



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

**Desarrollo y caracterización del efecto doble memoria
de forma obtenido mediante martensita estabilizada
en aleaciones base cobre y de la fenomenología
de envejecimiento**

Javier Fernández González



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUIMICA

Area de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica

*DESARROLLO Y CARACTERIZACION DEL EFECTO DOBLE MEMORIA DE
FORMA OBTENIDO MEDIANTE MARTENSITA ESTABILIZADA EN
ALEACIONES BASE COBRE Y DE LA FENOMENOLOGIA DE
ENVEJECIMIENTO*



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

CRAI Biblioteca de Física i Química
Diagonal, 645 - 08028 Barcelona

*Memoria realizada por Javier Fernández
González, bajo la dirección del Prof.
Dr. J. M^a Guilemany Casadamón, para
optar al grado de Doctor en Química.*

Barcelona, Enero 1993.

A mis padres

AGRADECIMIENTOS.

Mi primer y más sincero agradecimiento es para el Prof. Dr. J. M^a Guilemany Casadamón, bajo cuya dirección se ha realizado la presente tesis doctoral, por depositar toda su confianza en mi, e invertir su tiempo e interés en mi formación como científico. Su quehacer diario me ha servido de estímulo y modelo para la realización de mi trabajo, valorando el esfuerzo que requiere el trabajo bien hecho.

Deseo agradecer la ayuda prestada por las siguientes personas :

Al Prof. J. Nutting, por sus valiosos consejos y enseñanzas impartidas, y en particular por el enorme esfuerzo que ha supuesto resumir, en un tiempo breve, tantos años de conocimiento en el campo de la Microscopía Electrónica de Transmisión.

Al Dr. B. G. Mellor, por su apoyo y consejos recibidos a lo largo de toda mi actividad investigadora, así como por la ayuda y facilidades prestadas durante mi estancia en el Departamento de Engineering Materials, de la Universidad de Southampton.

Asimismo deseo agradecer la ayuda prestada por las siguientes instituciones y empresas:

A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la ayuda recibida para la financiación parcial de la investigación realizada en la presente Tesis Doctoral.

A la CIRIT por la beca RE90-4903 concedida para la realización de la presente Tesis Doctoral.

A La Farga Lacambra S. A. por su contribución en la concesión de la beca obtenida.

Al British Council por la beca concedida para realizar parte de la actividad investigadora en el Departamento de Engineering Materials de la Universidad de Southampton (Reino Unido), a quién también hago extensivo mi agradecimiento por toda la ayuda recibida.

Al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Barcelona por las facilidades y trato dispensado para la realización de la presente tesis.

Quiero expresar mi más sincera gratitud a todos los miembros del Departamento, y muy especialmente a todos mis compañeros y amigos del equipo de investigación del Prof. Dr. J. M^a Guilemany, por su colaboración, ayuda y amistad en todo momento.

Finalmente, a todos aquellos que, de una u otra manera, han contribuido a la realización de este trabajo.

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

ADP	<i>Dominios de Antifase</i>
A_f	<i>Temperatura final de la transformación $M \rightarrow \beta$.</i>
ARTWME	<i>"All Round Two Way Memory Effect"</i> <i>Efecto Doble Memoria de Forma Completo.</i>
A_s	<i>Temperatura de inicio de la transformación $M \rightarrow \beta$.</i>
B_s	<i>Temperatura de inicio de la formación de Bainita.</i>
c	<i>Exponente de anclaje correspondiente a la ecuación cinética de JMA/AR.</i>
C.C.	<i>Cúbica centrada en el cuerpo.</i>
C.C.C.	<i>Cúbica centrada en las caras.</i>
χ	<i>Angulo entre el plano de hábito y el eje de tensión.</i>
δ_c	<i>Curvatura de la forma caliente.</i>
δ_f	<i>Curvatura de la forma fría.</i>
δ_o	<i>Curvatura de la muestra sobre el cilindro.</i>
DSC	<i>Calorimetría Diferencial de Barrido.</i>
EDMF	<i>Efecto Doble Memoria de Forma.</i>
EDS	<i>Microanálisis de Rayos X por separación de sus energías.</i>
ε	<i>Deformación.</i>
ΔH_{el}	<i>Energía elástica.</i>
HV2	<i>Microdureza Vickers para una carga de 2 N.</i>
JMA/AR	<i>Johnson-Mehl-Avrami y Austin-Rickett.</i>
k_o	<i>Factor pre-exponencial de la ecuación cinética de JMA/AR.</i>
λ	<i>Angulo entre la dirección de cizalladura y el eje de tensión.</i>
M	<i>Martensita.</i>

M_f	<i>Fin de la transformación martensítica $\beta \rightarrow M$.</i>
MO	<i>Microscopía Óptica.</i>
M_s	<i>Inicio de la transformación martensítica $\beta \rightarrow M$.</i>
n	<i>Exponente del tiempo de la ecuación cinética de JMA/AR.</i>
\varnothing	<i>Diámetro del cilindro.</i>
Q	<i>Energía de activación.</i>
SEM	<i>Microscopía Electrónica de Scanning.</i>
SIM	<i>Martensita inducida por tensión.</i>
SSIM	<i>Martensita inducida por tensión estabilizada.</i>
STEM	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión-Scanning.</i>
T	<i>Temperatura.</i>
τ_c	<i>Cizalladura crítica.</i>
TEM	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión.</i>
θ	<i>Velocidad de calentamiento.</i>
y	<i>% de materia transformada.</i>
α, β, γ	<i>Letras griegas que representan distintos tipos de fases según lo que se describe en las páginas 53 y 54.</i>

INDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCION : ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA FENOMENOLOGIA DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA	4
1.1. Efecto Memoria de Forma	4
1.1.1. Características generales	4
1.1.2. Transformaciones Martensíticas : Cambios de Forma	6
a) Nucleación de martensita	6
b) Crecimiento de placas martensíticas	10
c) Autoacomodación de la deformación	13
d) Transformación asistida por tensión	14
2. FACTORES QUE AFECTAN LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION MARTENSITICA	18
2.1. Factores de Tipo Estructural	18
2.2. Factores Térmicos	22
2.3. Factores Mecánicos	28
3. ESTABILIZACION DE MARTENSITA	31
3.1. Efecto de las Vacantes. Temple Directo	31
3.2. Cambio de Orden Configuracional	34
3.3. Variación de la Distorsión Ortorrómbica	36

3.4. Formación de Precipitados	36
4. EFECTO DOBLE MEMORIA DE FORMA (EDMF)	38
4.1. Características del Efecto Doble Memoria de Forma	38
4.2. Métodos de Educación : Antecedentes y Estado Actual	40
4.2.1. Educación Mediante el Efecto Memoria de Forma	41
4.2.2. Educación Mediante Martensita Inducida por Tensión	43
4.2.3. Educación Mediante Método Combinado	46
4.2.4. Envejecimiento con Tensión : Estabilización de Martensita Inducida por Tensión (SSIM)	48
4.2.5. Otros Métodos de Educación	51
a) Ciclado térmico a tensión constante	51
b) Mediante un envejecimiento a alta temperatura	52
5. ENVEJECIMIENTO DE LAS ALEACIONES BASE COBRE	53
5.1. Descripción de las Transformaciones	54
5.2. La Transformación Baínítica	58
5.3. Hipótesis Sobre los Mecanismos de Envejecimiento y Evaluación Cinética	61
6. METODOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES	75
6.1. Obtención de Aleaciones con Memoria de Forma	75
6.1.1. Materiales de Partida	75
6.1.2. Proceso de Fusión y Conformación	75
6.2. Análisis Químico	78

6.3. Caracterización Estructural	79
6.3.1. Caracterización Mediante Microscopía Óptica (MO)	79
a) Preparación metalográfica	79
b) Observación microscópica	80
6.3.2. Caracterización Mediante Microscopía Electrónica de Scanning (SEM)	80
a) Preparación metalográfica	80
b) Observación microscópica	81
c) Microanálisis de Rayos X	82
6.3.3. Caracterización Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	82
a) Preparación metalográfica	82
b) Caracterización en TEM, STEM - SEM	83
6.4. Medición de las Temperaturas y Magnitudes Termodinámicas de las Transformaciones Estructurales	84
6.4.1. Técnica Calorimétrica	84
6.4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	87
6.5. Educación Mediante Estabilización de Martensita Inducida por Tensión	88
6.5.1. Descripción del Proceso	88
6.5.2. Variables Establecidas	92
6.5.3. Método Experimental	92
a) Influencia de la temperatura de educación	92
b) Influencia del tiempo de educación	93
c) Influencia de la deformación	94

d) <i>Influencia de tensionar en β o Martensita en estado de recocido y $\beta +$ Martensita en estado de acritud</i>	95
e) <i>Influencia de la estructura laminada inicial</i>	97
f) <i>Influencia de la concentración de defectos</i>	98
g) <i>Influencia del límite de grano</i>	99
6.5.4. <i>Evaluación de la Respuesta del Efecto Doble Memoria de Forma</i>	99
a) <i>Definición de ecuaciones fundamentales</i>	99
b) <i>Método de ciclado manual</i>	102
c) <i>Evaluación mediante dispositivo de ciclado automático</i>	104
6.6. <i>Tratamientos Térmicos de Envejecimiento</i>	105
6.6.1. <i>Estudio del Envejecimiento Isotérmico</i>	105
6.6.2. <i>Estudio del Envejecimiento Anisotérmico</i>	107
7. RESULTADOS EXPERIMENTALES	108
7.1. <i>Obtención y Caracterización de Aleaciones</i>	108
7.1.1. <i>Análisis Químico</i>	108
7.1.2. <i>Estructura Metalográfica</i>	109
a) <i>Estructura de temple</i>	109
b) <i>Estructuras laminadas</i>	112
7.1.3. <i>Caracterización de las Temperaturas Singulares $\beta \leftrightarrow M$ Mediante Calorimetría</i>	113
7.2. <i>Obtención y Caracterización de la Propiedad del Efecto Doble Memoria de Forma Educada Mediante Martensita Inducida por Tensión</i>	114
7.2.1. <i>Efecto de la Temperatura de Educación</i>	114

a) Aleación CuZnAlCo1	114
b) Aleación CuAlMnCo1	118
c) Aleación CuAlNi1	119
7.2.2. Efecto del Tiempo de Educación	120
a) Aleación CuZnAlCo1	120
7.2.3. Efecto de la Deformación Aplicada	122
a) Aleación CuZnAlCo1	122
7.2.4. Efecto de Tensionar en β o Martensita o Martensita en estado de Recocido y en β + Martensita en Estado de Acritud	126
a) β o Martensita en estado de recocido	126
b) β + Martensita en estado de acritud	131
7.2.5. Influencia de la Estructura Laminada Inicial	133
a) Aleación CuZnAlCo1	133
7.2.6. Influencia de la Concentración de Vacantes	134
a) Aleación CuZnAlCo1 con temple en agua o al aire	134
7.2.7. Influencia del Límite de Grano	138
a) Aleación CuZnAlCo1 en forma mono y policristalina ...	138
7.2.8. Influencia de la Descarga de la Tensión de Educación	139
a) Aleación CuZnAlCo1	139
7.3. Evolución de las Temperaturas Singulares de Transformación en Aleaciones Educadas	141
7.3.1. Variación Como Consecuencia del Proceso de Educación ...	141
a) Aleación CuZnAlCo1	141
7.3.2. Variación de las Temperaturas de Transformación con el Ciclado	142

a) Aleación CuZnAlCo1	142
7.4. Caracterización Estructural del Efecto Doble Memoria de Forma .	143
7.4.1. Microscopía Óptica (MO)	144
a) Aleación CuZnAlCo1	144
b) Aleación CuZnAlCo2	145
c) Aleación CuAlMnCo1	145
d) Aleación CuAlNi1	146
e) Aleación CuAlMn1	147
7.4.2. Microscopía Electrónica de Scanning (SEM)	148
a) Aleación CuZnAlCo1	148
b) Aleación CuZnAlCo2	150
c) Aleación CuAlMnCo1	151
7.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	153
a) Aleación CuZnAlCo1	153
b) Aleación CuZnAlCo2	156
c) Aleación CuAlMnCo1	157
d) Aleación CuAlNi1	158
e) Aleación CuAlMn1	158
7.5. Evaluación de la Propiedad Macroscópica del Efecto de Doble Memo- ria de Forma Adquirido en Función del Ciclado Térmico	159
7.6. Caracterización de las Transformaciones Estructurales Resultan- tes de los Tratamientos Térmicos de Envejecimiento en la Aleación CuZnAlCo1	162
7.6.1. Caracterización del Fenómeno de Envejecimiento en Condiciones Isotérmicas	162

a) Caracterización de la variación de microdureza	162
b) Caracterización estructural	164
c) Caracterización de las temperaturas de transformación transformación martensítica en función de la temperatura de envejecimiento	172
7.6.2. Caracterización del Fenómeno de Envejecimiento en Condi- ciones Anisotérmicas	176
a) Caracterización mediante ensayos DSC. Cálculo de la Energía de Activación	176
b) Cálculo de los parámetros cinéticos c y n de la ecuación modificada de Johnson-Mehl-Avrami y Austin-Rickett	177
8. DISCUSION DE RESULTADOS	180
8.1. Sobre la Obtención, Caracterización Metalográfica y Calorimétrica de Aleaciones	180
8.2. Sobre el Método de Educación Basado en Martensita Estabilizada	184
8.3. Sobre la Fenomenología de la Educación	187
8.3.1. Sobre la Interpretación Estructural	187
8.3.2. Sobre las Variables del Método de Educación	191
a) Sobre la temperatura de educación	191
b) Sobre el tiempo de educación	198
c) Sobre la deformación producida durante el procedimiento de educación	201
d) Sobre tensionar en estructura β o Martensita en estado de recocido y $\beta +$ Martensita en estado de acritud	203

e) <i>Sobre la influencia que recibe la educación partiendo de una estructura de laminado (acritud) sin tratamiento térmico previo</i>	207
f) <i>Sobre la concentración de defectos puntuales</i>	208
g) <i>Sobre la influencia que ejercen los límites de grano en la educación</i>	209
h) <i>Sobre la descarga en estructura β o martensita en la etapa final del proceso de educación</i>	211
8.4. <i>Sobre la Evolución de las Temperaturas Singulares de Transformación en Aleaciones Educadas</i>	212
8.4.1. <i>Sobre el Proceso de Educación</i>	212
8.4.2. <i>Sobre el Ciclado Térmico</i>	213
8.5. <i>Sobre los Valores de Reproducibilidad del Efecto Doble Memoria de Forma Obtenidos Mediante SSIM en Comparación con Otros Métodos</i>	214
8.6. <i>Sobre la Fenomenología de los Tratamientos Térmicos de Envejecimiento Isotérmico en la Aleación CuZnAlCo1</i>	217
8.6.1. <i>Sobre la Evolución Estructural</i>	220
8.6.2. <i>Sobre la Evolución de los Valores de Microdureza</i>	222
8.6.3. <i>Sobre la Evolución de las Temperaturas de Transformación Martensítica</i>	224
8.7. <i>Sobre el Envejecimiento no Isotérmico</i>	225
a) <i>Sobre la Energía de Activación del fenómeno de envejecimiento</i>	225
b) <i>Sobre los Parámetros Cinéticos</i>	227

9. CONCLUSIONES	229
9.1. Sobre la Obtención, Caracterización, Procedimiento de Educación de Efecto Doble Memoria de Forma Basado en Martensita Estabili- zada y su Evolución en Función del Ciclado Térmico	229
9.2. Sobre el Envejecimiento de la Aleación CuZnAlCo1	236
10. INVESTIGACION FUTURA	239
11. BIBLIOGRAFIA	241
12. TABLAS Y FIGURAS	266

RESUMEN

Las expectativas que han despertado a lo largo de los últimos años las aleaciones con memoria de forma desde el punto de vista de sus aplicaciones tecnológicas basadas en sus particulares propiedades, como entre otra el Efecto Doble Memoria de Forma (EDMF), planteó en su día la presente tesis doctoral.

Se han obtenido distintas aleaciones policristalinas (CuZnAlCo, CuAlMnCo, CuAlMn y CuAlNi), así como monocristalinas de una aleación CuZnAlCo, las cuales han sido caracterizadas tanto en composición química como estructural y calorimétricamente. Para la obtención de los monocristales se ha diseñado y construido un horno de monocristales basado en el método de Bridgman, optimizándose las condiciones de trabajo. La caracterización calorimétrica se ha llevado a cabo tanto mediante Calorimetría Diferencial de Barrido como mediante un calorímetro de flujo no convencional que se ha diseñado y construido a tal efecto.

Se ha utilizado un nuevo método de educación para conferir el EDMF, el cual se basa en la estabilización de martensita inducida por tensión. A partir de las aleaciones fabricadas, se han estudiado las variables que afectan al proceso de educación como son : la temperatura de educación, el tiempo de educación, la deformación producida en el proceso de educación. el efecto de tensionar en β , Martensita o $\beta +$ martensita, el efecto de la estructura laminada inicial, la concentración de defectos y la presencia de límites de grano, definiéndose en todos los casos el óptimo de los mismos que confiere el valor máximo del efecto doble memoria de forma.

Se ha realizado un ciclado manual, en ausencia de tensión externa, con el objetivo de evaluar el grado de EDMF adquirido por las distintas aleaciones en función de la variable estudiada en cada caso, determinándose la curvatura de la forma fría y de la forma caliente para los distintos ciclos realizados. Se ha estudiado simultáneamente la estabilidad, con respecto al ciclado, del EDMF adquirido mediante el método de educación basado en martensita estabilizada a fin de comparar los resultados con los obtenidos por los métodos de educación convencionales. Asimismo, con este objetivo se ha diseñado y construido un dispositivo de ciclado automático con el que se han llevado a cabo 100.000 ciclos de transformación-retransformación, en ausencia de tensión externa, determinándose las curvaturas de la forma fría y caliente, para distintos ciclos.

Todas las muestras educadas han sido caracterizadas estructuralmente mediante las distintas técnicas de microscopía, particularmente de especial interés ha sido el estudio en Microscopía Electrónica de Transmisión y Microscopía Electrónica de Scanning de Alta Resolución, lo que ha permitido postular un posible mecanismo de educación que tiene lugar al educar mediante martensita estabilizada.

Las muestras utilizadas en el estudio del efecto del tiempo de educación sobre el grado de EDMF han sido caracterizadas calorimétricamente después del proceso de educación, contrastándose los resultados de las temperaturas singulares de transformación antes y después de educar. También se han determinado las temperaturas singulares de transformación después de haber realizado el ciclado térmico en ausencia de tensión para verificar el % de EDMF, comparando los valores de las temperaturas singulares de transformación antes y después de ciclar.

Como quiera que los fenómenos de envejecimiento son, entre otras, una de las causas de pérdida de las singulares propiedades de estas aleaciones, a partir de una aleación CuZnAlCo se ha estudiado el fenómeno de envejecimiento isotérmico para distintas temperaturas y tiempos, caracterizándose estructural y calorimétricamente, determinándose simultáneamente los valores de microdureza. Se han correlacionado las distintas técnicas utilizadas y, a partir de los resultados, se ha postulado un mecanismo para el fenómeno de envejecimiento que tiene lugar en estas aleaciones.

Asimismo se ha realizado, mediante DSC, un estudio del fenómeno de envejecimiento anisotérmico para una aleación CuZnAlCo, calentando a distintas velocidades. Se han comparado los resultados obtenidos con los obtenidos en el caso del envejecimiento isotérmico y se ha determinado la ecuación cinética que rige el proceso de descomposición de la fase β , así como la energía de activación de dicho fenómeno.

1. INTRODUCCION: ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DE LA FENOMENOLOGIA DE LAS ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA.

1.1. Efecto Memoria de Forma.

1.1.1. Características Generales.

La estructura martensítica de aleaciones Cu-Zn , Cu-Zn-Al , Cu-Al-Ni , Ni - Ti , etc , Tabla 1, es el resultado de una transformación estructural en estado sólido de primer orden, sin difusión atómica y termoelástica (1). Esta transformación tiene lugar por cizalladura (2-6) y como resultado del movimiento coordinado de átomos a una distancia menor que el espaciado interatómico.

Este tipo de transformación provoca una relación entre la fase inicial (fase β en aleaciones base Cu) y la estructura martensítica :

- 1) La estructura martensítica es una solución sólida sustitucional y/o intersticial.*
- 2) Dado que la transformación es sin difusión, la concentración de solutos disueltos en la martensita es igual a la concentración en la fase β .*
- 3) La transformación va acompañada de un pequeño cambio de forma o volumen, cuando tiene lugar en ausencia de tensiones externas. El cambio de forma que acompaña la*

transformación martensítica juega un papel importante en el mecanismo de deformación que opera en el efecto memoria de forma, así como en el efecto doble memoria de forma.

4) Un cristal martensítico presenta un plano de hábito a lo largo del cual tiene lugar la cizalladura durante el proceso de transformación. Este plano de hábito es la interfase entre la fase β y la martensita.

5) Hay una relación de orientación entre la fase β y la fase martensítica (7).

6) Se producen defectos de red, en la transformación martensítica, incluso aunque la transformación por cizalladura sea inducida a lo largo del plano de hábito. Estos defectos de red pueden ser defectos de apilamiento o bien maclas.

La teoría formal de la transformación martensítica es capaz de justificar la existencia de estos defectos de red. Esta teoría está basada en el postulado que la interfase, entre la fase β y la martensita, debe ser un plano sin distorsión macroscópica. Esta condición no puede satisfacerse únicamente mediante la transformación de Bain siendo necesaria la superposición de una deformación invariante de la red (8). La distorsión implicada puede ser tratada como una deformación de plano invariante (9), siendo la componente de deformación invariante un deslizamiento o maclado, Figura 1, el cual se produce cada 3 planos atómicos (10,11). Estas deformaciones de red invariante son la causa de la creación de defectos durante la transformación, como dislocaciones, defectos de apilamiento y/o defectos de macla.

Según M. Zhu et al. (12), la cizalladura adicional, necesaria para garantizar el plano de deformación invariante de la transformación martensítica, produce defectos de apilamiento cuando la cizalladura de la red invariante es al azar, lo cual es general para el caso de martensitas de estructura 18R o 9R. Sin embargo, si hay una secuencia regular de defectos de apilamiento cada 3 planos atómicos puede formarse una macla en el interior de una estructura martensítica 18R, Figura 2.

1.1.2. Transformaciones Martensíticas : Cambios de Forma.

a) Nucleación de martensita.

Según M. Cohen (13), que ha estudiado el fenómeno de la nucleación de la martensita, los cálculos de la energía requerida, para la formación de un núcleo martensítico a la temperatura M_s , indican que ésta es prohibitivamente alta, siendo el tamaño crítico de este núcleo muy grande. Por lo tanto la probabilidad de formar estos núcleos a M_s es nula. La hipótesis de Cohen postula, por tanto, la existencia de embriones que se forman en la fase β , a temperatura mayores que la temperatura de transformación singular M_s . Estos embriones, que no son martensíticos, se activan y crecen una vez se alcanza la temperatura de transformación M_s formando así el núcleo estable de martensita. De este modo el fenómeno de la formación de una placa martensítica consiste en el crecimiento de un embrión pre-existente. G. D. Sandrock et al. (14) así como H. Livingston y K. Mukherjee (15) o M. Gigla y H. Morawiec (16) han detectado estados de transición a temperaturas superiores a las temperaturas de transformación M_s .

Para M. Cohen (17, 18) y H. Knapp y U. Dehlinger (19) la interfase de estos embriones es una interfase semicoherente, la cual contiene un conjunto de bucles de dislocaciones que ayudan a estabilizar el embrión en sus alrededores. Por lo tanto, para estos autores, en el fenómeno de crecimiento de estos embriones estarán implicadas dislocaciones dinámicas que permitirán, mediante la expansión de los bucles existentes, la creación de unos cuantos más. Ambos fenómenos necesitan una tensión adicional la cual se obtiene a partir de la fuerza directora de la transformación.

G. B. Olson y M. Cohen (20-22) han desarrollado una teoría para el crecimiento de placas martensíticas basada en las dislocaciones. En su teoría el núcleo o embrión es el resultado de la descomposición de un conjunto de dislocaciones en dislocaciones parciales de Shockley, siendo el volumen inducido, entre las dislocaciones parciales, el núcleo o embrión.

Las dislocaciones parciales de Shockley tienden a separarse, estableciéndose un equilibrio entre la tendencia a la separación de estas dislocaciones parciales de Shockley y la fuerza atractiva que ejerce el defecto.

Estos autores han postulado que el proceso de nucleación puede tener lugar mediante una secuencia de etapas las cuales conducen a la partícula de una máxima a una mínima coherencia. Asimismo estipulan que si el mecanismo de deformación que se produce con mayor facilidad es el de formación de defectos en planos compactos, la primera etapa de nucleación consistirá en la formación de estos defectos en planos compactos de la fase β .

Si se considera el defecto de apilamiento como una fase embrionaria, la energía por unidad de área, γ , asociada con este embrión de n planos atómicos de espesor viene expresada por :

$$\gamma = n\rho_A(\Delta G^{\text{chem}} + E^{\text{str}}) + 2\sigma(n) \quad [1]$$

donde ρ_A es la densidad de átomos en el plano compacto en moles por unidad de área, ΔG^{chem} es la diferencia de energía libre entre la fase matriz y el núcleo , E^{str} es la energía de deformación y ambas están definidas como cantidades molares, $\sigma(n)$ es la energía libre por unidad de área de la interfase matriz/partícula. ΔG^{chem} y E^{str} son independientes del tamaño del embrión.

Olson y Cohen postularon que si el movimiento de dislocaciones por x planos atómicos produce una estructura en volumen, entonces m dislocaciones de espaciado adecuado producen un embrión con un espesor de $n = m * x$ planos, dando de esta manera un tratamiento de volumen al defecto de apilamiento.

Establecen que el criterio para la formación de un embrión de martensita es $\gamma \leq 0$. Cuando $\gamma \leq 0$, la energía del defecto es 0 ó negativa, por lo que las dislocaciones parciales de Shockley comienzan a separarse indefinidamente dando lugar a la formación de un embrión martensítico. El tamaño del embrión crítico, para la temperatura de transformación M_s , será:

$$n = \frac{2\sigma}{-\rho_A (\Delta G^{\text{Chem}} + E^{\text{Str}})} \quad [2]$$

Los cálculos obtenidos, para una transformación martensítica $\beta \rightarrow 9R$ indican un valor de $n \sim 74$. Si, como proponen Olson y Cohen, hay una dislocación cada dos planos compactos, esto supone un gran número de dislocaciones que según C. Mai et al. (23) no se observa en la fase β .

Al ser el valor del radio crítico demasiado alto, es necesario pensar en lugares especiales de nucleación. Para S. Kajiwara (24), las dislocaciones no actúan como lugares favorables para la nucleación de martensita en la transformación $\beta \rightarrow M$, sino que es el límite de grano el lugar que actúa como foco de nucleación de martensita reconociendo, sin embargo, que no todos los límites de grano actúan como lugares de nucleación de martensita. No ha podido determinar el carácter especial que hace a unos límites de grano adecuados para nuclear martensita. Según Kajiwara, las dislocaciones ayudan a la transformación martensítica sólo en el sentido de que son fuente de acomodación plástica de la deformación de forma de la martensita, sin embargo la introducción de demasiadas dislocaciones en la fase β estorba o impide la nucleación de la martensita.

Easterling y Thölen (25) explican el fenómeno de la nucleación de martensita, en aleaciones base Fe, mediante dislocaciones aunque no son éstas la causa directa de la nucleación de la martensita, sino la deformación producida por ellas. G. Guénin y P. F. Gobin (26, 27) han desarrollado un modelo para la nucleación de martensita termoelástica basado en el hecho de que alrededor de defectos, como dislocaciones, hay presentes zonas mecánicamente inestables, permitiendo que se puedan desarrollar, en estas zonas, núcleos de martensita sin generar una energía de deformación resistiva. Las zonas en las que se formará un núcleo de

martensita serán aquellas zonas en las que el núcleo del tamaño crítico sea igual al tamaño de la zona inestable.

b) Crecimiento de placas martensíticas.

Inicialmente se postuló (28) que, dada la diferente velocidad de formación de placas de martensita, la formación de la misma se realizaba a través de dos mecanismos de transformación :

1) Mecanismo atérmico.

2) Mecanismo de cizalladura.

Sin embargo este modelo no ha sido aceptado como válido. J. W. Christian et al. (29) han sugerido que las razones de esta variación deben de buscarse en las diferentes características de la interfase M/ β . La hipótesis implica que la velocidad a la cual se forma la placa de martensita está controlada por la naturaleza de la interfase una vez establecida.

J. Perkins (30), C. M. Wayman (31) y R. J. Wasilewski (1) han encontrado que el crecimiento de las placas martensíticas es un crecimiento complejo. Por un lado tiene lugar un crecimiento continuado el cual cesa, al cabo de un tiempo, no observándose transformación martensítica al enfriar, para dar lugar a un crecimiento repentino (explosión) de nuevas placas de martensita. Wasilewski encontró que en el crecimiento de placas martensíticas tiene lugar la formación de dislocaciones, como consecuencia de la necesidad de relajar las altas tensiones locales que se originan en el crecimiento de dichas placas martensíticas; sin embargo para T.

A. Schroeder et al. (32) el crecimiento de placas martensíticas no conduce a la creación de defectos en la fase β .

L. C. Chang (33) ha encontrado que, para una aleación Au-Cd, el crecimiento de placas martensíticas tiene lugar discontinuamente, a cada etapa de crecimiento le sigue una etapa de mayor tiempo en la cual no tiene lugar la transformación martensítica, siendo las etapas de crecimiento de tipo repentino o explosivo.

T. Katata y H. Saka (34) han estudiado "in situ" en TEM el movimiento de las interfases, para una aleación Cu-Zn-Al de composición 18.6 at% en Zn y 12.6 at% en Al. Asumen que la estructura de sus placas de martensita es del tipo 18R con defectos de apilamiento 2H. Según estos autores, el movimiento de las interfases está controlado, principalmente, por las energías interfaciales.

La energía de una interfase AC (según notación de Saburi y Wayman (35)) entre dos granos que tienen estructura 2H o 18R es muy pequeña, dada la gran coherencia y ordenación idéntica de átomos en uno y otro grano, dando lugar a una interfase recta. Asimismo, si la interfase se forma entre un grano 2H y otro 18R, la energía de la interfase sigue siendo pequeña ya que el ordenamiento entre una estructura y otra es bastante bueno. El movimiento de la interfase AC no se ve, o se ve poco afectado por la presencia de defectos, siendo el movimiento un movimiento suave, manteniéndose los desórdenes de apilamiento durante el movimiento de la interfase.

Sin embargo, el movimiento de la interfaz AD, interfaz que no es recta como es el caso de la interfaz AC, sino que es en zig-zag (36), se ve enormemente afectado por la presencia de defectos dando lugar a un movimiento no continuo, sino en etapas ("burst").

La energía interfacial cuando se encuentran dos granos de estructura 18R es muy elevada, ya que átomos de las dos variantes son forzados a estar muy próximos entre ellos, Figura 3. Si la unión de las variantes tiene lugar entre estructuras del tipo 18R y 2H, aún siendo mejor que en el caso anterior, continúa sin ser una unión buena ya que continúa habiendo átomos forzados a estar muy próximos entre ellos, Figura 4, por lo que la energía de la interfaz será elevada. En el caso de que la unión sea entre interfases del tipo 2H/2H, Figura 5, la unión es buena ya que aunque los átomos, de cada variante, están próximos entre ellos, no se encuentran tan próximos como en las dos Figuras anteriores y, por tanto, la energía interfacial será pequeña.

Si el movimiento de la interfaz está controlado por las energías interfaciales, cuando la interfaz que se ha de mover es del tipo AC, la perturbación al movimiento de dicha interfaz, como consecuencia de los defectos, será pequeña debido a la pequeña diferencia de energías interfaciales entre el defecto y la interfaz que está creciendo, Figura 6, cualquiera que sea la estructura del defecto y de la interfaz. Cuando la interfaz que se está moviendo es del tipo AD, la energía interfacial de interfases del tipo 2H/2H es mucho menor que la del tipo 18R / 2H o 18R / 18R , por lo tanto , tan pronto como un defecto de apilamiento 2H , Figura 7, del grano 1 se encuentra con una estructura 18R del grano 2 no hay una diferencia sustancial de energía interfacial, en esa zona, comparándola con el resto de la interfaz por lo que su movimiento será continuado junto con el resto de la interfaz. Sin embargo cuando

un defecto 2H del grano 1 se encuentra con un defecto 2H del grano 2, la energía interfacial en esa zona es mucho menor, Figura 7, que en el resto de la interfaz. En esa zona la interfaz AD está atrapada energéticamente y por tanto su movimiento retardado.

F. C. Lovey et al. (37) proponen que en el avance de la interfaz, ésta cambia su carácter dejando defectos paralelos a la interfaz o según K. Adachi y J. Perkins (36) mediante la formación de un nuevo defecto de apilamiento.

c) Autoacomodación de la deformación.

La Figura 8 muestra la deformación que tiene lugar cuando se forma una variante de martensita en el interior de un cristal de fase β , indicando que la deformación que acompaña a una transformación martensítica se manifiesta, directamente, como un cambio en la forma externa de la fase β . Este cambio de volumen es pequeño para las aleaciones martensíticas con memoria de forma (38), siendo del orden del 0.2 al 0.4 % (39).

La estructura martensítica se crea por deformación y cizalladura de los planos $\{110\}$ de la fase β en la dirección $\langle 110 \rangle$.

Dado que hay seis planos $\langle 110 \rangle$ equivalentes, en la fase β , y en cada uno de estos planos hay dos direcciones de cizallamiento, hay por tanto un total de 12 combinaciones posibles de planos de apilamiento y direcciones de cizalladura. Cada una de estas 12 posibles combinaciones puede producir dos planos de hábito equivalentes, la cual cosa da lugar a 24 posibles variantes de martensita equivalentes, a partir de un único cristal de fase β .

Un análisis cristalográfico (40), Figura 9, muestra que los planos de hábito de estas variantes están localizados en grupos de 4 alrededor de cada polo $\{110\}_B$ equivalente, mientras que el plano basal de cada una de las variantes está localizado cerca de otro polo $\{011\}$.

Se ha observado, Figura 10, que las variantes de martensita que presentan sus planos de hábito agrupados alrededor de un polo, se originan lado con lado agrupándose en forma de diamante. Este modo de formación reduce la deformación macroscópica de la transformación que acompaña a la formación de cada una de las variantes de martensita individualmente, permitiendo una transformación completa con un cambio de forma promedio de casi cero.

Se denomina autoacomodación a la compensación del cambio de forma de una placa mediante formación simultánea o subsiguiente de otras variantes. Todas las transformaciones libres de tensión tienden a ser autoacomodadas ya que la deformación de una placa producirá un campo de tensiones que favorecerá la formación de variantes no equivalentes.

d) Transformación asistida por tensión.

La transformación $\beta \rightarrow M$ de las aleaciones con memoria de forma es una transformación de tipo termoelástico, es decir, que no sólo se da como consecuencia de un descenso en la temperatura sino que puede tener lugar con un aumento de la tensión.

Se ha de distinguir si la tensión se aplica sobre una estructura martensítica o en fase β , ya que su efecto en cada una de ellas es diferente.

- Tensión a temperatura $T < M_f$.

La aleación, inicialmente, presentará una estructura completamente martensítica de placas autoacomodadas, con una morfología tal como la Figura 10. En este caso, se aplica una tensión a una temperatura menor que la temperatura de transformación M_f .

Una propiedad importante de la agrupación de martensita en forma autoacomodada es la movilidad de límites de placas de martensita. Al aplicar una tensión en una determinada dirección, Figura 11, nos encontramos que frente a un estado de igual estabilidad termodinámica de todas las placas martensíticas, hay unas orientaciones que presentan una mayor estabilidad termodinámica que otras, creciendo a expensas de ellas, dando lugar a una reducción del número de variantes de martensita.

Para B. G. Mellor (41), la justificación termodinámica viene dada por el hecho que si se incluye la tensión como variable de estado en la ecuación termodinámica que describe la transformación :

$$dG^* = V dP - S dT - l dF \quad [3]$$

donde G^* es la energía libre de Gibbs que lleva incorporado el efecto de la tensión, V el volumen, P la presión, l la longitud y F la fuerza. A temperatura y presión constante la ecuación [3] se reduce a :

$$dG^* = - l dF \quad [4]$$

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

$$G^*(F) = G^*(O) - l_o F \quad [5]$$

Esta expresión muestra que la energía libre disminuye linealmente al aumentar la tensión, y disminuye más deprisa cuando l se alarga debido a la tensión, por lo que crecerán aquellas variantes de martensita que al aplicar una tensión se alarguen como consecuencia de la tensión aplicada. El crecimiento de estas variantes de martensita tendrá lugar a expensas de aquellas otras que se acorten como consecuencia de la tensión aplicada, Figura 11.

Al aplicar tensión, el crecimiento de determinadas placas de martensita tiene lugar a expensas del resto de placas que forman el conjunto autoacomodado, dando lugar a una primera reducción, de las 24 variantes iniciales, a 6 variantes, Figura 12. Una mayor tensión hace crecer una de estas 6 variantes a expensas de las otras, dando lugar a la obtención de una única variante, la cual será la más estable para la tensión aplicada.

Para T. A. Schroeder et al. (32) existe un segundo modo de deformación de la martensita. Este segundo modo consiste en la formación de pequeñas bandas en el interior de las variantes de martensita, estando limitado a variantes de gran tamaño.

- Tensión a temperatura $T > A_f$

Al aplicar una tensión por encima de A_f , la estructura inicial de la aleación es una estructura β . Al aumentar la tensión, la energía libre de la martensita disminuye. Cuando la tensión aplicada es suficiente se forma una variante de martensita.

La formación de un tipo particular de variante de martensita dependerá del modo de cizalladura que interactúa con la tensión aplicada. La componente de cizalladura de la tensión aplicada en la dirección de la deformación, sobre un plano de hábito viene dada por :

$$\gamma = \sigma \operatorname{sen} \chi \operatorname{cos} \lambda \quad [6]$$

donde χ es el ángulo entre el plano de hábito y el eje de tensión y λ el ángulo entre la dirección de cizalladura y el eje de tensión. El factor $\operatorname{sen} \chi \operatorname{cos} \lambda$ se denomina factor de Schmid.

Cuando se aplica una tensión, la tensión de cizalladura de la variante que tenga el factor de Schmid mayor alcanzará el valor de cizalladura crítica τ_c , antes que el resto de las otras variantes. Esta variante será la que, al aumentar la tensión, crecerá para dar lugar a una transformación martensítica con una sola variante. La variante que se forme será aquella que acumule mejor la deformación para la tensión aplicada, es decir que experimente un mayor cambio en longitud en la dirección de la tensión.

2. FACTORES QUE AFECTAN LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION MARTENSITICA.

La transformación martensítica, que experimentan las aleaciones base cobre con memoria de forma, está caracterizada por sus temperaturas singulares de transformación M_s , M_f , A_s y A_f . Sin embargo, estas temperaturas pueden modificarse mediante una serie de factores.

2.1. Factores de Tipo Estructural.

M. Ahlers (42) ha encontrado, estudiando aleaciones CuZnAl de concentración electrónica $e/a = 1.48$, que las temperaturas de transformación dependen de la composición de las mismas. J. M. Guilemany y F. J. Gil (43) han calculado unas expresiones lineales que permiten determinar, a partir de la composición y la concentración electrónica, las temperaturas de transformación M_s y A_s , tanto para mono como para policristales.

Estos autores han encontrado que la M_s y A_s se pueden relacionar con la composición a partir de las expresiones :

- Para policristales :

$$M_s = 11.76 - 204.12 (\% \text{ peso Al}) - 65.93 (\% \text{ peso Zn}) + 1800.93 (e/a)$$

con un coeficiente de correlación de 0.94.

$$A_s = 270.10 - 186.11 (\% \text{ peso Al}) - 60.83 (\% \text{ peso Zn}) + 1463.57 (e/a)$$

con un coeficiente de correlación de 0.91.

- Para monocristales :

$$M_s = - 425.85 - 204.12 (\% \text{ peso Al}) - 66.66 (\% \text{ peso Zn}) + 2131.49 (e/a)$$

con un coeficiente de correlación de 0.95.

$$A_s = 977.30 - 170.10 (\% \text{ peso Al}) - 57.81 (\% \text{ peso Zn}) + 865.46 (e/a)$$

con un coeficiente de correlación de 0.94.

Estos mismos autores (44) han calculado expresiones similares para aleaciones o sistemas más complejos, como es el caso de aleaciones Cu-Al-Zn-Mn.

A partir de estas expresiones se observa como el aumento de Al y Zn bajan las temperaturas de transformación, para una aleación Cu-Zn-Al, siendo más acusado el descenso provocado por el Al, que el provocado por el Zn.

Según J. M. Guilemany y F. J. Gil (43, 45) las temperaturas de transformación de estas aleaciones dependerán de si la transformación tiene lugar en policristales o en monocristales, siendo la M_s del policristal más alta que la M_s del monocristal ya que los límites de grano ayudan a la formación de martensita térmica.

Una transformación en un monocristal para dar diferentes variantes de martensita de origen térmico, tiene una secuencia de temperaturas de transformación $M_f < A_s < M_s < A_f$,

mientras que la transformación en un monocristal para dar una única variante de martensita, martensita inducida por tensión (SIM), tiene una secuencia de las temperaturas de transformación $A_f \approx A_s > M_s \approx M_f$, observándose también que en este último caso los valores de las temperaturas de transformación son más altos que en el caso de formar diferentes variantes de martensita.

Un segundo aspecto estructural que afecta a las temperaturas de transformación es el tamaño de grano. J. Muntasell et al. (46) han encontrado, estudiando aleaciones Cu-Zn-Al de concentración electrónica 1.48, que para tamaños de grano pequeño las temperaturas de transformación aumentan, asociando este efecto a la mayor necesidad de energía para nuclear placas de martensita.

Wu Jianxin et al. (47) han encontrado una expresión que determina el valor de la temperatura de transformación M_s en función del tamaño de grano.

$$M_s \text{ (}^\circ\text{C)} = M_s^s - \frac{|K|}{\sqrt{d}} \quad [7]$$

donde :

M_s^s es la M_s del monocristal.

d es el tamaño de grano promedio en mm.

K es una constante.

A partir de esta expresión se deduce que al aumentar el tamaño de grano, d es más grande y por tanto el valor de la temperatura de transformación M_s será más grande.

D. N. Adnyana (48, 49) encontró, estudiando una aleación Cu-20.6 wt% Zn-5.7 wt% Al con una pequeña cantidad de Zr, que una disminución del tamaño de grano debido a la adición de Zr causa una disminución de todas las temperaturas de transformación, Figura 13. Para Adnyana cuando el tamaño de grano disminuye, se forman placas de martensita con un tamaño menor, causando un aumento de la tensión necesaria para producir la misma cantidad de martensita inducida por tensión. Esta alta tensión indica que se necesita una mayor energía para superar los factores que inhiben el crecimiento de estas placas martensíticas para que tenga lugar la formación de la misma.

Sin embargo, F. J. Gil y J. M. Guilemany (50) y J. Muntasell et al. (51), estudiando aleaciones Cu-Zn-Al, han encontrado que las conclusiones de Wu Jianxin y D. N. Adnyana son erróneas, dado que se realizan mediante una extrapolación de los resultados obtenidos. Estos autores han encontrado que al aumentar el tamaño de grano tiene lugar una disminución del valor de las temperaturas de transformación. Un menor tamaño de grano implica una mayor cantidad de límite de grano y por tanto una mayor facilidad para la transformación $\beta \rightarrow M$, provocando un aumento de las temperaturas de transformación.

Y. Nishi et al. (52) y J. S. Lee y C. M. Wayman (53), al estudiar el efecto que diferentes elementos de aleación (B, Zr, Ti, V y Cr) tienen sobre el control del tamaño de grano, observaron que las adiciones de estos elementos a una aleación Cu-Zn-Al causan un ligero aumento de las temperaturas de transformación, Tabla II, justificándolo por cambios composicionales de la matriz, no al afino de grano, ya que observaron la existencia de precipitados en los límites de grano, formándose estos precipitados intermetálicos por combinación del elemento de adición y los elementos de la matriz, particularmente Al.

2.2. Factores Térmicos.

El envejecimiento tanto de la fase β como de la estructura martensítica, será causa de una modificación estructural de la aleación, provocándose de esta manera una variación de las temperaturas de transformación de la misma.

El fenómeno de envejecimiento causa un doble efecto sobre la aleación. Por una parte causa una variación del grado de orden y por otra puede llegar a provocar la aparición de nuevas fases, como pueden ser las fases de equilibrio α y γ o constituyentes de no equilibrio como es la estructura "bainítica".

Wu Jianxin et al. (47) han calculado el efecto del grado de orden sobre las temperaturas de transformación. Según estos autores la temperatura de transformación martensítica viene determinada por :

$$M_s = \frac{M_s^d + \gamma T_c' \xi^2}{1 + \gamma \xi^2} \quad [8]$$

donde M_s^d es la temperatura de transformación M_s del estado desordenado cuando $\xi = 0$, siendo ξ el parámetro de orden, y :

$$\gamma = - \frac{T_o^d \Delta \varphi}{\Delta H^d} \quad [9]$$
$$T_c' = T_c^\beta - \frac{\varphi_M}{\Delta \varphi} \Delta T_c$$

donde φ es $(d\alpha/dT)$, siendo α un parámetro dependiente de la temperatura, $\Delta \varphi = \varphi_M - \varphi_B$,

$\Delta T_c = T_c^B - T_c^M$, donde T_c es la temperatura de la transición orden-desorden para cada una de las estructuras β o M , T_c^d es la temperatura cuando $G_c^M = G_c^B$ en el estado desordenado y ΔH^d es la diferencia de entalpía que tiene lugar en la transformación martensítica en el estado desordenado, cuando ξ es 0.

La ecuación [8] permite obtener el valor de M_s en función del grado de orden. M_s aumentará o disminuirá con el parámetro del grado de orden de acuerdo con el signo algebraico de γ .

X. W. Zhou y T. Y. Hsu (54) (55) han encontrado que tanto el orden B2 como el orden DO_3 bajan las temperaturas de transformación martensítica, pero el orden B2 lo hace mucho más que el orden DO_3 , por lo que cuando al envejecer tiene lugar la transformación $B2 \rightarrow DO_3$ se produce un aumento de las temperaturas de transformación.

M. Cook y L. M. Brown (56) envejeciendo una muestra de estructura martensítica, a temperaturas comprendidas entre 60 y 140 °C, encontraron que tenía lugar una variación de las temperaturas de transformación, atribuyendo esta variación a la variación del grado de orden que tiene lugar mediante el desplazamiento de átomos producido por el movimiento de las vacantes generadas durante el temple. Encontraron una energía de activación de este proceso de 65 ± 5 kJ/mol, que es algo distinta a la encontrada, aunque por otro procedimiento, por Wu Jianxin (47) de 46.4 KJ/mol para una muestra que contenía B como elemento de aleación. Wu Jianxin atribuye el bajo valor de la energía de activación a que el boro facilita la migración de átomos de soluto, causa fundamental del cambio del grado de orden.

M. Ahlers (57) ha calculado la diferencia de energía libre entre la fase β y la estructura martensítica, incluyendo las contribuciones configuracionales, vibracionales y atómicas, en función del grado de orden DO_3 , concluyendo que la temperatura de transformación M_s aumenta con el aumento del orden DO_3 .

Sin embargo, para A. Abu Arab y M. Ahlers (58), si el envejecimiento tiene lugar en la estructura martensítica, el aumento de las temperaturas de transformación se debe al anclaje de las placas de martensita por las vacantes generadas durante el temple, no pudiendo justificarse el aumento de las temperaturas de transformación por un cambio en el grado de orden.

J. Dutkiewicz et al. (59) han estudiado el fenómeno de envejecimiento que tiene lugar en una aleación Cu-Al-Mn cuando se calienta a una temperatura de 300 °C. Han observado que para tiempos de envejecimiento de 1 minuto tiene lugar un aumento de las temperaturas de transformación M_s para, a continuación, disminuir a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta. Atribuyen los cambios de las temperaturas de transformación a variaciones en el grado de orden $L2_1$, así como, a la presencia de fase γ , en el caso de aleaciones CuAlMn con un contenido en Mn menor de un 3 % Mn; o de una fase bainítica para aleaciones con un contenido mayor de un 3 %.

Para N. F. Kennon et al. (60) los tiempos necesarios para producir cambios en las temperaturas de transformación sugieren que la precipitación juega un papel importante. Para estos autores :

1) *Precipitados ricos en soluto bajan la concentración de soluto en la matriz y por tanto suben las temperaturas de transformación.*

2) *Precipitados pobres en soluto producen un aumento de la concentración de soluto en la matriz y, por tanto, bajan las temperaturas de transformación.*

3) *La existencia de fases secundarias o precipitados, que dificulten la nucleación de la martensita o su crecimiento, harán bajar las temperaturas de transformación.*

4) *Una disminución en el tamaño de grano cambiará la distribución de los embriones de las placas de martensita en el límite de grano, disminuyendo la M_s .*

5) *El cambio del grado de orden de la fase β cambia las propiedades termodinámicas del sistema modificando las temperaturas de transformación.*

J. Pons y E. Cesari (61) han analizado el efecto que los tratamientos térmicos tienen sobre dos aleaciones Cu-Zn-Al de concentración electrónica 1.48. Ambas aleaciones se calientan hasta el campo de estabilidad de la fase β (1120 K) siendo sometidas a diferentes tratamientos térmicos :

TTB : Desde el campo de estabilidad de la fase β (1120 K) enfriadas al aire hasta (770 K), mantenidas a esta temperatura 3 minutos y templadas en agua a 0 °C.

TTC : Desde el campo de estabilidad de la fase β (920 K) enfriadas hasta temperatura ambiente a una velocidad de 50 K/s.

TTD : Desde el campo de estabilidad de β (1120 K) y temple en agua a temperatura ambiente.

TT1 : Enfriamiento al aire, hasta temperatura ambiente, desde el campo de estabilidad de la fase β (1120 K).

Estos autores han encontrado que para los tratamientos térmicos TTB, en los cuales el envejecimiento es corto, el conjunto de la transformación se desplaza hacia valores más bajos, mientras que para tiempos mayores de 180 s las temperaturas de transformación se desplazan hacia valores más altos. Para los tratamientos TTC las temperaturas de transformación se desplazan hacia valores más altos a tiempos cortos.

Este efecto contrario se justifica por los diferentes valores de energía elástica. El tratamiento térmico TTB seguido de un calentamiento, produce un incremento de ΔH_{el} con respecto al tratamiento térmico estándar TT1, lo que hace que la transformación directa sea más difícil, favoreciendo la transformación inversa, mientras que el tratamiento térmico TTC el valor de ΔH_{el} es siempre menor.

Después de un tratamiento térmico TTC, el cambio de composición, causado por la presencia de precipitados γ , actúa en la misma dirección que la disminución de energía libre con respecto a TT1, dando lugar a un incremento de M_s y de A_s . Mientras que para un TTB,

el efecto de la energía elástica prevalece sobre el cambio en composición, al menos para tiempos de envejecimiento inferiores a 40 s.

La precipitación de fase y tiene dos aspectos importantes (62) :

1) Provoca un cambio composicional y de orden. El cambio composicional hace más pobre la matriz en soluto por lo que las temperaturas de transformación ascenderán (63), mientras que el aumento del grado de orden B2, al envejecer, causa una disminución de las temperaturas de transformación.

2) Campo de tensiones : Dado que los precipitados son coherentes, semicoherentes o incoherentes con la matriz, producen un campo de tensiones que causa un cambio en las temperaturas de transformación.

Y. Itsumi et al. (64) encuentran que al envejecer una aleación Cu-Al-Ni-Mn-Ti las temperaturas de transformación aumentan, con el tiempo de envejecimiento, hasta un tiempo que denominan tiempo crítico. A partir de este tiempo, las temperaturas de transformación sufren un cambio :

- En aleaciones hipoeutectoides decrecen debido a la formación de bainita.*
- En aleaciones hipereutectoides aumentan debido a la formación de fase γ .*

P. Charbonier et al. (65) han encontrado que las temperaturas de transformación aumentan, para aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni afinadas con Zr, como consecuencia de la formación superficial de una capa de óxidos complejos de Cu, Al y Zr.

2.3. Factores Mecánicos.

De acuerdo con E. Hornbogen (66) para caracterizar el cambio de la temperatura de transformación M_s , en función de cualquier variable, puede utilizarse una expresión diferencial del tipo :

$$dM_s = \left[\frac{\delta T_o}{\delta x} - \frac{\delta \Delta T}{\delta x} \right] + \left[\frac{\delta T_o}{\delta y} - \frac{\delta \Delta T}{\delta y} \right] + \dots \quad [10]$$

donde

T_o = Temperatura de equilibrio termodinámica.

T = Temperatura real del sistema.

ΔT = Grado de subenfriamiento o sobrecalentamiento = $T_o - T$.

Una tensión externa puede ser dividida en dos componentes, una componente hidrostática p y en una componente o tensión de cizalladura $\vec{\tau}_{\alpha\beta}$.

La temperatura T_o variará únicamente en función de p , mientras que el grado de subenfriamiento (ΔT_m) variará en función de $\vec{\tau}_{\alpha\beta}$, por lo que la variación de M_s quedará :

$$dM_s(\sigma) = \frac{\delta T_o}{\delta p} * dp + \frac{\delta \Delta T_m}{\delta \vec{\tau}_{\alpha\beta}} * d\vec{\tau}_{\alpha\beta} \quad [11]$$

o lo que es igual :

$$\frac{dM_s}{d\sigma} = \frac{\delta T_o}{\delta p} \pm \frac{\delta \Delta T_m}{\delta \tau_{\alpha\beta}} \quad [12]$$

Esta ecuación describe el comportamiento de la temperatura de transformación en función de la tensión.

Como se ha señalado en el apartado 1.1.2. d), la transformación martensítica puede ser inducida, a temperatura por encima de M_s , si se aplica una tensión externa. H. Pops (67), estudiando una aleación CuZnSn, encontró que las temperaturas de transformación M_s y A_s aumentan, de manera lineal, al aumentar la tensión aplicada, Figura 14. T. Todoroki et al. (68) han encontrado, para una aleación de NiTi, que la relación σ -T para la transformación $\beta \rightarrow M$ es lineal, mientras que para la transformación $M \rightarrow \beta$ no lo es. Sin embargo, la presencia de la fase R, fase característica de este tipo de aleaciones cuando son sometidas a tratamientos térmicos, modifica la curva σ -T de la transformación $\beta \rightarrow M$, perdiéndose la linealidad de dicha relación.

En el caso particular de las aleaciones CuZnAl, J. M. Guilemany y F. J. Gil (69, 70) han obtenido expresiones lineales que permiten calcular, para una tensión aplicada, cuál será el valor de las temperaturas de transformación M_s y A_s , para distintas composiciones. Estos autores comprueban que hay un diferente comportamiento si la tensión es de tracción o de compresión (71), encontrando que la transformación $\beta \rightarrow M$ tiene lugar a una $M_s(\sigma)$ menor en el caso de tensiones de tracción que en el caso de tensiones de compresión, atribuyendo este hecho a que al aplicar tensiones de compresión se forman distintas variantes, mientras que al

aplicar tensiones de tracción se forma una única variante, siendo por tanto más difícil su formación, lo que supondrá una M_s menor.

Asimismo la deformación en frío causa una variación de las temperaturas de transformación. La deformación en frío afecta, únicamente al valor de ΔT_m , por lo que la expresión de la variación de M_s en función de la deformación en frío queda :

$$\frac{dM_s}{d\varepsilon} = \frac{\delta\Delta T_m}{\delta\tau_y} \frac{\delta\tau_y}{d\varepsilon} + \frac{\delta\Delta T_m}{\delta\vec{\tau}_i} \frac{\delta\vec{\tau}_i}{d\varepsilon} \quad [13]$$

donde $\vec{\tau}_i$ son las tensiones internas introducidas como consecuencia de la deformación en frío. La suma puede ser positiva o negativa dependiendo de la estructura de las dislocaciones y de la cantidad de deformación plástica.

3. ESTABILIZACION DE MARTENSITA.

La estructura martensítica, de una aleación con memoria de forma, queda definida por sus temperaturas de transformación en el proceso reversible $M \rightleftharpoons \beta$. En general, se ha observado que un envejecimiento causa un aumento de las temperaturas de transformación martensítica (72, 73), con lo cual aumenta el campo de estabilidad de la martensita. Este fenómeno se conoce como ESTABILIZACION y su origen puede deberse a cambios en la energía libre de la martensita comparada con la de la fase β .

El fenómeno de la estabilización de la martensita implica cambios estructurales de manera homogénea de acuerdo con alguno o varios de los siguientes factores :

- a) Anclaje de martensita por vacantes. Temple directo.*
- b) Cambios en el orden local.*
- c) Modificaciones estructurales, como son modificaciones del ángulo β o su complementario β_m - Figura 8 -, y relajación interfacial, que conducen a una secuencia más estable.*
- d) Precipitación de fases metaestables y de equilibrio.*

3.1. Efecto de las Vacantes. Temple Directo.

La estabilización de martensita mediante vacantes es un proceso de difusión que está controlado por la temperatura, el tiempo de envejecimiento y la temperatura desde la que se

realiza el temple (T_0) (74), siendo la cinética de la estabilización proporcional a la concentración de vacantes.

T. M. Wang et al. (75) han observado que al templar desde la fase β se retiene un gran número de vacantes en el seno de la aleación, llegándose a formar divacantes e incluso agrupaciones o clusters de vacantes. Encuentran dos tipos de vacantes, con energías de migración diferentes. Parte de las vacantes de la aleación desaparecen al envejecer, sin embargo, las otras permanecen debido a que necesitan una mayor energía de activación para la migración. Las vacantes se colapsan y forman clusters de vacantes o dislocaciones. El encuentro de vacantes, o clusters de vacantes, causa la destrucción de la coherencia de la martensita aumentando la resistencia al movimiento de la interfase, quedando ésta bloqueada por los defectos, siendo las vacantes la causa directa de la estabilización de la martensita (76).

Para M. H. Wu y C. M. Wayman (77) el "clustering" de vacantes estabiliza la martensita de dos formas :

- Deteriora la reversibilidad cristalográfica del defecto y del límite entre variantes, incrementando la fuerza de fricción de la transformación $M \rightarrow \beta$.

- Crea zonas sin Al ni Zn alrededor del defecto de cluster, disminuyendo así la energía libre de la martensita.

Por su parte J. Janssen et al. (78) argumentan que las vacantes se desplazan hacia las dislocaciones situadas en los límites de las placas martensíticas. Las vacantes anclan las

dislocaciones haciéndolas inmóviles por lo que se necesita una mayor energía para desanclar las dislocaciones y hacerlas móviles durante la retransformación, estabilizándose de esta forma las placas de martensita.

Para J. Van Humbeeck et al. (79) las vacantes no disminuyen cuando el envejecimiento es en estado martensítico, aunque sí lo hacen al envejecer en β .

F. M. Mazzolai et al. (80) han encontrado que al envejecer diferentes aleaciones Cu-Zn-Al las temperaturas de transformación disminuyen. Observan que al envejecer en martensita el efecto es mayor que al envejecer en β , lo cual indica que las vacantes o clusters no interactúan cambiando las fuerzas de fricción de las interfases móviles sino anclándolas.

Asimismo se puede estabilizar las placas de martensita, de estas aleaciones, mediante un temple directo desde el campo de estabilidad de la fase β , es decir que llega a anularse la retransformación $M \rightarrow \beta$, cuando se calienta la aleación por encima de A_1 (81-83).

El proceso de estabilización de martensita por temple directo está fundamentado por el hecho de la presencia de vacantes, las cuales provocan un cambio estructural mediante el cual la martensita puede reducir su energía libre, quedando estabilizada, pudiendo ser el cambio estructural un cambio de orden.

Sin embargo la estabilización se evita muy rápidamente si se mantiene la aleación a una temperatura por encima de la temperatura de transformación M_s , "step-quench". En efecto, al templar y mantener la temperatura por encima de M_s , la gran cantidad de vacantes

introducidas en la fase β pueden llegar a alcanzar el equilibrio, anulándose su exceso. Por tanto durante el posterior enfriamiento, para formar la estructura martensítica, la cantidad de vacantes remanente ya no es suficiente para permitir la reordenación, que sí se alcanza por temple directo, y por tanto la martensita que se forma no estará estabilizada.

A. Abu Arab y M. Ahlers (74) estudiaron el efecto que tiene la temperatura de temple (T_Q) en la estabilización de martensita, Figura 15, en dos aleaciones Cu-Zn-Al, sometiendo éstas a diferentes temples desde la temperatura de 200, 300 y 500 °C, midiendo el cambio de la tensión de transformación $\Delta\tau$ en función del tiempo, a la temperatura de 42 °C.

Los resultados para las temperaturas de temple de 200 y 300 °C se obtuvieron a partir de una muestra con M_s de -64 °C, mientras que para la temperatura de temple de 500 °C se hizo para una muestra con una M_s de -90 °C. A partir de la Figura 15 se puede ver que la pendiente de $\Delta\tau$ frente a $\ln t$ son casi idénticas para T_Q de 200 y 300 °C e igual a 25 MN/m², siendo mayor que para la temperatura de 500 °C, 17 MN/m². Asimismo, han calculado, mediante extrapolación de la curva $\Delta\tau/\ln t$ hasta $\Delta\tau = 10$ MN/m², el valor de la energía de activación, obteniendo un valor de 48 ± 7 KJ/mol, el cual coincide con el de la formación de vacantes en β -Cu-Zn, sugiriendo la idea que la cinética de estabilización de la martensita es proporcional a la concentración de vacantes de temple.

3.2. Cambio de Orden Configuracional.

La estabilización de martensita puede tener lugar por una disminución de su energía libre causada por un cambio del orden configuracional, proceso que puede estar favorecido por

la presencia de vacantes (84, 85). La estabilización se debe al intercambio de átomos vecinos de Cu y Zn, el cual provoca una disminución del grado de orden (86). Este proceso conduce a un pequeño aumento de la energía el cual es compensado por el incremento de entropía configuracional debido al desorden.

Asimismo Y. Hashiguchi et al. (87) e I. Cooreman et al. (88) han encontrado que al envejecer aumenta el grado de desorden, lo cual provoca un aumento de la temperatura de transformación.

Sin embargo, J. M. Cook y L. M. Brown (89) han encontrado que al envejecer una aleación Cu-Zn-Al tiene lugar un aumento del orden DO_3 lo que provoca un aumento de las temperaturas de transformación. También, T. Suzuki et al. (90) justifican el aumento de las temperaturas de transformación, y por tanto de la estabilización de martensita, debido al aumento del orden DO_3 . Encuentran que las placas de martensita estabilizada transforman a fase β en dos etapas, a 250°C y a 400°C , atribuyendo estas dos etapas de transformación a dos modos diferentes de estabilización de martensita. La martensita que transforma a 250°C está estabilizada por el aumento del orden DO_3 y la que transforma a 400°C está estabilizada por vacantes.

Para G. Scarsbrook et al. (83) la estabilización tiene lugar por un cambio del grado de orden aunque también se ve afectada por las vacantes presentes en la aleación. Estos autores no observan diferencias estructurales entre la martensita estabilizada y la martensita no estabilizada, siendo la única diferencia entre una y otra martensita el tamaño de los dominios de antifase (ADP), aunque este hecho no es la causa de la estabilización martensítica.

3.3. Variación de la Distorsión Ortorrómbica.

La distorsión ortorrómbica juega un papel muy importante en el fenómeno de estabilización. T. Suzuki et al. (90) encontraron, mediante un estudio por Difracción de Rayos X, en una aleación Cu-Zn-Al, que al aumentar la temperatura la distorsión de la martensita disminuía llegando a desaparecer a la temperatura de 523 K. Sin embargo, si se sigue calentando vuelve a aparecer a la temperatura de 623 K, temperatura a la cual tiene lugar la transformación $DO_3 \rightarrow B2$.

La distorsión ortorrómbica depende del grado de orden heredado de la fase β , disminuyendo al aumentar el grado de orden DO_3 .

L. Delaey et al. (91) han encontrado que la distorsión ortorrómbica disminuye al envejecer la martensita. La disminución de la distorsión ortorrómbica queda reflejada en la disminución del ángulo β , que define la estructura de la propia martensita, Figura 8.

3.4. Formación de Precipitados.

Las placas de martensita pueden quedar ancladas por la presencia de precipitados o fases secundarias formadas como consecuencia del envejecimiento.

M. de Graef et al. (92) han encontrado precipitados γ y otros no identificados, de 70 nm, alineados a lo largo de la intersección del plano basal de los defectos de apilamiento y el límite de la placa de martensita, justificando la presencia de los precipitados, así alineados, por el

hecho de que a lo largo de estas direcciones la estructura martensítica es menos densa y, por tanto, proporciona un camino para la difusión de vacantes que facilita la formación del precipitado, atribuyendo el fenómeno de estabilización de la martensita a la precipitación de las fases de equilibrio. Algunos de los autores anteriores (93) han encontrado que después de realizar un temple desde la fase β y subir la temperatura por encima de A_s , se proporciona energía suficiente para hacer migrar las vacantes, lo cual permite al cristal disminuir su energía libre por formación de las fases estables α y γ . La formación de las fases de equilibrio llega a causar un anclaje de las interfaces, provocando de esta manera el fenómeno de estabilización. Estos autores asumen que la interfaz martensita/martensita tiene una estructura cercana a la estructura de la fase γ . Al coalescer las vacantes se forman núcleos de fase γ que crecerán para formar precipitados (20-25 nm). Al mismo tiempo, la difusión de vacantes a través de la martensita, crea un cambio local del orden configuracional, desapareciendo el orden DO_3 . La migración y recombinación de las dislocaciones parciales reconstruye la red CCC obteniéndose, de esta forma, la fase α .

M. de Graef et al. (94) observan la existencia de una fase X, fase de transición entre las fases de equilibrio α y γ y la estructura martensítica.

4. EFECTO DOBLE MEMORIA DE FORMA (EDMF)

4.1. Características del Efecto Doble Memoria de Forma.

Se ha visto en el apartado 1.1.2. c) como la transformación $\beta \rightarrow M$, a través de una transformación martensítica termoelástica, tiene lugar a través de la formación de 24 variantes de martensita diferentes, autoacomodadas, por lo que la deformación macroscópica era prácticamente nula.

La retransformación de martensita a β tiene lugar de una manera única, ya que la fase β no se forma por nucleación y crecimiento, sino que se forma por retroceso de la interfase M/β o M/M , creada en el enfriamiento.

Si se parte de una aleación con estructura inicial en fase β , Figura 16 a), y se realiza un enfriamiento por debajo de la temperatura de transformación M_s , se provoca la transformación martensítica, no causándose cambio de forma macroscópico, Figura 16b), tal y como se ha descrito en el apartado 1.1.2. c). La aplicación de una tensión externa produce una deformación macroscópica, por crecimiento de variantes preferentes de martensita, apartado 1.1.2. d), Figura 16 c). Al calentar y provocarse la retransformación $M \rightarrow \beta$, estas aleaciones son capaces de cambiar de forma y recuperar la forma original en β , Figura 16 a). Sin embargo, al enfriarse la aleación, provocándose otra vez la transformación martensítica, no tiene lugar un cambio espontáneo a la forma que tenía en fase β . Esta propiedad se conoce como Efecto Memoria de Forma o Efecto Simple de Memoria de Forma, siendo una propiedad intrínseca del

material, es decir, que el material posee como consecuencia de una particularidad singular de este tipo de transformaciones.

El efecto de doble memoria de forma (EDMF) consiste en un cambio de forma reversible en función de la temperatura, en ausencia de una tensión externa. Este cambio tiene lugar entre dos formas cualesquiera, que vienen dadas por las estructuras martensítica y β , cada una de las cuales tendrá una forma determinada diferente de la otra. El cambio espontáneo de forma se produce al calentar o enfriar por encima y por debajo de las temperaturas singulares de transformación, para pasar de una estructura a otra, Figura 17. Se recupera la forma inicial al completar un ciclo de calentamiento-enfriamiento, ya que se vuelve a la estructura original. Este cambio de forma es reproducible con el ciclado térmico por encima y por debajo de las temperaturas singulares de transformación, provocando sucesivas transformaciones-retransformaciones (95, 96).

De forma muy general, puede decirse que para que el material tenga EDMF es necesario que, en las sucesivas transformaciones $M \rightarrow \beta$, la posición de los átomos sea la misma para la fase β , obteniéndose de esta manera la forma correspondiente a la fase β , también denominada "forma caliente" ya que corresponde a la forma de la fase de alta temperatura. Asimismo es necesario que en las sucesivas transformaciones $\beta \rightarrow M$, la estructura martensítica formada, denominada forma fría, sea idéntica a las anteriores estructuras martensíticas, ya que si se tiene una estructura formada por grupos de placas de martensita diferentes, la deformación macroscópica final, producida por estas nuevas placas, será distinta a la inicial.

La propiedad del Efecto de Doble Memoria de Forma es una propiedad no intrínseca, es decir, que el material no posee en sí mismo como consecuencia de la composición o estructura - como puede ser el Efecto Memoria de Forma -, sino que debe ser adquirida mediante un proceso termomecánico que se conoce con el nombre de educación o adiestramiento.

4.2. Métodos de Educación : Antecedentes y Estado Actual.

Se han desarrollado diferentes métodos de educación, realizándose éstos tanto sobre muestras que presentan una estructura inicial de fase β , como sobre estructura de martensita.

