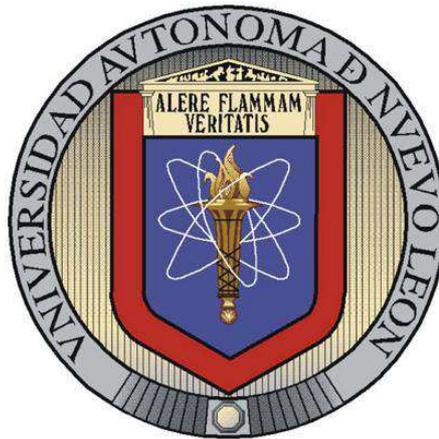


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES NiTi Y NiTiCu ELABORADAS POR  
FUSION INDUCIDA AL VACÍO Y POR INDUCCIÓN DE PLASMA**

**POR**

**JOSÉ ARTURO SALINAS CHÁVEZ**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

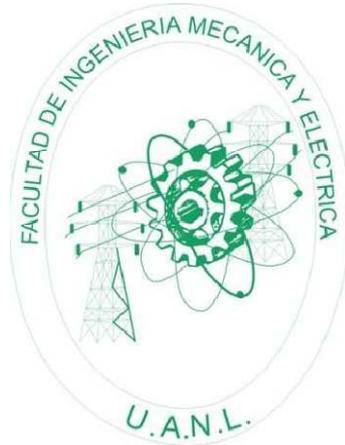
**CD. UNIVERSITARIA**

**JULIO 2011**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES NiTi Y NiTiCu ELABORADAS POR  
FUSION INDUCIDA AL VACÍO Y POR INDUCCIÓN DE PLASMA**

**POR**

**JOSÉ ARTURO SALINAS CHÁVEZ**

**TESIS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**JULIO 2011**

**DEDICATORIA**

A mis padres:

*Evangelina Chávez Ángeles*

*Arturo Salinas García*

A mis hermanos:

*Román Rodrigo*

*Karla Lorena*

## **AGRADECIMIENTOS:**

Primeramente a Dios por darme todo lo que tengo y la oportunidad de vivir.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT por el financiamiento de la beca brindada a mi persona durante el periodo de la realización de este trabajo.

Al Dr. Enrique López Cuéllar por la correcta dirección del presente trabajo y por el apoyo brindado durante su realización.

Al Dr. Azael Martínez de la Cruz por el apoyo brindado durante su realización.

Al Dr. Eduardo Pérez por el apoyo brindado durante su realización.

A todos los doctores del DIMAT, que de una u otra forma aportaron algo en el crecimiento académico y profesional de mi persona durante estos dos años.

A mis amigos y compañeros del DIMAT que compartí una etapa más de mi vida.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción .....	1
1.2 Objetivo.....	4
1.3 Hipótesis. ....	4

CAPÍTULO 2 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

2.1 Introducción. ....	5
2.1 Efecto simple de memoria de forma. ....	8
2.2 Efecto doble de memoria de forma ....	8
2.3 La transformación martensítica. ....	9
2.3.1 Perspectiva Microscópica. ....	9
2.3.2 Perspectiva Macroscópica. ....	12
2.4 Diagramas de fase en sistemas binarios NiTi y fases martensitas B2, R, B19, B19' .....	15
2.4.1 La austenita B2. ....	17
2.4.2 La fase R ....	18
2.4.3 La fase B19' .....	19
2.4.4 La fase B19 .....	20
2.5 Aleaciones binarias. ....	20
2.6 Aleaciones ternarias. ....	21

CAPÍTULO 3 MÉTODOS DE ELABORACIÓN DE ALEACIONES CON EFECTO DE MEMORIA DE FORMA.

3.1 Introducción .....	27
3.2 Aleado en vacío por inducción (VIM). .....	28
3.3 Re-aleado en vacío por arco (VAR) .....	29
3.4 El método de plasma skull pull-push process (PSPP). .....	33

## CAPÍTULO 4 EXPERIMENTACIÓN

4.1 Introducción .....	37
4.2 Experimentación .....	37
4.2.1 Aleaciones elaboradas por fusión inducida al vacío ( <i>vaccum induction melting VIM</i> ) .....	37
4.2.2 Aleaciones elaboradas por fusión por plasma ( <i>the plasma skull pull-push process PSPP</i> ) .....	38
4.3 Tratamientos térmicos .....	40
4.4 Técnicas experimentales .....	42
4.4.1 Microscopía óptica .....	42
4.2.2 Difracción de rayos x .....	42
4.2.3 Calorimetría diferencia de barrido (DSC) .....	43
4.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	45

## CAPÍTULO 5 RESULTADOS

5.1 Introducción .....	47
------------------------	----

5.2 Microscopía óptica .....	48
5.3 Difracción de rayos x .....	52
5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	58
5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	69

## CAPÍTULO 6 CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones .....	84
ÍNDICE DE FIGURAS .....	89
ÍNDICE DE TABLAS .....	92

## Resumen

El objetivo de esta investigación fue la caracterización termodinámica y microestructuralmente de aleaciones base NiTi y NiTiCu las cuales se realizaron por dos métodos diferentes, uno es por fusión inducida al vacío (*vacuum induction melting VIM*) y por fusión por plasma (*the plasma skull push-pull process PSPP*). Es importante mencionar que la caracterización se llevó en dos etapas: la primera en aleaciones sin tratamiento térmico y la segunda en aleaciones con tratamiento térmico a distintas condiciones

El proceso VIM es uno de los métodos más utilizados para la producción de aleaciones comerciales, el proceso PSPP es un proceso en el cual pequeñas cantidad de elementos metálicos pueden fundirse sobre un crisol de cobre usando plasma. Se fabricaron cinco muestras con diferente composición, de las cuales tres son base NiTi y dos base NiTi.

Se realizó microscopía óptica para observar y determinar el tamaño de grano, las muestras se cortaron aproximadamente de y se pulieron hasta darles un acabado espejo se utilizaron los siguientes reactivos HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O en una relación 1:3:16 mL durante 5 s por inmersión, para revelar la microestructura.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X, para poder identificar que fases teníamos a primera instancia, después se prepararon muestras para la prueba de calorimetría diferencia de barrido las cuales las masas oscila entre 20 y 35 mg y barridos de 100 a -50°C con una velocidad de 10°C/min para observar si se presenta la transformación de fase martensítica

Por último se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido con un voltaje de 18 kV para estudiar la morfología de las muestras y mediante EDX (*energy dispersive x ray*) analizar la composición.

Ambos procesos demostraron su factibilidad para producir aleaciones con memoria de forma tal y como lo demostraron los resultados de DSC, difracción de rayos X y SEM. Sin embargo es recomendable en ambos métodos, realizar tratamientos térmicos para homogeneizar las muestras y obtener mejores resultados, ya que se encontraron zonas heterogéneas y con crecimiento dendrítico en los botones sin tratamiento térmico. Además, es posible con los TT modificar temperaturas de transformación según las necesidades de aplicación.

## Capítulo 1

### 1.1 Introducción.

Las aleaciones con memoria de forma (abreviado como SMA "*Shape Memory Alloy*") son aleaciones metálicas que, después de una deformación aparentemente plástica, vuelven a su forma original tras un calentamiento. Los mismo materiales, dentro de un rango de temperaturas, pueden ser deformados hasta casi un 10% volviendo a recuperar su forma original al ser descargados. Estos inusuales efectos son llamados memoria de forma térmica (o efecto memoria de forma) y memoria de forma elástica (o superelasticidad) respectivamente. Ambos efectos son debidos a un cambio de fase llamada transformación martensítica termoelástica. Dado que las SMA responden de una forma peculiar a los cambios de temperatura y tensión, han sido clasificados como "materiales inteligentes" ("*smart materials*"). Las aplicaciones potenciales de estos principales comportamientos son enormes, pudiendo ser usados para generar fuerza o movimientos (mediante el efecto de memoria de forma) o almacenar energía (superelasticidad).

La memoria de forma se refiere a la capacidad de ciertos materiales de "recordar" una forma, incluso después de severas deformaciones: una vez deformada a bajas temperaturas (en fase martensítica), estos materiales permanecerán deformados hasta que sean calentados, entonces volverán espontáneamente a su forma original que tenían antes de la deformación. La base para el efecto de memoria de forma es que los materiales pueden

transformarse desde y hacia la martensita fácilmente. Las áreas de aplicación en donde se encuentran estos materiales existen diversos campos, tales como la medicina, la aeronáutica, en el sector petroquímico, en el sector aeroespacial, entre otras.

El interés en este trabajo es, estudiar las aleaciones con efecto de memoria de forma base NiTi y NiTiCu cuya finalidad es tratar de manipular las temperaturas de transformación, y observar cómo influyen los tratamientos térmicos en estas temperaturas.

En el capítulo dos se describe el efecto de memoria de forma, se abordan las aleaciones que presentan este efecto, sobre todo las aleaciones base NiTi y NiTiCu, las cuales se estudian en la presente, también se comparan con otras aleaciones que presentan dicho efecto tanto ventajas como desventajas. Se analiza la estructura atómica en cada una de las fases austenita y martensita. La dependencia de estas con la temperatura. En este apartado se explican las cuatro temperaturas más importantes en el proceso de memoria de forma, tales como el inicio de la transformación martensítica ( $M_s$ ), cuando la transformación se ha completado casi en su totalidad ( $M_f$ ), la transformación de inicio de la austenita ( $A_s$ ) y cuando la transformación se completado corresponde a ( $A_f$ ).

En el capítulo tres se abordará sobre el proceso de elaboración de las aleaciones, como la fusión inducida al vacío (*vaccum induction melting VIM*), y el método de fusión por plasma (*the plasma skull push-pull process PSPP*).

En el capítulo cuatro se detalla la preparación de las muestras, así como los equipos utilizados para realización de este trabajo, así como las aleaciones utilizadas, composición y método de elaboración.

En el capítulo cinco corresponde a los de resultados obtenidos y discusiones, se discuten los resultados de microscopía óptica, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), y calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés).

El análisis de resultados nos lleva al último capítulo, el de conclusiones, se redactan las conclusiones de este trabajo.

### **1.2 Objetivo.**

Caracterizar microestructuralmente y termodinámicamente las aleaciones con memoria de forma en su estado masivo base NiTi y NiTiCu, elaboradas por la técnicas VIM y PSPP ( *the plasma skull pull-push process*).

### **1.3 Hipotésis.**

Es posible mediante la fusión en un horno de inducción de vacío (vacuum induction melting VIM) y la técnica de fusión por plasma ( *the plasma skull push-pull process PSPP*) elaborar aleaciones con memoria de forma con distinta composición química y por lo tanto obtener distintas temperaturas de transformación.

## Capítulo 2

### MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

#### 2.1 Introducción

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) presentan un comportamiento completamente distinto al de los materiales usuales. Por ejemplo, mientras que la gran mayoría de los metales comienzan a deformarse plásticamente a partir de un 0.2% de elongación cuando son sometidos a un ensayo de tensión, las aleaciones con memoria de forma policristalinas pueden ser deformadas hasta un 5% sin llegar a su plasticidad. Se puede decir que una aleación metálica posee memoria de forma si después de una deformación permanente a baja temperatura ésta recupera su forma original con un simple calentamiento, como se indica en la figura 1.1 [1]

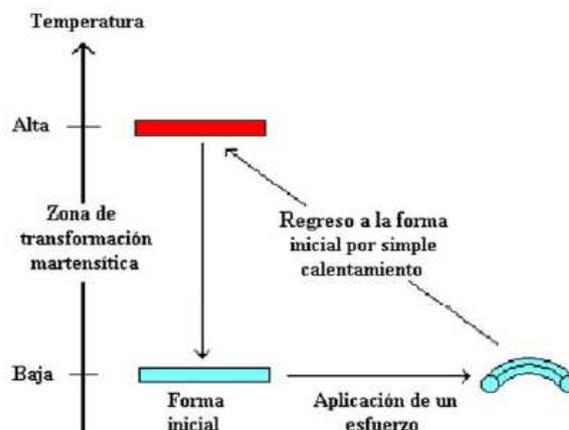


Figura 2.1 Esquema representativo del efecto de memoria de forma en el modo flexión [1].

El efecto de memoria de forma está ligado a una transformación martensítica displasiva, que se produce entre una temperatura baja a la cual el material es deformado y una temperatura alta a la cual el material recupera su forma inicial. Por esta razón las AMF están consideradas como materiales inteligentes dentro de una nueva clasificación de materiales [1].

Los primeros pasos en el descubrimiento del efecto de memoria de forma fueron en los años 30 del siglo pasado [2], cuando A. Ölander descubrió el efecto superelástico en una aleación AuCd en 1932, pero fue hasta más tarde, cuando Greninger y Mooradian observaron la aparición y desaparición de la fase martensita a medida que crecía y decrecía la temperatura en una aleación de Cu-Zn [3]. Los fundamentos del efecto memoria gobernado por el comportamiento termoelástico de la martensita fueron explicados una década más tarde por Kurdjumov y Khandros [4], y también por Chang y Read [5]. El descubrimiento más importante se realizó en 1962, cuando Buehler y sus colaboradores, en el Naval Ordnance Laboratory (ahora Naval Surface Warfare Center) desarrollaron una aleación de níquel y titanio (NiTi) con un efecto de memoria de forma aún más importante que el descubierto con la aleación AuCd y lo denominaron Nitinol (derivado de Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) [6]. El descubrimiento de Buehler abrió una gran puerta a la investigación en la búsqueda de nuevas aleaciones con capacidades de memoria de forma así como al estudio de su comportamiento mecánico y sus posibles aplicaciones.

Existe un gran número de sistemas de aleación susceptibles de presentar el efecto de memoria de forma: AgCd, AuCd, CuZn-X (X= Si, Sn, Al, Ga), CuAl, CuAlNi, CuSn, NiAl, NiTi, TiNi-X (X=Al, Fe, Cu, Pd, Zr, Hf, entre otras), sin embargo la más utilizadas son las de la familia NiTi y las base Cu. En particular, la familia de aleación de NiTi son las que presentan mayores ventajas como mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia a la

corrosión o su biocompatibilidad y capacidad de recuperar grandes de deformaciones [1].

En la tabla 2.1 se comparan algunas aleaciones comerciales respecto a sus propiedades físicas y químicas, además de los rangos de temperaturas de transformación.

Tabla 2.1 Tabla comparativa de algunas aleaciones con memoria de forma [3].

<b>Propiedades</b>	<b>Unidades</b>	<b>Ni-Ti</b>	<b>Cu-Zn-Al</b>	<b>Cu-Al-Ni</b>
Punto de fusión	°C	1250	1020	1050
Densidad	Kg/m <sup>3</sup>	6450	7900	7150
Resistividad Eléctrica	$\Omega \cdot m \cdot 10E-6$	0.5-1.1	0.07-0.12	0.1-0.14
Conductividad Térmica	W/m <sup>2</sup> *K	10-18	120	75
Coefficiente de Expansión Térmica	10E-6/K	6.6-10	17	17
Calor Especifico	J/Kg*K	490	390	440
Entalpía	J/Kg	28000	7000	9000
Modulo Elástico	GPa	95	70-100	80-100
Fuerza de Tensión	MPa	800-1000	800-900	1000
Tamaño de Grano	$\mu m$	20-100	50-150	30-100
Rangos de Temperaturas de Transformación	°C	-100 a +110	-200 a +110	-150 a +200
Histéresis	°C	20-40	10-20	20-30
Efecto Simple	%	7	4	6
Doble Efecto	%	3.2	0.8	1
Temperatura Maxima de Sobrecalentamiento	°C	400	150	300
Capacidad de Amortiguamiento	% SDC	20	85	20
Resistencia a la Corrosión	---	Excelente	Medio	Buena
Biocompatibilidad	---	Excelente	Malo	Malo

## 2.1 Efecto simple de memoria de forma.

El efecto de memoria de forma simple se describe en la figura 2.2. En donde no hay cambio en la forma de un elemento enfriado desde por encima de la  $A_f$  (temperatura final de la fase austenita) a por debajo de la  $M_f$  (temperatura final de la fase martensita). Cuando el elemento es deformado por debajo de la  $M_f$  permanece con esa deformación hasta que se calienta. La recuperación de la forma comienza en  $A_s$  (temperatura inicial de la austenita) y es completada en  $A_f$ . En el punto de inflexión entre  $A_s$  y  $A_f$ , cerca del 50% de la forma original ya está recuperada. Una vez que la forma se ha recuperado en  $A_f$ , no hay cambios en la forma cuando el elemento es enfriado hasta por debajo de  $M_f$  y la memoria de forma puede sólo ser reactivada deformando la martensita otra vez. Es decir, el efecto de memoria de forma ocurre sólo una vez, y por eso se suele llamar efecto de memoria de forma simple [7].

