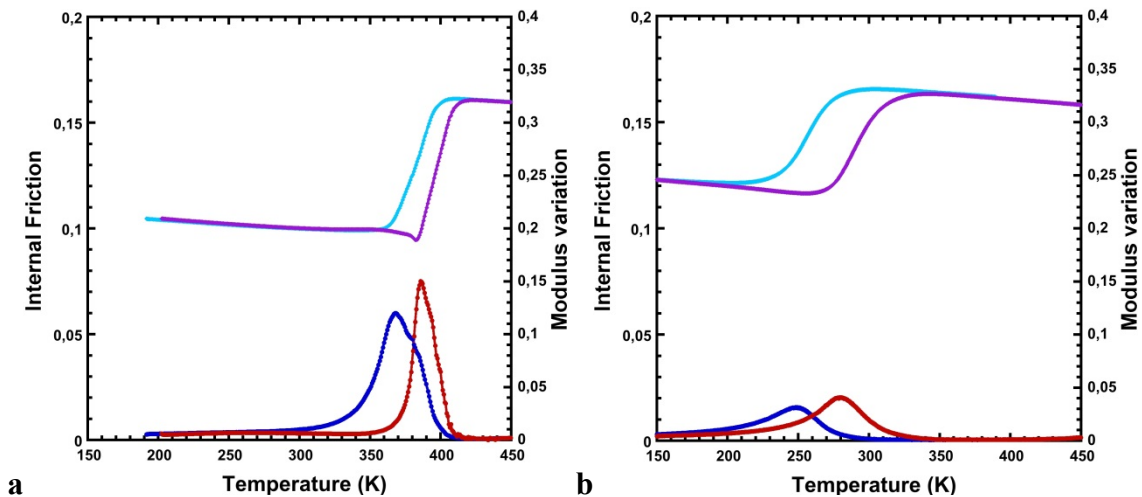


Figura VI.34. Medidas de FI y variación de módulo durante la transformación martensítica directa e inversa de la aleación CAB 400 obtenidas empleando una amplitud de oscilación de 10^{-5} , una frecuencia de oscilación de 1Hz y una velocidad de enfriamiento/calentamiento de 1.5K/min. Las medidas de la figura **a** corresponden a la transformación antes del estudio de los picos tipo Zener (donde la muestra ha alcanzado los 630K repetidas veces) mientras en la figura **b** se corresponden a la transformación después del estudio, donde se puede apreciar que la transformación se ha desplazado y el ciclo de histéresis se ha hecho más grande.

VI.4. Propiedades termomecánicas de las aleaciones Cu-Al-Be

Una vez estudiado el tratamiento térmico idóneo para inducir la transformación martensítica y tras haber analizado la estabilidad térmica de las aleaciones de Cu-Al-Be se han estudiado sus propiedades termomecánicas. En este apartado se han realizado medidas de deformación bajo carga y ensayos superelásticos sobre la muestra CAB 300 obteniendo la línea de Clausius-Clapeyron. Finalmente se ha realizado una discusión de los resultados obtenidos para las aleaciones de Cu-Al-Be así como una comparación de ciertas características con las aleaciones de Cu-Al-Ni.

VI.4.1. Transformación térmica bajo carga

La transformación martensítica inducida térmicamente bajo carga ha sido estudiada bajo diferentes tensiones en la aleación CAB 300 tal y como se muestra en la *figura VI.35* donde se muestran las medidas de deformación bajo carga durante la transformación directa e inversa. Tal y como era de esperar se aprecia un claro desplazamiento de las temperaturas por el efecto de la tensión aplicada acorde con la relación de Clausius-Clapeyron. Por otro lado la aleación CAB 300 monocristalina presenta una gran deformación asociada a la transformación directa bajo tensión así como una gran recuperación durante la transformación inversa también bajo tensión. Para tensiones altas, de unos 51 MPa, la deformación durante la transformación directa alcanza el 10.5% que se recupera prácticamente en su totalidad durante la transformación inversa.

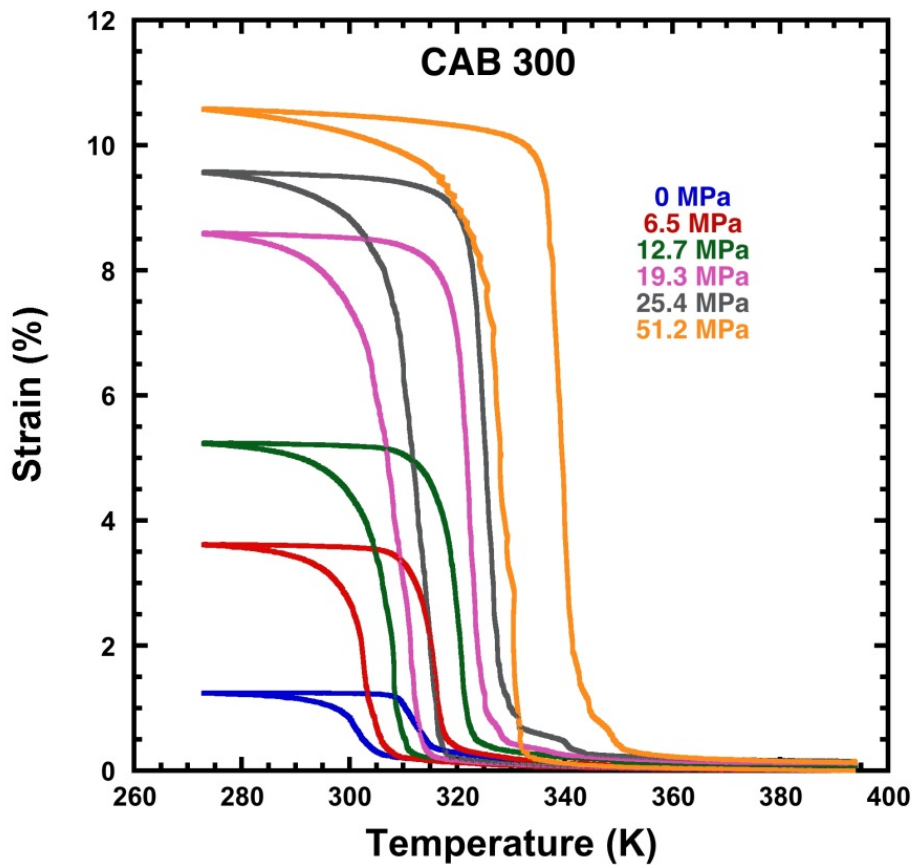


Figura VI.35. Medidas de deformación durante diferentes ciclos térmicos a distintas cargas sobre la muestra CAB 300. La velocidad de enfriamiento /calentamiento empleada es de 1.5°C/min.

En la *figura VI.36* se muestran 5 ciclos térmicos bajo una tensión de 45MPa que muestran la buena reproducibilidad de estas aleaciones ya que prácticamente todos los ciclos se superponen. En este caso además no se observa un desplazamiento significativo de parte de la transformación inversa bajo carga como ocurría en las aleaciones de Cu-Al-Ni por el efecto de la estabilización de la martensita. Si bien hay que tener en cuenta que en este caso la muestra es cilíndrica con un diámetro de 1mm y en el caso de las aleaciones de Cu-Al-Ni las muestras era paralelepípedos con una sección de 0.8x0.8 mm².

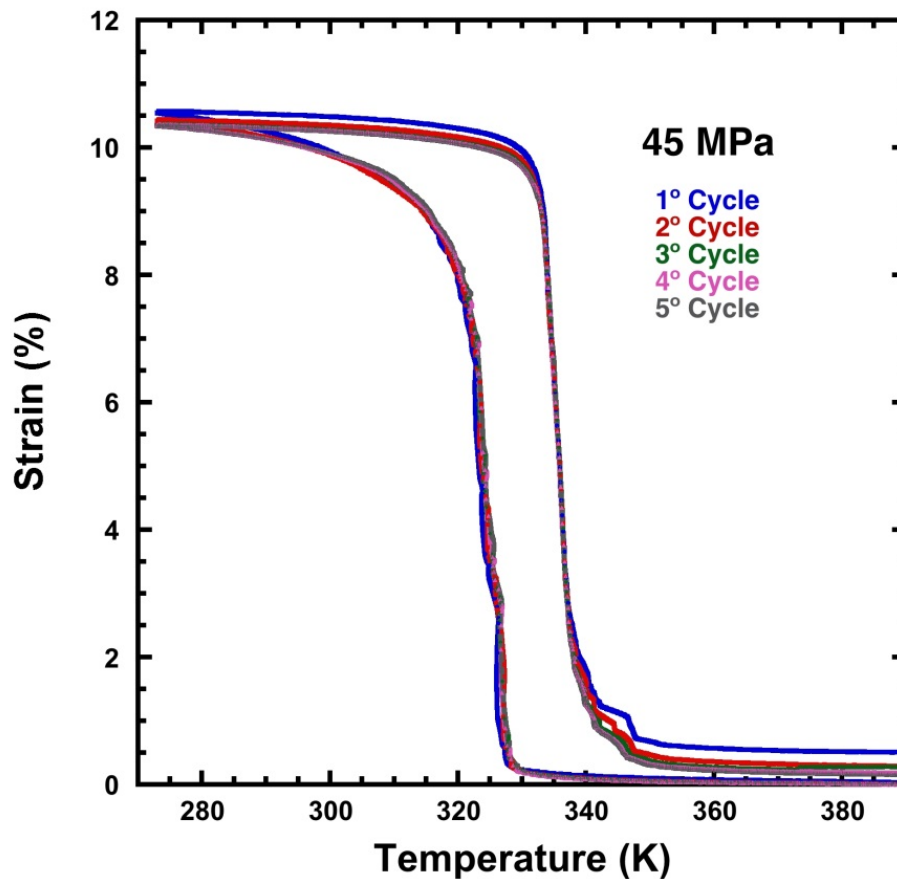


Figura VI.36. Medidas de deformación durante diferentes 5 ciclos térmicos bajo 45 MPa sobre la muestra CAB 300 donde se aprecia la buena reproducibilidad de la aleación. La velocidad de enfriamiento /calentamiento empleada es de 1.5°C/min.

Teniendo en cuenta la gran deformación asociada a la transformación bajo carga, la excelente recuperación bajo carga durante la transformación y la buena reproducibilidad de la transformación bajo carga se puede concluir que esta aleación CAB 300 monocristalina presenta un excelente efecto memoria de forma. Este excelente comportamiento unido a la pequeña histéresis que presentan, hacen de estas aleaciones ideales para trabajar como actuadores.

VI.4.2. Transformación inducida por tensión

Con el objetivo de caracterizar la transformación martensítica inducida por tensión se han realizado ensayos superelásticos a diferentes temperaturas y hasta diferentes deformaciones máximas sobre la aleación CAB 300 monocristalina. En la *figura VI.37* se muestran las medidas de tensión-deformación realizadas durante varios ciclos superelásticos de la aleación a diferentes temperaturas donde se aprecia cómo evoluciona la tensión crítica necesaria para inducir la transformación martensítica en función de la temperatura tal y como se esperaba por la relación de Clausius-Clapeyron.

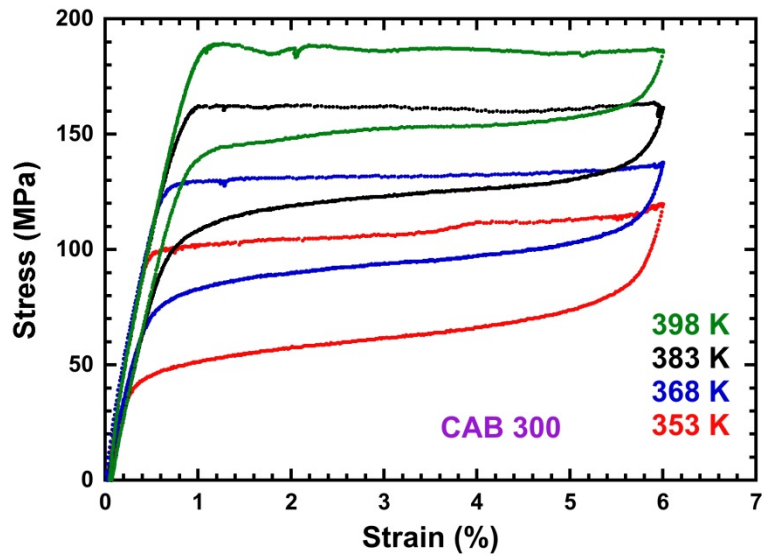


Figura VI.37. Ensayos superelásticos hasta un 6% de deformación para la aleación CAB 300 a diferentes temperaturas.

En ninguno de los ciclos realizados a diferentes temperaturas aparece deformación remanente o residual. Por otro lado los ciclos son bastante repetitivos tal y como se puede apreciar en la *figura VI.38*.

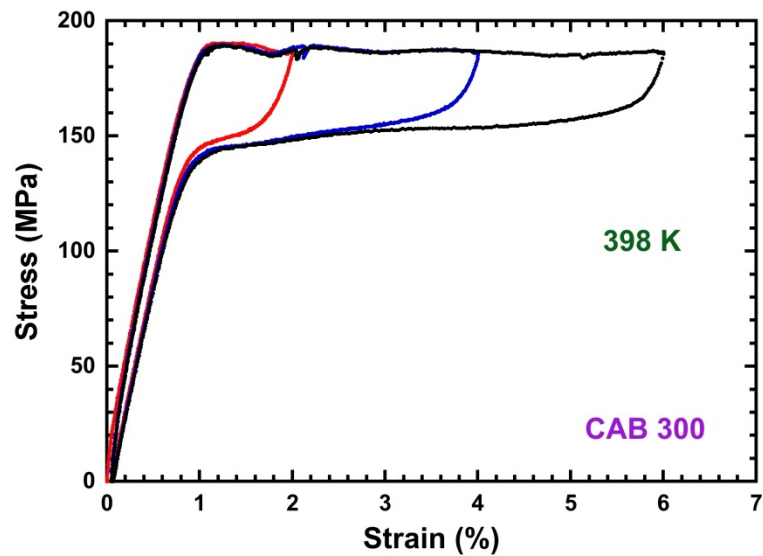


Figura VI.38. Ensayos superelásticos hasta distintas deformaciones máximas para la aleación CAB 300 a una temperatura constante de 398 K.