Los diferentes métodos de educación se pueden clasificar en los siguientes grupos :

- Educación mediante el Efecto Memoria de Forma.*
- Educación mediante Martensita Inducida por Tensión.*
- Educación mediante un Método Combinado.*
- Educación mediante Estabilización de Martensita Inducida por Tensión (SSIM).*
- Otros métodos.*

Una descripción pormenorizada de cada uno de ellos, sus analogías y diferencias, se da a continuación.

4.2.1. Educación Mediante el Efecto Memoria de Forma.

Este método de educación, para la obtención del efecto doble memoria de forma, está basado en la propiedad intrínseca que presentan estas aleaciones, como es el Efecto Memoria de Forma (97 -100).

Consiste en una deformación de la aleación a una temperatura por debajo de su temperatura singular de transformación M_f , (Figura 18 a). La aleación, a esta temperatura, se encuentra en estado completamente martensítico por lo que es capaz de experimentar una deformación plástica aparente si se aplica una tensión externa. La deformación plástica resultante se debe al crecimiento preferente de aquellas placas de martensita que son más estables, como consecuencia de la tensión aplicada. El crecimiento tendrá lugar a expensas de aquellas placas de martensita menos estables. Al descargar la tensión, la aleación queda deformada. (Figura 18 b), recuperándose en parte la energía elástica absorbida por las placas de martensita.

Si se calienta la aleación, cuando se alcanza la temperatura de transformación A_s , tiene lugar la retransformación $M \rightarrow \beta$, iniciándose el proceso de recuperación de su forma original, (Figura 18 c). La recuperación de ésta es total una vez se ha alcanzado la temperatura de transformación A_p , (Figura 18 d), siendo la fase que ahora presenta la aleación la fase β .

Si a continuación se enfría por debajo de la temperatura de transformación M_f , en ausencia de tensión externa, no se observa ningún cambio macroscópico aparente, (Figura 18 e). Sin embargo después de repetir este ciclo, a) \rightarrow e), un número determinado de veces, que

dependerá del tipo de aleación, se consigue que al calentar y enfriar por encima y por debajo de sus temperaturas de transformación A_f y M_f , respectivamente, la aleación sea capaz de cambiar, por sí misma, su forma desde la forma de alta temperatura hasta la de baja temperatura.

Esto es así porque en cada ciclo de transformación-retransformación permanece algún tipo de deformación residual en la fase β (101-104), al calentar por encima de A_f . Esa deformación residual es debida a la creación de dislocaciones como consecuencia del proceso de deslizamiento por cizalladura, que tiene lugar al deformar la estructura martensítica, para dar a la aleación su forma de baja temperatura; más que como consecuencia del proceso de calentamiento-enfriamiento en sí mismo. Parte de estas dislocaciones son retenidas en la fase β (105-107) al calentar, acumulándose como consecuencia del ciclado en el proceso de educación.

Al enfriar otra vez, las dislocaciones actúan no sólo como lugares de nucleación de martensita sino que controlan la dirección y el crecimiento de las placas de martensita que se forman. Este hecho es posible porque las dislocaciones crean un campo de deformaciones mediante el cual las direcciones de crecimiento de las placas de martensita, y por tanto de la deformación macroscópica, están controladas.

Al deformar por debajo de M_s , se desarrollan los siguientes cambios (103) :

- Crecimiento de variantes particulares, orientadas adecuadamente a la tensión aplicada (108).

- *Cambios estructurales en la martensita (109).*
- *Movimiento de los límites de maclas, adecuadamente orientados, en la martensita.*

Siendo los argumentos primero y tercero los que influyen más directamente en el fenómeno de educación del efecto doble memoria de forma.

K. Enami et al. (102) observaron, al ciclar sus aleaciones para comprobar el grado de EDMF conseguido, que las dislocaciones o defectos de la red actúan por un lado como barrera que reduce el efecto memoria de forma y, al mismo tiempo, como origen del EDMF.

R. J. Wasilewski (101) y M. Chandrasekaran et al. (110) han observado que hay una pérdida de memoria al ciclar la muestra, que presenta la propiedad de doble memoria de forma, en ausencia de tensión externa, estabilizándose esta pérdida con el proceso de ciclado. C. M. Friend y A. P. Miodownik (111) han establecido que la pérdida de doble memoria con el ciclado es menor a medida que aumenta el contenido en Al de la aleación. C. M. Friend (112) ha postulado la formación de martensita inducida por tensión estabilizada (SSIM) como consecuencia del ciclado; SSIM que retransforma a β al calentar a alta temperatura.

4.2.2. Educación Mediante Martensita Inducida por Tensión.

Este método está basado en la deformación, de una aleación con memoria de forma, a una temperatura por encima de A_f para formar martensita inducida por tensión (SIM) (98, 113-116).

Si se deforma la aleación a una temperatura por encima de su temperatura de transformación A_f , (Figura 19 a), se consigue la formación de martensita inducida por tensión, (Figura 19 b). En la transformación se produce una deformación pseudoelástica con la formación de una única variante de martensita, aquella para la cual se asimila mejor la deformación producida por la tensión. Una vez formada la SIM, pequeñas variaciones de tensión producen grandes deformaciones de la aleación.

Al descargar la tensión, la SIM retransforma a fase β , (Figura 19 c), ya que ésta es la fase termodinámicamente estable a una temperatura por encima de A_f , con lo que se recupera la deformación pseudoelástica producida, volviéndose al punto inicial a).

Si se repite este ciclo de carga-descarga un determinado número de veces, se consigue que el material espontáneamente cambie de la forma fría a la forma caliente y viceversa al calentar y enfriar, respectivamente, en ausencia de tensión externa; es decir, se consigue el EDMF.

T. A. Schroeder y C. M. Wayman (97) han encontrado, para una aleación monocristalina Cu-Zn, que bastan 2 ciclos para conseguir el EDMF, mientras que para M. Zhu y D. Z. Yang (113) son necesarios 30 ciclos para la obtención del EDMF mediante la formación de SIM. M. Sade et al. (117) no consiguen el EDMF de una manera reproducible, para una aleación Cu - 15.9 at. % Zn - 16 at % Al, hasta después del ciclo 1000, alcanzándose un 80 % de recuperación de doble memoria de forma a partir del ciclo 3000.

Para estos autores el efecto doble memoria de forma se debe al cambio de la energía de las dislocaciones en la transformación $\beta \rightarrow M$. Este cambio afecta a la estabilidad de las posibles variantes que se forman, favoreciendo unas frente a otras, llegándose a favorecer una única variante, siendo esta variante aquella que tiene su plano de hábito paralelo a las bandas de dislocaciones.

E. Cesari et al. (118) han estudiado el efecto de la tensión sobre el grado de doble memoria de forma encontrando que se consigue un 90 % de doble memoria, al aplicar tensiones de compresión, para el ciclo 600, mientras que al aplicar tensiones de tracción se necesitan 1000 ciclos para conseguir la misma recuperación. La diferencia en el comportamiento estriba en el hecho que las tensiones de compresión producen una distribución más regular de las dislocaciones, mientras que las tensiones de tracción producen una distribución localizada de las dislocaciones.

En cada ciclo de carga-descarga se producen dislocaciones, como consecuencia de la formación de SIM, que quedan en la fase β al descargar la tensión. Estas dislocaciones están orientadas de forma adecuada para que, al enfriar en ausencia de tensión externa, el campo de tensiones que las dislocaciones generan haga nuclear y crecer las placas de martensita con la misma orientación que tenía la SIM formada inicialmente.

La ventaja de este método de educación, frente al primero, radica en el hecho de que al aplicar tensión sólo se forma una variante de martensita, por lo que las dislocaciones que se forman y que orientarán las placas de martensita en la dirección de la SIM, dando lugar al EDMF, son las dislocaciones formadas por la propia SIM. Mientras que mediante la utilización

del efecto memoria de forma, al enfriar por debajo de M_s , se forman 24 variantes de martensita, las cuales producen dislocaciones que no estarán adecuadamente orientadas, y que por tanto interferirán en el efecto doble memoria de forma.

T. A. Schroeder y C. M. Wayman (97), estudiando una aleación monocristalina Cu - 39.8 % en peso de Zn, encontraron que si se educaba la aleación mediante el efecto memoria de forma y mediante la formación de martensita inducida por tensión, había una reversión del primero al segundo de los métodos de educación.

Asimismo observaron que una vez educada la muestra, al provocar el enfriamiento para producir la transformación $\beta \rightarrow M$, observaron que la formación de martensita tenía lugar 10°C por encima de la temperatura de transformación M_s inicial, formándose con el mismo plano de hábito de la SIM que se había formado inicialmente.

4.2.3. Educación Mediante Método Combinado.

Este método pretende aunar las ventajas de los dos métodos anteriores con el fin de obtener un mejor resultado del EDMF (96, 119-121).

Consiste en deformar el material a una temperatura por encima de la temperatura de transformación A_f , Figura 20 a). Manteniendo la deformación, se realiza un enfriamiento a una temperatura por debajo de M_f , punto b). En estado martensítico se descarga la tensión aplicada, c), teniendo lugar una recuperación elástica de la tensión aplicada. Se calienta la muestra a temperatura por encima de A_f . Al alcanzar el punto d), correspondiente a la

temperatura A_s tiene lugar la recuperación de la deformación producida, siendo esta recuperación completa para la temperatura A_f , punto e). Se continua calentado hasta alcanzar la temperatura inicial (punto O), por encima de A_f , con el fin de completar el ciclo.

Después de repetir este ciclo un número determinado de veces se consigue el efecto doble memoria de forma. Los resultados de EDMF así obtenidos son mejores que los obtenidos por los dos métodos de educación anteriores.

J. Perkins y R. O. Sponholz (119) observaron que al realizar el primer ciclo de educación, el cual corresponde a la formación de martensita a partir de fase β original, obtenían la mayor deformación frente al resto de ciclos, por lo que quedaba de manifiesto que se producía una deformación plástica evidente en los límites de grano. Esta deformación plástica provoca la retención de pequeñas cantidades de martensita que aumentan con el ciclado.

Observaron como la elongación producida por la martensita de origen térmico es, también, mayor en el primer ciclo que en el resto de ciclos, alcanzándose un valor estable con el número de ciclos producidos.

M. M. Reyhani y P. G. McCormick (121) necesitan más de 20 ciclos para conseguir el EDMF en una aleación Cu - 30.2 % Zn - 2.5 % Al, cuando la deformación producida es del 1 %. Si la deformación producida es del 2 %, se obtiene el EDMF para sólo 4 ciclos.

La Figura 21 muestra el efecto de la deformación, ϵ , sobre el % de EDMF. Se observa como al aumentar la deformación producida se consigue un mayor valor de EDMF. Sin embargo una excesiva deformación, mayor de un 2.5 %, produce un disminución del EDMF.

Al aumentar el número de ciclos observan la aparición de una deformación irreversible, que no se recupera. Asimismo observan que al enfriar la muestra, el valor de la deformación producida por la martensita térmica es mayor que el valor de la deformación producida durante el proceso de educación, justificando este hecho en razón de que la deformación es debida al crecimiento de placas de martensita previamente nucleadas bajo tensión, o a que la orientación de las placas de martensita está influenciada por los campos de tensiones locales de las placas ya existentes.

4.2.4. Envejecimiento con Tensión : Estabilización de Martensita Inducida por Tensión (SSIM).

Consiste en formar SIM y estabilizarla mediante un tratamiento térmico de envejecimiento (82, 95, 122-134).

El procedimiento está basado en el hecho que la martensita retenida sirve como punto de transformación de martensita termoelástica (119, 135, 136), por lo que se puede utilizar la interfase de la martensita inducida por tensión para nuclear y/o crecer y orientar mejor la martensita térmica.

El método de educación comprende, Figura 22 :

- a) *Aplicar una tensión para conferir al material la forma fría que se desea. La deformación puede hacerse tanto por encima como por debajo de la temperatura de transformación M_s .*

- b) *Manteniendo la deformación se realiza un calentamiento por encima de la temperatura A_f con el fin de obtener y estabilizar parte de la martensita inducida por tensión. El calentamiento puede realizarse a distintas temperaturas y tiempos, siempre por encima de A_f .*

- c) *Una vez realizado el envejecimiento, se descarga la muestra, pudiendo hacerse la descarga tanto en caliente (temperatura superior a A_f) como en frío (temperatura inferior a M_f).*

Una vez descargada la muestra, ésta ya presenta EDMF consiguiéndose este efecto en un único ciclo termomecánico, independientemente del tipo de aleación y de su composición, lo cual representa una gran ventaja frente a los métodos anteriores, en los cuales se necesita de la repetición de un número significativo de ciclos para conseguir el efecto doble memoria de forma.

El mecanismo que opera en el fenómeno de estabilización térmica de la SIM es, en la actualidad, desconocido. In-Chul Lee e In-San Chung (125) atribuyen la presencia del efecto doble memoria como consecuencia de la transformación de fase $\alpha' \rightarrow \alpha$, bainíticamente, transformación que tiene lugar, al envejecer bajo tensión, a la temperatura de 180 °C. Para estos autores calentar bajo tensión tiene el mismo efecto que deformar severamente la muestra.

Sin embargo para S. S. Leu y C. T. Hu (82) al envejecer una aleación Cu - 27.4 % Zn - 3.7 % Al, bajo una tensión de 100 MPa, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 150 y 250 °C, concluyen que la presencia de precipitados es la causa del EDMF. Estos precipitados se encuentran alineados hacia el eje de tensión, ya que la tensión causa una disminución de la energía de nucleación del precipitado. Asimismo, al envejecer, encuentran un máximo del 65 % de EDMF, máximo que disminuye muy rápidamente cuando se sobrepasan las tres horas de envejecimiento. El descenso rápido del envejecimiento se justifica porque el precipitado formado pierde su coherencia con la matriz, así como por la formación de precipitado en otra dirección.

Un caso particular de la aplicación de este método de educación tiene lugar en las aleaciones de Ni-Ti. El proceso de educación consiste en un envejecimiento de la aleación a tensión constante (137-143), sin embargo, este modo de educación confiere a la aleación de Ni-Ti lo que se conoce como Efecto Doble Memoria de Forma Completo "(ALL ROUND TWO WAY MEMORY EFFECT (ARTWME)). Si se educa una lámina plana de Ni-Ti, Figura 23, sobre un cilindro para que tenga una forma circular, por lo que, al ciclar, sus formas deben variar entre una forma plana y una forma circular; se observa, muy al contrario, que al ciclar sus formas varían desde una forma circular, con apertura hacia abajo, a otra forma circular con apertura hacia arriba, siendo este efecto el efecto Doble Memoria de Forma Completo.

M. Nishida y T. Honma (137) atribuyen el efecto ARTWME a la existencia de una segunda fase precipitada ($Ti_{49}Ni_{51}$). Sin embargo, el efecto ARTWME no se presenta siempre que se envejece bajo tensión. Cuando la temperatura de envejecimiento es de 300 °C aparece el EDMF, mientras que al envejecer a 400 y 500 °C aparece el ARTWME. Un posterior estudio

(138) les ha permitido observar que al envejecer a 600°C no aparece ni el EDMF ni el ARTWME.

La fase que precipita no es de composición o estequiometría definida ya que varía en función de la composición de la aleación. Estos mismos autores han encontrado que la fase precipitada puede ser, aparte de la ya descrita, NiTi , $\text{Ni}_{11}\text{Ti}_{14}$, Ti_3Ni_4 u otras.

R. Kainuma et al. (142) han encontrado que el precipitado producido forma variantes preferentes al envejecer bajo una tensión direccional, Figura 24.

4.2.5. Otros Métodos de Educación.

a) Ciclado térmico a tensión constante.

Recientemente se ha desarrollado un nuevo método de educación (68, 144-151) basado en la aplicación de tensión a una temperatura por encima de A_t , para formar SIM, y someter posteriormente la aleación a un ciclado térmico por encima y por debajo de A_t y M_t respectivamente, manteniendo en todo momento la tensión.

T. Todoroki et al. (68) e Y. Liu y P. G. McCormick (144) al aplicar este método de educación sobre una aleación de Ni-Ti encuentran que, si se utiliza el método en una muestra que experimenta la transformación $B2 \rightarrow M$, se obtiene un gran valor de EDMF. Por contra, si se aplica el método a una muestra que experimenta la transformación $B2 \rightarrow R \rightarrow M$, prácticamente no se obtiene EDMF.

H. Flores Zúñiga et al. (148) creen que el EDMF se consigue mediante la introducción de dislocaciones en la matriz, durante la educación, ya que observan que el efecto doble memoria de forma se degrada antes de que tenga lugar una precipitación en la matriz.

Para S. Eucken y T. W. Duerig (151) la explicación del EDMF está basada en la existencia de núcleos de martensita a una temperatura por encima de la temperatura de transformación A_f , los cuales favorecen la formación de martensita con la orientación adecuada durante el subsiguiente enfriamiento.

R. Stalmans et al. (152-154) utilizan un método similar con una pequeña modificación, Figura 25. Después de deformar la aleación por encima de A_f , punto A, y de haber enfriado manteniendo la tensión constante, punto B, se descarga la aleación, punto C, y se calienta por encima de A_f hasta completar el ciclo, punto D. La diferencia de este método con respecto al método combinado, el cual sigue un ciclo similar, está en el hecho de que, al enfriar, la tensión se mantiene constante, mientras que en el método combinado, al enfriar, la tensión que se ejerce sobre la muestra disminuye, aumentando la deformación.

b) Mediante un envejecimiento a alta temperatura.

Este método ha sido utilizado por N. Jost y M. Hühner (155) o N. Jost (156) para conseguir el EDMF en aceros. Consiste en someter al acero a un endurecimiento por austenización entre 500 y 700 °C, dando lugar a la formación de un precipitado disperso de partículas de $(Ni,Co,Fe)_3Ti$ coherentes y ordenadas con la matriz. Estas partículas son las que confieren el EDMF al acero.

5. ENVEJECIMIENTO DE LAS ALEACIONES BASE COBRE.

El calentamiento de las aleaciones con memoria de forma a temperaturas superiores a sus temperaturas singulares de transformación $\beta \leftrightarrow M$ no sólo causa una modificación de éstas, sino que también puede originar una variación en la capacidad de presentar las singulares propiedades de memoria de forma así como de doble memoria, como consecuencia de modificaciones estructurales.

Como quiera que existe variada y confusa terminología a la hora de enumerar las fases que pueden aparecer en estas transformaciones, una relación de su naturaleza y características estructurales es la que se da a continuación :

- Fase β : Estructura CC, desordenada a altas temperaturas. En función de la composición puede tener distintos tipos de ordenación :
 - 1) β_1 con orden DO_3 .
 - 2) β_2 con orden B2.
 - 3) β_3 con orden $L2_1$.
- Estructura martensítica α' : Estructura romboédrica 3R (α'_2) ó 6R (α'_1).
- Estructura martensítica β'_i : Estructura romboédrica. En función del grado de orden se pueden distinguir :
 - β'_i 9R desordenada.
 - β'_1 18R orden DO_3 .
 - β'_2 9R orden B2.
- Estructura martensítica γ'_i : Estructura hexagonal 2H (γ'_2 orden B2, γ'_1 orden DO_3).

- Fase α : Fase de equilibrio con estructura CCC.
- Fase γ ó γ_2 : Fase de equilibrio con estructura cúbica compleja.
- Estructura α_1 : Estructura bainítica 9R.

5.1. Descripción de las Transformaciones.

Cuando las temperaturas, a las que se llevan estas aleaciones son altas tienen lugar modificaciones estructurales causadas por fenómenos de difusión pudiéndose formar estructuras metaestables, como la que se conoce con la terminología de estructura bainítica, o a estructuras de equilibrio como son las fases α y γ .

En general, puede decirse que la morfología de estas estructuras será diferente en función de la temperatura de envejecimiento. Cuando la temperatura de envejecimiento es alta, la morfología de la fase α , que se forma, tiene una estructura de Widmanstätten, mientras que si la temperatura es baja presenta una morfología de placa α_1 denominada, por muchos autores, como bainita. Esta placa bainítica, que los autores presuponen formada por transformación bainítica, representa un estado intermedio en la formación de la fase de equilibrio α .

M. M. Kostic et al. (157) estudiando la formación, por envejecimiento, de placas bainíticas en una aleación Ag - 45 at % Cd, han observado la existencia de estas dos morfologías en forma de precipitado Widmanstätten y en forma de producto bainítico.

Según estos autores las placas bainíticas y los precipitados de Widmanstätten presentan diferente modo de nucleación y crecimiento. Por un lado las placas bainíticas, una vez nucleadas, crecen rápidamente hasta una determinada longitud, manteniendo esa longitud para grandes tiempos de envejecimiento; las placas continúan creciendo a lo ancho a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento. El ensanchamiento de las placas bainíticas sigue una ley de crecimiento parabólica, Figura 26, lo cual implica necesariamente que su crecimiento está controlado por difusión.

La cantidad de Cd presente en la aleación afecta fuertemente a las características y morfología de las placas de bainita. El aumento de la concentración de Cd produce un aumento de la relación espesor/longitud de dichas placas, mientras que un aumento de la temperatura de envejecimiento produce un aumento del tamaño de la placa.

Al aumentar la concentración de Cd cambia la morfología resultante de la transformación, dando lugar a una estructura de Widmanstätten. La estructura de Widmanstätten crece a lo largo y ancho simultánea y constantemente. El crecimiento de este tipo de estructura sigue una ley de crecimiento lineal, Figura 27.

M. H. Wu y C. M. Wayman (77) al envejecer entre 150 y 250 °C, una aleación Cu - 25.8 % Zn - 3.58 % Al con una temperatura de transformación M_s de 100 °C, han encontrado que tiene lugar una transición desde la estructura martensítica inicial 9R, obtenida por temple directo, hasta una estructura final 3R (fase α) por eliminación de defectos basales así como por la formación de fase β y, para grandes tiempos de envejecimiento, de fase γ . Estos autores postulan que la formación de fase β tiene lugar por precipitación, mediante la

creación de zonas ricas en Zn y Al, señalando también que dicho fenómeno puede tener lugar a bajas temperaturas, encontrando este fenómeno al envejecer la aleación a temperaturas de 80 °C.

Para S. S. Leu y C. T. Hu (158) al bajar el contenido de Al, en aleaciones Cu-Zn-Al, se facilita la precipitación de fase α así como la formación de fase α_1 , siendo el tiempo requerido para formar la fase α menor que el requerido para formar la fase α_1 , Figura 28. Para D. Schofield y A. P. Miodownik (84) la precipitación de fase α tiene lugar al envejecer más de 1 minuto entre 160 y 200 °C, en aleaciones Cu-Zn-Al con un contenido en % atómico de Zn comprendido entre un 25 y un 31.61 % y un contenido en % atómico de Al comprendido entre un 4 % y un 8.83 %.

Y. S. Han y Y. G. Kim (159) han encontrado, al envejecer durante 2 horas a 300 y 400 °C una aleación Cu-Zn-Al, la presencia de fases α y γ_2 , tanto en el límite de grano como en el interior de grano, siendo la energía de activación del fenómeno de descomposición de 110 kJ/mol.

J. Singh et al. (160), estudiando el envejecimiento in situ en TEM de una aleación Cu-Al-Ni hasta 600 °C durante una hora, han encontrado la formación de fase γ_2 a la temperatura de 450 °C, así como la existencia de dislocaciones en la interfaz entre la matriz y el precipitado. Dado que las dislocaciones son de ángulo bajo, esto indica que el crecimiento inicial de la fase γ_2 es semi-coherente con la interfaz.

La composición de la fase γ_2 varía con el envejecimiento, quedando la matriz supersaturada en átomos de Cu y Ni, dando lugar a un nuevo proceso de precipitación por formación de fase α (CCC) con una relación de orientación cristalográfica determinada.

Sin embargo, M. A. Dvorack et al. (161) observan que la aleación de Cu-Al-Ni se descompone a temperaturas inferiores, encontrando que a 275 °C ya hay presencia de las fases de equilibrio α y γ_2 . Mientras que para J. V. Wood (162) no se descompone en las fases de equilibrio, sino que forma una estructura bainítica, a temperaturas cercanas a 250 °C.

N. F. Kennon et al. (60, 163) han estudiado el fenómeno de envejecimiento para aleaciones Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni a partir de la dependencia de la dureza, temperaturas de transformación, parámetros de red y capacidad de tener efecto doble memoria con la temperatura y tiempos de envejecimiento, para un rango de temperaturas comprendido entre 200 y 450 °C. Han encontrado que por encima de 300 °C el proceso de envejecimiento implica la formación de las fases de equilibrio α y γ , mientras que a temperaturas inferiores sólo tiene lugar un cambio del grado de orden. Relacionan el aumento de dureza con la precipitación de fase γ , o bien, una fase de transición que al final llega a ser fase γ . Encuentran una energía de activación del fenómeno de precipitación comprendida entre 60 y 80 kJ/mol, utilizando una cinética de Arrhenius. Dado que los valores de la energía de activación son mucho menores que los valores de la energía de activación para la difusión, en aleaciones similares (150-200 kJ/mol), creen que el proceso que ocurre durante el envejecimiento es difusional, aunque debe estar favorecido por la gran concentración de vacantes.

Si la aleación tiene una composición que la sitúa en la zona hipereutectoide, el producto de la descomposición de la fase β tiene lugar mediante la formación, en primer lugar, de fase γ , para dar, a tiempos más largos, las fases de equilibrio α y γ .

Sin embargo, en el caso de una aleación hipoeutectoide, la descomposición tiene lugar mediante la formación de fase α_1 , la cual evoluciona para dar fase α , causándose a su vez un descenso en las temperaturas de transformación debido a que :

- La formación de precipitados, pobres en soluto, provoca que la matriz se enriquezca en éstos, disminuyendo sus temperaturas de transformación.

- La formación de precipitados interfiere en el proceso de nucleación. La existencia de precipitados o de la estructura α_1 "bainítica" hace bajar las temperaturas de transformación, ya que éstas se forman en los mismos lugares que la martensita, por lo que la formación de martensita será ahora más difícil disminuyendo las temperaturas de transformación.

5.2. La Transformación Bainítica.

El término bainita se refiere a los productos de la descomposición acicular que se forman cuando la fase β se transforma, en proceso de envejecimiento, a temperaturas intermedias entre el proceso de descomposición por precipitación y la M_s .

En los aceros, la formación de bainita constituye un complejo problema entre la reacción cinética competitiva que implica la transformación alotrópica de austenita (γ) a ferrita (α), la

partición del carbono entre las dos fases, la precipitación de carburos a partir de ferrita y/o austenita, así como también la acomodación y relajación de la deformación producida en la transformación.

La estructura bainítica de las aleaciones Cu-Zn-Al se forma en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250 y 350 °C (164). Las aleaciones Cu-Zn y Ag-Cd sufren una transformación $\beta \rightarrow \alpha_1$ durante el envejecimiento isotérmico a temperaturas comprendidas en el intervalo de 150 a 400 °C.

Una singularidad de esta estructura bainítica, en comparación con las aleaciones férricas, es que es monofásica. Para H. I. Aaronson y K. R. Kinsman (165) la formación de placas de fase α , por envejecimiento de la fase β en los latones, representa otro tipo de transformación diferente de la transformación bainítica dado que es una única fase. Para H. I. Aaronson la estructura bainítica es el producto del modo no laminar de descomposición eutectoide.

Por contra para R. F. Heheman (165) no es necesaria la existencia de dos fases para que tenga lugar la reacción bainítica, ya que éstas no tienen un papel importante en el mecanismo de la reacción, por lo que una fase puede ser considerada como estructura bainítica. Heheman da mayor importancia a que la transformación tiene lugar por cizalladura.

La estructura bainítica representa un producto de transformación metaestable, el cual evoluciona hacia las fase de equilibrio, α (CCC) y γ (cúbica compleja), después de un mayor tiempo de envejecimiento.

En las primeras etapas de crecimiento, la estructura bainítica muestra características cristalográficas similares a las de las placas de martensita, así como un ajuste composicional que implica un fenómeno de difusión para alcanzar el equilibrio. M. H. Wu et al. (166) han encontrado que la estructura de una placa bainítica, envejecida 96 h a 150 °C, es 18R modificada monoclinicamente, mientras que envejecida entre 250 y 350 °C es 9R, similar a la estructura martensítica estabilizada. I. Cornelis y C. M. Wayman (167) encontraron que las características de la martensita y la estructura bainítica eran idénticas, excepto que las placas bainíticas presentan una estructura 3R y son mucho menores que las placas martensíticas. R. D. Garwood (168) encontró la existencia de precipitados α_1 muy parecidos estructuralmente a la martensita α'_1 . La formación de estas placas tenía lugar por cizalladura, la cual es posible, termodinámicamente, por difusión del Zn. La variación composicional de la matriz, mediante un empobrecimiento localizado en Zn, permite que tenga lugar una transformación por cizalladura, de manera similar a la transformación martensítica.

La placa bainítica contiene una elevada densidad de defectos de apilamiento, aunque en las primeras etapas de crecimiento se observan pequeñas placas libres de defectos. Sin embargo, investigadores como M. M. Kostic y E. B. Hawbolt (169) han encontrado que al aumentar el tiempo de envejecimiento los defectos de apilamiento se cancelan y, simultáneamente, que a menor densidad de defectos de apilamiento hay un mayor crecimiento de placas bainíticas.

La transformación isotérmica a bainita tiene su propia curva TTT, que cae entre la formación de fase α y la temperatura M_s . El límite superior, B_s , disminuye al aumentar la

concentración de Zn, en el caso de aleaciones Cu-Zn, de una manera paralela a como lo hace la M_s con el % de Zn.

5.3. Hipótesis Sobre los Mecanismos de Envejecimiento y Evaluación Cinética.

Para E. Hornbogen (66) hay dos modos de interacción entre la fase β , que está transformando como consecuencia del proceso de envejecimiento, y una segunda fase, denominada por el autor β' (la cual no se ha de confundir con una fase martensítica β'), en una mezcla coherente $\beta + \beta'$.

- ($\beta + \beta'$) \rightarrow ($\alpha + \alpha'$) coherente.

- ($\beta + \beta'$) \rightarrow ($\alpha + \beta'$) no coherente.

En el primer modo de interacción, la fase β' permanece coherente formando una fase nueva α' , junto con β la cual transforma a fase α dando lugar a una mezcla $\alpha + \alpha'$ coherente, o en el segundo modo de interacción, la fase β' conserva su estructura pero pierde su coherencia, dando lugar a una mezcla $\alpha + \beta'$ no coherente.

Durante el envejecimiento de una aleación Fe-27 at % Ni-12 at % Al hay, a menudo, una transición entre el primer y el segundo mecanismo a partir de un tamaño crítico. La M_s se llega a suprimir de tal manera que la estructura $\beta + \beta'$ permanece sin transformar a cualquier velocidad de enfriamiento, Figura 29, incluso para aleaciones con una M_s por encima de temperatura ambiente.

Eon Sik Lee y Y. G. Kim (170-173) han estudiado el proceso de envejecimiento, isotérmico y anisotérmico, que tiene lugar en aleaciones Cu-Zn-Al. Mediante el establecimiento y desarrollo de una ecuación cinética general, que engloba ecuaciones cinéticas más particulares, determinan y caracterizan la cinética de los procesos de envejecimiento para estas aleaciones.

El estudio cinético comprende la determinación de la energía de activación, así como, de los parámetros cinéticos que aparecen en la ecuación desarrollada por estos autores (parámetros c , n y k).

Para estos autores, en función de ensayos experimentales realizados sobre aleaciones CuZnAl, cuando el parámetro c -cuya descripción se da más adelante en este mismo apartado- tiene un valor igual a 0 el fenómeno de envejecimiento tiene lugar mediante un proceso de descomposición de la aleación de CuZnAl, mientras que si el parámetro c es igual a 1, el fenómeno de envejecimiento tiene lugar mediante una transformación, que dichos autores denominan de tipo bainítica.

A continuación se detallan algunas de sus conclusiones :

- Envejecimiento isotérmico.

Para el caso de envejecimiento isotérmico, desarrollan una ecuación cinética denominada ecuación cinética modificada de Johnson-Mehl-Avrami y de Austin-Rickett (JMA/AR).

$$\frac{dy}{dt} = kn (1 - y)^{c+1} (kt)^{n-1} \quad [14]$$

donde c (número entero) es el exponente de anclaje , n es el exponente del tiempo, $k = k_0 \exp (-Q/RT)$, k_0 es el factor preexponencial, Q la energía de activación, t el tiempo, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

El exponente del tiempo, n , es un parámetro que depende del mecanismo de nucleación y del proceso de crecimiento. El término relacionado con la fracción no transformada, $(1 - y)$, incluye el parámetro c , factor de anclaje, utilizado para corregir efectos como la eliminación de soluto de la fase matriz, que todavía no ha transformado, debido al crecimiento competitivo de los productos de la reacción, o a la eliminación de lugares de nucleación.

La integración de la ecuación [14] permite obtener la siguiente expresión :

$$y = F(x) = \begin{cases} 1 - (cX^n + 1)^{-1/c} & \text{para } c \neq 0 \\ 1 - \exp(-X^n) & \text{para } c = 0 \end{cases} \quad [15]$$

o

$$X = H(y) = \begin{cases} \left[\frac{(1 - y)^{-c} - 1}{c} \right]^{1/n} & \text{para } c \neq 0 \\ [-\ln(1 - y)]^{1/n} & \text{para } c = 0 \end{cases} \quad [16]$$

donde $X = kt$.

A partir de estas ecuaciones, la fracción transformada (y) se determina completamente mediante la variable de estado X . Substituyendo la ecuación [15] en la ecuación [14] y reescribiendo se tiene :

$$\frac{dy}{dt} = \left[\begin{array}{l} knX^{n-1} (cX^n + 1)^{\frac{c+1}{c}} \quad \text{para } c \neq 0 \\ knX^{n-1} \exp(-X^n) \quad \text{para } c = 0 \end{array} \right] \quad [17]$$

La eliminación de X de la ecuación [17] mediante la ecuación [15] da :

$$\frac{dy}{dt} = k(T)f(y) = \left[\begin{array}{l} k(T)n (1-y)^{\frac{n+c}{n}} \left[\frac{1 - (1-y)^c}{c} \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{para } c \neq 0 \\ k(T)n (1-y) [-\ln(1-y)]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{para } c = 0 \end{array} \right] \quad [18]$$

La ecuación [18 a)] corresponde a la ecuación cinética de AR si se substituye $c = 1$. La ecuación [18 b)] coincide con la ecuación cinética de JMA cuando $c = 0$. Asimismo, para $c = -1$ se obtiene la ecuación cinética de crecimiento de grano y de fases secundarias.

Según estos autores, si tiene lugar una transformación isotérmica, los parámetros cinéticos n , c y k pueden ser determinados a partir de la ecuación :

$$G(c) = \left[\begin{array}{l} \ln \left[\frac{(1-y)^{-c} - 1}{c} \right] \quad \text{para } c \neq 0 \\ \ln[-\ln(1-y)] \quad \text{para } c = 0 \end{array} \right] \quad [19]$$

$= n \ln t + n \ln k$

Adoptando un valor adecuado de c , la representación de $G(c)$ en función del $\ln t$ da como resultado una línea recta de pendiente n y de ordenada en el origen $n \ln k$. Los valores de n y k son obtenidos a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen.

De acuerdo con la ecuación [15], la cantidad de materia transformada (y) depende únicamente de la variable X , lo cual permite obtener un valor de la energía de activación a partir del tiempo t_y , tiempo necesario para alcanzar una determinada fracción transformada medida a varias temperaturas, de acuerdo con una cinética de tipo Arrhenius :

$$- \ln t_y = - \frac{Q}{RT} + \ln k_o - \ln H(y) \quad [20]$$

por lo que la energía de activación se puede calcular a partir de la representación de $-\ln t_y$ en función de $1/T$.

- Envejecimiento anisotérmico.

En el caso de tratamientos de envejecimiento anisotérmicos, la fracción transformada, (y) , dependerá de la historia térmica, por lo que la temperatura T y el tiempo t no son variables de estado para y .

También en este caso, la velocidad de la transformación dy/dt puede expresarse mediante la misma función utilizada para describir las condiciones isotérmicas :

$$\frac{dy}{dt} = K(T) f(y) = K_o \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) f(y) \quad [21]$$

donde :

$$f(y) = \left[\begin{array}{l} n (1 - y)^{\frac{n+c}{n}} \left[\frac{1 - (1 - y)^c}{c} \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{para } c \neq 0 \\ n (1 - y) [- \ln (1 - y)]^{\frac{n-1}{n}} \quad \text{para } c = 0 \end{array} \right] \quad [22]$$

La integración de la ecuación [21] da :

$$X = \int_0^t k(T) dt = \int_0^y \left[\frac{I}{f(y)} \right] dy = H(y) \quad [23]$$

o

$$y = F(X) = \begin{cases} 1 - (cX^n + 1)^{-\frac{1}{c}} & \text{para } c \neq 0 \\ 1 - \exp(-X^n) & \text{para } c = 0 \end{cases} \quad [24]$$

donde $H(y)$ es la función inversa de $F(X)$.

Si se asume que la transformación tiene lugar a velocidad de calentamiento, θ , constante la ecuación [23] puede integrarse por partes :

$$\begin{aligned} X &= k_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) dt \\ &= \frac{k_0 Q}{\theta R} \int_z^\infty \left[\frac{\exp(-z)}{z^2} \right] dz \\ &= \frac{k_0 Q}{\theta R} \left[\frac{\exp(-z)}{z} + \text{Ei}(-z) \right] \end{aligned} \quad [25]$$

donde $z = Q/RT$ y la función $\text{Ei}(-z)$ es conocida como la función integral exponencial :

$$\text{Ei}(-z) = - \int_z^\infty \left[\frac{\exp(-z)}{z} \right] dz \quad [26]$$

Existen varias aproximaciones para la integral exponencial. Usando la aproximación racional de 4º grado de Hastings, con una precisión mayor de 10^{-4} %, la variable de estado X puede reescribirse como :

$$X = \left(\frac{k_o Q}{\theta R} \right) p(z) = k(T) \left(\frac{RT^2}{\theta Q} \right) g(z) \quad [27]$$

donde :

$$p(z) = \left[\frac{\exp(-z)}{z^2} \right] g(z) \quad [28]$$

y

$$g(z) = \frac{a_1 z^4 + a_2 z^3 + a_3 z^2 + a_4 z}{z^4 + b_1 z^3 + b_2 z^2 + b_3 z + b_4} < 1 \quad [29]$$

con :

$a_1 = 0.9999936053$	$b_1 = 9.5733223454$
$a_2 = 7.5739391756$	$b_2 = 25.6329561486$
$a_3 = 12.4648921902$	$b_3 = 21.0996530827$
$a_4 = 3.6907231885$	$b_4 = 3.9584969228$

Por otra parte, el $\ln p(z)$ y $\ln g(z)$ se pueden aproximar mediante una relación lineal con $1/T$ de acuerdo con :

$$\ln p(z) = -A \left(\frac{Q}{RT} \right) - B \quad [30]$$

$$\ln g(z) = C \left(\frac{Q}{RT} \right) - D \quad [31]$$

La determinación de las constantes A, B, C y D se puede hacer a partir de la Tabla III, en función del rango Q/RT .

De acuerdo con la ecuación [24] la fracción de materia transformada depende únicamente de la variable X , por lo que se puede obtener el valor de la energía de activación del proceso de descomposición, a partir de una temperatura T_y para la cual se alcanza un valor de materia transformada (y), medida a varias velocidades de calentamiento. Dado que $X_y = \text{constante}$, para una determinada (y), la substitución de la ecuación [31] en la ecuación [27] da :

$$\ln \left(\frac{\theta}{T_y^2} \right) = - \frac{Q}{RT_y} + \ln g(z) + \ln \left[\frac{k_o R}{Q H(y)} \right] \quad [32]$$

$$= - \frac{(1 - C) Q}{RT_y} - D + \ln \left[\frac{k_o R}{Q H(y)} \right]$$

Ya que la constante C no es mayor de 0.03 en el rango de Q/RT 5-10, y es menor de 0.01 para el rango de Q/RT mayor de 10; el término $\ln g(z)$ puede despreciarse, por lo que la energía de activación puede calcularse a partir de la pendiente de la línea recta obtenida al dibujar $\ln[\theta/(T_y)^2]$ frente a $1/T_y$.

La determinación de la energía de activación puede obtenerse a partir del método de Kissinger, el cual permite obtener la energía de activación a partir de la dependencia de la temperatura T_m , temperatura a la cual es máxima la velocidad de reacción, en función de la velocidad de calentamiento θ . Este método es un caso particular de la ecuación general [32].

Otra manera que permite obtener el valor de la energía de activación, en envejecimientos no isotérmicos, es el método de Ozawa.

Si se substituye la ecuación [30] en la ecuación [27] se tiene :

$$\ln \theta = - \frac{AQ}{RT_y} - B + \ln \left(\frac{k_o Q}{RX_y} \right) \quad [33]$$

Las constantes A y B, para cada valor de z, se encuentran en la Tabla III. Así, si se dibuja $\ln \theta$ frente a $1/T_y$ da una línea recta, cuya pendiente es la energía de activación.

Los parámetros cinéticos n y c pueden determinarse mediante la ecuación [34], obtenida a partir de las ecuaciones [24] y [27].

$$G(c) = \begin{cases} \ln \left[\frac{(1-y)^{-c} - 1}{c} \right] & \text{para } c \neq 0 \\ \ln [- \ln (1-y)] & \text{para } c = 0 \end{cases} \quad [34]$$

$$= n \ln p(z) + n \ln \left(\frac{k_o Q}{\theta R} \right)$$

Cuando se adopta un valor adecuado de c , la representación de G(c) en función de $\ln p(z)$ da una línea recta de pendiente n. El valor del exponente n se obtiene a partir de la pendiente. De esta forma se pueden determinar los exponentes n y c, así como la energía de activación a partir de envejecimientos anisotérmicos.

Eon-Sik Lee y Y. G. Kim encuentran que las aleaciones Cu-Zn-Al con un contenido en Al inferior al 7 % obedecen a ecuaciones cinéticas del tipo AR , con exponente de anclaje $c = 1$, dando lugar a la formación, durante el envejecimiento, de placas bainíticas. Mientras que aquellas aleaciones Cu-Zn-Al, con un contenido en aluminio superior al 7 %, sufren un proceso de descomposición por envejecimiento siguiendo una ecuación cinética del tipo JMA, con exponente de anclaje $c = 0$.

Se han realizado dos interpretaciones sobre el modo de nucleación y crecimiento de las placas bainíticas, tanto en aleaciones férreas como en aleaciones no férreas.

En la primera interpretación, el "cristal" de bainita, con una concentración supersaturada de soluto, nuclea martensíticamente, seguido de un crecimiento durante el cual la concentración de soluto se modifica hacia su valor de equilibrio.

En la segunda interpretación, la estructura bainítica, con la concentración de soluto del equilibrio, forma un núcleo inicial y continua creciendo con el proceso de difusión.

En ambos casos se presentan incongruencias o problemas para explicar los resultados obtenidos por diferentes investigadores. La primera de las hipótesis está fundamentada en una transformación martensítica que tiene lugar a temperaturas bastante superiores a la temperatura de transformación A_1 . Mientras que la segunda de las hipótesis no puede explicar el gran cambio de forma que acompaña la transformación.

K. Takezawa y S. Sato (174, 175) han observado que las aleaciones de Cu-Zn-Al, con una concentración electrónica baja ($e/a = 1.42$), presentan una morfología bainítica de estructura de planos compactos 9R desordenada, después de calentar a temperaturas moderadas y pasado un tiempo o periodo de incubación. Cuando la concentración electrónica aumenta la estructura llega ser 18R ordenada, aumentando también el periodo de incubación para la formación de dicha placa. Cuando la concentración electrónica es mayor de 1.46 han observado la presencia de precipitados de fase γ_2 , junto con la estructura 18R.

Estos autores proponen un mecanismo de envejecimiento, aplicable para bajas temperaturas, que comprende las siguientes etapas, Figura 30 :

1) Las placas bainíticas nuclean, en la fase β , en aquellos lugares donde hay una concentración de tensiones. Estas zonas o lugares de nucleación pueden ser inclusiones, la presencia de fase α y el límite de grano. R. D. Garwood (176) también ha encontrado que las placas de bainita nuclean sobre inclusiones de ZnO.

En la zona de tensiones, las tensiones de tracción y de compresión están próximas y enfrentadas una con respecto a la otra, en una pequeña región, provocando un gran gradiente de tensión por lo que, si los átomos de soluto y solvente son diferentes, tiene lugar una difusión direccional de los átomos.

Los átomos de soluto Zn y Al (radios atómicos 0.137 y 0.143 nm respectivamente, comparados con el radio atómico del Cu 0.128 nm) se desplazarán desde la zona de compresión hacia la zona de tracción. En estas condiciones se puede formar un núcleo de bainita, martensíticamente, en la zona de compresión debido a la disminución de la concentración de soluto, proceso que provoca un aumento de la temperatura de transformación M_s .

2) Una vez formado el núcleo, por cizalladura, se produce una zona de tensión en la punta de la placa de bainita. El mismo modo de difusión de los átomos de soluto desde el lado de compresión al de tensión activará un crecimiento catalítico del núcleo. Dado que la

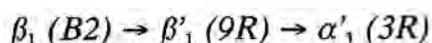
transformación tiene lugar por cizalladura, la placa bainítica formada heredará el orden de la matriz.

3) El crecimiento en la dirección perpendicular a la interfase tiene lugar a través del mecanismo normal de difusión.

4) Si el calentamiento continua, tiene lugar un proceso de desorden que provoca un cambio en la estructura $9R \rightarrow 3R$ (CCC) con un cambio en la densidad de defectos de apilamiento.

5) Finalmente toda la región de la placa bainítica transforma a fase α .

El mecanismo propuesto consiste, por tanto, en un mecanismo en 2 etapas $B2 \rightarrow 9R \rightarrow 3R$ siendo este mecanismo similar al mecanismo de la formación de martensita inducida por tensión :



El crecimiento de las placas de bainita es heterogéneo, haciéndolo más rápidamente en la dirección paralela a la componente del eje de la transformación de cizalladura.

B. R. Muddle y J. Fraser (177) están en contra de la existencia de fenómenos de difusión en la formación de placas de bainita, sugiriendo que la formación de ésta tiene lugar mediante un mecanismo similar al de formación de martensita isotérmica, mediante una

transformación por cizalladura. Estudios microanalíticos realizados por G. W. Lorimer et al. (178) indican que, durante las primeras etapas de crecimiento, la composición de las placas de bainita es la misma que la de la matriz, en clara contraposición a lo que señalan Takezawa y Sato, aunque también se encontraron casos en los que la concentración de Zn de las placas α_1 era inferior al de la matriz.

Por otra parte K. Chattopadhyay y H. I. Aaronson (179, 180) han encontrado, en aleaciones Cu-Zn que, la formación de las placas de bainita no tiene lugar por cizalladura. Según estos autores, el hecho que durante las primeras etapas de crecimiento de las placas de α_1 , éstas sean coherentes con la matriz, sin presentar defectos internos, y que alcancen longitudes de 200 - 300 nm no puede explicarse mediante mecanismos de cizalladura. Un posible mecanismo de deslizamiento, para explicar la formación de placas bainíticas, tampoco es viable ya que requiere la presencia de dislocaciones que tengan su vector de Burgers fuera del plano de la interfase, no encontrándose dichas dislocaciones en las aleaciones Cu-Zn.

Si el proceso tiene lugar por difusión de Zn entre la fase β' y la fase α_1 , aumentando la concentración de Zn en el límite de interfase de la fase β' , se provocará una disminución de la M_s impidiendo nuevamente la transformación por cizalladura.

Para estos autores el modelo propuesto por B. R. Muddle y J. Fraser (177) tampoco es válido. Ellos proponen que el mecanismo de formación y crecimiento de las placas de fase α_1 tiene lugar por crecimiento de escalones controlados por difusión. El proceso de crecimiento tiene lugar en cuatro etapas perfectamente identificadas ;

1) En la primera etapa se forma una placa de fase α_1 coherente con la matriz β' . La placa de bainita así formada no contiene defectos de apilamiento.

2) La placa α_1 absorbe dislocaciones de la matriz. Tiene lugar la aparición de defectos de apilamiento en el interior de las placas, así como escalones en la interfase de la placa.

3) Tiene lugar la absorción de un segundo tipo de dislocaciones con una periodicidad constante, separadas aproximadamente 12 nm unas de otras.

4) La interfase de la fase α_1 se hace facetada, observándose, en esta etapa del crecimiento, la presencia de grandes escalones.

Sin embargo M. H. Wu et al. (181) cuestionan lo dicho por K. Chattopadhyay y H. I. Aaronson. Estos autores, mediante un estudio en STEM, han observado que la difusión juega un papel muy importante en las primeras etapas de formación de placas bainíticas, dado que encuentran una diferencia de composición entre la placa de α_1 y la matriz β_2 , para una aleación Cu - 45 at. % Cd, calentada a 240 °C durante 30 s; siendo la composición de la placa de bainita similar a la composición de la fase de equilibrio α . El cambio en composición es el responsable del cambio estructural $9R \rightarrow 3R$.

T. Y. Hsu y X. W. Zhou (164) han realizado un estudio termodinámico de la transformación bainítica en aleaciones Cu-Zn-Al, llegando a la conclusión de que es imposible la transformación bainítica $\beta' \rightarrow \alpha'$ mediante un mecanismo sin difusión, ya que $\Delta G^{\beta' \rightarrow \alpha'} > 0$. La reacción sólo puede tener lugar mediante una reacción de difusión $\beta' \rightarrow \beta'_1 + \alpha$, para la cual $\Delta G^{\beta' \rightarrow \beta'_1 + \alpha}$ es < 0 .

6. METODOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES.

6.1. Obtención de Aleaciones con Memoria de Forma.

6.1.1. Materiales de Partida.

Se ha partido de materiales puros consistentes en : alambón de cobre electrolítico de 8 mm de diámetro (99.99 % pureza), planchas de Zn electrolítico (99.99 % pureza), piezas de Al (99.995 %), escamas de Mn electrolítico (99.99 %), bolas de Ni (99.9 %) y bolas y polvo de Co (99.95 %).

Todo el material ha sido decapado y desengrasado antes de ser usado, a fin de eliminar la capa de óxido superficial. Se han preparado aleaciones ternarias de Cu-Al-Mn y Cu-Al-Ni, y aleaciones cuaternarias Cu-Zn-Al-Co y Cu-Al-Mn-Co.

6.1.2. Proceso de Fusión y Conformación.

Para preparar las aleaciones indicadas en el apartado 6.1.1. se han utilizado dos técnicas diferentes. En el caso de las aleaciones Cu-Zn-Al-Co se han encapsulado 200 g a vacío en el interior de un tubo de cuarzo de 25 mm de diámetro. El vacío se realiza mediante una bomba rotatoria (10^{-3} atmósferas). Una vez encapsulado el material, se introduce éste en un horno de resistencias AIM modelo M-5055, el cual alcanza una temperatura máxima de 1300 °C.

El material se calienta, durante 4 horas, a una temperatura de 1100 °C, provocando su fusión y homogeneización. Durante este tiempo, el líquido se agita mecánicamente a fin de facilitar la homogeneización de la colada. Al cabo de las 4 horas, se apaga el horno dejando el tubo de cuarzo, que contiene el material, en su interior enfriándose hasta temperatura ambiente.

Una vez obtenido el lingote, se procede a cortar una probeta para su examen metalográfico. El resto del lingote se lamina en caliente hasta un espesor de 0.5 mm, para la aleación CuZnAlCo1, y de 1 mm para el resto de las aleaciones.

Las aleaciones Cu-Al-Mn, Cu-Al-Mn-Co y Cu-Al-Ni han sido obtenidas mediante fusión en horno de inducción en atmósfera protectora de Ar.

Para evitar pérdidas de Mn, ya que las escamas tienden a flotar sobre el metal líquido y a oxidarse rápidamente, se introduce éste envuelto en láminas de cobre. Para conseguir un mayor control de la composición, se preparó una aleación Cu-30% Mn, la cual se utilizó para obtener el resto de las aleaciones ternarias.

Para la obtención de las aleaciones Cu-Al-Mn y Cu-Al-Mn-Co, se funde Al, a una temperatura de 700 - 750 °C, aplicando una intensidad al horno de inducción de 1.1 amp. Una vez fundido el aluminio, se sube la temperatura hasta 980 - 1000 °C y se añade la aleación preparada de Cu-Mn, terminando de subir la temperatura hasta un valor de 1150 - 1200 °C. Para las aleaciones que contienen Co, se añade este elemento al final, envuelto en láminas de cobre.

A los diez minutos de estar a esta temperatura, se solidifica la aleación sobre un crisol metálico, templándose posteriormente en agua a temperatura ambiente, obteniéndose lingotes de 180 mm de largo y 12 mm de diámetro.

Las aleación Cu-Al-Ni se obtuvo de manera análoga a la de Cu-Al-Mn. Se funde en primer lugar el aluminio, a una temperatura de 750 °C. A continuación se sube la temperatura hasta 1100 °C y se añade Cu e inmediatamente Ni. Una vez conseguida la fusión del material, y al cabo de 10 minutos, se cuela en el mismo crisol metálico templándose, una vez solidificada, en agua a temperatura ambiente.

La Tabla IV resume la nomenclatura de todas las aleaciones obtenidas.

Se han cortado probetas que se han utilizado para determinar las temperaturas singulares de transformación martensítica de todos los lingotes obtenidos. La determinación se lleva a cabo después de someter las muestras a un proceso de betatización a 850 °C durante 10 minutos y posterior temple en agua a temperatura ambiente. La Tabla V resume las temperaturas singulares de transformación para cada una de las aleaciones obtenidas.

A partir de 200 g de la aleación CuZnAlCo1 se obtuvo un monocristal de dicha aleación mediante el método de Bridgman (182). Se encapsularon a vacío los 200 g en un tubo de cuarzo de 14 mm de diámetro, con un estrechamiento en uno de sus extremos.

Se ha diseñado y construido un horno vertical de monocristales, tipo Bridgman, que consta de 3 módulos de calentamiento independientes que permiten un gradiente de temperatura, Figura 31, creando 3 zonas :

- zona de calentamiento.*
- zona de fusión y solidificación.*
- zona de aparcamiento.*

El material encapsulado se coloca, suspendido de un hilo de Kanthal, en la zona de calentamiento, para evitar la rotura del cristal de cuarzo por diferencia de dilatación entre el cuarzo y el material metálico que contiene. A continuación se pasa a la zona de fusión, en la cual se provoca la fusión del material. Se mantiene, la cápsula, por espacio de 1 hora en esta zona. Pasado este tiempo se inicia el descenso del material a una velocidad lenta (2-3 cm/h). Al cabo de 12 horas, el monocristal ya formado se encuentra en la zona de aparcamiento. Se saca y se temple en agua a temperatura ambiente.

6.2. Análisis Químico.

El análisis químico de las aleaciones ha sido realizado mediante la técnica de absorción atómica, Tabla IV. Para ello se ha atacado 0.25 g, de cada uno de los lingotes, mediante agua regia (HCl : HNO₃) en un baño de arena a 60 °C, durante 1 hora, enrasándose a 25 ml.

6.3. Caracterización Estructural.

Se ha estudiado la estructura de las diferentes aleaciones obtenidas mediante las técnicas de Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM), completándose el estudio estructural con la técnica de Microanálisis por EDS.

6.3.1. Caracterización Mediante Microscopía Óptica (MO).

a) Preparación metalográfica.

La técnica requiere la preparación superficial de la muestra, objeto de estudio, a fin de conseguir una superficie plana y pulida.

Se han desbastado las aleaciones en papeles abrasivos de tamaños 280, 320, 600 y 1000, seguido de un pulido electrolítico.

El pulido electrolítico se ha realizado con una pulidora Buehler modelo 70-1723. Se ha utilizado como cátodo una lámina de acero inoxidable, actuando la muestra como ánodo.

Se han estudiado diferentes reactivos electrolíticos como son $H_3PO_4 : H_2O$ (1:4), una solución de H_3PO_4 saturada de óxido crómico a un potencial de 1.2 voltios y diferentes tiempos y, finalmente, una mezcla de alcohol metílico y ácido nítrico al 10 y 20 % de ácido nítrico.

La mezcla de alcohol metílico y ácido nítrico (20 %) ha sido la que ha dado mejores resultados, si se realiza a una temperatura comprendida entre 0 y 10 °C, para una intensidad de 1 amperio y un tiempo de ataque de 15 segundos.

b) Observación microscópica.

El estudio metalográfico se lleva a cabo en un banco metalográfico LEITZ WETZLAR y en un microscopio OLYMPUS BH2, el cual dispone de objetivos de x5, x10, x20, x50 y x100, lo que permite obtener un rango de aumentos comprendido entre 50 y 1000. Se ha trabajado con técnicas de Iluminación en Campo Claro, Luz Polarizada e Interferencia Nomarsky.

La Tabla VI resume las estructuras de temple caracterizadas en las aleaciones utilizadas en el presente trabajo.

6.3.2. Caracterización Mediante Microscopía Electrónica de Scanning (SEM).

a) Preparación metalográfica.

La observación de muestras metálicas en SEM requiere de un ataque profundo de la superficie de la probeta.

Para la observación de las probetas se ha procedido a realizar un pulido electrolítico, descrito en el punto 6.3.1., seguido de un ataque por inmersión en una solución alcohólica de $FeCl_3$, durante un tiempo comprendido entre 30 y 45 segundos.

b) Observación microscópica.

El estudio en superficie de las aleaciones obtenidas se ha llevado a cabo con un microscopio SEM ISI SS-60, con un poder de resolución de 60Å , equipado con un detector de electrones retrodifundidos Robinson, de 100Å de resolución, y de un sistema microanalítico de rayos X. Se ha trabajado con un potencial de aceleración de 20 kV, siendo la distancia de trabajo de 25 mm.

Se han utilizado, también, dos microscopios de barrido Philips XL20 y XL30, a potenciales de trabajo de 15, 20 y 25 kV.

Asimismo se ha trabajado con microscopios de scanning de alta resolución dotados de Emisión de Campo (Field Emission), modelos Hitachi S-4000, S-4100 y Leica Cambridge S360 FE, trabajándose en ambos casos a 15 kV y 20 kV. El microscopio Leica Cambridge estaba equipado con un detector de electrones retrodifundidos.

c) *Microanálisis de Rayos X.*

El microscopio SEM ISI SS-60 está equipado con un sistema microanalítico de Rayos X por separación de energías (EDS) Kevex 8000 dotado de un detector convencional ($Z > 11$) de 155 eV de resolución.

Los microanálisis se han llevado a cabo con un potencial de aceleración de 20 kV y un tiempo muerto comprendido entre el 20 - 25 %, variando la corriente de muestra entre 1 y $1.6 \cdot 10^{-10}$ amperios.

6.3.3. *Caracterización Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).*

a) *Preparación metalográfica.*

La observación de muestras mediante TEM obliga a una preparación particular de las mismas, ya que éstas han de ser transparentes a un haz de electrones, por lo que su espesor ha de ser inferior a 2 μm .

Para obtener muestras en lámina fina se ha procedido a cortar una lámina, de la aleación a estudiar, mediante una cortadora PRESI P100, con un disco de SiC. Las láminas obtenidas tienen un espesor comprendido entre 0.5 y 1 mm.

A partir de la lámina y mediante una sierra por ultrasonidos Gatan modelo 601, la cual utiliza como agente de corte SiC, se ha procedido a obtener discos de 3 mm de diámetro.

A continuación se procede a un desbaste con papel abrasivo de SiC, de un tamaño de partícula P1200. Se han desbastado 460 μm por cada una de las caras, acabando siempre con un pulido en una suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) de tamaños 0.3 y 0.05 μm . De esta forma se obtiene una lámina de 80 μm de espesor. Para realizar esta operación de desbaste y pulido se ha utilizado un portamuestras Gatan modelo 623.

Se ha realizado un adelgazamiento de la zona central hasta un espesor final de 30 μm , mediante un pulido cóncavo, el cual se lleva a cabo con una pulidora Gatan modelo 656. Para la realización del pulido se utiliza una suspensión acuosa de pasta de diamante de 1 y 0.25 μm , finalizando la operación con un pulido de alúmina de 0.05 μm .

Una vez la muestra tiene un espesor central de 30 μm se ha procedido a su perforación mediante la técnica de bombardeo iónico (ion beam thinning), en un equipo Gatan modelo 600 Dual Ion Mill. Se ha operado a un potencial de 4 kV y ángulos de 10 y 5°. Dado que el arranque de átomos de la muestra produce un calentamiento de ésta, se ha utilizado un equipo que permite la refrigeración de la muestra mediante N_2 (cool ion beam thinning).

b) Caracterización en TEM, STEM - SEM.

Se ha utilizado un microscopio HITACHI H-800-MT con una resolución de 2.04 Å línea a línea y 4.5 Å punto a punto, trabajándose a un potencial de aceleración de 200 kV. El tamaño del haz de electrones utilizado ha sido de 2 ó 3 μm en combinación con un diafragma de lente condensadora. Se ha utilizado un filamento de W como fuente de emisión de electrones.

El portamuestras utilizado permite la posibilidad de someter la muestra a rotación de tilt y azimut para una mejor observación de la misma.

El microscopio de transmisión ha permitido trabajar en modo de operación SEM y STEM, así como de la posibilidad de realizar microanálisis de RX por separación de energías mediante un dispositivo de microanálisis Kevex EDS, modelo Delta Class, con una resolución de 109 eV/canal.

También se ha utilizado un microscopio TEM HITACHI H-800-NA, con una resolución de 1.44 Å punto a punto, trabajándose con potenciales de aceleración de 200 kV y un tamaño de haz de 0.1 μm. Este microscopio utiliza como fuente de emisión de electrones un filamento de W o de B₆La, permitiendo una mayor intensidad de iluminación y por tanto utilizar tamaños de haz más pequeños, aspecto este que permite mejorar la resolución del microscopio.

6.4. Medición de las Temperaturas y Magnitudes Termodinámicas de las Transformaciones Estructurales.

6.4.1. Técnica Calorimétrica.

Para la determinación de las temperaturas de transformación, así como de las magnitudes termodinámicas, ΔH y ΔS , se ha diseñado, construido y utilizado un calorímetro de flujo multicélula no convencional (43). La señal de la transformación ha sido medida mediante dos termopilas MELCOR FCO.45-66-05L, constituidas por 66 termopares de

aleaciones cuaternarias, conectadas en diferencial. Las termopilas utilizadas permiten un rango de temperaturas de trabajo comprendido entre 77 y 408 K.

Las termopilas dan una medida del calor absorbido o desprendido en la transformación $\beta \leftrightarrow M$. Dado que la relación de la señal de la termopila (mV) y el calor absorbido o desprendido no es lineal con la temperatura, se ha procedido a un calibrado en el rango de temperaturas de trabajo. El calibrado se realizó enviando cantidades de calor conocidas, entre -150°C y 100°C , obteniéndose la ecuación que relaciona la señal (mV) con el calor.

$$K \text{ (mV/W)} = - 0.012544 T^2 \text{ (}^\circ\text{C)} + 1.418227 T \text{ (}^\circ\text{C)} + 624.869 \quad [35]$$

Para determinar la temperatura, a la cual tiene lugar la transformación, se ha utilizado una termosonda Pt-100 estándar. Las medidas de la termopila y la termosonda son recogidas por dos multímetros HP-3478A, digitalizadas y procesadas por ordenador.

Los dispositivos de calentamiento y enfriamiento están formados por un horno de resistencia de Kanthal y por un Dewar refrigerado con nitrógeno líquido, respectivamente.

La sensibilidad de los elementos detectores de la señal diferencial es de 300 mV/W a temperatura ambiente. Las temperaturas singulares de transformación se determinan a partir de la variación de la línea de base de la señal calorimétrica. Esta variación es debida a la liberación o absorción de calor, por parte de la muestra objeto de estudio, durante la

transformación $\beta \leftrightarrow M$. El error de medida en las temperaturas de transformación es de $\pm 2^\circ\text{C}$. La velocidad de calentamiento se ha mantenido constante entre 2 y $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

La determinación de las temperaturas singulares de la transformación permite el cálculo de la histéresis, la cual se determina a partir de las diferencias $(A_f - M_s)$ y $(A_s - M_f)$, así como el intervalo de temperaturas de transformación a partir de las diferencias $(M_s - M_f)$ y $(A_f - A_s)$.

La determinación y la medida del calor absorbido o desprendido en función de la temperatura y su integración ($\int \Delta Q/T$) ha permitido el cálculo de la entalpía y la entropía desarrollada durante la transformación.

El peso de las muestras estudiadas varía entre 100 y 130 mg en el caso de las muestras que han sido educadas mediante la estabilización de martensita inducida por tensión, siendo su forma cuadrada (5 mm de lado), y entre 1.11 y 1.96 g en el caso de las muestras envejecidas isotérmicamente, apartado 7.6.1., siendo éstas de forma semicircular de 14 mm de diámetro.

Antes de realizar la medida de las temperaturas de transformación, a fin de caracterizar la aleación, se somete la probeta a un tratamiento térmico que consiste en un calentamiento a la temperatura de 850°C durante 10 minutos y un temple en agua a temperatura ambiente, efectuándose las medidas 24 horas después del tratamiento térmico.

La Tabla V resume las temperaturas singulares de transformación encontradas para las distintas aleaciones preparadas.

6.4.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Se ha utilizado la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando un equipo Mettler DSC-30, para la medida de las temperaturas singulares de transformación, así como el calor absorbido o desprendido (J/g) en la transformación. La temperatura del sistema se mide mediante una termosonda Pt-100. El margen de temperaturas de trabajo va desde - 170 hasta 600 °C, pudiéndose controlar la velocidad de calentamiento desde 0 a 100 °C/min, mientras que la velocidad de enfriamiento puede realizarse a 20 °C/min hasta 0 °C y a 10 °C/min hasta - 150 °C.

Se han utilizado probetas cuadradas de 4 mm de lado, variando el peso de las mismas entre 37.1 mg y 176 mg. La determinación de las temperaturas singulares de transformación, así como la entalpía de la transformación, se lleva a cabo de la misma manera que para la calorimetría de flujo no convencional.

También, a partir de la técnica DSC se ha determinado la cinética de envejecimiento anisotérmico de la aleación CuZnAlCo1, mediante el calentamiento a diferentes velocidades. El estudio de la cantidad de materia transformada en función de la velocidad de calentamiento (θ) ha permitido determinar los parámetros cinéticos c y n , correspondientes a la ecuación cinética modificada de JMA/AR, así como también la determinación de la energía de activación del proceso de envejecimiento.

Se han utilizado velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20 y 40 °C/min, realizándose el calentamiento desde - 80 °C hasta 540 °C.

El % de materia transformada se ha determinado a partir de la relación entre el área del pico correspondiente a una temperatura determinada, comprendida entre las temperaturas de transformación, y el área total de la transformación.

6.5. Educación Mediante Estabilización de Martensita Inducida por Tensión.

6.5.1. Descripción del Proceso.

Se han estudiado aleaciones con estructura martensítica (CuZnAlCo1, CuAlMnCo1, CuAlNi1), aleaciones con estructura β (CuZnAlCo2) y con estructura β y martensita (CuAlMn1).

En los estudios realizados se han utilizado muestras en forma de lámina de 70 mm de largo x 5 mm de ancho x 0.5 mm de espesor, para realizar los diferentes ensayos y comprobar el grado de doble memoria de forma en cada uno de ellos. En el caso particular de la aleación CuAlMn1, con estructura inicial β + martensita (Tabla VI), el espesor de las láminas ha sido de 1 mm en vez de 0.5 mm.

Para llevar a cabo el proceso de educación de doble memoria de forma, y estabilizar así la martensita, se ha seguido el esquema descrito en el apartado 4.2.4. con las siguientes

particularidades :

- *Etapa 1: Eliminación de acritud.*

Se han calentado las aleaciones, mediante un horno Heraeus, a la temperatura de 850 °C, campo de estabilidad de la fase β , durante un tiempo de 15 minutos. Una vez que las probetas se encuentran en el campo de fase β son templadas en agua a temperatura ambiente, o bien, dejadas enfriar al aire, en el caso del estudio del efecto que tiene la concentración de defectos sobre el grado de doble memoria de forma (apartado 6.5.3.f).

El tratamiento térmico elimina la acritud introducida, en las aleaciones, durante el proceso de laminado, reestableciendo una estructura de grano equiaxial.

La aleación de CuAlNi1, al no tener Co, presenta el problema del crecimiento de grano cuando se realiza el tratamiento térmico anteriormente señalado, por lo que el tiempo de residencia en el campo de estabilidad de la fase β se ha reducido a tan sólo 1 minuto.

La aleación CuAlMn1 presenta el mismo problema del crecimiento de grano, cuando la aleación se calienta a la temperatura de 850 °C. Para esta aleación se ha optado por no realizar la etapa de eliminación de acritud en fase β , realizándose el resto de las etapas descritas en el apartado 4.2.4.

La Tabla VII recoge las características particulares de cada aleación ensayada.

- Etapa 2: Deformación y creación de martensita SIM.

Se han deformado las muestras sobre un cilindro, con el fin de dar a las mismas la forma fría que se desea. Por lo general, el cilindro más utilizado tiene un diámetro de 48 mm, provocando, para las muestras ensayadas (0.5 mm de espesor) una deformación del 1%.

En los ensayos del efecto de la tensión sobre el grado de doble memoria de forma (apartado 6.5.3. c)) se han utilizado cilindros de 30, 38, 60 y 75 mm de diámetro, además del de 48 mm, anteriormente mencionado.

También se han utilizado cilindros de tamaño superior a 48 mm (60 ó 75 mm) en aquellos casos en los que educar con el cilindro de 48 mm planteaba problemas de rotura por fragilidad de la aleación, caso de la aleación CuAlNi1.

La Tabla VIII resume las condiciones particulares de cada una de las muestras estudiadas.

- Etapa 3: Tratamiento de estabilización de martensita SIM.