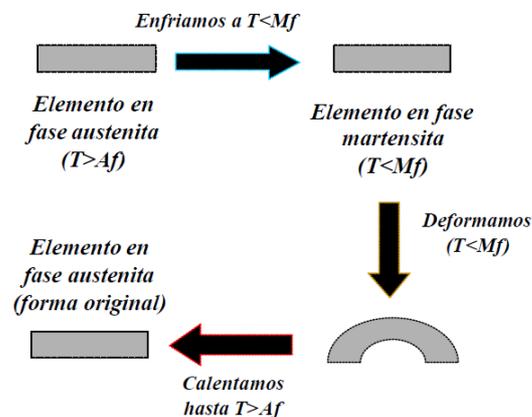


Figura 2.2 Esquema del efecto de memoria de forma simple.

## 2.2 Efecto doble de memoria de forma

Si el efecto de memoria de forma simple es repetido varias veces y la carga aplicada se mantiene constante durante todo el ciclo de enfriamiento y calentamiento de la muestra, entonces se dice que se ha llevado a cabo el

proceso para producir el efecto doble de memoria de forma [8]. En contraste el efecto doble de memoria de forma, es representado en la parte inferior en la figura 2.3, en este caso, el elemento comprimido se extiende calentando, por encima de la  $A_f$ , pero ahora se contrae espontáneamente cuando se vuelve a enfriar por debajo de la  $M_f$ .

El elemento se extiende de nuevo cuando se calienta por encima de la  $A_f$  y se contrae de nuevo cuando se enfría por debajo de la  $M_f$ , repitiéndose indefinidamente.

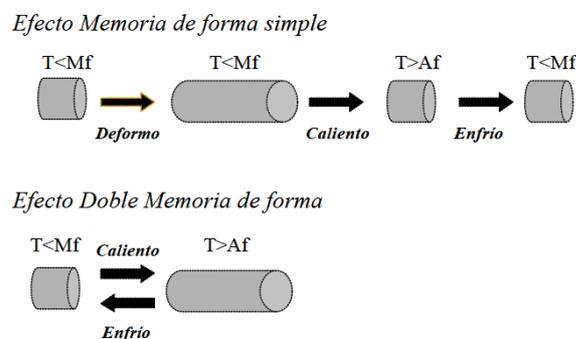


Figura 2.3 Esquema de comparación efecto de memoria de forma simple y doble.

Ahora bien, se afirma que el efecto doble de memoria de forma se logra haciendo repeticiones del ciclo de memoria simple. A este proceso de ciclado se le conoce con el nombre de *educación o adiestramiento del material*. Con este proceso se puede conseguir que el material recuerde sucesivamente y de forma alta y baja temperatura [7].

## 2.3 La transformación martensítica

### 2.3.1 Perspectiva microscópica

Las transformaciones de estado sólido son de dos tipos: de difusión y de desplazamiento [9]. Las transformaciones por difusión son aquellas en las que sólo se puede formar una nueva fase moviendo átomos aleatoriamente a distancias relativamente grandes. Para éstas se requiere un amplio rango de

difusión porque la nueva fase es de diferente composición química que la matriz de la que la forma.

Dado que se requiere una migración atómica, la evolución de este tipo de transformación depende del tiempo y la temperatura. Sin embargo, las transformaciones por desplazamiento no requieren de un amplio movimiento y en este caso los átomos se reordenan para llegar a una nueva estructura cristalina más estable pero sin cambiar la naturaleza química de la matriz. Estas transformaciones por desplazamiento generalmente son independientes del tiempo y el movimiento de la interfase entre las dos fases es rápido, estando limitado sólo por la velocidad del sonido. Las transformaciones martensíticas son de este segundo tipo, y se forman enfriando desde una fase a alta temperatura llamada fase madre o austenita [7].

Los términos de martensita y austenita originalmente se referían sólo a fase de acero, sin embargo se ha extendido el término refiriéndose no sólo al material sino al tipo de transformación. Además son transformaciones de primer orden en el sentido de que se libera calor en su formación, presentan histéresis asociada a esa transformación y presentan un rango de temperaturas en el que coexisten la austenita y la martensita [10]. Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación de austenita a martensita puede explicarse en dos partes: deformación de la red cristalina y cizalladura invariante de la red. La deformación de la red cristalina, consiste en todos los movimientos atómicos para producir la nueva estructura a partir de la anterior [9]. En la figura 2.4 se esquematiza en dos dimensiones la estructura austenita en el diagrama (a), y la progresión hacia una estructura totalmente martensita se reproduce de (b) a (d). A medida que la interfase avanza, cada capa de átomos es desplazada una pequeña distancia no mayor a una distancia interatómica. El resultado final de esos movimientos coordinados es la nueva estructura martensítica.

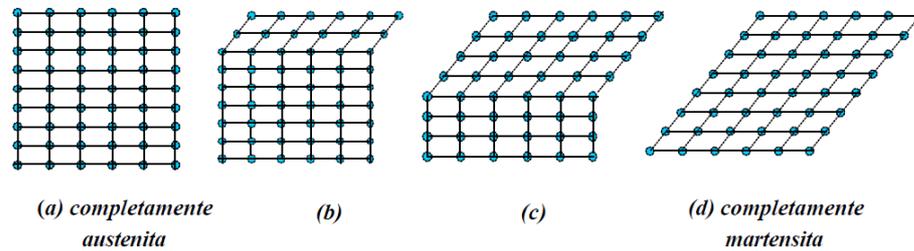


Figura 2.4 Se muestra en dos dimensiones la transformación de austenita a martensita, (a) siendo completamente austenita, (d) completamente martensita. En (b) y (c) a medida que la interfase avanza, cada capa de átomos se desplaza sólo una pequeña distancia [10].

La segunda parte de la transformación martensítica, cizalladura invariante de la red, es un paso de acomodación: la estructura martensítica producida por el paso anterior es de diferente forma, que la austenita circundante. Este acomodamiento puede por dos formas: por deslizamiento (figura 2.4a) o por maclado (figura 2.4b). En ambos casos, cada celda, tiene la nueva estructura martensítica pero la forma en conjunto es la de la austenita original. El deslizamiento es un proceso permanente y es un mecanismo común en la mayoría de las fases tipo martensita. El maclado es incapaz de acomodar cambios de volumen, pero puede acomodar cambios de formas en modo reversible. Para que el efecto de memoria de forma ocurra de un modo significativo se requiere que la acomodación sea completamente reversible, es decir, el maclado debe ser el proceso predominante. En el caso de la figura 2.5 se manejan sólo dos dimensiones por lo que solamente son necesarias dos direcciones de cizalladura (o variantes) para restaurar la forma original de la matriz. En el caso de tres dimensiones la transformación es más compleja, en las aleaciones de CuZnAl se requieren cuatro variantes martensíticas para una acomodación completa, y las martensitas de la SMA NiTi requieren tres [11].

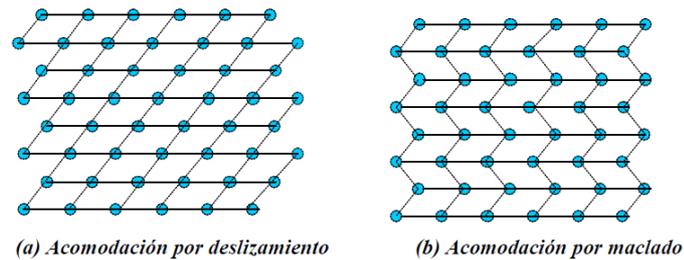


Figura 2.5 Los dos mecanismos de acomodación a la forma del cambio debido al cortante atómico de la transformación martensítica. En 1.5a el deslizamiento, la microestructura es irreversible. En el caso de 1.5b la acomodación es reversible, pero no se pueden alcanzar cambios de volúmenes sustanciales [10].

### 2.3.2 Perspectiva macroscópica

Desde el punto de vista macroscópico todas las propiedades físicas de la austenita y martensita son diferentes, y por ello a medida que atravesamos el punto de transformación mediante una variación de temperaturas, aparecen una gran variedad en las propiedades significativas por ejemplo resistencia eléctrica, cambios de longitud o cambio de volumen [12]. En la figura 2.6 se muestran las temperaturas  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$  y en la tabla 2.2 se resumen cada una de estas temperaturas, las cuales se refieren a las temperaturas de inicio y final de las transformaciones martensítica y austenítica.

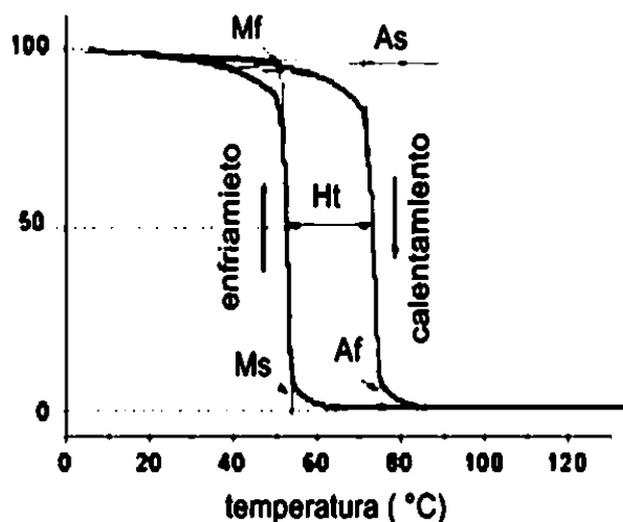


Figura 2.6 Temperaturas características en una transformación martensítica

Tabla 2.2 Descripción de las temperaturas características de la transformación señaladas en la figura 1.6

Temperaturas	Descripción
$M_s$	Temperatura de inicio de la transformación martensítica.
$M_f$	Temperatura final de la transformación martensítica.
$M_{50}$	Temperatura al 50% de la transformación martensítica.
$A_s$	Temperatura de inicio de la transformación austenítica.
$A_f$	Temperatura final de la transformación austenítica.
$A_{50}$	Temperatura al 50% de la transformación austenítica.
$H_t$	Histéresis térmica de la transformación.

No existe una determinada temperatura, sino un rango de temperaturas en el que se produce la transformación, denominadas temperaturas características o temperaturas de transformación, fundamentales en la caracterización de estas aleaciones [13]. En el proceso de enfriamiento, la primera de esas temperaturas es la temperatura de inicio de la transformación martensítica ( $M_s$ ), a partir de la cual se empieza a formar martensita por efecto de la temperatura. Esta transformación termina a medida que decrece la temperatura a una temperatura cercana a  $M_f$  o temperatura final de la transformación martensítica. El siguiente conjunto de temperaturas características de transformación es la temperatura de inicio de la transformación austenítica y la final de austenita,  $A_s$  y  $A_f$ , respectivamente.

La formación de la fase austenítica comienza a medida que la aleación, en el proceso de calentamiento, alcanza la temperatura  $A_s$ . Se comienza a formar entonces una estructura cristalina cúbica centradas en las caras, rígida y dura, que se termina de formar alrededor de  $A_f$ . Cuando la aleación se calienta más allá de la  $A_f$ , la deformación se recupera completamente obteniendo el efecto de memoria de forma. De la figura 1.6 se hace evidente que los procesos de transformación de la austenita a la martensita y viceversa, siguen diferentes trayectorias como consecuencia de la histéresis de la transformación. Esta histéresis se puede asociar al rozamiento debido al movimiento de las fronteras relativas de maclado de la martensita [14] y se suele caracterizar por el ancho de histéresis o diferencias entre el pico de la martensita formado en una prueba de *Calorimetría Diferencial de Barrido* (*differential scanning calorimetry, DSC*) y el pico de austenita (ver figura 2.7). Se define pico de austenita ( $A_p$ ) y de martensita ( $M_p$ ) como aquella temperatura donde el 50% del material se ha transformado. La magnitud de la histéresis depende de la aleación, pero normalmente son típicos los rangos de valores entre 20-40°C para materiales con efecto de memoria de forma [15].

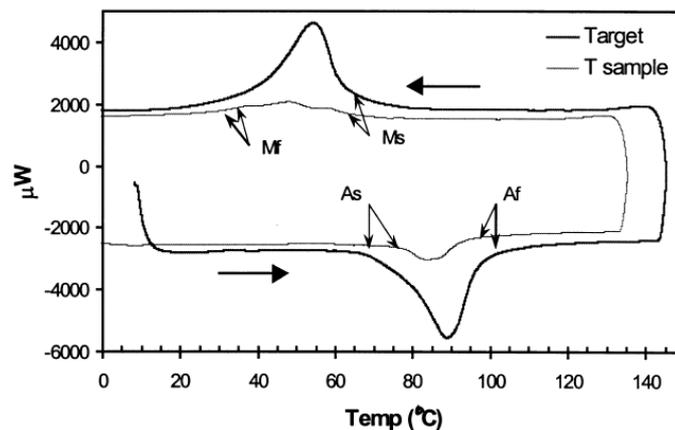


Figura 2.7 Prueba de DSC de una película delgada de NiTi [30].

En la tabla 2.3 se muestra una comparación entre algunas de las principales aleaciones con efecto de memoria de forma, donde se presentan las composiciones químicas y el rango de temperaturas, además su histéresis.

Tabla 2.3 Composición química y propiedades de algunas aleaciones con efecto de memoria de forma.

Aleación	Composición	Rango de Temperaturas (°C)	Histéresis (°C)
Ag-Cd	44/49 %at Cd	-190 a -50	15
Au-Cd	46.5/50 %at Cd	30 a 100	15
Cu-Al-Ni	14/14.5 %atAl , ¾.5 Ni	-140 a 100	35
Cu-Sn	15 at% Sn	-120 a 30	---
Cu-Zn	38.5/41.5 %wt Zn	-180 a -10	10
In-Ti	18/23 %at Ti	60 a 100	4
Ni-Al	36/38 %at Al	-180 a 100	10
Ti-Ni	49/51 %at Ni	-50 a 110	30
Fe-Pt	25 %at Pt	-130	4
Mn-Cu	5/35 %at Cu	-250 a 180	24
Fe-Mn-Si	32 %wt Mn; 6%wt Si	-200 a 150	100

#### 2.4 Diagramas de fases en sistemas binarios NiTi y fases martensitas B2, R, B19, B19'

Dadas las excelentes propiedades que las aleaciones binarias NiTi han presentado desde el comienzo del estudio de materiales con efecto de memoria de forma, se han realizado numerosos esfuerzos para establecer el diagrama de fases en equilibrio de este sistema. En la figura 2.8 el diagrama de fases binario NiTi

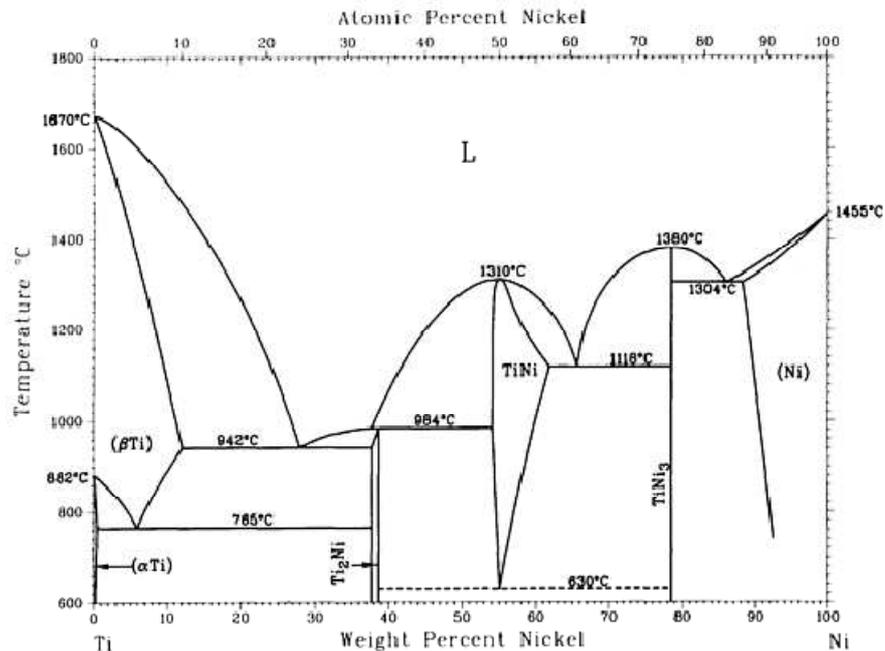


Figura 2.8 Diagrama de fase en equilibrio para el sistema binario NiTi [19].