VI.4.3. Diagrama de Clausius-Clapeyron

Empleando las medidas de deformación bajo carga y los ensayos superelásticos se han construido los diagramas de Clausius-Clapeyron (C-C) para la aleación CAB 300. A partir de este diagrama, que se muestra en la *figura VI.39*, se ha determinado la línea de C-C la cual presenta una pendiente de $2.09 \pm 0.02 \text{ MPa/K}$. Estas medidas también muestran la buena correlación entre las medidas térmicas bajo carga y las medidas del efecto superelástico donde la transformación es inducida por tensión.

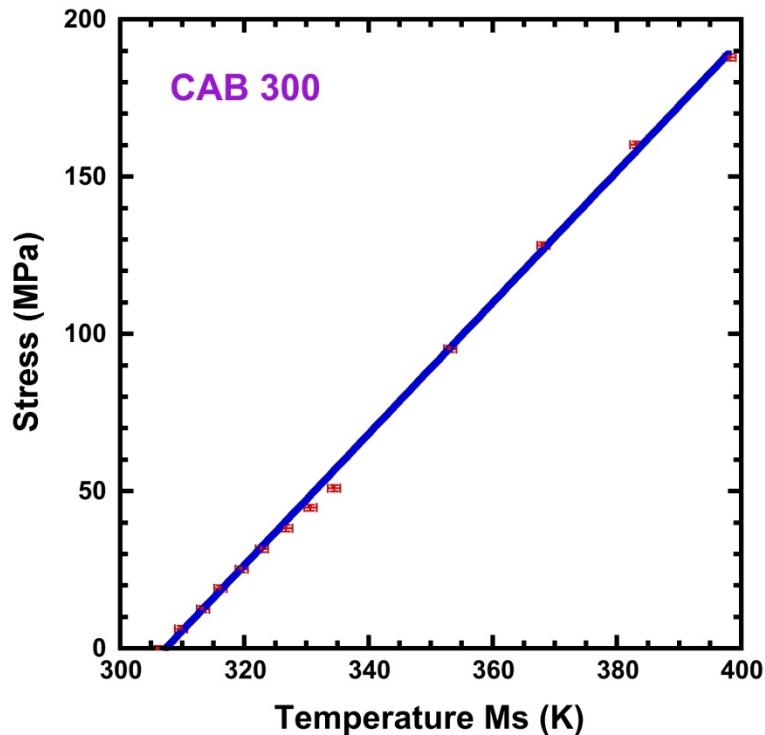


Figura VI.39. Diagrama de Clausius-Clapeyron de la aleación CAB 300 donde se han representado las temperaturas M_s en función de la tensión aplicada para el caso de la transformación térmica bajo tensión y las tensiones críticas en función de la temperatura para el caso de la tensión inducida por tensión.

VI.4.4. Discusión de los resultados

La aleación CAB 300 monocristalina muestra una gran deformación durante la transformación directa bajo carga así como un excelente efecto memoria de forma capaz de recuperar más del 10% de deformación. Además en este caso no se observa un aumento de las temperaturas de la transformación inversa como ocurre con las aleaciones de Cu-Al-Ni estudiadas, si bien estos resultados no son estrictamente comparables por que la muestra de Cu-Al-Be (cilindro) no tiene la misma forma que la de Cu-Al-Ni (paralelepípedo) lo que puede afectar a la relajación de tensiones en la superficie.

Por otro lado el efecto superelástico es reproducible y no produce deformación remanente significativa hasta deformaciones del 6%. La histéresis mecánica entre las curvas de carga y descarga es más grande que en el caso de las aleaciones de Cu-Al-Ni

tal y como se puede apreciar en la *figura VI.40* a pesar de que la histéresis térmica es muy parecida entorno a los 10-15 K. El hecho de que la histéresis mecánica sea superior significa que la capacidad de disipar energía por el efecto superelástico es también mayor siendo el área encerrada entre las curvas de carga y descarga también mayor.

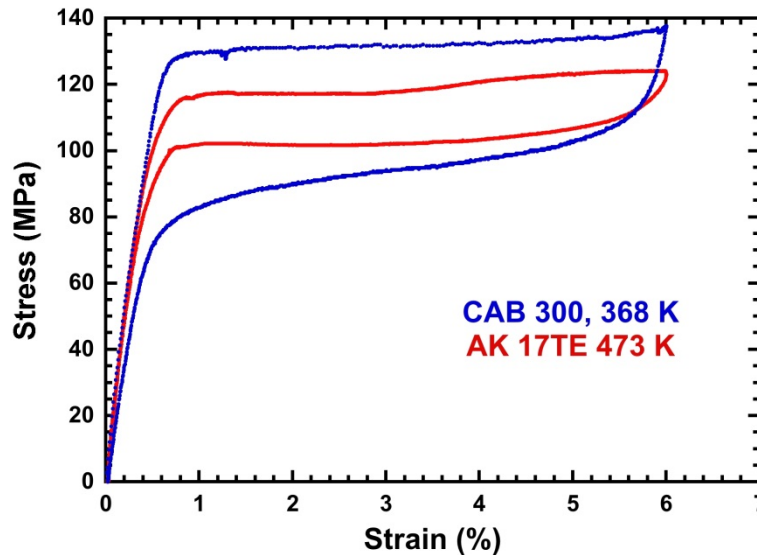


Figura VI.40. Ensayos superelásticos de la aleación CAB 300 a 368 K y la aleación AK 17TE a 473 K, donde se puede apreciar que la histéresis mecánica es muy superior en el caso de la aleación de Cu-Al-Be.

Así pues las aleaciones de Cu-Al-Be parecen más apropiadas para aplicaciones que impliquen disipación de energía. Por otro lado su excelente efecto memoria de forma las hace muy interesantes para trabajar como actuadores a temperaturas bajas e intermedias por debajo de 100°C. Sin embargo para temperaturas más altas, en el rango de 100-200°C, las aleaciones de Cu-Al-Ni muestran mayor potencial debido a su mejor estabilidad térmica.

VI.5. Conclusiones del capítulo

En el presente capítulo se han estudiado las aleaciones con memoria de Cu-Al-Be desde distintas perspectivas. Los aspectos más relevantes se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Se ha realizado un estudio experimental mediante fricción interna de la transformación martensítica termoelástica en función de diferentes parámetros: *frecuencia de oscilación* F ($\omega=2\pi F$), *velocidad de calentamiento enfriamiento* \dot{T} y *amplitud de oscilación* σ_0 . Estos valores describen dos regímenes uno no lineal y el otro lineal.

- Con el fin de comparar los resultados experimentales con los modelos teóricos desarrollados para los espectros de fricción interna de la transformación martensítica, se ha estudiado el valor del pico de FI de la transformación directa en función del

parámetro \dot{T}/ω . El modelo que mejor se ajusta los valores experimentales es el modelo de Gremaud et al. [Gre 87].

-Se han estudiado, mediante calorimetría, 4 tratamientos térmicos para inducir la transformación martensítica en aleaciones con 3 composiciones diferentes que abarcan un amplio rango de temperaturas de transformación. El tratamiento BQA, que consiste en un tratamiento de solución sólida a 1073 K (750°C) durante 30 minutos bajo atmósfera de argón con posterior templado en agua a 373 K (100°C) seguido de un envejecimiento de 24 h a 180°C, ha resultado el idóneo para inducir la transformación de una forma reproducible sin problemas de estabilización de la martensita.

-Se ha identificado, mediante fricción interna, un pico de relajación anelástica tipo Zener en la fase austenita DO₃ (1Hz, ~510 K). Esta relajación, la cual es producida por un proceso de difusión a corto alcance de átomos de Cu(Be), presenta una energía de activación $E_a=1.38\pm 0.05\text{eV}$ para la aleación CAB 400. También se ha propuesto un modelo atómico que sugiere que la relajación es producida por la reorientación del dipolo elástico generado por una vacante y un átomo de Cu(Be). El breve estudio de la precipitación es consistente con el proceso de relajación observado, el cual es un mecanismo de difusión a corta distancia siendo éste el primer paso para la difusión a larga distancia. La aleación CAB 400 con más Be que la aleación CAB 300 muestra más predisposición para precipitar por lo que se puede concluir que el Be tiene tendencia a inhibir la difusión y dar mayor estabilidad a la fase β .

-Finalmente se han estudiado las propiedades termo-mecánicas de superelasticidad y efecto memoria de forma en la aleación CAB 300. El efecto de memoria de forma simple se ha estudiado mediante medidas de deformación durante la transformación térmica bajo carga donde esta aleación ha mostrado una gran deformación asociada a la transformación (incluso superior al 10% bajo 50 MPa) con una excelente recuperación durante la transformación inversa. Los ensayos superelásticos muestran una buena reproducibilidad sin deformación remanente apreciable. Estos ensayos superelásticos muestran una gran histéresis mecánica y por lo tanto una mayor capacidad de amortiguamiento que las aleaciones Cu-Al-Ni que las hace muy interesantes para las aplicaciones que requieran disipar energía mecánica. Por otro lado existe consistencia entre la transformación térmica bajo carga y la transformación inducida por tensión en el diagrama de Clausius-Clapeyron donde se ha obtenido una pendiente de **$2.09\pm 0.02\text{ MPa/K}$** .

Conclusiones

Conclusiones

A raíz del trabajo presentado a lo largo de la presente memoria se pueden establecer las siguientes conclusiones:

-Se ha llevado a cabo una completa revisión bibliográfica sobre la transformación martensítica termoelástica en aleaciones de Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be así como de sus fases estables y metaestables y diagramas de fases. Además se ha justificado la necesidad de elaborar aleaciones monocristalinas para evitar la fragilidad intergranular y obtener las mejores propiedades termo-mecánicas.

Nuevas Metodologías y Equipamentos

-Se han desarrollado procedimientos para elaborar aleaciones con memoria de forma ternarias basadas en el sistema binario Cu-Al. Las aleaciones elaboradas mediante este método presentan la transformación martensítica termoelástica en los rangos de temperaturas deseados de una manera completamente reproducible. La calorimetría DSC permite detectar problemas de homogeneidad y de temperaturas de transformación generados en la elaboración de aleaciones y de monocristales.

-Se ha diseñado, construido y puesto en marcha un sistema de crecimiento de monocristales mediante el método Bridgman, que permite obtener aleaciones monocristalinas con memoria de forma de una manera reproducible en cuanto a propiedades termomecánicas y temperaturas de transformación se refiere. Las temperaturas de transformación martensítica se pueden ajustar con una diferencia menor de 10°C entre un extremo y otro del monocristal y un margen de $\pm 6^\circ\text{C}$ respecto a la M_s deseada.

-Se ha diseñado, construido y puesto en marcha un sistema de crecimiento por el método micro-Pulling-Down, con horno de inducción, que ha permitido sintetizar con velocidades de crecimiento elevadas monocristales muy homogéneos que directamente crecen con su forma final lo que evita tratamientos térmicos de homogeneización y el mecanizado por electroerosión. Sin embargo, el método no es reproducible, por el momento, debido a una alta sensibilidad de las condiciones de crecimiento con el gradiente térmico en torno al orificio del crisol. En cualquier caso el μ -PD, debido a sus características, es una técnica muy prometedora que entendemos que en un futuro se puede emplear en un proceso industrial para sintetizar estos materiales.

-Con el fin de estudiar la transformación bajo carga y analizar la capacidad de trabajar como actuadores mediante el efecto de memoria de forma se han desarrollado dos equipos que permiten medir la deformación y la resistividad durante ciclos térmicos bajo carga. El primero trabaja con la muestra en un baño de aceite o al aire mientras el

segundo permite trabajar bajo ultra alto vacío recreando así las condiciones de trabajo impuestas por la industria aeroespacial.

Aleaciones Cu-Al-Ni

-Las aleaciones de Cu-Al-Ni con una composición cercana a la concentración eutectoide que presentan las propiedades de memoria de forma y superelasticidad en el rango de temperaturas entre 100°C y 200°C. Estas propiedades se han caracterizado obteniendo la relación de Clausius-Clapeyron que permite determinar la evolución de las temperaturas de transformación con la tensión aplicada así como la tensión crítica necesaria para inducir el efecto superelástico en función de la temperatura. Los diagramas de Clausius-Clapeyron, donde se han obtenido unas pendientes de **2.04±0.04**, **2.31±0.07** y **2.48±0.07 MPa/K** para las aleaciones AK 15, AK 16 y AK 17, muestran una buena consistencia entre la transformación inducida térmicamente bajo carga y la transformación inducida por tensión.

-El efecto memoria de forma ha sido además testado con éxito en condiciones de ultra alto vacío y a diferentes temperaturas de trabajo, incluidas altas temperaturas, presentando un buen comportamiento en ciclado.

-A raíz de este trabajo las SMAs de Cu-Al-Ni elaboradas mediante los métodos descritos en este trabajo han sido cualificados para ser testados en la industria aeroespacial por la Agencia Espacial Europea. En este sentido, está programado probar en la Estación Espacial Internacional (ISS), en el marco del Proyecto Europeo (Horizon 2020 Programme, Call-1 Space, Grant Agreement-640241), actuadores basados en estos materiales.