Mediante el empleo de una brida adecuada se mantiene la deformación de las muestras, sometiendo a continuación, cada una de ellas, a un tratamiento isotérmico a temperaturas comprendidas entre 50 y 240 °C, tal y como recoge la Tabla IX. Para estabilizar la martensita inducida por tensión se introducen las muestras en un baño termostático de agua, en el caso de muestras estabilizadas hasta una temperatura de 100 °C, o de aceite, en el caso de muestras

estabilizadas hasta 240 °C, durante un tiempo de 30'. En el caso particular del estudio de la influencia del tiempo de estabilización (tiempo de educación) ha sido una variable más del proceso, tal y como se comenta en el apartado 6.5.3. b). Se ha utilizado un baño termostático Digiterm-200 que permite calentar hasta 200 °C con una precisión de ± 0.1 °C. Las muestras educadas a temperaturas superiores, han sido educadas en un baño de aceite calentado mediante estufa eléctrica, con una precisión de ± 5 °C.

- Etapa 4: Descarga de la tensión aplicada.

Pasado el tiempo de estabilización se descargan las probetas, pudiendo realizarse dicha operación, en caliente dejando que se enfrien libremente al aire, en ausencia de tensiones externas, o bien descargarse una vez que las probetas se han enfriado sobre el cilindro.

- Etapa 5: Verificación del efecto doble memoria de forma.

Las probetas así educadas presentan efecto doble memoria de forma, efecto que se verifica con el ciclado de las probetas educadas, en ausencia de tensión externa. El ciclado se realiza en un rango de temperaturas por encima y por debajo de sus temperaturas de transformación A_f y M_f , respectivamente. Los dispositivos utilizados serán comentados en 6.5.4.

La influencia que ejercen toda una serie de variables sobre el proceso de educación de efecto doble memoria de forma, obtenido mediante la estabilización de martensita, son comentados a continuación.

6.5.2. Variables Establecidas.

En el proceso de educación se han estudiado, como variables que más afectan al resultado final de la doble memoria de forma conferida, las siguientes :

- *La temperatura de educación.*
- *El tiempo de educación.*
- *La deformación producida.*
- *El tensionado en β , β y martensita o martensita.*
- *La estructura de laminado frente a la estructura de recocido.*
- *La concentración de defectos.*
- *El límite de grano.*
- *La descarga de la tensión aplicada, a una temperatura por encima de A_f o por debajo de M_f .*

6.5.3. Método Experimental.

a) Influencia de la temperatura de educación.

Se han utilizado las aleaciones CuZnAlCo1, CuAlMnCo1 y CuAlNi1 para determinar como afecta la temperatura, a la cual se estabiliza la martensita inducida por tensión, sobre el grado de doble memoria de forma resultante. Estas tres aleaciones presentan una estructura inicial martensítica.

En la Tabla IX se recogen las particularidades de las aleaciones ensayadas destacándose:

- Se han preparado 18 muestras de la aleación CuZnAlCo1 las cuales han sido educadas a las temperaturas comprendidas entre 50 y 240 °C, a intervalos de 10 °C. En el caso de la aleación CuAlMnCo1 se han educado 6 muestras entre las temperaturas de 90 y 190 °C, a intervalos de 20 °C, mientras que para la aleación CuAlNi1 se han preparado 5 muestras educadas entre 110 y 190 °C, siendo el intervalo de temperatura entre una y otra muestra de 20 °C. Todas las probetas han sido educadas por un espacio de 30 minutos.

- La deformación producida sobre las aleaciones CuAlZnCo1 y CuAlMnCo1 ha sido del 1 %, mientras que la deformación producida sobre la aleación CuAlNi1 ha sido del 0.8 % (deformada sobre un cilindro de 60 mm de diámetro), dado que esta aleación es más frágil que las dos anteriores y al intentarse educar con deformación del 1 % experimentaba fractura intergranular.

b) Influencia del tiempo de educación.

En la Tabla X se resumen las condiciones de las muestras ensayadas en función del tiempo de educación, destacándose que :

- Se ha utilizado la aleación CuZnAlCo1 para estudiar el efecto que tiene el tiempo de educación sobre el grado de doble memoria de forma adquirido, entendiéndose por tiempo de educación el tiempo durante el cual se estabiliza la martensita inducida por tensión.

- Se han deformado 20 probetas sobre el cilindro de 48 mm de diámetro ($\epsilon = 1\%$), siendo educadas para las temperaturas de 80, 100, 150 y 200 °C, para tiempos de educación de 5, 10, 15, 30 y 60.

- Una vez educadas, las muestras son cicladas en ausencia de tensión a fin de cuantificar el grado de doble memoria de forma adquirido (apartado 6.5.4.).

c) *Influencia de la deformación.*

La Tabla XI resume las particularidades de la aleación ensayada destacándose que :

- Se han preparado 25 muestras de la aleación CuZnAlCo1 las cuales han sido educadas mediante el método descrito en el apartado 6.5.1.

- Cinco de las muestras han sido deformadas sobre un cilindro de 30 mm de diámetro, el cual produce una deformación del 1.6 %, educándose a las temperaturas de 100, 120, 140, 160, 180 y 200 °C.

- Otras 5 muestras han sido deformadas sobre un cilindro de 38 mm de diámetro produciendo una deformación del 1.3 %, siendo educadas para el mismo rango de temperaturas. 5 muestras más han sido deformadas hasta un 1%, sobre un cilindro de 48 mm, educándose en el mismo rango de temperaturas.

- Cinco, de las diez muestras restantes, han sido deformadas hasta un 0.8 %, sobre un cilindro de 60 mm de diámetro, mientras que las 5 últimas lo han sido sobre un cilindro de 75 mm provocando una deformación del 0.7 %; siendo, todas ellas, educadas en el mismo rango de temperaturas que las 15 probetas anteriores.

d) *Influencia de tensionar en β o martensita en estado de recocido y β + martensita en estado de acritud.*

- *Estructura β o Martensita en estado de recocido.*

Para determinar la influencia que puede tener la estructura martensítica o β , ambas en estado de recocido, sobre el grado de doble memoria de forma adquirido en el proceso de educación, se han educado muestras de las aleaciones CuZnAlCo2 (estructura β) y CuZnAlCo1 tensionada en fase β . Los resultados obtenidos se compararán con los resultados de doble memoria de forma obtenidos en el apartado 6.5.3. a), para aleaciones con estructura martensítica.

Para la aleación CuZnAlCo1, la cual presenta una estructura original martensítica, realizándose la deformación correspondiente al punto 4.2.4 a) por encima de la temperatura de transformación M_s , es decir en fase β , y así poder comparar con la misma aleación deformada en estructura martensítica, apartado 6.5.3.a).

La Tabla XII contiene las características de los ensayos realizados, resumiéndose que:

- Las 8 muestras de la aleación CuZnAlCo2 han sido educadas para el rango de temperaturas comprendido entre 30 y 170 °C, a intervalos de 20 °C, utilizando el mismo proceso seguido en el apartado 6.5.3.a). Las muestras fueron deformadas sobre un cilindro de 75 mm de diámetro por lo que la deformación producida fue del 0.7 %.

- Se educaron 5 probetas correspondientes a la aleación CuZnAlCo1, la cual presenta una estructura inicial martensítica. Por tanto, para evaluar el efecto que la estructura β pueda tener sobre el grado de doble memoria de forma adquirido, se procedió a realizar un proceso de educación modificado.

Cuando las muestras se encuentran en el campo de fase β son templadas en agua a 20 °C, temperatura por debajo de la temperatura de transformación M_s de la aleación. A continuación se calientan en agua a 100 °C provocando la retransformación a fase β . Se tensionan las probetas en el baño de agua a 100 °C, es decir en fase β , procediéndose a educar de la misma forma que las muestras educadas en el apartado a).

El rango de temperaturas escogido, en este caso, ha sido el que comprende desde 100 °C hasta 180 °C, a intervalos de 20 °C. Se ha realizado una deformación del 1 %.

- Estructura β + Martensita en estado de acritud.

Se han educado 5 muestras de la aleación CuAlMn1, la cual presenta una estructura de grano equiaxial β y placas de martensita, después de ser laminada en caliente. Dado que la aleación no tiene ningún elemento afinador del tamaño de grano, como es el cobalto, y dado

que su estructura inicial es de grano equiaxial, no se realiza el tratamiento térmico inicial al cual se someten todas las probetas antes de ser educadas, Tabla XII, por lo que su estructura corresponderá a un estado de acritud.

Las cinco muestras han sido educadas para las temperaturas de 125, 150, 175, 200 y 225 °C, por inmersión durante 30' en el baño de aceite.

La deformación producida a las probetas, durante el proceso de educación, ha sido del 2.1 %, dado que las muestras tienen un espesor de 1 mm, siendo deformadas sobre el cilindro de 48 mm de diámetro.

Dada la diferencia de temperaturas de transformación que presentan las 3 aleaciones utilizadas para comprobar el grado de doble memoria de forma (% EDMF), el ciclado de las mismas se realiza en diferentes medios, según lo descrito en el apartado 6.5.4..

e) Influencia de la estructura laminada inicial.

Se ha estudiado la aleación CuZnAlCo1 en el estado original de laminado, la cual presenta una estructura martensítica de grano alargado, frente a muestras de la misma aleación con estructura en estado de recocido (apartado 6.5.3.a), a fin de caracterizar la influencia del proceso de laminado sobre el grado de doble memoria de forma.

Se han educado dos muestras, mediante el método descrito en el apartado 4.2.4., a la temperatura de 100 °C para un tiempo de 30 minutos y una deformación del 1 %.

f) *Influencia de la concentración de defectos.*

En la Tabla XIII se resumen las condiciones de las muestras utilizadas y sus particularidades con relación a la variable de concentración de defectos ensayada, y que se concretan en :

- Se han preparado 18 muestras en total, a partir de la aleación CuZnAlCo1, que se han utilizado para estudiar el efecto que tienen los defectos sobre el grado de doble memoria de forma. Para ello, cuando la aleación se encuentra en el campo de estabilidad de la fase β se dejan enfriar las muestras al aire, en vez de realizar un temple en agua a temperatura ambiente como el realizado en el apartado a). El resto del proceso de educación sigue las pautas anteriormente descritas en el mismo apartado a).

Las muestras han sido educadas para el intervalo de temperaturas comprendido entre 50 y 220 °C, siendo el intervalo entre cada una de las muestras de 10 °C. La deformación producida es del 1 %.

La diferencia en los modos de enfriamiento, cuando la aleación se encuentra a la temperatura de 850 °C, entre el apartado a) y el apartado d) provoca una diferencia en la concentración de defectos internos entre unas muestras y otras, siendo mayor la concentración de éstos en las muestras templadas que en las muestras enfriadas al aire.

g) Influencia del límite de grano.

La presencia de límites de grano podrá interferir con el fenómeno de EDMF (111), ya que el límite de grano crea una zona de tensiones a su alrededor que facilita la nucleación de martensita térmica al ciclar. Esta martensita térmica nucleará y crecerá con una orientación que vendrá dada por el campo de tensión generado por el límite de grano, por lo que interferirá con la martensita térmica que aparecerá como consecuencia de la SSIM.

A partir del monocristal obtenido mediante el método de Bridgman (182), procedente de la aleación CuZnAlCo1, se prepararon 2 muestras en forma de lámina de 35 mm de largo x 5 mm de ancho x 0.5 mm de espesor.

Estas muestras han sido educadas para las temperaturas de 100 y 150 °C, para tiempos de educación de 30', sobre el cilindro de 48 mm, procediéndose a su ciclado térmico en ausencia de tensión, para verificar el % EDMF conseguido.

6.5.4. Evaluación de la Respuesta del Efecto Doble Memoria de Forma.

a) Definición de ecuaciones fundamentales.

Una vez se ha procedido a educar las diferentes muestras, mediante el método de educación basado en la formación de SSIM, se hace necesario someter las mismas a un ciclado térmico por encima de su temperatura de transformación A_1 y por debajo de su temperatura

térmico por encima de su temperatura de transformación A_t y por debajo de su temperatura de transformación M_t , a fin de provocar sucesivas transformaciones y retransformaciones $\beta \Leftrightarrow M$, en ausencia de tensión externa.

En cada una de estas transformaciones, la forma de la probeta pasará de la forma correspondiente a la fase de alta temperatura a la forma correspondiente a la de baja temperatura. La capacidad del material para recordar y, por tanto, cambiar de una forma a otra con el ciclado térmico, dará idea de la calidad del método de EDMF seguido.

Cuando las muestras son descargadas, una vez se ha procedido a su educación, las diferentes formas que puede adoptar dicha muestra quedan representadas en la Figura 32.

La forma que tiene la probeta mientras es educada viene representada en la Figura 32 por la curva OO. Al descargar la probeta, una vez educada, en caliente y dejar que ésta se enfrie lentamente al aire pueden presentarse distintas situaciones.

La probeta, al enfriarse totalmente, puede quedar más cerrada que la forma que tenía mientras era educada, curva DD, o bien puede quedar más abierta que la forma que tenía mientras era educada, curva FF.

Al calentar la muestra, ésta transforma a fase β pudiendo recuperar su forma caliente (forma plana) representada por la curva BB, o bien puede ocurrir que no sea capaz de recuperar totalmente la forma plana, quedando con una deformación tal como muestra la curva CC.

Al volver a enfriar tiene lugar la transformación $\beta \rightarrow M$, pasándose de la forma caliente, dada por la curva BB o CC, a la forma fría, dada por la curva FF. Así sucesivamente durante el ciclado térmico a que se someta la aleación.

Si la muestra objeto de estudio no es capaz de recuperar la forma plana, cuando es calentada, sino que queda con una forma tal como la curva CC, y, cuando es enfriada sólo es capaz de recuperar la forma fría marcada por la curva FF; se define el % EDMF como :

$$\% \text{ EDMF} = \frac{\delta_F - \delta_C}{\delta_O} \times 100 \quad [36]$$

donde :

$$\begin{aligned} \delta_O &= X_O + Y_O \\ \delta_F &= X_F + Y_F \\ \delta_C &= X_C + Y_C \end{aligned} \quad [37]$$

cuyos valores de X_O, Y_O, X_F, Y_F, X_C e Y_C vienen marcados sobre la Figura 32.

La ecuación [36] puede desarrollarse como :

$$\% \text{ EDMF} = \left(\frac{\delta_F}{\delta_O} - \frac{\delta_C}{\delta_O} \right) \times 100 = \frac{\delta_F}{\delta_O} \times 100 - \frac{\delta_C}{\delta_O} \times 100 = \quad [38]$$

- % Recuperación de memoria fría - % Pérdida de memoria caliente

En el caso particular que la probeta recupere su forma plana al calentarse , entonces $\delta_C = 0$, ya que la forma plana corresponde a la curva BB. Y por lo tanto la ecuación [36] queda :

$$\% \text{ EDMF} = \frac{\delta_F}{\delta_O} \times 100 \quad [39]$$

Puede ocurrir el caso que algunas muestras, al ser descargadas en caliente, según las condiciones de educación, presenten una forma fría tal como DD, de tal manera que en este caso $\delta_F = \delta_D$, siendo $\delta_D = X_D + Y_D$. Si se ha tomado $\delta_O = X_O + Y_O$, representará que $\delta_F = \delta_D > \delta_O$ y, por tanto, al aplicar la ecuación [36] el % EDMF es mayor que el 100 %.

La medida de las formas, tanto caliente como fría, dará una medida del grado o % de EDMF adquirido por las diferentes probetas ensayadas. Con la toma de dichas medidas, para diferentes ciclos, se puede evaluar la estabilidad del efecto doble memoria de forma con el ciclado térmico.

b) Método de ciclado manual.

A la hora de ciclar las muestras manualmente se han tenido en cuenta las temperaturas de transformación de cada una de ellas. El ciclado se ha realizado por inmersión durante 10 segundos en dos baños a diferentes temperaturas. La inmersión en cada uno de los baños produce el cambio de forma de la muestra, al pasar de la forma fría a la forma caliente, y viceversa. El tiempo de 10 segundos es suficiente para no observar ningún cambio de forma macroscópico pasado este tiempo.

La Tabla XIV resume la experimentación realizada para las distintas aleaciones utilizadas, y de la cual puede pormenorizarse :

Las muestras correspondientes a las aleaciones CuZnAlCo1, CuAlMnCo1 y CuAlNi1, las cuales tienen estructura martensítica, han sido cicladas en dos baños de agua, uno de ellos con agua a temperatura ambiente y el otro con agua a 100 °C.

Las muestras correspondientes a la aleación CuZnAlCo2, que presenta una estructura β , han sido cicladas en dos baños, uno con agua a temperatura ambiente para obtener la forma caliente correspondiente a la fase β , y otro con alcohol metílico en su punto de congelación, - 98 °C, para tener la forma fría correspondiente a la estructura martensítica.

La aleación CuAlMn1 ha sido ciclada en dos baños, uno de ellos conteniendo agua a temperatura ambiente y, el otro, nitrógeno líquido. Se ha realizado un último ciclo, calentando en agua a 100 °C a fin de estudiar como varía la forma caliente al calentar a una temperatura mayor.

El número de ciclos de transformación-retransformación realizados varía desde los 50 ciclos en el caso de la aleación CuAlMn1, hasta los 1000 ciclos en el caso de la aleación CuZnAlCo1, llevándose a cabo el ciclado manual en todos los estudios realizados, con la excepción del estudio del efecto del ciclado en el grado de doble memoria de forma adquirido, el cual ha sido llevado a cabo mediante un dispositivo automático que se detalla a continuación, 6.5.4.c).

Todos los ciclos realizados, para verificar el % EDMF adquirido en el proceso de educación en función de cada una de las variables estudiadas, han sido llevados a cabo manualmente por inmersión en cada uno de los baños.

El error cometido en la determinación del % de EDMF es del 3 % para todas las muestras ensayadas, cuyas dimensiones son de 70 mm de largo. En el caso de las probetas procedentes del monocristal de CuZnAlCo1, de 35 mm de longitud, el error establecido es de un máximo del 9 % de EDMF encontrado.

c) Evaluación mediante dispositivo de ciclado automático.

Se ha diseñado y construido un dispositivo que permite el ciclado automático, de las probetas que han sido educadas, con el fin de realizar un elevado número de ciclos, del orden o superior a 100.000. Con ello se consigue evaluar la respuesta y estabilidad del efecto doble memoria de forma para un elevado número de ciclos.

El dispositivo consta de un circuito electrónico que se cierra mediante un commutador formado por una probeta educada, Figura 33. Mediante un secador industrial se calienta o se enfría una muestra que se pretende ciclar. Al calentarse, ésta pasa a fase β recuperando su forma plana, cerrando el circuito, Figura 34 a).

Cuando se cierra el circuito, se envía una señal al secador para que, en vez de calentar, enfríe a la muestra. Al enfriarse tiene lugar una modificación de la forma pasando a ser curvada, volviendo a abrirse el circuito, Figura 34 b). Debidamente temporizado el secador volverá a enviar aire caliente, iniciándose un nuevo ciclo.

Cada vez que se realiza un ciclo completo de calentamiento-enfriamiento, un contador incorporado al sistema contabiliza un ciclo, pudiendo repetirse éstos indefinidamente o, bien,

ciclo a ciclo. Cada número determinado de ciclos se puede medir la forma de la probeta y obtener así un estudio, en función del número de ciclos, del efecto de doble memoria de forma remanente.

Mediante el secador industrial se han alcanzado temperaturas de calentamiento de 80 °C y temperaturas de enfriamiento de 25 °C, realizándose todos los ciclos en estas condiciones.

La Tabla XV resume la experimentación realizada para las distintas aleaciones utilizadas.

6.6. Tratamientos Térmicos de Envejecimiento.

6.6.1. Estudio del Envejecimiento Isotérmico.

Se ha realizado un estudio del fenómeno de envejecimiento que experimenta la aleación CuZnAlCo1 cuando es calentada a temperatura y tiempos variables.

Se obtuvo un lingote de 14 mm de diámetro, a partir del cual se prepararon probetas de 5 mm de espesor. Todas las probetas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico inicial de calentamiento a 850 °C durante 15 minutos seguido de un temple en agua a temperatura ambiente, realizándose dicho tratamiento térmico en un horno eléctrico Heraeus.

La Tabla XVI reúne toda la experimentación realizada con relación al proceso de envejecimiento, pudiéndose resumir que :

Se envejecieron las muestras a las temperaturas de 100 y 150 °C para los tiempos de 30, 60, 120, 360 y 720 minutos. Para las temperaturas de 200, 250 y 300 °C se realizó el envejecimiento para los tiempos de 15, 30, 60, 120, 360 y 720 minutos.

Para llevar a cabo el envejecimiento a las temperaturas de 100, 150 y 200 °C se ha utilizado un baño termostático de aceite, Digiterm-200, con una precisión de ± 0.1 °C, mientras que para las temperaturas de envejecimiento de 250 y 300 °C se ha utilizado un horno eléctrico CHESA, con una precisión de ± 5 °C.

La caracterización del fenómeno de envejecimiento se ha realizado tanto desde el punto de vista estructural como de la evolución de la microdureza, de las estructuras resultantes, y de las temperaturas de transformación.

La medida de la microdureza se ha realizado con un microdurómetro LEITZ WETZLAR Durimet, provisto de un penetrador de diamante para la medida de dureza Vickers.

Para la realización de la huella se ha utilizado una carga de 200 g realizándose 8 indentaciones sobre cada una de las muestras a fin de obtener un resultado promedio de las 8 medidas.

También se han determinado las temperaturas de transformación martensíticas, de todas y cada una de las muestras ensayadas, tanto por calorimetría de flujo multicélula como por calorimetría DSC, según lo descrito en 6.4. Esta última se ha utilizado exclusivamente cuando

las muestras no transforman en el margen de temperaturas que permite trabajar la calorimetría de flujo multicélula.

Para el estudio estructural se han utilizado las técnicas de MO, SEM y TEM-STEM, ya descritas en 6.3.

6.6.2. Estudio del Envejecimiento Anisotérmico.

Como señalan E. Sik Lee y Y. G. Kim (172, 173) es posible determinar los parámetros cinéticos, que rigen la cinética del fenómeno de envejecimiento, mediante un calentamiento a velocidad constante (θ) en calorimetría DSC.

Se han calentado 5 muestras, pertenecientes a la aleación CuZnAlCo1, para las velocidades de 5, 10, 15, 20 y 40 °C/min. Se han utilizado láminas de 4 mm de lado y 0.5 mm de espesor. El rango de temperaturas en el que se ha realizado el calentamiento va desde -80 hasta 540 °C.

A partir de los registros DSC obtenidos y mediante las ecuaciones desarrolladas por estos autores, apartado 5.3., se ha determinado los parámetros de la ecuación cinética que sigue la aleación estudiada en su proceso de envejecimiento.

7. RESULTADOS EXPERIMENTALES.

7.1. Obtención y Caracterización de Aleaciones.

7.1.1. Análisis Químico.

Las aleaciones obtenidas según lo descrito en el apartado 6.1.2. han sido analizadas mediante la técnica de absorción atómica, como se describe en el apartado 6.2. Los resultados analíticos obtenidos se presentan en la Tabla IV.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la composición global de Zn, en las aleaciones CuZnAlCo, está comprendida entre un 18.9 y un 20.2%, mientras que el Al varía un 0.1 % de una aleación a otra, pasando de un contenido global del 6.6 %, para la aleación CuZnAlCo1, a un contenido de 6.7 % para la aleación CuZnAlCo2, mientras que el Co varía un 0.2 %, pasando de un 0.7 % en la aleación CuZnAlCo1, a un 0.5 % en la aleación CuZnAlCo2. Las concentraciones electrónicas resultan ser de 1.47, para el caso de la aleación CuZnAlCo1, y de 1.46, para el caso de la aleación CuZnAlCo2.

El contenido en Al para la aleación de CuAlMn1 es del 11.7 %, mientras que el Mn tiene un valor de 5.4 %. Su concentración electrónica es 1.47.

En el caso de la aleación CuAlMnCo1, el Al tiene un valor del 11.1 %, mientras que la composición de Mn y Co ha sido del 4.9 y 0.6 %, respectivamente, con una concentración electrónica de 1.45.

El % de Al, para la aleación de CuAlNi1, ha sido del 13.4 %, con un contenido en Ni del 3.0 %, y una concentración electrónica de 1.52. Tanto esta aleación como la correspondiente a CuAlMn1 no contienen Co.

La variación en composición de las aleaciones obtenidas permite obtener distintas estructura metalográficas de temple.

7.1.2. Estructura Metalográfica.

a) Estructura de temple.

Una vez obtenidas las aleaciones y sometidas éstas a un tratamiento térmico a 850 °C durante 10 minutos y un posterior temple en agua a temperatura ambiente, se pueden obtener las estructuras de no equilibrio β y/o martensita.

La Tabla VI contiene las estructuras que presentan las diferentes aleaciones, señalándose que 3 de estas aleaciones presentan estructura martensítica (CuZnAlCo1, CuAlMnCo1 y CuAlNi1), mientras que una presenta estructura β + martensita (CuAlMn1) y otra una estructura mayoritaria en fase β (CuZnAlCo2).

Las Figuras 35 (MO x200) y 36 (SEM x1000), correspondientes a la aleación CuZnAlCo1, muestran la estructura martensítica que presentan este tipo de aleaciones. El tamaño de grano promedio de esta aleación es de 0.3 mm.

La aleación CuZnAlCo₂ presenta una estructura mayoritaria en fase β en la que se han detectado, en algunos límites de grano de la β original, la presencia de placas martensíticas, como puede observarse en la Figura 37 (MO x200), en la que la matriz corresponde a fase β sobre la que se sitúan placas de martensita. El tamaño de grano promedio es de 0.3 μm .

Tanto en la Figura 36 como en la Figura 37 se aprecia la existencia de unos precipitados, de tamaños y formas distintas, distribuidos sobre la estructura matriz. Las Figuras 38 (SEM x1000), 39 (SEM x1900) y 40 (SEM x3500) muestran un detalle de dichos precipitados, correspondientes en este caso particular a la aleación CuZnAlCo₁.

Dos de estos precipitados tienen tamaños muy superiores a un tercer precipitado mucho más fino, como revelan las estructuras al SEM. Así una de ellas corresponde a unos cristales de morfología dendrítica, Figura 41 (SEM x40000) con un tamaño medio de 5 μm . Los precipitados de morfología poliédrica-esférica se presentan distribuidos en posiciones inter e intracristalinas, siendo su tamaño medio de 0.7 μm .

Las composiciones identificadas mediante microanálisis EDS, del precipitado dendrítico, muestran que se trata de un compuesto intermetálico, formado mayoritariamente por Co, Al y presencia de Cu y Zn, Figura 42, con una composición promedio de :

55.5 % Co, 39.4 % Al, 4.8 % Cu, 0.3 % Zn.

Este precipitado dendrítico de CoAl(Cu) tiene una estequiometría que corresponde al intermetálico (Co,Cu)Al con la existencia de Zn en solución sólida.

Sin embargo, el precipitado con forma poliédrico-esférica es mayoritario en Cu, Al y Co, con presencia de Zn, Figura 43, cuya composición resulta ser :

42 % Cu, 30 % Al, 25 % Co, 3 % Zn.

El estudio en TEM y SEM de alta resolución ha permitido definir la morfología del precipitado más pequeño existente en las aleaciones CuZnAlCo1 y CuZnAlCo2. Así las Figuras 44 (TEM x 100000) y 45 (SEM x100000) ponen de manifiesto que se trata de un precipitado, de morfología facetada, de 50 nm de tamaño promedio. Los microanálisis cualitativos realizados en STEM demuestran que es mayoritario en Co.

La aleación CuAlMnCo1 presenta una estructura martensítica, tal y como revela la Figura 46 (MO x 200), siendo el tamaño de grano promedio original de 0.2 mm. Los estudios a mayores aumentos revelan la existencia de un precipitado de CuCoMnAl de 150 - 200 nm, el cual se presenta en mucha menor cantidad al encontrado en el caso de las aleaciones de CuZnAlCo1 y 2, señalando que la aleación CuAlMnCo1 no se encuentra tan sobresaturada en Co como la aleación CuZnAlCo1.

La aleación CuAlMn1 muestra una estructura de granos de fase β , con un tamaño medio de 125 μm , con presencia de placas de martensita, tal y como muestra la Figura 47 (MO x200). Esta aleación no presenta la existencia de precipitado alguno, en los

estudios realizados en Microscopía de Transmisión.

La aleación CuAlNi1 presenta una estructura martensítica, tal y como muestra la Figura 48 (MO x 200), siendo el tamaño de grano medio de 75 μm . En Microscopía de Transmisión se ha observado, en la estructura original, la presencia de fase γ precipitada en el seno de la matriz martensítica. El tamaño del precipitado de fase γ es de 70 nm en promedio.

b) Estructuras laminadas.

De acuerdo con el punto 6.1.2. las distintas aleaciones con estructura martensítica, $\beta + \text{martensita}$ o β , han sido laminadas en caliente para obtener planchas de 0.5 mm ó 1 mm, con el fin de realizar estudios sobre el Efecto Doble Memoria de Forma. El laminado en caliente no produce ninguna modificación de la naturaleza de las fases β y/o martensita de la estructura metalográfica original, como puede observarse en la Figura 49 (MO x200), para la aleación CuAlMnCo1, así como en la Figura 50 (MO x200), para la aleación CuZnAlCo1, en la que se muestra una estructura de grano alargado en la dirección de laminado, con un tamaño promedio de 0.5 mm de largo y 50 μm de espesor.

Es importante destacar que, en el caso particular de las aleaciones CuZnAlCo, el laminado en caliente provoca la fragmentación de la morfología dendrítica del precipitado de CoAl(Cu), produciéndose una rotura y dispersión del mismo, en la dirección del laminado, tal y como muestra la secuencia de imágenes de las Figuras 51 (MO x200). Este precipitado no sólo se dispersa sino que se deforma siguiendo la

dirección del laminado, produciendo una morfología en forma de bastón, Figuras 52 (SEM x700) y 53 (SEM x2000).

7.1.3. Caracterización de las Temperaturas Singulares $\beta \leftrightarrow M$ Mediante Calorimetría.

Mediante el calorímetro de flujo multicélula se han determinado las temperaturas singulares de transformación de todas las aleaciones preparadas según el apartado 6.1.2. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla V.

Los valores de las temperaturas han sido obtenidos a partir de muestras enfriadas en agua a temperatura ambiente desde el campo de estabilidad de fase β (850 °C), determinándose dichas temperaturas a las 24 horas de realizado el tratamiento térmico.

La aleación CuAlMnCo1 cuando era sometida al tratamiento térmico de calentamiento a 850 °C durante 10 minutos, seguido de un temple en agua, no experimentaba transformación martensítica alguna, en el rango de temperaturas comprendido entre - 100 °C y 100 °C. En este caso particular se ha procedido a realizar un tratamiento térmico consistente en un calentamiento a 850 °C durante 10 minutos, seguido de un temple en agua a 100 °C y un enfriamiento al aire, hasta temperatura ambiente, determinándose las temperaturas de transformación a las 24 horas de dicho tratamiento térmico, las cuales se detallan en la Tabla V.

Las aleaciones de CuZnAlCo presentan un intervalo de temperaturas de

transformación ($M_s - M_f$) que varía entre 32 y 24 °C, mientras que el intervalo ($A_f - A_s$) varía entre 20 y 27 °C, para las aleaciones 1 y 2 respectivamente. Las aleaciones de CuAlMn1, CuAlMnCo1 y CuAlNi1 presentan un valor de ($M_s - M_f$) que varía entre los 29 y los 37 °C, mientras que el intervalo de temperaturas de transformación ($A_f - A_s$) lo hace entre 29 y 32 °C. Se observa, por tanto, como la transformación $\beta \rightarrow M$, o la retransformación $M \rightarrow \beta$, tiene lugar en un intervalo de temperaturas algo menor en el caso de las aleaciones CuZnAlCo en comparación con las de CuAlMn1, CuAlMnCo1 y CuAlNi1.

7.2. Obtención y Caracterización de la Propiedad de Efecto Doble Memoria de Forma Educada Mediante Martensita Inducida por Tensión.

7.2.1. Efecto de la Temperatura de Educación.

Con el objeto de estudiar el efecto que pueda tener la temperatura a la cual se estabiliza la martensita inducida por tensión (Temperatura de educación), se han estudiado las aleaciones CuZnAlCo1, CuAlMnCo1 y CuAlNi1, las cuales presentan una misma estructura original, en este caso particular estructura martensítica.

a) Aleación CuZnAlCo1

La Tabla XVII muestra los resultados de las medidas δ (mm), obtenidas a partir tanto de la forma caliente, δ_C , correspondiente a fase β , como de la forma fría, δ_F , correspondiente a la estructura martensítica (Figura 32).

Se ha tomado la medida de δ_F para los ciclos 0, 1, 5, 10, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 750 y 1000. El ciclo 0 corresponde a la forma de las muestras antes de ser cicladas. En el caso particular de aleaciones martensíticas, el ciclo 0 corresponde a la forma fría, ya que ésta es la estructura que presentará la muestra antes de empezar a ciclar.

Se ha medido el valor de δ_C para el ciclo 1 y para el ciclo 1001, siendo ambos valores iguales, Tabla XVII.

La Figura 54 muestra los resultados de la curvatura δ (mm), correspondientes a la forma fría δ_F y a la forma caliente δ_C , en función de la temperatura de educación (T_{ed}) y del número de ciclos (N), representándose únicamente los ciclos 0, 5 y 1000.

Puede observarse como antes de comenzar a ciclar, ciclo 0, las muestras descargadas en caliente, tal y como se describe en el apartado 6.5.1., salen con una forma más cerrada que la que tenían sobre el cilindro cuando eran educadas ($\delta_O = 42$ mm).

En los primeros ciclos de transformación-retransformación tiene lugar una disminución de la curvatura de la forma fría, δ_F , es decir que cada vez se recupera menos dicha forma. Este hecho ocurre cuando la temperatura a la que se educa es igual o inferior a 160°C . Cuanto más baja es la temperatura de educación más grande es la disminución de δ_F en las primeras etapas de ciclado, no observándose ninguna variación significativa del valor de δ_F para temperaturas superiores a 170°C .

Si se estudia la evolución de δ_C forma caliente, se puede observar como cuando

la temperatura de educación es inferior a 100°C , el valor de la curvatura de dicha forma caliente es 0, lo cual significa que la muestra adquiere la forma plana, tal y como muestra la Figura 32 - curva BB -. Cuando la temperatura de educación es superior a 100°C , el valor de δ_c aumenta, lo que se interpreta como que las muestras no recuperan la forma plana, quedando con una cierta curvatura.

La Figura 55 muestra los valores de δ_f y δ_c en función del número de ciclos, para las temperaturas de 50, 100, 150 y 200°C . Al igual como se ha visto en la Figura 54, para las temperaturas de 50 y 100°C tiene lugar una pérdida de forma fría en los primeros ciclos de transformación-retransformación. La muestra educada a 50°C tiene una curvatura inicial de 49 mm mientras que para el ciclo 5 es tan sólo de 8 mm, dando lugar a una pérdida de curvatura de 41 mm.

Para la temperatura de educación de 100°C el valor de δ_f , para el ciclo inicial es de 48 mm, mientras que para el ciclo 5 es de 20 mm, con lo que la pérdida de curvatura en los cinco primeros ciclos es de 28 mm.

A medida que la temperatura de educación es más alta, para las temperaturas de 50, 100 y 150°C , el valor de δ_f aumenta, aumentando también el valor de δ_c . Sin embargo el valor de δ_f , para la temperatura de 200°C es inferior al de la temperatura de 150°C , mientras que el valor de δ_c aumenta constantemente al aumentar la temperatura de educación.

Mediante la ecuación [36] es posible determinar el % del Efecto de Doble

Memoria de Forma (EDMF). La Tabla XVIII muestra dichos resultados en función de la temperatura de educación y del número de ciclos (N).

La Figura 56 muestra los resultados obtenidos para los ciclos 0, 5 y 1000. Puede observarse como para el ciclo 0 y temperaturas de educación inferiores a 100 °C se tiene más de un 100 % de doble memoria de forma, ya que ésta es el resultado de la diferencia entre δ_F y δ_C , curvatura de la forma fría y caliente respectivamente, dividido por la forma que tenían las muestras sobre el cilindro, δ_O . Para temperaturas menores de 100 °C se tiene que $\delta_C = 0$ y $\delta_F > \delta_O$, por lo que la ecuación [36] da resultados de doble memoria de forma mayores del 100%.

Para temperaturas por encima de 100 °C, el valor de δ_F es mayor que δ_O , al igual que ocurría para temperaturas inferiores a 100 °C, sin embargo ahora $\delta_C \neq 0$, por lo que la diferencia ($\delta_F - \delta_C$) es menor que el valor δ_O , y el % EDMF inferior al 100 %, para el ciclo 0.

En los primeros ciclos de transformación-retransformación se observa una pérdida de doble memoria para temperaturas iguales o inferiores a 110 °C, siendo más acusada esta pérdida de doble memoria cuanto más baja es la temperatura de educación, llegando a ser del 103 % para el caso de educar a 50 °C. Para temperaturas iguales o superiores a 120 °C no se observa una pérdida de doble memoria, como consecuencia del ciclado térmico, ciclos 0, 5 y 1000.

Al ciclar, se observa que al aumentar la temperatura de educación hay un aumento

del % EDMF, hasta alcanzar un valor máximo alrededor del 70 %, para el rango de temperaturas comprendido entre 120 y 170 °C.

Para temperaturas de educación superiores a 170 °C se observa una disminución del valor de % EDMF, siendo este valor del 45 % para el caso de 200 °C y del 12 % en el caso de 240 °C. La disminución del % EDMF es consecuencia de la disminución del valor de δ_F al aumentar la temperatura de educación por encima de 200 °C, y al progresivo aumento del valor de δ_C al aumentar la temperatura de educación.

b) Aleación CuAlMnCo1.

Las Tablas XIX y XX muestran los valores de la curvatura δ (mm) y del % EDMF de las muestras educadas a diferentes temperaturas, para los ciclos 0, 1, 5, 10, 50, 100, 200 y 300.

La Figura 57 muestra los valores del % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed}) para los ciclos 0, 5 y 300.

Por lo general se observa como el valor del % EDMF, para el ciclo 0, varía entre el 35 % y el 40 % en función de la temperatura a la que ha sido educada la muestra. El valor del % EDMF encontrado es, en este caso, inferior al 100 %.

Al igual como ocurre en el caso de la aleación de CuZnAlCo1, al ciclar tiene lugar una pérdida de doble memoria de forma en los primeros ciclos, estabilizándose a partir

del ciclo 5, para temperaturas de educación bajas. La aleación experimenta una variación del % de EDMF con el ciclado incluso al aumentar la temperatura de educación, mientras que en el caso de la aleación CuZnAlCo1 se ha observado como esta variación es muy pequeña, para temperaturas de educación altas.

Cuando aumenta la temperatura de educación desde 90 hasta 130 °C se observa un aumento del % EDMF, desde un valor del 25 % hasta alcanzar un valor máximo del 31 %. En el rango de temperaturas comprendido entre 130 a 150 °C, el % EDMF se mantiene en el 31 %, disminuyendo al educar a temperaturas por encima de 150 °C.

c) Aleación CuAlNi1.

Las Tablas XXI y XXII muestran los valores de la curvatura δ (mm) y del % EDMF, en función de la temperatura de educación y del ciclado (N), para la aleación CuAlNi1.

En este caso particular las muestras han sido cicladas hasta un máximo de 200 veces, tal y como se ha señalado en el punto 6.5.4.b).

La Figura 58 muestra el resultado de los valores del % EDMF en función de la temperatura de educación para los ciclos 0, 5 y 200. Como ocurre en el caso particular de la aleación CuAlMnCo1, para el ciclo 0, no se alcanza un 100 % de doble memoria de forma, aunque los valores encontrados oscilan entre un 70 y un 85 % frente al 35-40 % encontrado en el caso de la aleación de CuAlMnCo1.

También se observa una pérdida de doble memoria de forma en los primeros ciclos de transformación-retransformación, llegando a ser del 71 % para la temperatura de 150 °C y ciclo 200.

Se puede observar, al igual que en las dos aleaciones anteriormente estudiadas, la existencia de un máximo de doble memoria de forma, situado alrededor de la temperatura de educación de 130 °C. Este máximo alcanza un valor del 32 %, siendo similar al encontrado para el caso de la aleación CuAlMnCo1, que era del 31 %, y notablemente inferior al 70 % encontrado en el caso de la aleación de CuZnAlCo1.

7.2.2. Efecto del Tiempo de Educación.

a) Aleación CuZnAlCo1.

De acuerdo con las variables experimentales referidas en la Tabla X, las Tablas XXIII a la XXVI muestran los resultados de la curvatura mientras que las Tablas XXVII a la XXX muestran los valores del % EDMF adquirido por cada una de las muestras en función del tiempo de educación y del ciclado, para las temperaturas de educación de 80, 100, 150 y 200 °C, respectivamente.

La Figura 59 muestra la representación del % EDMF en función del tiempo de educación para las cuatro temperaturas anteriormente señaladas. Las curvas representan el % EDMF correspondiente al ciclo 50.

Para la temperatura de 80 °C, al aumentar el tiempo de educación se consigue un mayor % EDMF, no llegándose a alcanzar un máximo de EDMF para los tiempos de educación estudiados.

Cuando la temperatura a la que se educan las muestras es de 100 °C, se observa que, al aumentar el tiempo de educación, se alcanza un valor de doble memoria del 59% para un tiempo de 60 minutos.

Al aumentar la temperatura de educación por encima de 100 °C, se alcanza un máximo de doble memoria de forma para tiempos cada vez más cortos. Se ha encontrado un tiempo óptimo de educación de 30 minutos para las muestras educadas a 150 °C, y de 15 minutos para las muestras educadas a 200 °C, llegándose a alcanzar valores máximos de EDMF del 62 % y 48 %, respectivamente.

Al aumentar la temperatura de educación se consiguen valores de doble memoria de forma más altos; sin embargo, cuando la temperatura de educación es de 200 °C, los valores de EDMF, para un mismo tiempo, son inferiores a los correspondientes a la temperatura de 150 °C.

Para cada temperatura de educación existe un tiempo de educación óptimo, el cual dependerá de la temperatura de educación. Así para la temperatura de 150 °C, el óptimo de Doble Memoria se alcanza para el tiempo de educación de 30'. Para la temperatura de educación de 200 °C se alcanza, este óptimo, para el tiempo de educación de 15'. Por contra, para la temperatura de 100 °C, el óptimo parece alcanzarse para un tiempo de

educación de 1 hora o superior.

A partir de estos resultados se ha establecido, como criterio para llevar a cabo el estudio de otras variables, un tiempo de educación, generalizado para todas las temperaturas de educación, de 30 minutos.

7.2.3. Efecto de la Deformación Aplicada.

a) Aleación CuZnAlCo1.

Se ha estudiado el efecto que la deformación ejerce sobre el cambio de la forma fría a la forma caliente, con relación al grado de doble memoria de forma adquirido.

Las deformaciones utilizadas para educar las distintas muestras se encuentran resumidas en la Tabla XXXI. Para cada deformación se han educado 5 muestras, tal y como recoge la Tabla XXXII.

Los valores de la curvatura para las muestras educadas sobre el cilindro de 30 mm de diámetro, a las temperaturas de 100, 120, 140, 160 y 180 °C, se encuentran en la Tabla XXXIII. Las Tablas XXXIV, XXXV y XXXVI presentan los valores de la curvatura en función de la temperatura de educación y del número de ciclos de transformación-retransformación (N), para las muestras deformadas sobre los cilindros de 38, 60 y 75 mm de diámetro, respectivamente.

A partir de los datos de la curvatura, contenidos en las Tablas XXXIII a la XXXVI, se han obtenido las Figuras 60, 61, 62 y 63 en las cuales se representa el valor de la curvatura en función de la temperatura de educación para los ciclos 0, 5 y 1000, para los cilindros de 30, 38, 60 y 75 mm de diámetro, respectivamente.

En todos los casos, cuando la temperatura de educación es de 100 °C, las muestras salen menos cerradas que la forma que tenían sobre el cilindro, una vez que son descargadas en caliente. Para temperaturas iguales o superiores a 120 °C, la forma de las muestras una vez descargadas en caliente, es similar a la que tenían sobre el cilindro.

A partir de la Figura 60 se observa como el valor de δ_c aumenta rápidamente con la temperatura de educación, pasando de un valor de 12 mm, para la temperatura de 100 °C, hasta un valor de 46 mm para la temperatura de 160 °C. Por encima de esta temperatura el valor de δ_c aumenta ligeramente, indicando que se va a alcanzar un valor de δ_c estable, para temperaturas de educación mayores.

En la Figura 61 se observa como δ_c aumenta en función de la temperatura de educación, alcanzándose un valor estable para la temperatura de 180 °C.

A medida que el diámetro del cilindro es mayor, es decir deformaciones más pequeñas, Figuras 62 y 63, al aumentar la temperatura de educación tiene lugar un aumento de δ_c , alcanzando un valor estable para temperaturas de educación más bajas.

En el caso de las muestras deformadas sobre el cilindro de 60 mm se alcanza un

valor estable de 18 mm para la temperatura de educación de 160 °C, mientras que en el caso del cilindro de 75 mm de diámetro se alcanza un valor estable de δ_c de 10 mm, cuando la temperatura de educación es de 140 °C.

El ciclado de las muestras produce una pérdida del valor de δ_F en los primeros ciclos de transformación-retransformación. Esta pérdida de la curvatura de la forma fría es de 15 mm en el caso de las muestras deformadas sobre el cilindro de 30 mm, para la temperatura de 100 °C y de 19 mm en el caso de las educadas sobre el cilindro de 38 mm, para la misma temperatura. Por contra la pérdida es tan sólo de 4 mm para las muestras deformadas sobre el cilindro de 60 mm y de 8 mm para las deformadas sobre el cilindro de 75 mm, siendo estos valores los correspondientes a la temperatura de 100 °C.

Cuando se educan las probetas a temperaturas por encima de 100 °C se observa como la pérdida de la curvatura de la forma fría se hace más pequeña que la misma pérdida para la temperatura de 100 °C, en el caso de las muestras deformadas sobre los cilindros de 30 y 38 mm. Cuando la temperatura es de 120 °C ya no se observa pérdida del valor de δ_F con el ciclado, en el caso de muestras deformadas sobre el cilindro de 30 mm.

En el caso de las muestras deformadas sobre el cilindro de 38 mm no se observa pérdida del valor de δ_F con el ciclado a partir de la temperatura de educación de 140 °C. Las muestras deformadas sobre los cilindros de 60 y 75 mm no experimentan una disminución del valor de δ_F , con el ciclado, cuando las temperaturas de educación son iguales o superiores a 160 °C.

Las Tablas XXXVII a la XL muestran los valores del % EDMF en función de la temperatura de educación y del ciclado (N), para las muestras educadas sobre los cilindros de 30, 38, 60 y 75 mm. Las Figuras 64, 65, 66 y 67 presentan los resultados del % EDMF en función de la temperatura de educación, para las muestras deformadas sobre los cilindros de 30, 38, 60 y 75 mm. Se han representado los ciclos 0, 5 y 1000.

En todos los casos se observa la existencia de un máximo de doble memoria de forma. El valor máximo de doble memoria de forma obtenido, para los cuatro cilindros, es independiente de la deformación realizada, estando próximo al 65 % en los cuatro casos. El valor máximo de EDMF encontrado en el caso de las probetas deformadas sobre el cilindro de 48 mm ($\epsilon = 1 \%$), estudiadas en el punto 7.2.1., fue del 70 %.

Ahora bien, el máximo de doble memoria se alcanza para la temperatura de educación de 120°C cuando la deformación es del 1.6 % y 1.3 %, cilindros de 30 y 38 mm respectivamente. Cuando la deformación es menor, 0.8 % y 0.7 %, correspondientes a los cilindros de 60 y 75 mm, el máximo de doble memoria de forma se alcanza para una temperatura de educación de 150°C . Mientras que para una deformación del 1 %, cilindro de 48 mm de diámetro, el máximo de doble memoria se alcanza para la temperatura de educación de 140°C , en promedio.

La Figura 68 muestra la relación entre la deformación y la temperatura de educación a la cual se alcanza el máximo de doble memoria de forma. Al aumentar la deformación disminuye la temperatura de educación a la cual se alcanza el máximo de doble memoria de forma. Cuando la deformación es mayor de 1.3 % la temperatura de

educación a la que se alcanza el máximo es independiente de la deformación, siendo esta temperatura de 120 °C.

7.2.4. Efecto de Tensionar en β o Martensita en Estado de Recocido y β + Martensita en Estado de Acritud.

a) β o Martensita en estado de recocido.

- Aleación CuZnAlCo₂.

En el apartado 7.2.1. se han presentado los resultados de Doble Memoria de Forma obtenidos para aleaciones que presentan una estructura inicial martensítica. Esta particularidad hace que, al aplicar la tensión con el fin de deformar las muestras para conferir a éstas su forma fría, tenga lugar una disminución del número de variantes de martensita. En cambio, si se parte de una aleación que presenta una temperatura de transformación M_s menor que temperatura ambiente, es decir, que tenga una estructura en fase β , al aplicar una tensión para llevar la aleación a su forma correspondiente a la forma fría, solamente se formará una única variante de martensita.

Para estudiar la diferencia en comportamiento al educar una muestra que presenta una estructura inicial martensítica o β , se han educado muestras procedentes de la aleación CuZnAlCo₂, la cual presenta estructura en fase β a temperatura ambiente.

La Tabla XII detalla las temperaturas a las que se han educado las distintas

muestras. Las muestras han sido educadas de manera análoga a como han sido educadas las muestras correspondientes a la aleación CuZnAlCo1 descritas en el apartado 7.2.1.

Dado que las temperaturas singulares de transformación de la aleación CuZnAlCo2 son inferiores a las de la aleación CuZnAlCo1, se han escogido temperaturas de educación inferiores a las utilizadas, apartado 7.2.1., para educar las muestras correspondientes a la aleación CuZnAlCo1, tal y como queda reflejado en la Tabla XII.

Una vez educadas, las muestras son descargadas en caliente, dejándose enfriar hasta temperatura ambiente. Como quiera que la aleación a temperatura ambiente se encuentra en fase β , forma caliente, las muestras presentan forma plana, Figura 32.

Los valores de la curvatura δ se encuentran en la Tabla XLI, mientras que los resultados de doble memoria de forma en función de la temperatura de educación y del número de ciclos se encuentran en la Tabla XLII. Las Figuras 69 y 70 muestran los resultados obtenidos de la curvatura, tanto de la forma fría y caliente, y del % EDMF en función de la temperatura de educación y del número de ciclos.

A partir de la Figura 69, se observa como, al aumentar la temperatura de educación, aumenta el valor de la curvatura tanto de la forma fría como de la forma caliente.

Cuando la temperatura de educación es igual o inferior a 50 °C, la curvatura de

la forma caliente es 0, por lo que cuando la muestra se encuentra a temperatura ambiente tiene la forma plana. A temperaturas superiores a 50 °C la aleación no es capaz de recuperar la forma plana al calentar ($\delta_c > 0$).

A temperaturas de educación superiores a 150 °C se observa que las curvaturas δ_f y δ_c alcanzan valores estables de 35 y 16 mm, respectivamente, para una deformación del 0.7%. Asimismo se observa que, para temperaturas superiores a 130 °C, la forma fría de la muestra es más cerrada que la forma que tenía sobre el cilindro cuando era educada.

A partir de la Figura 70 se observa como hay un aumento del valor de doble memoria de forma hasta alcanzar un máximo del 65 % para la temperatura de educación de 110 °C, disminuyendo si se educa a temperaturas superiores.

Al ciclar no hay pérdida de memoria como consecuencia del ciclado, hasta el ciclo 100.

- Aleación CuZnAlCo1

El estudio de la educación en fase β también se ha llevado a cabo con la aleación CuZnAlCo1, la cual tiene una estructura martensítica a temperatura ambiente. Para poder llevar a cabo dicho estudio, se ha sometido la aleación al siguiente tratamiento térmico modificado :

850 °C durante 15 minutos



Temple



H₂O a 20 °C



Calentamiento



H₂O a 100 °C



Tensión en β



Educación

Las temperaturas de educación ensayadas se encuentran en la Tabla XII. Las muestras han sido tensionadas sobre el cilindro de 48 mm de diámetro ($\epsilon = 1\%$) y educadas de acuerdo con el método descrito en el apartado 6.5.1., siendo cicladas según lo descrito en el apartado 7.2.1. para las muestras de la aleación CuZnAlCo1.

Las Tablas XLIII y XLIV y las Figuras 71 y 72 muestran los resultados de la medida de la curvatura (δ_F y δ_C) y del % EDMF para las diferentes temperaturas de educación y del ciclado al que se somete las distintas muestras educadas, respectivamente.

La Figura 71 muestra como la forma fría sale más cerrada que la forma que tenía sobre el cilindro cuando era educada, cuando la temperatura de educación es superior a 120 °C.

El valor de δ_F aumenta a medida que aumenta la temperatura de educación, hasta alcanzar un valor asintótico de 48 mm para temperaturas superiores a 160 °C. El valor de δ_C aumenta con la temperatura de educación, sin embargo no alcanza un valor

constante, para el rango de temperaturas estudiado.

Al ciclar la aleación, se observa una pérdida de curvatura de la forma fría, siendo esta pérdida rápida - 8 mm - para los cinco primeros ciclos correspondientes a la muestra educada a 100 °C, y más lenta - 3 mm - para los siguientes 995 ciclos. Para la temperatura de educación de 160 °C no se observa una disminución del valor de δ_f con el ciclado.

La Figura 72 correspondiente al % EDMF en función de la temperatura de educación para los ciclos 0, 5 y 1000, muestra la existencia de un máximo de doble memoria de forma comprendido entre las temperaturas de educación de 140 y 160 °C, alcanzándose un valor máximo del 62 %.

Al comparar la Figura 70 con la Figura 72 se observa que las muestras en fase β no experimentan una pérdida de doble memoria de forma con el ciclado, incluso para bajas temperaturas de educación, mientras que las muestras con estructura original martensítica, aún siendo deformadas en fase β y posteriormente educadas, experimentan una pérdida de doble memoria de forma en los primeros ciclos de transformación-retransformación, cuando la temperatura de educación es inferior a 160 °C.

El máximo de doble memoria de forma se alcanza a una temperatura más baja - 110 °C - en el caso de la aleación en fase β , con respecto a la aleación en estructura martensítica deformada en fase β , el cual se alcanza a temperaturas comprendidas entre

140 y 160 °C. No hay que olvidar que ambas aleaciones tienen composiciones químicas y temperaturas singulares de transformación distintas.

La Figura 56 muestra los resultados de doble memoria obtenidos para la aleación CuZnAlCo1, deformada en estructura martensítica. Se observa como el máximo de doble memoria de forma alcanzado se encuentra alrededor del 70 %, alcanzándose este máximo para el rango de temperaturas comprendido entre 120 y 170 °C.

El máximo de doble memoria de forma obtenido, en aleaciones CuZnAlCo, por estabilización de martensita inducida por tensión es, por tanto, independiente de la estructura original de la aleación.

b) β + Martensita en estado de acritud.

- Aleación CuAlMn1.

Se ha utilizado la aleación CuAlMn1 para estudiar el efecto que la estructura laminada β y martensita tiene sobre el grado de doble memoria en una aleación distinta a la de CuAlMnCo1.

Las condiciones particulares del proceso de educación se han descrito en el apartado d) del punto 6.5.3. En cada ciclo de transformación-retransformación, para verificar el grado de doble memoria de forma, se han medido los valores de δ_F y δ_C para cada una de las muestras, ciclando éstas un máximo de 50 veces. Los resultados de

curvatura se encuentran agrupados en la Tabla XLV, los valores de % EDMF obtenidos a partir de los datos de la tabla anterior, se encuentran en la Tabla XLVI.

Los valores de δ_c , Tabla XLV, aumentan al realizar el primer ciclo de transformación de $\beta \rightarrow M$, manteniéndose estables en el ciclado posterior. En cambio los valores de δ_f permanecen constantes durante el ciclado.

Se ha realizado un último ciclo - ciclo 51 - calentando las muestras en agua a 100°C , midiéndose la forma correspondiente a la fase β , encontrándose los valores señalados en la Tabla XLV. Al calentar a la temperatura de 100°C , la muestra recupera la forma caliente inicial que tenía antes de ciclar.

La Figura 73 muestra los resultados de doble memoria de forma en función de la temperatura de educación, para el ciclo 50. Se observa la existencia de un máximo de doble memoria de forma para las temperaturas de educación de 150 a 160°C , llegándose a alcanzar un máximo de doble memoria de forma del 48 %.

Asimismo en la Tabla XLVI se observa que no hay una pérdida de doble memoria de forma con el ciclado, al igual como ocurre con la aleación de CuZnAlCo_2 (Figura 70), en contraposición con la aleación CuZnAlCo_1 (Figuras 56 y 72) la cual tiene una estructura original martensítica.

7.2.5. Influencia de la Estructura Laminada Inicial.

a) Aleación CuZnAlCo1.

El proceso de laminado provoca una variación de la forma y dirección de los granos, según lo descrito y caracterizado en el apartado 7.1.2.b), en el que se señalaba que el proceso de deformación por laminado en caliente causa una direccionalidad de los granos cristalinos que forman dicha aleación.

En el método de educación, el tratamiento térmico inicial, al que se han sometido todas las muestras, destruye la estructura de laminado, dando lugar a estructuras propias de un estado de recocido.

Para estudiar el efecto que la estructura de laminado puede tener sobre el grado de doble memoria se han educado dos muestras (M1 y M2), procedentes de la aleación CuZnAlCo1, a la temperatura de 100 °C, en las mismas condiciones que las muestras de la misma aleación educadas en el apartado 7.2.1., a excepción del tratamiento térmico inicial, el cual no se realizó para las muestras estudiadas en el presente apartado.

Los resultados de los valores de la curvatura y del % EDMF en función del ciclado están agrupados en la Tabla XLVII. Si se comparan estos resultados con los correspondientes a las Tablas XVII y XVIII se puede observar como son inferiores, incluso a los valores de δ ($\delta = \delta_F - \delta_C$) y de % EDMF, de las Tablas XVII y XVIII, correspondientes a la temperatura de 100 °C para el ciclo 100, indicando que la estructura

de laminado presenta peores características, para el proceso de educación mediante martensita estabilizada, que las estructuras de recocido.

7.2.6. Influencia de la Concentración de Vacantes.

a) Aleación CuZnAlCo1 con temple en agua o al aire.

Como se ha descrito en la introducción, en el apartado 3.1., la presencia de vacantes facilita la estabilización de martensita. Para evaluar el efecto que éstas tienen en el método de educación basado en estabilización de martensita, se han preparado muestras procedentes de la aleación CuZnAlCo1, que han sido llevadas al campo de estabilidad de la fase β y dejadas enfriar al aire, en vez de templarlas en agua, como se describe en el apartado 7.2.1., para muestras de la misma aleación.

La diferente velocidad de enfriamiento, entre estas muestras y las del apartado 7.2.1., produce una diferencia en la cantidad de defectos entre unas y otras.

Se ha procedido a educarlas en las mismas condiciones utilizadas para las muestras del apartado 7.2.1. Las temperaturas a las cuales se educan las muestras se encuentran en la Tabla XIII.

Las temperaturas singulares de transformación martensítica como consecuencia del enfriamiento al aire son :

M_f	M_s	A_s	A_f
17	42	45	58

Si se comparan estos resultados con los correspondientes a las muestras templadas en agua, Tabla V, se observa que las temperaturas de transformación de las muestras templadas son inferiores a las temperaturas de transformación de las muestras enfriadas al aire, pudiéndose indicar que el temple en agua causa una disminución de todas las temperaturas de transformación.

La Tabla XLVIII muestra los resultados de la curvatura, que tienen las distintas muestras educadas, en función de la temperatura de educación y del número de ciclos (N).

La Figura 74 muestra gráficamente los valores de δ_f y δ_c , para las muestras enfriadas al aire, en función de la temperatura a la que han sido educadas para los ciclos 0, 5 y 1000.

Al comparar los resultados obtenidos con los obtenidos para las muestras templadas, Figura 54, se observa toda una serie de analogías y diferencias:

a) El valor de δ_c para las muestras enfriadas al aire es 0 para temperaturas iguales o inferiores a 110°C , aumentando progresivamente para temperaturas de educación superiores a 110°C .

b) A temperaturas de 210 y 220 °C se comienza a señalar una tendencia hacia la estabilidad del valor de δ_C , alrededor del valor de 45 mm.

c) El valor de δ_F para el ciclo 0, es decir después de descargar la muestra, es inferior al correspondiente a la forma de la muestra sobre el cilindro ($\delta_O = 42$ mm) para temperaturas de educación iguales o inferiores a 70 °C, alcanzando un valor entre 43 y 46 mm para las temperaturas comprendidas entre 80 y 130 °C.

d) El valor de δ_F se encuentra próximo al valor de 50 mm, para temperaturas superiores a 140 °C. Al igual como sucede para δ_C , al aumentar las temperaturas de educación se observa un aumento de δ_F hasta alcanzar un valor estable alrededor de 50 mm, para temperaturas iguales o superiores a 140 °C.

Por contra, se ha visto, Figura 54, que las muestras templadas presentan un valor de δ_F , para el primer ciclo, que varía entre 45 y 50 mm, para cualquier temperatura de educación.

e) Al ciclar tiene lugar una disminución de los valores de δ_F con el ciclado, para temperaturas de educación inferiores a 140 °C. Esta disminución no es tan acusada como en el caso de las muestras templadas, siendo de 26 mm (ciclo 200) para el caso de la muestra educada a 50 °C, frente a los 41 mm (ciclo 200) en el caso de la muestra templada y educada a la misma temperatura.

A partir de los datos de la Tabla XLVIII pueden obtenerse los valores de doble

memoria de forma en función de la temperatura de educación y del número de ciclos, Tabla II. Con la representación de los resultados obtenidos se puede construir la Figura 75. En ésta se aprecia claramente la pérdida de memoria que tiene lugar en los primeros ciclos, cuando la temperatura de educación es igual o inferior a 140 °C. Por encima de esta temperatura no hay pérdida de doble memoria con el ciclado.

La pérdida de doble memoria con el ciclado es rápida en los primeros cinco ciclos, siendo del 59 % para la temperatura de 100 °C, y más pequeña en los sucesivos ciclos, 3 % de pérdida desde el ciclo 5 hasta el ciclo 200, para la misma temperatura de educación.

También puede observarse la existencia de un máximo de doble memoria de forma, comprendido entre las temperaturas de educación de 140 y 150 °C, alcanzándose un valor de % EDMF en torno al 75 %.

Para temperaturas de educación superiores a 150 °C se aprecia una continuada disminución del % EDMF, llegándose a alcanzar un valor de EDMF del 17 % cuando la temperatura de educación es de 210 °C.

7.2.7. Influencia del Límite de Grano.

a) Aleación CuZnAlCo1 en forma mono y policristalina.

A fin de evaluar el efecto que el límite de grano y/o los distintos granos tienen sobre el grado de doble memoria de forma, favoreciendo o dificultando la nucleación y crecimiento de martensita, se ha obtenido un monocristal a partir de la aleación CuZnAlCo1, tal y como se ha descrito en el apartado 6.1.2..

Se han educado dos muestras, cortadas a partir del monocristal, a las temperaturas de 100 y 150 °C (MO-100 y MO-150). Los resultados de la curvatura obtenidos, así como los valores del % EDMF se encuentran en la Tabla L.

Los valores de la curvatura son menores que en el caso de muestras policristalinas, dado que también las dimensiones de las muestras son más pequeñas, como se ha descrito en el apartado 6.5.3. g).

No se observa un aumento del valor de δ_c al educar a 150 °C, siendo éste igual a 0.

Los resultados del % EDMF son superiores a los encontrados en muestras policristalinas de la misma aleación, Tabla XVIII, siendo en el caso del monocristal educado a la temperatura de 150 °C del 155 %, frente al 67 % para la muestra policristalina educada a la misma temperatura.

7.2.8. Influencia de la Descarga de la Tensión de Educación.

a) Aleación CuZnAlCo1.

Las muestras educadas, mediante el método de estabilización de martensita inducida por tensión, pueden ser descargadas cuando éstas se encuentran a una temperatura por encima de A_f , en fase β , o cuando están a una temperatura por debajo de M_s , en estructura martensítica.

Todos los ensayos realizados hasta el momento se han llevado a cabo descargando las distintas aleaciones cuando éstas se encuentran en fase β .

A partir de la aleación CuZnAlCo1 se ha estudiado el efecto que tiene el descargar la tensión aplicada, para deformar la muestra, cuando ésta se ha dejado enfriar hasta temperatura ambiente sobre el cilindro en el que era educada.

Las Tablas LI y LII muestran los valores de la curvatura y del % EDMF en función de las distintas temperaturas de educación y del número de ciclos, para las muestras de la aleación CuZnAlCo1 descargadas en frío.

Las Figuras 76 y 77 se han obtenido a partir de los datos de la curvatura y del % EDMF de las Tablas LI y LII, respectivamente. Se observa en la Figura 76 como el valor de la curvatura de la forma fría, para el ciclo 0, es mayor que la curvatura para la forma del cilindro, encontrándose que, en promedio, es de 48 mm.

δ_c tiene un valor de 5 mm para la temperatura de 100 °C, aumentando este valor cuando se educan las probetas a temperaturas superiores a 110 °C, no llegándose a alcanzar un valor de δ_c estable para la máxima temperatura de educación estudiada - 170 °C -.

Al ciclar, para temperaturas de educación inferiores a 140 °C, hay una pérdida de curvatura de la forma fría con el ciclado. También puede observarse como, para todo el rango de temperaturas estudiado, hay una pérdida de δ_f en los cinco primeros ciclos, siendo esta disminución de curvatura de 3-4 mm.

Para la temperatura particular de 170 °C, los resultados obtenidos señalan un descenso de los valores de δ_f , de forma análoga a lo encontrado para la misma aleación cuando ésta era descargada en caliente, para temperaturas superiores a 200 °C, Figura 54.

En la Figura 77 se pueden observar los resultados del % EDMF. Para las temperaturas de educación de 100 y 110 °C, y, para el ciclo 0, el % de EDMF es superior al 100 %, disminuyendo progresivamente para temperaturas de educación superiores a 110 °C.

Después de haber ciclado las aleaciones 500 veces, se ha encontrado un máximo de doble memoria para las temperaturas que van desde 120 a 130 °C, disminuyendo para temperaturas superiores a 130 °C. La pérdida de doble memoria de forma es consecuencia del aumento progresivo de δ_c con la temperatura de educación, mientras que el valor de

δ_F aumenta más rápidamente que δ_C , hasta la temperatura de 130 °C. A partir de esta temperatura lo hace más lentamente e incluso llega a disminuir para la temperatura de 170 °C, Figura 76.

El máximo de doble memoria de forma encontrado ha sido del 62 %, de un mismo orden de magnitud parecido al encontrado en muestras de la misma aleación descargadas en caliente, Figura 56, el cual está alrededor del 70 %.

7.3. Evolución de las Temperaturas Singulares de Transformación en Aleaciones Educadas.

7.3.1. Variación Como Consecuencia del Proceso de Educación.

a) Aleación CuZnAlCo1.

Se ha estudiado la variación de las temperaturas de transformación que tiene lugar como consecuencia del proceso de estabilización seguido durante la educación de doble memoria de forma, tal y como se describe en 7.2.2.a).

Las Tablas LIII a la LVI muestran las temperaturas de transformación para las muestras educadas a 80, 100, 150 y 200 °C en función del tiempo de educación. Asimismo están recogidas las temperaturas de transformación de las mismas aleaciones antes de la educación y después de ser cicladas 50 veces.

La Tabla LVII muestra como las temperaturas de transformación M_s y A_f aumentan con respecto a las respectivas temperaturas de transformación iniciales entre 6 y 16 °C y 4 y 12 °C, respectivamente, incluso para tiempos de educación tan cortos como 5 minutos.

Las temperaturas de transformación M_f y A_s son las que experimentan una mayor variación, siendo la temperatura M_f la que experimenta la mayor variación de todas las temperaturas, entre 21 y 31 °C, mientras que A_s lo hace entre 9 y 24 °C.

El desplazamiento de las temperaturas singulares de transformación hacia valores más altos indica que se facilita la transformación $\beta \rightarrow M$, como consecuencia del proceso de educación, a la vez que se dificulta la retransformación $M \rightarrow \beta$.

7.3.2. Variación de las Temperaturas de Transformación con el Ciclado.

a) Aleación CuZnAlCo1.

Las Tablas LVIII, LIX, LX y LXI muestran los valores de las temperaturas singulares de transformación martensítica para las muestras educadas a las temperaturas de 80, 100, 150 y 200 °C después de haber sido cicladas 50 veces.

La Tabla LXII reúne los incrementos de las distintas temperaturas de transformación después de ciclar las muestras, con relación a las temperaturas después de educar. Si se tiene en cuenta que en la determinación de las temperaturas de

transformación hay un error de 2 °C, se observa que, en general, no hay una variación significativa de las temperaturas de transformación como consecuencia del ciclado.

Para la muestra educada a 150 °C se observa un ligero aumento de dichas temperaturas, inferior en cualquier caso a 10 °C para la temperatura de transformación M_s , que es la que experimenta mayor variación con el ciclado.

Si se evalúa la muestra educada a la temperatura de 200 °C se observa un ligero aumento de las temperaturas M_f y A_f - de 7 °C como máximo - , mientras que la temperatura A_s experimenta una ligera disminución, inferior a 7 °C. La temperatura M_s no presenta ninguna variación significativa.

A partir de los resultados obtenidos en la Tabla LXII se puede argumentar que no hay una variación significativa de las temperaturas de transformación como consecuencia del ciclado, para los primeros 50 ciclos de transformación-retransformación.