Por debajo de los 650°C no existe un conocimiento claro del diagrama de equilibrio, aunque se acepta de manera general que la zona de estabilidad de la fase matriz es sumamente estrecha, entre 50.0 y 50.5 % Ni. Con la observación del diagrama de fases en equilibrio se pueden conocer datos como el punto de fusión del NiTi equiatómico o que el compuesto  $Ti_2Ni$  se puede formar por una reacción peritética y el  $TiNi_3$  por una reacción eutéctica. También es fácil distinguir las fases de equilibrio que acompañarán al NiTi, cuando las composiciones sean ricas en Ni o en Ti pero no muy lejanas de la aleación equiatómica. Sin embargo el diagrama no resulta suficiente para explicar de una manera detallada la secuencia de aparición de estas fases adicionales en la matriz cuando se enfría lentamente desde una temperatura alta o se realizan envejecimientos [16].

La transformación martensítica, como ya se ha mencionado, es una transformación de estado sólido entre dos fases cristalinas. Estas fases han sido objeto de un estudio extensivo desde el punto de vista cristalográfico.

En las aleaciones de la familia NiTi, se distinguen la fase austenita (B2) y varios tipos de martensita, entre las que se destacan las conocidas como fase R, una fase monoclinica (B19') y una ortorrómbica (B19). A continuación se realiza una descripción de estas fases.

#### 2.4.1 La austenita B2.

La austenita, en el sistema NiTi, corresponde a la fase que aparece en el diagrama de fases (figura 2.8) en composiciones cercanas a la equiatómica. Es una estructura cúbica simple ordenada tipo cloruro de cesio del tipo B2, con posiciones de los átomos en 000 y  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , cuyo grupo espacial es Pm3m (ver figura 2.9) [17]

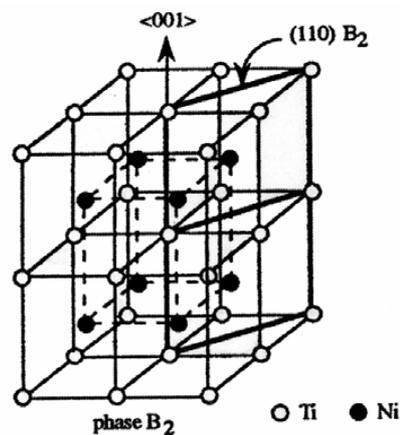


Figura 2.9. Representación estructural de la fase austenítica B2 en el sistema TiNi

### 2.4.2 La fase R

Es una estructura martensítica correspondiente a una distorsión ortorrómbica de la malla cúbica (B2) en la dirección  $\langle 111 \rangle$  (ver figura 2.10), también se utiliza con la descripción de una red de tipo hexagonal, su grupo espacial es P31m.

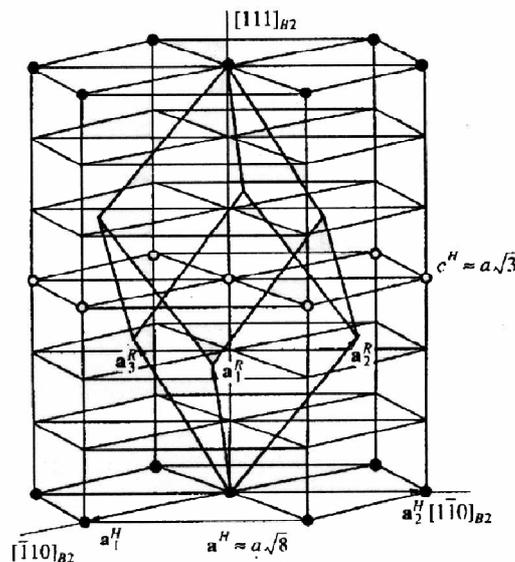


Figura 2.10. Representación estructural de la fase R.

A ésta fase martensítica también se le conoce como premartensítica para describir una transformación que tiene lugar a una temperatura más alta que la martensita final (M). Es posible encontrar esta fase en sistema ternarios como NiTiFe, TiNiCo y TiNiAl, pero también se produce en el sistema binario NiTi bajo ciertas condiciones. En una aleación Ni50Ti50 homogeneizada (es decir, que se ha sometido a un tratamiento térmico, prolongado en la zona donde B2 es estable), la fase R no aparece, aunque si aparece después de varios ciclos térmicos. También las aleaciones ricas en Ni parecen favorecer la formación de la fase R mediante una transformación directa  $B2 \rightarrow R \rightarrow M$  y una inversa  $M \rightarrow B2$ , gracias a la presencia de precipitados que se introducen en los campos de deformaciones favorables [18].

### 2.4.3 La fase B19'

En la literatura existen diversos reportes de la estructura martensita B19'. Dautovich y Purdy la estudiaron por difracción de electrones y difracción de rayos X y reportaron una estructura triclinica con los siguientes parámetros de red  $a=0.460\text{nm}$ ,  $b=0.286\text{nm}$ ,  $c=0.411\text{nm}$ ,  $\alpha=90.1^\circ$ ,  $\beta=90.9^\circ$ ,  $\gamma=96.7^\circ$ . Wang afirmó que la martensita se formó por el corte en la dirección (111), pero la estructura no está definida, ya que la cantidad de desplazamiento de los átomos está en función de la temperatura. Marcinkowki reportó dos distintas fases martensitas monoclinicas, con los siguientes parámetros  $a=0.519\text{nm}$ ,  $b=0.496\text{nm}$ ,  $c=0.425\text{nm}$ ,  $\gamma=99^\circ$  y  $a=0.519\text{nm}$ ,  $b=0.552\text{nm}$ ,  $c=0.425\text{nm}$ ,  $\gamma=116^\circ$ . Sin embargo Otsuka y Hehemann llegaron a los mismos parámetros de la estructura monoclinica. En la tabla 1.4 se muestra los parámetros de red para la fase martensita B19'. En la figura 2.11 se muestra la estructura de la fase martensita [29].

Tabla 2.4 Datos cristalográficos para la fase martensita de la aleación NiTi.

parámetros	Otsuka	Hehemann	Michal	Kudoh
$a$ (nm)	0.2889	0.2883	0.2885	0.2898
$b$ (nm)	0.412	0.4117	0.412	0.4108
$c$ (nm)	0.4622	0.4623	0.4622	0.4646
$\beta$ ( $^\circ$ )	96.8	96.8	96.8	97.78
$V$ (nm <sup>3</sup> )	0.05463	0.05449	0.05455	0.05479
Átomos por celda unidad	4	4	4	4
Grupo espacial	P2/c	P2 <sub>1</sub> /m	P2 <sub>1</sub> /m	P2 <sub>1</sub> /m

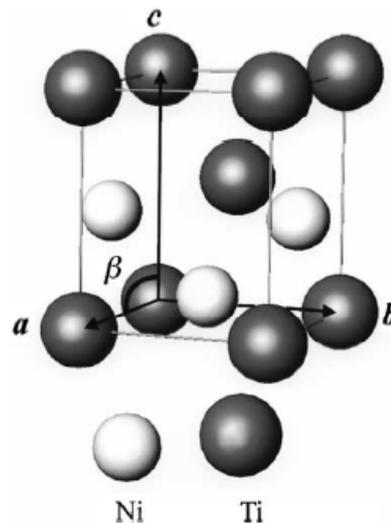


Figura 2.11. Representación estructural de la fase martensita B19' [20].

#### 2.4.4 La fase B19

Esta fase martensítica aparece en sistemas ternarios, como el NiTiCu cuando se sustituye el níquel por el cobre en cantidades de aproximadas al 10% at o mayores. En muchas ocasiones se considera como una fase premartensítica, en el sentido que precede a las B19', aunque si el contenido de cobre es suficientemente elevado esta última puede llegar a detectarse. La martensita es ortorrómbica y sus parámetros dependen muy ligeramente de la cantidad de cobre que contiene la aleación [19].

#### 2.5 Aleaciones binarias.

En las aleaciones binarias las temperaturas de transformación dependen de la composición de la aleación. El sistema NiTi equiatómico tiene una  $M_s$  ligeramente por encima de la temperatura ambiente, y ese valor se mantiene constante si la aleación se enriquece con titanio. Sin embargo el enriquecimiento de la aleación con níquel provoca un descenso de la  $M_s$ , como muestra la figura 2.12 [20]. Asimismo, las aleaciones con composiciones mayores en níquel parecen favorecer la formación de la fase R, así como la

formación de precipitados ricos en Ni después de tratamiento térmico a altas temperaturas [21].

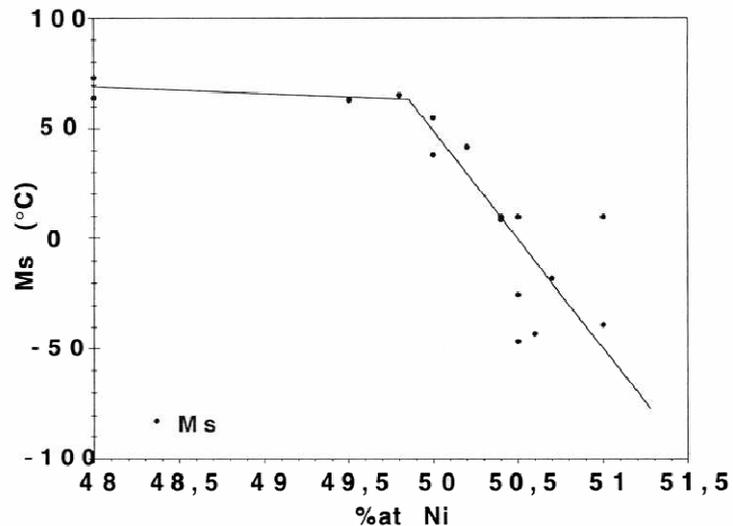


Figura 2.12 Influencia de la temperatura Ms en función de la concentración relativa de Ni y Ti en el sistema NiTi [20].

## 2.6 Aleaciones ternarias.

La adición de elementos ternarios, sustituyendo los átomos de Ni o bien los de Ti, afecta a la transformación martensítica así como la aparición de la fase R. Enseguida aparecen algunas posibilidades de agregar un tercer elemento.

- ❖ **Hf:** La adición de Hf por Ti hace que la transformación martensítica se produzca a temperaturas mayores, produciéndose el efecto cuando la concentración de éste es elevada por encima al 8% at llegando a sobrepasar los 300°C de la Ms [22].
- ❖ **Mn:** Al sustituir átomos de Mn por Ni o Ti se consigue un importante descenso de las temperaturas de transformación [23].
- ❖ **Cu:** La baja concentración de Cu provoca un descenso inicial de las temperaturas de transformación. Mayores cantidades de este elemento

provoca oscilaciones en el comportamiento de las temperaturas de transformación, como se observa en la figura 2.13 [24]. También la sustitución de Cu I por Ni por encima del 10% at. provoca la aparición de una fase martensítica nueva (B19) adicional a la (B19') a temperaturas más altas, como se ve en la figura 2.13. Además cuando la cantidad de cobre excede del 15% at., sólo se reporta la existencia de la fase B19. En aleaciones ternarias como TiNiCu con un 5% at se forman partículas de  $Ti_2Ni$  y en aleaciones ricas en Ni y con mayor cantidad de Ti disminuye la fase  $Ti_2Ni$ . Para una aleación con la siguiente composición 49Ti-46Ni-5Cu %at el comportamiento de transformación es  $B2 \rightarrow B19 \rightarrow B19'$ . La formación de  $Ti_2Ni$  depende de la composición de la aleación y también se forma al sobrefriamiento que corresponde a la diferencia de temperatura en la temperatura de fusión y la línea de líquido de la fase  $Ti_2Ni$  (véase figura 2.18). Al agregar Cu a la aleación de TiNi se reduce la sensibilidad de la temperatura inicial de la martensita, la histéresis y el nivel de estrés de flujo en el estado martensítico para impedir la precipitación de la fase  $Ti_3Ni_4$  con un 5% de Cu, la  $M_s$  se forma alrededor de los 36 °C y la  $A_f$  en 53°C. La máxima elongación recuperable asociada con la transición  $B2 \rightarrow B19'$  con 5% at de Cu es del 3.3% y la de  $B2 \rightarrow B19$  disminuye de 3.2 a 2.7% con el incremento de Cu de 10 a 20% at. La transformación de histéresis con 5% de Cu ocurre 17K y de 12 a 4K con aumento de Cu de 7.5 a 20 % at. La entalpia de transformación de  $B2 \rightarrow B19$  disminuye con el incremento de Cu [28].

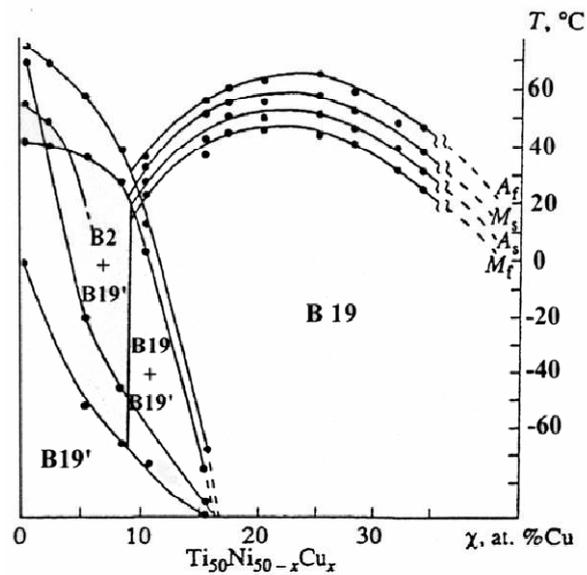


Figura 2.13. Diagrama de la temperatura de transformación  $M_s$  en función del contenido de Cu, sustituyendo al Ni, en el sistema NiTi [25].

- ❖ **Al:** la baja concentración de Al no provoca un efecto significativo en las temperaturas de transformación y estas aleaciones muestran la facilidad para la aparición de la fase R [24].
- ❖ **Nb:** agregando el Nb a las aleaciones binarias de NiTi aumenta la histéresis, que es una ventaja para algunas aplicaciones como la unión de tubos para conducción [26].
- ❖ **Cr:** agregando Cr entre 45 y 65% at, baja considerablemente las temperaturas de transformación [24].

## Referencias

- [1] Enrique López Cuellar Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Parte I, Ingenierías, Julio-Septiembre 2002, Vol V, No15.
- [2] Miyazaki, S.O. Proceeding of the MRS International Sypposium on Advance Materials, 1989 p.93-101.
- [3] Greninger, A.B.M, Strain transformation in metastable beta cooper-zinc and beta cooper-tin alloys. Trans. AIME, 1938.128 p.337-368.
- [4] Kurdjumov, G.V Of metal, 1959 p.447.
- [5] Chang, L.C Read T.A. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metal: Gold Cadmium beta. Trans. AIME, 1951. p. 191.
- [6] Buehler, W. J, Wang , F.E. A summary of recent research of the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. Ocean engineering, 1967 p. 105-120.
- [7] Silvia de la Flor, Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. En departamento de Resistencia de Materiales and Estructurales Ingenieriles de la Universidad Politécnica de Catalunya 2005.
- [8] Enrique López Cuellar Una introducción a las aleaciones con memoria de forma. Parte II. Ingenierías Octubre-Diciembre 2002, Vol V No 17
- [9] Wayman , C.M Shape memory alloys and related phenomena progress in materials science, 1992 p.203-224.
- [10] Otsuka K. C.M ed. Shape memory materials. Ed. C University 1999 p98-99.
- [11] Otsuka K. Perspective on research on martensitic transformations: present and future. Journal of physique 2001 IV p.11

- [12] Harrison, J.H. Measurable changes concomitant with the shape memory transformations. En engineering aspects of shape memory alloys. Ed. T.W. Butterworth-Heinemann. London pp.106-115.
- [13] Buehler, W. J. A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. Ocean Eng. pp.105-120
- [14] Wayman, C. M. Duering, T. W. An introduction to martensita and shape memory. En engineering aspects of shape memory alloys. Ed. T.W. Butterworth-Heinemann, London. pp3-20.
- [15] Funakubo H. Shape memory alloys. Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- [16] ASM Handbook Volume. Alloys Phase Diagrams.
- [17] Rubén, S.M Caracterización de aleaciones base NiTi producidas por solidificación rápida (melt-spinning) in Departamento de Física, Universidad de les Illes Balears. De Catalunya Barcelona. 2001.
- [18] Miyazaki S. and Otsuka K. Effect of thermal cycling on the transformation temperatures of NiTi alloys. Acta Metallurgical 34, 2045-2051 (1986).
- [19] Moberly W.J. NiTiCu Shape memory alloys en engineering aspects of shape memory alloys, Ed- T.W. Duering and C.M. Waymann, Butterworth-Heinemann Ltd 46-57 (1990).
- [20] Larnicol M These Doctorat Université Paris XI Orsay (1998).
- [21] Miyazaki S and Otsuka K. Deformation and transition behavior associated with the R phase in NiTi alloys. Metallurgic Transactions 17A 53-63 (1986).
- [22] Angs D.R. Thomas P.E. and Kao M.Y. The effect of hafnium content on the transformation temperature of  $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{51-x}\text{Hf}_x$  shape memory alloys. Journal de Physique IV-C8 747-752 (1995).