-Se han realizado ensayos superelásticos hasta una deformación del 24% induciendo una doble transformación $\beta_3 \leftrightarrow \beta'_3$ y $\beta'_3 \leftrightarrow \alpha'_3$, mediante las cuales se produce una gran disipación de energía por ciclo. Esta disipación hace que estas aleaciones presenten un factor de pérdidas de $\eta=0.220\pm 0.009$ y una **figura de mérito de 5.3±0.2 GPa** a 190°C.

Aleaciones Cu-Al-Be

-Se han estudiado, mediante calorimetría, 4 tratamientos térmicos para inducir la transformación martensítica en aleaciones con 3 composiciones diferentes que abarcan un amplio rango de temperaturas de transformación. El tratamiento BQA, que consiste en un tratamiento de solución sólida a 1073 K (750°C) durante 30 minutos bajo atmósfera de argón con posterior templado en agua a 373 K (100°C) seguido de un envejecimiento de 24 h a 180°C, ha resultado el idóneo para inducir al transformación de una forma reproducible sin problemas de estabilización de la martensita.

-Se ha realizado un estudio experimental mediante fricción interna de la transformación martensítica termoelástica de las aleaciones de Cu-Al-Be en función de diferentes parámetros: *frecuencia de oscilación* F ($\omega=2\pi F$), *velocidad de calentamiento*

enfriamiento \dot{T} y amplitud de oscilación σ_0 . Estos valores describen dos regímenes uno no lineal y el otro lineal. Con el fin de comparar los resultados experimentales con los modelos teóricos desarrollados para los espectros de fricción interna de la transformación martensítica, se ha estudiado el valor del pico de FI de la transformación directa en función del parámetro \dot{T}/ω . El modelo que mejor se ajusta los valores experimentales es el modelo de Gremaud et al. [Gre 87].

-Se ha identificado, mediante fricción interna, un pico de relajación anelástica tipo Zener en la fase austenita DO_3 (1Hz, ~ 510 K). Esta relajación, la cual es producida por un proceso de difusión a corto alcance de átomos de Cu(Be), presenta una energía de activación de $E_a=1.38\pm 0.05$ eV. El modelo atómico propuesto para explicar la relajación sugiere que la relajación es producida por la reorientación del dipolo elástico generado por una vacante, un átomo de Cu(Be) en posición “antisite” y un átomo de Al por lo que las energías de activación determinadas corresponden a la difusión del Cu(Be) en la fase β intermetálica con orden DO_3 . El breve estudio de la precipitación es consistente con el proceso de relajación observado, el cual es un mecanismo de difusión a corta distancia siendo éste precursor de la difusión a larga distancia. La aleación CAB 400 con más Be que la aleación CAB 300 muestra más predisposición para precipitar por lo que se puede concluir que el Be tiene tendencia a inhibir la difusión y dar mayor estabilidad a la fase β .

-Finalmente se han estudiado las propiedades termo-mecánicas de superelasticidad y efecto memoria de forma en la aleación CAB 300. El efecto de memoria de forma simple se ha estudiado mediante medidas de deformación durante la transformación térmica bajo carga donde esta aleación ha mostrado una gran deformación asociada a la transformación (incluso superior al 10% bajo 50 MPa) con una excelente recuperación durante la transformación inversa. Los ensayos superelásticos muestran una buena reproducibilidad sin deformación remanente apreciable. Estos ensayos superelásticos muestran una mayor histéresis mecánica que las aleaciones Cu-Al-Ni, lo que las hace muy interesantes para las aplicaciones de amortiguamiento. Por otro lado existe consistencia entre la transformación térmica bajo carga y la transformación inducida por tensión en el diagrama de Clausius-Clapeyron donde se ha obtenido una pendiente de **2.09 ± 0.02 MPa/K**.

Apéndice A. Teoría de Solidificación. Nucleación y Crecimiento Cristalino

Apéndice A. Teoría de Solidificación. Nucleación y Crecimiento Cristalino

La solidificación se puede definir como una transformación de fase de primer orden entre una fase líquida no cristalina y una fase sólida cristalina. El proceso de solidificación ocurre mediante la creación de pequeños cristales en el interior de la fase líquida, la nucleación, y el posterior crecimiento cristalino de estos núcleos.

A.1.1. Nucleación en Metales Puros

Al enfriar un metal en estado líquido una temperatura ΔT por debajo de su temperatura de fusión T_m , se genera una energía motriz ΔG que promueve la solidificación. $\Delta T = T_m - T$ se denomina subenfriamiento y ΔG es la energía motriz de solidificación producida por la diferencia de energía libre de Gibbs entre la fase líquida y sólida. La temperatura de fusión T_m es la temperatura de equilibrio entre las dos fases, donde:

$$\Delta G(T_m) = G_S - G_L = \Delta H - T\Delta S = 0 \quad (1)$$

$$\Delta S(T_m) = \Delta H / T_m = L / T_m \quad (2)$$

Donde L es el calor latente de fusión por unidad de volumen.

La energía motriz de solidificación, para subenfriamientos pequeños, se puede aproximar a la siguiente expresión:

$$\Delta G(T) = G_S - G_L = \Delta H - T\Delta S \approx L - LT / T_m = L\Delta T / T_m \quad (3)$$

La nucleación de la fase sólida en el líquido se puede clasificar en dos tipos: la *nucleación homogénea* y la *nucleación heterogénea*. En la nucleación homogénea los núcleos sólidos se generan espontáneamente en el líquido mientras en la nucleación heterogénea existen puntos de nucleación preferente que catalizan la nucleación.

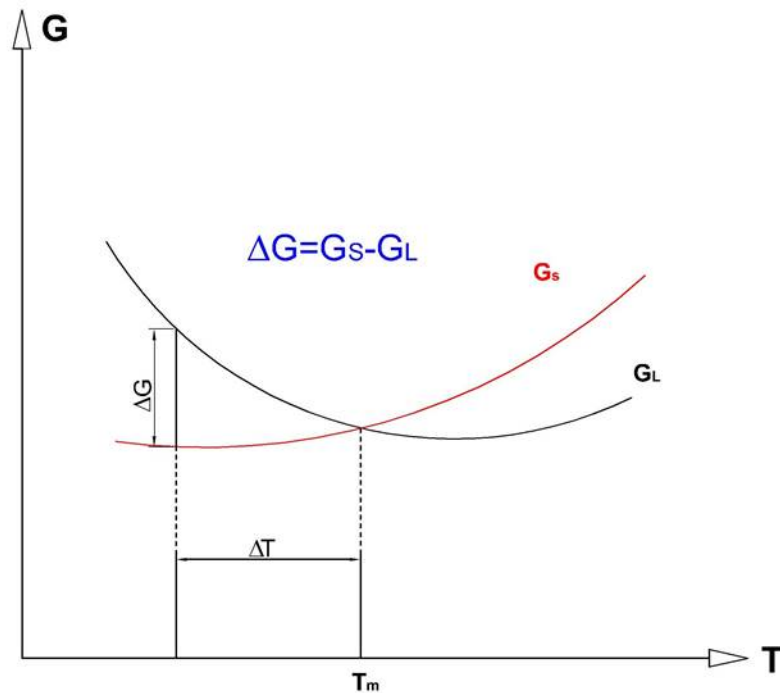


Figura A.1. Diagrama esquemático de las energías libres de Gibbs en función de la temperatura.

En el caso de la nucleación homogénea ΔT puede llegar a ser muy grande para que se complete la solidificación, hasta 250 K para el caso del Ni en las condiciones apropiadas [Por 81]. Para la nucleación heterogénea ΔT son mucho más pequeños. Si bien la nucleación homogénea apenas se obtiene en la práctica sus principios básicos son muy útiles para comprender numerosos procesos en la ciencia y tecnología de materiales.

A.1.1.1 Nucleación Homogénea

La nucleación homogénea se da cuando el metal fundido no interactúa con ningún punto de nucleación preferente como pueden ser las paredes de un molde o impurezas. Consideremos un líquido a una temperatura ΔT por debajo su temperatura de fusión T_m con una energía libre de $G_1 = (V_s + V_L)G_L^V$, si unos átomos se unen formando un núcleo sólido la energía libre cambiará a $G_2 = A_{SL}\gamma_{SL} + V_s G_s^V + V_L G_L^V$

Dónde:

V_L : Volumen del líquido

V_s : Volumen del sólido

G_L^V : Energía libre del líquido por unidad de volumen

G_s^V : Energía libre del sólido por unidad de volumen

A_{SL} : Área de la interfase sólido/líquido

γ_{SL} : Energía de la interfase sólido/líquido por unidad de área

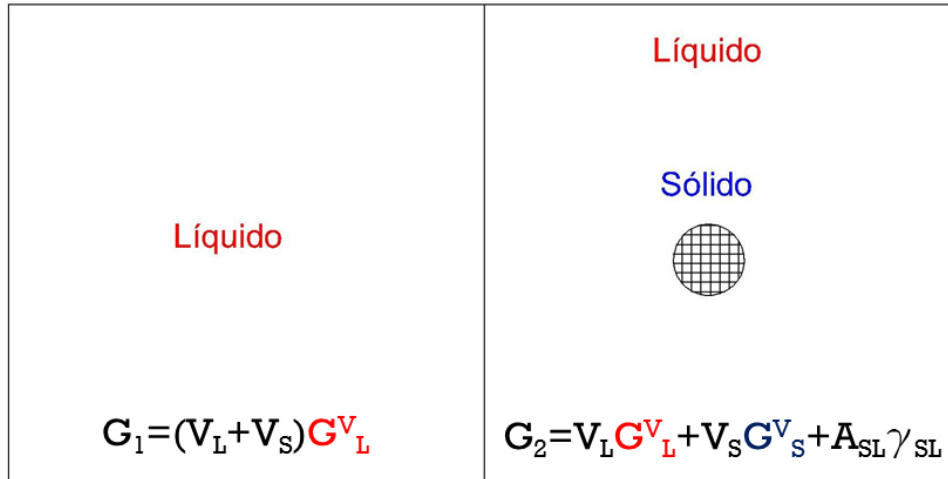


Figura A.2. Esquema del proceso de nucleación, a la izquierda se muestra el metal en fase líquida con su correspondiente energía libre y a la derecha se muestra un núcleo sólido y la fase líquida que le rodea con su correspondiente energía libre. Se considera que el volumen total se mantiene constante.

La formación del sólido, la nucleación, genera una variación de la energía libre ΔG :

$$\Delta G = G_2 - G_1 = A_{SL} \gamma_{SL} - V_S (G_L^V - G_S^V) \quad (4)$$

Para subenfriamientos pequeños combinamos la aproximación (3) con la ecuación (4):

$$\Delta G = A_{SL} \gamma_{SL} - V_S (L_v \Delta T / T_m) \quad (5)$$

Para el caso de un núcleo redondo de radio r :

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{L_v \Delta T}{T_m} \right) = 4\pi r^2 \gamma_{SL} - \frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta G_v) \quad (6)$$

El término de interfase depende de r^2 mientras el término de volumen decrece con r^3 . En la *figura A.3* se muestran estas dependencias así como la dependencia de la suma de los dos términos, que componen la variación de la energía libre en la nucleación, en función de r . La función ΔG_r presenta un máximo para un radio crítico r^* , $\Delta G_r(r^*) = \Delta G_r^*$ como se puede apreciar en la *figura A.3*.

El radio crítico r^* y ΔG_r^* se pueden obtener diferenciando la ecuación (6):

$$r^* = \left(\frac{2\gamma_{SL} T_m}{L_v} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad (7)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3(\Delta G_v)^2} = \left(\frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_m^2}{3L_v^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2} \quad (8)$$

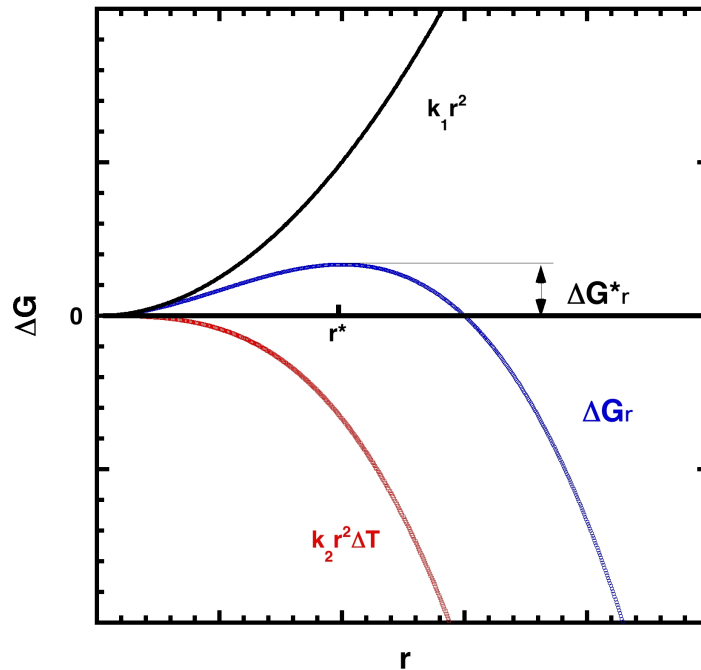


Figura A.3. Variación de la energía libre, curva azul, debido al proceso de nucleación en función del radio del núcleo r . La curva negra representa la energía asociada al término de interfase mientras la curva roja representa el energía asociada al término de volumen (k_1 y k_2 son dos constantes).