7.4. Caracterización Estructural del Efecto Doble Memoria Forma.

Se han estudiado las muestras educadas mediante técnicas microscópicas, según lo descrito en el apartado 6.3, a fin de caracterizar la fenomenología de los mecanismos que tienen lugar en el proceso de educación.

7.4.1. Microscopía Óptica (MO).

a) Aleación CuZnAlCo1.

La Figura 78 (MO x200) corresponde a una muestra representativa que ha sido educada a la temperatura de 100°C durante 30', (apartado 7.2.1.a). Se observa una estructura martensítica con una orientación preferente en cada uno de los granos, aunque en alguno de ellos se observa la existencia de dos o más orientaciones. La diferente orientación de las placas martensíticas de un grano a otro, se debe a la diferente orientación que tienen los granos entre sí. Esta misma estructura y orientación se presenta en aquella muestra que, durante el tratamiento térmico a 850°C , previo a la educación, se enfrió al aire - apartado 7.2.6. - educándose posteriormente a la misma temperatura de 100°C . Se observa, en ambos casos, la existencia del precipitado de $\text{CoAl}(\text{Cu})$ descrito anteriormente en el apartado 7.1.2.

La Figura 79 (MO x 200), correspondiente a la probeta educada a la temperatura de 150°C , temperatura para la cual se alcanza el máximo de doble memoria de forma, pone de manifiesto que hay una gran orientación de las placas martensíticas, en cada uno de los granos. Esta orientación de placas martensíticas es mejor que la encontrada en el caso de la probeta educada a 100°C .

La observación en Microscopía Óptica permite observar que la cantidad de doble memoria de forma resultante puede estar directamente relacionada con la orientación de las distintas placas martensíticas.

b) Aleación CuZnAlCo2.

La Figura 80 (MO x200), correspondiente a la muestra educada a la temperatura de 150 °C, tal y como se describe en el apartado 7.2.4.a), revela la existencia de granos en fase β con una gran cantidad de placas martensíticas, dado que la temperatura de transformación M_f después de ser educada es - 8 °C.

Las placas martensíticas presentan distintas orientaciones de un grano a otro, de modo similar a como sucede en el caso de la aleación CuZnAlCo1.

En el interior de un mismo grano las placas martensíticas tienen orientaciones diferentes, por lo que cabe esperar y corroborar que el valor de doble memoria de forma no será óptimo, tal y como se observó en la Figura 70.

El estudio en SEM, como se verá más adelante en el punto 7.4.2., de una muestra educada a 130 °C, permitirá ver que la orientación de las placas de martensita es mayor y por tanto puede esperarse que se consiga un valor de doble memoria más elevado.

c) Aleación CuAlMnCo1.

Las Figuras 81 (MO x200) y 82 (MO x200) educadas para las temperaturas de 90 y 170 °C, respectivamente, como se describe en el apartado 7.2.1.b), presentan una morfología de placa martensítica con una mayor diversidad de orientaciones, en comparación con la aleación CuZnAlCo1, por lo que esto puede corresponderse con unos

valores de doble memoria más bajos.

Se puede observar como el tamaño de las placas martensíticas de la aleación CuAlMnCo1 es mayor que el de la aleación CuZnAlCo1.

No se observa la existencia de precipitado alguno, de tamaño lo suficientemente grande como para ser resuelto en Microscopía Óptica y que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso de educación, lo cual no significa que no haya precipitados de tamaños tan pequeños que no puedan ser resueltos en Microscopía Óptica.

La muestra educada a la temperatura de 170 °C, Figura 82, presenta una mayor orientación de las placas martensíticas en comparación con la muestra educada a 90 °C, aunque, en cualquier caso, no están tan orientadas como en la aleación CuZnAlCo1.

d) Aleación CuAlNi1.

Las Figuras 83 (MO x200), 84 (MO x200) y 85 (MO x200) correspondientes a las probetas educadas a las temperaturas de 130, 150 y 190 °C, respectivamente, muestran una estructura de placas martensíticas con distintas orientaciones, incluso en el interior de un mismo grano, recordando las estructuras encontradas en el caso de la aleación de CuAlMnCo1.

De la comparación de las estructuras obtenidas para las tres temperaturas de

educación se observa que la muestra educada para la temperatura de 130°C presenta una mayor orientación de las placas martensíticas que las temperaturas de educación de 150 y 190°C , lo que se traduce en un mayor % de EDMF, tal y como se ha obtenido en la Figura 58. La Figura 85, correspondiente a la muestra educada a la temperatura de 190°C es la que presenta un mayor número de variantes de martensita, de las tres temperaturas de educación, por lo que los valores de EDMF serán menores.

e) Aleación CuAlMnI.

Las Figuras 86 (MO x200) y 87 (MO x200) muestran las estructuras resultantes de la educación de muestras CuAlMnI, según lo descrito en el apartado 7.2.4.c).

La Figura 86 (MO x200) corresponde a una muestra educada a la temperatura de 150°C en la que puede observarse la existencia de granos correspondientes a fase β , así como la presencia de placas martensíticas, con orientaciones preferentes en cada uno de los granos. Aunque en algún caso se observa, para un mismo grano, la existencia de placas martensíticas con distintas orientaciones lo que comportará un menor valor de EDMF si se compara la probeta educada para esta aleación y las de CuAlZnCo1 ó 2 educadas a la misma temperatura.

La Figura 87 (MO x200), correspondiente a una probeta educada a 200°C muestra la existencia de placas martensíticas, las cuales presentan una orientación preferente en cada grano. Asimismo se observa la existencia de otras variantes de martensita, de pequeño tamaño, entre las placas martensíticas que representan la

generalidad de la estructura. La presencia de estas variantes interferirá con las placas martensíticas de origen térmico que crecerán al enfriar.

7.4.2. Microscopía de Scanning (SEM).

La Microscopía Óptica permite interpretar los resultados macroscópicos del efecto doble memoria de forma, conseguidos por las diferentes aleaciones, en base a la mayor o menor orientación de las placas martensíticas. Sin embargo, no puede, por su limitada resolución, llegar a la interpretación estructural del fenómeno que conduce a la mayor o menor orientación de estas placas martensíticas, de aquí la necesidad de utilizar SEM y TEM.

a) Aleación CuZnAlCo1.

Las Figuras 88, 89 y 90 corresponden a la muestra educada a 150 °C. La Figura 88 (SEM x500) permite ver una estructura en placa martensítica con una orientación preferente en cada grano, tal y como se ha visto, a menores aumentos, en la Figura 79, correspondiente a Microscopía Óptica. La Figura 89, (SEM x1000), corresponde a un detalle de la morfología anterior, revelando la perfecta orientación de las placas martensíticas de cada uno de los granos.

Se observa también la existencia del precipitado de CoAl(Cu) alargado en la dirección de laminado, así como del precipitado de CuAlCo, más pequeño y de distinta composición del anterior, de acuerdo con lo comentado en el apartado 7.1.2.a).

Las placas martensíticas no se encuentran orientadas en la misma dirección de estos precipitados, no observándose relación alguna entre dichos precipitados y la orientación de las placas martensíticas, por lo que cabe suponer que éstos no serán causa directa de la orientación de las placas martensíticas de origen térmico, producidas al enfriar las distintas muestras educadas.

La Figura 90 (SEM x6600) permite observar que incluso la existencia de tales precipitados produce una distorsión localizada de la continuidad de las placas martensíticas cercanas al mismo.

Las Figuras 91 y 92 corresponden a una muestra de la misma aleación educada a 190 °C. En la Figura 91 (SEM x350) se presenta una morfología general en la que se puede observar la orientación preferente de las placas martensíticas. Comparando la orientación de las placas martensíticas de esta probeta, con la orientación conseguida en la muestra educada a 150 °C (Figura 88), se ve como es mejor en el caso de la muestra educada a 150 °C, justificando el mayor valor de % de EDMF encontrado para la temperatura de 150 °C frente al encontrado para la temperatura de educación de 190 °C.

La Figura 92 (SEM x700) pone de manifiesto la existencia de zonas, en la probeta educada a 190 °C, en la cual la placa martensítica presenta una morfología que denota signos de fenómenos de descomposición, los cuales se discutirán más adelante. Este proceso de descomposición será causa de una pérdida de doble memoria de forma, ya que será un proceso irreversible. Un detalle del proceso de descomposición se presenta en las Figuras 93 (SEM x3800) y 94 (SEM x 11000). En esta última se observa la existencia

de un precipitado de pequeño tamaño, sobre el que se ha comentado en el apartado 7.1.2 a).

Dado que la aleación presenta estructura martensítica, a temperatura ambiente, no se pueden observar detalles representativos de la posible martensita SSIM, formada en el proceso de educación.

b) Aleación CuZnAlCo₂.

Al estudiar la aleación CuZnAlCo₂ correspondiente a una muestra educada a la temperatura de 130 °C, Figura 95 (SEM x1400) y 96 (SEM x4000) se observa la existencia de placas martensíticas que pudieran estar estabilizadas, con una orientación determinada en el interior de los cristales de fase β .

Estas placas martensíticas presentan ángulos entre ellas, perfectamente definidos, siendo el ángulo agudo de 15 ° y el ángulo obtuso de 165 °. El tamaño de dichas placas es de 500 nm en promedio.

Se observa la existencia de un precipitado, de pequeño tamaño de grano. Un detalle a mayores aumentos, Figura 97 (SEM x30000) y Figura 98 (SEM x100000), revela pequeños detalles de su morfología aunque no permite una caracterización perfecta. En los precipitados -marcados P- se intuye un núcleo de composición diferente a la zona periférica, del propio precipitado.

c) Aleación CuAlMnCo1.

Se han estudiado las muestras educadas a 110, 130, 150, 170 y 190 °C. Mientras que las muestras educadas a 110, 170 y 190 han sido observadas en un SEM convencional, las educadas a las temperaturas de 130 y 150 °C han sido observadas en un SEM de alta resolución.

La Figura 99 (SEM x 750), correspondiente a la muestra educada a la temperatura de 110 °C, presenta una estructura de placa martensítica con una orientación menor, siendo más heterogénea en variantes, que en el caso de las muestras educadas de la aleación CuZnAlCo1. Es posible observar zonas en las que las placas martensíticas tienden a crecer con una orientación determinada, hasta que se encuentran con placas que crecen con otra orientación, quedando ancladas por las mismas.

Un detalle de la morfología de algunas placas martensíticas, Figura 100 (SEM x3500), pone de manifiesto la presencia de maclas en el interior de dichas placas martensíticas.

La observación de la muestra educada a 170 °C, Figura 101 (SEM x750), permite observar la existencia de una gran cantidad de orientaciones de placas martensíticas en cada uno de los granos. La mayor presencia de martensita con orientaciones diferentes producirá una mayor interacción entre las placas de martensita térmica, en los ciclos sucesivos, lo que se traducirá en un menor valor de % de EDMF, en comparación con las muestras educadas de la aleación CuZnAlCo1.

Si se compara con la estructura de la Figura 99 no se observa una gran diferencia de una a otra, por lo que puede explicarse que los valores de EDMF sean similares en un caso y en otro.

La Figura 102, (SEM x1500), obtenida de una muestra educada a 190 °C revela, no sólo, placas martensíticas con diferentes orientaciones que interactúan unas con otras, sino que permite observar algunas placas martensíticas con evidentes signos de descomposición - marcadas D -, por lo que puede explicarse que los valores de EDMF sean inferiores a los de las temperaturas anteriormente estudiadas.

En todas las muestras estudiadas se ha observado como la respuesta a la orientación de las placas martensíticas, como consecuencia del proceso de educación, es inferior a la conseguida en el caso de las aleaciones de CuZnAlCo por lo que, en consonancia, se han encontrado valores de EDMF inferiores.

El estudio a grandes aumentos, Figura 103 (SEM x100000) y 104 (SEM x 100000), en el caso de las probetas educadas a 130 y 150 °C respectivamente, ha puesto de manifiesto la presencia de un precipitado de pequeño tamaño, inferior a 20 nm, el cual no existía en la estructura original de la aleación, junto con un precipitado de aproximadamente 150 nm de CuCoMnAl, marcado P, el cual sí que existía antes del proceso de educación, en una proporción muy pequeña si se compara con el precipitado de 50 nm, encontrado en el caso de la aleación de CuZnAlCo, tal y como se ha mencionado en el apartado 7.1.2.

La presencia del precipitado de un tamaño inferior a 20 nm puede relacionarse con la capacidad y respuesta del efecto de doble memoria de forma, en estas aleaciones, ya que tanto el precipitado como la propiedad de doble memoria de forma han tenido lugar una vez realizado el proceso de educación.

7.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Esta técnica ha permitido tener un mayor conocimiento del fenómeno de educación que tiene lugar, ya que es capaz de resolver el fino precipitado que se ha detectado en microscopía electrónica de scanning.

a) Aleación CuZnAlCo1.

Se han estudiado las probetas educadas para las temperaturas de 100, 150 y 200 °C.

La Figura 105 (TEM x80000), correspondiente a la probeta educada a 100 °C, muestra una estructura martensítica maclada, así como un precipitado disperso por toda la matriz. El tamaño de dicho precipitado oscila entre 10 y 20 nm. Este precipitado no se ha encontrado en la estructura original de la aleación, ya que el estudio llevado a cabo puso de manifiesto la existencia de un precipitado de 50 nm de tamaño medio, siendo el tamaño del nuevo precipitado encontrado entre 3 y 5 veces inferior.

A mayores aumentos, Figura 106 (TEM x200000) se observa la presencia de zonas

de deformación (strain fields) producto de la existencia de un precipitado coherente, sólo detectable por la diferencia de contraste que producen las zonas de deformación. La existencia de tales zonas revelan que se está produciendo un fenómeno de precipitación, como consecuencia del calentamiento que se lleva a cabo para la educación. El crecimiento del precipitado coherente, que ha originado las zonas de deformación, da lugar a los precipitados de 10-20 nm observados. Estos precipitados coherentes parecen formarse, todos ellos, con una misma orientación.

Por tanto, para la temperatura de educación de 100 °C se ha encontrado la existencia de zonas de deformación así como de precipitados de tamaño comprendido entre 10 y 20 nm.

En algunas placas de martensita se ha encontrado la presencia de dislocaciones orientadas transversalmente a la interfase de la placa que la contiene, siempre en pequeña cantidad y en placas aisladas, tal y como muestra la Figura 107 (TEM x60000) - marcadas D -, por lo que no se puede atribuir el efecto de doble memoria de forma a la presencia de estas dislocaciones.

La Figura 108 (TEM x50000) corresponde a una muestra educada a la temperatura de 150 °C. Se observan dos placas martensíticas con una gran cantidad de defectos de apilamiento en su estructura. También puede detectarse la presencia del mismo precipitado, Figura 109 (TEM x 200000), encontrado en el caso de la probeta educada a 100 °C. El tamaño del precipitado está comprendido entre 15 y 25 nm. El aumento de la temperatura de educación causa un aumento del tamaño del precipitado.

La Figura 110, (TEM x50000), pone de manifiesto la diferente naturaleza del precipitado formado como consecuencia del proceso de educación y el precipitado de 50 nm ya existente - marcado P -, en la aleación antes de educar, el cual ha sido identificado en el apartado 7.1.2.. Asimismo se observa la presencia de dislocaciones perpendiculares a la interfase de martensita, no siendo este hecho una constante generalizada de las muestras educadas, por lo que se supone que dichas dislocaciones no son la causa del efecto de doble memoria.

Para estas temperaturas de educación no es posible determinar la naturaleza exacta del precipitado, debido a su pequeño tamaño y la dificultad de producir imágenes de difracción de electrones.

La Figura 111 (TEM x15000) revela la existencia de una estructura martensítica con morfología propia, definida por la presencia del precipitado coherente que engloba en su interior, como se observa en un detalle en la Figura 112 (TEM x80000).

En el caso de la probeta educada a 200 °C, Figura 113 (TEM x80000), se observa la existencia de una gran cantidad de precipitado homogéneamente distribuido por toda la matriz martensítica. El tamaño del precipitado, para esta temperatura de educación, está comprendido entre 20 a 30 nm. Para esta temperatura no se ha encontrado la existencia de zonas de deformación señalando que el proceso de crecimiento del precipitado coherente, el cual ha podido modificar su interfase para dar lugar a los precipitados observados, se ha acelerado como consecuencia del aumento de la temperatura de educación. Tampoco se ha observado la presencia de dislocaciones

perpendiculares a la interfase de las placas de martensita, lo que permite descartar que las dislocaciones tengan un papel en la estabilización de las mismas.

Mediante la técnica de STEM se han analizado los precipitados presentes, encontrándose que corresponden a fase γ , Figura 114.

Una característica relevante de dichos precipitados es que todos ellos contienen Co en su composición.

b) Aleación CuZnAlCo₂.

Como se ha señalado en el apartado 7.1.2., esta aleación presenta estructura en fase β .

En el caso de una aleación educada a 130 °C también se observa, Figura 115 (TEM x200000), la presencia del mismo precipitado de fase γ encontrado para la aleación CuZnAlCo₁, siendo de un tamaño medio de 10 a 15 nm, así como la existencia de estructura martensítica, ya identificada con anterioridad al proceso de educación - apartado 7.1.2. -, con una gran cantidad de defectos de apilamiento, Figura 116 (TEM x80000).

Cuando la temperatura de educación ha sido de 170 °C, la estructura que se observa es la presentada en la Figura 117 (TEM x300000), en la que el precipitado de fase γ de 15 a 25 nm revela una morfología facetada. También es posible encontrar

precipitados que acaban de formarse, siendo su interfase coherente con respecto a la matriz, en este caso de fase β , al igual que se encontró para el caso de la aleación de CuZnAlCo1 con estructura martensítica, Figura 118 (TEM x150000).

La Figura 119 (TEM x100000) revela la existencia de una placa de martensita, que pudiera estar estabilizada como consecuencia del fenómeno de precipitación, dando lugar a una placa de SSIM. El tamaño de dicha placa es de 80 nm, siendo por tanto inferior al tamaño de la placa de SSIM, encontrada en SEM, para la muestra educada a 130 °C, la cual era de un tamaño de 500 nm. Al aumentar la temperatura de educación, se formará una menor cantidad de SIM, ya que ésta es menos estable, y por tanto se estabilizará una menor cantidad de SIM, dando lugar a placas más pequeñas, como se observa al comparar la Figura 119 con la Figura 95.

En ninguna de las muestras educadas se han observado dislocaciones perpendiculares a la interfase de las placas de SSIM, descartando una vez más que las dislocaciones tengan algún papel en la estabilización de las placas de SSIM, en este modo particular de educación seguido.

c) CuAlMnCo1.

Los estudios llevados a cabo para las muestras de CuAlMnCo1, educadas a las temperaturas de 130 y 150 °C, han permitido observar la presencia de una estructura de placa martensítica, la cual forma la generalidad de la matriz, tal y como se ha observado en las imágenes de Microscopía Óptica y SEM. Asimismo se ha observado la presencia

de un precipitado correspondiente a fase γ , el cual no existía en la estructura original de la aleación por lo que se ha formado como consecuencia del proceso de educación. La adquisición de EDMF está relacionada con la presencia del precipitado de fase γ . El precipitado de fase γ contiene en su composición Co, sin embargo no se ha observado la presencia de zonas de deformación que pudieran proceder de la precipitación previa del Co, el cual no sobresatura en este caso la aleación de CuAlMnCo1, por lo que se piensa que, para esta aleación y esta composición, el Co no interviene facilitando el proceso de educación.

d) CuAlNi1

Se ha estudiado la probeta educada a la temperatura de 130 °C, en la cual se ha observado la existencia de un precipitado correspondiente a fase γ en el seno de la matriz martensítica. Este precipitado ya se encontraba con anterioridad al proceso de educación, apartado 7.1.2. a), no observándose la existencia de otros precipitados. La cantidad de precipitado de fase γ es notablemente inferior a la encontrada en el caso de la aleación CuZnAlCo1.

e) CuAlMn1

Los estudios llevados a cabo en TEM han puesto de manifiesto la existencia de un precipitado correspondiente a fase γ . Dado que no se ha observado la existencia del precipitado, con anterioridad al proceso de educación, se atribuye el mismo a dicho proceso y, por tanto, se relaciona el EDMF con la existencia de tal precipitado.

Asimismo se ha observado la presencia de una gran densidad de dislocaciones, como corresponde a un estado de acritud. Esta gran cantidad de dislocaciones pudiera perjudicar en alguna medida la educación de la aleación, no pudiendo cuantificarse su efecto perjudicial.

7.5. Evaluación de la Propiedad Macroscópica del Efecto de Doble Memoria de Forma Adquirido en Función del Ciclado Térmico.

Se ha estudiado la estabilidad del Efecto de Doble Memoria de Forma, obtenido mediante la estabilización de martensita inducida por tensión, cuando se someten las distintas aleaciones ensayadas a un elevado número de ciclos de transformación-retransformación.

La necesidad de realizar un número elevado de ciclos ha obligado a diseñar un dispositivo que permita realizar el ciclado en condiciones lo más parecidas posibles a las del ciclado manual, mediante el cual se han ciclados todas las muestras educadas. El dispositivo y condiciones de ciclado han sido descritas anteriormente en el apartado 6.5.4.c).

Mediante este dispositivo se han ciclados 100.000 veces 3 muestras, correspondientes dos de ellas a la aleación CuZnAlCo1, educadas a distintas temperaturas, y otra a la aleación CuAlMnCo1, según se refiere en la Tabla XV.

Los valores de la curvatura y del % de EDMF se encuentran en la Tabla LXIII,

en función del número de ciclos realizados.

La muestra Zn-100 alcanza un valor máximo de doble memoria de forma del 36%, después de haber sido ciclada 100.000 veces, mientras que la educada a 150 °C (Zn-150) alcanza un valor del 64 %. En el caso de la aleación Mn-150 se ha alcanzado un valor del 19 %.

Se observa, al igual que en el apartado 7.2.1., que los valores de doble memoria de forma de la aleación de CuZnAlCoI son mayores a los encontrados en el caso de la aleación de CuAlMnCoI. Mientras que al comparar las dos probetas de la aleación CuZnAlCoI, se ha encontrado que los valores de % EDMF son mayores en el caso de la probeta educada a 150 °C que los de la educada a 100 °C, ya que para la temperatura de 150 °C se alcanza un valor máximo de doble memoria de forma, tal y como se ha señalado en el apartado 7.2.1.a).

La pérdida de curvatura de la forma fría, con el ciclado, se debe a la existencia de límites de grano, los cuales causan la nucleación de placas martensíticas con orientaciones no deseadas, que interaccionan con las variantes de martensita que están creciendo con la orientación dada por las placas de SSIM.

Asimismo, se observa como después de cicladas un número elevado de veces, la repetitividad de los resultados, en la aleación Zn-150, es la misma (después de la pérdida que tiene lugar en los primeros ciclos de transformación), lo cual indica que el material es capaz de recordar tanto la forma fría como la forma caliente.

Los valores de % EDMF encontrados son, en la mayor parte de los casos, muy parecidos a los encontrados en los ciclados manuales, que se han realizado para llevar a cabo las verificaciones de las distintas variables estudiadas. No obstante si se comparan los resultados con los ensayos manuales, realizados hasta 1000 ciclos -apartado 7.2.1.-, se puede observar que en el caso de la aleación de CuZnAlCo1 los resultados de doble memoria de forma son similares, mientras que para la aleación de CuAlMnCo1 son inferiores en un 12%. La razón puede explicarse en base a que en los ciclados manuales se utiliza una mayor velocidad de enfriamiento, lo que facilitará el rápido crecimiento de las variantes de martensita térmica, aspecto que no influirá tanto en la aleación de CuZnAlCo1, ya que las placas martensíticas estabilizadas ya presentan una gran orientación, una vez educadas las muestras. Sin embargo, no es el caso de la aleación CuAlMnCo1, ya que al existir menos educación, que para la aleación CuZnAlCo1, el enfriamiento rápido facilitará la nucleación de las primeras placas que se formen y como que la SSIM actúa como lugar de nucleación - crecimiento de martensita, las primeras placas tendrán la orientación dada por la SSIM, un enfriamiento más lento permitirá que otras zonas actúen como lugares de nucleación de martensita térmica, disminuyendo el EDMF.

7.6. Caracterización de las Transformaciones Estructurales Resultantes de los Tratamientos Térmicos de Envejecimiento en la Aleación CuZnAlCo1.

7.6.1. Caracterización del Fenómeno de Envejecimiento en Condiciones Isotérmicas.

a) Caracterización de la variación de microdureza.

Se han estudiado las estructuras resultantes de los diferentes tratamientos térmicos de envejecimiento según lo descrito en el apartado 6.6.1. y se han asociado con las variaciones de microdureza que presenta cada una de las estructuras.

Si se tiene en cuenta que la microdureza de la estructura martensítica original de la aleación CuZnAlCo1 es de 167 HV2, los valores de microdureza obtenidos para las muestras envejecidas a las temperaturas de 100, 150, 200, 250 y 300 °C, para distintos tiempos de envejecimiento, según lo descrito en el apartado 6.6.1., se encuentran en las Tablas LXIV a la LXVIII.

A partir de los datos que figuran en dichas Tablas puede obtenerse la Figura 120, la cual corresponde a la representación del valor de microdureza adquirido en función del $\ln t$, expresándose el tiempo en segundos.

Puede observarse como para la temperatura de 100 °C y para un tiempo de envejecimiento de 12 horas, se alcanza una microdureza máxima de 197 HV2, mientras

que para la temperatura de 150 °C y el mismo tiempo de envejecimiento, el valor de microdureza alcanzado es de 203 HV2.

En cambio, a la temperatura de 200 °C se observa un aumento rápido del valor de microdureza a partir de tiempos de envejecimiento superiores a dos horas. Para esta temperatura de envejecimiento, se alcanza una microdureza de 280 HV2 cuando el tiempo de envejecimiento es de 12 horas.

Mientras que para las temperaturas de 100, 150 y 200 °C y tiempos de envejecimiento ensayados no se observa la existencia de un máximo de microdureza, sí se alcanza para las temperaturas de 250 y 300 °C, con unos valores en el máximo de 288 y 304 HV2, respectivamente.

En el caso de la temperatura de envejecimiento de 250 °C tiene lugar un rápido aumento del valor de microdureza para tiempos de envejecimiento de 1 hora o superiores. Para la temperatura de envejecimiento de 300 °C, este rápido aumento tiene lugar para tiempos de envejecimiento superiores a 30 minutos.

A medida que la temperatura de envejecimiento es mayor, se alcanza un mayor valor de microdureza, para el mismo tiempo de envejecimiento.

Para temperaturas de envejecimiento superiores a 200 °C, se alcanza un máximo de microdureza a tiempos más cortos cuanto más alta es la temperatura de envejecimiento. Mientras que para temperaturas inferiores a 200 °C no se alcanza un

máximo de microdureza, para tiempos de envejecimiento inferiores a 12 horas.

b) *Caracterización estructural.*

Desde el punto de vista de correlación de estructuras identificadas mediante MO, SEM, TEM puede señalarse que :

La Figura 121 (SEM x500), correspondiente a la muestra envejecida a 100 °C durante 12 horas, permite observar una matriz martensítica con la existencia del precipitado dendrítico de CoAl(Cu) y del precipitado poliédrico-esférico de CuAlCo, ya comentados en 7.1.2. Un detalle de esta estructura, mostrado en la Figura 122 (SEM x30000), pone de manifiesto la presencia de una gran cantidad de precipitado intracristalino. La existencia de este precipitado ya fue puesta de manifiesto en el apartado 7.1.2., para la aleación CuZnAlCo1 en su estado original. Puede afirmarse que estos precipitados no se han formado como consecuencia del proceso de envejecimiento realizado.

No obstante, la observación en SEM de alta resolución demuestra que este precipitado presenta un tamaño medio de 60 nm, Figura 123 (SEM x 150000) y Figura 124 (SEM x200000), y que a su vez está formado por dos zonas claramente diferenciadas, siendo la zona central facetada (la misma observada para el material original comentado en 7.1.2.) más pesada que la periférica como corrobora la imagen comparativa de electrones secundarios (a la izquierda) frente a la de electrones retrodifundidos (a la derecha) recogidos en la Figura 125 (SEM-BSE x100.000). De

acuerdo con los componentes del sistema cabrá esperar que se trate de una zona central más rica en Co que la zona periférica.

El núcleo del precipitado corresponde al precipitado original, ya existente antes del tratamiento térmico, el cual tenía un tamaño medio de 50 nm. El tratamiento de envejecimiento isotérmico, a 100 °C durante 12 horas, ha permitido que sobre él nucleee heterogéneamente y crezca la fase γ , como se discutirá más adelante en los estudios en TEM, modificando su estructura facetada, pasando a ser poliédrico-esférica.

Un estudio más en detalle de la estructura, Figura 126 (SEM x100.000), revela la existencia de un precipitado todavía más pequeño, que el anteriormente citado de 60 nm, siendo el tamaño medio de este precipitado de 10 nm - marcado P -. Este precipitado sí que se ha formado como consecuencia del proceso de envejecimiento, ya que no está presente en la estructura original según lo descrito en 7.1.2.

La Figura 127 (MO x500) corresponde a la muestra envejecida a 150 °C durante una hora. Se observa la misma estructura martensítica y el precipitado dendrítico de CoAl(Cu), que presenta ya originalmente la aleación sin envejecer. A mayores aumentos, en el SEM, la morfología de esta martensita es la que refleja la Figura 128 (SEM x1500).

Cuando el tiempo de envejecimiento es de 12 horas, la aleación continua presentando una estructura típicamente martensítica, Figura 129 (SEM x2500), si bien dicha estructura no presenta una morfología de placa tan perfecta como la de la aleación

sin envejecer, Figura 36.

De manera a como se ha descrito para la temperatura de 100 °C, un estudio en profundidad permite observar, Figura 130 (SEM x80.000) la existencia del precipitado, de 60 nm, uniformemente distribuido sobre la matriz martensítica. La mayor temperatura de envejecimiento no ha causado un crecimiento significativo, del tamaño del precipitado, en comparación con el alcanzado para la temperatura de 100 °C, debido a que la diferencia entre una temperatura y otra es tan solo de 50 °C.

Las Figuras 131 (SEM x1500) y 132 (SEM x3000) corresponden a la probeta envejecida a 200 °C durante 30'. Se observa como la estructura martensítica presenta evidentes signos de transformación como consecuencia del proceso de envejecimiento.

Un tiempo de envejecimiento de 2 horas permite observar que aunque la generalidad de la matriz presenta una estructura martensítica, Figura 133 (MO x500), a mayores aumentos, Figura 134 (SEM x2000), se revela la existencia de una nueva estructura con morfología propia, en forma de lajas - marcada L -. Es característico la formación de 2 lajas, de aproximadamente 150 nm de espesor, que han crecido formando un ángulo, entre ellas, de 155 °.

Esta estructura puede ser interpretada como de martensita que se ha formado en direcciones particulares sobre la β original, como consecuencia de los complejos fenómenos de descomposición de β , a través de un paso previo por una precipitación por envejecimiento.

En efecto, de acuerdo con las estructuras identificadas, la hipótesis de trabajo puede ser :

Al producir el tratamiento térmico de envejecimiento, la estructura martensítica inicial transforma a fase β , la cual es termodinámicamente metaestable a la temperatura de 200 °C por lo que, favorecido el proceso de difusión, mediante la temperatura, puede originarse la precipitación de la fase rica en Al, es decir γ , que lo puede hacer por nucleación y crecimiento (precipitados de 20 nm), o directamente sobre los precipitados facetados de CuAlCo preexistentes en la estructura original.

La precipitación de esta fase γ causa la disminución localizada del contenido de Al en la matriz, lo que provoca que en estas zonas de β aumente la temperatura de transformación M_s . De acuerdo con esto, el aumento de la temperatura de transformación M_s provoca la típica transformación por cizalladura de la matriz β , dando lugar a una estructura martensítica que engloba y se acomoda entre el precipitado (véase la gran correspondencia entre esta martensita y la que se observó y comentó en la Figura 95, la cual se forma durante el proceso de educación y que atribuimos a martensita estabilizada).

Para tiempos de envejecimiento mayores y temperaturas suficientemente altas se sigue favoreciendo la difusión por lo que a este mecanismo de envejecimiento se superpondrá uno de descomposición de β . En efecto, el proceso continuado de precipitación inicial de γ sigue provocando la disminución de la concentración de soluto en la matriz β de la aleación, lo que permitirá provocar un segundo modo o mecanismo

de descomposición, con la formación de las fases de equilibrio.

Esto es lo que parecen mostrar las Figuras 135 (SEM x2000), 136 (SEM x3500) y 137 (SEM x3500) para un tiempo de envejecimiento de 6 horas, a la misma temperatura de 200 °C, en las cuales se observa :

La existencia de la morfología lajada martensítica procedente de las zonas de β en las que ha precipitado γ - marcadas L - y zonas de $\alpha + \gamma$, siendo la forma de esta γ de descomposición típica de varilla o bastón - marcada G -, Figura 137. La fase α está marcada como A.

La descomposición de fase β tiene lugar mediante la formación de las mismas fases resultantes de la transformación eutectoide $\alpha + \gamma$. Como quiera que la fase α se ataca preferentemente con el reactivo utilizado, la morfología que se revela, Figura 136, como la marcada EU, muestra las varillas propias de fase γ , correspondiendo los espacios entre varillas a fase α , la cual ha sido atacada preferentemente.

Este segundo modo de descomposición de β va acompañado de un aumento brusco del valor de microdureza, tal y como muestra la Figura 120, en el caso de la temperatura de envejecimiento de 200 °C y un tiempo de 6 horas.

La Figura 138 (SEM x3500), correspondiente a un tiempo de envejecimiento de 12 horas, muestra la misma estructura que la encontrada para el tiempo de envejecimiento de 6 horas, con una mayor proporción de las dos fases de equilibrio.

Los microanálisis realizados sobre las lajas de martensita, así como sobre la morfología en forma de bastón, han revelado que el contenido en Al varía desde un 7.2%, en promedio, para la laja, hasta un 9.8 %, en promedio, para la forma de bastón. La Figura 139 (TEM x80000), para la muestra envejecida a 200 °C durante 12 horas, revela que las lajas martensíticas, creadas como consecuencia de la precipitación de fase γ , están englobando a esta fase. Por ello los microanálisis realizados en las lajas martensíticas dan valores superiores al contenido en Al de la aleación original, ya que, también, se está realizando el microanálisis del precipitado de fase γ que contiene.

La Figura 140 (TEM x150.000), pone de manifiesto que el precipitado de 10-20 nm encontrado en las probetas educadas a 100 y 150 °C, ahora presenta un tamaño medio de 20 nm. De ninguna manera se observa coalescencia alguna de precipitados, lo cual se interpreta como que la morfología en forma de bastón, observada en el caso de tiempos de envejecimiento de 6 y 12 horas, no es el resultado del crecimiento del precipitado inicial de fase γ , que se formó en la primera etapa del fenómeno de precipitación, ya que éste sólo ha podido crecer hasta un tamaño de 20 nm siendo, por tanto, esta fase γ el resultado directo de la descomposición de la fase β que, como hemos comentado, se ha ido empobreciendo en solutos.

Para la temperatura de 250 °C y tiempo de 30 minutos, las Figuras 141 (MO x200) y 142 (SEM x 1500) muestran una estructura martensítica en proceso de descomposición, más avanzado que para el caso de la muestra envejecida a 200 °C, durante el mismo tiempo de 30'.

Para esta temperatura y un tiempo de 1 hora se observa, Figura 143 (SEM x2500), la existencia de la estructura lajada, la misma que apareció para un tiempo de 2 horas en el caso de la temperatura de 200 °C y que se atribuye a martensita. Una vez más, esta estructura en lajas, que aparece como consecuencia del proceso de envejecimiento, tiene una morfología característica, presentándose en forma de 2 lajas que crecen, en sentido opuesto, formando un ángulo entre ellas de 155 °.

Los estudios en TEM, Figura 144 (TEM x 60.000) han revelado, en las mismas muestras de 250 °C y 1 hora de tratamiento, la presencia de precipitados de 30 nm de tamaño medio, dispersos por toda la matriz, siendo éstos de fase γ .

Para la temperatura de 250 °C y un tiempo de 6 horas, Figura 145 (MO x200) y Figura 146 (SEM x1500), y 12 horas, Figuras 147 (MO x200) y 148 (SEM x1500), se pone de manifiesto la inexistencia de estructura martensítica, lo que debe interpretarse como la consecuencia de la descomposición de β a las fases de equilibrio, tal y como revelarán las técnicas calorimétricas en el punto 7.6.1.c), al no detectar transformación martensítica alguna.

La fase α - marcada F - corresponde a la matriz atacada, quedando en relieve las varillas o bastones propias de fase γ . La composición de la fase α , encontrada por microanálisis EDS, Figura 149, resulta ser de :

77.2 % Cu, 17.0 % Zn, 4.7 % Al, 1.1 % Co.

mientras que para la fase γ , Figura 150, responde a una composición :

70.8 % Cu, 16.9 % Zn, 11.1 % Al, 1.2 % Co.

Las Figuras 151 (SEM x 2000) y 152 (SEM x 30000), correspondientes a una temperatura de 300 °C y tiempo de envejecimiento de 15', muestran una estructura martensítica junto con lajas de martensita. La estructura martensítica contiene intracristalinamente un precipitado homogéneamente distribuido, que debe interpretarse como el formado a partir del crecimiento del precipitado original, revelado con anterioridad al tratamiento térmico de envejecimiento, cuyo tamaño ahora resulta ser de aproximadamente un tamaño medio de 60 nm.

Para un tiempo de envejecimiento de 30', la estructura mayoritaria está formada por martensita térmica y lajas de martensita, Figura 153 (SEM x 1500). Para esta temperatura y tiempo de envejecimiento, la muestra sigue presentando transformación martensítica, tal y como pone de manifiesto la técnica calorimétrica, en el apartado c) de este mismo punto 7.6.3.

Para los tiempos de 1 hora, Figuras 154 (MO x200), 155 (SEM x1000) y 156 (SEM x2000) se observa una estructura de lajas de martensita - marcadas L - y las fases de equilibrio α y γ . Cuando el tiempo de envejecimiento es de 6 horas, Figuras 157 (SEM x2000) y 158 (SEM x5000) respectivamente, la estructura corresponde mayoritariamente a las fases de equilibrio $\alpha + \gamma$.

A medida que la temperatura de envejecimiento es mayor, el tiempo para el cual aparecen las fases de equilibrio es más corto. La comparación de las Figuras 156 y 157 pone de manifiesto que para el tiempo de 6 horas ha tenido lugar un crecimiento de las fases de equilibrio, formadas para tiempos más cortos.

Las Figuras 159 (SEM x1500) y 160 (SEM x2500), correspondientes a la muestra envejecida a 300 °C durante 12 horas, permiten observar que las varillas de fase γ y la matriz de fase α tienen, en conjunto, un tamaño un poco mayor que el de las muestras envejecidas durante 6 horas. El crecimiento de las fases de equilibrio se traduce en una ligera disminución del valor de microdureza, obtenido en la Figura 120.

Los estudios realizados mediante TEM, para una muestra envejecida a 300 °C durante 12 horas, también han revelado la existencia de finísimos precipitados de γ , con un tamaño variable entre 40 y 70 nm, Figura 161 (TEM x100000).

La Tabla LXIX resume, en función de las condiciones de envejecimiento, las fases identificadas para cada una de las muestras estudiadas.

c) Caracterización de las temperaturas de transformación martensítica en función de la temperatura y tiempo de envejecimiento.

Teniendo en cuenta que la temperatura de transformación M_s , determinada por calorimetría de flujo para la aleación original, es de 40 °C, los resultados de la medida de las temperaturas de transformación en función del tratamiento térmico de

envejecimiento se encuentran sumariados en la Tabla LXX.

Las Figuras 162 a la 166 muestran la evolución de la temperatura de transformación M_s en función de las respectivas temperaturas y tiempos de envejecimiento.

De la consideración general de estos resultados puede decirse que al envejecer, se observa que hay una tendencia a aumentar el valor de M_s para las temperaturas de 100, 150, 200 y 250 °C, seguido a tiempos determinados de un descenso. Por contra el envejecimiento a la temperatura de 300 °C se acompaña de un descenso inicial continuado del valor de M_s . Finalmente a las temperaturas de 200, 250 y 300 °C y tiempos de envejecimiento cada vez más cortos (6h, 2h y 1 hora, respectivamente) la aleación deja de experimentar transformación martensítica, como han corroborado la calorimetría de flujo y la calorimetría DSC.

En efecto, cuando se envejece a la temperatura de 100 °C, el valor de M_s se incrementa respecto a la inicial hasta alcanzar un valor de $M_s = 51$ °C, para un tiempo de envejecimiento igual o inferior a 60 minutos. Para tiempos más largos (2h) el incremento de esta temperatura alcanza los 65 °C, manteniéndose, a partir de este valor, prácticamente estable alrededor de la temperatura de 63 °C, para tiempos de envejecimiento de hasta 12 horas.

A la temperatura de 150 °C, el valor de M_s se incrementa con relación al inicial y permanece constante para envejecimientos de 30, 60 y 120 minutos, alcanzándose un

valor medio de M_s de 53°C , volviéndose a incrementar hasta los 58°C cuando el tiempo de envejecimiento es de 6 y 12 horas.

El valor de M_s , para la temperatura de 200°C y tiempos de envejecimiento de 15 y 30', es de 55°C . A partir de los 30' se observa un descenso paulatino del valor de M_s , hasta alcanzar un valor de 51°C , para el tiempo de envejecimiento de 2 horas. Mayores tiempos de envejecimiento no detectan señal calorimétrica lo que se asocia a la ausencia de transformación martensítica.

A 250°C se observa un rápido incremento del valor de M_s , desde 54°C hasta 61°C , cuando se pasa de envejecer de 15 a 30'. Un envejecimiento para un tiempo de 60' produce una caída del valor de M_s hasta alcanzar una temperatura de 43°C . Para tiempos de envejecimiento mayores no se detecta señal de transformación.

Por contra al envejecer a la temperatura de 300°C , se observa una disminución del valor de M_s , incluso para tiempos de envejecimiento de 15'. El valor de M_s , para esta temperatura y tiempo de envejecimiento, es de 34°C . Un tiempo de envejecimiento de 30' produce una M_s de 27°C . No se detecta transformación alguna para tiempos de envejecimiento mayores.

Al comparar las Figuras 120 y de la 162 a la 166, correspondientes a los valores de microdureza y las temperaturas de transformación M_s de las muestras envejecidas para las distintas temperaturas y tiempos de envejecimiento, se observa como, para las temperaturas de 100 y 150°C , cuando el valor de M_s aumenta, también aumenta el valor

de microdureza; siendo este aumento de microdureza pequeño, si se compara con los máximos que se llegan a obtener.

Existe una coincidencia total a las temperaturas de 200, 250 y 300 °C y tiempos correspondientes a 6 horas, 2 horas y 1 hora, respectivamente, entre el gran aumento de la microdureza de la aleación y la falta de detección de la transformación martensítica, como consecuencia del avanzado estado de la transformación en estado sólido de descomposición de β , en consonancia con lo discutido desde el punto de vista de la interpretación estructural en 7.6.1.b).

El estudio de la evolución de la temperatura de transformación A_s conduce a las mismas consideraciones que las encontradas para la variación de M_s , es decir, se observa un aumento generalizado de la temperatura de transformación A_s al envejecer para las temperaturas de 100, 150, 200 y 250 °C, seguido de un ligero descenso, a partir de un tiempo determinado. Para la temperatura de envejecimiento de 300 °C no se observa variación de la temperatura de transformación A_s , comparada con el valor encontrado para la muestra sin envejecer.

El estudio de la variación de las temperaturas de transformación M_t y A_t , como consecuencia del proceso de envejecimiento, da lugar a resultados más difíciles de evaluar, dada la dificultad en la determinación del final de ambas transformaciones, pero en general si puede observarse que, en conjunto, siguen la misma tendencia que las temperaturas de transformación M_s y A_s .

7.6.2. Caracterización del Fenómeno de Envejecimiento en Condiciones Anisotérmicas.

a) Caracterización mediante ensayos DSC. Cálculo de la Energía de Activación.

Las Figuras 167 a) y b) a la 171 a) y b) muestran los registros DSC correspondientes a probetas de la aleación CuZnAlCo1 calentadas a velocidades constantes de 5, 10, 15, 20 y 40 °C/min, respectivamente.

En primer lugar se observa, en todas ellas, la presencia de un pico endotérmico correspondiente a la transformación $M \rightarrow \beta$, que tiene lugar, para esta aleación, a una temperatura alrededor de temperatura ambiente, según se ha detallado en la Tabla V.

En el rango de temperaturas comprendido entre 140 y 250 °C se observa la existencia de una liberación exotérmica de calor, que da lugar a una pequeña señal de transformación, difícil de cuantificar. Esta señal de transformación puede deberse al inicio del fenómeno de precipitación, tal y como se ha visto que estructuralmente tiene lugar en los ensayos isotérmicos, o bien, a anomalías de calor específico como consecuencia de cambios de orden en β .

Asimismo, se observa la presencia de un pico exotérmico para temperaturas comprendidas entre los 260 °C y 450 °C. A medida que aumenta la velocidad de calentamiento, este pico se desplaza hacia valores de temperaturas más altos.

La representación, según lo descrito en 5.3., de los valores del $\ln(\theta/T_m^2)$ en función de la inversa de la temperatura de pico ($1/T_m$) da lugar a una línea recta, cuya pendiente es $-Q/R$ (Método de Kissinger). El valor de la energía de activación del proceso de envejecimiento, obtenida a partir de los datos de la Tabla LXXI, es de 65.8 kJ/mol.

La representación del $\ln(\theta)$ en función de la inversa de la temperatura de pico ($1/T_m$), método de Ozawa, permite obtener también, el valor de la energía de activación del fenómeno de envejecimiento. La pendiente, en este caso, es $-AQ/RT$, obteniéndose A a partir de los valores de la Tabla III, y para el caso particular A es igual a 1.15123. Se ha encontrado, también en este caso, un valor de 65.8 kJ/mol.

b) Cálculo de los parámetros cinéticos c y n de la ecuación modificada de Johnson-Mehl-Avrami y Austin Rickett.

Una vez calculada la energía de activación, se pueden determinar los parámetros cinéticos c y n , que caracterizan la ecuación cinética modificada de Johnson - Mehl - Avrami y Austin-Rickett, según lo comentado en 5.3.

Para ello se ha determinado el $\ln p(z)$ a partir de la expresión [30]. Los valores de las constantes A y B se obtienen a partir de la Tabla III. En el caso particular de la aleación CuZnAlCo1 el valor de Q/RT está comprendido entre los valores de [10-15] por lo que A y B serán 1.15123 y 3.2887, respectivamente.

Para calcular $G(c)$ se ha determinado la cantidad de materia transformada para

una temperatura determinada, a partir del registro DSC, Tablas LXXII y LXXIII, correspondientes a las velocidades de calentamiento de 15 y 20 °C/min, respectivamente. El % de materia transformada (y) será el área del pico exotérmico resultante, comprendida desde el inicio de la transformación hasta la temperatura escogida, dividida por el área total del pico de transformación. Se han escogido valores de $c = 0$ y de $c = 1$, calculándose el valor de $G(c)$ a partir de la ecuación [34], Tabla LXXIV. La representación del valor de $G(c)$ en función del $\ln p(z)$ da una línea recta, cuando se ha escogido un valor de c correcto, siendo la pendiente el parámetro cinético n .

Las Figuras 172 y 173 muestran los valores de $G(c)$ en función del $\ln p(z)$ para valores de $c = 0$ y de $c = 1$, y velocidades de calentamiento de 15 y 20 °C/min, respectivamente.

La elección de $c = 1$ ajusta perfectamente los valores de $G(c)$ a una línea recta, cuando se representan en función del $\ln p(z)$, con coeficientes de correlación de 0.992 para la velocidad de calentamiento de 15 °C/min y 0.996 para la velocidad de 20 °C/min. Si se escoge un valor de $c = 0$, los resultados obtenidos se desvían de la recta, significando que el factor de anclaje tiene un valor diferente del escogido.

La pendiente permite encontrar el valor del parámetro n , siendo éste de 3.9 en el caso del calentamiento a la velocidad de 15 °C/min y de 3.5 en el caso del calentamiento a la velocidad de 20 °C/min.

El parámetro $c = 1$ corresponde, según estos autores (173), a una cinética de

descomposición de β de tipo bainítico.

La ecuación cinética que describe el fenómeno de envejecimiento para la aleación CuZnAlCo1 es :

$$\frac{dy}{dt} = k n (1 - y)^2 (kt)^{n-1} \quad \text{donde } 3.5 \leq n \leq 3.9$$

A partir de los registros calorimétricos obtenidos durante el proceso de calentamiento es posible determinar la energía desprendida, implicada en cada pico de transformación. Los resultados se encuentran en la Tabla LXXV junto con el error en la determinación. Como puede observarse, la técnica DSC no permite determinar de una manera precisa el valor de la energía desprendida durante el calentamiento, dado que los errores de medida, particularmente a velocidades lentas, son del mismo orden de magnitud, o incluso mayores, que la energía encontrada. Sin embargo, para velocidades de 15, 20 y 40 °C/min, los valores encontrados parecen indicar que la energía implicada en el proceso tiene un valor medio alrededor de 5 J/g.

8. DISCUSION DE RESULTADOS.

8.1. Sobre la Obtención, Caracterización Metalográfica y Calorimétrica de Aleaciones.

Se han obtenido y caracterizado aleaciones policristalinas base cobre que presentan, como consecuencia del temple en agua, estructuras de no equilibrio que se resumen en :

Estructura martensítica, estructura β + martensita y estructura β .

Las composiciones químicas para las mismas se han ajustado bien a los valores prefijados de diseño.

El estudio metalográfico de estas aleaciones ha puesto de manifiesto grandes diferencias estructurales entre las aleaciones CuZnAlCo frente a las aleaciones CuAlMnCo, CuAlMn y CuAlNi.

En efecto, en el caso de las aleaciones CuZnAlCo1 (estructura martensítica) y CuZnAlCo2 (estructura β con martensita en límite de grano) se ha puesto de manifiesto la existencia de tres precipitados, diferentes entre sí, tanto en composición como en morfología. Existe un precipitado CoAl(Cu) que también contiene una pequeña cantidad de Zn en solución sólida, de morfología dendrítica, con un tamaño promedio de 1.5 μm . Un segundo precipitado de CuAlCo con presencia de Zn, de morfología poliédrico-esférica y 0.7 μm de tamaño promedio. El tercero de los precipitados presenta una morfología facetada, de un tamaño

promedio de 50 nm, siendo identificado, cualitativamente en STEM y SEM de alta resolución, como rico en cobalto.

Estos precipitados se forman en estado sólido debido a la disminución de la solubilidad del Co en la matriz de Cu, en función de la disminución de la temperatura. En el caso del precipitado dendrítico el Co forma un intermetálico con el aluminio, siendo la estequiometría que más se acercaría, de acuerdo con los resultados analíticos obtenidos, la de (Co,Cu)Al conteniendo Zn en solución sólida. Para el precipitado de morfología poliédrico-esférica tiene lugar la formación de una fase ternaria Cu-Al-Co con presencia de Zn en solución sólida.

Para la aleación CuAlMnCo1 se ha observado, en su estructura templada original, la existencia de un precipitado de CuCoMnAl, el cual se encuentra en menor proporción que cualquiera de los precipitados encontrados en el caso de la aleación CuZnAlCo permaneciendo, por tanto, la mayor parte del Co en solución sólida, a temperatura ambiente.

La aleación CuAlMn1 no presenta precipitado alguno.

En la aleación de CuAlNi se ha encontrado la existencia de un precipitado de fase γ en la estructura templada, el cual se encuentra en menor proporción comparado con los precipitados de CoAl(Cu), CuAlCo o el precipitado de 50 nm rico en Co, encontrados en el caso de la aleación de CuZnAlCo.

Se han identificado, en las estructuras resultantes, los tamaños de grano promedio de la fase β original, los cuales varían desde la de mayor tamaño de grano 0.3 μm para el caso

de la aleación CuZnAlCo1, a la de menor tamaño de 75 μm en el caso de la aleación CuAlNi. La aleación de CuAlMnCo1 tiene un tamaño de grano de 0.2 mm mientras que la aleación de CuAlMn1 presenta un tamaño de grano promedio de 0.125 mm.

Aunque el Co añadido puede formar precipitados de intermetálicos con el aluminio, dichos precipitados se forman una vez que ha tenido lugar la solidificación completa, al disminuir la solubilidad del Co en la matriz. Por ello el Co no actúa como elemento afinador del tamaño de grano en el proceso de solidificación. Así, se observa que el tamaño de grano de la aleación CuZnAlCo1 es, precisamente, el más grande de todas las aleaciones obtenidas.

La acción de estos precipitados con Co, distribuidos homogéneamente, tanto inter como intracristalinamente lo que ayudan es a dificultar y con ello controlar el crecimiento de grano posterior, es decir como consecuencia de todos los procesos térmicos a que se someta la aleación, después del proceso de solidificación.

La aleación monocristalina, obtenida a partir de la policristalina de CuZnAlCo1, presenta la misma estructura martensítica que la encontrada en el caso de la aleación policristalina. No se ha observado ninguna dificultad añadida, en la obtención de dicho monocristal, por la presencia de los distintos precipitados presentes en la aleación, aspecto éste que confirma que la formación de dicho precipitado tiene lugar en estado sólido, por precipitación desde la fase β .

El proceso de laminación en caliente no modifica la naturaleza de las fases β o martensita de la estructura metalográfica original. Las aleaciones CuZnAlCo1 y CuZnAlCo2

presentan una estructura de grano alargado en la dirección de laminado, siendo el tamaño de grano promedio de 0.5 mm de largo y 50 μm de espesor. El precipitado dendrítico se fragmenta como consecuencia de la deformación producida, orientándose y alargándose en la misma dirección de laminado.

Los tratamientos térmicos a 850 °C destruyen la estructura de laminación, obteniéndose la estructura típica del estado de recocido con cristales poliédricos equiaxiales.

La determinación de las temperaturas singulares de transformación ha puesto de manifiesto que dichas temperaturas están directamente relacionadas con las estructuras metalográficas que se buscaban.

Así, el conjunto de aleaciones martensíticas (CuZnAlCo1, CuAlMnCo1 y CuAlNi1) presentan la transformación martensítica alrededor de temperatura ambiente, siendo la aleación CuAlMnCo1 la que presenta un valor de M_s más alto ($M_s = 55^\circ\text{C}$).

Las composiciones de las aleaciones en estructura β (CuZnAlCo2) y $\beta +$ martensita (CuAlMn1) han sido escogidas de tal manera que presenten transformación martensítica cerca de temperatura ambiente (25 °C), pero por debajo de ésta. El estudio en calorimetría ha revelado que, en efecto, las temperaturas de transformación M_s están próximas a la temperatura ambiente.

De esta manera se ha obtenido un conjunto de aleaciones, con estructura martensítica, β o $\beta +$ martensita, las cuales presentan temperaturas singulares de transformación alrededor de temperatura ambiente.

8.2. Sobre el Método de Educación Basado en Martensita Estabilizada.

El método de educación basado en la estabilización de martensita inducida por tensión confiere la propiedad de Doble Memoria de Forma mediante la formación de SSIM, la cual tiene lugar a través de la precipitación de fase γ , durante el proceso de educación.

Las observaciones llevadas a cabo no parecen señalar que las dislocaciones presentes jueguen un papel en el proceso de educación.

Las placas de SSIM actúan orientando las placas de martensita térmica, que se producirán en cada uno de los ciclos de transformación-retransformación, dotando de esta manera de EDMF.

El óptimo de EDMF se obtendrá con la cantidad de SSIM que permita orientar, de manera adecuada, la martensita térmica producida al enfriar. Esta martensita se formará sobre el entorno de la placa de SSIM creciendo con la misma orientación que ésta.

Una menor cantidad de SSIM significará zonas donde la martensita térmica podrá nuclear y crecer sin estar orientada por la acción de una placa de SSIM, dando lugar a un menor valor de EDMF.

Una mayor cantidad de SSIM significará una menor retransformación de $M \rightarrow \beta$, y con ello un menor valor de EDMF.

La obtención del EDMF mediante la estabilización de martensita inducida por tensión presenta una ventaja con respecto a los métodos de educación convencionales. Estos últimos están basados en la generación de dislocaciones, durante el proceso de educación, las cuales orientan las placas de martensita térmica. En cada ciclo de transformación-retransformación, como consecuencia expresa de verificar el grado de EDMF adquirido o durante la aplicación tecnológica del material, se generan defectos lineales en las interplacas de martensita. Como que la obtención del EDMF está asociada a dislocaciones, la creación de nuevas dislocaciones interferirá con las que confieren a la aleación el EDMF, pudiéndose producir una merma en la respuesta de EDMF con el ciclado.

Mientras que en el método de educación basado en SSIM, el EDMF está directamente relacionado con la presencia de precipitados, los cuales estabilizan las placas de SIM y aunque, al ciclar, se produzcan dislocaciones en las interplacas de martensita, estas dislocaciones no interferirán con dichos precipitados, en cuanto a la capacidad para estabilizar placas de SIM y por tanto en cuanto a su capacidad para conferir efecto doble memoria de forma. Por ello la estabilidad y repetitividad de resultados de EDMF deben ser mayores en el caso de educar mediante SSIM que en el caso de educar mediante los métodos convencionales de dislocaciones, lo que en principio debe augurar una mayor repetitividad y menor grado de amnesia en la actuación de mecanismos o dispositivos tecnológicos educados mediante el método utilizado en la presente tesis.

Lo anteriormente señalado respecto a la idoneidad del proceso de educación basado en martensita estabilizada, es válido cuando el material deba experimentar ciclos de calentamiento-enfriamiento sin soportar tensión externa o bien mediante carga externa, aunque aplicada en las mismas direcciones a las que se sometió el material durante el proceso de educación. En efecto, esto debe ser así ya que de esta forma no existirá interacción entre martensita SSIM, martensita térmica o martensita SIM acaecida en el esfuerzo de tensión que tenga que soportar el material durante su proceso operacional. Es evidente que para asegurar una larga y perdurable vida en la aplicación de un material educado con martensita SSIM debe asegurarse, si va a estar en condiciones de tensión externa, que ésta o éstas se aplicarán en las mismas direcciones que las que permitieron generar martensita SIM durante el proceso de educación. Por tanto durante el diseño del actuador o pieza, que debe de realizar o tener EDMF, será importante evaluar cuales serán estos esfuerzos externos y en qué dirección deberán de actuar, para educar al material en exactamente el mismo tipo de esfuerzos.

En definitiva el método de conferir EDMF mediante martensita estabilizada se ha basado en un único proceso termomecánico consistente en aplicar una tensión, para producir una martensita SIM, y estabilizarla mediante el precipitado que resulta del tratamiento térmico. El hacer la educación en una sola etapa, en el tratamiento termomecánico, tiene como ventajas:

a) La mínima manipulación del material.

b) Que el precipitado se forma en presencia de una martensita inducida por la tensión, por lo que los lugares escogidos estructuralmente, para esta precipitación estarán íntimamente ligados con los planos de β y martensita existentes.

c) *La estructura queda orientada por precipitados y variantes de martensita de forma óptima.*

d) *Se obtienen óptimos valores del EDMF.*

8.3. Sobre la Fenomenología de la Educación.

8.3.1. Sobre la Interpretación Estructural.

El Efecto de Doble Memoria de Forma se consigue mediante la orientación adecuada de las placas de martensita térmica que se forman al enfriar. Esta orientación vendrá dada por las placas de SIM estabilizadas como consecuencia del proceso de educación.

En el método de educación basado en la estabilización de martensita inducida por tensión, la estabilización de las placas de SIM tiene lugar mediante un fenómeno de precipitación en β , al educar a temperaturas superiores a sus respectivas temperaturas singulares A_f y que sean susceptibles de producir fases precipitadas.

De las aleaciones estudiadas se ha de distinguir, por un lado el mecanismo que tiene lugar entre las aleaciones CuZnAlCo_1 y CuZnAlCo_2 , y por otro lado las aleaciones CuAlMnCo_1 , CuAlMn_1 y CuAlNi_1 , dado que si bien, en ambos casos, el fenómeno de obtención de doble memoria de forma tiene lugar por precipitación, ésta se realiza de manera diferente entre las dos primeras y las tres restantes, tal y como las técnicas de microscopía SEM de alta resolución y TEM-STEM han venido a demostrar.

Al educar, las aleaciones CuZnAlCo1 y CuZnAlCo2, las cuales se encuentran sobresaturadas en Co, tiene lugar, para tiempos cortos, la formación de un precipitado, que se postula rico en Co, coherente con respecto a la matriz.

Un mayor tiempo de educación provoca la precipitación, mediante nucleación heterogénea y crecimiento, de la fase de equilibrio γ , la cual tiene lugar sobre los precipitados coherentes que se han formado en el proceso de educación.

La precipitación de fase γ provoca, además, una variación de la interfase del precipitado coherente, dejando ésta de ser coherente.

La estabilización de las placas de SIM (formación de SSIM), se debe a dos efectos simultáneos, que tienen lugar al educar :

1) Por una parte la precipitación de fase γ causa una variación composicional localizada, lo que provoca un aumento, también localizado, de la temperatura de transformación M_s , permitiendo una estabilización de la placa de SIM.

2) Al tener lugar la precipitación de fase γ , se provoca la variación de la interfase del precipitado coherente de Co, formado como consecuencia del proceso de educación. Esta modificación de la interfase dificulta la retransformación de la placa de SIM, y, por tanto causa una mayor estabilización de dichas placas.

La precipitación de fase γ es, por ello, la causa directa de la estabilización de la martensita inducida por tensión, y por tanto del efecto de doble memoria de forma.

En definitiva, en el caso particular de las aleaciones CuZnAlCo1 y CuZnAlCo2, ambas sobresaturadas en Co, al educar, el exceso de Co se elimina en forma de un precipitado coherente, en el seno de la matriz de fase β , que actúa como núcleo o germen de la precipitación de fase γ , facilitando dicha precipitación y por tanto la estabilización de SIM.

En la aleación CuAlMnCo1, el Co se encuentra mayoritariamente en solución sólida, no precipitando como consecuencia del proceso de educación. Al educar tiene lugar la nucleación homogénea y crecimiento de fase γ , como se ha puesto de manifiesto en SEM de alta resolución, aunque en este caso dicha nucleación y crecimiento no se ve favorecida por la precipitación previa del Co que forma parte de la composición de la aleación.

Las aleación CuAlNi1, que no tiene Co en su composición, adquiere el Efecto Doble Memoria de Forma por nucleación y crecimiento de fase γ , no viéndose favorecida dicha precipitación por la formación previa de un precipitado coherente.

Con relación a la aleación CuAlMn1 se ha observado la formación de fase γ mediante precipitación por nucleación homogénea y crecimiento de dicha fase. El proceso no se ve favorecido por la existencia previa de precipitado alguno, ni por la formación de un precipitado coherente, previo al proceso de precipitación de la fase γ , tal y como ocurre en el caso de la aleación CuZnAlCo1.

Se ha encontrado, en algunas muestras educadas, la presencia de dislocaciones perpendiculares a la interfaz de las placas martensíticas. Estas dislocaciones pueden mejorar la estabilización de dichas placas, ya que impiden su retransformación por anclaje de la interfaz. Sin embargo dado que tales dislocaciones no se han encontrado en todas las muestras educadas, e incluso en aquellas en las que se ha encontrado su cantidad era pequeña, se piensa que no son la causa directa del efecto de doble memoria de forma.

Las conclusiones obtenidas en este trabajo podrían complementar las hipótesis de trabajo obtenidas por R. Stalmans (153, 154), para una aleación CuZnAlCo de composición similar a la aleación CuZnAlCo1, objeto de estudio en la presente tesis aunque educada por un método distinto al aquí seguido. Para estos autores, el efecto de doble memoria de forma de su aleación es consecuencia, únicamente, de las dislocaciones que se introducen en el proceso de educación. Como quiera que no han realizado un estudio en microscopía electrónica de sus probetas una vez educadas y que, con anterioridad al proceso de educación, realizan un tratamiento térmico a la temperatura de 140 °C durante 20 ó 40 minutos, puede señalarse, tal y como se ha puesto de manifiesto en la presente experimentación, que dicho tratamiento térmico probablemente lo que produce es la precipitación de fase γ , proceso que como se ha señalado se ve favorecido por la sobresaturación de la matriz en Co. La presencia de martensita estabilizada, por formación previa de γ , probablemente se superpone al de generación de dislocaciones que los autores postulan para su método de educación.

8.3.2. Sobre las Variables del Método de Educación.

a) Sobre la temperatura de educación.

El % de EDMF vendrá dado por la cantidad de SSIM, la cual varía en función de la temperatura de educación, en base a :

a) Al aumentar la temperatura de educación cada vez se forma una menor cantidad de SIM, ya que para la misma tensión de educación cada vez se forma menos SIM cuanto mayor es la temperatura.

b) Al aumentar la temperatura de educación cada vez se estabiliza una mayor cantidad de SIM, de la formada en el proceso de tensionado durante la educación, ya que se potencia la difusión y, con ello, la formación por precipitación de fase γ , dando lugar a la estabilización de SIM.

El resultado de estas dos tendencias opuestas, en función de la temperatura de educación, da lugar a un máximo de doble memoria de forma, definido después de realizado el ciclado conveniente según lo descrito en 6.5.4.a) y b). Este máximo resulta estar comprendido entre 120 y 170 °C, para el caso particular de la aleación CuZnAlCo1; de 130 a 150 °C para la aleación CuAlMnCo1 y en torno a los 130 °C, para la aleación CuAlNi1.

La justificación de este máximo se basa en el hecho que, para bajas temperaturas de educación, la cantidad de SIM formada por tensión será elevada, sin embargo la estabilización de dicha SIM será pequeña, ya que la cantidad de fase γ formada será, también, pequeña.

Al aumentar la temperatura de educación se facilitan los procesos de difusión y con ello la precipitación por nucleación heterogénea y crecimiento de fase γ , causando una mayor variación composicional, con lo que se consigue una mayor estabilización de las placas de SIM, obteniéndose valores de EDMF mayores.

A partir de una temperatura de educación, para la cual se consigue estabilizar toda la cantidad de SIM que se forma, el educar a temperaturas superiores produce una disminución de la cantidad de SIM, como se deduce de la comparación de las Figuras 95, para una muestra educada a 130 °C, y la Figura 119, para una muestra educada a 170 °C, y como quiera que ya se estabiliza toda ella, el resultado final es que se tiene una menor cantidad de SSIM, obteniéndose valores de EDMF menores.

Además, si la temperatura de educación es elevada pueden darse procesos irreversibles como consecuencia de la descomposición de fase β en las fases de equilibrio, o, a deformaciones plásticas en zonas cercanas a límites de grano, como se discutirá en el apartado 8.3.2.c)

De las tres aleaciones estudiadas en este punto, la que ha dado mayores valores de % de EDMF (después de cicladas convenientemente) ha sido la aleación CuZnAlCo1, alcanzando valores de Doble Memoria en torno al 70 %, mientras que las aleaciones CuAlMnCo1 y CuAlNi1 han alcanzado valores del 31 y 32 %, respectivamente.

Como se ha comentado anteriormente, esta diferencia de comportamiento se debe a que, en el caso de la aleación CuZnAlCo1, el Co está sobresaturando la aleación, por lo que precipita al realizar el proceso de educación. Esta precipitación facilita la nucleación y crecimiento posterior de fase γ , mediante un proceso de nucleación heterogénea y, por tanto, facilita la estabilización de SIM, confiriendo mayor EDMF a la aleación CuZnAlCo1.

La aleación CuAlMnCo1, aún a pesar de tener Co en solución sólida, no se encuentra sobresaturada. Al educar no se forman núcleos ricos en Co que favorezcan la precipitación de fase γ , por lo que ésta tiene lugar por nucleación y crecimiento directo de dicha fase γ . La estabilización de SIM ha sido más dificultosa y por tanto los resultados de Doble Memoria de Forma han sido inferiores a los conseguidos en la aleación CuZnAlCo1.

En la aleación CuAlNi1, la cual no presenta Co en su composición, la estabilización de las placas de SIM se consigue por nucleación y crecimiento de precipitados de fase γ . Por ello los resultados de Doble Memoria de Forma han sido inferiores a los conseguidos en el caso de la aleación CuZnAlCo1, y similares a los encontrados para la aleación CuAlMnCo1.

El estudio de la forma fría, δ_F , y caliente, δ_C , ha puesto de manifiesto que ambas vienen determinadas por la temperatura de educación, de tal manera que puede señalarse :

- Con relación a la forma fría δ_F .

En el caso particular de la aleación CuZnAlCo1, se ha observado que para el ciclo 0, las muestras salen más cerradas que la forma que tenían sobre el cilindro ($\delta_F > \delta_O$).

La mayor o menor curvatura de la forma fría vendrá dada por la mayor o menor orientación de las placas de martensita térmica, producidas al enfriar.

Durante el proceso de deformación, para conferir la forma fría a las distintas muestras estudiadas, el número de variantes de martensita que hay originalmente se verá reducido de 24 a un número determinado, x , que dependerá de la deformación. Este número de variantes de martensita serán las necesarias para conferir, a la muestra, la misma forma que la del cilindro.

Al calentar, manteniendo la deformación, tiene lugar un aumento de la tensión (125). Este aumento de la tensión produce una nueva disminución del número de variantes de martensita, siendo este número de variantes el que se estabiliza mediante el proceso de educación, a través del mecanismo de formación de precipitados, ya comentado.

La estabilización de un número de variantes inferior al necesario para conferir a la muestra la forma del cilindro, provoca, al enfriar, la nucleación y crecimiento de variantes de martensita térmica orientadas bajo la acción de estas placas de SSIM, lo que se traduce en una mayor curvatura de la forma fría, llegando a ser mayor que la forma que tenía sobre el cilindro.