- [23] Huisman-Kleinherenbrink P.M and Beyer J. Influence of manganese on the transformation temperature of Ni<sub>50</sub>Ti<sub>50</sub> shape memory alloys. *Material Letters II*. 145-150 (1991).
- [24] Lobodyuk V.A. and Mcdycuck M.M Characteristics of the martensitic transformation in the low-alloyed TiNi alloys. *Metallurgical Physics and Advances Technologies* 16. 493-503 (1997).
- [25] Satto C. Ledda A. Phase transformations and precipitation in amorphous Ti<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Cu<sub>25</sub> ribbons *intermetallics* 9, 395-401 (2001)
- [26] Melton K.N Simpson J. A new wide hysteresis NiTi based shape memory and it's application, *Proceeding of the International Conference on Martensitic Transformation, the Japan Institute of Metals* 1053-1050 (1986).
- [27]. Ken K. Ho, Gregory P. Carman. Sputtering deposition of NiTi thin film shape memory alloy using a heated target. *Mechanical and Aerospace Engineering. Thin solid films* 370 (2000) 18-29.
- [28]. Tae H, Toshio S, Ken'ichi S. Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys. *Materials Transactions JIM*, Vol 31 No. 11 (1990) pp. 959 a 967.
- [29]. Otsuka K, Ren X, *Physical metallurgy of TiNi based shape memory alloys. Porgress in Materials Science* 50 (2005) 511-678.

## Capítulo 3

### **METODOS DE ELABORACION DE ALEACIONES CON EFECTO DE MEMORIA DE FORMA**

#### **3.1 Introducción**

Debido a los cambios de temperaturas de transformación en la composición de las aleaciones, es importante seleccionar el método adecuado para la elaboración de aleaciones. Cualquier contaminante en cualquier cantidad afectará las fases presentes de la aleación, lo cual podría resultar en un material no deseado. Además en el método de fusión el material fundido debe estar muy bien mezclado para asegurar homogeneidad en el lingote y uniformidad en las propiedades. A fin de garantizar la pureza de los lingotes, la fusión se debe realizar en una atmósfera de vacío o inerte

Existen varios procesos para la elaboración de aleaciones, los más utilizados son el aleado en vacío por inducción (VIM) y el re-aleado en vacío por arco (VAR). Con el VIM se asegura homogeneidad y uniformidad en las temperaturas de transformación con una precisión de 1-2°C. El problema con el VIM es que se contamina con el carbón que se encuentra en el crisol de grafito que se utiliza en el horno. En el aleado por VAR se consigue la mayor pureza posible en la aleación, sin embargo, se alean pequeñas cantidades, por lo que no se consiguen grandes lingotes [1]. A continuación se describe de manera breve los métodos más empleados, para la elaboración de estas aleaciones con efecto de memoria de forma.

### 3.2 Aleado en vacío por inducción (VIM)

El VIM consiste en colocar todos los componentes en un crisol eléctricamente conductor (grafito) en la cámara de vacío y después calentar el crisol por inducción eléctrica (véase figura 3.1). Una vez que los componentes son fundidos, el campo de inducción la aleación se mueve por completo, dando una mezcla de fusión que es uniforme en todo y la homogeneidad se confirma en los lingotes sólidos producidos en la cámara [2].



Figura 3.1. Imagen de una fusión por inducción al vacío [2].

En el VIM la materia prima elemental se funde en un crisol de grafito por bobinas de inducción dentro de una cámara de vacío. El ciclo de las corrientes de inducción provoca agitación del material fundido para lograr una buena mezcla y uniformidad en el lingote, pero como se ha comentado anteriormente, al momento que se funde al estar en contacto con el crisol de grafito se introduce una pequeña cantidad de carbono, véase figura 3.2. [2].

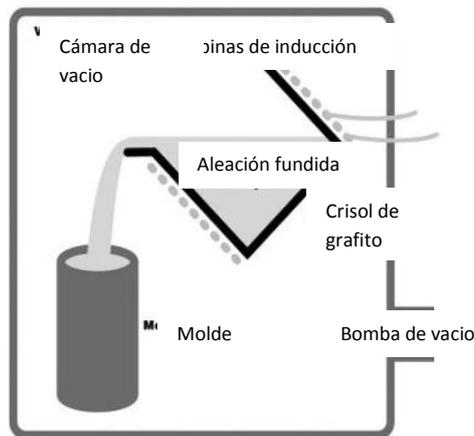


Figura 3.2. Esquema de aleado en vacío por inducción (VIM) [2].

### 3.3 Re-aleado en vacío por arco (VAR).

En el VAR los materiales son inicialmente procesados en una compacta grande que se utiliza como un electrodo consumible (véase figura 3.3). Un arco eléctrico se forma entre el electrodo y la parte inferior de la placa y se pasa una corriente la cual es suficiente para que el material se funda continuamente. El metal fundido es formado y el electrodo se retira lentamente. El baño de fusión está contenido en un crisol de cobre refrigerado por hielo en el exterior del baño para evitar cualquier contaminación de la masa fundida en el crisol. Debido a esto, la fundición del VAR logra una mayor pureza posible en la aleación resultante. La desventaja de este método es que sólo una pequeña cantidad del lingote se funde en un cierto intervalo de tiempo, por lo que para alcanzar un nivel razonable de la fundición en todo el lingote la mezcla total se lleva a cabo en una serie de tiempos. En muchos casos el lingote se corta en pedazos pequeños que después se sueldan juntos, para así lograr una mejor mezcla. Esto puede ser muy costoso y aun así no se logra una mezcla ideal en comparación con el VIM [2].

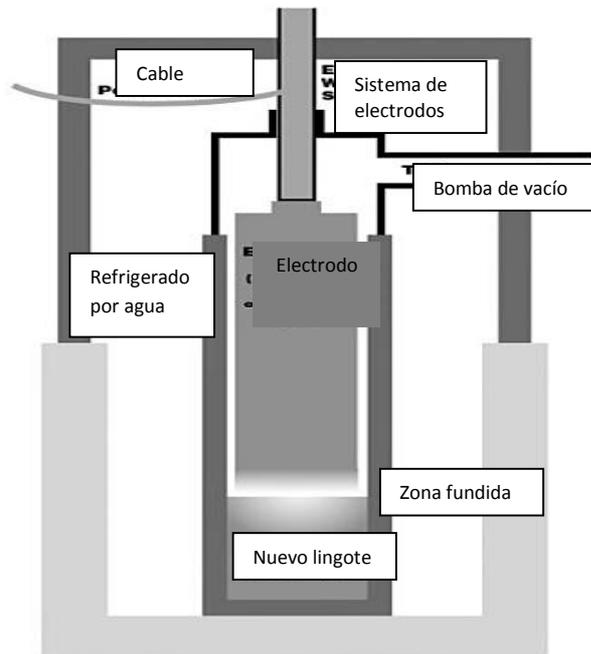


Figura 3.3. Esquema de re-aleado en vacío por arco (VAR) [2].

En la tabla 3.1 se hacen mención las diferencias entre la fusión del VIM y el método VAR. En general, el costo de aleaciones con NiTi producidos por ambos métodos es similar.

Tabla 3.1 Propiedades del VIM y VAR [2].

<b>Propiedades</b>	<b>Proceso VIM</b>	<b>Proceso VAR</b>
crisol	grafito	ninguno
pureza del lingote en general	buena	excelente
impurezas de carbono	300-700 ppm	<100 ppm
impurezas de oxígeno	<500 ppm	<500 ppm
impurezas de hierro	<500 ppm	<500 ppm
otras impurezas	<100 ppm	<100 ppm
homogeneidad	excelente	de regular a buena

Como se ha mencionado anteriormente el proceso de aleado por inducción al vacío VIM es el proceso más usado para la producción comercial de las aleaciones NiTi, pero su principal desventaja es la contaminación de carbono a partir del crisol de grafito. Durante la fundición, el carbono reacciona con el Ti y forma TiC, y esto altera drásticamente las temperaturas de transformación. Las aleaciones de NiTi que contienen cerca del 50% at de Ti son extremadamente reactivas a la temperatura de fusión, por ejemplo el Ti reacciona con oxígeno, nitrógeno, y carbono para formar óxido, oxi-nitruros y carburos, respectivamente [3].

Niray, Govind y colaboradores [3] proponen que para evitar el contacto directo del Ti con el crisol de grafito, se cargue primero en la cámara al Ni en el crisol y una vez colocado poner en la parte superior al Ti, dado que primero se fundirá el Ni y después el Ti, como se muestra en la figura 3.4. También una manera de evitar la formación de carburos de titanio es utilizar varias veces el mismo crisol.

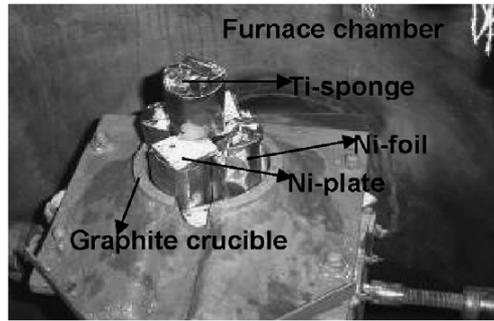


Figura 3.4. Esquema de acomodo de los elementos en la cámara [3].

La formación de carburos de titanio es la principal desventaja en este proceso, algunos estudios han reportado como se van formando estos  $TiC$  con el tiempo. Zhang, Frenzel y colaboradores [4] han reportado este crecimiento, como se muestra en las figuras 3.5, 3.6, 3.7.

En la figura 3.5 se muestra cómo se forma una interfase entre el grafito y la aleación  $NiTi$ , la temperatura de fusión es de  $1773K$  a 60 segundos.

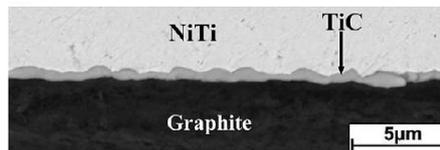


Figura 3.5. Imagen de SEM que muestra la formación de la interfase a 60s [4].

En la figura 3.6 se muestra que al paso del tiempo la interfase va creciendo, en esa figura el tiempo es de 540 segundos a la misma temperatura de  $1773K$ .

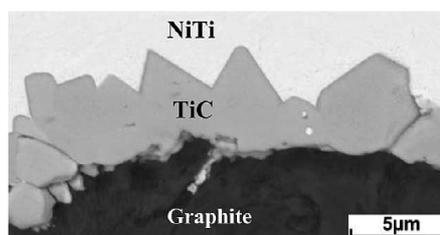


Figura 3.6. Imagen de SEM muestra un mayor crecimiento de la interfase los cuales van formándose los carburos de titanio a 540s [4].

En la figura 3.7 se muestra el desprendimiento de esta interfase, y los carburos de titanio se empiezan a colocar en la matriz de la aleación NiTi, la temperatura es constante y el tiempo es de 2940 segundos.

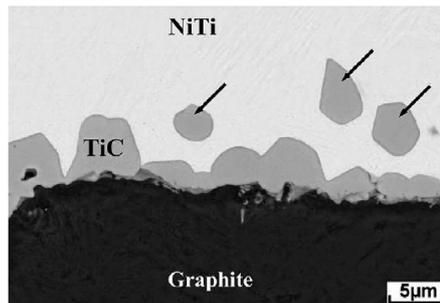


Figura 3.7. Se muestra el desprendimiento de los TiC a 2940s [4].

### 3.4 El método de inducción de plasma (the *plasma skull pull-push process PSPP*)

Este método es muy rápido los elementos son apilados sobre una placa de Cu y se colocan en una atmósfera de argón para su protección. La fusión de los elementos se realiza rápidamente con una rotación del plasma formado por un electrodo de tungsteno creándose un botón. Con el fin de asegurar la homogeneidad de la aleación se vuelve a fundir varias veces y el producto final se inyecta en el molde y se crea una tableta de la aleación. [5].

Se han realizado estudios en la elaboración de aleaciones utilizando el método PSPP, a continuación se presentan una tabla donde se ha trabajado con varias aleaciones con diferente composición nominal y sus características.

Tabla 3.2 Composición nominal de las aleaciones con memoria de forma estudiadas.

Composición Nominal (wt%)	Características
55Ni-45Ti	Presencia de fase R [6]
55.16Ni-44.84Ti	Presencia de fase R [6]
49.4Ni-44.7Ti-5.9Cu	Remueve la fase R y reduce la histéresis térmica [7]
48Ni-38Ti-14Nb	Histéresis alta [8]
82.5Cu-13.5Al-4Ni	Temperaturas de transformación < 100 °C [9]
82.5Cu-13.2Al-4Ni-0.3Mn	Incrementa la ductilidad de CuAlNi [9]
82.5Cu-13.2Al-4Ni-0.3Nb	Incrementa las temperaturas de transformación de CuAlNi [10]

En la imagen de la figura 3.8 se presentan ejemplos de mini barras de aleación de NiTi que se han elaboradas por el método de plasma skull push-pull process (PSPP).



Figura 3.8 Mini barras de aleación NiTi obtenidas por PSPP.

## Referencias

- [1] Silvia de la Flor, Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. En departamento de Resistencia de Materiales and Estructurales Ingenieriles de la Universidad Politécnica de Catalunya 2005.
- [2] SMST-2000 Proceeding of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies 30 April to 4 May 2000 Asimolar Conference Center Pacific Grove, California USA Editors Scott Russell and Alan Pelton.
- [3] Niraj Nayan, Govind Venkata, Ramaiah Vacuum Induction Melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible. Material Science and Engineering A. 465 (2007) 44-48.
- [4] Zhonghua Zhang, Jan Frenzel, Klaus Neuking On the reaction between NiTi melts and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys. Acta Materiala 53 (2005) 3971-3985.
- [5] C.J de Araújo, A.A Gomes, J.A. Silva Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push-pull process. Journal of materials processing technology 209 (2009) 3657-3664.
- [6] Otsuka, K., Wayman, C.M., 2005. Physical metallurgy of NiTi based shape memory alloys. Progress in Materials Science 50, 511-678.
- [7] Nam, T.H., Saburi T., Shimizu, K., 1999. Cu-content dependence of shape memory characteristics in Ti-Ni-Cu alloys. Materials Transactions JIM 31 (11), 959-967.
- [8] Zhao X., Yan X., Yang Y., 2006. Wide hysteresis NiTiN(Nb) shape memory alloys with low Nb content (4.5 at %). Materials Science and Engineering A 438-440, 575-578.

[9] Otsuka, K., Wayman, C.M., 1998 Shape memory materials. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp.284.

[10] Lelatko, J., Morawiec, H., 2003. The effect of Ni, Co and Cr on the primary particle structure in Cu-Al-Nb-X shape memory alloys. Material Chemistry and Physics 81, 472-475

## Capítulo 4

### Experimentación

#### 4.1 Introducción

En este trabajo se utilizaron cinco aleaciones con diferentes composiciones tres de NiTi y dos de NiTiCu. Las cuales presentan el efecto de memoria de forma. La caracterización se llevó en dos etapas: la primera en aleaciones sin tratamiento térmico y la segunda en aleaciones con tratamiento térmico a distintas condiciones. A continuación se describe detalladamente la experimentación y los equipos utilizados para la caracterización.

#### 4.2 Experimentación.

Las primeras 2 muestras se elaboraron por el método de fusión en vacío por inducción (*vaccum induction melting VIM*), y las últimas 3 fueron elaboradas por fusión inducida por plasma (*the plasma skull push-pull process PSPP*), éstos métodos fueron descritos en el capítulo anterior, en la tabla I se muestran las aleaciones preparadas con su composición.

##### 4.2.1 Aleaciones elaboradas por fusión inducida al vacío (*vaccum induction melting VIM*)

Los lingotes se fundieron en un horno de vacío máquina discovery all (ver Figura 4.1) con una presión interna de  $10^{-2}$  Pa aplicando una potencia entre 15 y 17 kw. La pureza de NiTi fue de 99.80 y 99.95 %en peso respectivamente. Se utilizó un crisol de grafito de baja porosidad y la temperatura de fusión fue de 1350°C. Se obtuvieron 2 muestras con diferente comp osición.