En el líquido los átomos tienen una gran libertad de movimiento si se compara con el sólido. Si se promedian las posiciones atómicas a lo largo de un periodo de tiempo en la fase líquida estas posiciones atómicas son totalmente aleatorias. Sin embargo, sí que existen clusters sólidos que están temporalmente en el mismo estado cristalino.

El número de clusters esféricos n_r con un radio r viene dado por la siguiente ecuación:

$$n_r = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{kT}\right) \quad (9)$$

Donde,

n_0 es el número total de átomos

ΔG_r es la energía libre asociada al cluster

T es la temperatura

k es la constante de Boltzman

Para clusters con un radio $r < r^*$ el sistema rebaja su energía libre disolviendo estos embriones o clusters sólidos en el líquido. Cuando $r > r^*$ el sistema disminuye su energía libre si el sólido crece, por lo tanto son núcleos estables.

Si consideramos C_0 como el número de átomos en el líquido por unidad de volumen, el número de clusters por unidad de volumen que ha alcanzado el tamaño crítico se puede expresar como:

$$C^* = C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_r^*}{kT}\right) \quad (10)$$

Si se añade un átomo o más al cluster éste se convierte en núcleo estable, si esto ocurre con una frecuencia f_0 la velocidad de nucleación homogénea se define como:

$$N_{\text{hom}} = f_0 C_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_r^*}{kT}\right) = f_0 C_0 \exp\left(\frac{-\alpha}{(\Delta T)^2}\right) \quad (11)$$

$$\text{Donde } \alpha = \frac{16\pi\gamma_s^3 L T_m^2}{3L_v^2 kT}$$

El hecho de tener el término de subenfriamiento al cuadrado $(\Delta T)^2$ en el denominador de un exponente negativo hace que la velocidad de nucleación N_{hom} alcance unos valores muy elevados en un rango muy estrecho de temperaturas. Existe por lo tanto un subenfriamiento crítico para la nucleación ΔT_N donde el número de núcleos crece varios órdenes de magnitud:

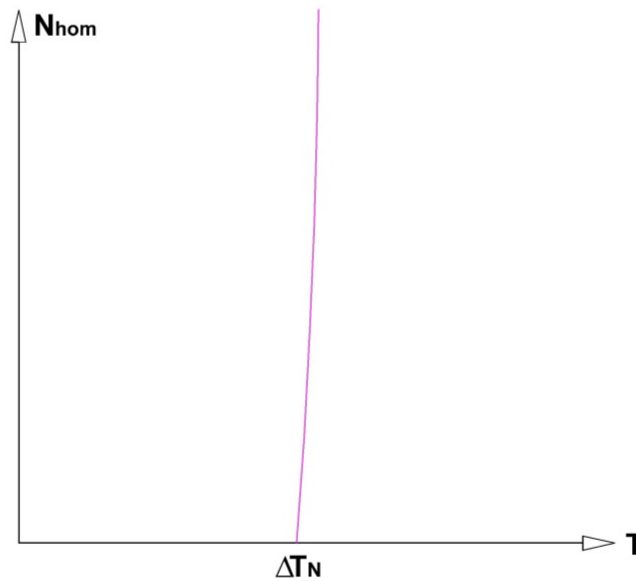


Figura A.4. Velocidad de nucleación homogénea en función del subenfriamiento ΔT . ΔT_N es el subenfriamiento crítico para la nucleación homogénea.

A.1.1.2 Nucleación Heterogénea

En la práctica la mayoría de las nucleaciones no son homogéneas si no que son procesos de nucleación heterogénea. En la nucleación heterogénea existen partículas (impurezas) o las propias paredes del molde o del crisol que catalizan el proceso debido a que reducen la energía libre de la interfase sólido/líquido.

Si consideramos una pared plana de un molde en contacto con el metal fundido y con un cluster sólido se puede demostrar que la energía total de interfase se reduce en el sistema si el cluster tiene forma de casquete esférico *figura A.5*.

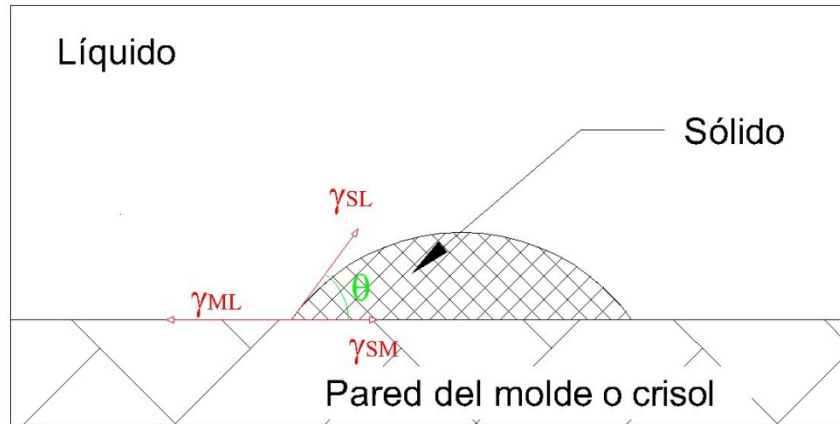


Figura A.5. Esquema de la nucleación heterogénea de un casquete esférico en la pared de un molde o crisol.

Las tensiones en la interfase γ_{ML} , γ_{SM} y γ_{SL} se compensan en el plano de la pared del molde:

$$\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (12)$$

La variación de la energía libre para la nucleación heterogénea:

$$\Delta G_{\text{het}} = -V_s \Delta G_V + A_{SL} \gamma_{SL} + A_{SM} \gamma_{SM} - A_{SM} \gamma_{ML} \quad (13)$$

Donde;

V_s es el volumen del casquete esférico

A_{SL} y A_{SM} son las áreas de las interfaces sólido/líquido y sólido/molde

γ_{ML} , γ_{SM} y γ_{SL} son las energías libre de interfase por unidad de área de molde/líquido, sólido/molde y sólido/líquido respectivamente.

La ecuación (13) se puede expresar en función del ángulo θ y el radio r del casquete esférico:

$$\Delta G_{\text{het}} = \left[-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V + 4 \pi r^2 \gamma_{SL} \right] S(\theta) \quad (14)$$

$$\text{Donde } S(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \leq 1$$

La expresión (14) es muy similar a la expresión asociada a la nucleación homogénea (6) sólo se diferencian en el término $S(\theta)$ el cual es siempre menor o igual que 1:

$$\Delta G_{\text{het}} = S(\theta)\Delta G_{\text{hom}} \quad (15)$$

Por lo que la variación de la energía libre para la nucleación heterogénea será siempre igual o inferior a la variación de la energía libre de para nucleación homogénea. Diferenciando la ecuación (14), al igual que se hizo con la ecuación (6) para el caso de la nucleación homogénea, se pueden obtener el radio crítico r_{het}^* y la barrera de energía libre para la activación de la nucleación heterogénea ΔG_{het}^* :

$$r_{\text{het}}^* = r_{\text{hom}}^* = \left(\frac{2\gamma_{\text{SL}}T_m}{L_V} \right) \frac{1}{\Delta T} \quad (16)$$

$$\Delta G_{\text{het}}^* = \frac{16\pi\gamma_{\text{SL}}^3}{3(\Delta G_V)^2} S(\theta) = \left(\frac{16\pi\gamma_{\text{SL}}^3 T_m^2}{3L_V^2} \right) \frac{1}{(\Delta T)^2} S(\theta) = \Delta G_{\text{hom}}^* S(\theta) \quad (17)$$

La barrera de energía libre para la activación de la nucleación es por lo tanto más pequeña en el caso de la nucleación heterogénea que en la nucleación homogénea, lo que supone que es más fácil producir la nucleación heterogénea. Por esta razón la nucleación heterogénea requiere de subenfriamientos inferiores a la nucleación homogénea (menos energía motriz). Por otro lado el radio crítico para el núcleo no se ve afectado por las paredes del molde. En la siguiente figura se muestran las variaciones de energía libre durante la nucleación homogénea y heterogénea en función del radio del núcleo:

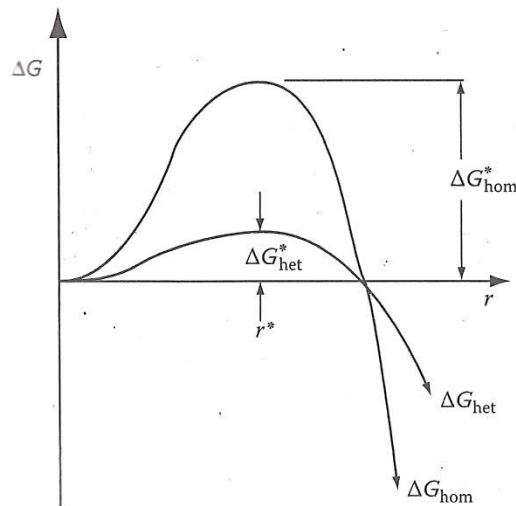


Figura A.6. Variación de la energía libre durante la nucleación homogénea y heterogénea en función del radio del núcleo [Por 81].

El número de clusters por unidad de volumen que han alcanzado el tamaño crítico se expresa de la siguiente manera:

$$C^* = C_1 \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{het}}^*}{kT}\right) \quad (18)$$

Donde C_1 en este caso es el número de átomos por unidad de volumen que está en contacto con los lugares de nucleación heterogénea. Por lo tanto la **velocidad de nucleación heterogénea** viene dada por la siguiente expresión:

$$N_{\text{het}} = f_1 C_1 \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{het}}^*}{kT}\right) = f_1 C_1 \exp\left(\frac{-\alpha}{(\Delta T)^2} S(\theta)\right) \quad (19)$$

Donde f_1 es un factor de frecuencia similar a f_0 en la expresión (11). A pesar de que C_1 es inferior a C_0 , la velocidad de nucleación heterogénea, para un mismo subenfriamiento ΔT , es mucho mayor a la homogénea debido al término $S(\theta) \leq 1$.

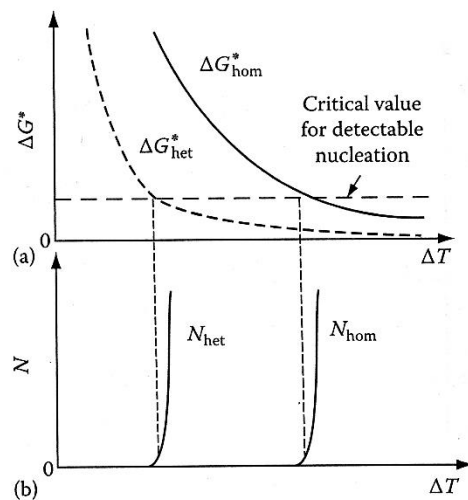


Figura A.7. (a) Comparación de la variación de ΔG en función del subenfriamiento ΔT para la nucleación homogénea y heterogénea. **(b)** Comparación de las velocidades de nucleación homogénea y heterogénea en función del subenfriamiento [Por 81].

A.1.2. Crecimiento Cristalino en Metales Puros

Existen básicamente dos tipos de mecanismos de crecimiento cristalino, el *crecimiento continuo* y el *crecimiento lateral*.

El crecimiento continuo tiene asociado una interfase sólido/líquido rugosa y el movimiento de ésta es gobernado por la difusión atómica; este tipo de crecimiento se da en metales. En el caso del crecimiento lateral las interfaces son lisas y el proceso de crecimiento requiere de escalones. Los átomos del líquido se incorporen a estos escalones o cornisas más fácilmente que a la interfase totalmente plana. El crecimiento lateral se produce en materiales con una alta entropía de fusión. Los escalones no son propios del equilibrio termodinámico por lo tanto el crecimiento depende del modo en que estos escalones se producen, por esta razón H. Biloni [Cah 83] diferencia tres modos de crecimiento cristalino: crecimiento continuo, crecimiento en espiral y

crecimiento por nucleación bidimensional siendo estos dos últimos subgrupos del crecimiento lateral en nuestra clasificación.

En este trabajo nos vamos a centrar en el crecimiento continuo que es el propio de los metales. Para describir este crecimiento continuo vamos a considerar la solidificación direccional y una interfase sólido/líquido macroscópicamente plana como se observa en el esquema de la *figura III.8*. Este tipo de configuración es el que se busca para producir la solidificación controlada de monocristales como se verá más adelante.

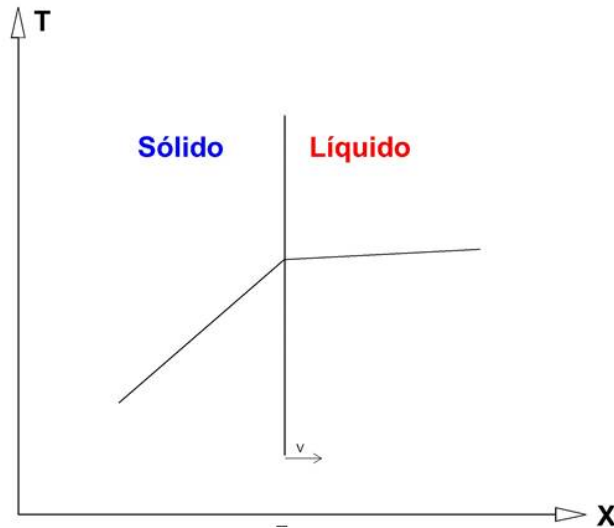


Figura A.8. Esquema de la interfase sólido/líquido durante el proceso de crecimiento cristalino.

El crecimiento cristalino en este caso viene controlado por la velocidad a la cual el calor latente de solidificación es conducido a través de la superficie sólido/líquido:

$$K_S \left(\frac{dT}{dx} \right)_S = K_L \left(\frac{dT}{dx} \right)_L + vL_v \quad (20)$$

Donde,

K_S y K_L son la conductividad térmica de la fase sólida y líquida respectivamente. $\left(\frac{dT}{dx} \right)_S$ y $\left(\frac{dT}{dx} \right)_L$ son los gradientes de temperatura en la fase sólida y líquida en las inmediaciones de la interfase sólido/líquido.

v es la velocidad de crecimiento.