Para las aleaciones CuAlMnCoI y CuAlNiI se ha observado que los valores de δ_F son inferiores, para cualquier temperatura de educación estudiada, al valor de δ_0 correspondiente a la curvatura que tenían sobre el cilindro.

La diferencia en comportamiento, con relación a la aleación CuZnAlCo1, se atribuye a que la estabilización de las placas de SIM es menos efectiva (mayor separación entre placas de SSIM) en el caso de estas dos aleaciones, como se ha comentado con anterioridad, por lo que al enfriar, una vez educada la muestra, aparecerán variantes de martensita sin estar orientadas por las placas de SSIM. El número de variantes de martensita térmica formado es superior al obtenido para la aleación CuZnAlCo1, como se ha puesto de manifiesto en las imágenes en microscopía óptica, lo que produce una menor curvatura de la forma fría.

- Con relación a la forma caliente δ_c .

La curvatura de la forma caliente δ_c aumenta con la temperatura de educación. Este aumento se explica como consecuencia de la mayor estabilización de martensita inducida por tensión que se produce al aumentar la temperatura. Esta martensita estabilizada no retransforma a fase β cuando es calentada, hasta temperaturas de 100 °C. Al no retransformar a fase β provoca una pequeña deformación, por lo que el valor de δ_c aumenta.

Asimismo, para temperaturas de educación elevadas se dan procesos irreversibles, que provocan un aumento de la curvatura de la forma caliente hasta alcanzar la forma del cilindro. Estos procesos, ya comentados anteriormente, son la descomposición de la fase β o su deformación plástica en zonas donde estén más exaltadas las tensiones, como son áreas cercanas a los límites de grano.

R. Stalmans et al. (154) atribuyen la causa de la pérdida de curvatura de la forma caliente a la presencia de martensita estabilizada, la cual se forma al educar mediante un

ciclado térmico a carga constante. Han encontrado, y sólo se argumenta desde el punto de vista macroscópico, que al realizar un sobrecalentamiento dicha "martensita estabilizada" desaparece recuperándose la curvatura inicial, por lo que argumentan que la estabilización de martensita no es la causa del efecto de doble memoria de forma.

Esta afirmación parcial es rebatida con de los resultados obtenidos en este trabajo, ya que se confunde martensita retenida y martensita estabilizada, términos referidos a dos modos de comportamiento diferente.

La martensita retenida lo es como consecuencia de una disminución de su energía libre por las dislocaciones que la circundan, permitiendo una estabilidad relativa a temperaturas por encima de A_f . Sin embargo un calentamiento a temperatura mayor hace que su energía libre sea mayor que la de la fase β y por lo tanto retransforma a β .

Mientras que, para la martensita estabilizada mediante un tratamiento térmico, un calentamiento a una temperatura elevada no es suficiente para causar su transformación a β , ya que la energía libre de ésta es menor que la energía libre de la martensita retenida. También es cierto que, si la temperatura a la que se calienta la martensita estabilizada es suficientemente elevada se consigue, al superar su temperatura singular A_f , retransformar dicha martensita y por lo tanto se pierde el efecto doble memoria de forma que confería.

Por tanto, la martensita estabilizada, a la que dichos autores hacen mención, corresponde en realidad a martensita retenida, y como se verá más adelante en esta discusión

en el caso de la aleación CuAlMn1, dicha martensita retenida no juega un papel relevante a la hora de conferir efecto doble memoria de forma, por la misma razón que dan estos autores.

Con relación a la respuesta de la forma fría y caliente frente al ciclado térmico, puede señalarse :

- Forma fría.

En los primeros ciclos de transformación se observa, para las tres aleaciones, una pérdida de los valores de la curvatura de la forma fría, lo que se traduce en una pérdida de EDMF.

La reproducibilidad de la forma fría, en el ciclado térmico, tiene lugar mediante la formación de las mismas variantes de martensita térmica, en cada ciclo realizado.

Si la temperatura de educación es baja, la cantidad de SSIM obtenida será pequeña y, por ello, la separación entre las placas de SSIM será mayor. Al ciclar sucesivas veces, en las zonas entre las placas de SSIM, pueden nuclear y crecer placas térmicas con una orientación aleatoria, las cuales interferirán con las variantes de martensita térmica que crecen con la orientación que les han conferido las placas de SSIM, dando lugar a una disminución de la curvatura de la forma fría.

Al aumentar la temperatura de educación, la separación entre placas de SSIM será menor, con lo que la probabilidad de que aparezcan distintas variantes de martensita térmica se reduce, disminuyendo la pérdida de curvatura de la forma fría con el ciclado.

En el caso particular de la aleación CuZnAlCo1 se observa como para la temperatura de educación superior a 160 °C no hay una pérdida de forma fría con el ciclado, ya que la cantidad de SSIM formada permite una buena orientación de las placas de martensita térmica, en los sucesivos ciclos realizados.

Mientras que para las aleaciones de CuAlMnCo1 y CuAlNi1, la pérdida de curvatura de la forma fría tiene lugar, en los primeros ciclos, para todo el rango de temperaturas estudiado, ya que la cantidad de SSIM no permite tener una correcta orientación de las placas de martensita térmica.

- Forma caliente.

En el ciclado realizado, no se ha observado un aumento del valor de δ_c debido a que, al ciclar a temperaturas de 100 °C, no queda martensita retenida como consecuencia del mismo ciclado.

b) Sobre el tiempo de educación.

El estudio del efecto que el tiempo de educación tiene sobre el grado de doble memoria de forma ha permitido concluir que, para una misma temperatura, al aumentar el tiempo de

educación se consigue un mayor valor de doble memoria, hasta alcanzar un valor máximo. Tiempos de educación mayores provocan una disminución del valor de doble memoria de forma.

Como se ha señalado, anteriormente, el EDMF viene determinado por la cantidad de SSIM conseguida, que es función del fenómeno de precipitación que tiene lugar al educar a temperaturas por encima de temperatura ambiente.

Cuando el tiempo de educación es pequeño la cantidad de SSIM será pequeña, dado que la estabilización de SSIM dependerá de la eficacia de la formación del precipitado de fase γ , que nuclea o crece sobre la interfase coherente del precipitado de Co obtenido en el proceso de educación, mediante la eliminación de Al y Zn de la fase β .

A tiempos cortos habrá una gran cantidad de precipitados con interfase coherente, sobre los que no habrá tenido tiempo de nuclear la fase γ , con lo que la estabilización de la SIM será menor.

Al aumentar el tiempo de educación se consigue nuclear y hacer crecer el precipitado de fase γ . La modificación composicional, (empobrecimiento en Al y Zn), causa el aumento localizado de las temperaturas de transformación, llegándose a estabilizar una mayor cantidad de SIM, hasta alcanzar un óptimo para un tiempo dado, que dependerá de la temperatura a la cual se ha realizado el proceso de educación.

Tiempos de envejecimiento mayores producen una mayor densidad de precipitado sobre la fase β , lo que se puede traducir en un mayor impedimento al crecimiento de las placas de martensita térmica, orientadas por la SSIM, y por otro lado se van a favorecer fenómenos de nucleación de martensita térmica con orientaciones distintas a la martensita estabilizada.

A medida que aumenta la temperatura de educación, el máximo de doble memoria de forma se alcanza para tiempos de educación más cortos.

Al aumentar la temperatura de educación se potencian los procesos de difusión, favoreciendo de esta forma la nucleación y crecimiento del precipitado de fase γ , con lo cual se consigue la estabilización de las placas de SIM para tiempos más cortos.

Asimismo se ha determinado que al aumentar la temperatura de educación desde 80 hasta 150 °C, para los mismos tiempos de educación, se consigue un mayor valor de doble memoria de forma, mientras que para la temperatura de 200 °C tiene lugar una disminución del valor de doble memoria de forma.

Como se ha señalado anteriormente, en el apartado 8.3.2.a), al aumentar la temperatura de educación se produce una disminución de la cantidad de SIM producida. La educación a la temperatura de 150 °C permite estabilizar toda la cantidad de SIM, de la que se forma a esa temperatura. Al educar a una temperatura mayor se estabiliza toda la SIM que se forma a esa temperatura, al igual que ocurre con la temperatura de 150 °C, pero como la cantidad de SIM formada es menor, se tiene como resultado una menor cantidad de SSIM, siendo el resultado de doble memoria de forma menor.

c) *Sobre la deformación producida durante el procedimiento de educación.*

La comparación de las Figuras 64, 65, 56, 66 y 67 en las que se muestra el % EDMF en función de las temperaturas de educación para las deformaciones de 1.6, 1.3, 1, 0.8. y 0.7, respectivamente, revela que el valor máximo de doble memoria de forma adquirido, por la aleación CuZnAlCo1, es independiente de la deformación producida, alcanzándose en todos los casos un valor de EDMF comprendido entre el 62 y el 67 %.

El valor máximo de EDMF vendrá determinado por la cantidad de SSIM presente en las muestras educadas.

La aplicación de tensiones más altas (deformaciones mayores) favorece la formación de SIM, susceptible de ser estabilizada. Una vez obtenida la cantidad de SSIM que permite orientar adecuadamente las placas de martensita térmica, la estabilización de una mayor cantidad de SIM (formación de SSIM) significará un valor de EDMF menor, ya que el exceso de esta SSIM se traduce en un mayor valor de δ_c y, como se pone de manifiesto a partir de la ecuación [36], equivale a un menor valor de EDMF.

El estudio comparativo de las temperaturas de educación, para las cuales se alcanza el máximo de doble memoria de forma, permite observar como a medida que aumenta la deformación, la temperatura a la cual se alcanza dicho máximo disminuye.

Como se ha discutido, el aumento de la deformación provoca una mayor cantidad de SIM susceptible de estabilizarse. Así, al educar a deformaciones más altas se consigue obtener

la cantidad óptima de SSIM para temperaturas más bajas, ya que se parte de una gran cantidad de SIM para poder ser estabilizada. Para la misma deformación, educar a temperaturas superiores significará obtener una mayor cantidad de precipitado y con ello estabilizar una mayor cantidad de SSIM, de la necesaria para conferir la forma fría, lo que producirá un descenso de los valores del % de EDMF.

Un efecto que también puede tener lugar y que hay que tener muy presente, además del anteriormente señalado, es que al aumentar la deformación y elevar la temperatura para educar, parte de la cantidad de SIM, formada inicialmente, intentará retransformar a fase β , viéndose impedida su retransformación por la deformación impuesta por el cilindro. Sin embargo, esta SIM intentará volver a fase β produciendo una tensión interna, en la probeta, que puede llegar a causar deformaciones irreversibles, lo que se traducirá en valores de EDMF menores. Este efecto será, particularmente, significativo para deformaciones elevadas.

No se alcanzan valores máximos de EDMF para temperaturas de educación inferiores a 120°C , incluso para deformaciones de hasta 1.6 %, en el caso de la aleación CuZnAlCo1. Esto es así por que la formación de SSIM tiene lugar mediante un mecanismo de precipitación, por difusión, de fase γ , controlado por la temperatura a la cual se educa. Para temperaturas de educación bajas no estarán favorecidos los procesos de difusión, con lo cual se dificultará el proceso de precipitación, por lo que no se obtendrá el óptimo de SSIM y con ello los valores de educación máximos.

Los estudios llevados a cabo sobre la curvatura, tanto de la forma fría como de la caliente, responden a las mismas consideraciones que se han desarrollado en el punto 8.3.2. a), por lo que la discusión de éstas ya ha sido comentada.

d) Sobre tensionar en estructura β o Martensita en estado de recocido y β + Martensita en estado de acritud.

El método de educación basado en la estabilización de martensita inducida por tensión puede utilizarse, indistintamente, sobre una aleación en estructura β , martensita, o β + martensita.

- β o Martensita en estado de recocido.

Los resultados de doble memoria de forma obtenidos, una vez realizado el ciclado correspondiente, para la aleación CuZnAlCo2 (β) alcanzan valores máximos en torno al 65 %, y, en el caso de la aleación CuZnAlCo1 tensionada en β , según se detalla en 7.2.4. b), alcanzan valores de doble memoria del mismo orden de magnitud, es decir, en torno al 65 %.

Los resultados obtenidos, para las dos aleaciones, son también similares a los obtenidos para la misma aleación CuZnAlCo1 aunque deformada en estado martensítico, y, para la cual se alcanza un valor de EDMF en torno al 70 %.

Dado que los resultados de EDMF, obtenidos para la aleación CuZnAlCo1 deformada en β y en estructura martensítica, son similares se deduce que, en ambos casos, se estabiliza un número mínimo de variantes.

Del estudio de las temperaturas de educación, para las cuales se alcanza el máximo de doble memoria, se observa que :

El máximo de doble memoria de forma, para la aleación CuZnAlCo2 (β), se alcanza para la temperatura de educación de 110 °C, mientras que en el caso de la aleación CuZnAlCo1, deformada en β , se alcanza para la temperatura de 140 °C.

Esta diferencia se atribuye a la distinta composición química de ambas aleaciones, con las consiguientes variaciones de temperaturas singulares de transformación martensítica, lo que provoca que la cantidad óptima de SSIM, función directa de la cantidad de SIM producida, se alcance para una temperatura menor en el caso de la aleación CuZnAlCo2, ya que también sus temperaturas singulares de transformación son menores (ver Tabla V).

En este punto, un aspecto interesante a destacar es que la diferencia entre la temperatura a la que se alcanza el máximo de doble memoria de forma y la temperatura de transformación M_s , ($T_{ed} - M_s$), es prácticamente constante, independientemente de si la muestra educada es β o martensita.

Así, para la aleación CuZnAlCo2 (β) esta diferencia es de 110 °C y en el caso de la aleación CuZnAlCo1, educada en β o martensita, de 105 °C.

Estos resultados parecen indicar que la cantidad óptima de SSIM es función de la temperatura de educación, a la cual se está estabilizando, y de las temperaturas de transformación, de la aleación que está siendo educada.

- β + Martensita en estado de acritud.

El estudio llevado a cabo, para la aleación CuAlMn1 con estructura β + martensita laminada, ha permitido obtener un valor máximo de doble memoria de forma, después de realizar 50 ciclos de transformación-retransformación, del 48 %.

Los resultados obtenidos son mayores a los conseguidos para a aleación CuAlMnCo1, con estructura martensítica. Como se ha señalado con anterioridad, en el punto 8.2.1., la presencia de Co, en la aleación CuAlMnCo1, no facilita la formación de precipitado γ , y con ello no ayuda a la obtención del efecto doble memoria de forma. Por lo tanto, la educación de la aleación CuAlMn1, con estructura β + martensita laminada en caliente, permite obtener resultados de doble memoria de forma mejores que los encontrados para la aleación CuAlMnCo1, con estructura completamente martensítica, ya que el número mínimo de variantes estabilizado, en el caso de la estructura β + martensita será menor que el estabilizado en el caso de la estructura martensítica.

La educación de la misma aleación CuAlMn1 en estado de recocido daría un mayor valor de EDMF dado que la elevada densidad de dislocaciones, encontrada en los estudios de TEM, sería zona de nucleación de martensita térmica y por tanto de pérdida de EDMF, como se comentará en el apartado 8.3.2.e).

- Sobre la forma fría y caliente.

El estudio de la variación de δ_F y δ_C permite observar que :

a) Al realizar el ciclado hay un aumento del valor de δ_C , aumento que desaparece si se realiza el ciclado térmico a una temperatura superior.

Este aumento está justificado por el hecho que al provocar la transformación $\beta \rightarrow M$, un número reiterado de veces, se generan dislocaciones, las cuales son capaces de retener placas martensíticas (martensita retenida), evitando su retransformación a fase β cuando se realiza un calentamiento a temperaturas moderadas.

Si el calentamiento tiene lugar a una temperatura mayor, se consigue vencer la barrera que suponen las dislocaciones, causándose la retransformación de las placas de martensita retenida, recuperándose el valor de δ_C original.

b) No se observa un aumento del valor de δ_F con el ciclado.

La presencia de placas de martensita retenida parece no contribuir de una manera efectiva a la obtención del efecto de doble memoria de forma, a través de la orientación de las placas de martensita térmica formadas al enfriar.

Los resultados encontrados, para esta aleación, confirman los encontrados por R. Stalmans (154) en una aleación CuZnAl, teniendo presente que la martensita "estabilizada",

a la que estos autores hacen mención, corresponde en realidad a martensita retenida, tal y como se ha discutido en 8.3.2. a).

e) Sobre la influencia que recibe la educación partiendo de una estructura de laminado (acritud) sin tratamiento térmico previo.

Los resultados de EDMF conseguidos, para la aleación CuZnAlCoI educada a la temperatura de 100 °C (la cual no representa el óptimo de educación), sin la realización del tratamiento térmico inicial, es decir, en estado de acritud y después de haber realizado el ciclado correspondiente (50 ciclos), dan valores del 24 % de EDMF.

Los resultados obtenidos, para esa misma aleación, a la que se realizó el tratamiento térmico de eliminación de acritud - apartado 7.2.1. - dan valores del 33 %, después de haberse realizado 100 ciclos térmicos.

La gran cantidad de dislocaciones presentes, en el caso de las probetas educadas en estado de acritud, pueden actuar como lugares de nucleación de martensita térmica, dando lugar a variantes con distintas orientaciones, lo que se traducirá en un descenso de los valores de EDMF.

A la vista de los resultados, se justifica la necesidad de realizar un tratamiento térmico inicial, previo al proceso de educación, a fin de reducir la acritud (densidad de defectos lineales) que se pudiera haber producido en la obtención de las muestras, en su proceso previo de laminado.

f) *Sobre la concentración de defectos puntuales.*

Uno de los mecanismos establecidos para explicar la estabilización de placas martensíticas consiste en el anclaje de su interfase mediante la acumulación de defectos puntuales tipo vacantes.

El máximo de EDMF alcanzado, una vez realizado el ciclado térmico correspondiente, por las muestras procedentes de la aleación CuZnAlCo1 enfriadas al aire, está alrededor del 75 % de EDMF. Para las muestras de la misma aleación, templadas en agua, se obtienen valores en torno al 70 %.

Sin embargo, en el caso de las muestras templadas, el máximo de EDMF se alcanza para un rango de temperaturas de educación más amplio (120 a 170 °C) que en el caso de las muestras enfriadas al aire (140 a 150 °C).

A partir de la comparación de los resultados obtenidos se deduce que las vacantes no influyen de una manera directa en la estabilización de martensita inducida por tensión, dado que los resultados máximos de doble memoria de forma son similares para probetas con una elevada cantidad de vacantes - templadas en agua - y para probetas con una cantidad inferior - enfriadas al aire -.

Ahora bien, la mayor cantidad de vacantes puede facilitar la precipitación del Co, que sobresatura la matriz de fase β , ayudando a la precipitación de fase γ , o, lo que es lo mismo, a la estabilización de SIM, por lo que el máximo de doble memoria de forma, para las probetas

templadas, se alcanzará en un rango de temperaturas más grande que en el caso de las muestras enfriadas al aire.

En los estudios realizados sobre los valores de δ_F y δ_C se ha observado que :

- El comportamiento de ambos es similar al encontrado en el caso de las muestras templadas.

- La única diferencia está en el hecho que , en la educación a bajas temperaturas (50-70 °C), los valores de δ_F no llegan a alcanzar el valor δ_O , correspondiente a la forma del cilindro, como ocurría en el caso de las muestras templadas.

Como se ha señalado con anterioridad, la menor cantidad de vacantes dificulta el fenómeno de precipitación de fase γ , especialmente para temperaturas de educación bajas, por lo que los valores de δ_F no llegan a alcanzar los valores de δ_O . La existencia de una mayor cantidad de vacantes, facilitará la precipitación de fase γ , siendo un efecto particularmente importante para temperaturas de educación bajas, en las cuales los procesos de difusión, y por lo tanto de precipitación, están dificultados.

g) Sobre la influencia que ejercen los límites de grano en la educación.

La educación de aleaciones policristalinas presenta la dificultad añadida de la presencia de distintos cristales, los cuales responderán de manera diferente al proceso de educación,

pudiendo dar lugar a interacciones entre los distintos cristales, que se traducirán en valores de EDMF más bajos que en el caso de un monocristal.

La educación, para las temperaturas de 100 y 150 °C, de dos monocristales de la aleación CuZnAlCo1 ha permitido obtener valores de EDMF, después de ciclar 100 veces, del 55 y 155%, respectivamente. Estos valores son claramente superiores a los encontrados para las mismas temperaturas de educación y número de ciclos térmicos, en el caso de muestras policristalinas.

Esta diferencia de respuesta puede explicarse por el hecho de que, al provocar la transformación $\beta \rightarrow M$, en una aleación policristalina, ésta tiene lugar en unos cristales antes que en otros.

Cuando las placas de martensita térmica, del cristal que ha transformado en primer lugar, llegan al límite de grano, interactúan con él, pudiendo llegar a producir la nucleación de martensita en el cristal adyacente. Esta martensita, producto de la interacción de un grano cristalino con otro, no tiene por que tener la misma orientación que la placa de SSIM, resultante del proceso de educación para ese cristal, lo que claramente de su interacción podrá deducirse una disminución de los valores de EDMF.

La obtención de EDMF educando, una muestra de la aleación CuZnAlCo1, en las mejores condiciones de educación, como son :

- Temperatura de educación : 150 °C.

- Tiempo de educación : 30'.

- Aleación : Monocristal.

dará los mejores resultados de doble memoria de forma posibles para esa aleación, obteniéndose en este caso particular un valor máximo de 155 % de EDMF.

h) Sobre la descarga en estructura β o martensita en la etapa final del proceso de educación.

El efecto de descargar la aleación en caliente (fase β) o en frío (estructura martensítica) tiene una influencia, principalmente, sobre el valor de δ_F inicial, más que en los resultados de doble memoria de forma, tal y como se ha podido observar a partir de los resultados obtenidos.

El estudio realizado ha permitido comprobar que, aún descargando las muestras de la aleación CuZnAlCo1 después de haber sido enfriadas hasta temperatura ambiente, éstas salen más cerradas que la forma que tenían sobre el cilindro.

Al igual como se discutió en el apartado 8.3.2. a), este comportamiento se debe a que, en el caso de la aleación CuZnAlCo1, se está estabilizando un número de variantes inferior al necesario para conferir la forma del cilindro. Estabilizar un número de variantes inferior significa una mayor curvatura de la forma fría. Sin embargo, el cilindro impide, físicamente, que la probeta alcance su forma fría final, generando tensiones internas, las cuales contribuyen a cerrar la muestra, una vez se descarga ésta a temperatura ambiente.

Los valores de EDMF encontrados, al descargar en martensita, son similares a los encontrados para la misma aleación descargada en β , por lo que se puede interpretar como que la descarga de la probeta educada no afecta a los valores de EDMF conseguidos, ya que éstos dependen de la estabilización de SIM, y, este proceso finaliza una vez se saca el dispositivo de educación del baño termostático donde se estaba educando.

A la vista de los resultados hay que señalar que es indiferente descargar en estructura β o martensita, en la etapa final del proceso de educación, ya que los valores de EDMF conseguidos son los mismos.

8.4. Sobre la Evolución de las Temperaturas Singulares de Transformación en Aleaciones Educadas.

8.4.1. Sobre el Proceso de Educación.

Los resultados de las temperaturas singulares de transformación de la aleación CuZnAlCo1, antes de someterla al proceso de educación y después de ser educada a distintas temperaturas, permiten observar que en el proceso de educación tiene lugar un aumento generalizado de las temperaturas de transformación.

Ello puede explicarse, en primer lugar, como consecuencia de que la presencia de SSIM favorece la nucleación y crecimiento de las placas de martensita térmica, por lo que causa un aumento de dichas temperaturas.

Por otro lado también puede explicarse este aumento de las temperaturas de transformación como consecuencia de la formación del precipitado γ y de las variaciones composicionales que tienen lugar durante la precipitación.

No hay que olvidar que ambos fenómenos de variación composicional y la presencia de las placas de SSIM tienen lugar simultáneamente.

Se ha encontrado que, después de la educación, la transformación $\beta \leftrightarrow M$ tiene lugar en un intervalo de temperaturas más pequeño, es decir, histéresis menor, tanto calentando como enfriando. Esto es así dado que, una vez que se inicia la transformación, ésta procede más rápidamente, ya que la martensita térmica tiene muchas zonas (interfases de placas de SSIM) donde puede nuclear y crecer, facilitándose la evolución de la transformación.

8.4.2. Sobre el Ciclado Térmico.

Los resultados obtenidos por la calorimetría de flujo no revelan ninguna variación significativa de los valores de las temperaturas de transformación como consecuencia del ciclado, después de haber determinado las temperaturas de transformación de las probetas educadas a distintas temperaturas y tiempos - apartado 7.3.2. - para las que se realizaron 50 ciclos de transformación-retransformación en ausencia de tensión externa.

Los resultados obtenidos presentan variaciones de temperaturas similares a las obtenidas por J. Perkins y W. E. Muesing (183), aunque estos autores consideran dichas variaciones significativas, justificando dichas variaciones en base a que en las sucesivas transformaciones

$\beta \leftrightarrow M$ se provoca la aparición de un gran número de dislocaciones, las cuales facilitan la aparición de las placas martensíticas, que aparecerán en el siguiente ciclo, provocándose un aumento de las temperaturas de transformación.

8.5. Sobre los Valores de Reproducibilidad del Efecto Doble Memoria de Forma Obtenidos Mediante SSIM en Comparación con Otros Métodos.

La obtención de EDMF mediante la estabilización de martensita inducida por tensión permite alcanzar, en aleaciones policristalinas CuZnAlCo, valores de EDMF del 70-75 %, en un único ciclo de educación y después de haber realizado el ciclado correspondiente, a carga cero, para verificar el % de EDMF. Ningún otro método de educación, de los desarrollados hasta la fecha, consigue valores tan elevados de doble memoria de forma en un único ciclo de educación.

Asimismo se ha podido verificar que después de realizados 100.000 ciclos de transformación-retransformación, se tiene un valor de EDMF en torno al 65 %, en el caso de la aleación CuZnAlCoI.

Los resultados obtenidos son notablemente superiores a los mismos resultados obtenidos por otros métodos de educación, como se expone a continuación :

J. Perkins y R. O. Sponholz (119) han encontrado, mediante la utilización del método combinado, valores del 50 %, después de realizar 30 ciclos de educación, siendo este valor encontrado un máximo de doble memoria de forma.

Y. Liu y P. G. McCormick (144) han encontrado un máximo de doble memoria de forma del 59 %, en una aleación Ni-Ti educada mediante ciclado con tensión. Mientras que para otra aleación (145) el valor encontrado es del 69 %, no indicando en ningún caso el número de ciclos realizados durante el proceso de educación.

La utilización del método de educación basado en el ciclado a carga constante, tal y como realizan R. Stalmans et al. (154), permite obtener un valor máximo hasta del 60 %, después de 15 ciclos de educación.

M. Sade et al. (117) educando una aleación CuZnAl tienen un 80 % de EDMF a partir del ciclo 3000, sin embargo no consiguen dicho efecto hasta después de realizados 1000 ciclos de educación. Más recientemente, E. Cesari et al. (118) han obtenido un 90 % de EDMF después de realizar 600 ciclos de educación para conferir el EDMF.

Aún a pesar de los buenos resultados que se presentan en algunos casos, son necesarios un elevado número de ciclos para su obtención. No hay datos de la respuesta posterior, del material educado, a sucesivos ciclos de transformación-retransformación en ausencia de tensión, lo que induce a pensar que cuando se realice dicho ciclado térmico, en ausencia de tensión, los resultados obtenidos experimentarán una disminución significativa, ya que las muestras se encuentran fatigadas como consecuencia del propio proceso de educación, pudiéndose producir, además, una interacción entre las dislocaciones generadas durante la educación y que confieren el efecto doble memoria de forma y las ya existentes en la aleación, todo lo cual se traducirá en una pérdida de EDMF, al realizar el ciclado térmico, en ausencia de tensión externa, para verificar el grado de EDMF adquirido.

In-Chul Lee e In-Sang Chung (125) educando mediante SSIM, una aleación CuZnAl, encuentran un valor de doble memoria de forma del 56 %, siendo inferior al encontrado en el caso de las aleaciones CuZnAlCo1 y 2, atribuyéndose los mejores resultados obtenidos, en el caso de las aleaciones CuZnAlCo1 y 2, a la presencia del Co que sobresatura la aleación y, como se ha visto con anterioridad, facilita la precipitación de fase γ , mejorando la estabilización de SIM.

El estudio de la estabilidad del EDMF adquirido, el cual se lleva a cabo mediante ciclado térmico sin carga, ha revelado, aunque no hay gran profusión de datos en la bibliografía que, también en este caso, los resultados obtenidos mediante martensita estabilizada son notablemente elevados.

H. Flores Zúñiga et al. (148), después de educar mediante ciclado a tensión constante y de haber realizado 100 ciclos de educación para conferir el efecto de doble memoria de forma, obtienen, realizando un ciclado térmico en ausencia de tensión externa y después de 200 ciclos de transformación-retransformación, un 70 % de EDMF. Asimismo observan que hay una pérdida del 20 % de EDMF para los primeros 10 - 20 ciclos y del 10 % para los ciclos sucesivos.

Y. Liu y P. G. McCormick (145) han encontrado, para una aleación de Ni-Ti educada mediante ciclado a carga constante, un 59 % de EDMF después de haber realizado 5000 ciclos de transformación-retransformación, en ausencia de tensión externa.

8.6. Sobre la Fenomenología de los Tratamientos Térmicos de Envejecimiento Isotérmico en la Aleación CuZnAlCo1.

Los estudios llevados a cabo sobre el fenómeno de envejecimiento que tiene lugar en la aleación CuZnAlCo1 han permitido establecer un mecanismo de transformación estructural, el cual comprende tres etapas :

- Etapa I.

En esta primera etapa tiene lugar la nucleación y crecimiento de un precipitado coherente con la matriz de fase β , rico en Co, dado que la aleación se encuentra sobresaturada en este elemento como consecuencia del rápido enfriamiento desde el campo de estabilidad de fase β , y a que la solubilidad del Co disminuye con la temperatura.

Un tiempo de envejecimiento mayor produce la precipitación, por nucleación heterogénea y crecimiento, de fase γ sobre el precipitado coherente de Co.

Simultáneamente también se puede producir la precipitación de fase γ por nucleación homogénea. La precipitación de fase γ , también, puede realizarse sobre el precipitado de CuAlCo de un tamaño medio de $0.7 \mu\text{m}$ ya existente en la aleación, con anterioridad al tratamiento térmico de envejecimiento.

Al precipitar fase γ hay una disminución del contenido en Al y Zn, en la matriz de fase β , lo que provoca un aumento localizado de las temperaturas de transformación, llegándose a

producir una transformación por cizalladura que da origen a una estructura martensítica con morfología en forma de laja.

La fenomenología de esta etapa se caracteriza por :

- Presencia de precipitados de fase γ , así como la presencia de lajas martensíticas.*
- Aumento de los valores de microdureza, como consecuencia del fenómeno de precipitación.*
- Aumento de los valores de las temperaturas de transformación M_s de la β existente.*
- Etapa 2.*

El empobrecimiento en soluto de la fase β , junto con el efecto de la temperatura y tiempo de tratamiento térmico, determina la descomposición de la fase metaestable β , para dar lugar a las fases de equilibrio α y γ , las mismas que estarían presentes de haberse cumplido la termodinámica del sistema y haber tenido lugar la transformación eutectoide de β . No obstante la morfología de la $\alpha + \gamma$ resultante es algo distinta a la estructura eutectoide en los inicios de la transformación y se aproxima más a la "morfología eutectoide" cuanto más evolucionada está la transformación de β .

El proceso de descomposición de la fase β , para dar las fases de equilibrio, se postula que procede mediante la precipitación, en primer lugar, de fase α y seguidamente de la fase γ ,

fase γ , con el fin de justificar variaciones observadas en calorimetría, con relación a las temperaturas de transformación martensítica de la β existente, en las primeras etapas de la descomposición de β . La precipitación, en primer lugar, de fase α produciría un descenso de las temperaturas singulares de transformación, tal y como se ha observado. La posterior precipitación de fase γ provocaría la transformación completa de la matriz no detectándose transformación martensítica alguna. El descenso de las temperaturas de transformación, también, puede ser interpretado como postulan N. F. Kennon et al. (60) por el hecho que la existencia de precipitados que dificultan la nucleación de martensita pueden disminuir las temperaturas de transformación.

Así pues, la fenomenología de esta etapa se caracteriza por :

- Aparición de las fases de equilibrio α y γ .
- Aumento brusco de los valores de microdureza.
- Disminución de las temperaturas de transformación.

Etapa 3.

Una vez la fase β ha transformado en su totalidad, tiempos de envejecimiento mayores producen únicamente el crecimiento de las fases de equilibrio α y γ .

Así pues, la fenomenología de esta etapa se caracterizará por :

- Crecimiento de las fases α y γ formadas en la etapa 2.
- Descenso de los valores de microdureza por fenómenos de sobre-envejecimiento.
- Ausencia de transformación martensítica alguna, como consecuencia de la descomposición total de la fase β .

8.6.1. Sobre la Evolución Estructural.

El estudio al SEM de las muestras envejecidas a 100 y 150 °C, para tiempos de envejecimiento de hasta 12 horas, ponen de manifiesto que, para estas temperaturas, tiene lugar la formación de un precipitado de fase γ , el cual ha nucleado de manera heterogénea sobre los precipitados coherentes de Co, formados en el propio fenómeno de envejecimiento, o sobre los precipitados de CuAlCo, ya existentes antes del tratamiento térmico.

El envejecimiento realizado a temperaturas tan bajas, como son 100 y 150 °C, para las cuales los fenómenos de difusión están dificultados, implican tiempos de envejecimiento grandes con el fin de alcanzar las condiciones que permitan que la segunda etapa del mecanismo, que se propone, tenga lugar.

A una temperatura mayor, como es la de 200 °C, para la cual la difusión está más favorecida, se observa que para tiempos de envejecimiento de 15, 30 minutos y 1 hora tiene lugar la precipitación de fase γ , tal y como ocurría para las temperaturas de 100 y 150 °C.

Al favorecerse la difusión, y por tanto la formación de fase γ , se provoca una variación localizada de la temperatura M_s , llegándose a producir una transformación martensítica que da lugar a la presencia de lasajas martensíticas, para un tiempo de 2 horas.

Esta estructura martensítica se ha originado como consecuencia de un proceso previo de difusión (formación de precipitado de fase γ) seguido del proceso de cizalladura, como consecuencia de la variación composicional localizada sobre β .

Este modo de transformación presenta las dos características que definen la transformación bainítica, por lo que la bibliografía ha entendido dicha estructura o morfología como una estructura bainítica.

En esta tesis parece haberse puesto de manifiesto que dicha estructura corresponde a una transformación martensítica, que tiene lugar gracias a la precipitación previa de fase γ , la cual causa un aumento localizado de la temperatura de transformación M_s en β , lo que permite formar lasajas martensíticas.

Por tanto el mecanismo postulado es : primero un proceso de difusión el que causa la precipitación, por nucleación heterogénea, de fase γ , y, a continuación, una transformación por cizalladura martensítica que lo que forma, evidentemente, es martensita y no una estructura tipo "bainita".

La estructura que se estabiliza para tiempos de envejecimiento de 6 y 12 horas, a 200 °C, se corresponde con una mezcla de lasajas martensíticas y estructuras de equilibrio α y γ .

Evidentemente, el aumento de la temperatura de envejecimiento, facilitando la difusión, ha permitido la precipitación de fase γ suficiente como para provocar la descomposición final de β , como corroboran los estudios microscópicos realizados.

Para las temperaturas de envejecimiento de 250 y 300 °C se alcanza la segunda etapa del mecanismo de envejecimiento, para tiempos cada vez más cortos, 1 hora y 15 minutos respectivamente, ya que al aumentar la temperatura se fomenta la precipitación de fase γ y con ello la variación composicional necesaria para provocar la descomposición de la fase β .

De la comparación de la estructura que presenta la muestra envejecida a los tiempos de 1, 6 y 12 horas, a las temperaturas de 250 y 300 °C, se observa como una vez que la transformación de descomposición de β ha tenido lugar, mayores tiempos de envejecimiento producen el crecimiento de las fases de equilibrio $\alpha + \gamma$.

8.6.2. Sobre la Evolución de los Valores de Microdureza.

El estudio de la Figura 120 revela que para tiempos de envejecimiento cortos, y para cualquier temperatura, tiene lugar un aumento de los valores de microdureza, comparados con el valor de la aleación sin envejecer.

Este aumento de los valores de microdureza, observado para todas las temperaturas, está asociado a la formación de precipitados de fase γ (Etapa 1).

En el caso de las temperaturas de 100 y 150 °C, para las que no se ha observado la descomposición de la fase β en las fases de equilibrio (Etapa 2), los valores de microdureza experimentan un ligero ascenso desde el tiempo de envejecimiento de 30' hasta el de 12 horas, siendo una consecuencia de la formación y crecimiento de precipitados γ . Envejecimiento para tiempos mayores producirán valores de microdureza más altos.

El aumento brusco de los valores de microdureza encontrado para las muestras envejecidas a 200 °C durante 2 horas, 250 °C durante 1 hora y 300 °C durante 30', se asocia a la descomposición de la fase β en las fases de equilibrio (Etapa 2).

La presencia de fase α y γ en mayor proporción, con morfología y morfometría notablemente distintas, comparadas con los pequeños precipitados de fase γ , causará valores de microdureza mayores, ya que supondrá un mayor obstáculo al desplazamiento de las dislocaciones.

A medida que aumenta la descomposición de β , los valores de microdureza aumentan. Cuando la descomposición de β es total, un mayor tiempo de envejecimiento causa un fenómeno de sobre-envejecimiento, con la consiguiente disminución de los valores de microdureza, como se observa para la muestra envejecida a 300 °C durante 6 y 12 horas. Este descenso de microdureza es consecuencia del crecimiento de las fases α y γ , como han revelado las imágenes microscópicas obtenidas.

8.6.3. Sobre la Evolución de las Temperaturas de Transformación Martensítica.

Los resultados obtenidos muestran que para tiempos cortos tiene lugar un aumento de las temperaturas singulares de transformación, interpretándose que está asociado a la precipitación de la fase γ .

Así para las temperaturas de 100 y 150 °C, para las que no se alcanza la segunda etapa del mecanismo, no se ha observado una disminución de las temperaturas de transformación, corroborando que únicamente tiene lugar el fenómeno de precipitación de fase γ , tal y como se había encontrado mediante los estudios estructurales y de variación de microdureza.

Para las temperaturas de 200, 250 y 300 °C, para las cuales tiene lugar la etapa de descomposición de β en las fases de equilibrio α y γ , se observa un descenso de los valores de M_s , para los tiempos de 2 horas, 1 hora y 30 minutos, respectivamente.

Esta disminución de la temperatura de transformación señala el inicio de la descomposición de la fase β , mediante la posible formación, en primer lugar, de la fase α y, a continuación, de la fase γ (Etapa 2), ya que si se forma la fase α en primer lugar, la fase β que queda se enriquecerá en Al y Zn, y por tanto su M_s descenderá.

Envejecimientos para tiempos mayores no experimentan transformaciones martensíticas detectables en calorimetría, lo cual corrobora que toda la fase β ya se habrá descompuesto en las fases de equilibrio $\alpha + \gamma$.

8.7. Sobre el Envejecimiento no Isotérmico.

a) *Sobre la Energía de Activación del fenómeno de envejecimiento.*

El estudio del efecto que tiene un envejecimiento dinámico, en la aleación CuZnAlCo1, ha permitido detectar una transformación que tiene lugar en un rango de temperaturas comprendido entre 250 °C y 450 °C, siendo dicha transformación un proceso exotérmico, que se corresponde a la descomposición total de β en las fases de equilibrio $\alpha + \gamma$.

Asimismo se ha observado como, en el rango de temperaturas comprendido entre 140 y 250 °C, existe una pequeña variación de calor, también exotérmica, que pudiera ser atribuida a anomalías de calor específico como consecuencia de transiciones orden-desorden que tienen lugar para estas temperaturas o, más probablemente, al inicio del fenómeno de precipitación que tiene lugar durante el proceso de envejecimiento, incluso para temperaturas tan bajas.

El valor de la Energía de Activación (Q) del proceso exotérmico, mayoritario de descomposición de β , es de 65,8 kJ/mol, obtenido mediante el método de Kissinger, siendo el mismo valor que el encontrado mediante el método de Ozawa.

Los resultados encontrados son del mismo orden de magnitud que los encontrados por D. P. Dunne y N. F. Kennon (163), 72 kJ/mol, y notablemente inferiores a los encontrados por Eon Sik Lee y Y. G. Kim (172,173), los cuales encuentran unas energías de activación, para distintas aleaciones CuZnAl, que van desde 99.5 hasta 115.8 kJ/mol.

Esta diferencia en comportamiento es atribuible al hecho de la presencia del Co, el cual facilita la precipitación de fase γ , acelerando dicho proceso, lo que se traduce en un valor de Energía de Activación inferior.

Aunque no hay datos de coeficientes de difusión en aleaciones ternarias Cu-Zn-Al, el valor del coeficiente de difusión en una aleación Cu-Zn es de 150 kJ/mol. Dado el valor de la energía de activación encontrado, se puede decir que el fenómeno de envejecimiento tiene lugar mediante procesos de difusión, tal y como era de esperar a partir de la observación en microscopía.

Mediante la comparación de las estructuras metalográficas obtenidas en los ensayos isotérmicos y a partir de la conversión en valores de tiempo para los ensayos anisotérmicos, cabe esperar que la primera señal de la transformación detectada en DSC, cuyo rango de temperaturas está comprendido entre 140 y 250 °C, correspondería al fenómeno de precipitación de γ , mientras que la segunda señal de transformación, comprendida entre 260 y 450 °C, correspondería al fenómeno de descomposición de β , observado en los ensayos isotérmicos. Así, por ejemplo, en el caso de la velocidad de calentamiento de 15 °C/min, se necesitan 20 minutos para alcanzar la temperatura de 300 °C, durante este tiempo tiene lugar el inicio de la precipitación de fase γ , pudiendo ser, por tanto, la señal registrada para las temperaturas de 140 a 250 °C. Mientras que durante las temperaturas comprendidas entre los 250 °C y los 400 °C tendrá lugar la formación de las lajas martensíticas y, sobre todo, la descomposición de β en las fases de equilibrio $\alpha + \gamma$.

La medida del calor desprendido en el proceso de envejecimiento ha puesto de manifiesto que los valores de energías se encuentran comprendidas en torno a 5 J/g, aunque los errores en la determinación de los mismos, particularmente para las velocidades de calentamiento bajas (5 y 10 °C/min) en calorimetría DSC, son del mismo orden de magnitud al valor de energía encontrado, por lo que, para estas velocidades de calentamiento, el resultado encontrado es fundamentalmente cualitativo.

b) Sobre los Parámetros Cinéticos.

A partir de los datos obtenidos, para las velocidades de calentamiento de 15 y 20 °C/min, se han determinado los parámetros cinéticos que rigen la ecuación JMA/AR, encontrándose un valor del exponente de anclaje $c = 1$ y un valor del exponente del tiempo, n , de 3.9 y 3.5, respectivamente.

Para Eon Sik Lee y Y. G. Kim (172, 173), un valor del exponente de anclaje $c = 1$ transforma la ecuación de JMA/AR en la ecuación de AR, significando que el fenómeno de envejecimiento, que tiene lugar, es un proceso de transformación bainítica. En la presente tesis se ha obtenido un exponente de anclaje $c = 1$, no teniéndose evidencia de una transformación bainítica, sino una transformación más compleja, como es la propuesta, con formación de reacciones de precipitación de γ en el seno de β , transformación martensítica de algo de β y descomposición final de ésta; transformaciones en las cuales están implicadas específicamente mecanismos de cizalladura y difusión.

El parámetro cinético n tiene un valor más alto que el encontrado por los autores E. Sik Lee y Y. G. Kim (173), los cuales dan valores que varían entre 2.6 y 2.23. Dado que el parámetro cinético n depende del mecanismo de nucleación y del proceso de crecimiento de la estructura formada durante el envejecimiento y como que en la aleación CuZnAlCo1 dicha nucleación está acelerada, los valores de n serán mayores a los encontrados por E. Sik Lee y Y. G. Kim.

9. CONCLUSIONES.

9.1. Sobre la Obtención, Caracterización y Procedimiento de Educación de Efecto Doble Memoria de Forma Basado en Martensita Estabilizada y su Evolución en Función del Ciclado Térmico.

1) *Se han obtenido y caracterizado, tanto estructural como calorimétricamente, distintas aleaciones con efecto memoria de forma base cobre. Las analogías y diferencias existentes entre ellas son la causa fundamental del distinto comportamiento frente al proceso de educación que confiere efecto doble memoria de forma (EDMF), basado en la estabilización de martensita inducida por tensión.*

2) *El método de educación basado en la estabilización de martensita inducida por tensión es capaz de conferir el EDMF en un único ciclo termomecánico.*

3) *El EDMF está asociado a la estabilización de martensita inducida por tensión (SSIM), como consecuencia de la aparición de precipitados que se forman durante el proceso de educación. Estos precipitados se han identificado como de fase γ .*

Cuando se educa mediante martensita estabilizada las dislocaciones no parecen intervenir a la hora de conferir el efecto doble memoria de forma.

4) Los valores máximos de EDMF, después de realizar 50 ciclos de transformación-retransformación en ausencia de tensión externa, son para las distintas aleaciones policristalinas:

- Para la aleación CuZnAlCo1 : $71 \% \pm 3\%$
- Para la aleación CuZnAlCo2 : $65 \% \pm 3 \%$
- Para la aleación CuAlMn1 : $48 \% \pm 3 \%$
- Para la aleación CuAlMnCo1 : $30 \% \pm 3 \%$
- Para la aleación CuAlNi1 : $33 \% \pm 3 \%$

5) La presencia de Co, sobresaturando las aleaciones CuZnAl, ayuda a la precipitación de fases ricas en Co que actúan como núcleos sobre los cuales pueden, a su vez, nuclear heterogéneamente y crecer fase γ . Esto justifica que las aleaciones CuZnAl sobresaturadas en Co alcancen mayores valores de Efecto Doble Memoria de Forma que el resto de aleaciones estudiadas.

6) El máximo de EDMF viene dado por la cantidad óptima de SSIM que permite orientar de manera adecuada las placas de martensita térmica, que se producirán en los sucesivos ciclos de transformación-retransformación :

- La obtención de una cantidad de SSIM, inferior a la que sería la cantidad óptima, significará una mayor separación entre placas de SSIM y con ello zonas donde la martensita de origen térmico podrá formarse con orientaciones al azar, causando una disminución del valor del % EDMF.

- La formación de una gran cantidad de SSIM significará una menor retransformación de $M \rightarrow \beta$, con el consiguiente aumento de forma caliente y por ello un menor valor de EDMF.

7) La cantidad óptima de SSIM es función de la temperatura de educación. Al aumentar la temperatura de educación :

- Cada vez se induce menor cantidad de martensita SIM, con la que poder formar SSIM.
- De la SIM formada, cada vez se estabiliza una mayor cantidad, ya que se facilita la precipitación de γ .

Estas dos tendencias opuestas controlan y confieren un máximo de EDMF en el método de educación basado en martensita estabilizada.

8) La educación mediante SSIM se caracteriza por la existencia de un rango de temperaturas de educación, para las cuales se alcanza un valor máximo de doble memoria de forma. Los valores encontrados, para las aleaciones estudiadas son :

- Para la aleación CuZnAlCo1 : 120 - 170 °C.
- Para la aleación CuZnAlCo2 : 110 °C.
- Para la aleación CuAlMn1 : 150 - 160 °C.
- Para la aleación CuAlMnCo1 : 130 - 150 °C.
- Para la aleación CuAlNi1 : 130 °C.

9) El % de doble memoria de forma viene determinado por el valor de la forma fría δ_F y de la forma caliente δ_C , las cuales dependen de la temperatura de educación, a la cual se estabiliza la martensita inducida por tensión. Al aumentar la temperatura de educación :

- δ_F aumenta hasta alcanzar un valor constante, el cual se alcanza a una temperatura de educación determinada que dependerá de la deformación producida en el proceso de educación. El aumento de δ_F se fundamenta en que cada vez hay una mejor orientación de las placas de martensita térmica producida por la SSIM.

- δ_C aumenta hasta alcanzar un valor constante, a una temperatura de educación determinada , que dependerá de la deformación producida en el proceso de educación. Este aumento de δ_C se asocia al hecho de que se va aumentando la cantidad de SSIM, lo que significa una menor retransformación de $M \rightarrow \beta$, así como a posibles deformaciones plásticas en zonas próximas a límites de grano.

10) El estudio del efecto del tiempo de educación, sobre el grado de EDMF, ha puesto de manifiesto que al aumentar la temperatura de educación, el tiempo de educación necesario para conseguir el máximo valor de EDMF disminuye, ya que se facilita la precipitación de γ y con ello la estabilización de SSIM.

Para la aleación CuZnAlCo1, el óptimo de doble memoria de forma, se obtiene para la temperatura de educación de 150°C y un tiempo de educación de 30'.

11) *En el estudio de la influencia de la deformación realizada para conferir la forma fría, se observa :*

- El valor máximo de doble memoria de forma es independiente de la deformación producida, en el proceso de educación, alcanzándose un valor promedio del 65 % de EDMF.

- La temperatura de educación, a la cual se alcanza el máximo % de EDMF, se desplaza hacia valores más bajos a medida que aumenta la deformación aplicada a la muestra, durante el proceso de educación. Sin embargo, para deformaciones iguales o superiores a 1.3 %, la temperatura de educación a la cual se obtiene el máximo de EDMF alcanza un valor estable de 120 °C.

12) *En el óptimo de las condiciones de educación se ha encontrado que, para la aleación CuZnAlCo2 con estructura β , para la aleación CuZnAlCo1 tensionada en β y la aleación CuZnAlCo1 tensionada en martensita, un mismo valor máximo de EDMF, por lo que en todos los casos hay que suponer que, independientemente de la estructura, siempre se consigue estabilizar aquel número mínimo de variantes de martensita que confiere el óptimo de EDMF.*

13) *Los valores de doble memoria de forma obtenidos al descargar las muestras en β o martensita, una vez que han sido educadas, son similares. Por ello el modo de descargar la aleación, una vez educada, no modifica el valor del % EDMF adquirido.*

14) Para una misma aleación, educar con estructuras iniciales de laminado, en estado de acritud, comporta peores resultados de EDMF que educar con estructuras iniciales en estado de recocido.

15) De la educación de muestras de la aleación CuZnAlCoI, enfriadas al aire o templadas en agua durante el tratamiento térmico previo a la educación, se observa :

- El máximo de doble memoria de forma alcanzado en muestras enfriadas al aire tiene un valor promedio del $75 \% \pm 3 \%$, siendo del mismo orden de magnitud al encontrado para las muestras templadas en agua ($70 \% \pm 3 \%$), no dependiendo, por tanto, el EDMF de la mayor o menor cantidad de vacantes existentes en la estructura.

- El máximo de doble memoria de forma se alcanza, para las muestras templadas, en un rango de temperaturas comprendido entre 120 y 170°C , y, en el caso de las muestras enfriadas al aire en un rango de temperaturas comprendido entre 140 y 150°C . Las vacantes facilitan la precipitación de fase γ y por tanto la obtención del máximo de doble memoria de forma en un intervalo de temperaturas más amplio.

16) Al educar mediante SSIM tiene lugar un aumento generalizado de las temperaturas singulares de transformación :

Esto es debido a la variación composicional en β como consecuencia de la precipitación de fase γ durante el proceso de educación, así como a la presencia de las placas de SSIM las cuales facilitan la transformación $\beta \rightarrow M$.

17) *La educación de un monocristal de la aleación CuZnAlCo1, mediante martensita SSIM, da mejores resultados de EDMF que la educación de un policristal de la misma aleación:*

El valor obtenido, para un monocristal educado a la temperatura de 150 °C y un tiempo de 30', es decir, en las mejores condiciones de educación para esta aleación, es de 155%, siendo mayor del 100 %. El elevado resultado de EDMF obtenido se atribuye a que se ha estabilizado un número de variantes de SIM inferior al necesario para conferir la forma del cilindro y como quiera que se ha realizado en la condiciones óptimas de educación, los resultados obtenidos son superiores al 100 %.

La influencia que ejerce la presencia del límite de grano en el material policristalino se fundamenta en el hecho que :

Al enfriar, la martensita térmica que se forma en cada cristal puede inducir, al llegar al límite de grano, la formación de martensita térmica en el cristal adyacente. Esta nueva martensita no tiene por que tener la orientación que le conferiría la martensita SSIM existente en este cristal, siendo la causa que produce una disminución del valor de EDMF.

18) *Para la aleación CuZnAlCoI educada mediante SSIM a la temperatura de 150 °C, después de realizarse 100.000 ciclos de transformación-retransformación, entre las temperaturas de 25 °C y 80 °C, mantiene un EDMF del 64 % ± 3 %, que equivale al 87 % de la educación inicial conferida.*

4) De acuerdo con el mecanismo de envejecimiento propuesto se justifica que la segunda etapa del fenómeno de envejecimiento isotérmico se caracterice por :

- aumento brusco de los valores de microdureza.
- aparición de las fases de equilibrio α y γ .
- disminución de las temperaturas singulares de transformación $\beta \rightarrow M$.

5) El envejecimiento de la aleación CuZnAlCo1, a la temperatura de 100 °C durante 12 horas permite alcanzar una microdureza de 197 HV2. Si la temperatura de envejecimiento es de 300 °C se alcanza un máximo de microdureza de 304 HV2 para un tiempo de dos horas.

6) Los resultados de calorimetría DSC en tratamientos de envejecimiento anisotérmico confirman la existencia de dos etapas, que pueden asimilarse con la formación de fase γ por precipitación, y la descomposición de β en las fases de equilibrio $\alpha + \gamma$, respectivamente.

7) La ecuación cinética que gobierna el proceso de envejecimiento anisotérmico de la aleación CuZnAlCo1, para la etapa de descomposición de β en las fases de equilibrio, se describe por la ecuación de Austin-Rickett :

$$\frac{dy}{dt} = kn (1 - y)^2 (kt)^{n-1}$$

el exponente del tiempo encontrado está comprendido entre $3.5 \leq n \leq 3.9$.

Los parámetros cinéticos que rigen el fenómeno son :

- Energía de Activación (Q) = 65.8 kJ/mol.

- Exponente de anclaje $c = 1$

INVESTIGACION FUTURA

- *Comparación de los resultados de EDMF obtenidos para muestras policristalinas CuZnAlCo con monocristales de aleaciones CuZnAl y CuZnAlCo.*
- *Estudio de la educación mediante martensita estabilizada en aleaciones de CuAlMnCo sobresaturadas en Co.*
- *Ensayos dinámicos "in situ" en TEM del mecanismo de nucleación y crecimiento de martensita térmica a partir de martensita SSIM.*
- *Estudio de la estabilidad del EDMF, conseguido mediante SSIM, en función de la temperatura del ciclado térmico, así como del tiempo de residencia a una temperatura por encima de A_f y por debajo de M_f . Realización de ensayos tanto a carga externa nula como constante.*
- *Estudio de la capacidad para adquirir EDMF en aleaciones base cobre con la utilización de otros elementos tales como Zr, B y Ti en sustitución del Co.*
- *Estudio del fenómeno de envejecimiento isotérmico en aleaciones con memoria de forma base cobre a temperaturas por encima de 300 °C.*
- *Estudio del fenómeno de envejecimiento isotérmico mediante ensayos "in situ" en calorimetría DSC.*

- *Estudio de las transformaciones que tienen lugar en el proceso de envejecimiento mediante la realización de ensayos "in situ" en difracción de Rayos X.*
- *Diseño y educación mediante martensita estabilizada de dispositivos que actúen bajo la acción térmica y/o termomecánica en aplicaciones tecnológicas.*

11. BIBLIOGRAFIA

1) R. J. Wasilewski.

Metallurgical Transactions A, 6A, (1975), 1405.

2) L. Delaey, J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran, J. Janssen, M. Andrade,
N. Mwamba.

Metals Forum, vol. 4, n.3, (1981), 164.

3) L. Delaey, R. V. Krishnan, H. Tas, H. Warlimont.

Journal of Materials Science, 9, (1974), 1521.

4) C. M. Wayman, T. W. Duerig.

Engineering Aspects of Shape Memory Alloys, Butterworth-Heineman, 1^a
Publicación, (1990), 3.

5) K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto, K. Shimizu.

Acta Metallurgica, vol. 24, (1976), 207.

6) C. M. Wayman.

Proceeds. of the 6th International Conference on Martensitic Transformation, Sidney
(Australia), 3-7 Julio, (1989), 1.

7) W. J. Zhu, W. Y. Chen, T. Y. Hsu.

Acta Metallurgica, vol. 33, nº 11, (1985), 2075.

8) K. Otsuka.

Proceeds. of the 6th International Conference on Martensitic Transformation, Sidney (Australia), 3-7 Julio, (1989), 393.

9) C. M. Wayman, K. Shimizu.

Met. Sci. Journal, 6, (1972), 175.

10) F. C. Lovey.

Proceedings "The Science and Technology of Shape Memory Alloys" EEC-COMETT 87/2/C-2/00863, Barcelona, (1989), 110.

11) L. Delaey, K. Mukherjee, M. Chandrasekaran.

Proceedings "The Science and Technology of Shape Memory Alloys" EEC-COMETT 87/2/C-2/00863, Barcelona, (1989), 117.

12) M. Zhu, D. Z. Yang, K. H. Kuo.

Acta Metallurgica, vol. 36, nº 5, (1988), 1329.

13) M. Cohen.

Metallurgical Transactions, vol. 3, (1972), 1095.

14) G. D. Sandrock, A. J. Perkins, R. F. Hehemann.

Metallurgical Transactions, vol. 2, (1971), 2769.

15) H. Livingston, K. Mukherjee.

Abstract Bulletin, TMS-AIME, Fall Meeting, (1970), 116.

16) M. Gigla, H. Morawiec.

Electron Microscopy, EUREM, Budapest, vol.2, (1984), 865.

17) M. Cohen.

Acta Metallurgica, vol. 20, (1972), 171.

18) M. Cohen.

Acta Metallurgica, vol. 20, (1972), 333.

19) H. Knapp, U. Dehlinger.

Acta Metallurgica, vol. 4, (1956), 189.

20) G. B. Olson, M. Cohen.

Metallurgical Transactions A, vol. 7A, (1976), 1897.

21) G. B. Olson, M. Cohen.

Metallurgical Transactions A, vol. 7A, (1976), 1905.

22) G. B. Olson, M. Cohen.

- Metallurgical Transactions A*, vol. 7A, (1976), 1915.
- 23) C. Mai, G. Guénin, M. Morin, F. Livet, P. F. Gobin.
Materials Science and Engineering, vol. 45, (1980), 217.
- 24) S. Kajiwara.
Metallurgical Transactions A, 17A, (1986) 1693.
- 25) K. E. Easterling, A. R. Thölen.
Acta Metallurgica, vol. 24, 1976, 333.
- 26) G. Guénin, P. F. Gobin.
Metallurgical Transactions A, 13A, (1982), 1127.
- 27) G. Guénin, P. F. Gobin.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-79, Cambridge, Mass., (1979), 400.
- 28) E. Scheil.
Z. Anorg. Chem., vol. 207, (1932), 21.
- 29) J. W. Christian, T. A. Read, C. M. Wayman.
Intermetallic Compounds, J. Wiley & Song, New York, (1967), 428.

- 30) J. Perkins.
Metallurgical Transactions, vol. 4, (1973), 2709.
- 31) C. M. Wayman.
Scripta Metallurgica, vol. 2, (1971), 1487.
- 32) T. A. Schroeder, I. Cornelis, C. M. Wayman.
Metallurgical Transactions A, 7A, (1976) 535.
- 33) L. C. Chang.
Journal Appl. Phys., vol. 23, (1952), 725.
- 34) T. Katata, H. Saka.
Philosophical Magazine A, vol. 59 n° 3, (1989), 677.
- 35) T. Saburi, C. M. Wayman.
Acta Metallurgica, vol. 27, (1979), 979.
- 36) K. Adachi, J. Perkins.
Metallurgical Transactions A, 16A, (1985), 1551.
- 37) F. C. Lovey, G. V. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckxs.
Scripta Metallurgica, vol. 19, (1985), 1223.

- 38) A. Caneiro, M. Chandrasekaran.
Scripta Metallurgica, vol. 22, (1988), 1797.
- 39) J. M. Guilemany, F. J. Gil.
Anales de Física, Serie B, vol. 86, (1990), 97.
- 40) K. Adachi, J. Perkins, C. M. Wayman.
Acta Metallurgica, vol. 36, (1988), 1343.
- 41) B. G. Mellor.
Proceedings "The Science and Technology of Shape Memory Alloys"
EEC-COMETT 87/2/C-2/00863, Barcelona, (1989), 274.
- 42) M. Ahlers.
Scripta Metallurgica, vol. 8, (1974), 213.
- 43) J. M. Guilemany, F. J. Gil.
Thermochimica Acta, 167, (1990), 129.
- 44) J. M. Guilemany, F. J. Gil.
Materials Letters, vol. 10, n^o 3, (1990), 145.
- 45) J. M. Guilemany, F. J. Gil.
Mat. Research Bulletin, vol. 25, (1990), 1325.

- 46) J. Muntasell, J. LL. Tamarit, J. M. Guilemany, J. Gil, E. Cesari.
Mat. Research Bulletin, vol. 23, (1988), 1585.
- 47) Wu Jianxin, Jiang Bohong, T. Y. Hsu.
Acta metallurgica, vol. 36, nº 6, (1988), 1521.
- 48) D. N. Adnyana.
Metallography, 18, (1985), 187.
- 49) D. N. Adnyana.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 774.
- 50) F. J. Gil, J. M. Guilemany.
V Congreso Nacional y I Iberoamericano de Tratamientos Térmicos, Tratermat-92, Barcelona, 21-23 de Octubre, (1992), 245.
- 51) J. Muntasell, J. LL. Tamarit, E. Cesari, J. M. Guilemany, J. Gil.
Materials Research Bulletin, vol. 24, (1989), 445.
- 52) Y. Nishi, Y. Miyagawa, N. Sukemoto, T. Morishita, E. Yajima.
Scripta Metallurgica, vol. 19, (1985), 1273.
- 53) J. S. Lee, C. M. Wayman.

Metallography, 19, (1986), 401.

54) X. W. Zhou, T. Y. Hsu.

Acta Metallurgica et mat., vol. 39, n° 6, (1991), 1041.

55) X. W. Zhou, T. Y. Hsu.

Acta Metallurgica et mat., vol. 39, n° 6, (1991), 1045.

56) J. M. Cook, L. M. Brown.

Scripta Metallurgica, vol. 12, (1978), 949.

57) M. Ahlers.

Discussion Meeting on CuZnAl Martensite Shape Memory Alloys, Leuven, Belgique,
(1984), 13.

58) A. Abu Arab, M. Ahlers.

Journal de Physique, Colloque C4, supplément au n° 12, Tome 43, (1982), C4-709.

59) J. Dutkiewicz, E. Cesari, C. Seguí, J. Pons.

Journal de Physique IV, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III, vol.
1, (1991), C4-229.

60) N. F. Kennon, D. P. Dunne, L. Middleton.

Metallurgical Transactions A, 13A, (1982), 551.

- 61) J. Pons, E. Cesari.
Thermochimica Acta, 145, (1989), 237.
- 62) F. C. Lovey, E. Cesari, C. Auger, LL. Mañosa, R. Rapacioli.
Materials Science Forum, vols. 56-58, (1990), 493.
- 63) F. J. Gil, J. M. Guilemany.
Revista Metalurgica, Madrid, 27, (6), (1991), 392.
- 64) Y. Itsumi, Y. Miyamoto, T. Takashima, K. Kamei, K. Sugimoto.
Materials Science Forum, vols. 56-58, (1990), 464.
- 65) P. Charbonnier, L. Buffard, M. Morin, E. Weynant.
Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au n° 12, Tome 43, (1982), C4-223.
- 66) E. Hornbogen.
Acta Metallurgica, vol. 33, n° 4, (1985), 595.
- 67) H. Pops.
Metallurgical Transactions, 1, (1970), 251.
- 68) T. Todoroki, H. Tamura, Y. Suzuki.
Proceedings on International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 748.

- 69) J. M. Guilemany, F. J. Gil.
Thermochimica Acta, 161, (1990), 23.
- 70) J. M. Guilemany, F. J. Gil.
Revista Metalúrgica, Madrid, 26 (3), (1990), 165.
- 71) F. J. Gil, J. M. Guilemany.
Deformación Metálica, 172, (1991), 35.
- 72) J. Van Humbeeck, J. Janssen, Mwamba-Ngoie, L. Delaey.
Scripta Metallurgica, vol. 18, (1984), 893.
- 73) L. Delaey, T. Suzuki, J. Van Humbeeck.
Scripta Metallurgica, vol. 18, (1984), 899.
- 74) A. Abu Arab, M. Ahlers.
Acta Metallurgica, vol. 36, nº 9, (1988), 2627.
- 75) T. M. Wang, B. Y. Wang, B. X. Feng, C. L. Liu, B. H. Jiang, Z. Y. Xu.
Phys. Stat. Solidi, 114, (1989), 451.
- 76) L. C. Zhao, J. H. Hang, T. C. Lei, H. Gu, Y. S. He.
Scripta Metallurgica, vol. 20, (1986), 29.

- 77) M. H. Wu, C. M. Wayman.
Materials Science Forum, vols. 56-58, (1990), 553.
- 78) J. Janssen, J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran, N. Mwamba, L. Delaey.
Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au n° 12, Tome 43, (1982), C4-715.
- 79) J. Van Humbeeck, D. Seegers, L. Delaey.
Scripta Metallurgica, vol. 19, (1985), 477.
- 80) F. M. Mazzolai, B. Coluzzi, C. Costa, S. Ceresara, A. Giarda.
Key Engineering Materials, vol. 48, (1990), 27.
- 81) M. Mantel, R. Rapacioli, G. Guénin.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 880.
- 82) S. S. Leu, C. T. Hu.
Scripta Metallurgica, vol. 23, (1989), 1925.
- 83) G. Scarsbrook, J. Cook, W. M. Stobbs.
Metallurgical Transactions A, vol. 15A, (1984), 1977.
- 84) D. Schofield, A. P. Miodownik.
Metals Technology, (1980), 167.

- 85) M. M. Reyhani, P. G. McCormick.
Scripta Metallurgica, vol. 21, (1987), 549.
- 86) A. Abu Arab, M. Chandrasekaran, M. Ahlers.
Scripta Metallurgica, vol. 18, (1984), 709.
- 87) Y. Hashiguchi, H. Higuchi, I. Matsui, T. Nütani, H. Tokunoh, Y. Ikai.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 832.
- 88) I. Cooreman, J. Van Humbeeck, L. Delaey.
Acta metallurgica et materialia, vol. 38, n^o 12, (1990), 2663.
- 89) J. M. Cook, L. M. Brown.
Scripta Metallurgica, vol. 12, (1978), 949.
- 90) T. Suzuki, R. Kojima, Y. Fujii, A. Nagasawa.
Acta Metallurgica, vol. 37, n^o 1, (1989), 163.
- 91) L. Delaey, T. Suzuki, J. Van Humbeeck.
Scripta Metallurgica, vol. 18, (1984), 899.
- 92) M. de Graef, J. Van Humbeeck, M. Andrade, L. Delaey.
Scripta Metallurgica, vol. 19, (1985), 643.

- 93) M. de Graef, J. Van Humbeeck, L. Delaey.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformation, ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 850.
- 94) M. De Graef, L. Delaey, D. Broddin.
Physica Stat. Solidi (a), 107, (1988), 597.
- 95) J. M. Guilemany, J. Fernández.
Tratamientos Térmicos, Mayo, (1992), 39.
- 96) J. Perkins.
Materials Science and Engineering, 51, (1981), 181.
- 97) T. A. Schroeder, C. M. Wayman.
Scripta Metallurgica, vol. 11, (1977), 225.
- 98) H. Tas, L. Delaey, A. Deruyttere.
Journal Less Common Metals, 28, (1972), 141.
- 99) J. Perkins.
Scripta Metallurgica, vol. 8, (1974), 1469.
- 100) T. Shiming, L. Jinhai, Y. Chiwei.
Scripta Metallurgica et materialia, vol. 25, (1991), 1119.

- 101) R. J. Wasilewski.
Scripta Metallurgica, vol. 9, (1975), 417.
- 102) K. Enami, A. Nagasawa, S. Nenno.
Scripta Metallurgica, vol. 9, (1975), 941.
- 103) A. Nagasawa, K. Enami, Y. Ishino, Y. Abe, S. Nenno.
Scripta Metallurgica, vol. 8, (1974), 1055.
- 104) T. Saburi, S. Nenno.
Scripta Metallurgica, vol. 8, (1974), 1363.
- 105) D. Rios Jara, G. Guénin.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 757.
- 106) D. Rios Jara, G. Guénin.
Acta Metallurgica, vol. 35, n^o 1, (1987), 109.
- 107) D. Rios Jara, G. Guénin.
Acta Metallurgica, vol. 35, n^o 1, (1987), 121.
- 108) E. Hornbogen.
Pract. Metallography, 26, (1989), 279.