Figura 4.1 Equipo utilizado para la elaboración de las aleaciones por *vacuum induction melting (VIM)*.

#### **4.2.2 Aleaciones elaboradas por fusión por plasma (*the plasma skull pull-push process PSPP*)**

En este proceso tal y como se muestra en la figura la figura 4.2a los elementos formadores de la aleación son apilados sobre una placa de Cu y se colocan en una atmósfera de argón para su protección. La fusión de los elementos se realiza rápidamente con una rotación del plasma creado por un electrodo de tungsteno (figura 4.2b) formándose el fundido en forma de botón (figura 4.2c). Con el fin de asegurar la homogeneidad de la aleación se vuelve a fundir varias veces y el producto final se inyecta en el molde (figura 4.2d) y creándose una tableta de la aleación (figura 4.2f).

En la figura 4.3 se muestra la evolución de la temperatura del crisol de Cu, durante la fusión la muestra (botón) pesa alrededor de 22 g (véase figura 4.3c). Para esta medición se utilizó un micro-termopar tipo K, de 80µm de diámetro el cual se instaló en el crisol de cobre alrededor de 4mm de la área de

fusión. La fusión finalizó después de 15 s, (véase figura 4.3). En la tabla 4.1 se indican las diferentes composiciones de las aleaciones y en la figura 4.4 se muestran los distintos botones obtenidos.

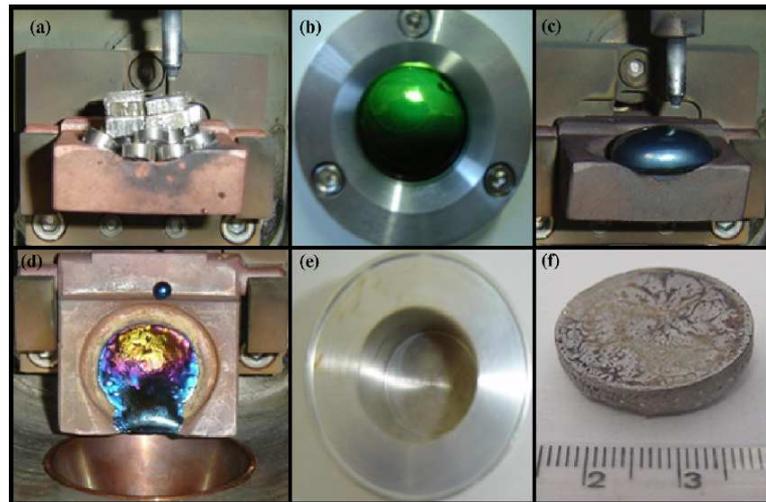


Figura 4.2. Secuencia de fusión e inyección del molde en el proceso de PSPP: (a) los materiales son apilados, (b) rotación de antorcha de plasma, (c) se crea un botón de aleación, (d) una capa sobre el crisol después de la inyección del molde, (e) molde metálico y (f) una tableta de la aleación, como producto final.

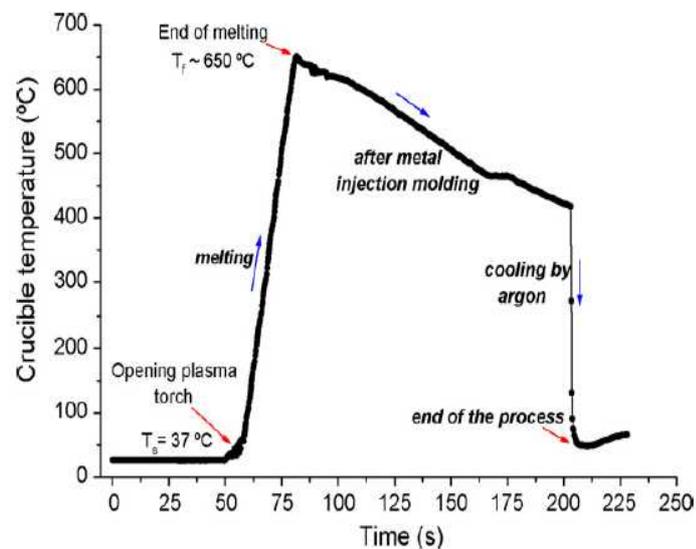


Figura 4.3 Tiempo de la fusión y moldeo de la muestra de acero inoxidable por el proceso PSPP.

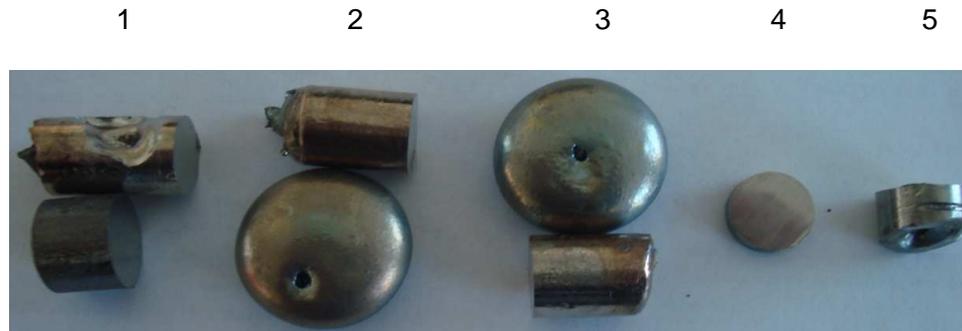


Figura 4.4 Las 5 muestras elaboradas por ambos métodos.

La caracterización se llevó en dos etapas, en la primera se caracterizó las muestras una vez que se elaboraron y la segunda etapa se llevo a cabo con diferentes tratamientos térmicos a diferentes condiciones.

Tabla 4.1 Muestras preparadas mediante diferentes métodos experimentales

Muestras (% wt)		Método
1	55.90%Ni-44.1%Ti	VIM
2	54.85%Ni-45.15%Ti	VIM
3	55%Ni-45%Ti	PSPP
4	49%Ni-45%Ti-6%Cu	PSPP
5	50%Ni-44%Ti-6%Cu	PSPP

### 4.3 Tratamientos térmicos.

En los tratamientos térmicos existen 3 factores que son de suma importancia para los requerimientos que se necesitan, ellos son:

- Temperatura de tratamiento
- Velocidad
- Tiempo a temperatura constante

El primer tratamiento térmico se realizó a 950°C durante 2 horas. Éste se realizó con el fin de homogeneizar las cinco aleaciones, con este tratamiento las muestras 2, 3 y 4 presentaron transformación de fase en la prueba de DSC. Posteriormente se llevó un segundo tratamiento térmico a 950°C durante 5 horas, con el fin de observar cómo varían las temperaturas de transformación [1], y por último la muestra 1 se calentó a 950°C por 5 horas, para posteriormente mantenerla a 450°C durante 20 minutos [2]. En todos los casos el enfriamiento de la muestra fue rápido por inmersión de la misma agua a una temperatura de 24°C y la velocidad para llegar a los 950°C fue de 22°C/min aproximadamente. En la figura 4.5 se muestra el horno 1400 Furnace Barnstead Thermolyne utilizado en los tratamientos térmicos.

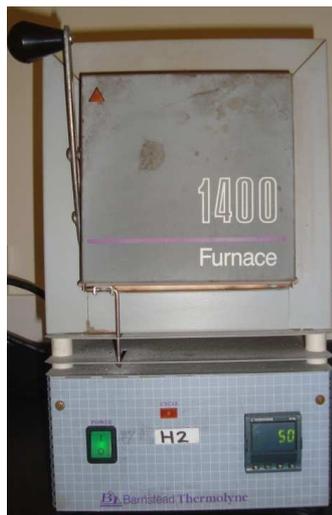


Figura 4.5 Horno 1400 Furnace Barnstead Thermolyne.

## 4.4 Técnicas experimentales

### 4.4.1 Microscopía óptica

Para revelar la microestructura de las aleaciones se cortaron pequeñas muestras de 5 mm x 5 mm aproximadamente. Posteriormente se soportaron cada una de ellas en baquelita, se les dio un acabado espejo, y se reveló la microestructura con reactivos de HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O en una relación de 1:3:16 mL durante 5 s [1]. Después se lavaron con agua cada una de ellas para después observarlas en el microscopio óptico Nikon FX-35WA.



Figura 4.6 Microscopio Nikon FX-35WA.

### 4.4.2 Difracción de rayos X

Para la caracterización por difracción de rayos X se hicieron cortes con disco de diamante en cada una de las aleaciones con dimensiones de 5 mm x 5 mm aproximadamente. Después se pulieron las muestras hasta acabado espejo y se llevó a cabo la caracterización de rayos X.

Con el fin de identificar las fases cristalinas en cada una de las aleaciones se utilizó un difractómetro de rayos X modelo *Bruker Advanced X-ray solutions*. Los difractogramas se realizaron en un intervalo de  $2\theta$  de 10 a 70° con una radiación de Cu  $k\alpha$ , un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de 0.5 segundo por cada paso (véase figura 4.7).



Figura 4.7 Difractómetro Bruker Advanced X-ray solutions.

#### 4.4.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para corroborar la presencia del efecto de memoria de forma y conocer las propiedades térmicas de las aleaciones, como temperaturas de transformación de cada una de las fases y entalpías, se utilizó el equipo Diamond DSC Perkin Elmer el cual opera en un rango de temperatura de -200 a 800°C, utilizando una presión de nitrógeno de 22 psi y un sistema de enfriamiento para bajar la temperatura, (véase figura 4.8).

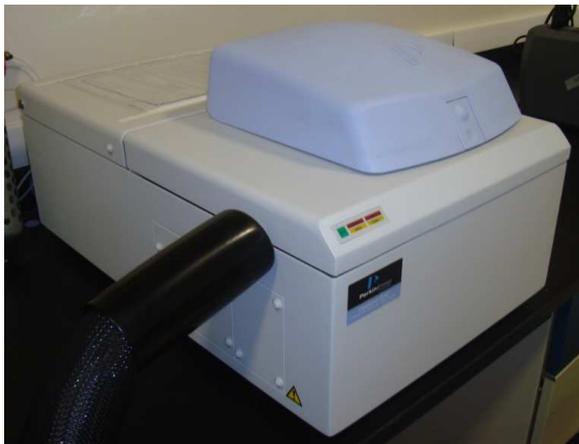


Figura 4.8 Equipo de DSC Diamond Perkin Elmer.

La cantidad de masa utilizada de cada una de las muestras, para la medición fue de 22 hasta 35mg, se realizaron aplicaron condiciones de barrido para encontrar las temperaturas de transformación de cada fase, austenita y martensita y propiedades térmicas, véase tabla 4.2.

Tabla 4.2 Condiciones de barridos en las prueba de DSC con una velocidad de 10°C/min

Condiciones	
Enfriamiento (°C)	Calentamiento (°C)
100 a -5	-5 a 100
100 a -30	-30 a 100
90 a -50	-50 a 90
90 a -20	90 a -20
80 a -10	-10 a 80
90 a -30	-30 a 90
150 a -50	-50 a 150

#### 4.4.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido (*scanning electron microscopy SEM*) con un EDX (*por sus siglas en ingles energía dispersiva de rayos x*) para conocer la morfología de cada una de las aleaciones y su composición química. El equipo que se utilizó es marca FEI, modelo NovaNanoSEM 200, con un HV de 18 a 30 kV y un spot size de 3.5 a 4.5 (véase figura 4.9).



Figura 4.9 Microscopio Electrónico de Barrido.

## Referencias

- [1] Niraj Nayan, Govind Venkata, Ramaiah. Vacuum Induction Melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible. *Material Science and Engineering A*. 465 (2007) 44-48.
- [2] K. Yeung, M Cheung, W Lu, C Chung. Optimization of thermal treatment parameters to alter austenitic phase transition temperature of NiTi alloy for medical implant. *Material Science and Engineering A*. 383 (2004) 213-218.

## Capítulo 5

### Resultados

#### 5.1 Introducción

En este capítulo se dan a conocer los resultados de los experimentos y de la caracterización de las aleaciones detallada en el capítulo anterior. Los resultados que se muestran son tanto de las muestras no tratadas térmicamente como de las tratadas. Los primeros resultados son las metalografías de cada una de las aleaciones.

Posteriormente se presentará una comparación de los resultados de cada una de las técnicas de caracterización. En difracción de rayos X, se explica cómo afecta el tratamiento térmico en cada fase, también se muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido donde por medio de EDX se hace análisis de composición en cada aleación. Por último se presentarán los gráficos de las pruebas de DSC, donde se presentan las temperaturas de transformación de cada una de las fases, martensita y austenita. Los resultados obtenidos serán analizados y discutidos.

## 5.2 Microscopía óptica

A continuación se presentan las metalografías antes y después del tratamiento térmico de 950°C durante 2 horas.

### a) Muestra 1: NiTi 55.9:44.1 % en peso

En la figura 5.1a la metalografía de la muestra de NiTi 55.9:44.1 presenta una morfología de tamaño de grano heterogéneo que es de la muestra sin tratamiento térmico, en ésta se puede observar diferentes tamaños de grano. Después del tratamiento térmico de 950°C durante 2 horas se observa en la figura 5.1b una muestra con un tamaño de grano más homogéneo de alrededor de 20 µm. El tamaño de grano tiene un notable efecto en las propiedades mecánicas del metal. Los efectos del crecimiento de grano provocados por el tratamiento térmico son fácilmente predecibles. Por otro lado la temperatura, los elementos aleantes y el tiempo de impregnación térmica afectan el tamaño del grano.

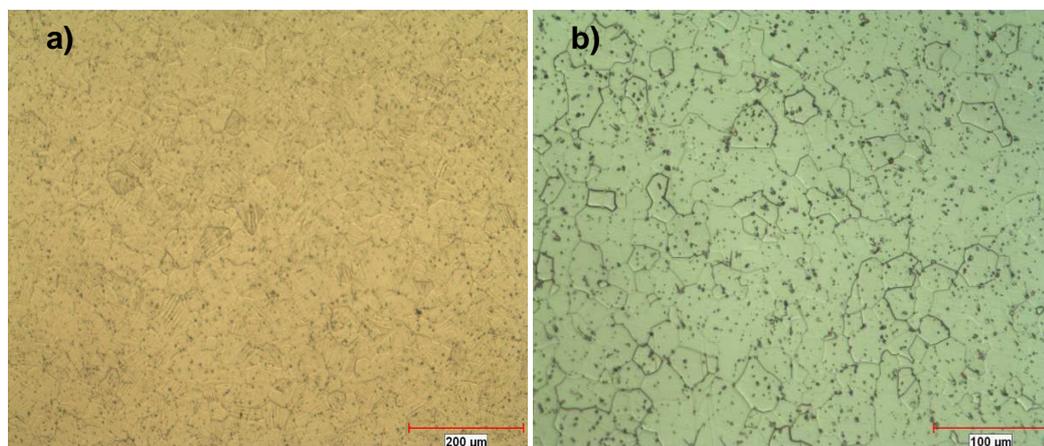


Figura 5.1 Metalografías de la muestra 1, a) sin TT, b) con TT.

### b) Muestra 2: NiTi 54.85:45.15 % en peso

La imagen de la figura 5.2a que corresponde a la aleación NiTi 54.85:45.15 sin tratamiento térmico muestra un tamaño de grano homogéneo

de alrededor de las 20  $\mu\text{m}$ . Después del tratamiento térmico a 950°C durante 2 horas, el cambio es muy notorio, ya que se puede observar el crecimiento de algunos granos con tamaños superiores a 50  $\mu\text{m}$ , presentando una morfología más heterogénea con una especie de escamas. Además se puede observar algunos precipitados que se formaron durante el tratamiento térmico.