L_v es el calor latente de solidificación por unidad de volumen.

La ecuación (20) se puede describir de la siguiente manera;

$$v = \frac{K_S \left(\frac{dT}{dx} \right)_S - K_L \left(\frac{dT}{dx} \right)_L}{L_v} \quad (21)$$

Estas ecuaciones (20) y (21) son generales para una interfase sólido/líquido plana. En un sistema como el descrito en la *figura A.8*, donde el líquido se encuentra a una temperatura superior a la fase sólida, el gradiente $(dT/dx)_L > 0$ es considerablemente más pequeño que el gradiente $(dT/dx)_S$ que también es positivo. De la ecuación (21) se puede concluir que cuanto mayor sea la conductividad térmica y el gradiente térmico del sólido mayores velocidades de crecimiento se pueden alcanzar. De lo que se traduce que cuanto mayor sea la conductividad térmica y el gradiente térmico del sólido más estable es el proceso de crecimiento.

A lo largo del Capítulo II se apuntaba que las aleaciones con memoria de forma de base Cu eran frágiles en estado policristalino y que su gran tamaño de grano fomentaba esta fragilidad. Una de las razones por la que estas aleaciones de base Cu, elaboradas por métodos convencionales, presentan un tamaño de grano grande es la alta conductividad térmica del cobre que como describe la ecuación (21) favorece el crecimiento cristalino.

A.1.3. Solidificación de Aleaciones

Para estudiar la solidificación de una aleación hay que desarrollar la teoría un paso más y tener en cuenta la difusión del soluto y su distribución en la fase líquida y en la fase sólida. El modo en que una aleación solidifica en la práctica es complejo en general. Con el fin de simplificar vamos a considerar una aleación binaria con una concentración de soluto X_0 que solidifica en una única fase como se muestra en la *figura A.9* [Por 81] y la solidificación será una solidificación direccional, que es la propia en los métodos de crecimiento monocristalino empleados en este trabajo. Por lo tanto la interfase sólido/líquido se asume plana.

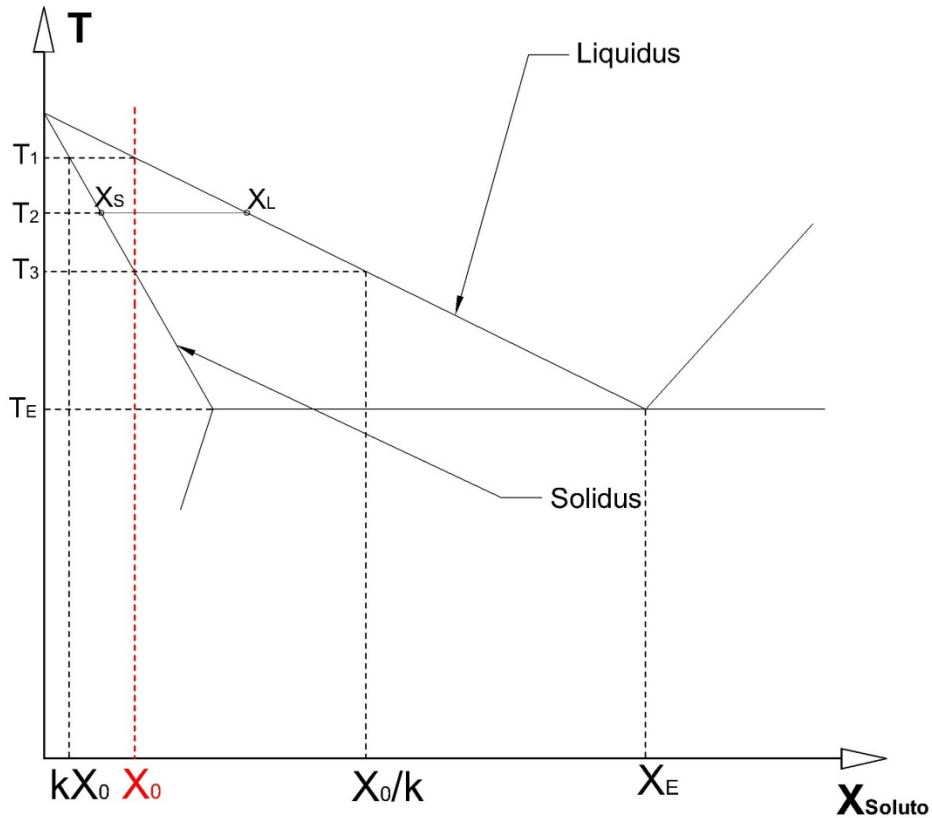


Figura A.9. Diagrama de fase idealizado con $k=X_S/X_L=\text{constante}<1$.

Se define el coeficiente de partición k :

$$k = \frac{x_S}{x_L} \quad (22)$$

Donde,

X_S es la fracción molar de soluto en fase sólida.

X_L es la fracción molar de soluto en fase líquida.

El coeficiente de partición para el sistema descrito en la *figura A.9* es $k<1$ ya que las líneas sólidas y líquidas tienen pendiente negativa y constante ya que estas curvas están idealizadas a líneas rectas. En la mayoría de casos $k<1$, sin embargo también existen sistemas con $k>1$.

Vamos a estudiar tres casos límite:

- Solidificación infinitesimalmente lenta, solidificación de equilibrio.
- Solidificación sin difusión en el sólido pero una mezcla perfecta en el líquido.
- Solidificación sin difusión en el sólido y solamente mezcla por difusión en el líquido.

A.1.3.1. Solidificación de equilibrio

La aleación comienza a solidificar a T_1 (figura A.9) con la formación de sólidos con la composición kX_0 . Como $kX_0 < X_0$, el sólido tendrá menos cantidad de soluto que X_0 por lo que el soluto es expulsado del sólido y va a parar al líquido el cual aumenta su concentración de soluto por encima de X_0 . Al aumentar la concentración de soluto en el líquido la temperatura de la interfase tiene que descender por debajo de T_1 para que continúe el proceso de solidificación, y la siguiente capa de sólido presentará una composición ligeramente superior a kX_0 . Siguiendo esta secuencia de eventos, el líquido se enriquece progresivamente y la solidificación se produce a temperaturas cada vez más bajas. En la solidificación de equilibrio el enfriamiento es lo suficientemente lento para permitir la difusión en fase sólida por lo que tanto el líquido como el sólido tendrán una composición homogénea siguiendo las líneas sólidas y líquidas. A la temperatura T_3 la última gota de líquido tendrá una composición X_0/k y el sólido presentará una composición homogénea X_0 .

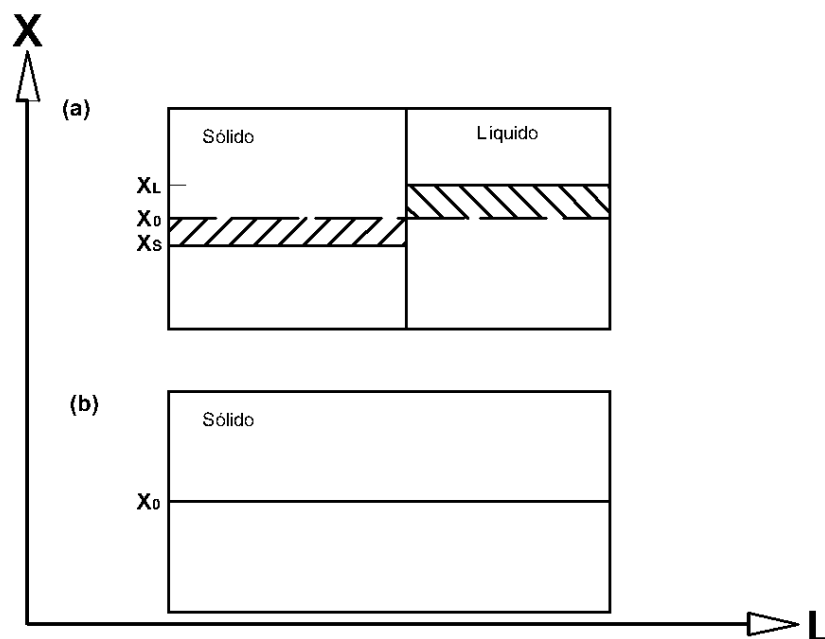


Figura A.10. Perfiles de concentración de una aleación binaria, con una concentración X_0 , durante la solidificación en equilibrio a la temperatura T_2 (a) y a una temperatura T_3 o inferior (b). X representa la concentración mientras L es la longitud. A una temperatura T_3 o inferior el material se encuentra totalmente solidificado con una concentración uniforme de X_0 . La concentración de soluto requiere que las dos áreas sombreadas sean igual.

A.1.3.2 Solidificación sin difusión en el sólido y mezcla perfecta en el líquido

Ocurre frecuentemente que la velocidad de enfriamiento no es lo suficientemente lenta para que la difusión en el sólido pueda homogeneizar la fase sólida. En estos casos se asume que la interfase sólido/líquido se encuentra en equilibrio local en todo momento y la composición del sólido y el líquido en contacto viene determinada por el diagrama de fases en equilibrio. Sin embargo debido a que no hay difusión en el sólido, las capas de sólido retienen su composición original por lo que el sólido no es homogéneo. La composición media del soluto en el sólido X_S es siempre inferior a la composición en la interfase sólido/líquido, como se observa en la figura A.11, por lo que el líquido puede alcanzar concentraciones superiores a X_0/k , incluso alcanzar la concentración eutéctico X_E .

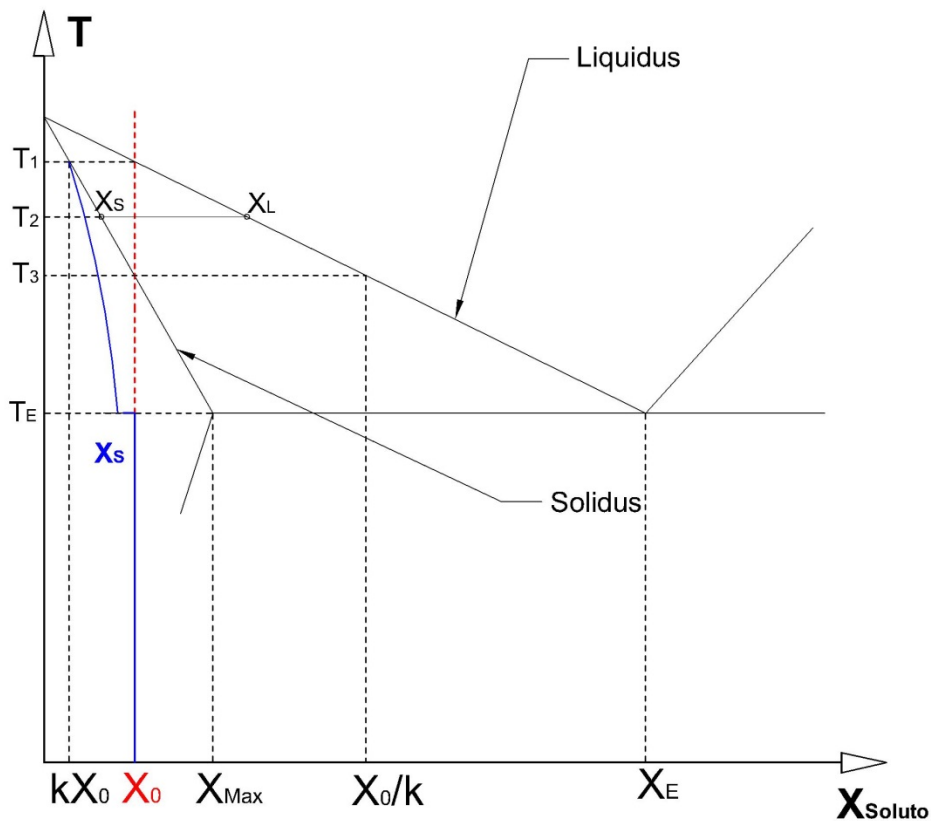


Figura A. 11. Diagrama de fase idealizado con $k=X_S/X_L$ constante, donde se puede ver la concentración media del sólido en función de la temperatura. Se incluye la concentración media del sólido X_S .