- 109) A. Q. Khan, G. Van der Perre, L. Delaey.
Journal Materials Science, 7, (1978), 1401.
- 110) M. Chandrasekaran, R. Rapacioli, L. Delaey.
Scripta Metallurgica, vol. 10, (1976), 501.
- 111) C. M. Friend, A. P. Miodownik.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations,
ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 902.
- 112) C. M. Friend.
Scripta Metallurgica, vol. 21, (1987), 843.
- 113) M. Zhu, D. Z. Yang.
Scripta Metallurgica, vol. 22, (1988), 5.
- 114) A. Ritter, N. Y. C. Yang, D. P. Pope, C. Laird.
Metallurgical Transactions A, 10A, (1979), 667.
- 115) K. Oishi, L. C. Brown.
Metallurgical Transactions, vol. 2, (1971), 1971.
- 116) T. Saburi, I. Inada, S. Nenno, N. Hori.
Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au n° 12, Tome 43, (1982),

C4-633.

- 117) M. Sade, A. Hazarabedian, A. Uribarri, F. C. Lovey.
Phase Transformations'87. The Institute of Metals, Cambridge, Julio, (1987), 279.
- 118) E. Cesari, C. Picornell, J. Pons, M. Sade.
Journal de Physique IV, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III, vol. 1, (1991), C4-451.
- 119) J. Perkins, R. O. Sponholz.
Metallurgical Transactions A, vol. 15A, (1984), 313.
- 120) L. Delaey, J. Thienel.
"Shape Memory Effects in Alloys", J. Perkins, ed. Plenum New York, NY, (1975), 341.
- 121) M. M. Reyhani, P. G. McCormick.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 896.
- 122) R. Rapacioli, V. Torra, E. Cesari, J. M. Guilemany, J. R. Miguel.
Scripta Metallurgica, vol. 22, (1988), 261.
- 123) J. M. Guilemany, J. R. Miguel, V. Torra, E. Cesari, R. Rapacioli, G. Guénin.

Patente de Invención Española nº 8800990, Marzo 1988.

124) *J. M. Guilemany, J. Fernández.*

XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad de Física, Palma, (1989), 183.

125) *In-Chul Lee, In-Sang Chung.*

Scripta Metallurgica, vol. 23, (1989), 161.

126) *B. G. Mellor, J. M. Guilemany, J. R. Miguel, J. Fernández, A. Amengual,
F. C. Lovey, V. Torra.*

Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 24, (1990), 241.

127) *J. M. Guilemany, J. Fernández.*

*III Congreso Nacional de la Deformación Metálica, DEFORMETAL /90,
Deformación Metálica, Abril (1990), 363, ed. PRENSA XXI S.A., ISBN
84-86052-23-8.*

128) *J. M. Guilemany, J. Fernández.*

*Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Tomo, LXXXIV,
Cuaderno Tercero, (1990), 511.*

129) *J. M. Guilemany, B. G. Mellor, J. Fernández.*

Scripta Metallurgica, vol. 24, (1990), 1941.

- 130) J. M. Guilemany, J. Fernández.
IV Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos, TRATERMAT'90, 13-15 de Noviembre, (1990), 13.
- 131) J. M. Guilemany, J. Fernández.
3ª Reunión Nacional de Ciencia de Materiales, Sevilla, 3-5 de Diciembre, (1990), 311.
- 132) B. G. Mellor, J. M. Guilemany, J. Fernández.
Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III, vol. 1, (1991), C4-457.
- 133) J. M. Guilemany, B. G. Mellor, J. Fernández.
Materials Letters, 13, (1992), 105.
- 134) J. M. Guilemany, B. G. Mellor, J. Fernández.
Journal of Materials Science Letters, 11, (1992), 964.
- 135) J. M. Guilemany, R. Rapacioli, J. R. Miguel.
Inst. Phys. Conf. Ser. No. 93, Volumen 2, Capítulo 13, EUREM 88, York, England, (1988), 491.
- 136) F. J. Gil, J. M. Guilemany.
Pract. Metallography, 28, (1991), 585.

- 137) M. Nishida, T. Honma.
Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au n° 12, Tome 43, (1982),
C4-225.
- 138) M. Nishida, T. Honma.
Scripta Metallurgica, vol. 18, (1984), 1293.
- 139) M. Nishida, T. Honma.
Scripta Metallurgica, vol. 18, (1984), 1299.
- 140) M. Nishida, C. M. Wayman, T. Honma.
Scripta Metallurgica, vol. 18, (1984), 1389.
- 141) T. Honma.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations,
ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 709.
- 142) R. Kainuma, M. Matsumoto, T. Honma.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations,
ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 717.
- 143) W. Jing-Cheng, Y. Shi-Wei.
Scripta Metallurgica, vol. 23, (1989), 363.

- 144) Y. Liu, P. G. McCormick.
Scripta Metallurgica, vol. 22, (1988), 1327.
- 145) Y. Liu, P. G. McCormick.
Materials Science Forum, vols. 56-58, (1990), 585.
- 146) L. Contardo, G. Guénin.
Acta metallurgica et materialia, vol. 38, n^o 7, (1990), 1267.
- 147) C. Rogueda, P. Vacher, C. LExcellent, L. Contardo, G. Guénin.
Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III,
(1991), C4-409.
- 148) H. Flores Zúñiga, S. Belkahla, G. Guénin.
Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III,
(1991), C4-289.
- 149) L. Contardo, G. Guénin.
Materials Science Forum, vols. 56-58, (1990), 529.
- 150) M. A. Morris.
Acta Metallurgica et Materialia, vol. 40, n^o 7, (1992), 1573.
- 151) S. Eucken, T. W. Duerig.

Acta Metallurgica, vol. 37, n° 8, (1989), 2245.

152) R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey.

Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III,
(1991), C4-403.

153) R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey.

Acta metallurgica et materialia, vol. 40, n° 3, (1992), 501.

154) R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey.

Acta metallurgica et materialia, vol. 40, n° 11, (1992), 2921.

155) N. Jost, M. Hühner.

Pract. Metallography, 26, (1989), 295.

156) N. Jost.

Journal de Physique, Colloque C4, Supplément au Journal de Physique III,
(1991), C4-445.

157) M. M. Kostic, E. B. Hawbolt, L. C. Brown.

Metallurgical Transactions A, 7A, (1976), 1643.

158) S. S. Leu, C. T. Hu.

Metallurgical Transactions A, 22A, (1991), 25.

- 159) Y. S. Han, Y. G. Kim.
Journal of Material Science, 21, (1986), 2711.
- 160) J. Singh, H. Chen, C. M. Wayman.
Metallurgical Transactions A, 17A, (1986), 65.
- 161) M. A. Dvorack, N. Kuwano, S. Polat, H. Chen, C. M. Wayman.
Scripta Metallurgica, vol. 17, (1983), 133.
- 162) J. V. Wood.
Scripta Metallurgica, vol. 16, (1982), 271.
- 163) D. P. Dunne, N. F. Kennon.
Metals Forum, vol. 4, n° 3, (1981), 176.
- 164) T. Y. Hsu, X. W. Zhou.
Acta metallurgica et materialia, vol. 39, n° 11, (1991), 2615.
- 165) R. F. Heheman, K. R. Kinsman, H. I. Aaronson.
Metallurgical Transactions, vol. 3, (1972), 1077.
- 166) M. H. Wu, J. Perkins, C. M. Wayman.
Acta Metallurgica, vol. 37, n° 7, (1989), 1821.

167) I. Cornelis, C. M. Wayman.

Acta Metallurgica, vol. 22, (1974), 291.

168) R. D. Garwood.

Journal Institute of Metals, 83, (1954), 64.

169) M. M. Kostic, E. B. Hawbolt.

Metallurgical Transactions A, 10A, (1979), 165.

170) E. Sik Lee, Y. G. Kim.

Metallurgical Transactions A, 21 A, (1990), 1681.

171) E. Sik Lee, Y. G. Kim.

Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 24, (1990), 745.

172) E. Sik Lee, Y. G. Kim.

Acta metallurgica et materialia, vol. 38, n° 9, (1990), 1669.

173) E. Sik Lee, Y. G. Kim.

Acta metallurgica et materialia, vol. 38, n° 9, (1990), 1677.

174) K. Takezawa, S. Sato.

Metallurgical Transactions A, 21A, (1990), 1541.

- 175) K. Takezawa, S. Sato.
Proceedings International Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT-86, Nara (Japan), (1986), 625.
- 176) R. D. Garwood.
Metallurgical Transactions, vol. 4, (1973), 1375.
- 177) B. R. Muddle, J. Fraser.
Proceedings International Conference on Solid-Solid Phase Transformations, TMS-AIME, Warrendale PA, (1983), 987.
- 178) G. W. Lorimer, G. Cliff, H. I. Aaronson, K. R. Kinsman.
Scripta Metallurgica, vol. 9, (1975), 271.
- 179) K. Chattopadhyay, H. I. Aaronson.
Acta Metallurgica, vol. 34, n° 4, (1986), 695.
- 180) K. Chattopadhyay, H. I. Aaronson.
Acta Metallurgica, vol. 34, n° 4, (1986), 713.
- 181) M. H. Wu, B. C. Muddle, C. M. Wayman.
Acta Metallurgica, vol. 36, n° 8, (1988), 2095.
- 182) J. M. Guilemany, F. X. Gil, J. R. Miguel, F. Peregrín.

Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Tomo LXXXII, cuadernos 3 y 4, (1988).

183) *J. Perkins, W. E. Muesing.*

Metallurgical Transactions A, 14A, (1983), 33.

12. TABLAS Y FIGURAS

Tabla I. Aleaciones con transformación martensítica termoelástica.

ALEACION	CARACTERISTICA
Fe-Pt Cu-Al-Ni Cu-Zn Cu-Zn-X (X = Al, Ni, Ag, Au, Cd, In, Ga, Si)	Fe ₃ Pt (ordenada) $\beta_1 \rightarrow \gamma_1$ (cc) \rightarrow ortorromb. (2H) $\beta_2 \rightarrow \beta_2$ (cc) \rightarrow ortorromb. (3R) $\beta_2 \rightarrow \beta_2$ (cc) \rightarrow ortorromb. (3R)
Ag-Cd Ni-Ti Cu-Al-Mn Acero Inox. 304	$\beta_2 \rightarrow \gamma_2$ (cc) \rightarrow ortorromb. (2H) cc \rightarrow ortorrómbica β_1 (cc) \rightarrow γ_1 (ortorromb. 2H) ccc \rightarrow α' (cc)

Tabla II. Composición química, temperaturas M_s y tamaños de grano.

Aleacion	Composicion	M_s (°C)	Tamaño Grano (μm)
X	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al	107	920
XB-1	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.051 B	120	250
XB-2	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.031 B	-	350
XB-3	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.011 B	133	500
XAlB2-1	70.7 Cu- 27.7 Zn- 3.58 Al + 0.051 AlB2	130	300
XAlB2-2	70.7 Cu- 27.7 Zn- 3.58 Al + 0.03 AlB2	127	640
XAlB2-3	70.7 Cu- 27.7 Zn- 3.58 Al + 0.01 AlB2	132	730
XTiB2-1	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.051 TiB2	142	760
XTiB2-2	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.03 TiB2	136	780
XTiB2-3	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.01 TiB2	127	900
XCrB2-1	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.052 CrB2	135	550
XCrB2-2	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.03 CrB2	136	620
XNiB-1	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.052 NiB	125	250
XNiB-2	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.034 NiB	124	300
XNiB-3	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.016 NiB	125	450
XZr-1	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 1.26 Zr	110	25
XZr-2	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.91 Zr	111	40
XZr-3	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.64 Zr	110	40
XZr-4	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.3 Zr	120	50
XTi-1	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.8 Ti	116	60
XTi-2	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.52 Ti	112	90
XTi-3	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.32 Ti	85	90
XTi-4	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.22 Ti	102	100
XCr-1	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.99 Cr	123	500
XCr-2	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.78 Cr	127	650
XCr-3	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.31 Cr	120	550
XV-1	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 1.25 V	106	300
XV-2	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 1.03 V	115	300
XV-3	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.72 V	109	500
XV-4	70.7 Cu- 25.7 Zn- 3.58 Al + 0.53 V	120	500
Y	65.6 Cu- 31.4 Zn- 2.95 Al + 0.1 Zr	<-192	130
YZr	65.6 Cu- 31.4 Zn- 2.95 Al + 1.1 Zr	-145	50
YTi	65.6 Cu- 31.4 Zn- 2.95 Al + 0.1 Zr - 1.1 Ti	-150	80
YCr	65.6 Cu- 31.4 Zn- 2.95 Al + 0.1 Zr - 1.1 Cr	-167	100
YV	65.6 Cu- 31.4 Zn- 2.95 Al + 0.1 Zr - 1.1 V	-165	350

Tabla III. Valores de las constantes A, B, C y D determinadas mediante regresión lineal a partir de las ecuaciones [30] y [31].

Rangos Q/RT	A	B	r ²	C	D	r ²
2-5	1.50365	1.0889	0.99874	0.09110	0.7314	0.96656
5-10	1.24753	2.3574	0.99973	0.02549	0.4145	0.97685
10-15	1.15123	3.2887	0.99996	0.01010	0.2676	0.99115
15-20	1.10932	3.9082	0.99999	0.00544	0.1992	0.99529
20-25	1.08570	4.3767	0.99999	0.00341	0.1589	0.99707
25-30	1.07051	4.7545	0.99999	0.00233	0.1324	0.99800
30-40	1.05589	5.2019	0.99999	0.00149	0.1066	0.99492
40-55	1.04149	5.7829	0.99999	0.00083	0.0803	0.99363
55-70	1.03160	6.3211	0.99999	0.00049	0.0615	0.99628
70-90	1.02477	6.8009	0.99999	0.00030	0.0486	0.99591

Tabla IV. Composición (% peso) y concentración electrónica (e/a) de las distintas aleaciones estudiadas.

ALEACION	COMPOSICION					e/a
	Zn	Al	Mn	Ni	Co	
CuZnAlCo1	20.2	6.6			0.7	1.47
CuZnAlCo2	18.9	6.7			0.5	1.46
CuAlMnCo1		11.1	4.9		0.6	1.45
CuAlMn1		11.7	5.4			1.47
CuAlNi1		13.4		3.0		1.52

Tabla V. Temperaturas Singulares de la transformación $\beta \leftrightarrow M$.

ALEACION	TEMPERATURAS SINGULARES			
	M _t	M _s	A _s	A _t
CuZnAlCo1	- 2	30	22	42
CuZnAlCo2	- 19	5	- 9	18
CuAlMnCo1	26	55	38	70
CuAlMn1	- 16	21	22	51
CuAlNi1	- 3	29	19	48

Tabla VI. Estructuras de las distintas aleaciones obtenidas.

ALEACION	ESTRUCTURA DE TEMPLE
<i>CuZnAlCo1</i>	<i>Martensítica</i>
<i>CuZnAlCo2</i>	β
<i>CuAlMnCo1</i>	<i>Martensítica</i>
<i>CuAlMn1</i>	β + <i>Martensita</i>
<i>CuAlNi1</i>	<i>Martensítica</i>

Tabla VII. Tratamientos térmicos previos al proceso de educación, en función de los distintos ensayos realizados.

ALEACION	ETAPA 1		
<i>CuZnAlCo1</i>	<i>850 °C(15')-Agua(20 °C)</i>	<i>850 °C(15')-Aire(20 °C)</i>	<i>STT</i>
<i>CuZnAlCo2</i>	<i>850 °C (15') - Agua (20 °C)</i>		
<i>CuAlMnCo1</i>	<i>850 °C (15') - Agua (100 °C)</i>		
<i>CuAlMn1</i>	<i>SIN TRATAMIENTO TERMICO</i>		
<i>CuAlNi1</i>	<i>850 °C (1') - Agua(20 °C)</i>		

STT = Sin Tratamiento Térmico.

Tabla VIII. Diámetros de los cilindros utilizados y deformaciones producidas, para cada una de las aleaciones.

ALEACION	ϕ (mm)					ϵ (%)				
	30	38	48	60	75	1.6	1.3	1	0.8	0.7
<i>CuZnAlCo1</i>										
<i>CuZnAlCo2</i>	75					0.7				
<i>CuAlMnCo1</i>	48					1				
<i>CuAlMn1</i>	48					2.1				
<i>CuAlNi1</i>	60					0.8				

Tabla IX. Condiciones de educación para la evaluación de la temperatura óptima de educación ($^{\circ}\text{C}$).

ALEACION	T_{INICIAL}	T_{FINAL}	ΔT	ϵ (%)
CuZnAlCo1	50	240	10	1
CuAlMnCo1	90	190	20	1
CuAlNi1	110	190	20	0.8

Tabla X. Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) y tiempos de educación (min) para las distintas probetas estudiadas, procedentes de la aleación CuZnAlCo1.

$T_{\text{EDUCACIÓN}}$	Tiempo				
80	5	10	15	30	60
100	5	10	15	30	60
150	5	10	15	30	60
200	5	10	15	30	60

Tabla XI. Diámetro del cilindro (mm) y temperaturas de educación ($^{\circ}\text{C}$) de las distintas muestras de la aleación CuZnAlCo1.

(mm)	$T_{\text{EDUCACIÓN}}$ ($^{\circ}\text{C}$)				
30	100	120	140	160	180
38	100	120	140	160	180
48	100	120	140	160	180
60	100	120	140	160	180
75	100	120	140	160	180

Tabla XII. Condiciones de ensayo utilizadas para estudiar el efecto de la estructura original sobre el grado de doble memoria de forma.

Aleación	Estructura inicial	Tratamiento Térmico	$(T_{ED})_I$	$(T_{ED})_F$	ΔT	ϕ
CuZnAlCo2	β	850 °C → agua (20 °C)	30	170	20	75
CuZnAlCo1	Martensita	850 °C → agua (20 °C) Tensionada a 100 °C	100	180	20	48
CuAlMn1	β + Martensita	Sin Tratamiento	125	225	20	48

Tabla XIII. Condiciones de ensayo utilizadas para estudiar el efecto de los defectos sobre el grado de doble memoria.

Aleación	Tratamiento Térmico	$(T_{ED})_I$ (°C)	$(T_{ED})_F$ (°C)	ΔT (°C)	ϕ (mm)
CuZnAlCo1	850 °C → agua (20 °C)	50	240	10	48
CuZnAlCo1	850 °C → Enfriada aire	50	220	10	48

Tabla XIV. Condiciones de ciclado manual.

ALEACION	N	Baño 1	Baño 2
		(forma fría)	(forma caliente)
CuZnAlCo1	1000	agua (20 °C)	agua (100 °C)
CuZnAlCo2	100	- 98 °C	agua (20 °C)
CuAlMnCo1	300	agua (20 °C)	agua (100 °C)
CuAlMn1	50	- 196 °C	agua (20 °C) (*)
CuAlNi1	200	agua (20 °C)	agua (100 °C)

(*) Se realizó un ciclo adicional en agua a 100 °C.

Tabla XV. Muestras sometidas a 100.000 ciclos de transformación - retransformación para verificar el % de EDMF adquirido después del proceso de educación.

ALEACION	T_{ED} ($^{\circ}C$)	NOMENCLATURA
CuZnAlCo1	100	Zn-100
CuZnAlCo1	150	Zn-150
CuAlMnCo1	150	Mn-150

Tabla XVI. Temperaturas de envejecimiento ($^{\circ}C$) y tiempos de envejecimiento estudiados, para la aleación CuZnAlCo1.

$T_{ENVEJECIMIENTO}$ ($^{\circ}C$)	TIEMPO					
100	30'	1h	2h	6h	12h	
150	30'	1h	2h	6h	12h	
200	15'	30'	1h	2h	6h	12h
250	15'	30'	1h	2h	6h	12h
300	15'	30'	1h	2h	6h	12h

Tabla XVII. Valores de curvatura δ_F y δ_C (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), correspondientes a la aleación CuZnAlCo1.

a) Valores de δ_F .

TEMPERATURAS DE EDUCACION																				
N	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240
0	49	48	49	46	52	48	46	50	46	47	52	48	50	50	48	55	50	48	50	47
1	13	12	13	11	20	38	46	49	48	46	48	50	52	51	50	53	50	48	50	47
5	8	6	7	7	11	20	41	49	48	46	48	53	53	52	51	53	50	48	50	47
10	8	6	7	7	9	18	40	48	48	44	48	53	53	52	51	52	50	48	50	47
50	8	6	7	7	9	-	40	48	46	44	48	53	54	53	52	52	50	48	50	47
100	8	6	7	7	9	14	40	48	44	44	50	53	54	53	52	55	50	48	50	47
200	8	6	7	7	9	-	40	48	44	44	50	53	54	53	52	53	-	-	-	-
300	6	6	7	7	9	-	40	48	44	44	50	53	54	53	52	53	-	-	-	-
400	6	6	7	7	9	-	40	48	44	44	50	53	54	53	52	53	-	-	-	-
500	6	6	7	7	9	-	40	48	44	44	50	53	54	53	52	53	-	-	-	-
750	6	6	7	7	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	6	6	7	7	9	-	40	47	44	44	50	50	54	53	52	53	-	-	-	-

b) Valores de δ_C .

δ_C	0	0	0	0	0	0	13	21	20	20	22	23	27	29	32	34	40	41	43	42
------------	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tabla XVIII. Valores del % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para la aleación CuZnAlCo1.

N	TEMPERATURAS DE EDUCACION																			
	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240
0	117	114	117	110	124	114	79	69	62	64	72	59	55	50	38	50	24	16	17	12
1	31	29	31	26	48	90	79	67	66	62	62	64	60	52	43	45	24	16	17	12
5	19	14	17	17	26	48	67	67	66	62	62	71	62	55	45	45	24	16	17	12
10	19	14	17	17	21	43	64	64	66	57	62	71	62	55	45	43	24	16	17	12
50	19	14	17	17	21	-	64	64	62	57	62	71	65	57	48	43	24	16	17	12
100	19	14	17	17	21	33	64	64	57	57	67	71	65	57	48	50	24	16	17	12
200	19	14	17	17	21	-	64	64	57	57	67	71	65	57	48	45	-	-	-	-
300	14	14	17	17	21	-	64	64	57	57	67	71	65	57	48	45	-	-	-	-
400	14	14	17	17	21	-	64	64	57	57	67	71	65	57	48	45	-	-	-	-
500	14	14	17	17	21	-	64	64	57	57	67	71	65	57	48	45	-	-	-	-
750	14	14	17	17	21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	14	14	17	17	21	-	64	62	57	57	67	64	65	57	48	45	-	-	-	-

Tabla XIX. Valores de la curvatura δ (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para las muestras de la aleación CuAlMnCo1.

a) Valores de δ_g .

N	TEMPERATURAS DE EDUCACION					
	90	110	130	150	170	190
0	24	18	23	22	21.5	20
1	18.5	15	21	18.5	18	19.5
5	15.5	13.5	20	18.5	17	18
10	15.5	13.5	19	18	17	18
50	15.5	13.5	19	18	17	18
100	15.5	13.5	19	18	17	18
200	15.5	13.5	20	18	17	18
300	15.5	13.5	20	18	17	18

b) Valores de δ_c .

δ_c	3.5	4	7	5.5	4.5	6
------------	-----	---	---	-----	-----	---

Tabla XX. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para las muestras de la aleación CuAlMnCo1.

N	% EDMF					
	90	110	130	150	170	190
0	49	34	35	35	40	34
1	36	27	33	31	32	32
5	29	23	31	31	29	29
10	29	23	28	30	29	29
50	29	23	28	30	29	29
100	29	23	31	30	29	29
200	29	23	31	30	29	29
300	29	23	31	30	29	29

Tabla XXI. Valores de la curvatura δ (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), para las muestras de la aleación CuAlNi1.

a) Valores de δ_p .

N	TEMPERATURAS DE EDUCACION				
	110	130	150	170	190
0	36	35	41	41	45
1	18	24	32	21	20.5
5	16	22.5	15	21	18
10	15	22	15.5	21	17
50	15	20	14	18.5	14.5
100	15	20	10.5	17.5	14.5
200	14	19.5	10.5	16.5	13.5

b) Valores de δ_c .

δ_c	6	6	5.5	10.5	9.5
------------	---	---	-----	------	-----

Tabla XXII. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), para las muestras de la aleación CuAlNi1.

N	% EDMF				
	110	130	150	170	190
0	71	69	85	73	85
1	29	43	63	25	26
5	24	39	23	25	20
10	21	38	24	25	18
50	21	33	20	19	12
100	21	33	12	17	12
200	19	32	12	14	10

Tabla XXIII. Valores de la curvatura δ (mm) en función del tiempo de educación (min) y del número de ciclos (N), para las muestras educadas a la temperatura de 80 °C.

a) Valores de δ_F .

N	TIEMPO				
	5	10	15	30	60
0	36	33	43	40	48
1	12	14	15	14	19
2	12	14	14	14	18
3	11	13	14	14	18
4	11	13	14	13	15
5	11	13	12	13	15
10	11	13	12	13	15
50	11	13	12	13	15

b) Valores de δ_c .

δ_c	0	0	0	0	0
------------	---	---	---	---	---

Tabla XXIV. Valores de la curvatura δ (mm) en función del tiempo de educación (min) y del número de ciclos (N), para las muestras educadas a la temperatura de 100 °C.

a) Valores de δ_F .

N	TIEMPO				
	5	10	15	30	60
0	46	46	39	48	48
1	19	24	25	38	41
2	14	12	17	33	35
3	10	12	17	26	33
4	10	12	17	22	25
5	10	12	17	20	25
10	10	12	17	20	25
50	10	12	17	20	25

b) Valores de δ_c .

δ_c	0	0	0	0	0
------------	---	---	---	---	---

Tabla XXV. Valores de la curvatura δ (mm) en función del tiempo de educación (min) y del número de ciclos (N), para las muestras educadas a la temperatura de 150 °C.

a) Valores de δ_F .

N	TIEMPO				
	5	10	15	30	60
0	38	37	43	52	45
1	38	37	44	48	47
2	38	37	44	48	47
3	37	37	44	48	47
4	37	37	44	48	47
5	37	37	44	48	47
10	36	36	44	48	47
50	35	35	44	48	47

b) Valores de δ_c .

δ_c	15	11	21	22	31
------------	----	----	----	----	----

Tabla XXVI. Valores de la curvatura δ (mm) en función del tiempo de educación y del número de ciclos (N), para las muestras educadas a la temperatura de 200 °C.

a) Valores de δ_F .

N	TIEMPO				
	5	10	15	30	60
0	41	47	49	55	52
1	39	46	48	53	52
2	39	46	48	-	52
3	39	46	48	-	52
4	39	45	48	-	52
5	39	46	48	53	51
10	39	46	48	52	51
50	39	46	48	52	52

b) Valores de δ_c .

δ_c	26	26	31	34	37
------------	----	----	----	----	----

Tabla XXVII. Valores de % EDMF en función del tiempo de educación (min) y del número de ciclos (N), para las muestras educadas a la temperatura de 80 °C.

N	% EDMF				
	5	10	15	30	60
0	100	79	102	95	114
1	29	33	36	33	45
2	29	33	33	33	43
3	26	31	33	33	43
4	26	31	33	31	36
5	26	31	29	31	36
10	26	31	29	31	36
50	26	31	29	31	36

Tabla XXVIII. Valores de % EDMF en función del tiempo de educación (min) y del número de ciclos (N), para las muestras educadas a la temperatura de 100 °C.

N	% EDMF				
	5	10	15	30	60
0	110	110	88	114	114
1	45	52	52	90	98
2	33	29	40	79	83
3	24	29	40	62	79
4	24	29	40	52	60
5	24	29	40	48	60
10	24	29	40	48	60
50	24	29	40	48	60

Tabla XXIX. Valores de % EDMF en función del tiempo de educación (min) y del número de ciclos (N), para las muestras educadas a la temperatura de 150 °C.

N	% EDMF				
	5	10	15	30	60
0	55	62	52	71	33
1	55	62	55	62	38
2	55	62	55	62	38
3	52	62	55	62	38
4	52	62	55	62	38
5	52	62	55	62	38
10	50	60	55	62	38
50	48	57	55	62	38

Tabla XXX. Valores de % EDMF en función del tiempo de educación (min) y del número de ciclos (N), para las muestras educadas a la temperatura de 200 °C.

N	% EDMF				
	5	10	15	30	60
0	36	50	43	50	36
1	31	48	41	45	36
2	31	48	41	-	36
3	31	48	41	-	36
4	31	45	41	-	36
5	31	48	41	45	33
10	31	48	41	43	33
50	31	48	41	43	36

Tabla XXXI. ϕ de los cilindros (mm) y deformación producida sobre la aleación CuZnAlCo1.

ϕ	ϵ (%)
30	1.6
38	1.3
48	1
60	0.8
75	0.7

Tabla XXXII. Diámetro del cilindro, ϕ (mm), nomenclatura utilizada y temperatura ($^{\circ}\text{C}$) a la que ha sido educada cada muestra.

ϕ	MUESTRA	T_{ed}
30	$\sigma 30-1$	100
	$\sigma 30-2$	120
	$\sigma 30-3$	140
	$\sigma 30-4$	160
	$\sigma 30-5$	180
38	$\sigma 38-1$	100
	$\sigma 38-2$	120
	$\sigma 38-3$	140
	$\sigma 38-4$	160
	$\sigma 38-5$	180
48	$\sigma 48-1$	100
	$\sigma 48-2$	120
	$\sigma 48-3$	140
	$\sigma 48-4$	160
	$\sigma 48-5$	180
60	$\sigma 60-1$	100
	$\sigma 60-2$	120
	$\sigma 60-3$	140
	$\sigma 60-4$	160
	$\sigma 60-5$	180
75	$\sigma 75-1$	100
	$\sigma 75-2$	120
	$\sigma 75-3$	140
	$\sigma 75-4$	160
	$\sigma 75-5$	180

Tabla XXXIII. Valores de la curvatura δ (mm), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 30 mm de diámetro, en función del número de ciclos (N).

N	δ_F				
	σ_{30-1}	σ_{30-2}	σ_{30-3}	σ_{30-4}	σ_{30-5}
0	46	52	56	52	53
1	34	52	53	52	53
5	33	52	53	52	53
10	31	51	53	52	53
50	31	51	55	52	53
100	31	51	55	52	53
200	31	51	55	53	53
300	31	51	55	53	53
400	31	51	53	53	53
500	31	51	55	53	53
1000	31	52	55	53	53
δ_C	12	18	36	46	49.5

Tabla XXXIV. Valores de la curvatura δ (mm), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 38 mm de diámetro, en función del número de ciclos (N).

N	δ_F				
	σ_{38-1}	σ_{38-2}	σ_{38-3}	σ_{38-4}	σ_{38-5}
0	45	53	54	52	51
1	31	51	54	52	51
5	28	49	54	53	51
10	26	49	54	53	51
50	26	48	54	53	51
100	26	49	54	53	51
200	26	48	54	53	51
300	26	48	54	53	51
400	26	48	53	53	51
500	26	48	53	53	51
1000	26	48	53	53	51
δ_C	10	18	30	34	39

Tabla XXXV. Valores de la curvatura δ (mm), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 60 mm de diámetro, en función del número de ciclos (N).

N	δ_F				
	σ_{60-1}	σ_{60-2}	σ_{60-3}	σ_{60-4}	σ_{60-5}
0	22	41	41	42	37
1	20	35	40	40	37
5	20	32	36	41	35
10	17	32	35	41	35
50	17	30	33	40	35
100	17	30	33	40	35
200	17	30	33	40	35
300	17	29	33	40	35
400	17	29	33	41	35
500	17	29	32	41	35
1000	17	29	32	41	35
δ_C	4	11	10	18	17

Tabla XXXVI. Valores de la curvatura δ (mm), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 75 mm de diámetro, en función del número de ciclos (N).

N	δ_F				
	σ_{75-1}	σ_{75-2}	σ_{75-3}	σ_{75-4}	σ_{75-5}
0	20	30	33	31	28
1	15.5	27	33	29	28
5	15	24	30	29	28
10	13	23	30	28	28
50	13	22	30	28	28
100	13	22	30	28	28
200	13	22	30	28	28
300	13	22	30	27	28
400	12	22	30	28	28
500	12	21	29	28	28
1000	12	21	30	29	28
δ_C	1	8	10	9	12

Tabla XXXVII. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 30 mm de diámetro.

N	% EDMF				
	σ_{30-1}	σ_{30-2}	σ_{30-3}	σ_{30-4}	σ_{30-5}
0	63	63	37	11	6
1	41	63	31	11	6
5	39	63	31	11	6
10	35	61	31	11	6
50	35	61	35	11	6
100	35	61	35	11	6
200	35	61	35	13	6
300	35	61	35	13	6
400	35	61	31	13	6
500	35	61	35	13	6
1000	35	63	35	13	6

Tabla XXXVIII. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 38 mm de diámetro.

N	% EDMF				
	σ_{38-1}	σ_{38-2}	σ_{38-3}	σ_{38-4}	σ_{38-5}
0	68	69	47	35	24
1	41	65	47	35	24
5	36	61	47	37	24
10	31	61	47	37	24
50	31	59	47	37	24
100	31	61	47	37	24
200	31	63	47	37	24
300	31	63	47	37	24
400	31	63	45	37	24
500	31	63	45	37	24
1000	31	63	45	37	24

Tabla XXXIX. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 60 mm de diámetro.

N	% EDMF				
	σ_{60-1}	σ_{60-2}	σ_{60-3}	σ_{60-4}	σ_{60-5}
0	49	81	84	65	54
1	43	65	81	59	54
5	43	59	70	62	49
10	35	56	68	62	49
50	35	51	62	59	49
100	35	51	62	59	49
200	35	51	62	59	49
300	35	48	62	59	49
400	35	48	62	62	49
500	35	48	59	62	49
1000	35	48	59	62	49

Tabla XL. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 75 mm de diámetro.

N	% EDMF				
	σ_{75-1}	σ_{75-2}	σ_{75-3}	σ_{75-4}	σ_{75-5}
0	63	73	77	73	53
1	48	63	77	67	53
5	47	53	67	67	53
10	40	50	67	63	53
50	40	46	67	63	53
100	40	46	67	63	53
200	40	46	67	63	53
300	40	46	67	60	53
400	37	46	67	63	53
500	37	43	64	63	53
1000	37	43	67	67	53

Tabla XLI. Valores de la curvatura δ (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), para las muestras correspondientes a la aleación CuZnAlCo2.

a) Valores de δ_F .

N	TEMPERATURAS DE EDUCACION							
	30	50	70	90	110	130	150	170
1	5	9	14	19.5	27	30	33	34
2	5	9	15	19.5	27	30	33	35
3	5	9.5	15	19.5	27	30	33	35
4	5	9.5	15	19.5	27	30	33	35
5	5	9.5	15	19.5	27	30	33	34
10	5	9.5	15	19.5	27	30	33	34
20	5	9.5	14	19.5	26	30	34	34
30	6	9.5	14	20.5	26	29	34	34
40	6	9.5	14	20.5	26	29	34	34
50	6	9.5	14	20.5	26	29	34	34
75	6	9.5	14	20.5	26	29	34	34
100	6	9.5	14	20.5	26	29	34	34

b) Valores de δ_C .

δ_C	0	0	3	4	6.5	12	15	15.5
------------	---	---	---	---	-----	----	----	------

Tabla XLII. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para las muestras correspondientes a la aleación CuZnAlCo2.

N	% EDMF							
	30	50	70	90	110	130	150	170
1	17	30	37	52	68	60	60	61
2	17	30	40	52	68	60	60	61
3	17	32	40	52	68	60	60	61
4	17	32	40	52	68	60	60	61
5	17	32	40	52	68	60	60	61
10	17	32	40	52	68	60	60	61
20	17	32	37	52	65	60	63	61
30	20	32	37	55	65	57	63	61
40	20	32	37	55	65	57	63	61
50	20	32	37	55	65	57	63	61
75	20	32	37	55	65	57	63	61
100	20	32	37	55	65	57	63	61

Tabla XLIII. Valores de la curvatura δ (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para los muestras de la aleación CuZnAlCo1 deformada en β .

N	δ_F				
	100	120	140	160	180
0	30	39	56	48	49
1	23	35.5	54	48	48
5	21.5	30	50	48	49.5
10	19	28	48.5	48	48
50	19	26.5	46	48	48
100	19	26.5	46	48	49
200	19	26.5	44.5	48	49
300	19	26.5	44.5	48	49
400	19	26.5	44.5	48	49
500	19	26.5	44.5	48	49
1000	19	26.5	44.5	48	49
δ_c	0	5	18.5	23	30

Tabla XLIV. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para la aleación CuZnAlCo1 deformada en β .

N	% EDMF				
	100	120	140	160	180
0	71	81	89	59	45
1	55	73	85	59	43
5	51	60	75	59	47
10	45	55	72	59	43
50	45	51	66	59	43
100	45	51	66	59	46
200	45	51	62	59	46
300	45	51	62	59	46
400	45	51	62	59	46
500	45	51	62	59	46
1000	45	51	62	59	46

Tabla XLV. Valores de la curvatura δ (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para la aleación CuAlMn1 laminada.

N	TEMPERATURAS DE EDUCACION									
	125		150		175		200		225	
	δ_C	δ_F	δ_C	δ_F	δ_C	δ_F	δ_C	δ_F	δ_C	δ_F
0*	3	-	6	-	8.5	-	18.5	-	25.5	-
1	7.5	16	11	31	10.5	29.5	31	45	32.5	46
5	7.5	16	11	31	10.5	29.5	29	45	32.5	46
10	7.5	16	11	31	10.5	28.5	29	45	32.5	46
50	7.5	16	11	31	10.5	28.5	29	45	32.5	46
51+	3	-	6	-	8.5	-	18.5	-	25.5	-

(*) El ciclo 0 corresponde a la forma caliente de la muestra, ya que ésta es fase $\beta + M$.
 (+) El ciclo 51 se realiza en agua a 100 °C.

Tabla XLVI. Valores de % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para la aleación CuAlMn1 laminada.

N	% EDMF				
	125	150	175	200	225
1	20	48	45	33	32
5	20	48	45	38	32
10	20	48	43	38	32
50	20	48	43	38	32

Tabla XLVII. Valores de la curvatura δ (mm) y del % EDMF para las muestras de la aleación CuZnAlCo1, educadas a 100 °C, con estructura de laminado original.

N	δ		% EDMF	
	M1	M2	M1	M2
0	33	37	79	88
1	13	14	31	33
5	10	10	24	24
10	10	10	24	24
50	10	10	24	24

Tabla XLVIII. Valores de la curvatura δ (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para las muestras enfriadas al aire, procedentes de la aleación CuZnAlCo1.

a) Valores de δ_F .

		TEMPERATURA DE EDUCACION																
N	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220
0	29	27	35	45	43	46	19	41	40	50	49	50	50	51	51	51	50	50
1	4	6	10	6	4	26	15	38	38	50	49	50	50	51	51	51	50	50
5	4	6	7	10	9	19	11	36	37	50	49	50	50	51	51	51	50	50
10	4	6	7	10	9	19	11	30	35	47	49	50	50	51	51	51	50	50
50	4	6	7	10	9	19	11	30	31	45	49	50	50	51	52	52	51	50
100	3	4	7	10	9	16	11	30	31	45	49	50	50	51	52	52	51	50
200	3	4	7	10	9	16	11	30	31	45	49	50	50	51	52	52	51	50
300	-	-	-	-	-	16	11	30	31	45	49	50	50	51	52	52	52	52
400	-	-	-	-	-	16	10	30	31	45	49	50	50	51	52	52	52	52
500	-	-	-	-	-	16	10	30	31	45	49	50	50	51	52	52	52	52
750	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	-	-	-	-	-	16	10	30	31	45	49	50	50	51	52	52	52	52

b) Valores de δ_C .

δ_C	0	0	0	0	0	0	0	10	6	13	22	26	29	36	40	42	43	45
------------	---	---	---	---	---	---	---	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Tabla II. Valores del % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N), para las muestras enfriadas al aire, procedentes de la aleación CuZnAlCo1.

N	% EDMF																		
	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	
0	69	64	83	107	102	110	45	74	81	88	65	57	50	35	26	21	17	12	
1	10	14	24	14	10	62	36	66	76	88	65	57	50	35	26	21	17	12	
5	10	14	17	24	21	45	26	62	74	88	65	57	50	35	26	21	17	12	
10	10	14	17	24	21	45	26	47	69	81	65	57	50	35	26	21	17	12	
50	10	14	17	24	21	45	26	47	60	76	65	57	50	35	29	24	19	12	
100	7	10	17	24	21	38	26	47	60	76	65	57	50	35	29	24	19	12	
200	7	10	17	24	21	38	26	47	60	76	65	57	50	35	29	24	19	12	
300	-	-	-	-	-	38	26	47	60	76	65	57	50	35	29	24	22	17	
400	-	-	-	-	-	38	24	47	60	76	65	57	50	35	29	24	22	17	
500	-	-	-	-	-	38	24	47	60	76	65	57	50	35	29	24	22	17	
750	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
1000	-	-	-	-	-	38	24	47	60	76	65	57	50	35	29	24	22	17	

Tabla L. Valores de la curvatura δ (mm) y del % EDMF, para muestras monocristalinas de la aleación CuZnAlCo1.

N	MO-100		MO-150	
	δ_F	% EDMF	δ_F	% EDMF
0	16	145	19	173
1	9	82	19.5	177
5	6	55	19.5	177
10	6.5	59	17	155
50	6	55	17	155
100	6	55	17	155

δ_c	0	-	0	-
------------	---	---	---	---

Tabla LI. Valores de la curvatura δ (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) y del número de ciclos (N) para la aleación CuZnAlCo1, después de descargar en frío las muestras.

a) Valores de δ_F .

N	TEMPERATURAS DE EDUCACION							
	100	110	120	130	140	150	160	170
0	51	47	48	48	50	49	49	47
1	36	32	40	46	44	46	46	44
5	31	24	36	45	44	45	46	44
10	29	24	36	42	44	45	45	44
50	26	20	34	42	44	45	45	44
100	23	20	34	42	43	45	45	43
200	19	19	34	42	43	45	45	43
300	19	19	34	42	43	45	45	43
400	19	19	34	42	43	45	45	43
500	19	19	34	42	43	45	45	43

b) Valores de δ_C .

δ_C	5	3	10	16	21	23	27	30
------------	---	---	----	----	----	----	----	----

Tabla LII. Valores del % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) y del número de ciclos (N), para la aleación CuZnAlCo1, descargada en frío.

N	% EDMF							
	100	110	120	130	140	150	160	170
0	110	105	91	76	69	62	52	41
1	74	69	71	71	55	55	45	33
5	62	50	62	69	55	52	45	33
10	57	50	62	62	55	52	43	33
50	50	41	58	62	55	52	43	33
100	43	41	58	62	52	52	43	31
200	33	38	58	62	52	52	43	31
300	33	38	58	62	52	52	43	31
400	33	38	58	62	52	52	43	31
500	33	38	58	62	52	52	43	31

Tabla LIII. Temperaturas singulares de transformación para muestras, de la aleación CuZnAlCo1, educadas a $80^{\circ}C$ y diferentes tiempos de educación, antes de comenzar a ciclar.

t (min)	TEMPERATURAS SINGULARES			
	M_f	M_s	A_s	A_f
0	-2	30	22	42
5	25	40	36	50
10	27	39	34	48
15	23	42	35	48
30	25	45	33	46
60	25	42	36	50

Tabla LIV. Temperaturas singulares de transformación para muestras, de la aleación CuZnAlCo1, educadas a 100 °C y diferentes tiempos de educación, antes de comenzar a ciclar.

TEMPERATURAS SINGULARES				
t (min)	M_t	M_s	A_s	A_t
0	- 2	30	22	42
5	24	38	36	50
10	29	46	38	52
15	24	44	34	54
30	28	45	40	51
60	25	40	37	52

Tabla LV. Temperaturas singulares de transformación para muestras, de la aleación CuZnAlCo1, educadas a 150 °C y diferentes tiempos de educación, antes de comenzar a ciclar.

TEMPERATURAS SINGULARES				
t (min)	M_t	M_s	A_s	A_t
0	- 2	30	22	42
5	25	36	32	48
10	25	40	34	51
15	22	38	31	48
30	23	40	32	51
60	26	42	37	53

Tabla LVI. Temperaturas singulares de transformación para muestras, de la aleación CuZnAlCo1, educadas a 200 °C y diferentes tiempos de educación, antes de comenzar a ciclar.

TEMPERATURAS SINGULARES				
t (min)	M_t	M_s	A_s	A_t
0	- 2	30	22	42
5	20	38	32	49
10	22	40	37	48
15	19	37	36	50
30	21	41	35	51
60	22	40	37	49

Tabla LVII. Incremento de las temperaturas de transformación como consecuencia del proceso de educación.

ΔM_t	ΔM_s	ΔA_s	ΔA_t
21 - 31	6 - 16	9 - 24	4 - 12

Tabla LVIII. Temperaturas singulares de transformación para muestras, de la aleación CuZnAlCo1, educadas a 80 °C y diferentes tiempos de educación, después de ciclar 50 veces.

TEMPERATURAS SINGULARES				
t (min)	M_t	M_s	A_s	A_t
5	29	45	32	48
10	30	48	34	54
15	28	46	35	49
30	30	47	34	48
60	29	46	34	50

Tabla LIX. Temperaturas singulares de transformación para muestras, de la aleación CuZnAlCo1, educadas a 100 °C y diferentes tiempos de educación, después de ciclar 50 veces.

TEMPERATURAS SINGULARES				
t (min)	M_t	M_s	A_s	A_t
5	28	39	37	50
10	28	40	34	50
15	23	44	36	52
30	27	40	37	51
60	28	41	37	54

Tabla LX. Temperaturas singulares de transformación para muestras, de la aleación CuZnAlCo1, educadas a 150 °C y diferentes tiempos de educación, después de ciclar 50 veces.

TEMPERATURAS SINGULARES				
t (min)	M_t	M_s	A_s	A_t
5	26	37	38	50
10	24	45	38	51
15	23	43	36	51
30	29	49	38	50
60	25	44	39	51

Tabla LXI. Temperaturas singulares de transformación para muestras, de la aleación CuZnAlCo1, educadas a 200 °C y diferentes tiempos de educación, después de ciclar 50 veces.

TEMPERATURAS SINGULARES				
t (min)	M_t	M_s	A_s	A_t
5	21	40	30	51
10	20	36	36	49
15	26	39	34	50
30	20	39	30	57
60	21	39	30	53

Tabla LXII. Intervalo de variación de las temperaturas de transformación martensítica, para las temperaturas de educación de 80, 100, 150 y 200 °C, después de ciclar 50 veces.

T_{cd}	M_t	M_s	A_s	A_t
80	3 / 5	2 / 9	-4 / 1	-2 / 6
100	-1 / 4	-6 / 3	-4 / 2	-2 / 2
150	-1 / 6	1 / 9	2 / 6	-2 / 3
200	-2 / 7	-4 / 2	-7 / -1	0 / 6

Tabla LXIII. Curvatura δ (mm) y % EDMF para las muestras sometidas a 100.000 ciclos de transformación-retransformación.

N	δ_F			% EDMF		
	Zn-100	Zn-150	Mn-150	Zn-100	Zn-150	Mn-150
0	48	52	22	114	81	29
1	34	48	18	81	71	19
5	31	48	18	79	71	19
50	20	46	17	48	71	17
100	17	50	17	40	76	17
1000	15	50	18	36	76	19
10000	15	45	18	36	64	19
20000	15	45	18	36	64	19
30000	15	45	18	36	64	19
40000	15	45	18	36	64	19
50000	15	45	18	36	64	19
100000	15	45	18	36	64	19

δ_c	0	18	10
------------	---	----	----

Tabla LXIV. Valores de la huella y de la microdureza HV2, para la aleación CuZnAlCo1 envejecida a la temperatura de 100 °C y diferentes tiempos de envejecimiento.

<i>t (min)</i>	<i>d</i>	<i>HV2</i>
30	46.5	172
60	45.75	178
120	45.6	178
360	45.2	182
720	43.4	197

Tabla LXV. Valores de la huella y de la microdureza HV2, para la aleación CuZnAlCo1 envejecida a la temperatura de 150 °C y diferentes tiempos de envejecimiento.

<i>t (min)</i>	<i>d</i>	<i>HV2</i>
30	44.7	186
60	44.4	188
120	44.6	186
360	43.0	201
720	42.7	203

Tabla LXVI. Valores de la huella y de la microdureza HV2, para la aleación CuZnAlCo1 envejecida a la temperatura de 200 °C y diferentes tiempos de envejecimiento.

<i>t (min)</i>	<i>d</i>	<i>HV2</i>
15	43.75	193.5
30	43.47	196
60	43.5	196
120	42.47	205
360	38.4	252
720	36.41	280

Tabla LXVII. Valores de la huella y de la microdureza HV2, para la aleación CuZnAlCo1 envejecida a la temperatura de 250 °C y diferentes tiempos de envejecimiento.

<i>t (min)</i>	<i>d</i>	<i>HV2</i>
15	43.25	199
30	41.8	212
60	41.25	218
120	39.5	238
360	35.9	288
720	36.03	286

Tabla LXVIII. Valores de la huella y de la microdureza HV2, para la aleación CuZnAlCo1 envejecida a la temperatura de 300 °C y diferentes tiempos de envejecimiento.

<i>t (min)</i>	<i>d</i>	<i>HV2</i>
15	43.49	196
30	42.3	207
60	36.6	277
120	34.95	304
360	35	303
720	35.28	298

Tabla LXIX. Estructuras encontradas, para las distintas muestras procedentes de la aleación CuZnAlCo1, en función de las distintas temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) y tiempos de envejecimiento (min).

T	TIEMPOS DE ENVEJECIMIENTO					
	15	30	60	120	360	720
100	Martensita + $\gamma\downarrow$					
150	Martensita + $\gamma\downarrow$					
200	M + $\gamma\downarrow$			M+LM+ $\gamma\downarrow$	LM + ($\alpha + \gamma$) + $\gamma\downarrow$	
250	M + $\gamma\downarrow$	M + LM + $\gamma\downarrow$			($\alpha + \gamma$) + $\gamma\downarrow$	
300	M+LM+ $\gamma\downarrow$	LM+($\alpha+\gamma$)+ $\gamma\downarrow$	($\alpha + \gamma$) + $\gamma\downarrow$			

M \equiv Martensita.

$\gamma\downarrow$ \equiv Precipitado de fase γ .

L M \equiv Laja de martensita.

($\alpha + \gamma$) \equiv Descomposición de β en las fases de equilibrio.



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

CRIB Biblioteca de Física i Química
Diagonal, 687 - 08028 Barcelona

Tabla LXX. Valores de las temperaturas singulares de transformación, para las muestras de la aleación CuZnAlCo1, sometidas a distintas temperaturas y tiempos de envejecimiento.

$T(^{\circ}\text{C})$	$t(\text{min})$	M_s	M_f	A_s	A_f
100	30	51	33	53	67
	60	51	26	52	71
	120	65	43	56	78
	360	62	35	63	73
	720	61	34	53	76
150	30	54	29	51	67
	60	51	23	52	69
	120	54	26	55	71
	360	58	34	53	70
	720	58	30	53	69
200	15	55	25	45	66
	30	56	38	52	65
	60	53	39	43	64
	120	51	37	40	65
	360	NT	NT	NT	NT
	720	NT	NT	NT	NT
250	15	54	22	39	65
	30	61	40	47	71
	60	43	28	43	53
	120	NT	NT	NT	NT
	360	NT	NT	NT	NT
	720	NT	NT	NT	NT
300	15	34	7	36	59
	30	27	13	38	56
	60	NT	NT	NT	NT
	120	NT	NT	NT	NT
	360	NT	NT	NT	NT
	720	NT	NT	NT	NT

- El error en la medida de las temperaturas singulares de transformación es de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

- NT : No transforma.

Tabla LXXI. Velocidad de calentamiento (θ) y Temperatura máxima de pico (T_m) exotérmico para los distintos registros calorimétricos.

θ ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	T_m (K)	$1/T_m \cdot 10^3$	$\ln (\theta/T_m^2)$	$\ln \theta$
5	563	1.776	-11.057	1.609
10	611	1.637	-10.528	2.303
15	613	1.631	-10.129	2.708
20	626	1.597	-9.8830	2.996
40	634	1.577	-9.2152	3.689

Tabla LXXII. % de materia transformada (y) y temperatura a la cual se alcanza dicha transformación, para una velocidad de calentamiento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

y	TEMPERATURA (K)
0.1	604
0.2	609
0.3	613
0.4	617
0.5	622
0.6	627
0.7	632
0.8	640
0.9	650

Tabla LXXIII. % de materia transformada (y) y temperatura a la cual se alcanza dicha transformación, para una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

y	TEMPERATURA (K)
0.1	615
0.2	621
0.3	627
0.4	632
0.5	638
0.6	644
0.7	651
0.8	659
0.9	669

Tabla LXXIV. Valores de $G(c)$ para $c = 0$ y $c = 1$.
(y) % de materia transformada.

y	$G(c)$	
	$c = 0$	$c = 1$
0.1	- 2.25	- 2.2
0.2	- 1.5	- 1.39
0.3	- 1.03	- 0.85
0.4	- 0.67	- 0.41
0.5	- 0.37	0
0.6	- 0.09	0.41
0.7	0.19	0.85
0.8	0.48	1.39
0.9	0.83	2.2

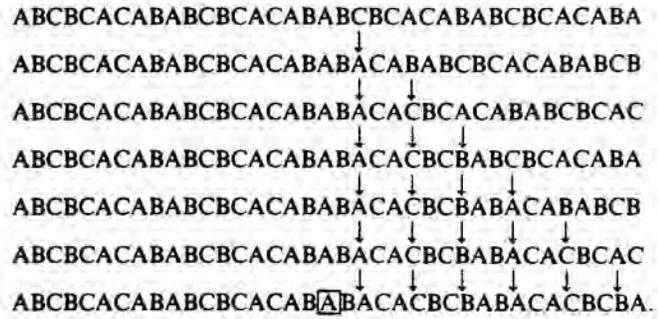
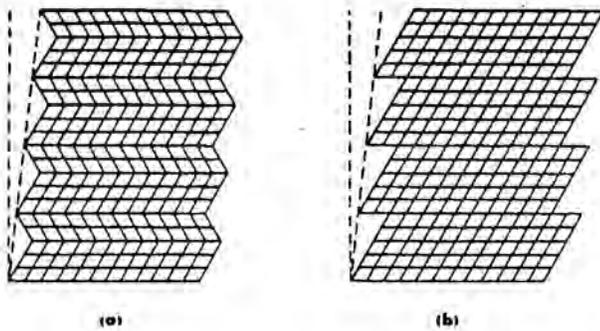


Figura 1. Representación esquemática de la componente de deformación invariante.
 a) Maclado b) Deslizamiento.

Figura 2. Macla como consecuencia de un defecto de apilamiento cada 3 planos atómicos.

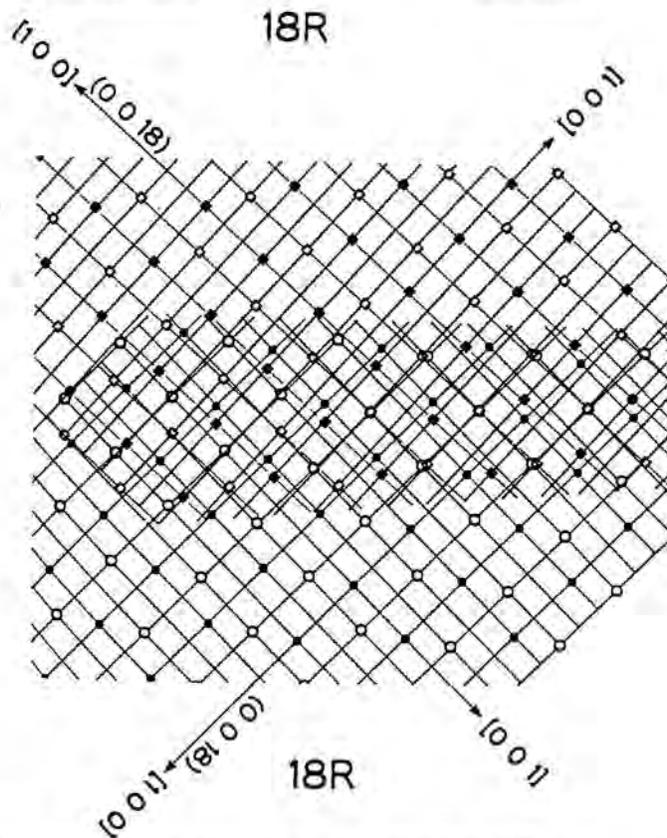


Figura 3. Interfaz de unión de dos granos con estructura 18R. Los círculos representan los átomos de un grano y los cuadrados los átomos del otro grano. Los símbolos blancos y negros equivalen a los átomos en estructura ordenada.

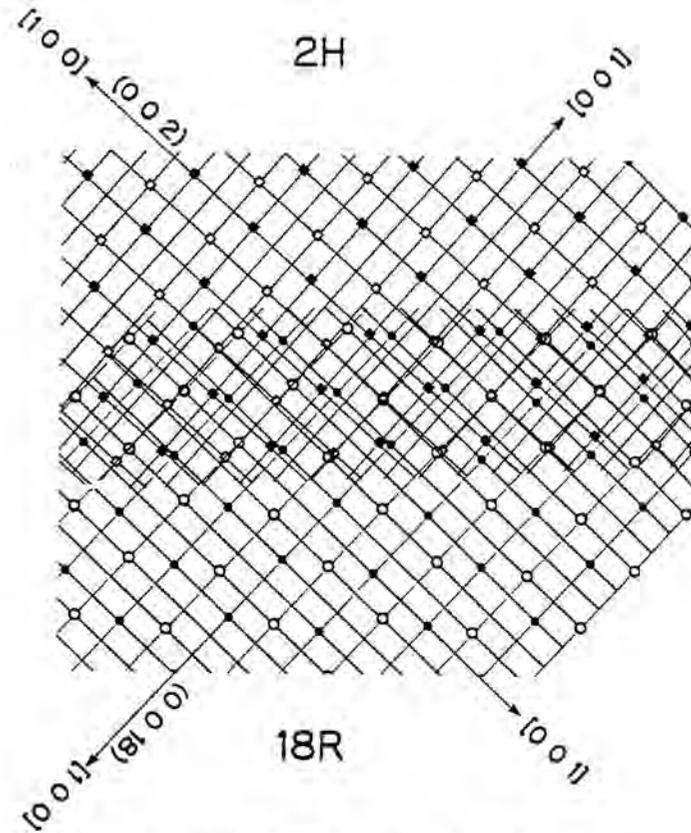


Figura 4. Interfaz de dos granos con estructura 18R y 2H.
 Los círculos representan átomos de un grano y los cuadrados átomos del otro grano.
 Los símbolos blancos y negros equivalen a los átomos en estructura ordenada.

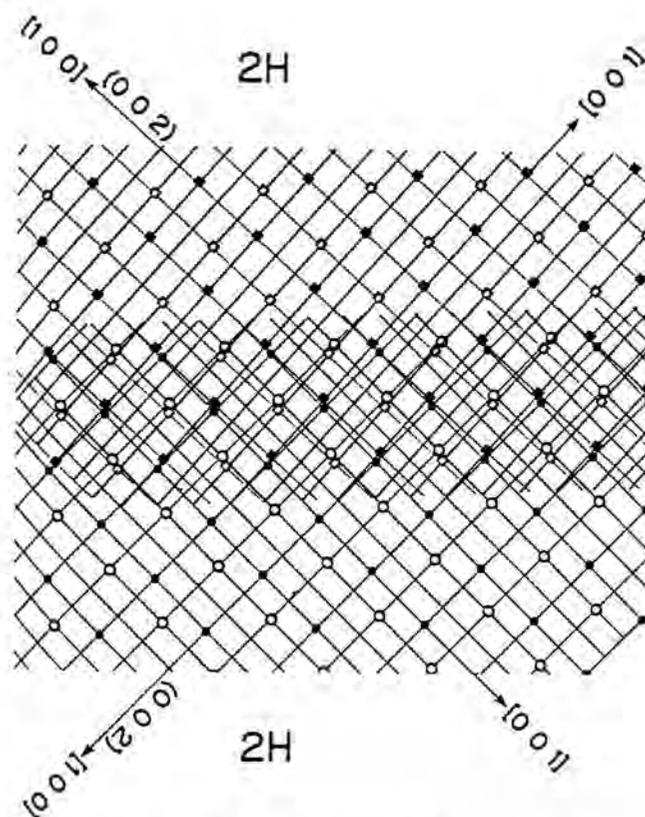


Figura 5. Interfaz de dos granos con estructura 2H.
 Los círculos representan los átomos de un grano y los cuadrados los átomos del otro grano.
 Los símbolos blancos y negros equivalen a los átomos en estructura ordenada.

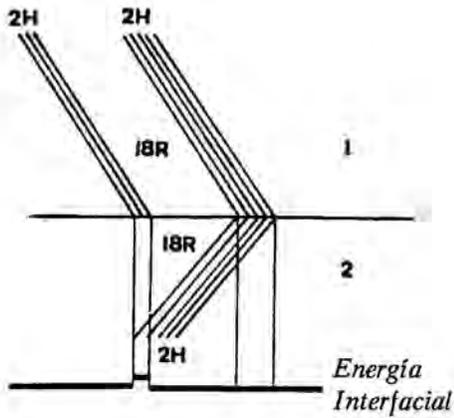


Figura 6. Diagrama esquemático del efecto de los defectos sobre el movimiento de la interfaz AC.

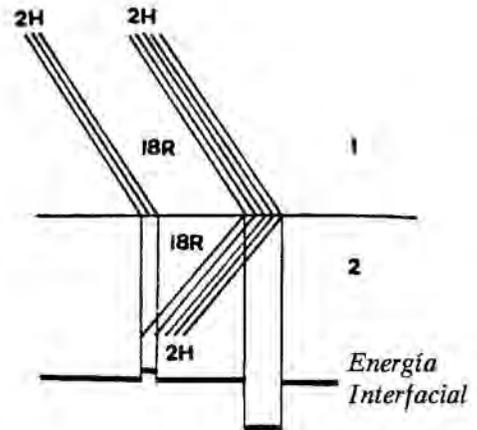


Figura 7. Diagrama esquemático del efecto de los defectos sobre el movimiento de la interfaz AD.

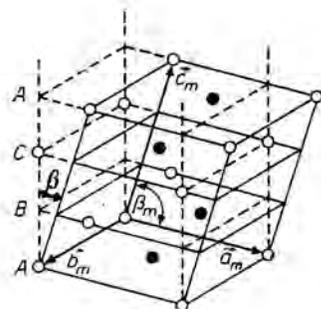


Figura 8. Deformación producida en la transformación martensítica.

- Planos de hábito
- ▲ Direcciones de deformación

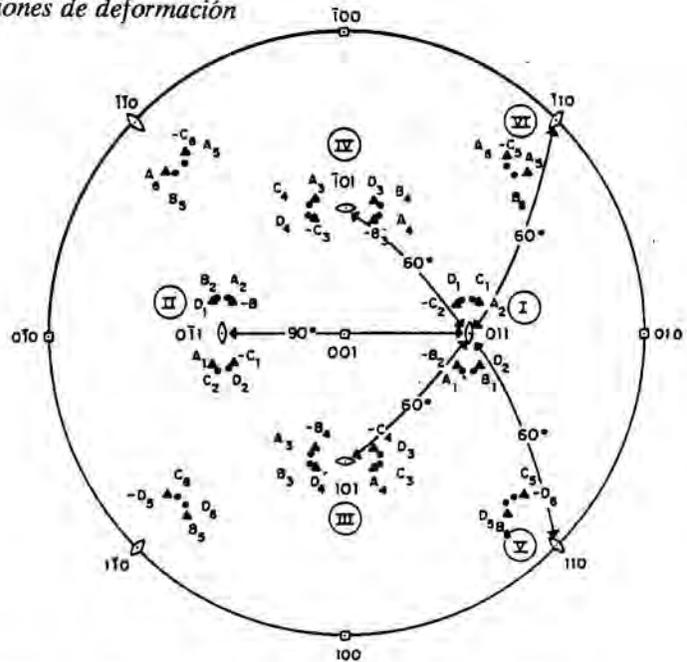


Figura 9. Planos de hábito y direcciones de deformación de las 24 variantes de martensita.

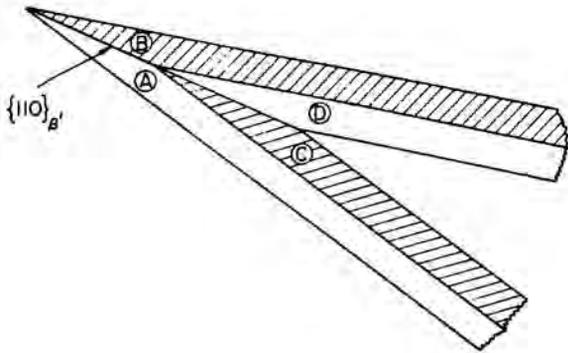


Figura 10. Cristalografía de la agrupación de las 4 placas de martensita que comprenden un grupo autoacomodado.

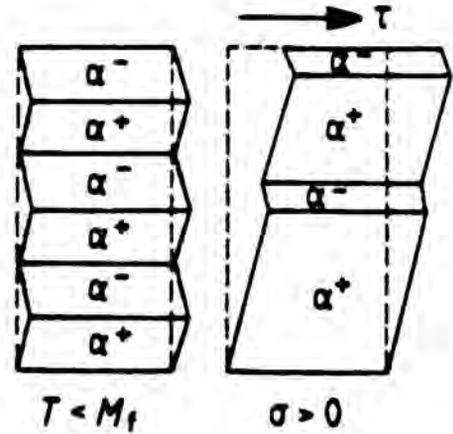


Figura 11. Crecimiento de variables favorablemente orientadas a la tensión aplicada.

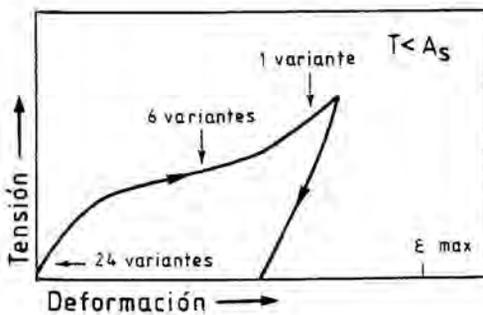


Figura 12. Curva σ - ϵ ($T < A_s$) mostrando el desarrollo de una variante.

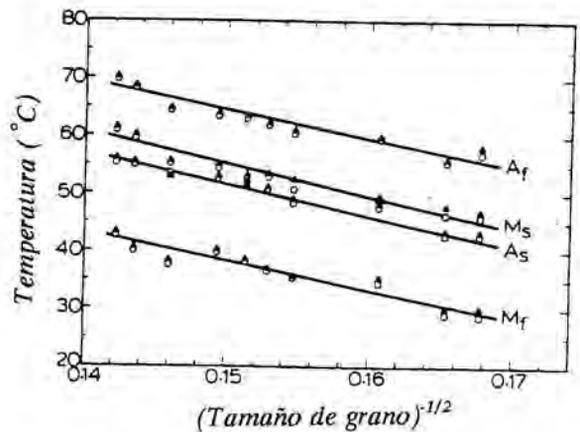


Figura 13. Variación de las temperaturas singulares de transformación en función de la inversa del tamaño de grano.

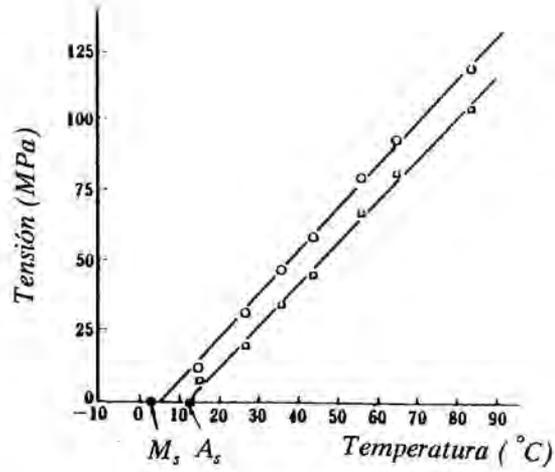


Figura 14. Relación entre temperatura y tensión necesaria para inducir la transformación martensítica.

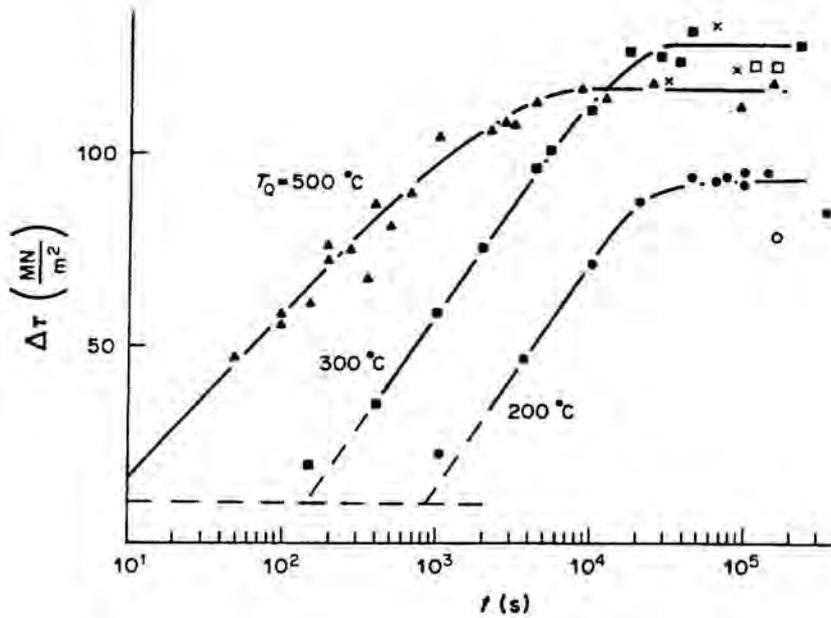


Figura 15. $\Delta\tau$ en función del tiempo de estabilización a $T = 42^\circ\text{C}$, después de templear desde las temperaturas de 200, 300 y 500 $^\circ\text{C}$.



Figura 16. Efecto Memoria de Forma Simple.