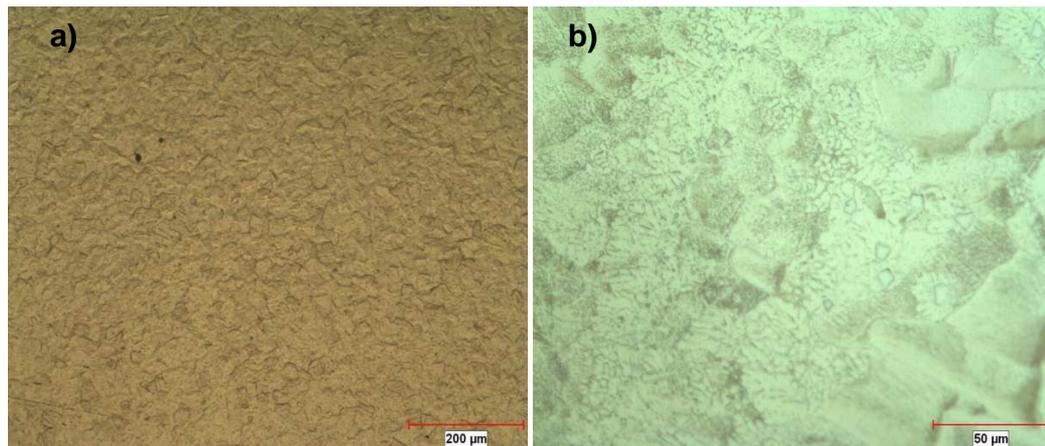


Figura 5.2 Metalografías de la muestra 2, a) sin TT, b) con TT.

### c) Muestra 3: NiTi 55:45 % en peso

En la imagen de la figura 5.3a se observan los granos alargados de la aleación NiTi 55:45 debido al enfriamiento rápido de la solidificación. Estos granos continúan creciendo hacia el centro del lingote, a esta zona se le llama zona columnar. Después del tratamiento térmico a 950°C durante 2 horas, se observa que estos granos alargados han desaparecido, dando como resultado una morfología con granos homogéneos con un tamaño de grano aproximadamente de 20 a 30  $\mu\text{m}$  y algunos precipitados, véase figura 5.3b.

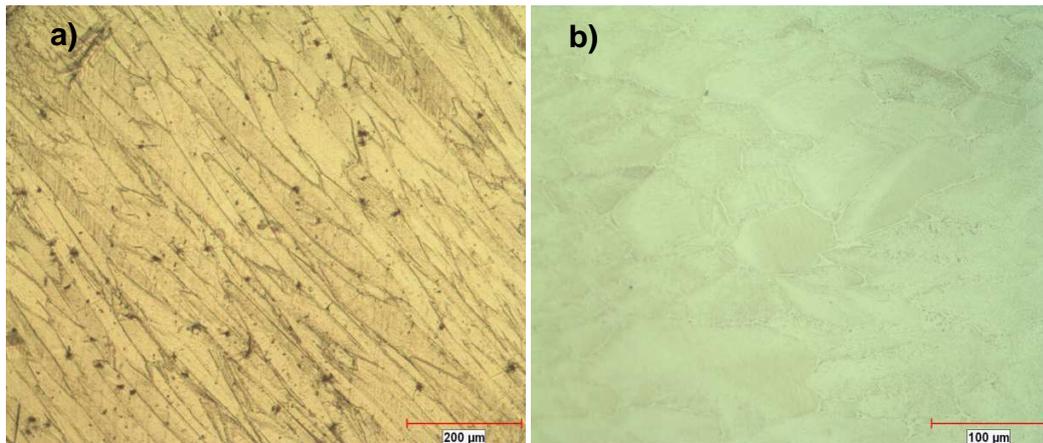


Figura 5.3 Metalografías de la muestra 3, a) sin TT, b) con TT.

#### d) Muestra 4: NiTiCu 49:45:6 % en peso

En la figura 5.4a se presenta la metalografía de la aleación NiTiCu 49:45:6 sin el tratamiento térmico, se observa una metalografía típica de estas aleaciones, donde el tamaño de grano no es notorio, sólo presenta algunos precipitados. Posteriormente, después del tratamiento térmico a 950°C por 2 horas, la morfología presenta la característica de escritura china como se puede observar en la figura 5.4b. El cobre sustituye al Ni, y cambia su morfología de las aleaciones binarias.

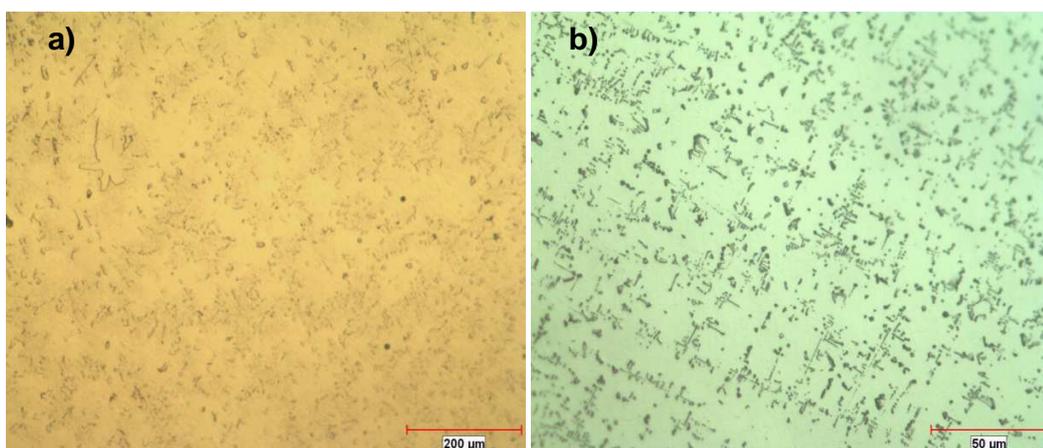


Figura 5.4 Metalografías de la muestra 4, a) sin TT, b) con TT.

#### e) Muestra 5: NiTiCu 50:44:6 % en peso

En la figura 5.5a se observa la metalografía de la aleación NiTiCu 50:44:6 sin tratamiento térmico, donde se aprecia que ésta presenta precipitados preferencialmente en los límites de grano y el tamaño de grano es de alrededor de 20  $\mu\text{m}$ . Los precipitados se forman en los límites de grano ya que son las zonas de mayor energía. Después del tratamiento térmico a 950°C durante 2 horas, se vuelve a presentar para este caso una especie de letras chinas, que es característico de aleaciones donde se agrega cobre a estas aleaciones, véase figura 5.5b

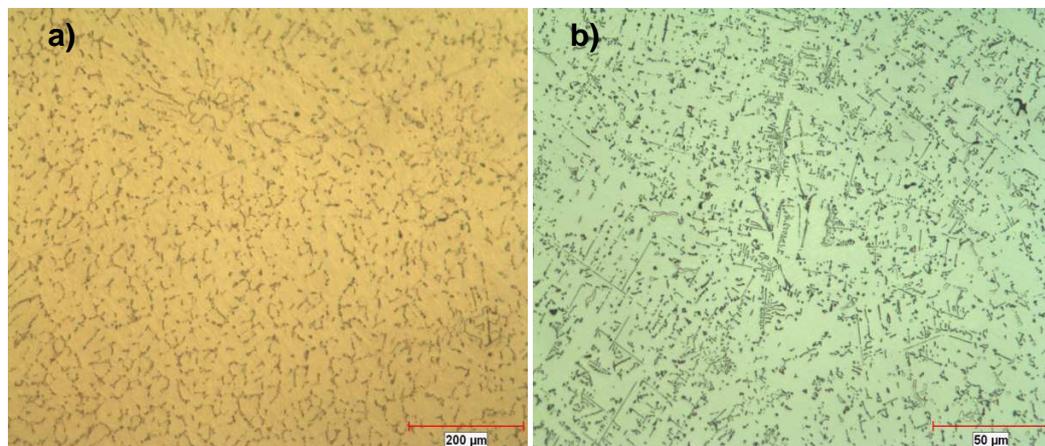


Figura 5.5 Metalografías de la muestra 5, a) sin TT, b) con TT.

Sintetizando los resultados de las metalografías, se puede decir que los TT aplicados a las primeras tres muestras sin Cu tienen un efecto significativo en el tamaño de grano. En los tres casos es claro que el TT hace que los granos crezcan y sobre todo para los casos 1 y 2, la morfología se homogeneiza. Es importante remarcar que el tamaño de grano tiene un efecto en las propiedades mecánicas del material, además de favorecer la resistencia a la tracción, la dureza y la resistencia al temple. Por otra parte, en las aleaciones de las muestras 4 y 5 que corresponden a aleaciones del NiTiCu se presentan precipitados y su morfología corresponde a una especie de letras chinas que es característico de aleaciones ternarias donde el cobre se agrega a otros elementos. Las letras chinas se forman a partir de carburos con tamaño de granos grandes donde la precipitación de estos carburos se produce

después de la solidificación. El tamaño y el alcance de las letras están en función del tamaño de la sección de colada y la velocidad de enfriamiento, donde los carburos finos se producen en las más altas velocidades de enfriamiento y en las secciones delgadas [1].

### 5.3 Difracción de Rayos X

#### a) Muestra 1: NiTi 55.9:44.1 % en peso

En la figura 5.6a se muestra el difractograma de rayos X sin tratamiento térmico que corresponde a la muestra 1 donde se aprecia que sólo presenta dos líneas de difracción correspondientes a la fase austenita B2. Después del tratamiento térmico se presenta una combinación de ambas fases, austenita B2 y martensita B19'. Esto debido al tratamiento térmico de 950°C durante 2 horas, ya que por un lado puede estar promoviendo que la transformación austenita↔martensita se lleve a cabo o bien un aumento en las temperatura de transformación este tratamiento además debe de estar favoreciendo que la temperatura de transformación sea cercana a la temperatura ambiente porque ambas fases están siendo detectadas en la prueba de difracción de rayos X, realizada alrededor de los 24°C, véase figura 5.6b.

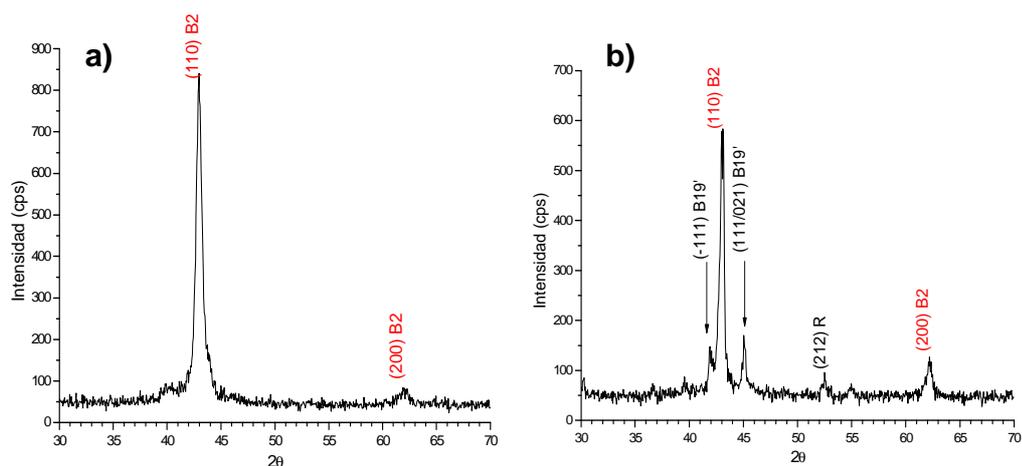


Figura 5.6 Difractogramas de la muestra 1, a) sin TT, b) con TT.

### b) Muestra 2 NiTi 54.85:45.15 % en peso

En la figura 5.7a se presenta el difractograma de la aleación 2 sin ningún tratamiento térmico, en éste aparece la fase martensita B19' y se aprecia un pico muy débil de la fase austenita B2. Al realizarse la difracción a la muestra con tratamiento, sólo se puede apreciar un leve incremento poco significativo del pico correspondiente al plano (100) de la fase austenita y a su vez del pico (022) de la martensita. Los difractogramas indican que en ambas muestras a temperatura ambiente se encuentra mayoritariamente la fase martensita, quedando una pequeña parte de material remanente en fase austenítica sin transformarse. Y que la transformación se efectúa a una temperatura superior a la del medio ambiente.

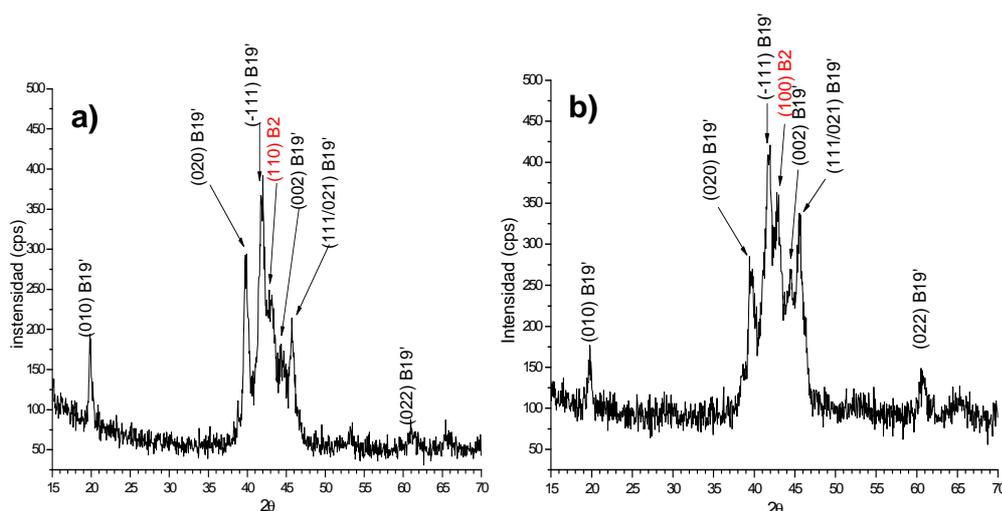


Figura 5.7 Difractogramas de la muestra 2, a) sin TT, b) con TT.

### c) Muestra 3 NiTi 55:45 % en peso

Cabe señalar, que la aleación de la muestra es una aleación rica en Ti en comparación con la muestra 1 y 2. En el difractograma de la figura 5.8a para la muestra 3 sin tratamiento térmico, se presentan las dos fases, la austenita B2 y martensita B19'. Como se puede apreciar, aquí el pico de la B2 es más intenso, lo que hace suponer que existe mayoritariamente esta fase a temperatura ambiente cuando la aleación se enriquece en Ti. Después del tratamiento térmico que se dio de 950°C durante 2 horas desaparece casi por

completo la fase martensita. Este comportamiento no es lo esperado de acuerdo a la literatura, ya que se espera que con el TT, la temperatura de transformación aumente y por lo tanto, la fase austenítica tienda a disminuir. Este fenómeno será discutido más adelante con mayor detalle, una vez que se discutan los resultados de SEM y DSC.

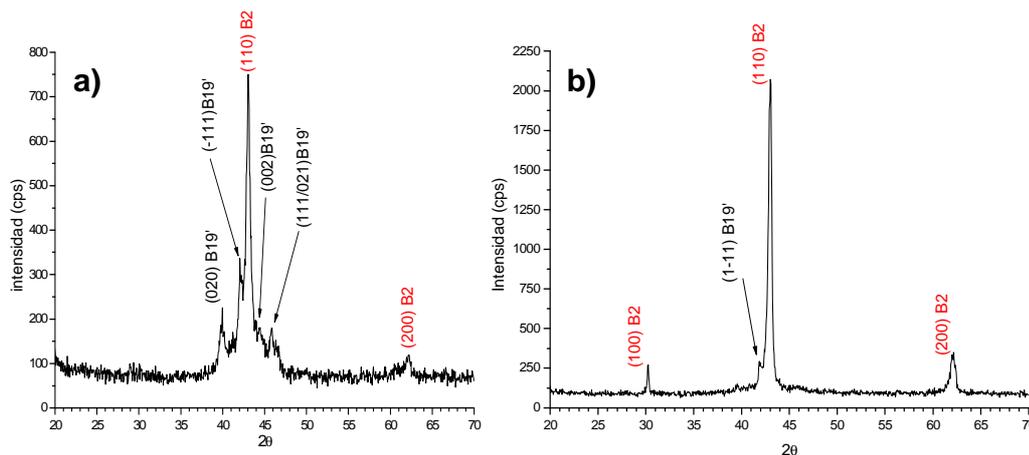


Figura 5.8. Difractogramas de la muestra 3, a) sin TT, b) con TT.

#### d) Muestra 4 NiTiCu 49:45:6 % en peso

A la aleación correspondiente a la muestra 4 se le agregó 6% en peso de Cu, en donde el Cu reemplaza la presencia de Ni. La imagen de la figura 5.9a muestra el difractograma de la muestra 4 sin TT. En éste se aprecia que la muestra está compuesta en su mayoría por la fase martensita B19' con un pequeño pico correspondiente a la fase austenita B2. Posteriormente al someterla a un tratamiento térmico de 950°C durante 2 horas, el pico de la fase austenítica disminuye, lo cual es congruente con lo reportado en la literatura.