La variación de la composición del soluto a lo largo del sólido X_S a medida que avanza el proceso de solidificación, se puede obtener resolviendo la siguiente ecuación diferencial, que se obtiene al igualar la pequeña cantidad de soluto que se expulsa al líquido cuando se forma una cantidad infinitesimal de sólido con el incremento de soluto que sufre el líquido:

$$(X_L - X_S)df_S = (1 - f_S)dX_L \quad (23)$$

Donde f_S es la fracción solidificada y donde se ha despreciado la diferencia de volúmenes entre el líquido y el sólido. Teniendo en cuenta la relación (22) y que cuando $f_S=0 \Rightarrow X_S=kX_0$ se resuelve la ecuación (23) obteniéndose:

$$X_S = kX_0(1 - f_S)^{k-1} \quad (24)$$

$$X_L = X_0 f_L^{k-1} \quad (25)$$

Estas ecuaciones son conocidas como las ecuaciones de Scheil. En la siguiente *figura A.12* se muestra un perfil de concentraciones del soluto para diferentes temperaturas durante el proceso de solidificación:

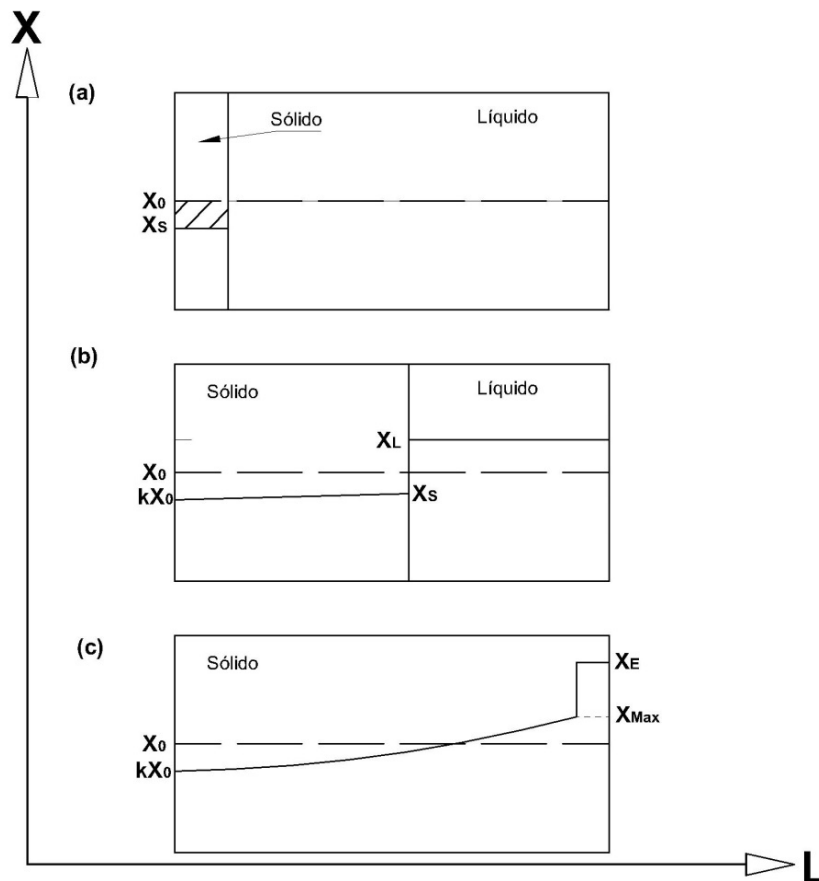


Figura A.12. Perfil de concentraciones a diferentes temperaturas durante el proceso de solidificación, de un sistema donde el líquido es totalmente homogéneo pero no hay difusión en el sólido. (a) Perfil de concentración justo a una temperatura ligeramente inferior a T_1 . (b) Perfil de concentración a una temperatura T_2 . (c) Perfil de concentración a una temperatura T_E o inferior.

A.1.1.3. Solidificación sin difusión en el sólido y mezcla por difusión en el líquido

Si no hay convección en la fase líquida el soluto expulsado del sólido sólo se transporta a lo largo del líquido por difusión y esto puede resultar insuficiente para homogeneizar la composición en toda la fase líquida. En este caso, el líquido alrededor del sólido se enriquece rápidamente de soluto y se produce un enriquecimiento progresivo en el sólido a medida que avanza la solidificación; lo que se conoce como *estadio transitorio inicial*. Si la solidificación se da a una velocidad constante v , se alcanza un *estadio constante* a la temperatura T_3 (figura A.9.) cuando el líquido adyacente al sólido tiene una composición X_0/k , en este estadio el sólido se forma con una composición X_0 .

Durante el crecimiento en el estadio constante, el gradiente de concentración en el líquido tiene que ser tal que la velocidad a la cual los átomos difunden sobre el líquido tiene que ser igual a la velocidad a la que el soluto es expulsado del sólido:

$$-D_L \frac{dC_L}{dx} = v(C_L - C_S) \quad (26)$$

Dónde:

D_L es la difusividad del soluto en el líquido.

dC_L/dx es el gradiente de concentración del líquido en la interfase.

C_L y C_S son las concentraciones de soluto del líquido y del sólido respectivamente.

Resolviendo la ecuación (26) se obtiene:

$$X_L = X_0 \left[1 + \frac{1-k}{k} \exp\left(-\frac{x}{(D_L/v)}\right) \right] \quad (27)$$

En los últimos pasos de la nucleación, cuando la interfase sólido/líquido se encuentra a una distancia $\sim D_L/v$ del extremo final del sólido, la concentración de soluto es confinada en un volumen muy pequeño y la interfase se enriquece rápidamente alcanzando el *estadio transitorio final* donde el sólido se forma con concentraciones eutécticas.

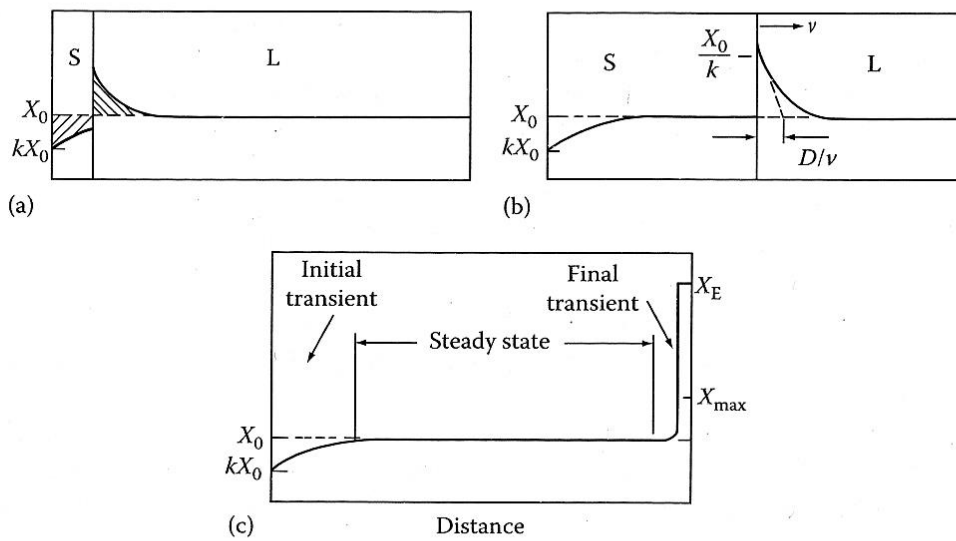


Figura A.13. Perfiles de concentración a diferentes temperaturas durante la solidificación asumiendo que no hay difusión en el sólido y que en el líquido no hay una mezcla perfecta. **(a)** Solidificación a una temperatura intermedia entre T_2 y T_3 . **(b)** Estadio constante de solidificación a una temperatura T_3 **(c)** Perfil de concentración a una temperatura T_E .

En la práctica la solidificación presenta características de los tres casos límite de solidificación. Incluso cuando la solidificación no es direccional las ideas descritas se pueden aplicar frecuentemente a nivel microscópico.

Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

- [Ada 89] Formation of X phases and origin of grain refinement effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys added with titanium
K. Adachi, K. Shoji, Y. Hamada
ISU International 29 (1988) 241.
- [Ahm 88] Phase transformations in rapid solidified Cu-Al-Ni β alloys
M. Ahmed, S.W. Husain, Z. Iqbal, F.H. Hashmi, A.Q. Khan
Scripta Metall. 22 (1988) 803-808.
- [Ami 09] A new stress-induced martensitic transformation in a Cu-Al-Be shape memory single crystal
R. Amireche, M. Morin
Proceedings of ICOMAT-2008, Santa Fe, USA, pp 577-580.
- [And 83] A study on the substructure of copper based 18R martensites by transmission electron microscopy
M. Andrade
Tesis Doctoral, Katholieke Universiteit Leuven, Lovaina, Bélgica (1983).
- [Asu 66] The Kinetics of Pearlite Growth in Binary Aluminium Bronzes
M. K. Asundi, D.R.F. West.
J. Inst. Metall. **94** 19 (1966).
- [Bal 81] A quench and irradiation study of the vacancy parameters in alpha-Cu-30 at% Zn
E. Balanzat, J. Hillairet
Journal of Physics F: Metal Physics 11 (1981) 1977-1990.
- [Bat 72] Internal Friction of Structural Defects in Crystalline Solids
R. De Batist
Holland Publishing Company, Amsterdam (1972).
- [BCS] Bilbao Crystalgraphic Server
<http://www.cryst.ehu.es/>

- [Bel 69] Internal friction during diffusionless phase transformations in Co-Ni alloys
V.N. Belko, B.M. Darinsky, V.S. Postnikov, I.M. Sharsharov
Phys. Met. Metallogr. 27 (1969) 140.
- [Bel 91] Martensitic transformation and metallurgical study of low temperature Cu-Al-Be ternary alloy
S. Belkahla, G. Guenin
J. Physique IV-C4 (1991) 145-150.
- [Bel 93] Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys
S. Belkahla, H. Flores-Zuñiga, G. Guenin
Mat. Sci. Engin. A, A169 (1993) 119-124.
- [Ben 01] Thermodynamics of phase transformations en Q-1, editado por R. Schaller, G. Fantozzi y G. Gremaud
W. Benoit
Trans. Tech. Publications, Urtikon-Zurich, Switzerland (2001).
- [Bid 88] Etude par Methodes Acoustiques de la Transition de Phase HC_CFC du Cobalt
J. E. Bidaux
Ph. D. Thesis, Lausanne EPFL (1988).
- [Bid 93] Transient Internal Friction and Martensitic Phase Transformations
J. E. Bidaux, G. Gremaud, W. Benoit
Mater. Sci. Forum 119-121 (1993) 299-304.
- [Bre 82] Heat treatment of complex aluminium bronzes
P. Brezina
International Metals Reviews 27 (1982) 77.
- [Che 09] Shape memory and superelasticity in polycrystalline Cu-Al-Ni microwires
Y. Chen, X. Zhang, D.C. Dunand, C.A. Schuh
Applied Physic Letters 95 (2009) 171906.
- [Che 10] Size effects in shape memory alloy microwires
Y. Chen, C.A. Schuh
Acta Materialia 59 (2010) 537.
- [Col 14] Functional Characterization of a Novel Shape Memory Alloy
M. Collado, R. Cabás, J. San Juan, I. López-Ferreño
J. Mat. Eng. Perf. (2014) 23 2321.

- [Chr 82] Deformation by Moving Interfaces
J.W. Christian
Metall. Transactions A 13 (1982) 509-538.
- [Chu 05] Analysis of the crystallization of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ of bulk metallic glass using electrical resistivity measurement
S.J. Chung, K. T. Hong, M.R. Ok, J.K. Yoon, G.H. Kim, Y. S. Ji, B.S. Seong, K.S. Lee.
Scripta Materialia 53 (2005), 223-228.
- [Dej 76] Factors affecting the internal friction peak due to thermoelastic martensitic transformation
W. Dejonghe, R. de Batist, L. Delaey
Scripta Metall. 10 (1976) 1125-1128.
- [Del 71] Fottement intérieur et microdéformation dan les transformations martensitiques
J.F. Delorme, P. Gobin
J. Phys. 32 (1971) C2-101-111.
- [Del 71] Internal Friction and Microdeformation Associated With Martensitic Transformation of Metallic Solids
J.F. Delorme, R. Schmid, M. Robin, P. Gobin
Met. Corr. Ind. 573 (1973) 185-200 y 209-222.
- [Del 94] New description of long period stacking order structures of martenistes in β phase alloys
L. Delaey, M. Chandresekaran
Scripta Metall. Et Mater 30 (1994) 1605.
- [Den 06] First-principles study of lattice dynamics and diffusion in DO_3 -type Fe_3Si
S. Denzler, J. Hafner
Physical Review B 73 (2006) 174303.
- [Dim 96] Kinetics of long-range order relaxation in Ni_3Al : The effect of stoichiometry
C. Dimitrov, X. Zhang, O. Dimitrov
Acta Materialia 44 (1996) 1691-1699.
- [Due 82] A shape memory alloy for high-temperature application
T.W. Duering, J. Albrecht, G.H. Gessinger
J. Metals 43 (1982) 14-20.

- [Due 90] Engineering aspects of Shape Memory Alloys
T.W. Duerig, K.N. Melton D. Stockel, C.M. Wayman
Butterworth-Heinemann, London, (1990).
- [Dun 04] The effect of quenching treatment on the reversible martensitic transformation in CuAlBe alloys
D. Dunne, M. Morin, C. Gonzalez, G. Guenin
Mat. Sci. Eng. A 378 (2004) 257.
- [Dut 97] Martensitic Transformation in CuAlMn and CuAlNi Melt Spun Ribbons
J. Dutkiewicz, J. Morgiel, T. Czeppe, E. Cesari
J. de Phys. IV France, 7 (1997) 167-172.
- [Duv 71] Etude du recuit d'alliages Cu-Al, pour des compositions voisines de Cu₃Al
P. Duval, P. Hayman.
Memories Scientifiques Rev. Métallurg. LXVIII, 55 (1971).
- [Els 86] Grain refinement during solidification β -Cu based alloys
R. Elst, J. Van Humbeeck, M. Meeus, L. Delaey
Z. Metallkde 77 (1986) 421.
- [Els 88] Grain refinement of Cu-ZnAl and Cu-Al-Ni by Ti addition
R. Elst, J. Van Humbeeck, L. Delaey
Mater. Sci. Technol., 4 (1988) 644.
- [Euc 85] Rapidly quenched shape memory alloys
S. Eucken, E. Hornbogen
Proc. 5th Intern. Conference on Rapidly Quenched Metals, Germany 1984, S, Steed, H. Warlimont (eds) Elsevier Science Publishers B. V., (1985) 1429-1434.
- [ESO 12] European Symposium on Martensitic Transformation 2012
9-16 de Septiembre de 2012, San Petersburgo (Rusia)
<http://www.esomat-2012.ru>
- [Fan 01] Phenomenology and definitions en: Q-1, editado por R. Schaller, G. Fantozzi y G. Gremaud
G. Fantozzi
Trans. Tech. Publications, Urtikon-Zurich, Switzerland (2001).
- [Fir 04] High-temperature shape memory alloys: Some recent developments
G.S. Firstov, J. Van Humbeeck, Y.N. Koval.
Mat. Sci. Eng. A 378 (2004) 2-10.