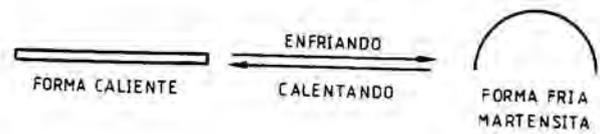


Figura 17. Efecto Doble Memoria de Forma.

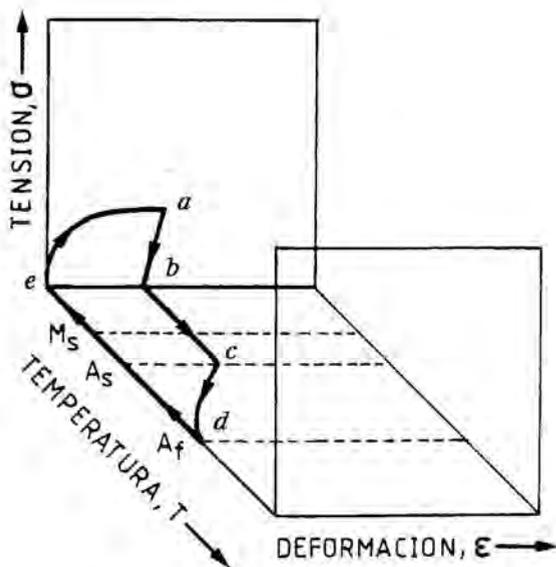


Figura 18. Educación mediante el Efecto Memoria de Forma.

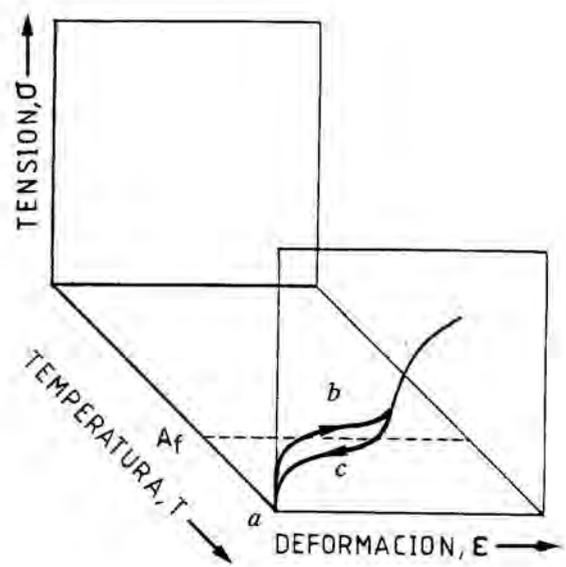


Figura 19. Educación mediante la formación de martensita inducida (SIM).

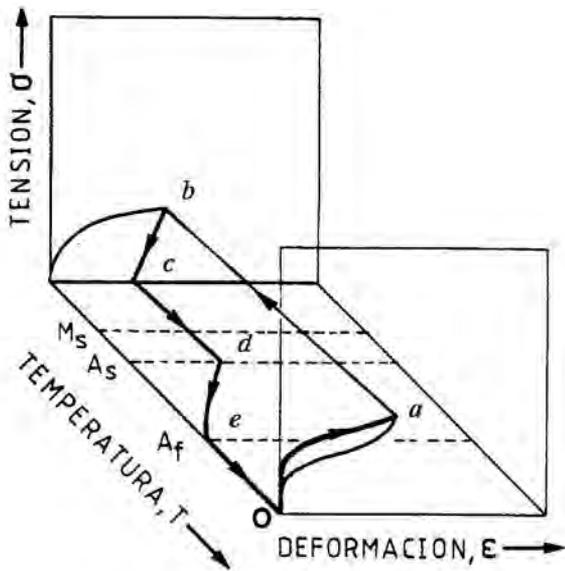


Figura 20. Método Combinado.

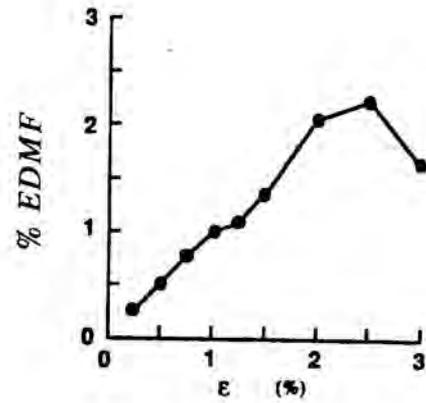


Figura 21. Efecto de la deformación, para educar, sobre el grado de doble memoria de forma.

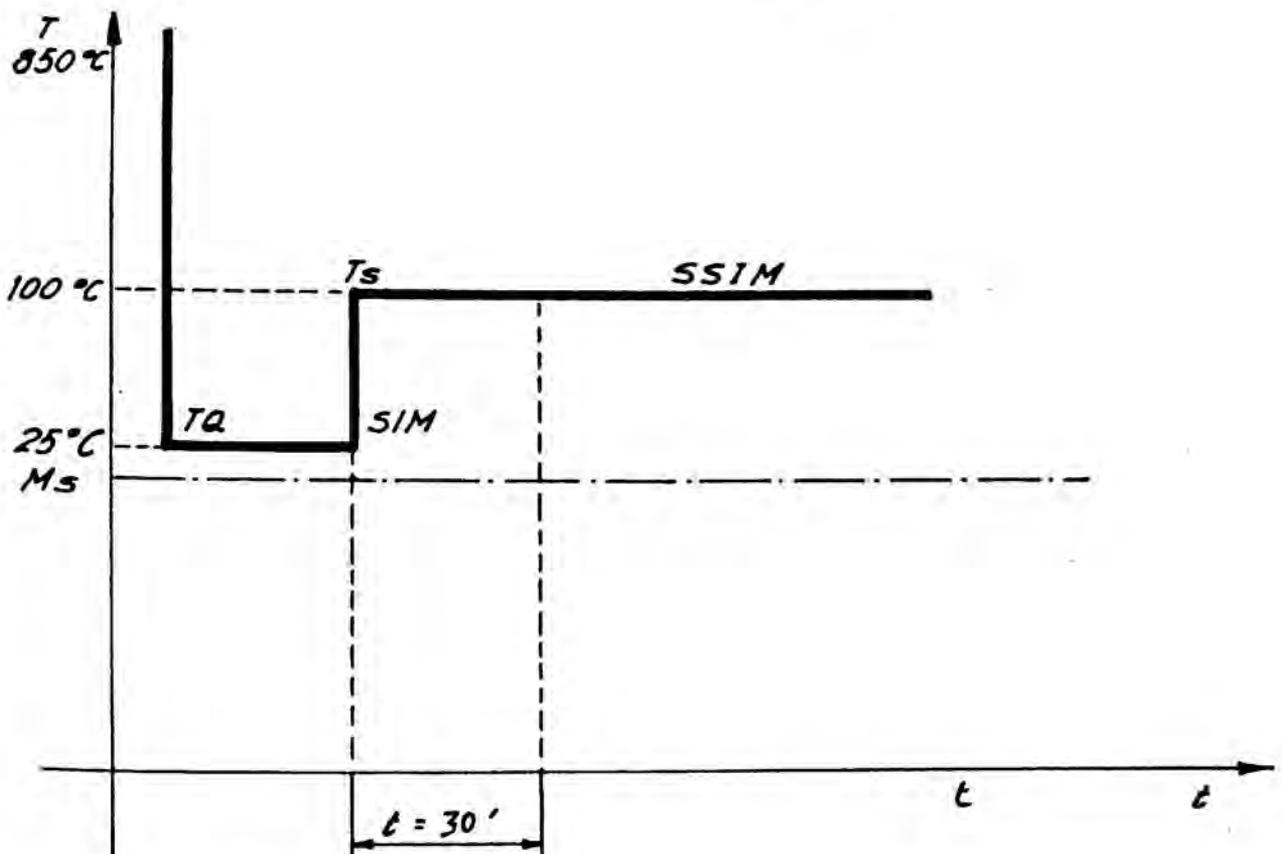


Figura 22. Educación mediante la formación de SSIM.

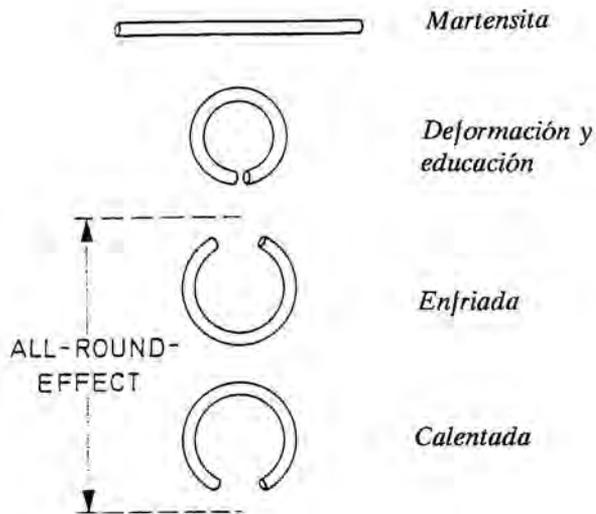


Figura 23. Efecto Doble Memoria de Forma Completo.
(All Round Shape Memory Effect).

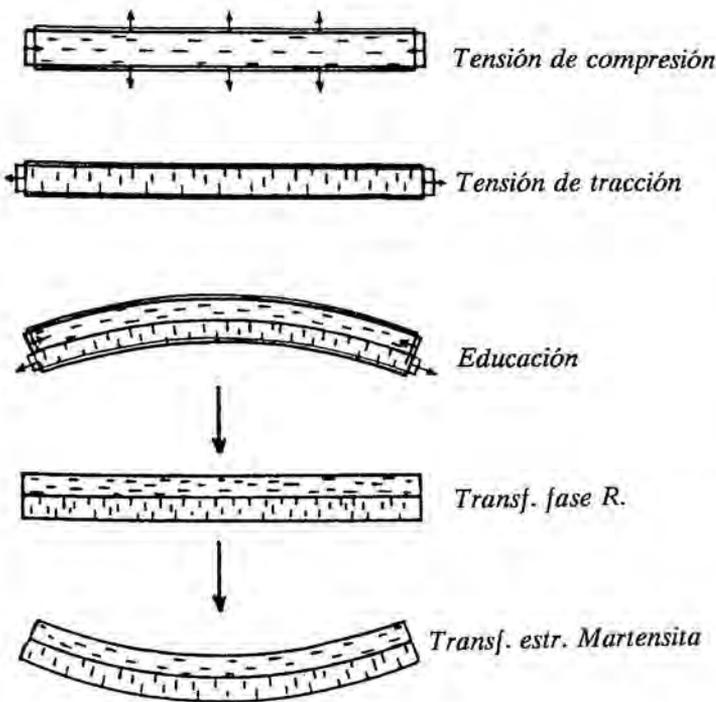


Figura 24. Orientación del precipitado generado en el proceso de educación.

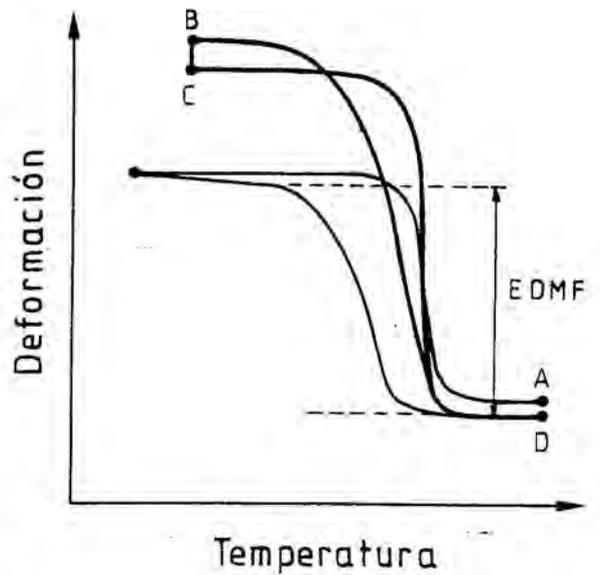


Figura 25. Método de educación por ciclado a carga constante.

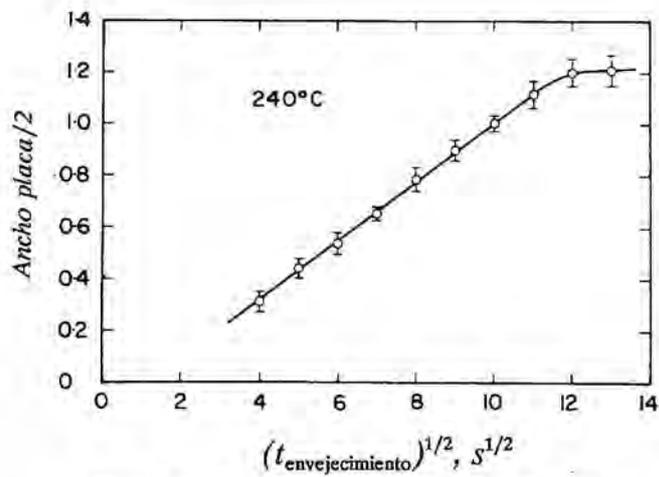


Figura 26. Cinética de crecimiento de la placa bainítica.

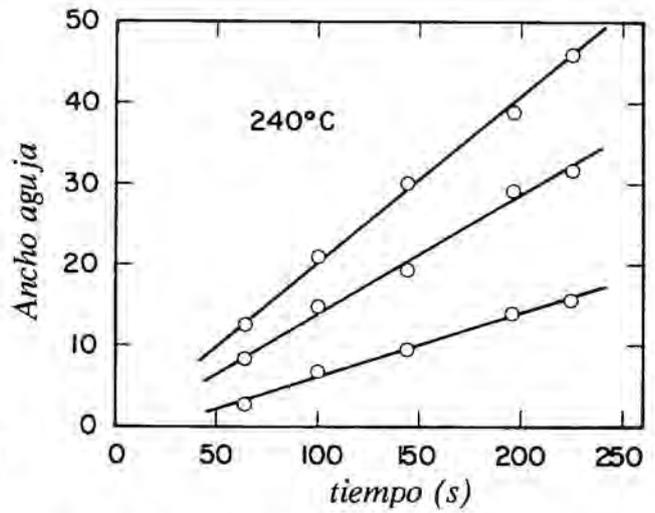


Figura 27. Cinética de crecimiento de la estructura de Widmanstätten.

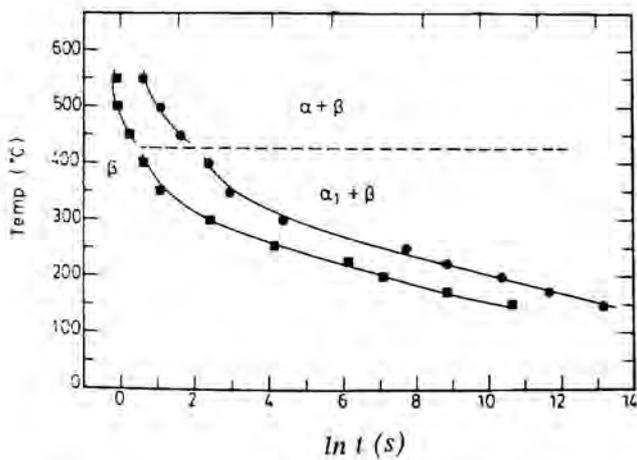


Figura 28. Diagrama de transformación T-T-T para la precipitación de α y α_1 .

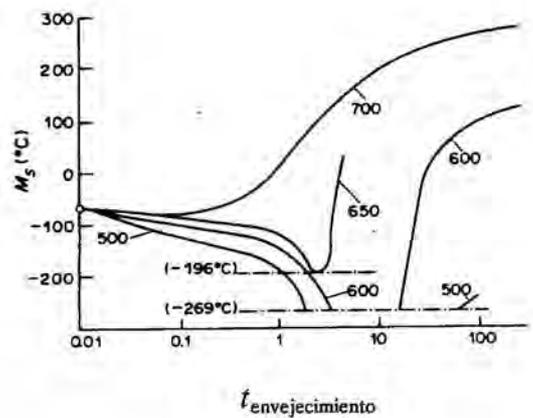


Figura 29. Evolución de la temperatura de transformación M_s , para diferentes temperaturas de envejecimiento.

1. Lugares de nucleación.



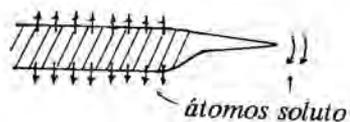
2. Zonas de tensión.



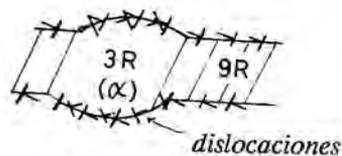
3. Ordenamiento 9R o 18R.



4. Desorden



5. Transformación 9R \rightarrow 3R.



6. Fase α .

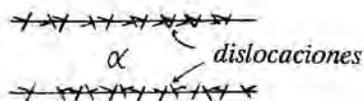


Figura 30. Diagrama esquemático mostrando el mecanismo de la transformación bainítica.

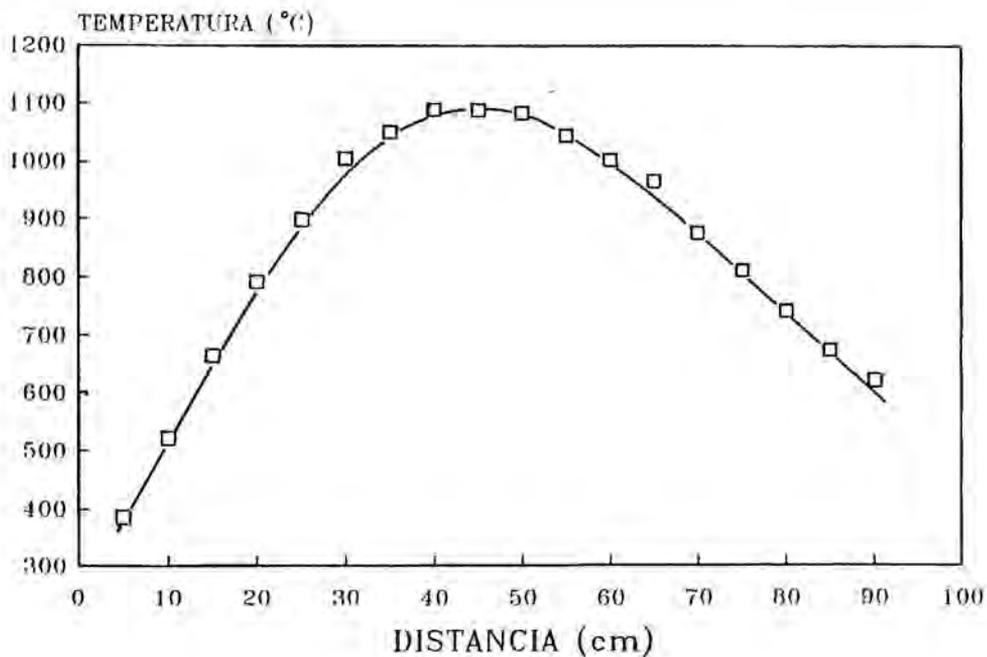


Figura 31. Perfil de temperaturas del horno de monocristales.

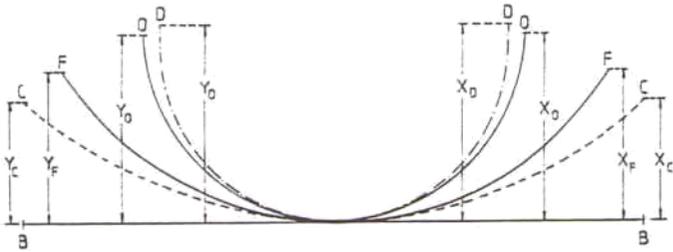


Figura 32. Representación esquemática de las distintas formas de la probeta educada.

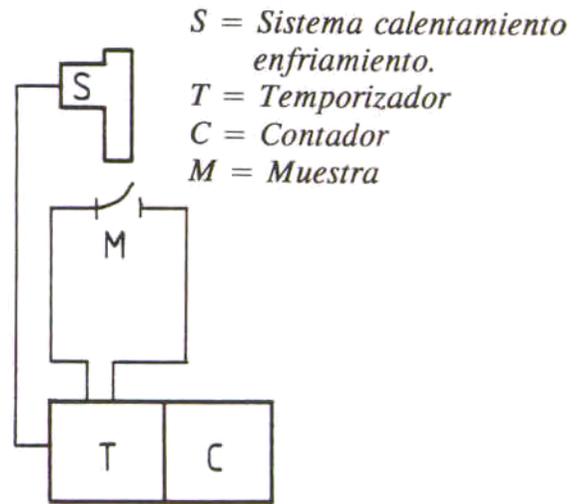


Figura 33. Esquema del sistema de ciclado automático.



Figura 34 a). Calentamiento.



Figura 34 b). Enfriamiento.



Figura 35 MO x200
Estructura martensítica de la aleación CuZnAlCo1



Figura 36 SEM x1000
Estructura martensítica de la aleación CuZnAlCo1



Figura 37 MO x200
Estructura β de la aleación CuZnAlCo2

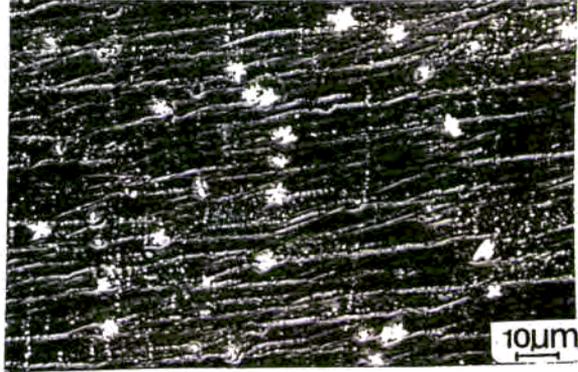


Figura 38 SEM x1000
Precipitados de las aleaciones CuZnAlCo 1 y 2

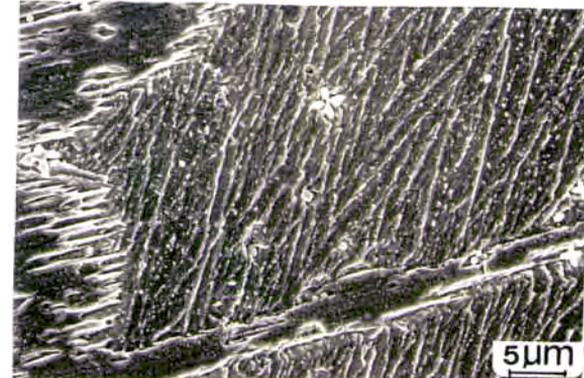


Figura 39 SEM x1900
Detalle de los precipitados.

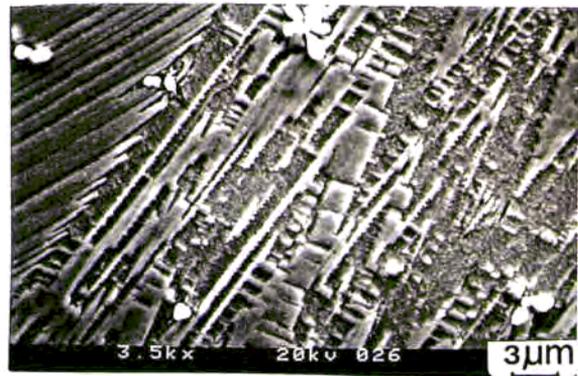


Figura 40 SEM x3500
Detalle de los precipitados.



Figura 41 SEM x40000
Detalle de la morfología dendrítica.

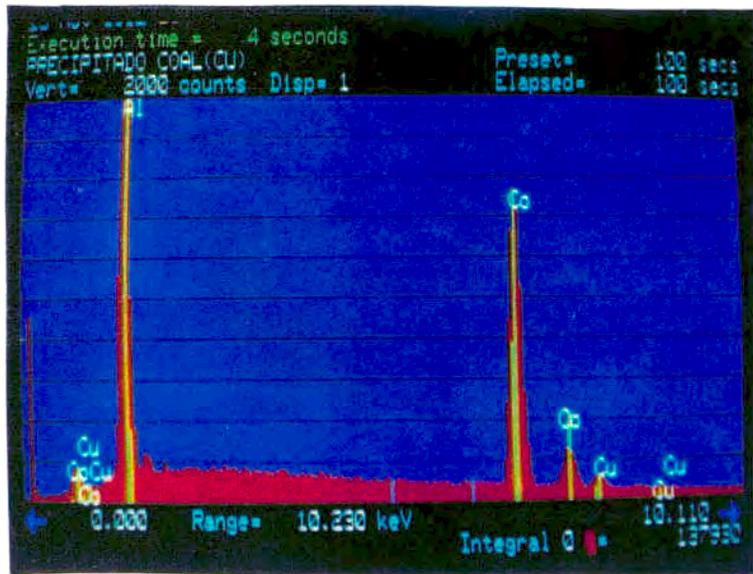


Figura 42 EDS
 Espectro característico del precipitado dendrítico correspondiente al intermetálico (Co,Cu)Al, con presencia de Zn en solución sólida.

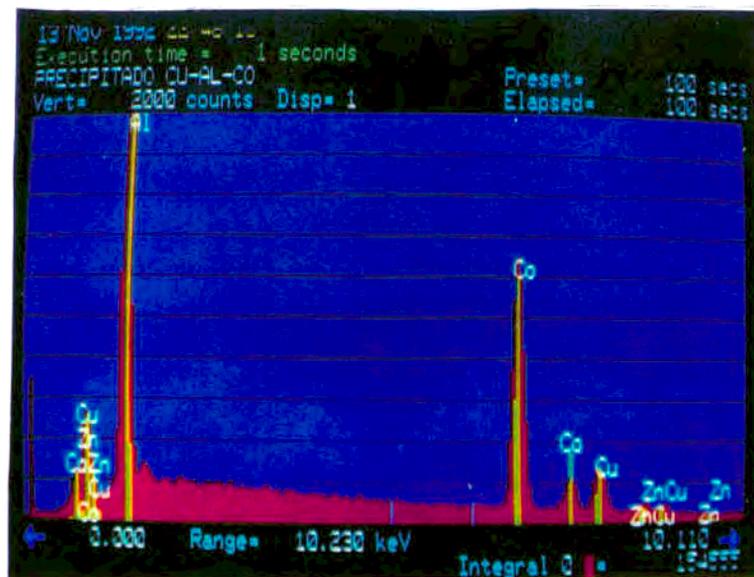


Figura 43 EDS
 Espectro característico del precipitado con morfología poliédrico-esférica mayoritario en Cu, Al y Co, con presencia de Zn en solución sólida.



Figura 44 TEM x100000
Precipitado rico en Co, de 50 nm.

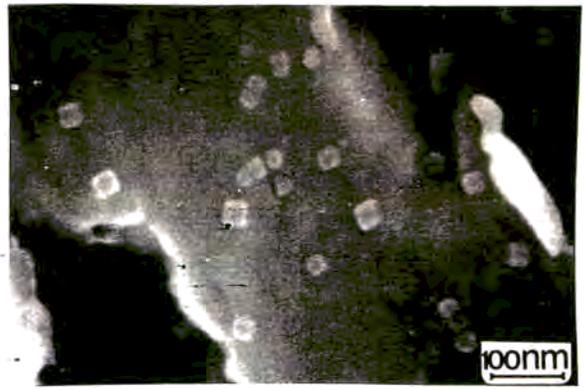


Figura 45 SEM x100000
Detalle del precipitado rico en Co.

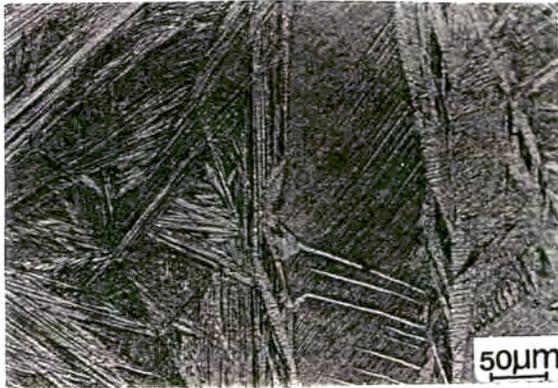


Figura 46 MO x200
Estructura martensítica de la aleación CuAlMnCo1



Figura 47 MO x200
Estructura β + martensita de la aleación CuAlMn1.

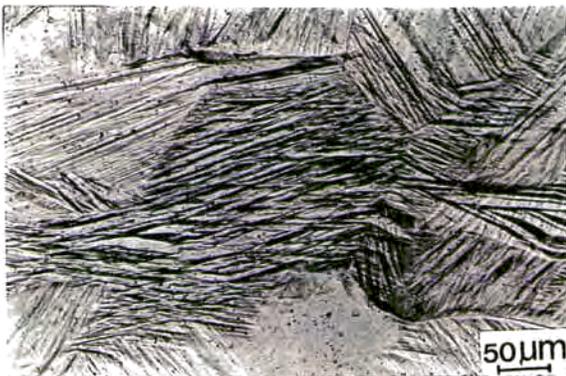


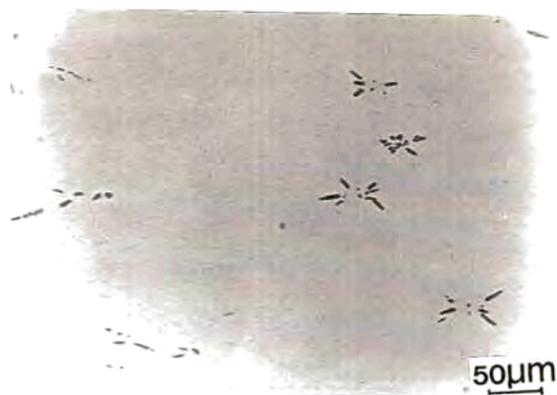
Figura 48 MO x200
Estructura martensítica de la aleación CuAlNi1.



Figura 49 MO x200
Estructura de laminado de la aleación CuAlMnCo1.



Figura 50 MO x200
Estructura de laminado de la aleación CuZnAlCo1.



a)



b)



c)

Figura 51 MO x200
 Destrucción de la morfología dendrítica del precipitado de CoAl(Cu), como consecuencia del proceso de laminado.

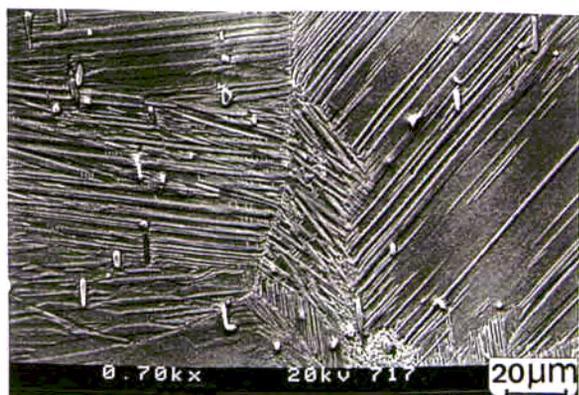


Figura 52 SEM x700
 Precipitado de CoAl(Cu) alargado en la dirección de laminado.



Figura 53 SEM x2000
 Detalle del precipitado anterior.

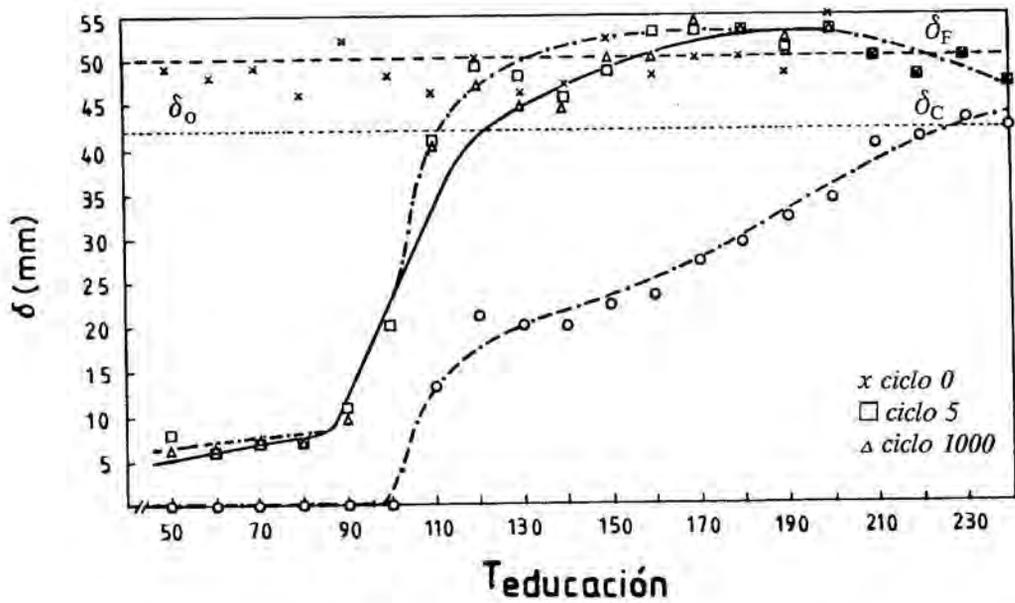


Figura 54. Curvaturas δ_F y δ_C (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)) para las muestras de la aleación CuZnAlCo1. Se representan los ciclos 0, 5 y 1000.

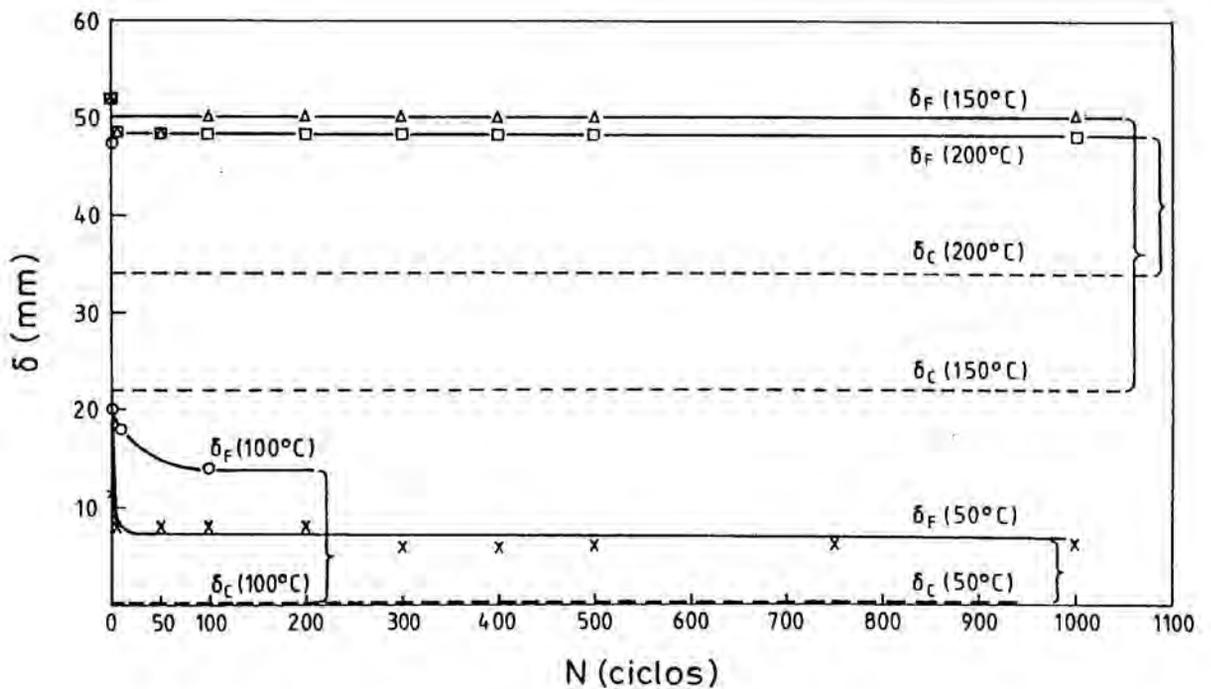


Figura 55. Curvaturas δ_F y δ_C (mm) en función del número de ciclos (N), para las muestras de la aleación CuZnAlCo1 educadas a las temperaturas de 50, 100, 150 y 200 $^{\circ}C$.

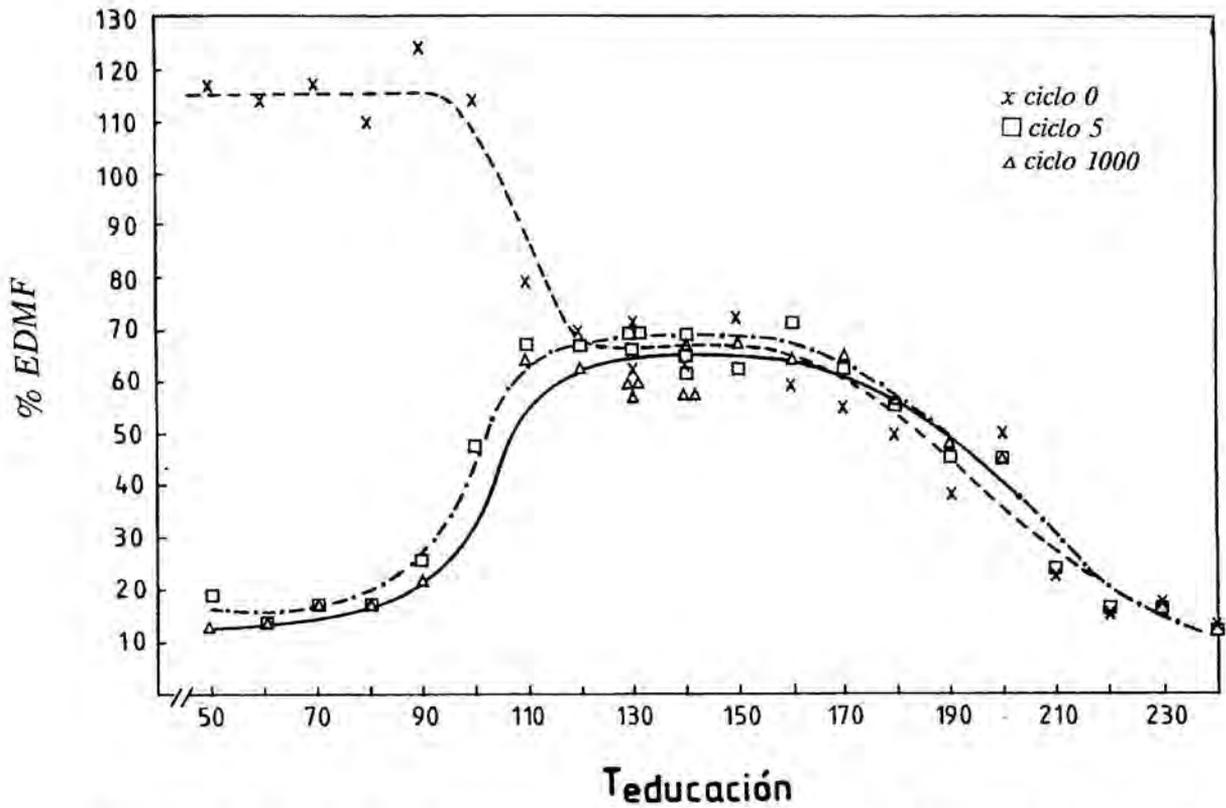


Figura 56. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para los ciclos 0, 5 y 1000 correspondientes a la aleación CuZnAlCo1.

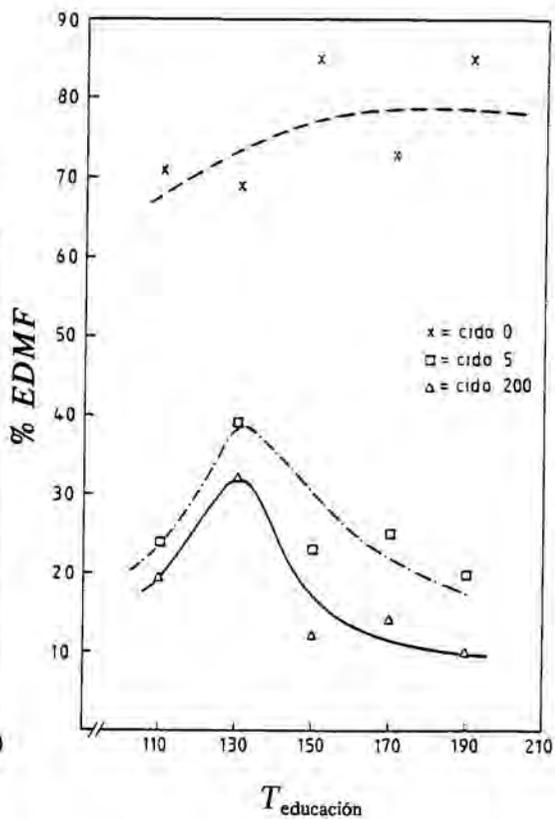
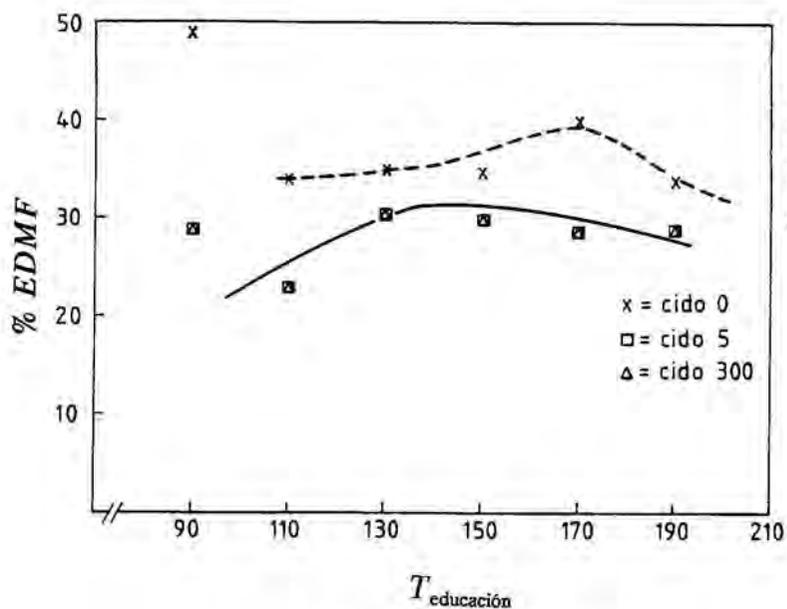


Figura 57. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para los ciclos 0, 5 y 300, correspondiente a la aleación CuAlMnCo1.

Figura 58. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para los ciclos 0, 5 y 200, correspondiente a la aleación CuAlNi1.

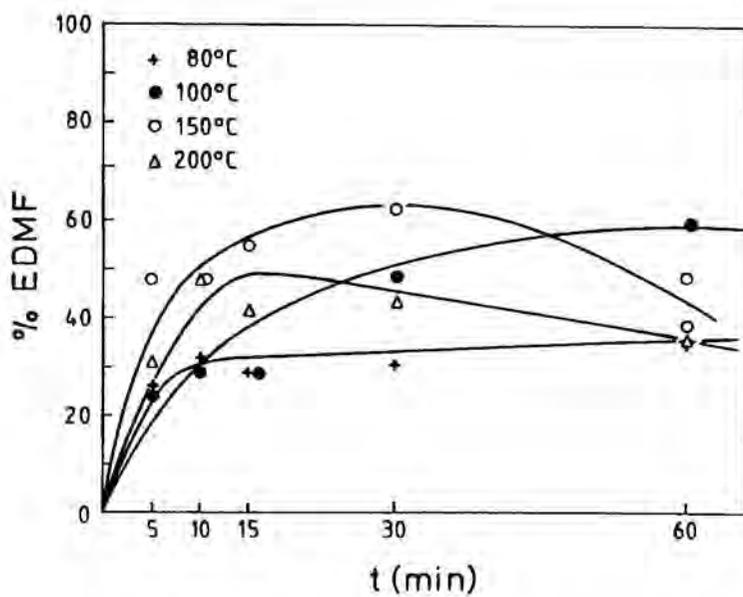


Figura 59. % EDMF en función del tiempo de educación (min), para las temperaturas de educación de 80, 100, 150 y 200 °C.

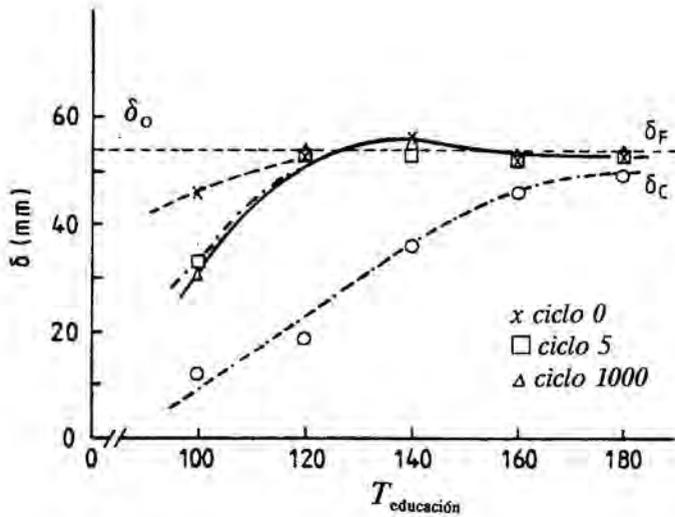


Figura 60. Curvaturas δ_F y δ_C en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 30 mm. de diámetro.

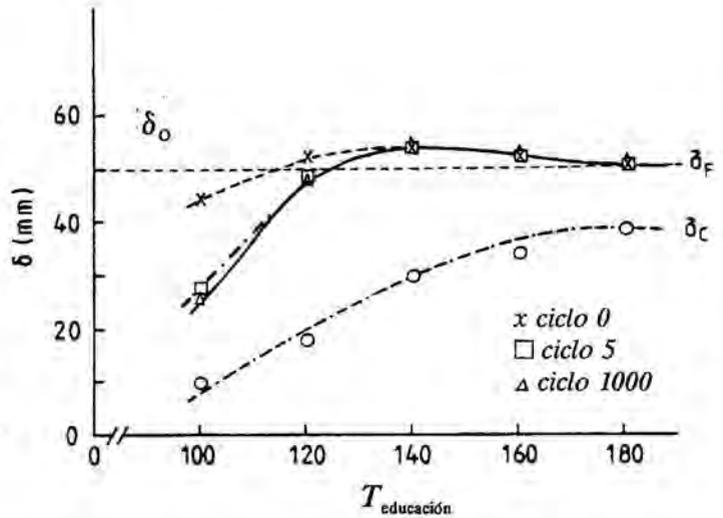


Figura 61. Curvaturas δ_F y δ_C en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 38 mm. de diámetro.

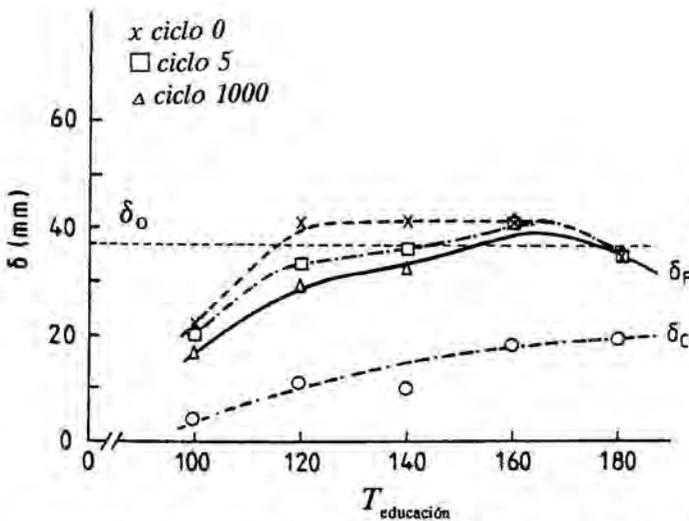


Figura 62. Curvaturas δ_F y δ_C en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 60 mm. de diámetro.

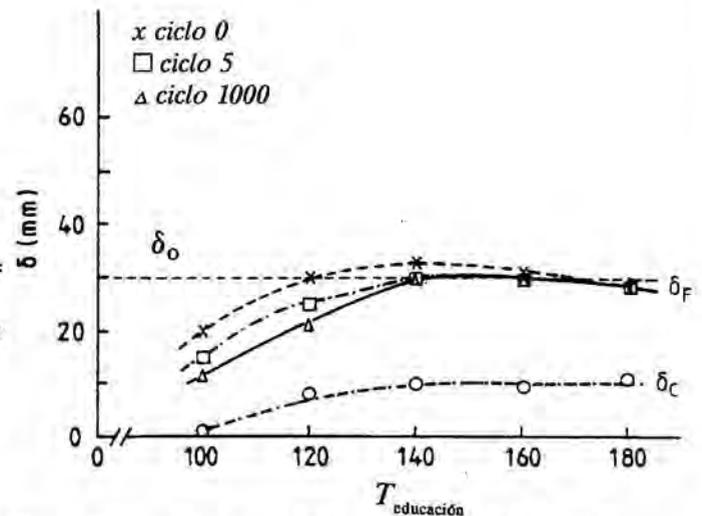


Figura 63. Curvaturas δ_F y δ_C en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}C$)), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 75 mm. de diámetro.

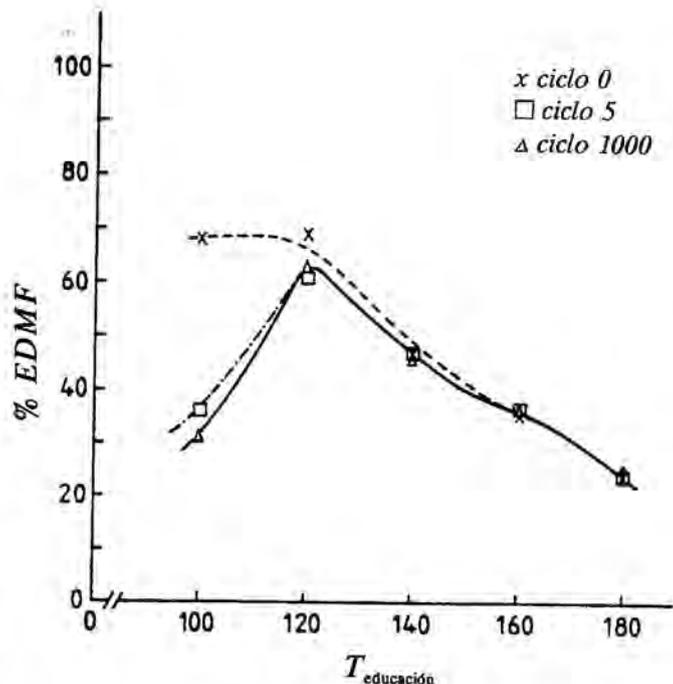
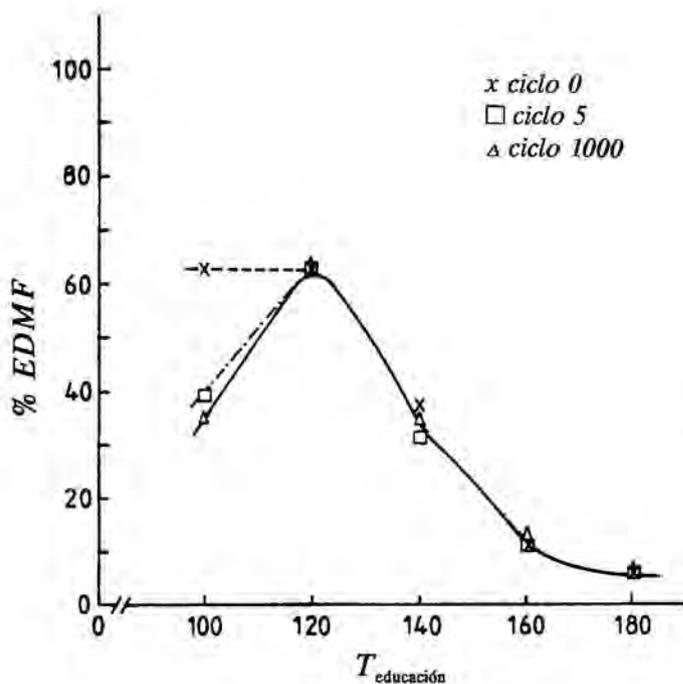


Figura 64. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 30 mm. de diámetro.

Figura 65. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 38 mm. de diámetro.

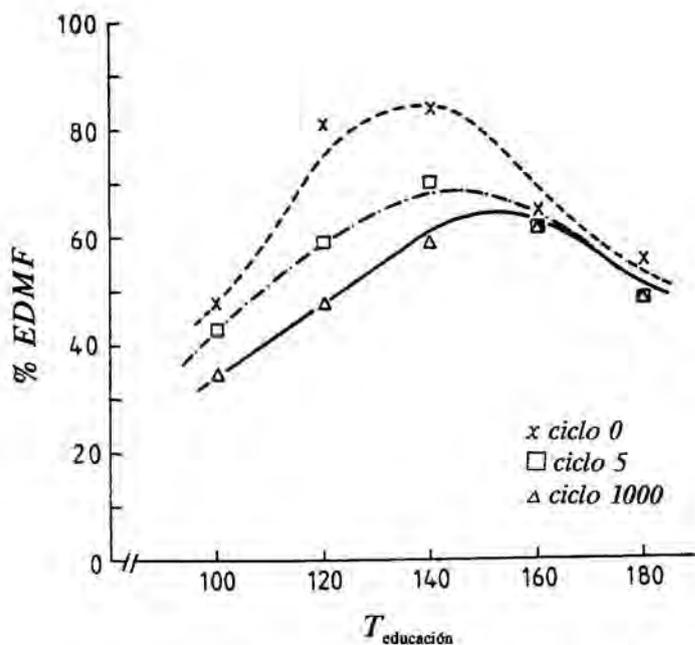


Figura 66. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 60 mm. de diámetro.

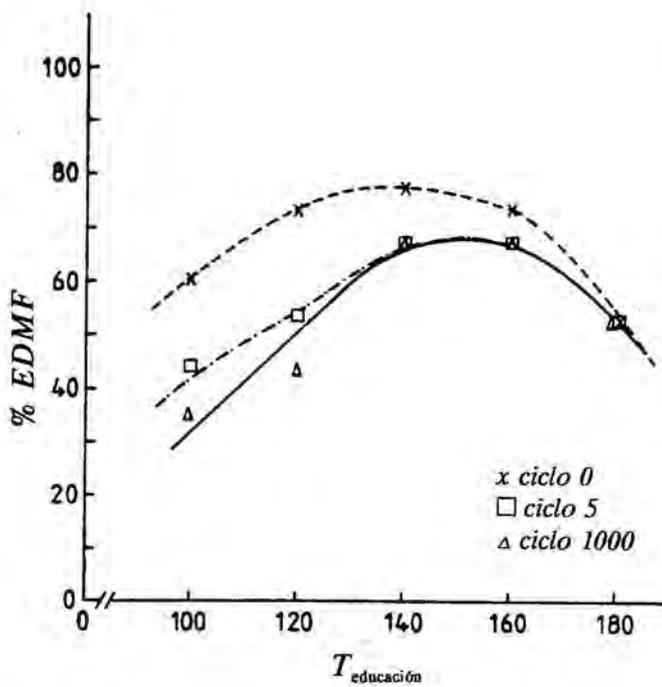


Figura 67. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para las muestras deformadas sobre el cilindro de 75 mm. de diámetro.

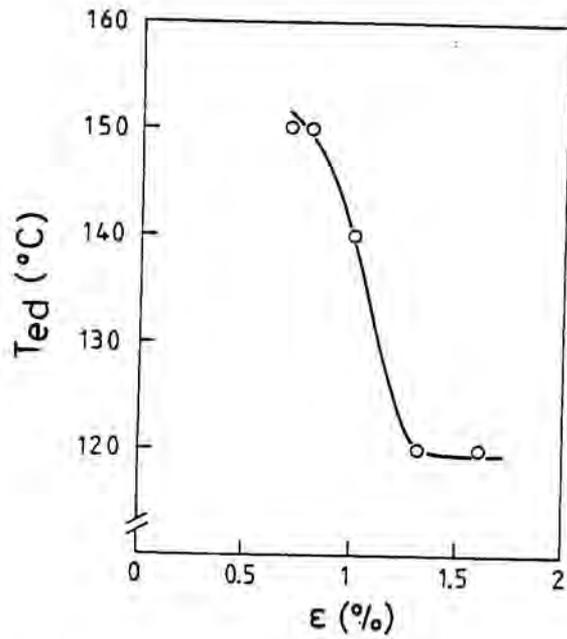


Figura 68. Temperatura de educación (T_{ed} (°C)) a la cual se alcanza el máximo de EDMF en función de la deformación producida en el proceso de educación.

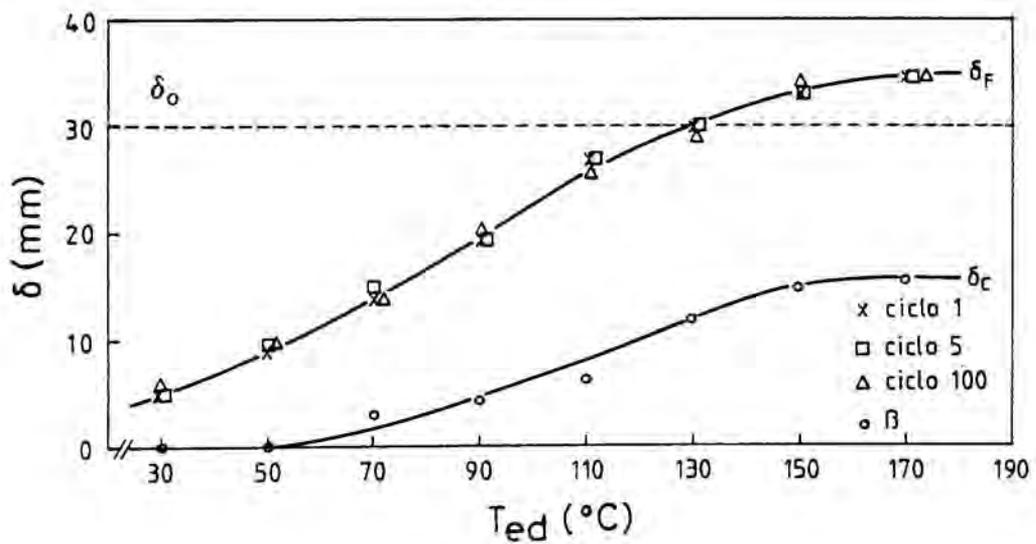


Figura 69. Curvaturas δ_F y δ_C (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para la aleación CuZnAlCo2 (β).

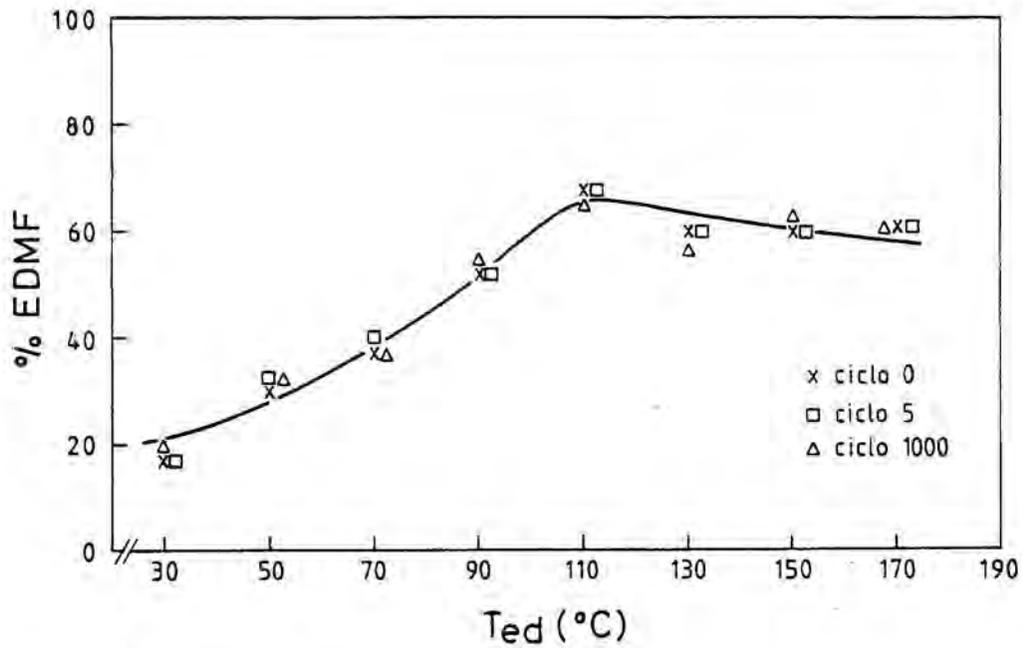


Figura 70. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}\text{C}$)), para la aleación CuZnAlCo_2 (β).

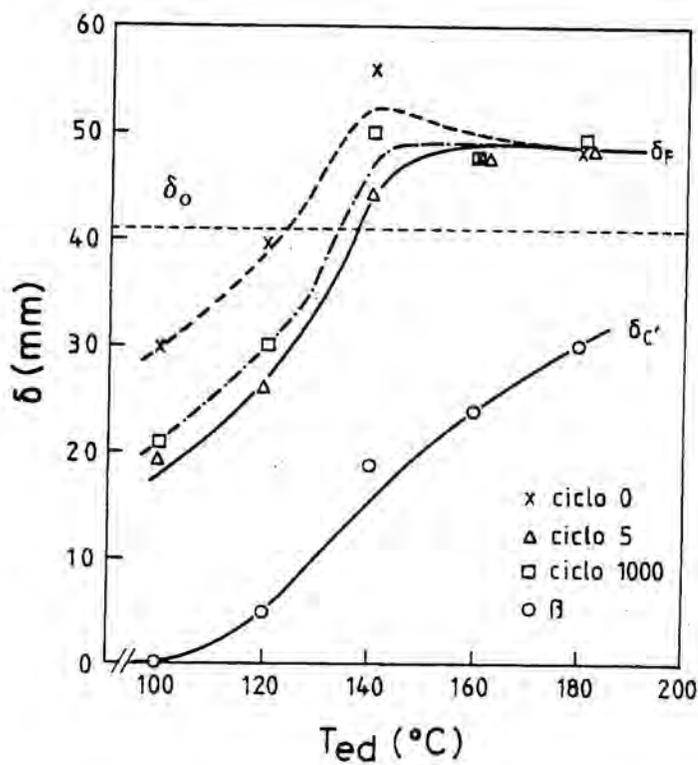


Figura 71. Curvaturas δ_F y δ_C (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} ($^{\circ}\text{C}$)), para la aleación CuZnAlCo_1 tensionada en β .

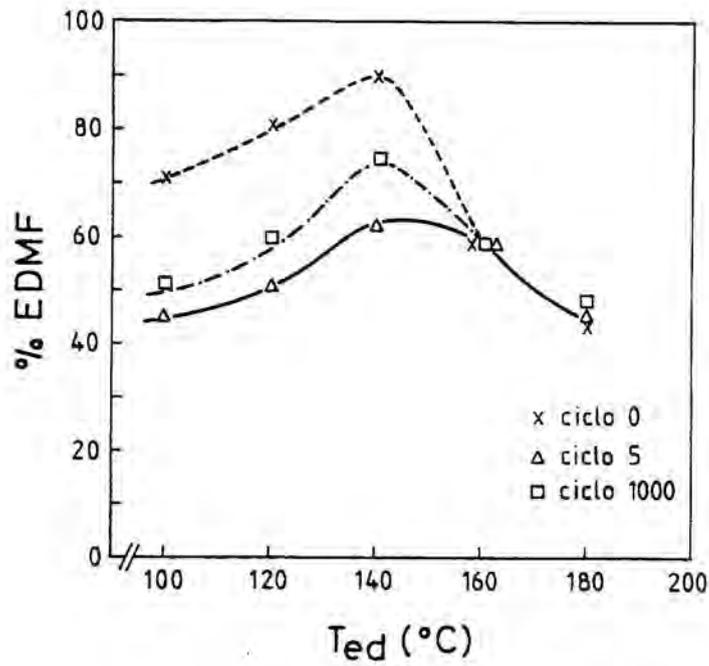


Figura 72. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para la aleación CuZnAlCo1 tensionada en β .

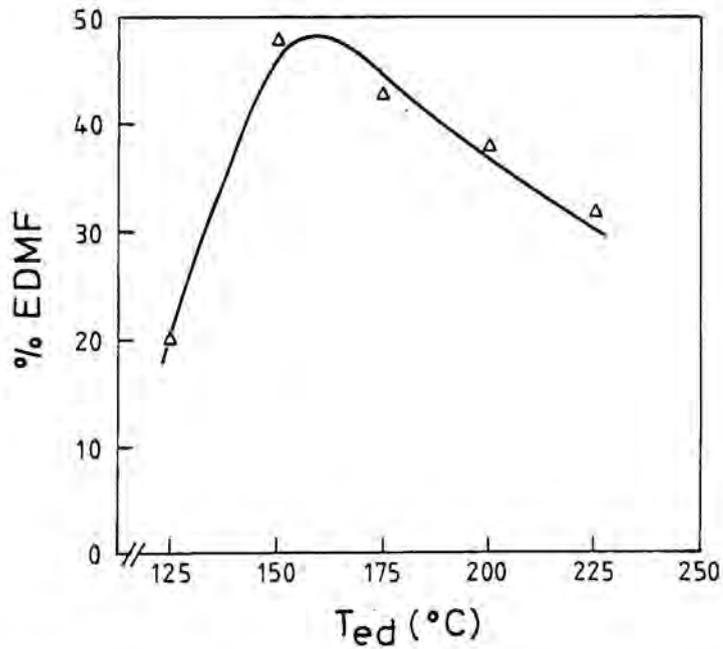


Figura 73. Valores del % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)) para la aleación laminada CuAlMn1. Se ha representado el ciclo 50.

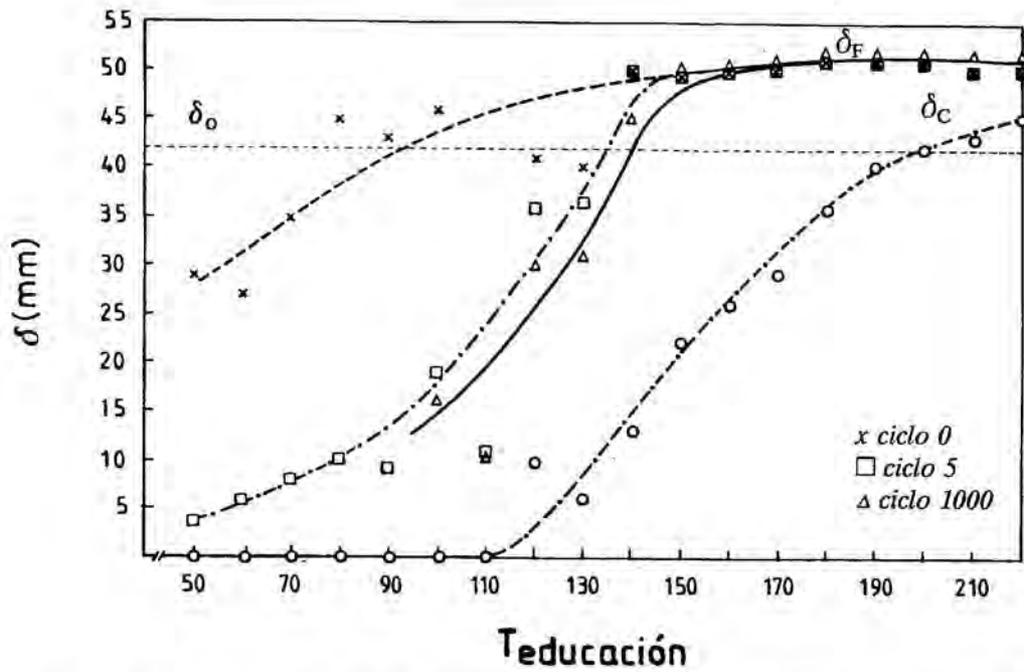


Figura 74. Curvaturas δ_F y δ_C (mm) en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para la aleación CuZnAlCo1 enfriada al aire.

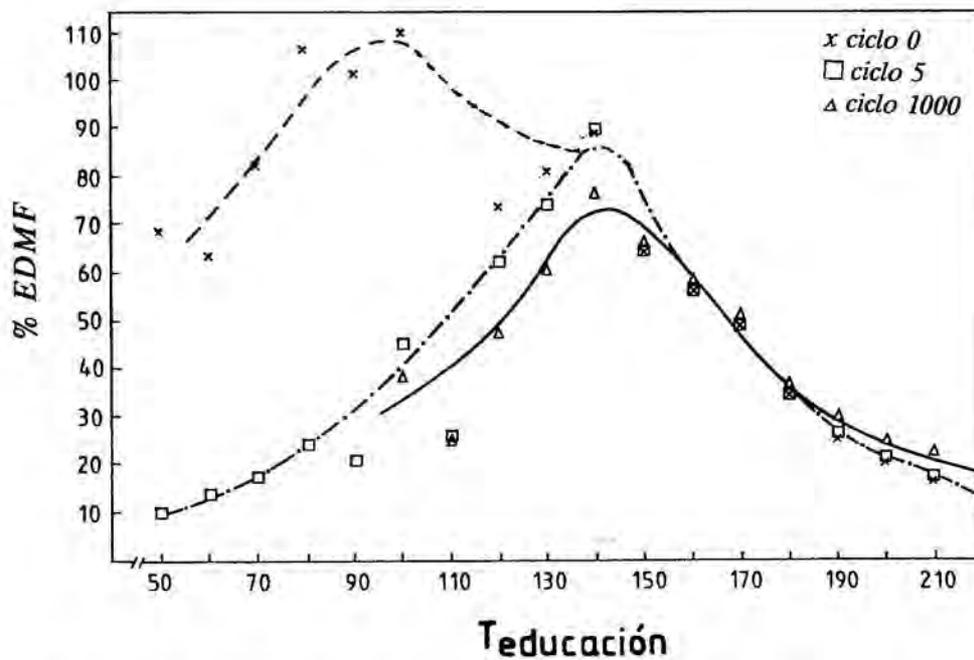


Figura 75. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para la aleación CuZnAlCo1 enfriada al aire.