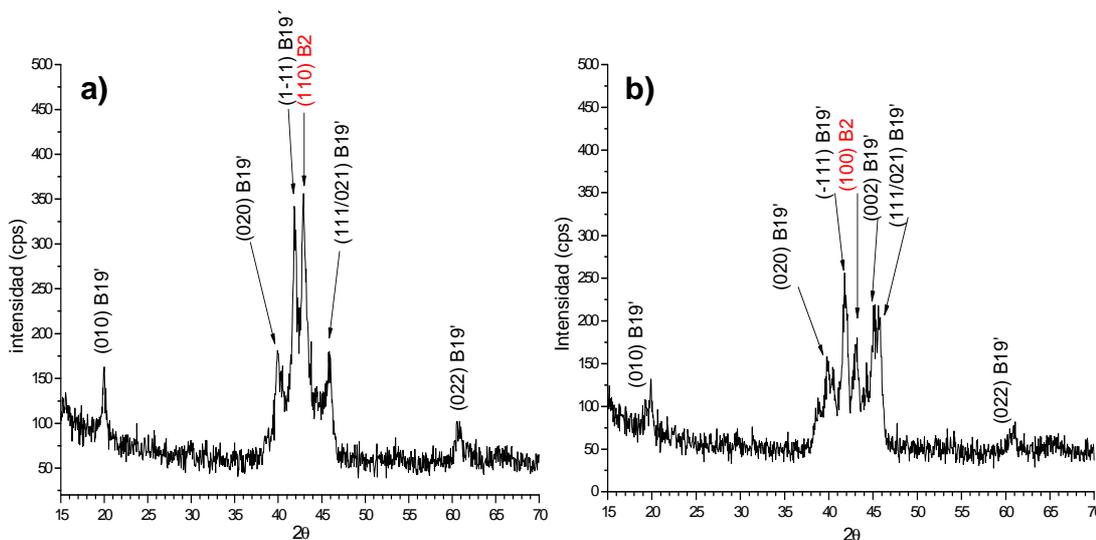


Figura 5.9. Difractogramas de la muestra 4, a) sin TT, b) con TT.

**e) Muestra 5: NiTiCu 50:44:6 % en peso**

Para esta muestra 5, no sólo el Ni es sustituido por el Cu sino también el Ti. En el difractograma de la figura 5.10a se aprecia un sólo pico que corresponde a la fase austenita B2. Después del tratamiento térmico aparece otro pico de la fase austenita B2, pero además empiezan a aparecer picos correspondientes a la fase martensita. Sin embargo, al analizar las intensidades, se aprecia claramente que el tratamiento térmico favoreció en gran medida la formación de la fase austenítica.

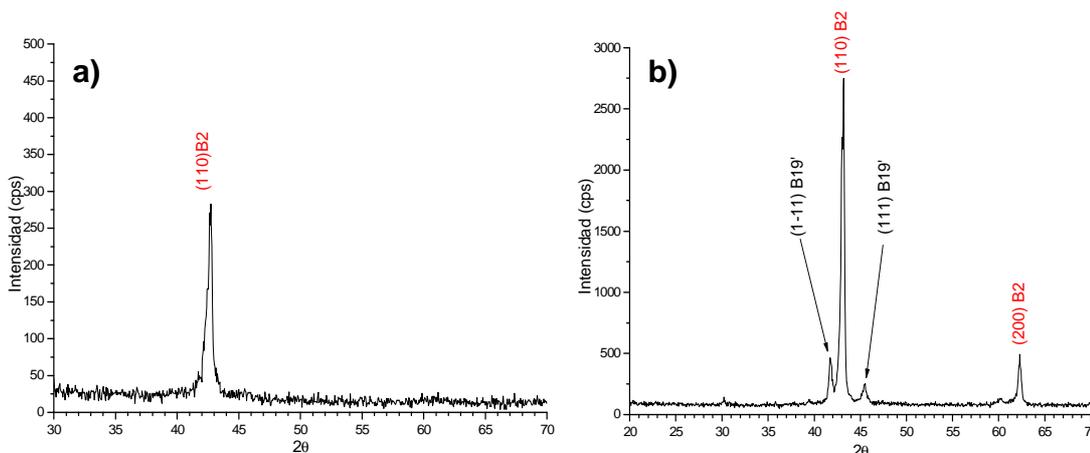


Figura 5.10 Difractogramas de la muestra 5, a) sin TT, b) con TT.

**f) Cambios en los tratamientos térmicos en las muestras 2, 3 y 4.**

Con la finalidad de aprovechar el efecto de los tratamientos térmicos en las aleaciones, el tiempo del TT se prolongó durante 4 horas, manteniendo la temperatura a 950°C. Este tratamiento térmico sólo se aplicó a las muestras 2, 3 y 4. A continuación se presenta los patrones de difracción de rayos X. En la figura 5.11 se muestra el patrón de difracción correspondiente a la muestra 2, como se puede apreciar, el patrón de difracción es muy similar al correspondiente al de 950°C durante 2 horas (véase figura 5.7b). Es decir, al menos por esta técnica es difícil poder estimar el efecto del incremento del tiempo del TT en esta muestra.

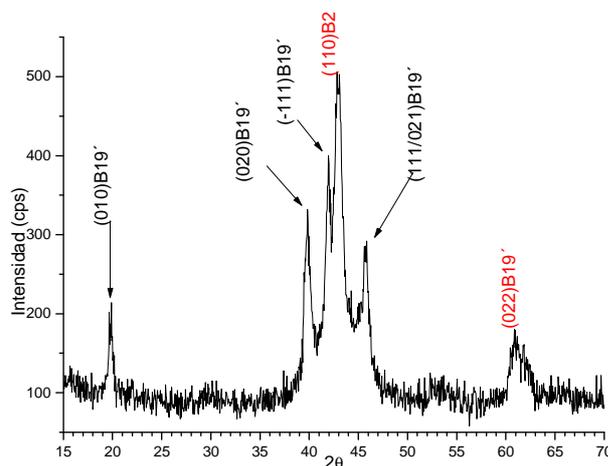


Figura 5.11 Difractograma de la muestra 2 con un TT de 950°C durante 5 horas.

En la figura 5.12 se presenta el patrón de difracción de rayos X que corresponden a la muestra 3 con un tratamiento térmico de 950°C durante 5 horas. En este sentido, también el difractograma es muy similar al del TT de 2 horas.

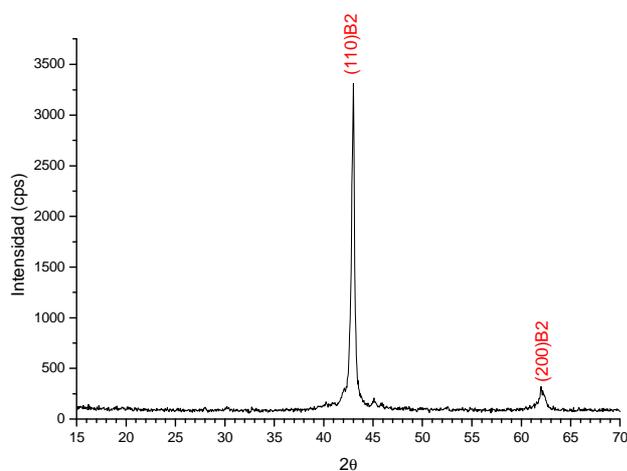


Figura 5.12 Diffractograma de la muestra 3 con un TT de 950°C durante 5 horas.

En la figura 5.13 se muestra el patrón de difracción de la muestra 4 a la que se le agregó cobre. Las condiciones del tratamiento térmico fueron 950°C durante 5 horas, y como resultado se observa sólo la presencia de la fase austenita B2, y al igual que las para las otras muestras, el diffractograma es muy similar con el del tratamiento térmico a 2 horas (véase figura 5.9b). Lo anterior indica, que al menos por difracción de rayos X no se puede ver en gran medida el efecto del incremento del tiempo en el TT en estas tres aleaciones.

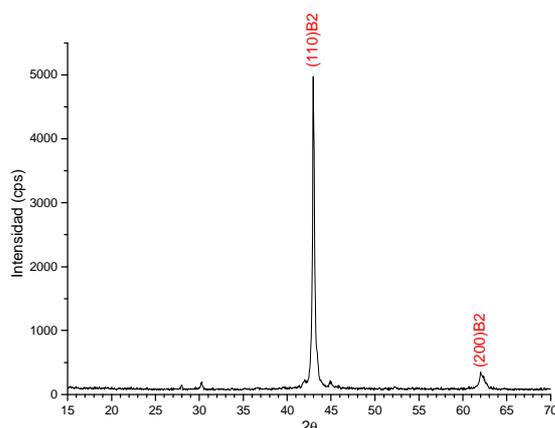


Figura 5.13. Diffractograma de la muestra 4 con un TT de 950°C durante 5

#### 5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este apartado se presentan una serie de imágenes por SEM donde se muestran, los análisis de composición por EDX, (*energy dispersive X ray*). En los análisis de composición se presenten también los porcentajes de cada elemento para las muestras con o sin tratamiento térmico.

##### a) Muestra 1: NiTi 55.9:44.1 % en peso

Las figuras 5.14a y 5.14b corresponden a la muestra 1 sin tratamiento térmico. En la figura 5.14a se realizó un análisis de composición mediante EDX donde sus valores se muestran en la tabla I. Estos valores son similares a los de la matriz de la muestra, además se puede observar tamaños de grano heterogéneos que varían entre 20 y 40  $\mu\text{m}$ . En la figura 5.14b se muestran plaquetas de martensita y un crecimiento dendrítico que se forma durante la solidificación con un tamaño de 20  $\mu\text{m}$ . Se observa una especie de puntos blancos que al momento de realizar un análisis de composición se determinó un mayor porcentaje de Ti y un decremento en la composición del Ni, por lo que se puede asegurar que se trata de precipitados ricos en titanio [3]. Las imágenes 5.14c y 5.14d corresponden a las muestras con el tratamiento térmico a 950°C durante 2 horas (TT). En la imagen 5.14c se observan granos alargados con dimensiones superiores a los 50  $\mu\text{m}$  en forma de de escamas. Por otro lado en la imagen 5.14d se observan una serie de precipitados y zonas de color blanco indicadas en la imagen de la figura 5.14c. Estas zonas son formadas por los precipitados muy pequeños de alrededor de 1 y 2  $\mu\text{m}$  de la figura 5.14d.

En la tabla 5.1 se observa los análisis de composición para la imagen 5.14a. En la tabla 5.2 se muestra la composición de la muestra 5.14d que corresponde a los precipitados que ahí se presentan. Los resultados anteriores demuestran que el TT provoca un crecimiento de grano homogéneo y que las zonas dendríticas desaparecen, además de promover la formación y crecimiento de precipitados ricos en Ti.

Tabla 5.1 Análisis correspondiente de la figura 5.14a

Elemento	Wt%	At%
TiK	43.65	48.70
NiK	56.35	51.30

Tabla 5.2 Análisis correspondiente de los precipitados en la figura 5.14d

Elemento	Wt%	At%
TiK	60.78	65.51
NiK	39.22	34.49

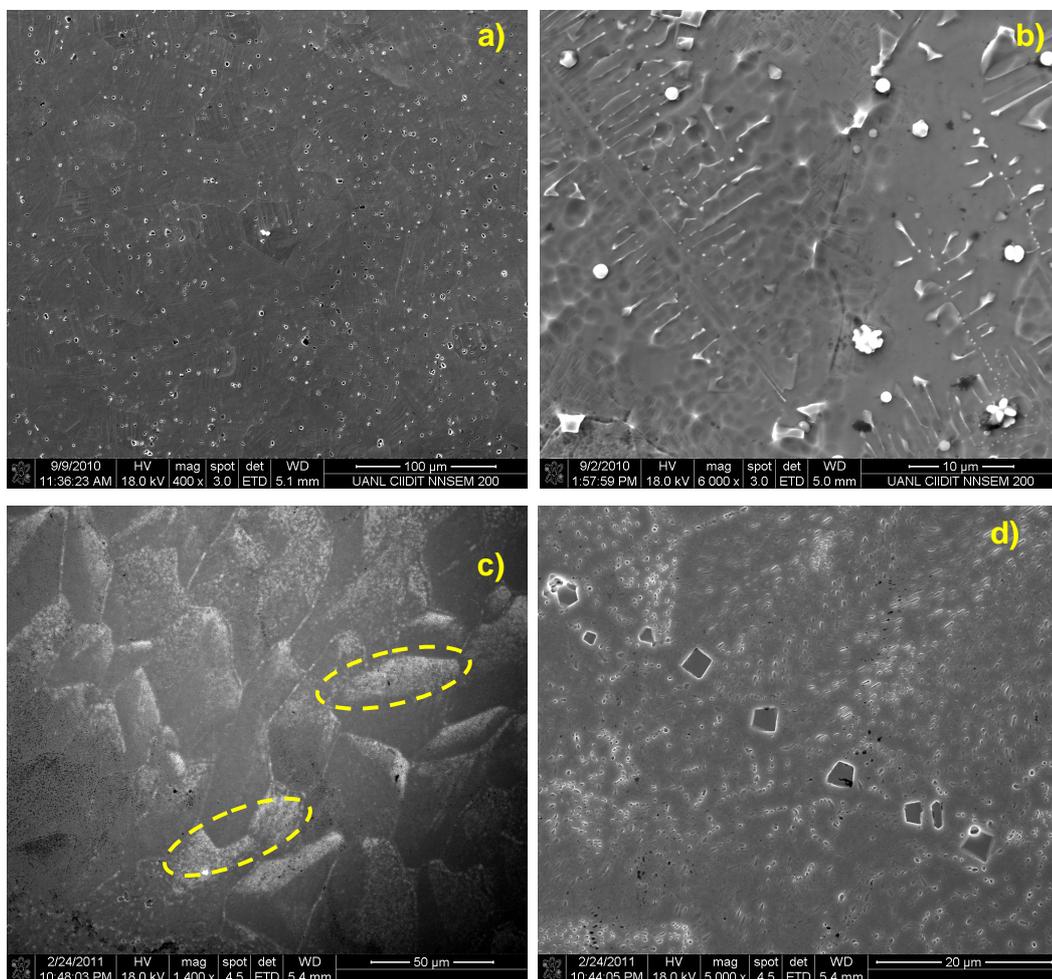
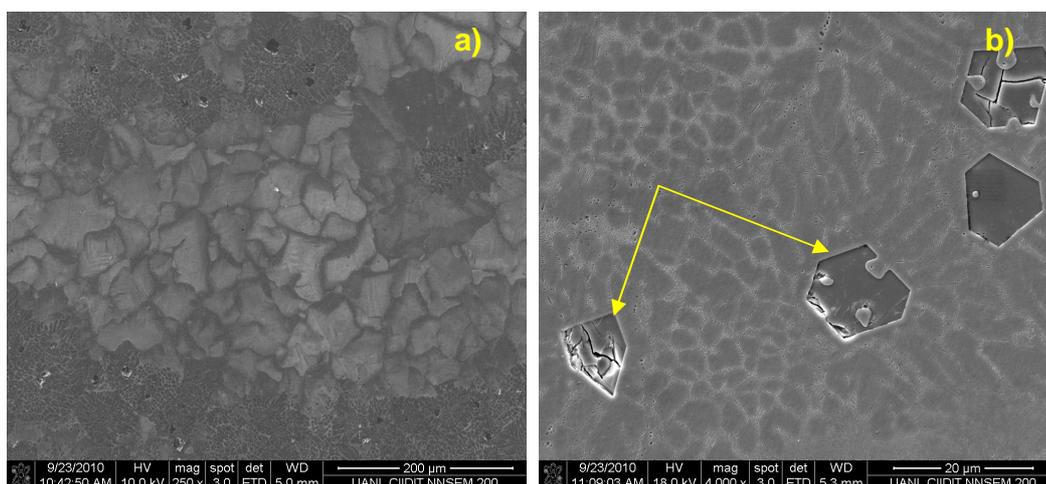


Figura 5.14 Micrografías de la muestra 1, a) y b) sin TT, c) y d) con TT.

**b) Muestra 2: NiTi 54.85:45.15 % en peso**

Las imágenes 5.15a y 5.15b corresponden a la muestra 2 sin tratamiento térmico. En la muestra de la figura 5.15a se observa muy heterogénea ya que existen diferentes tamaños de granos, en donde su composición puede ser consultada en la figura 5.16. En otra zona de la misma muestra mostrada en la figura 5.15b, se observaron una serie de precipitados con geometrías bien definidas con un tamaño alrededor de 18  $\mu\text{m}$ , los cuales son ricos en titanio. También se encontraron tamaños de grano homogéneos de alrededor de 2 a 4  $\mu\text{m}$ , con una microestructura típica de estas aleaciones, donde los límites de grano se aprecian como precipitados muy pequeños. Las imágenes 5.15c y 5.15d corresponden a las muestras tratadas térmicamente. En la imagen 5.15c se aprecia un tamaño de grano homogéneo alrededor de 25  $\mu\text{m}$ , y en los límites de grano desaparecen las zonas de color blanco observadas en la muestra sin TT y los precipitados con un tamaño de alrededor de 5  $\mu\text{m}$  se indican en las flechas en la imagen 5.15d. Se observa claramente que el TT promueve que la aleación sea más homogénea.