- [Flo 91] The thermal aging and two-way memory effect (TWME) in Cu-Al-Be shape memory alloy
H. Flores-Zúñiga, S. Belkahla, G. Guénin
J. Physique IV-C4 1 (1991) 289-297.
- [Fri 89] The effect of aluminium on the martensite phase stabilities in metaestable Cu-Al-Ni alloys
C.M. Friend
Scripta Metall. 23 (1989) 1817.
- [Fri 90] A calorimetric investigation of the $\beta \leftrightarrow \beta'$ and $\beta \leftrightarrow \gamma'$ martensitic transformation in Cu-Al-Ni single crystals
C.M. Friend, J. Ortín, A. Planes, Ll. Mañosa, M. Yoshikawa
Scripta Metall. et Mater. 24 (1990) 1641.
- [Fri 08] Yield Improvement and Defect Control in Bridgman-Type Crystal Growth with the Aid of Thermal Modeling editado en: Crystal Growth Technology H.J. Scheel, P. Capper.
J. Friedrich
Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA (2008) Weinheim
- [Fuk 07] Shaped Crystals Growth by Micro-Pulling-Down Technique
T. Fukuda, V.I. Chani
Springer (2007).
- [Gho 04] Aluminium-Beryllium-Copper en Light Metal System Editado por: G. Effenberg, S. Ilyenko;
Gautam Ghosh, Hans Leo Lukas, Günter Effenberg, Bernd Grieb
Springer-Verlag GmbH (2004) Heidelberg
http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-45186-0_11
- [Gol 79] Isothermal decomposition of the martensite in Cu-Al. Morphological Study
H. Goldenstein, J.G.S. Falleiros,
Proc. ICOMAT-79, 1Ed. Dpt. of Materials Science and Engineering, M.I.T Massachusetts, USA (1979).
- [Gon 03] Effects of martensitic stabilization in Cu- Al-Be shape memory alloys
C.H. Gonzalez, G. Guenin, M. Morin
J. Physique IV, 112 (2003) 561-564.

- [Gre 87] Etude à basse fréquence des pics de frottement intérieur associés à une transition de phase du 1er ordre
G. Gremaud, J.E. Bideaux, W. Benoit
Helv. Phys. Acta 60 (1987) 947-958.
- [Gut 04] High performance very low frequency forced pendulum
I.Gutierrez-Urrutia, M.L. Nó, E. Carreño-Morelli, B. Guisolan, R. Schaller, J. San Juan
Mat. Sci. Eng. A 370 (2004) 435-439.
- [Han 08] Shape Memory Alloys
D.J. Hantl, D.C. Lagoudas, in D.C Lagoudas, Shape Memory Alloys, Springer, New York (2008) 53.
- [Har 73] Crystal growth: an introduction
P. Hartman
North-Holland, Amsterdam (1973).
- [Har 90] Measurable Changes Concomitant with the Shape Memory Effect
Transformation en: Engineering aspects of Shape Memory Alloys
editado por T.W. Duerig, K.N. Melton D. Stockel, C.M. Wayman
J.D. Harrison
Butterworth-Heinemann, London, (1990).
- [Her 06] Study of the order-disorder transition and martensitic transformation in Cu- Al-Be alloys by EELS
J.H. Hernández, M.T. Ochoa, H. Flores-Zuñiga, F. Espinosa-Magaña, D. Rios-Jara
J. Electron Spect. Relat. Phenom. 151 (2006) 149-154.
- [Hig 82] Shape memory effect in Cu-Al-Be ternary alloys
A. Higuchi, K. Suzuki, Y. Matsumoto, K. Sugimoto, S. Komatsu, Y. Nakamura
Proceedings of ICOMAT-1982, Leuven, Belgium, pp 767-772.
- [Hig 88] Thermal stability of Cu-Al- Be shape memory alloys
A. Higuchi, K. Suzuki, K. Sugimoto, Y. Nakamura,
Proceedings of ICOMAT-1986, Nara, Japan, pp 886.
- [Hoh 03] Differential Scanning Calorimetry
G. Hohne, W. Hemminger, H.J. Flammersheim
Springer Verlag-Berlin Heidelberg (2003).

- [Hon 80] T. Honma, M. Matsumoto, Y. Shugo, M. Nishida, I. Yamazaki
Proc. 4th Intern. Conf. on Ti (1981)
- [Hor 88] Orientation Dependence of $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ Stress-Induced Martensitic Transformation in a Cu-Al-Ni Alloy
H. Horikawa, S. Ichinose, K. Morii, S. Miyazaki, K. Otsuka
Metall. Trans. A 19A (1988) 915-923.
- [How 85] Metals Handbook (9th edition)
Howard E. Boyer, Timothy L. Gall.
ASM, Metals Park, Ohio, USA (1985).
- [Hwa 83] C.M. Hwang, M. Meiche, M.B. Salomon, C.M. Wayman
Phil. Mag. A 47 9 (1983) 31.
- [Hum 87] A two-stage martensite transformation in a Cu-13.99 mass% Al-3.5mass% Ni alloy
J. van Humbeeck, D. van Hulle, L. Delaey, J. Ortín, C. Seguí, V. Torra
Trans. JIM 28 (1987) 383.
- [Hum 89] The influence of post quench aging in the beta-phase on the transformation characteristics and the physical and mechanical properties of martensite in a Cu-Al-Ni alloy
J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran, L. Delaey
Isij. Inter 29(1989) 388.
- [Hum 89b] Internal report on a new shape memory alloy for high temperature use
J. Van Humbeeck
Personal communication, MTM-KUI, Leuven, 1989.
- [Hum 01] Shape Memory Alloys: A Material and a Technology
J. Van Humbeeck
Adv. Mater. 3 (2001) 837-850.
- [Hum 02] Shape Memory Alloys: A material and a technology
J. Van Humbeeck
Advanced Engineering Materials 3, 11 (2002) 837.
- [Iba 06] "In situ" and "Post-mortem" TEM study of the super-elastic effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys
A. Ibarra, J. San Juan, E.H. Bocanegra, D. Caillard, M.L. Nó
Mat. Sci. Engin. A 438-440 (2006) 787-790.

- [ICO 14] International Conference on Martensitic Transformation 2014
6-11 de Julio de 2014, Bilbao (Spain)
<http://www.icomat2014.com>
- [Jea 91] The effect of powder metallurgy on Cu-Al-Ni shape memory alloys
R.D. Jean, T.Y. Wu, S.S. Lu
Scr. Metall et Mat. 25 (1981) 883-888.
- [Ji 06] Analysis on the phase transition behaviour of Cu base bulk metallic glass
by electrical resistivity measurement
Y.S. Ji, S.J. Chung, M.R. Ok, K.T. Hong, J.Y. Suh, J.W. byeon, J.K.
Yoon, K.H. Lee, S.K. Lee
Materials Science and Engineering A 449-451 (2007) 521-525.
- [Jur 95] An experimental study of the coupling between the order-disorder
transition and the martensitic transformation in Cu-Al-Be shape memory
alloys
M. Jurado, L. Mañosa, A. Planes, C. Stassis
J. Physique IV-C2 (1995) 165-170.
- [Jur 97] Study of the order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be shape memory
alloys
M. Jurado, T. Castan, L. Mañosa, A. Planes, J. Bassas, X. Alcobé, M.
Morin
Phil. Mag. A (1997) 1237-1250.
- [Kau 58] Thermodynamics and Kinetics of Martensitic Transformations
Progress in Metal Physics 7 (1958) 165.
- [Kur 10] Shaped Crystal Growth en Crystal Growth Processes Based on
Capillarity editado por T. Duffart
V.N. Kurlov, S. Rossolenko, N. V. Abrosimov, K. Lebbou
John Willey & Sons Ltd (2010) United Kingdom
- [Kohl 04] Shape Memory Microactuators
M. Kohl
Springer, Berlin, Alemania (2004).
- [Kim 03] Gamma titanium aluminides
Y.W. Kim, H. Clemens, A.H. Rosemberg
Wiley-VCH, Weinheim (2003).

- [Kur 59] The nature of martensitic transformations
G.V. Kurdjumov
J. Metals 11 (1959) 449.
- [Kus 02] Two-stage reverse transformation in hyperstabilized β'_1 martensite
S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, M. Morin
Scripta Mater. 46 (2002) 817-822.
- [Kus 04] Pinning-induced stabilization of martensite Part I. Stabilization due to static pinning of interfaces
S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck
Acta Mater. 52 (2004) 3075-3081.
- [Kus 04b] Pinning-induced stabilization of martensite Part II. Kinetic stabilization in Cu-Zn-Al alloy due to pinning of moving interfaces
S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck
Acta Mater. 52 (2004) 3083-3096.
- [Kus 04c] Athermal stabilization of Cu-Al-Be β' martensite due to plastic deformation and heat treatment
S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, M. Morin, J. Van Humbeeck
Mat. Sci. Eng. A 373 (2004) 328.
- [Kus 04d] Stabilization and hyperstabilization of Cu-Al-Be β'_1 martensite by thermal treatment and plastic deformation
S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck, M. Morin
Mat. Sci. Eng. A 378 (2004) 283.
- [Kus 04e] On the instantaneous stabilization in Cu-Al-Be β' martensite
S. Kustov, M. Morin, E. Cesari
Scripta Mater. 50 (2004) 219.
- [Lan 08] Influence of Be addition on order-disorder transformations in β Cu-Al
F. Lanzini, R. Romero, M.L. Castro.
Intermetallics. 16 (2008) 1090-1094.
- [Lee 86] Grain refinement of a Cu-Al-Ni shape memory alloy by Ti and Zr additions
J.S. Lee, C.M. Wayman
Trans. JIM 27 (1986) 584.

- [Ley 06] Titanium and Titanium Alloys
C. Leyens, M. Peters, editors
Wiley-VCH, Warrendale PA, TMS (2006).
- [Lin 81] A model of thermoelastic growth of martensite
H.C. Ling, W.S. Owen.
Acta Metall. Vol 29 (1981) 1721-1736.
- [Lin 90] Shape Memory and Transformation Behavior of Martensitic Ti-Pd-Ni
and Ti-Pt-Ni alloys en: Engineering aspects of Shape Memory Alloys
editado por T.W. Duerig, K.N. Melton D. Stockel, C.M. Wayman
P.G. Lindquist, C.M. Wayman
Butterworth-Heinemann, London, (1990).
- [Lop 13] Thermal treatments and transformation behavior of Cu-Al-Be shape
memory alloys
I. López-Ferreño, T. Breczewski, I. Ruiz-Larrea, A. López-Echarri,
M.L. Nó, J. San Juan
Journal of Alloys and Compounds 577S (2013) S463.
- [Luo 93] Precipitation and dissolution kinetics in Al-Li-Cu-Mg alloy 8090
A. Luo, D. Lloyd, A. Gupta, W.V. Youdelis
Acta Metallurgica et Materialia 41 (1993), 769-776.
- [Ma 10] High temperatures shape memory alloys
J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe
Inter. Mat. Reviews 55 (2010) 257-315.
- [Mas 86] Binary Alloys Phase Diagrams.
Ed. T.B. Massalki, ASM (1986).
- [Mat 76] M. Matsumoto, T. Honna
Trans. JIM 17-Suppl (1976) 199.
- [Mig 96] Resistometric study of short-range order kinetics in α -AgZn.
M. Migschitz, W. Garlipp, W. Pfeiler
Materials Science and Engineering A 214 (1996) 17-22.
- [Miy 86] S. Miyazaki, K. Otsuka
Metall. Trans. A 17 (1986) 53.
- [Miy86b] Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of Ti-Ni
alloys
S. Miyazaki, Y. Igo, K. Otsuka
Acta Metall. 34 (1986) 2045.

- [Miy 89] Development of shape memory alloys
S. Miyazaki, K. Otsuka
ISIJ International 29, 357 (1989).
- [Miy 90] Thermal and stress cycling effects and fatigue properties of Ni-Ti alloys
en: Engineering Aspects of Shape Memory Alloys editado por T.W. Duerig, K.N. Melton D. Stockel, C.M. Wayman
S. Miyazaki
Butterworth-Heinemann, (1990) London.
- [Mon 06] Superelastic behavior and damping capacity of CuAlBe alloys
S. Montecinos, M.O. Moroni, A. Sepulveda
Mat. Sci. Eng. A 419 (2006) 91.
- [Mon 08] Thermomechanical behavior of a CuAlBe shape memory alloy
S. Montecinos, A. Cuniberti
J. Alloys Comp. 457 (2008) 332.
- [Mor 80] Amplitude and Temperature Dependence of Internal Friction in Cu-Zn-Al Measured During very Low or Null Temperature Rate
M. Morin, G. Guénin, P.F. Gobin
Proc. ECIFUAS-3, Pergamon Press (1980) 275.
- [Mor 95] Study of Cu-Al-Be shape memory alloy by X-Ray diffraction
F. Moreau, A. Tidu, P. Barbe, A. Eberhardt, J.J. Heizmann
J. Physique IV-C2 (1995) 269-274.
- [Mor 98] Étude par diffraction des rayons X des effets du cyclage pseudo-élastique de l'alliage à mémoire de forme Cu-Al-Be
F. Moreau
PhD Thesis, Université de Metz, France (1998)
- [Muk 88] Preparation and properties of fine grain β Cu-Al-Ni strain memory alloys
K. Mukunthan, L.C. Brown
Metallurgical Transactions A 19 A (1985) 2921
- [Mwa 85] L'influence du nickel sur les transformations hors d'équilibre Dans les alliages à mémoire de forme de Cu-Zn-Al-Ni et du Cu-Al-Ni
N. Mwanba
Tesis doctoral Katholieke Universiteit Leuven, Lovaina, Belgique (1995).