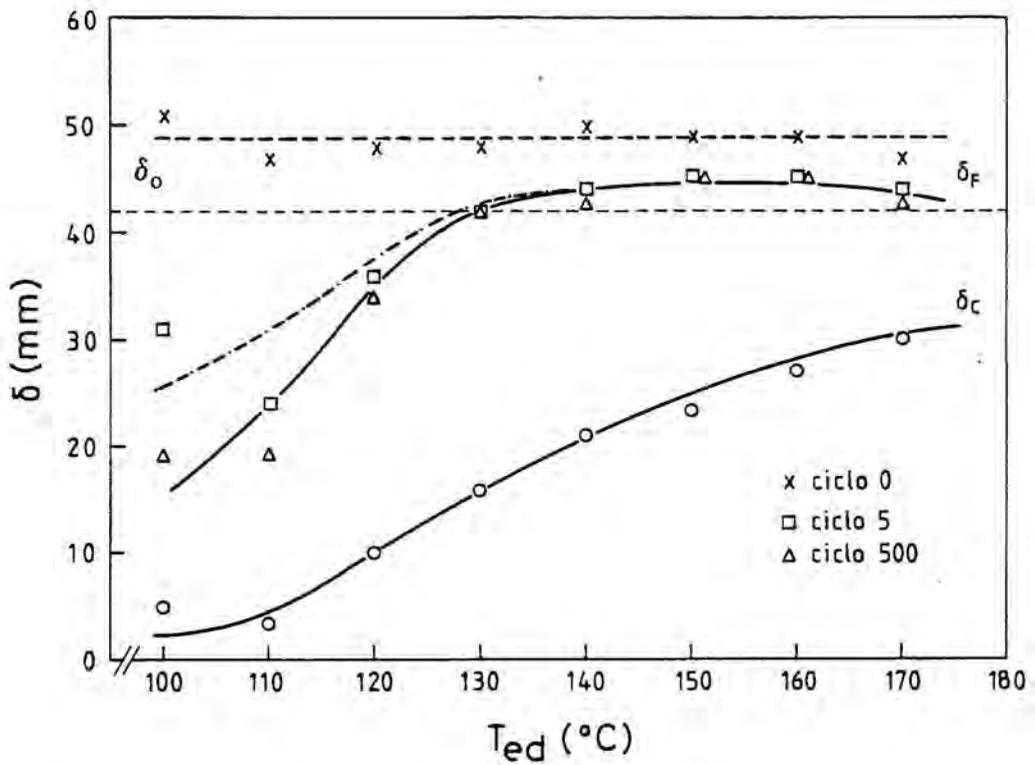


Figura 76. Curvaturas δ_F y δ_C en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para la aleación CuZnAlCo1 descargada en martensita.

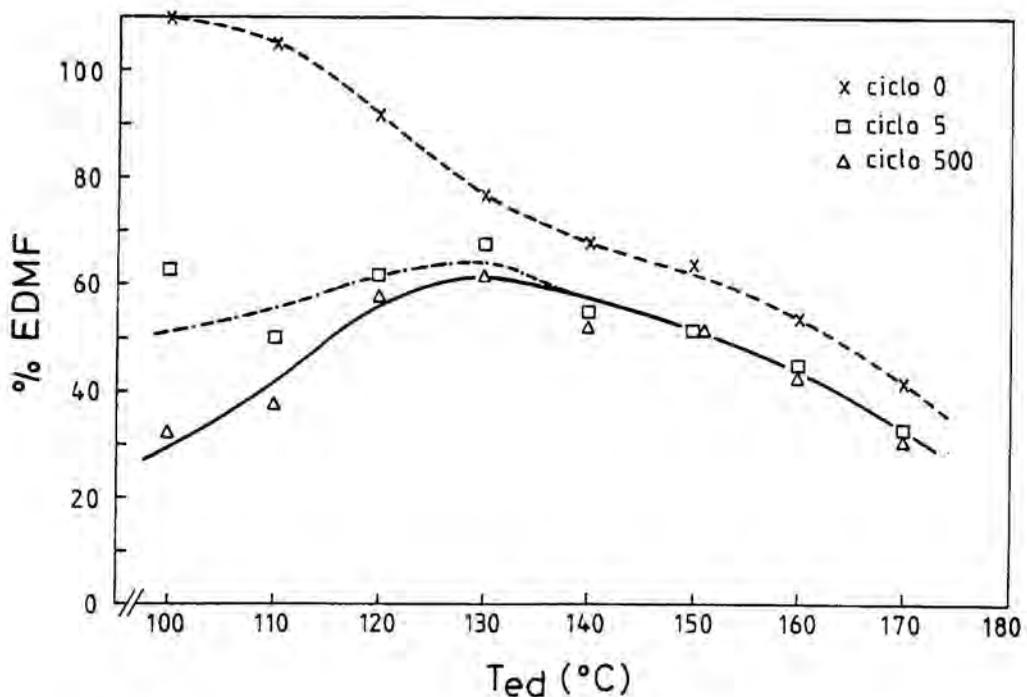


Figura 77. % EDMF en función de la temperatura de educación (T_{ed} (°C)), para la aleación CuZnAlCo1 descargada en martensita.



Figura 78 MO x200
Placas martensíticas con una orientación preferente.

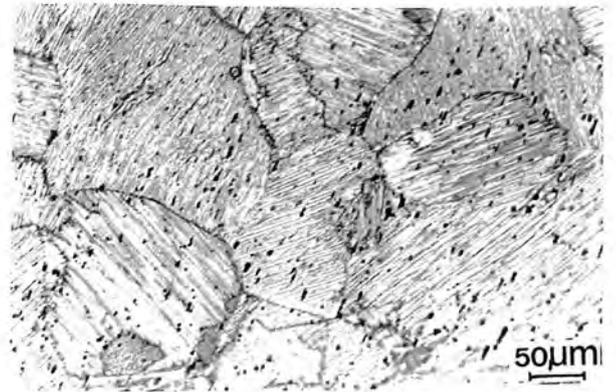


Figura 79 MO x200
Placas martensíticas orientadas por la acción de la SSIM.

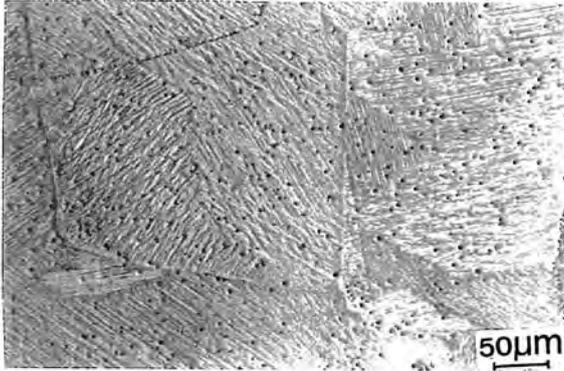


Figura 80 MO x200
Placas martensíticas orientadas por la acción de la SSIM, en la aleación CuZnAlCo2, educada a 150 °C.

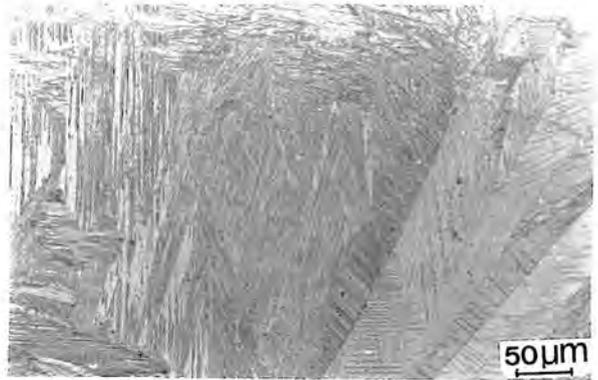


Figura 81 MO x200
Aleación CuAlMnCo1 educada a 90 °C.



Figura 82 MO x200
Aleación CuAlMnCo1 educada a 170 °C.

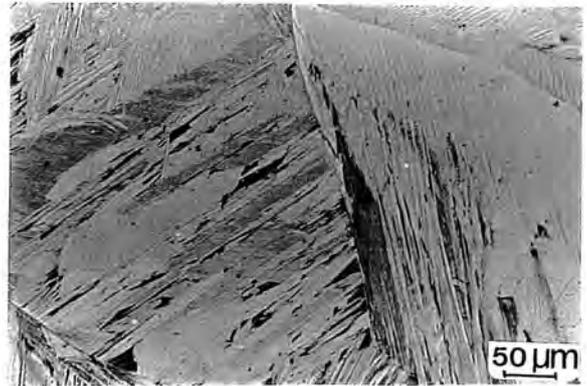


Figura 83 MO x200
Aleación CuAlNi1 educada a 130 °C.

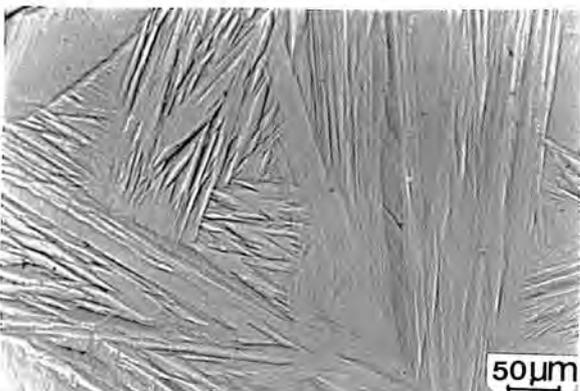


Figura 84 MO x200
Aleación CuAlNi1 educada a 150 °C.

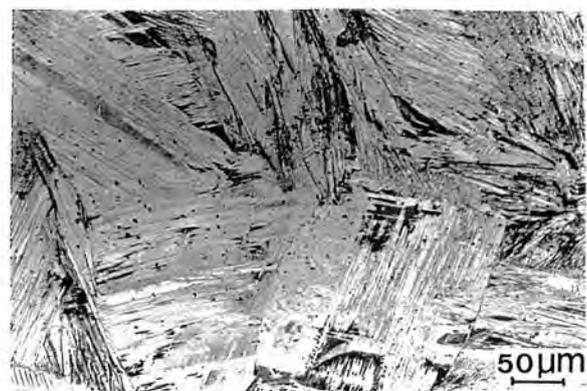


Figura 85 MO x200
Aleación CuAlNi1 educada a 190 °C.

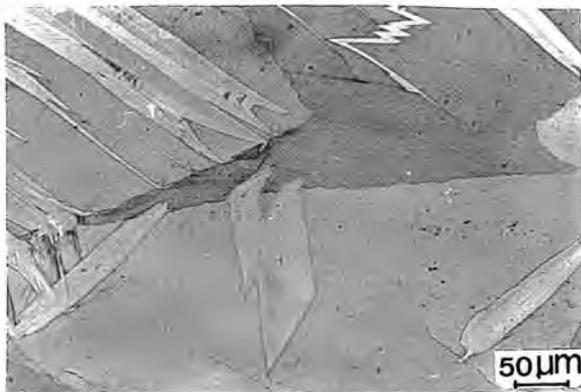


Figura 86 MO x200
Aleación CuAlMn1 educada a 150 °C.



Figura 87 MO x200
Aleación CuAlMn1 educada a 200 °C.

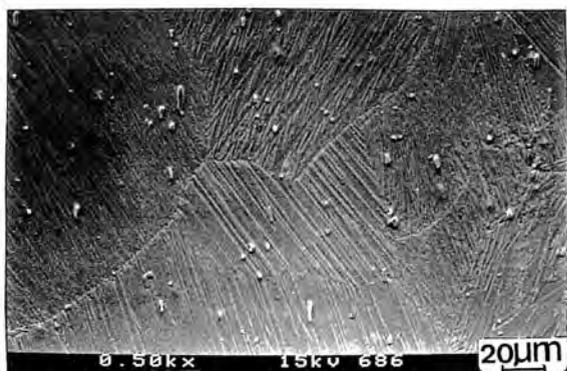


Figura 88 SEM x500
Aleación CuZnAlCo1 educada a 150 °C.

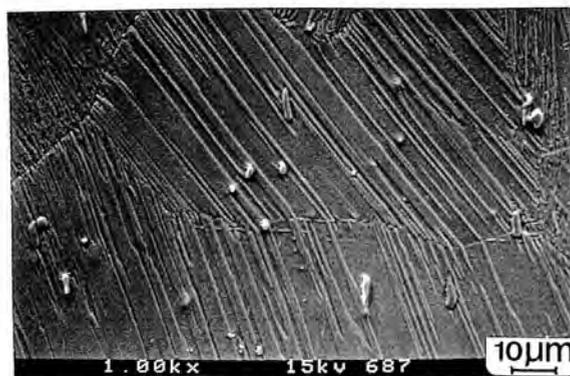


Figura 89 SEM x1000
Detalle de la estructura anterior.



Figura 90 SEM x6600
Detalle de un precipitado de Co.

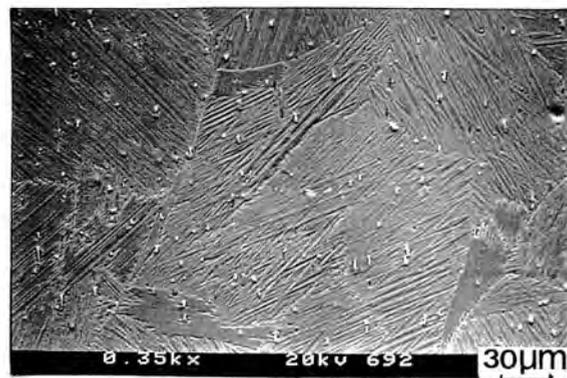


Figura 91 SEM x350
Aleación CuZnAlCo1 educada a 190 °C.

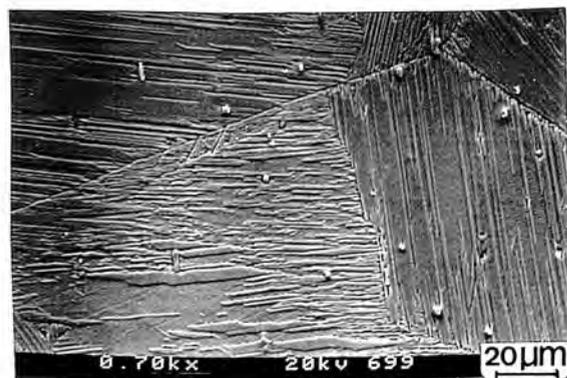


Figura 92 SEM x700
Detalle de la muestra anterior.

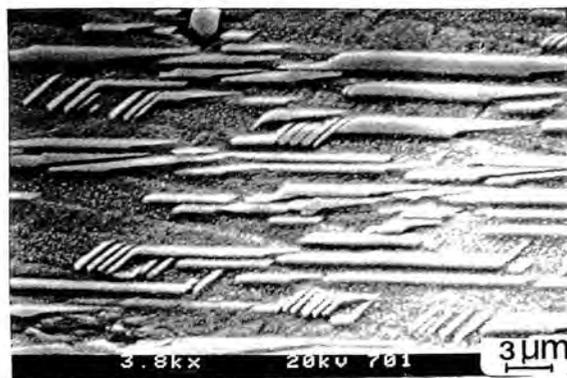


Figura 93 SEM x3800
Martensita descompuesta de la muestra educada a 190 °C.

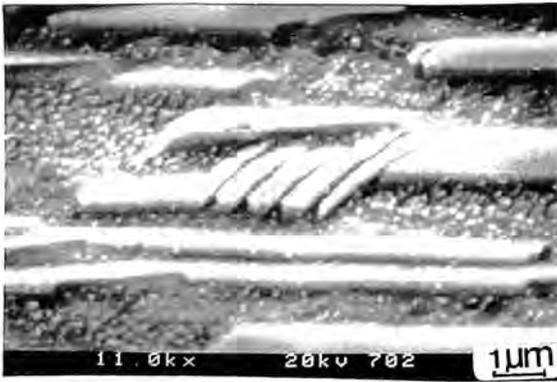


Figura 94 SEM x11000
Detalle de la descomposición.

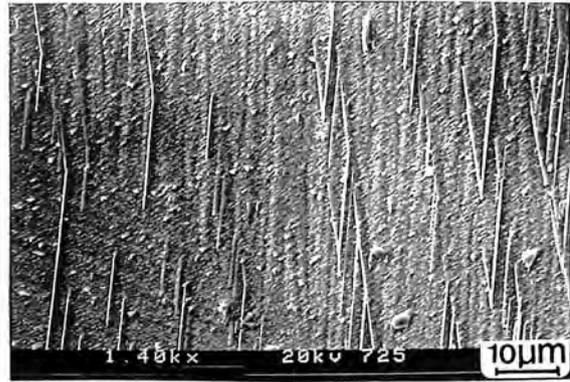


Figura 95 SEM x1400
Placas de SSIM. Aleación CuZnAlCo2 (β), educada a 130 °C.

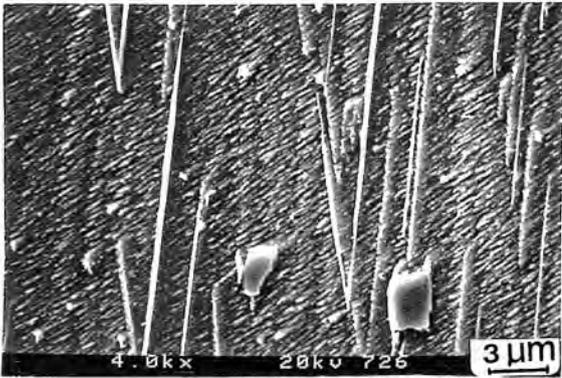


Figura 96 SEM x4000
Detalle de la morfología anterior.

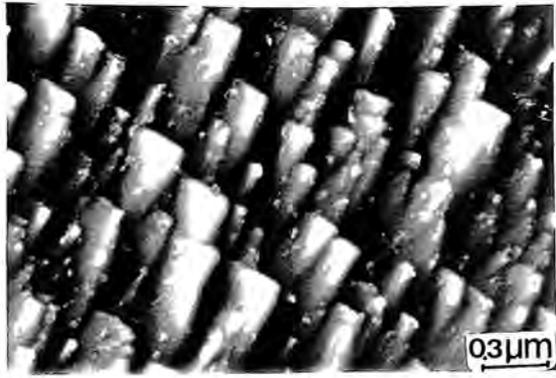


Figura 97 SEM x30000
Precipitados presentes en la aleación CuZnAlCo2 después de educar.



Figura 98 SEM x100000
Detalle del precipitado anterior.



Figura 99 SEM x750
Aleación CuAlMnCo1 educada a 110 °C.

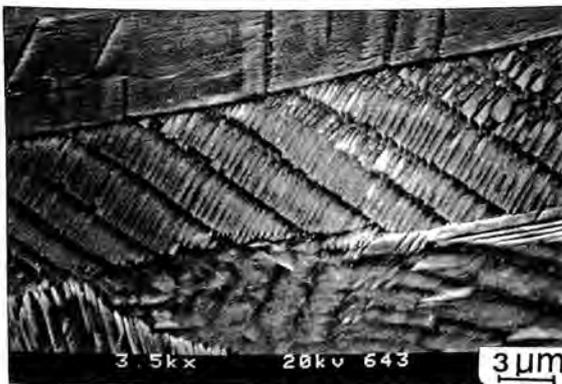


Figura 100 SEM x3500
Detalle de la morfología anterior.



Figura 101 SEM x750
Aleación CuAlMnCo1 educada a 170 °C.



Figura 102 SEM x1500
Aleación CuAlMnCo1 educada a 190 °C.

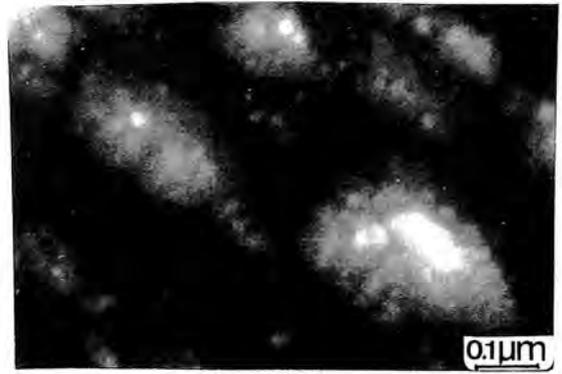


Figura 103 SEM x100000
Precipitado surgido en la educación. CuAlMnCo1 educada a 130 °C.

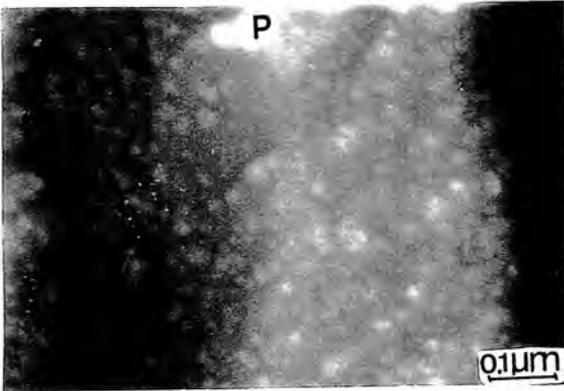


Figura 104 SEM x100000
Precipitado surgido en la educación.
Aleación CuAlMnCo1 educada a 150 °C.

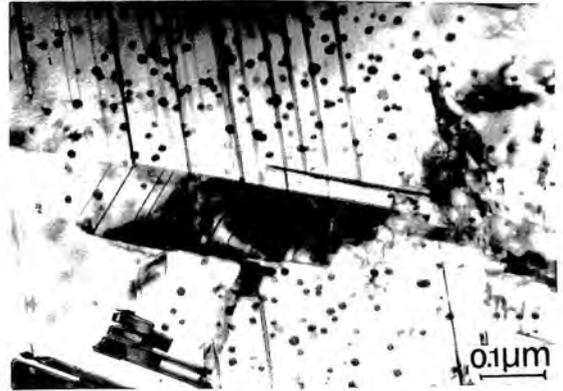


Figura 105 TEM x80000
Precipitado γ . 10-20 nm. CuZnAlCo1 educada a 100 °C.

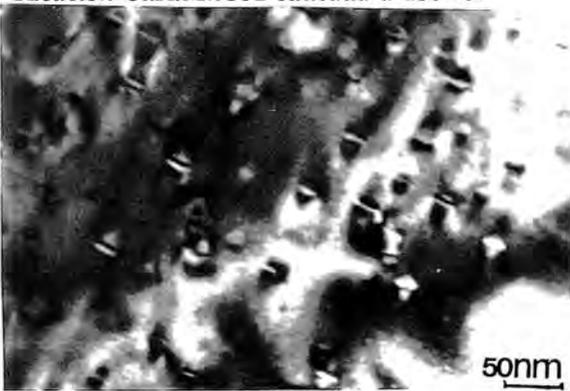


Figura 106 TEM x200000
Zonas de deformación.

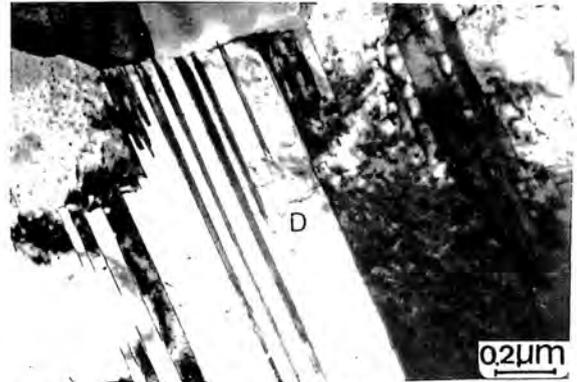


Figura 107 TEM x60000
Dislocaciones transversales a la interfase de la martensita.

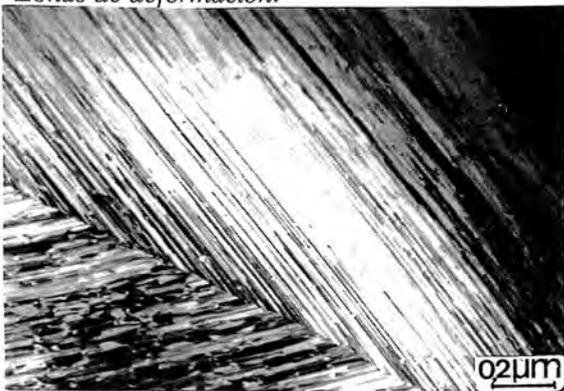


Figura 108 TEM x50000
Placas martensíticas con defectos de apilamiento.
Aleación CuZnAlCo1 educada a 150 °C.

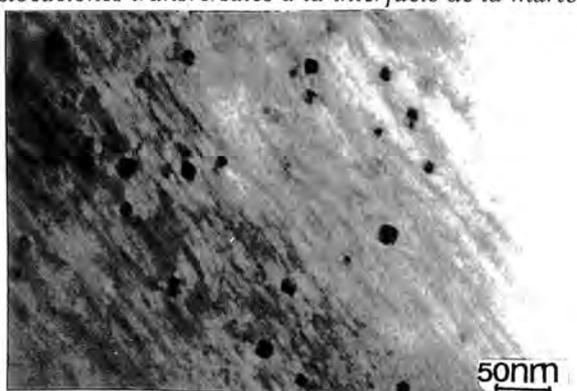


Figura 109 TEM x200000
Precipitados de fase γ . Aleación CuZnAlCo1 educada a 150 °C.

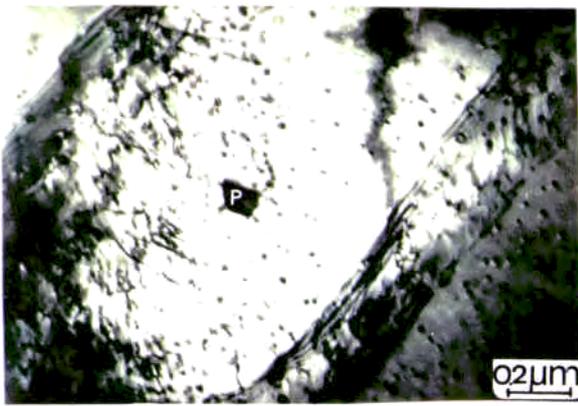


Figura 110 TEM x50000
Precipitados de CuAlCo y fase γ (15-25 nm).



Figura 111 TEM x15000
Martensita englobando un precipitado coherente.

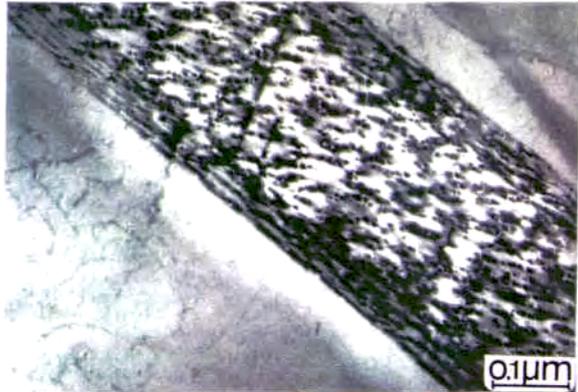


Figura 112 TEM x80000
Detalle de la morfología anterior.

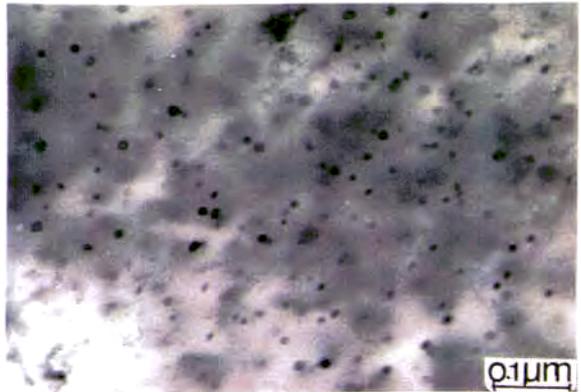


Figura 113 TEM x80000
Precipitado γ (20-30 nm). CuZnAlCo1 educada a 200 °C.

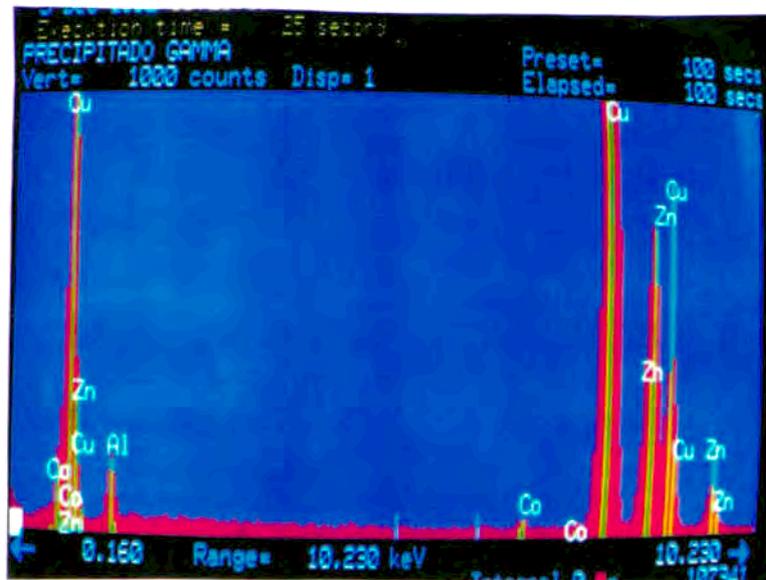


Figura 114. EDS
Espectro característico de la fase γ .

EDS

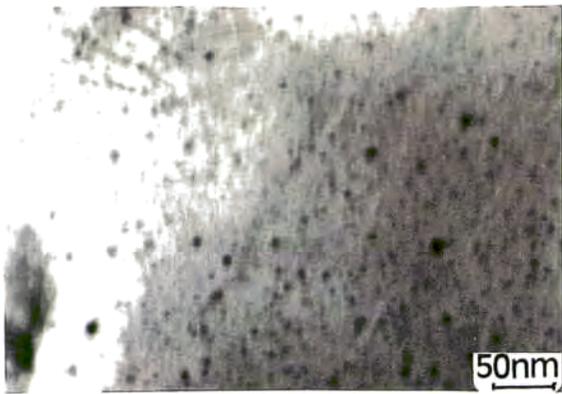


Figura 115 TEM x200000
Precipitados de γ . CuZnAlCo2 educada a 130 °C.



Figura 116 TEM x80000
Placa de martensita con defectos de apilamiento.

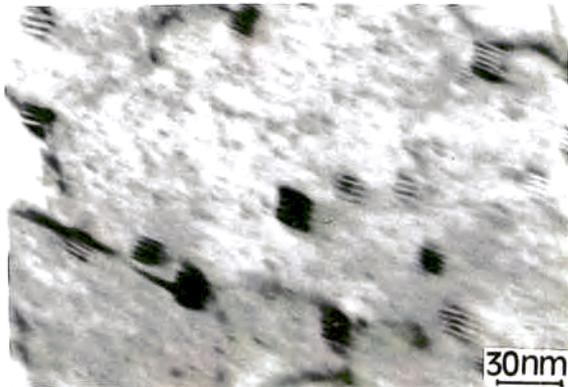


Figura 117 TEM x300000
Precipitados de γ . CuZnAlCo2 educada a 170 °C.



Figura 118 TEM x150000
Zonas de deformación creada por precipitados coherentes.



Figura 119 TEM x100000
Placa de SIM que pudiera estar estabilizada.

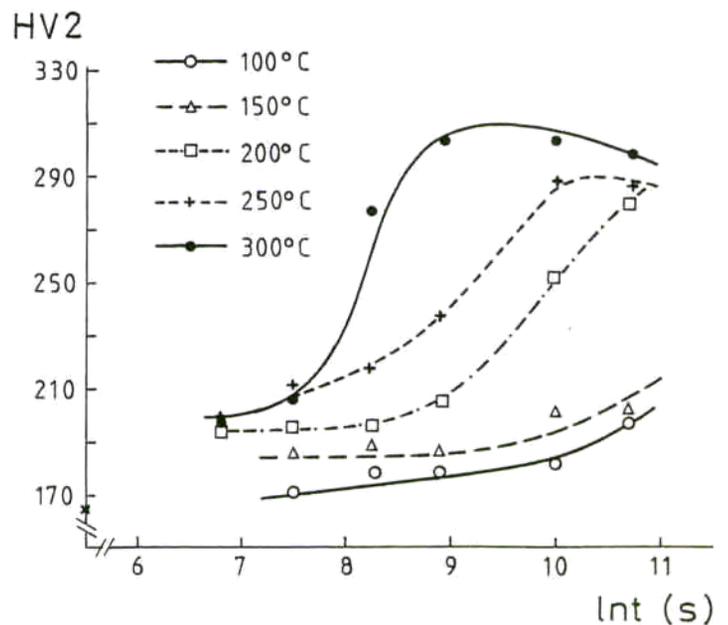


Figura 120. Microdureza (HV2) en función de la temperatura (°C) y del ln del tiempo de envejecimiento (s).

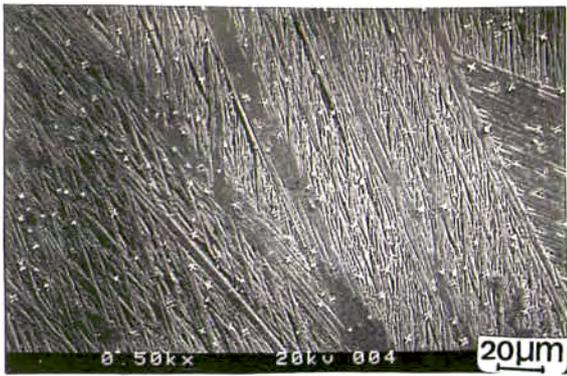


Figura 121 SEM x500
Muestra envejecida a 100 °C durante 12 horas.

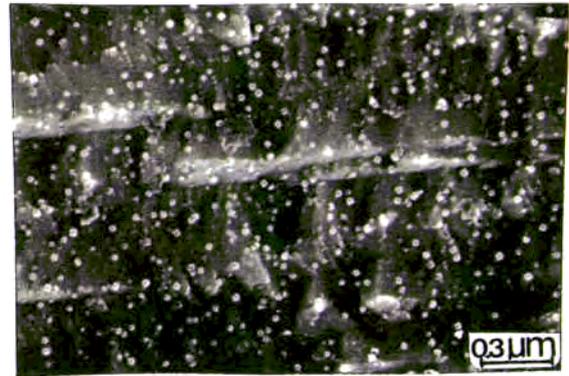


Figura 122 SEM x30000
Detalle del precipitado de CuAlCo.

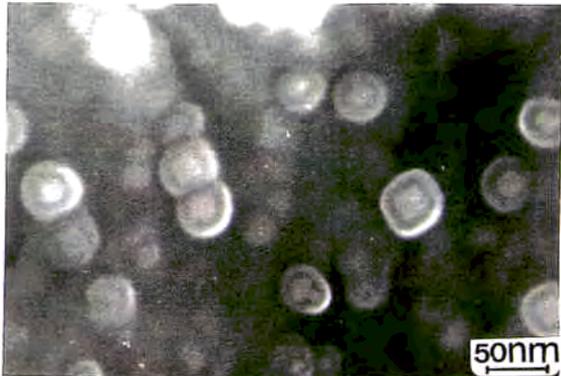


Figura 123 SEM x150000
Detalle del núcleo del precipitado de CuAlCo.



Figura 124 SEM x200000
Núcleo del precipitado de CuAlCo.

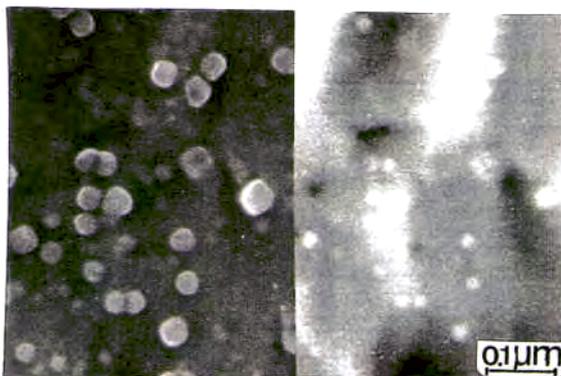


Figura 125 SEM-BSE x100000
Imagen en BSE mostrando un núcleo probablemente rico en Co.



Figura 126 SEM x100000
Precipitado γ de 10 nm. de tamaño promedio.

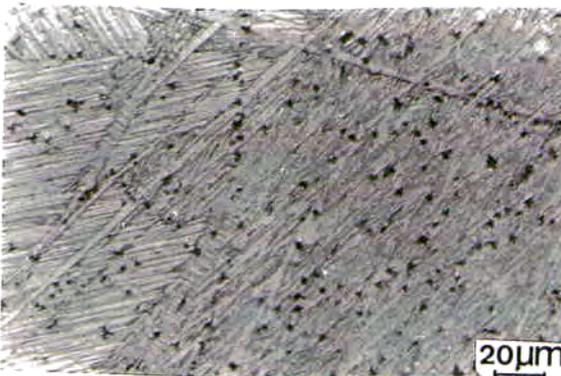


Figura 127 MO x500
Probeta envejecida a 150 °C durante 1 hora.

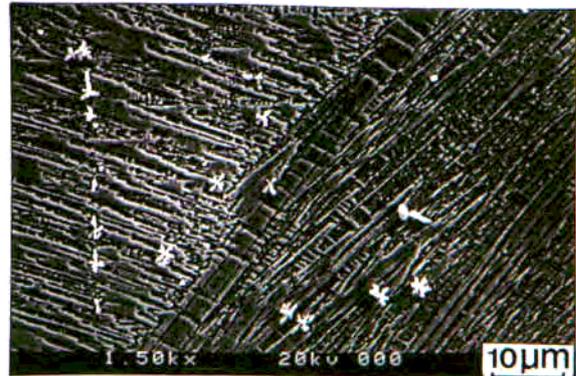


Figura 128 SEM x1500
Detalle de la estructura anterior.

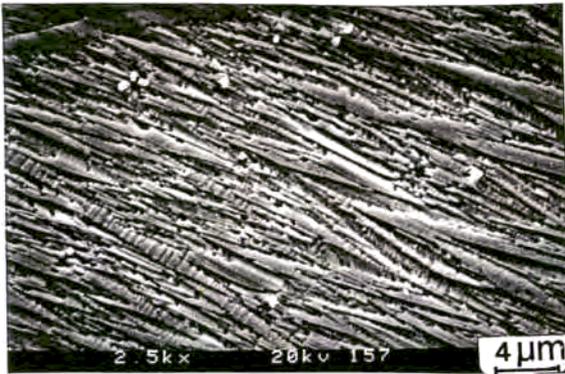


Figura 129 SEM x2500
Muestra envejecida a 150 °C durante 12 horas.



Figura 130 SEM x80000
Precipitado de CuAlCo.

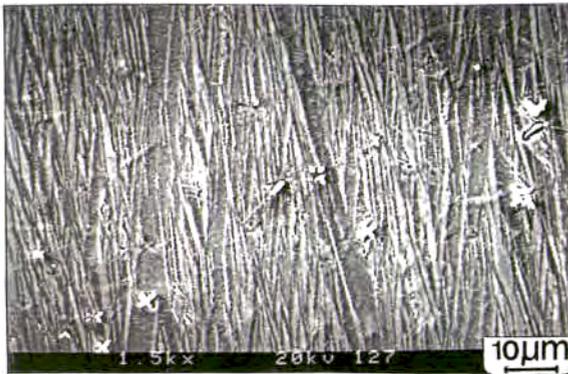


Figura 131 SEM x1500
Muestra envejecida a 200 °C durante 30 minutos.

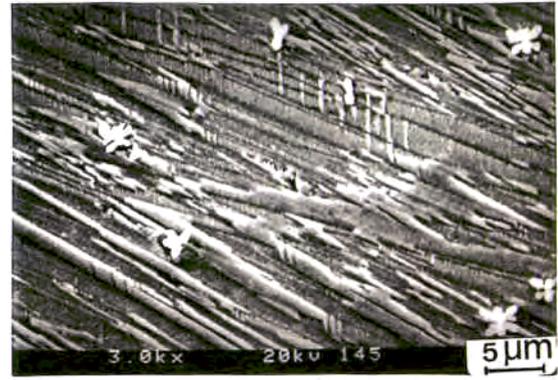


Figura 132 SEM x3000
Detalle de la morfología anterior.

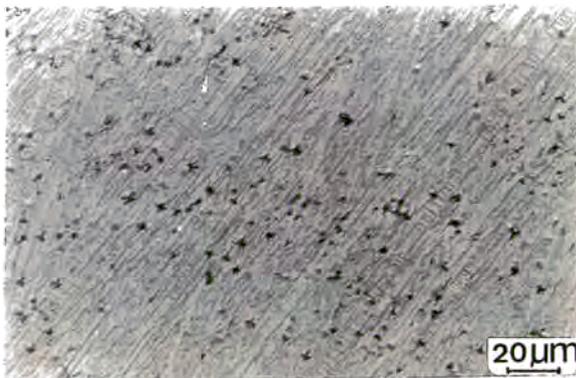


Figura 133 MO x500
Muestra envejecida a 200 °C durante 2 horas.



Figura 134 SEM x2000
Martensita lajada, marcada L.



Figura 135 SEM x2000
Muestra envejecida a 200 °C durante 6 horas.

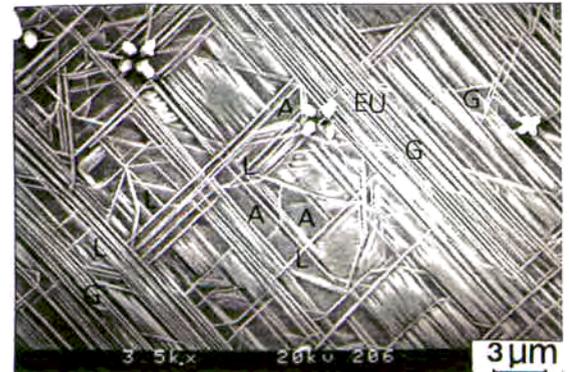


Figura 136 SEM x3500
Detalle de las lajas de martensita y de las fases α y γ.

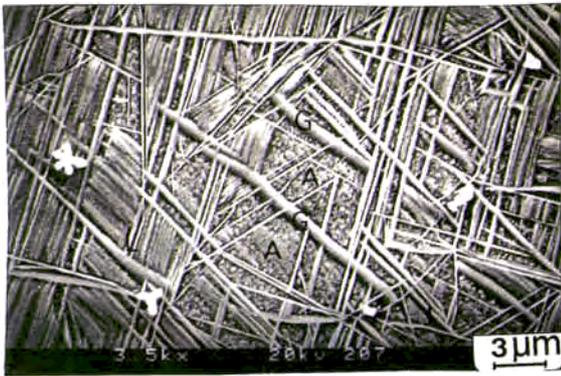


Figura 137 SEM x3500
Lajas de martensita y fases α y γ .



Figura 138 SEM x3500
Muestra envejecida a 200 °C durante 12 horas.

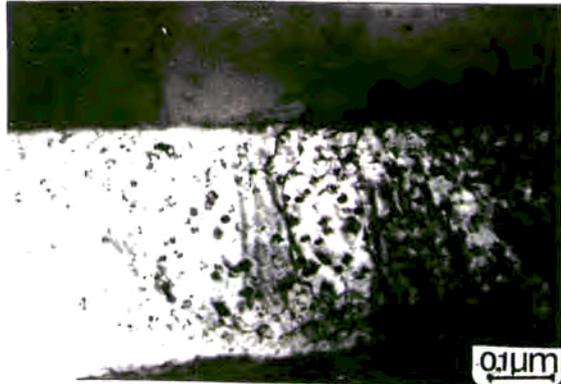


Figura 139 TEM x80000
Precipitados de γ en la laja de martensita.

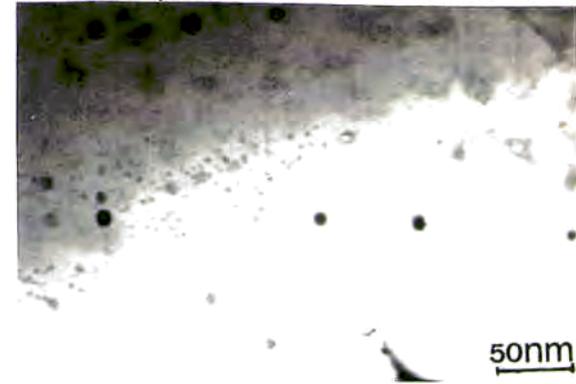


Figura 140 TEM x150000
Precipitado γ en la muestra envejecida a 200 °C 12 horas.

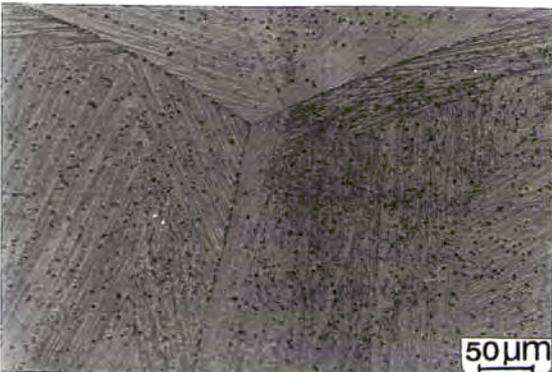


Figura 141 MO x200
Muestra envejecida a 250 °C durante 30 minutos.



Figura 142 SEM x1500
Detalle de la martensita con signos de descomposición.

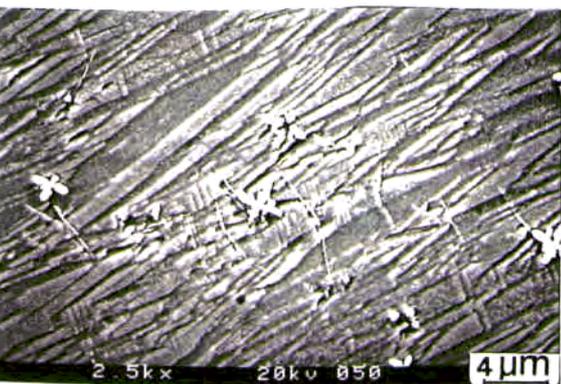


Figura 143 SEM x2500
Muestra envejecida a 250 °C durante 1 hora.

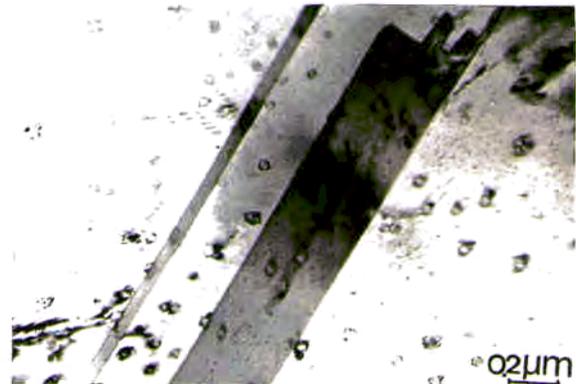


Figura 144 TEM x60000
Detalle del precipitado γ formado en el envejecimiento.

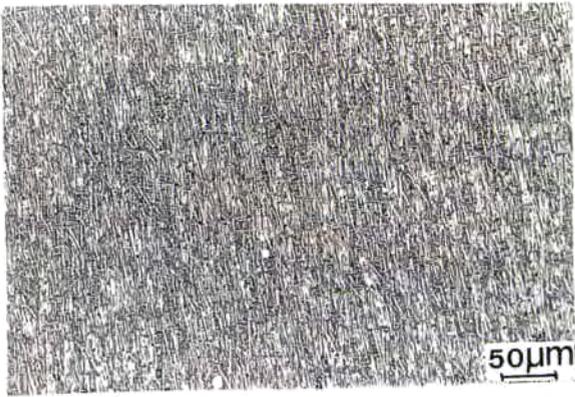


Figura 145 MO x200
Muestra envejecida a 250 °C durante 6 horas.



Figura 147 MO x200
Muestra envejecida a 250 °C durante 12 horas.



Figura 146 SEM x1500
Detalle de la estructura $\alpha + \gamma$.

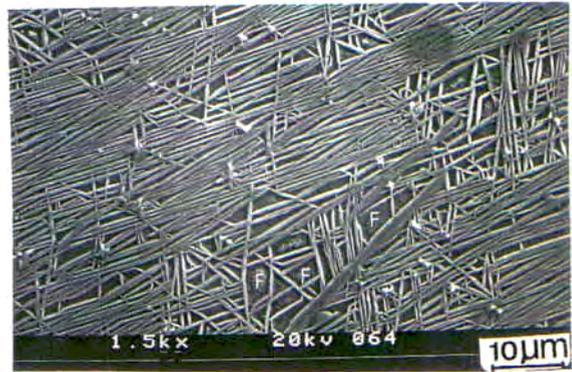


Figura 148 SEM x1500
Detalle de la morfología $\alpha + \gamma$.

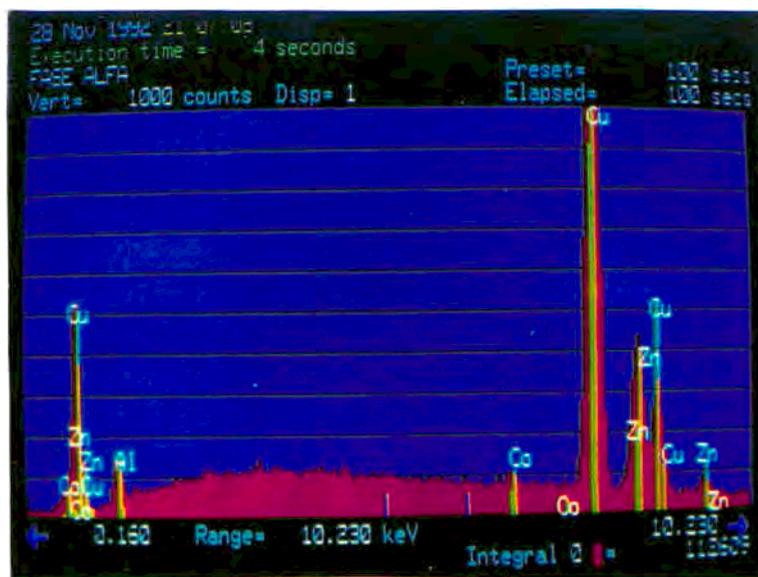


Figura 149 EDS
Espectro característico de la fase α .

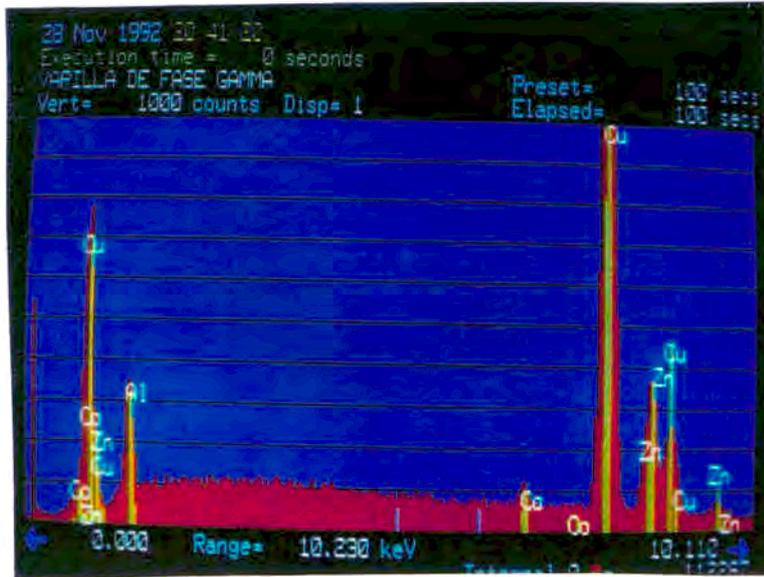


Figura 150 EDS
Espectro característico de la fase γ .



Figura 151 SEM x2000
Muestra envejecida a 300 °C durante 15 minutos.

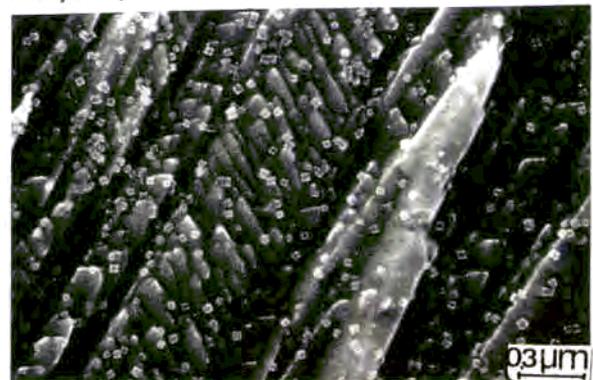


Figura 152 SEM x30000
Detalle del precipitado homogéneamente distribuido.



Figura 153 SEM x1500
Muestra envejecida a 300 °C durante 30 minutos.



Figura 154 MO x200
Detalle de la morfología $\alpha + \gamma$.



Figura 155 SEM x1000
Muestra envejecida a 300 °C durante 1 hora.



Figura 156 SEM x2000
Detalle de la estructura $\alpha + \gamma$.

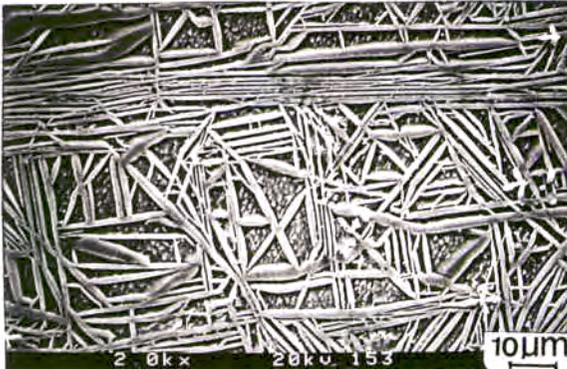


Figura 157 SEM x2000
Muestra envejecida a 300 °C durante 6 horas.

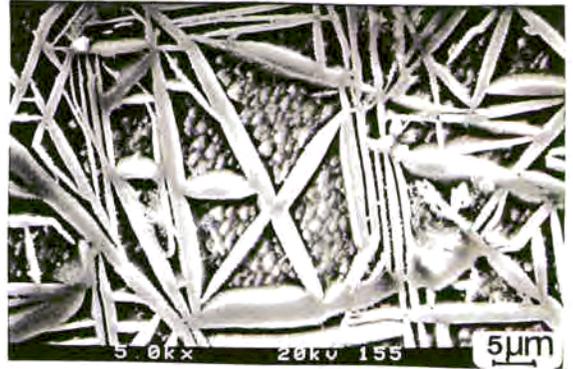


Figura 158 SEM x5000
Detalle de la morfología $\alpha + \gamma$.

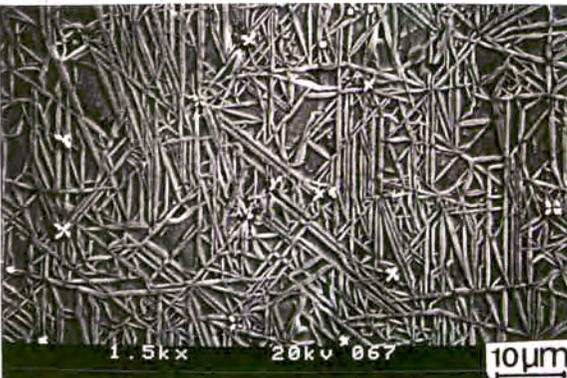


Figura 159 SEM x1500
Muestra envejecida a 300 °C durante 12 horas.



Figura 160 SEM x2500
Detalle de las fases α y γ .

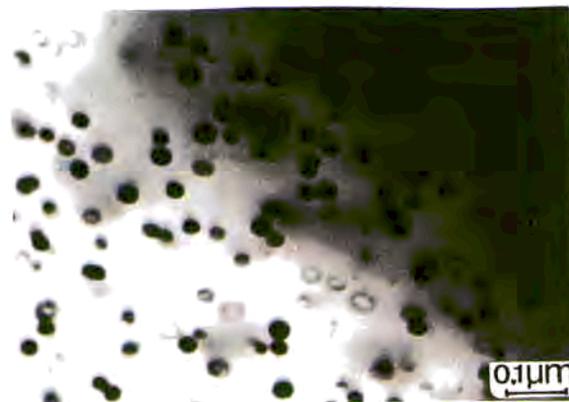


Figura 161 TEM x100000
Precipitado de fase γ

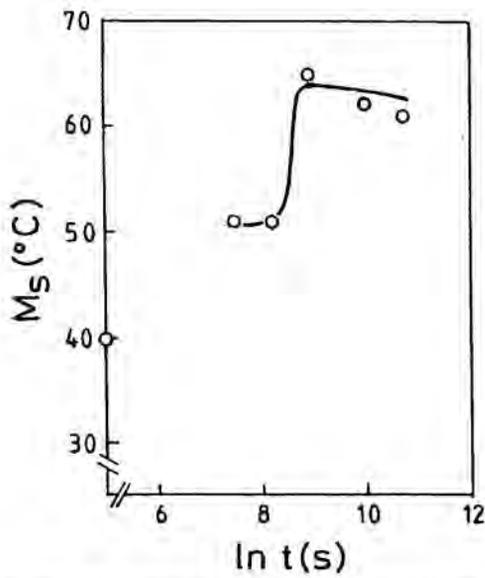


Figura 162. Temperatura de transformación M_s para las muestras envejecidas a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

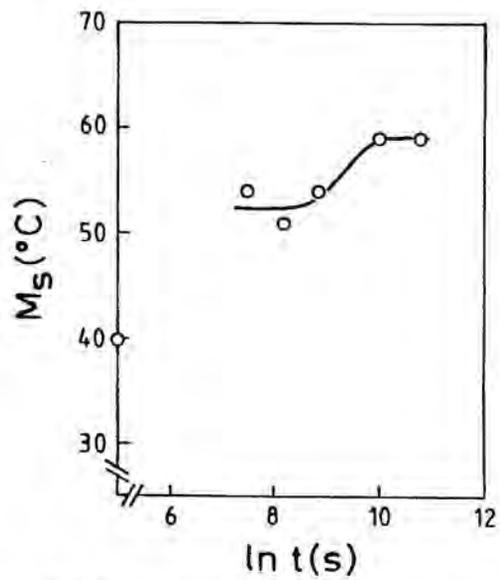


Figura 163. Temperatura de transformación M_s para las muestras envejecidas a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

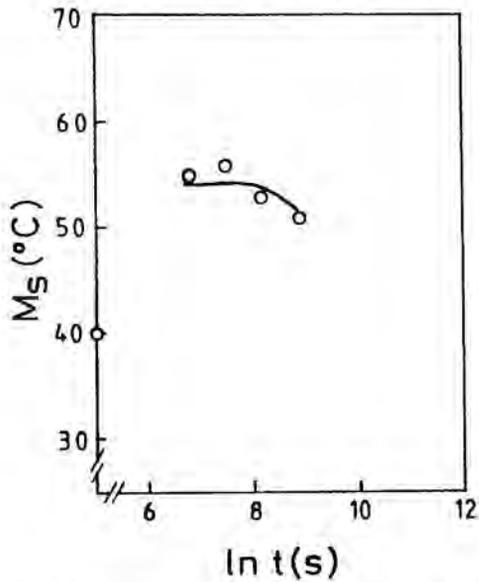


Figura 164. Temperatura de transformación M_s para las muestras envejecidas a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

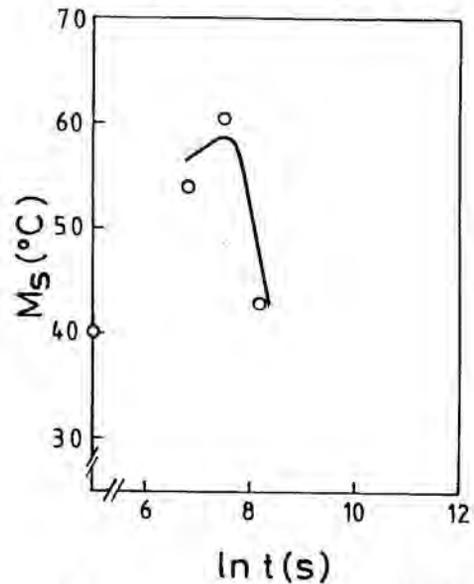


Figura 165. Temperatura de transformación M_s para las muestras envejecidas a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

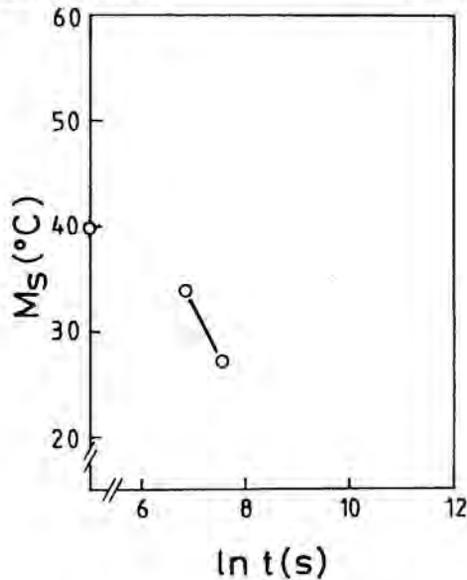
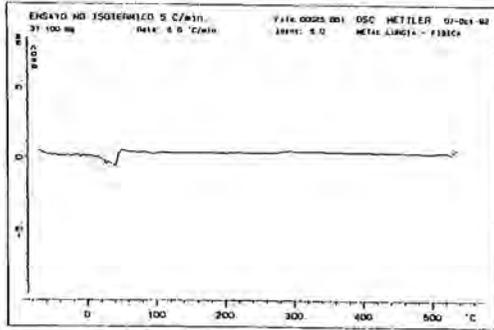
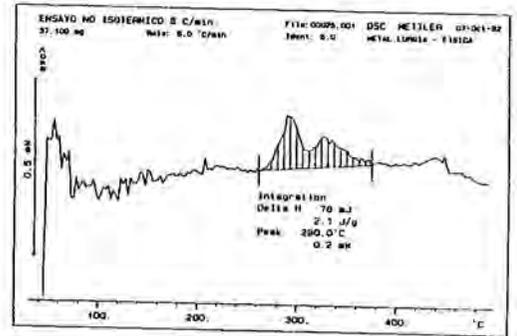


Figura 166. Temperatura de transformación M_s para las muestras envejecidas a $300\text{ }^\circ\text{C}$.

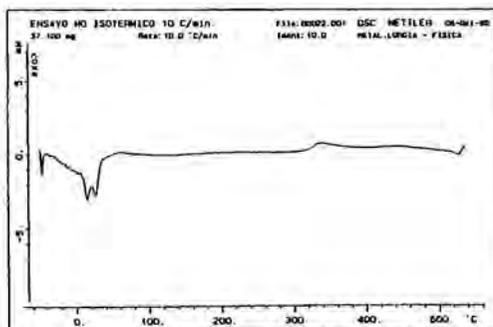


a)

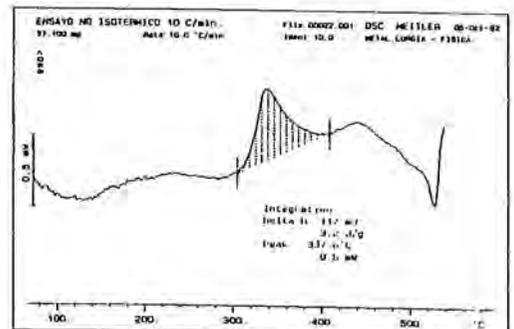


b)

Figura 167. Registro calorimétrico DSC obtenido para la aleación CuZnAlCo1 calentada a 5 °C/min.
a) Registro completo. b) Detalle del pico exotérmico correspondiente a la descomposición de β

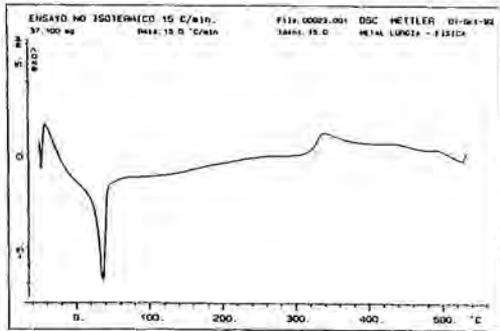


a)

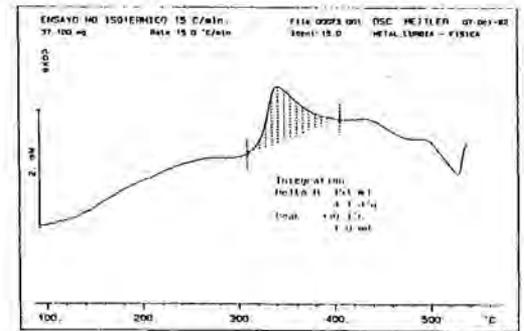


b)

Figura 168. Registro calorimétrico DSC obtenido para la aleación CuZnAlCo1 calentada a 10 °C/min.
a) Registro completo. b) Detalle del pico exotérmico correspondiente a la descomposición de β .

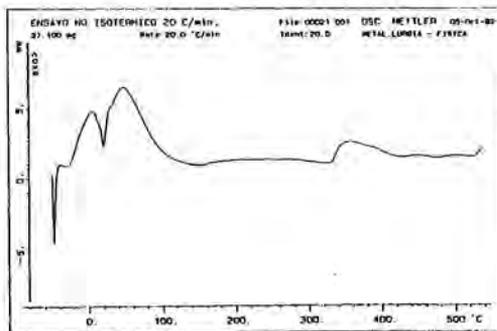


a)

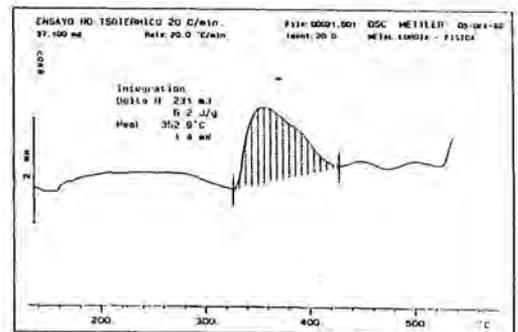


b)

Figura 169. Registro calorimétrico DSC obtenido para la aleación CuZnAlCo1 calentada a 15 °C/min.
a) Registro completo. b) Detalle del pico exotérmico correspondiente a la descomposición de β

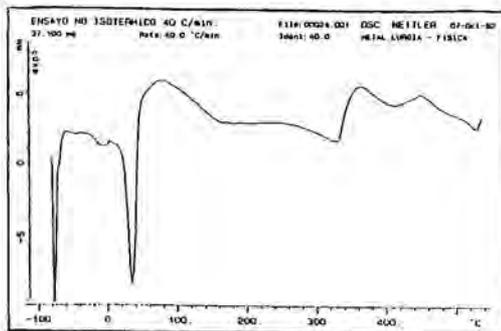


a)

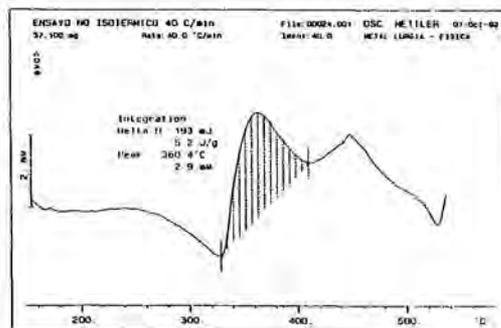


b)

Figura 170. Registro calorimétrico DSC obtenido para la aleación CuZnAlCo1 calentada a 20 °C/min.
a) Registro completo. b) Detalle del pico exotérmico correspondiente a la descomposición de β .



a)



b)

Figura 171. Registro calorimétrico DSC obtenido para la aleación CuZnAlCo1 calentada a 40 °C/min.
a) Registro completo. b) Detalle del pico exotérmico correspondiente a la descomposición de β

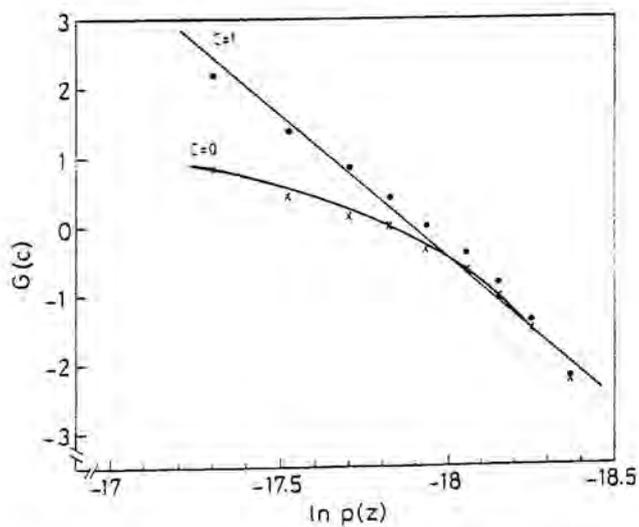


Figura 172. Representación gráfica de los valores de $G(c)$ en función del $\ln p(z)$ para la velocidad de 15 °C/min.

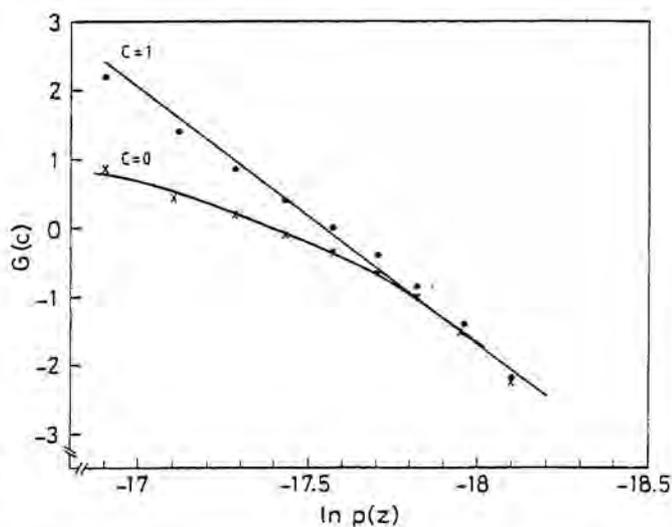


Figura 173. Representación gráfica de los valores de $G(c)$ en función del $\ln p(z)$ para la velocidad de 20 °C/min.