- [Nam 90] T.H. Nam, T. Saburi, Y. Kawamura, K. Shimizu
Mater. Trans. JIM 31 (1990) 262.
- [Nis 78] Martensitic transformation
Z. Nishyama
Academic Press Inc LTD, London, (1978).
- [Nó 10] Quantitative analysis of stress-induced martensites by in-situ transmission electron microscopy superelastic tests in Cu-Al-Ni shape memory alloys
M.L. Nó, A. Ibarra, D. Caillard, J. San Juan
Acta Materialia 58 (2010) 6181-6193.
- [Now 72] Anelastic Relaxation in Crystalline Solids
A.S. Nowick, B.S. Berry
Academic Press NY (1972).
- [Ols 75] Thermoelastic behaviour in martensitic transformations
G.B. Olson, M. Cohen
Scripta Metall 9 (1975) 1247
- [Ort 88] Thermodynamic análisis of termal measurements in thermoelastic transformations
J. Ortin, A. Planes
Acta metall. Vol 36 No 8 (1988) 1873-1889.
- [Osh 82] Martensite transfomations and related properties of marmem alloy ribbons prepared by the spinning roll method
R. Oshima, M. Tanimoto, T. Oka, F.E. Fujita, Y. Hanadate, T. Hamada, M. Miyagi
J. de Phys, Coll. (ICOMAT-82), 43 (1982) 749-754.
- [Ots 79] Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys
K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu
Acta Metal. 27 (1979) 585-6001
- [Ots 93] New description of long period stacking order structures of martensites in β -phases
K. Otsuka, T. Ohba, M. Tokonami, D.M. Wayman
Scrip. Metal. Mat. 29 (1993) 1359-1364

- [Ots 98] Shape Memory Materials
K. Otsuka, C.M. Wayman.
Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, (1998).
- [Ots 02] Science and Technology of Shape Memory Alloys: New Developments
K. Otsuka, T. Kakesita, Guest Editors,
MRS Bulletin, Feb. (2002), special issue.
- [Ots 05] Physical Metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys.
K. Otsuka, X. Ren
Prog. Mat. Sci. 50 (2005) 511.
- [Per 98] Estudio mediante fricción interna de la transformación martensítica.
Aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni elaboradas por
pulvimetalurgia y de Fe-Mn-Si-Cr-Ni
R.B. Pérez-Sáez
Tesis doctoral, Universidad del País Vasco (1998).
- [Per 00] Advanced Shape Memory Alloys Processed by Powder Metallurgy
R.B. Pérez-Sáez, V. Recarte, M.L. Nó, O.A. Ruano, J. San Juan
Adv. Engin. Mat. 2 (2000) 49-53
- [Per 02] Determination of the next-nearest neighbour order in β phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys
J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, M.L. Nó, J. Campo, J. San Juan
Applied Physics Letters, Vol 81 No 10(2002) 1794-1796.
- [Per 03] Determination of the order in γ_1 intermetallic phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys
J.I. Pérez-Landazábal, V. Recarte, M.L. Nó, J. San Juan
Intermetallics, Vol 11 No 10 (2002) 927-930.
- [Pez 91] Ternary Alloys
E.G. Pezow, G.. Effenberg
vol. 4. Vch, Wienheim, Alemania (1991).
- [Pfe 96] Kinetics of defect recovery and long-range ordering in Ni₃Al+B—I.
Simultaneous recovery and ordering in cold-rolled material
W. Pfeiler, R. Kozubski, H.P. Karnthaler, C. Rentenberger
Acta Materialia 44 (1996), 1563-1571.
- [Por 81] Phase Transformations in Metals and Alloys
D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif
CRC Press (1981)

- [Rec 95] Effect of aging on the martensitic transformation in monocrystalline Cu-Al-Ni shape memory alloy
V. Recarte, M.L. Nó, J. San Juan
J. de Physique IV C2 (1995) 175.
- [Rec 96] Precipitation of the stable phases in Cu-Al-Ni shape memory alloys
V. Recarte, I. Hurtado, J. Herreros, M.L. Nó, J. San Juan
Scripta Mater. 34 (1996) 255.
- [Rec 97] Ordering temperatures in Cu-Al-Ni shape memory alloys
V. Recarte, O.A. Lambri, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan
Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 3513-3515.
- [Rec 97b] Estudio de los parámetros microestructurales que controlan la transformación martensítica en las aleaciones de Cu-Al-Ni con memoria de forma
V. Recarte,
Tesis doctoral, Universidad del País Vasco (1997).
- [Rec 99] Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu-Al-Ni shape memory alloys
V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan.
Materials Science and Engineering A 273-275 (1999) 380.
- [Rec 99b] Evolution of martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys during low-temperature aging
V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan.
J. Mat. Res. Vol 14 N7 (1999) 2806.
- [Rec 99c] Ordering Kinetics in Cu-Al-Ni shape memory alloys
V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan
J. Applied Physics 86 10 (1999) 5467-5473.
- [Rec 02] Influence of Al and Ni Concentration on the Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloys
V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan
Metallurgical Material Transaction A 33A (2002) 2581.
- [Rod 89] Etude de la fatigue thermique et thermomécanique d'un alliage a mémoire de forme haute temperature type Cu-Al-Ni.
P. Rodriguez
Tesis Doctoral, I.N.S.A. Lyon, France (1989).

- [Rod 08] Temperature memory effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys studied by adiabatic calorimetry
J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarri, J. San Juan
Acta Materialia 56 (2008) 3711.
- [Rod 08b] A new quantitative approach to the thermoelastic martensitic transformation: The density of elastic states
J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarri, J. San Juan
Acta Materialia 56 (2008) 6283.
- [Rod 09] The influence of partial cycling on the martensitic transformation kinetics in shape memory alloys
J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarri, J. San Juan
Intermetallics 17 (2009) 749.
- [Rod 10] Thermodynamic study of the temperature memory effects in Cu-Al-Ni shape memory alloys
J. Rodriguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarri, J. San Juan
Journal of Applied Physics 107 (2010) 083518-1-9.
- [Rom 83] Interdiffusion in phase Cu-Al alloys
A. D. Romig Jr.
J. Appl. Phys. **54** 3172 (1983).
- [Rom 97] Quenched-in defects and martensitic transformation in Cu-Al-Be shape memory alloys
R. Romero, A. Somoza, M.A. Jurado, A. Planes, L. Mañosa
Acta Mater. 45 (1997) 2101.
- [Sak 89] Effect of heat treatment on thermally formed martensite phase stabilities in metastable Cu-Al-Ni shape memory alloys
H. Sakamoto, K. Shimizu
ISIJ International 29 (1989) 395.
- [Sal 79] On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations
R.J. Salzbrenner, M. Cohen
Acta Metallurgica 27 (1979) 739-748.

- [San 90] Elaboración y procesado de las aleaciones con memoria de forma de base Cu
J. San Juan, V. Recarte, J. Herreros, I. Hurtado, M.L. Nó, G. Caruana, M. Lieblich, O. Ruano
Proc. Del Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Metalúrgicas, vol II, Madrid, Ed. CENIM, (1990) 71-80
- [San 95] Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys Processed by Powder Metallurgy
J. San Juan, R.B. Pérez-Sáez, V. Recarte, M.L. Nó, G. Caruana, M. Lieblich, O. Ruano
J. Physique IV, 5 (1995) 919-924.
- [San 01a] Mechanical Spectroscopy en: Q-1, editado por R. Schaller, G. Fantozzi y G. Gremaud
J. San Juan, R.B. Pérez-Sáez
Trans. Tech. Publications, Urtikon-Zurich, Switzerland (2001).
- [San 01b] Transitory effects en: Q-1, editado por R. Schaller, G. Fantozzi y G. Gremaud
J. San Juan, R.B. Pérez-Sáez
Trans. Tech. Publications, Urtikon-Zurich, Switzerland (2001).
- [San 06] Applications of SMA to the Transport Industry
J. San Juan
Proceedings of the International Congress on Innovative Solutions for the advancement of the Transport Industry, TMS, Warrendale, USA, II.7-19 (2006)
- [San 08] Superelasticity and Shape Memory in Micro- and Nanometer-scale Pillars
J. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh
Advanced Materials, 20 (2008) 272.
- [San 09] Nanoscale shape-memory alloys for ultra high mechanical damping
J. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh
Nature Nanotechnology, 4 (2009) 415.
- [San 11] Thermomechanical behavior at the nanoscale and size effects in shape memory alloys
J. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh
J. of Materials Research, 26 (2011) 2461-2469.

- [Sap 03] Time- dependent phenomena during martensite ageing of Cu-Al-Be shape memory alloy
K. Sapozhnikov, S. Golyandin, S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, M. Morin
J. Physique IV, 112 (2003) 557-560.
- [Sch 01] Mechanical Spectroscopy Q-1
R. Schaller, G. Fantozzi y G. Gremaud
Trans. Tech. Publications, Urtikon-Zurich, Switzerland (2001).
- [Smo 07] Annealing effects in Al-Sc alloys
B. Smola, I. Stulíková, V. Ocenásek, J. Pelcová, V. Neubert
Material Science and Engineering A 214 (1996) 17-22.
- [SMS 15] Shape Memory and Superelastic Technologies Conference, SMST
18-22 de Mayo de 2015, Enstone, Oxfordshire, Reino Unido.
- [Sob 08] Texture in Cu-based shape memory strips obtained by twin roll casting
B. Sobrero, R. Bolmaro, J. Malarria, P. Ochín, R. Portier
Mat. Sci. Eng. A 481-482 (2008) 688-692.
- [Sol 81] Order—disorder phase transitions in ternary alloys $\text{Cu}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Al}$
J. Soltys
Phys Status Solidi A 63 (1981) 401-406.
- [Sto 79] A rapid solidified marmen alloy
W. M. Stobbs, J. V. Wood
Acta metal. 27 (1979) 5475-584.
- [Sto 92] Hysteresis Effects During Martensitic Phase Transformations in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys
J. Stoiber
Ph. D. Thesis, Lausanne EPFL (1992).
- [Sug 82] Grain refinement and the related phenomena in quaternary Cu-Al-Ni-Ti shape memory alloys
K. Sugimoto, K. Kamei, H. Matsumoto, S. Komatsu, K. Akamatsu, T. Sugimoto
J. de Phys. Coll, 43 (1982) 761.
- [Sun 90] Microestructure and its development in Cu-Al-Ni alloys
T.S. Sun, G.W. Lorimer
Metall. Trans. A 21^a (1990) 575-588.

- [Sir 00] Fatigue behaviour of Cu-Al-Be shape memory single crystals
N. Siredey, A. Eberhardt
Mat. Sci. Eng. A 290 (2000) 171-179.
- [Tid 01] Orthorhombic lattice deformation of Cu-Al-Be shape memory single crystals under cyclic strain,
A. Tidu, A. Eberhardt, B. Bolle, F. Moreau, J.J. Heizmann
J. Appl. Cryst. 34 (2001) 722-729.
- [Ton 74] Some stress-temperature-energy relationships for thermoelastic martensitic transformations
H.C. Tong, C.M. Wayman
Scripta Metallurgica 8 (1974) 93.
- [Wan 90] Recent studies on internal friction associated with diffusionless phase transitions and domain walls
Wang Ye-Ning, Chen Xiao-Hua, Shen Hui-Min
Proc. ICIFUAS 9 Ed. T.S. Ké, Pergamon Press (1990) 305-312.
- [Wol 93] Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics
P. Wollants, J.R. Roos and L. Delay
Prog. in Materials Science 37 (1993) 227-288.
- [Woo 82] Rapid solidification processing of copper base memory alloy
J.V. Wood
J. de Phys. Coll. 43 (1982) c4 755-760.
- [Woo 84] The effect of processing conditions and subsequent heat treatment on the transformation behavior of some rapidly solidified copper-base shape memory alloys
J.V. Wood, P. H. Shingu
Metall. Trans. A 24 (1984) 471-480.
- [Xia 93] Internal Friction due to Thermoelastic Transformation
T. Xiao
Met. Trans. A. 24 (1993) 1067.
- [Ye 90] Crystal Structure Analysis of γ'_1 Cu-Al-Ni Martensite Using Conventional X-Rays and Synchrotron Radiations
J. Ye, M. Tokonami, K. Otsuka
Metall. Trans. A 21A (1990) 2669-2678.

- [Zen 43] Internal Friction of an Alpha-Brass Crystal,
C. Zener
Trans. A.I.M.E. 152 (1943) 122.
- [Zen 47] Stress Induced Preferential Orientation of Pairs of Solute Atoms in
Metallic Solid Solution,
C. Zener
Phys. Rev. 71 (1947) 34.
- [Zha 90] Internal friction study of interface dissipation function in process of first-
order transformation
J.X. Zhang, W.G. Zeng
Proc. ICIFUAS 9 Ed. T.S. Ké, Pergamon Press (1990) 313-320.
- [Zhu 83] The effect of rapid solidification on shape memory behavior of a copper-
based shape memory alloys
J.H. Zhu, D. P. Dunne, G.W. Delamore, N.F. Kennon
Proc. Inter. Conf. Mart. Transf. Monterey, California, USA 1992; Inst.
for Advanced Studies, (1003) 1083-1088.