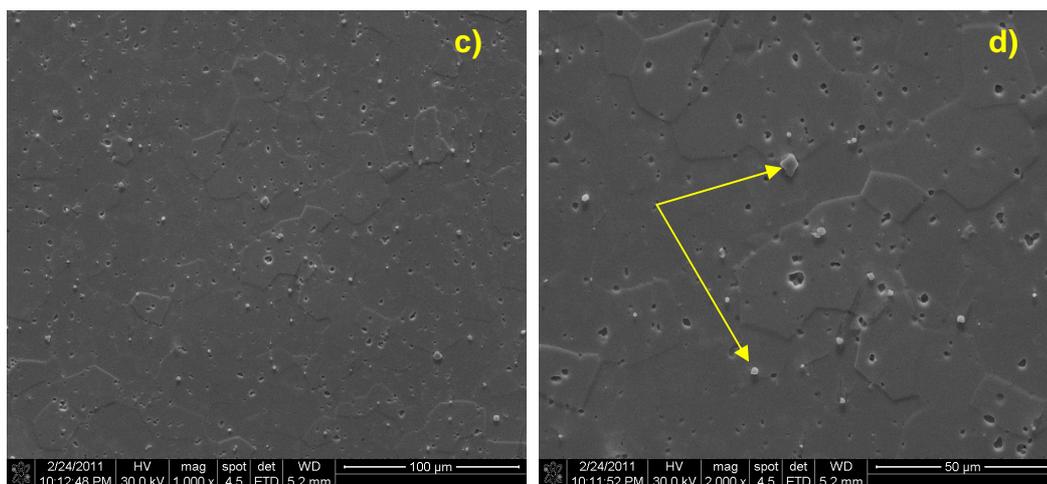
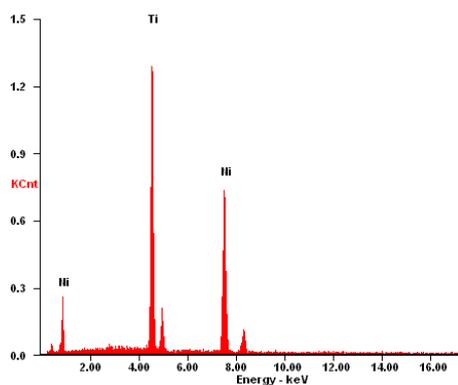
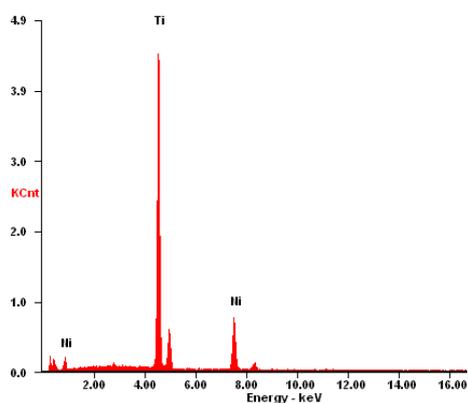


Figura 5.15 Micrografías de la muestra 2, a) y b) sin TT, c) y d) con TT.



Elemento	Wt%	At%
TiK	43.06	48.10
NiK	56.94	51.90

Figura 5.16 Análisis de composición correspondiente a la muestra 2 sin TT (figura 5.15a).



Elemento	Wt%	At%
TiK	72.42	76.29
NiK	27.58	23.71

Figura 5.17 Análisis de composición correspondiente a la muestra 2 con TT (figura 5.15d).

**a) Muestra 3: NiTi 55:45 % en peso**

Las figura 5.18a y 5.18b corresponden a imágenes de la muestras 3 sin tratamiento térmico. En la figura 5.18a se puede observar que la aleación es homogénea con un tamaño de grano alrededor de 5  $\mu\text{m}$ . En los límites de grano se favorece el crecimiento de precipitados que al momento de realizar un análisis de composición, se encuentra que son ricos en titanio, véase figura 5.19 para su composición. Lo anterior se corrobora al observar la muestra a mayores magnificaciones (véase figura 5.18b) en donde se aprecia claramente que en los límites de grano se presenta una gran cantidad de precipitados, además se observa un precipitado con un tamaño de cerca de 10  $\mu\text{m}$ , con morfología típica de estas aleaciones. En la figura 5.20 se muestra el análisis de composición correspondiente a este precipitado de la figura 5.18a.

Las figuras 5.18c y 5.18d corresponden a la aleación tratada térmicamente. Imágenes de bajas magnificaciones (2000X) no son mostradas por SEM ya que con el TT los granos que se forman miden más de 100  $\mu\text{m}$  tal y como se mostró en las metalografías ópticas. La figura 5.18c muestra una morfología tipo estrella tomada a 40,000X, esta morfología no se terminó de formar. En la figura 5.18d un precipitado con forma de estrella completamente formado mediante el TT. La morfología en forma de estrella fue encontrada en toda la muestra. Un análisis de composición en la zona marcada tipo estrella se muestra en la figura 5.21 y se ve claramente que, el porcentaje de Ti aumentó y el del Ni disminuyó. El TT por consecuencia, provocó un crecimiento de grano y eliminó la serie de precipitados encontrados en la muestra, además de promover la formación de morfología tipo estrella, sin embargo no se encontró en la literatura reportes con esta morfología.

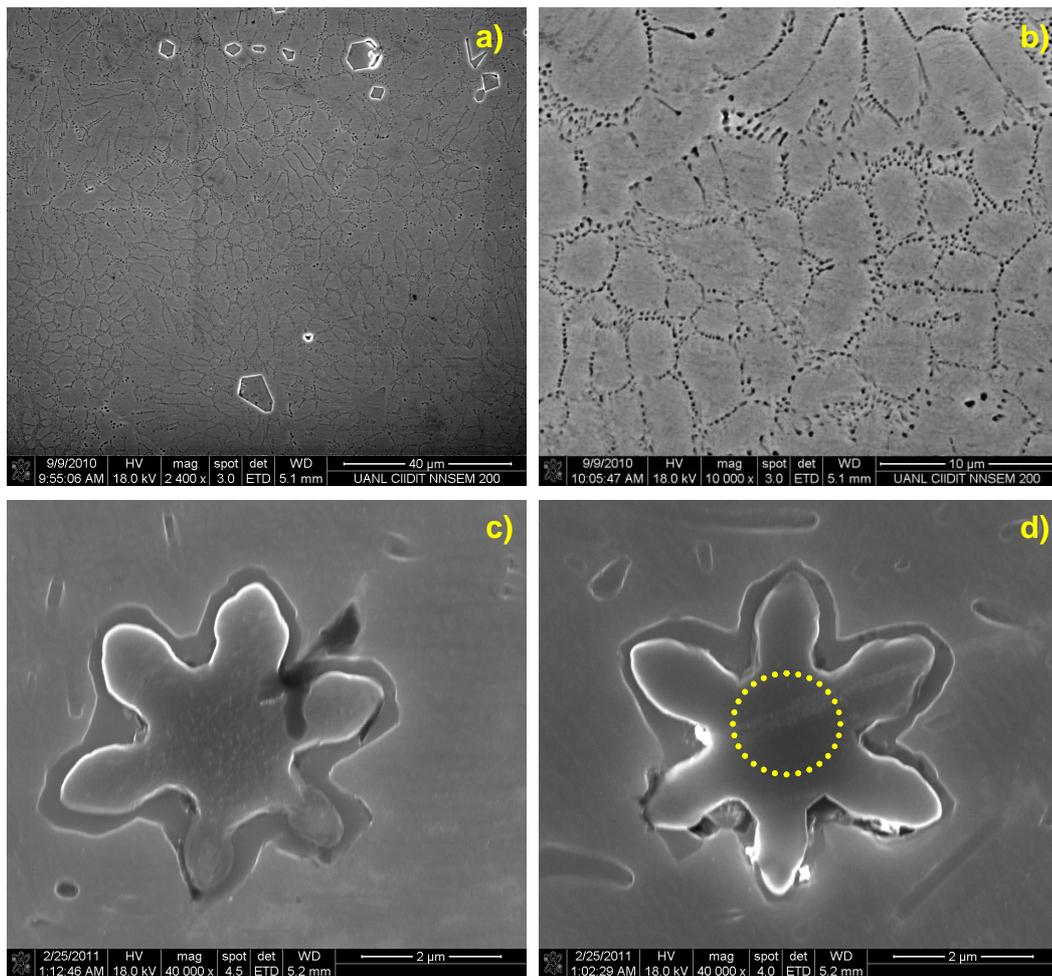
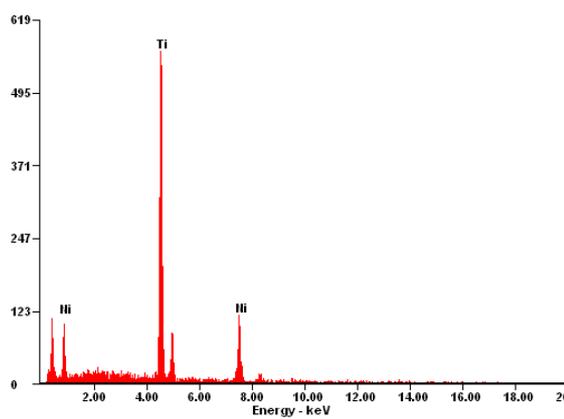
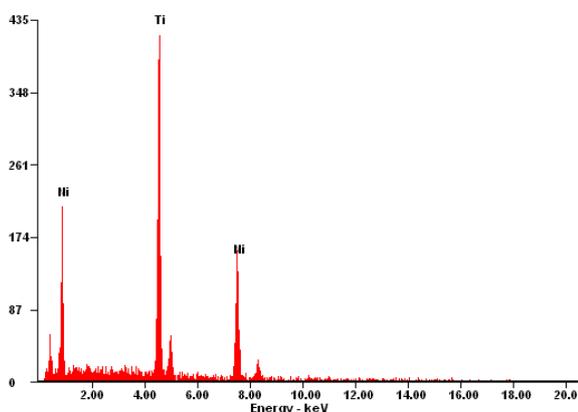


Figura 5.18 Micrografías de la muestra 3, a) y b) sin TT, c) y d) con TT.



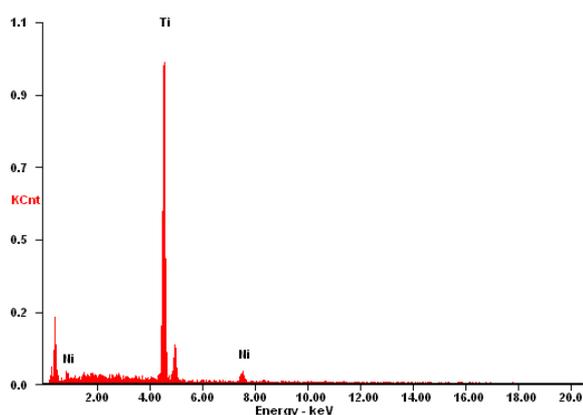
Elemento	Wt%	At%
TiK	45.85	50.93
NiK	54.14	49.07

Figura 5.19 Análisis de composición correspondiente a la muestra 3 sin TT (figura 5.18a).



Elemento	Wt%	At%
TiK	62.08	66.74
NiK	37.92	33.26

Figura 5.20 Análisis de composición correspondiente a la muestra 3 sin TT (figura 5.18b).



Elemento	Wt%	At%
TiK	89.77	91.50
NiK	10.23	08.50

Figura 5.21 Análisis de composición correspondiente a la muestra 3 con TT (véase figura 5.18b)

**d) Muestra 4 NiTiCu 49:45:6 % en peso**

Las figuras 5.22a y 5.22b corresponden a imágenes de la aleación NiTiCu sin tratamiento térmico. En la figura 5.22a se observa una especie de escritura china, que es característico de este tipo de aleaciones cuando se agrega cobre en aleaciones binarias [2]. En la figura 5.23 se muestra el análisis de composición para esta muestra sin tratamiento térmico mientras que en la figura 5.22b se observan una especie de dendritas y algunos precipitados ricos en titanio como los mostró el análisis por EDX. Las figuras 5.22c y 5.22d

corresponden a la aleación tratada térmicamente bajo las mismas condiciones a 950°C durante 2 horas. Después del TT, en la figura 5.22c se mantiene la característica de escritura china, mientras que, en la figura 5.22d se sigue presentado el crecimiento dendrítico aunque menos definido en otra región y a altas magnificaciones. Es decir el TT, está promoviendo la homogeneización de la aleación. En la figura 5.24 se muestra el análisis de composición para esta aleación, en donde el análisis se realizó justamente en el área del crecimiento dendrítico. Cabe aclarar que en ningún caso se estudió la morfología de las muestras tratadas térmicamente durante 5 horas, pero es de esperarse que el incremento del tiempo en el TT favorezca aún más la homogeneización y el crecimiento de grano.

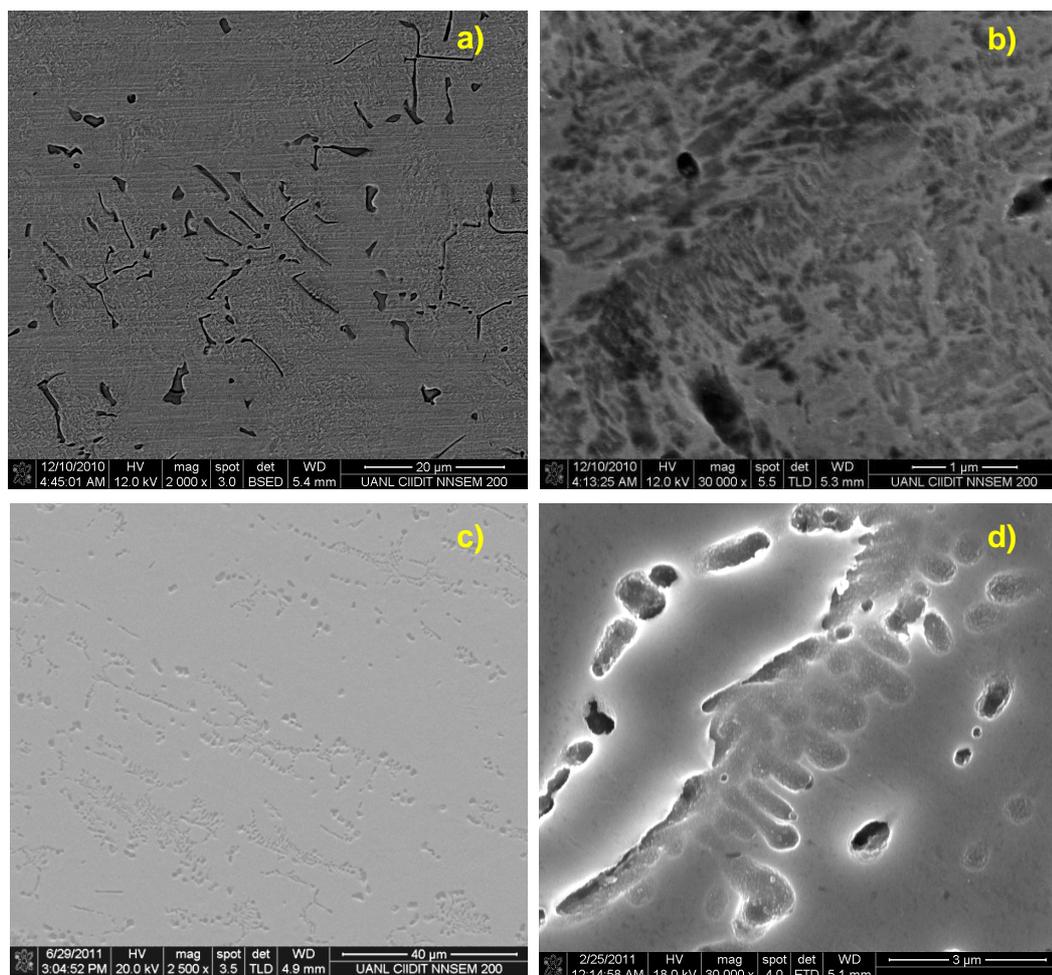
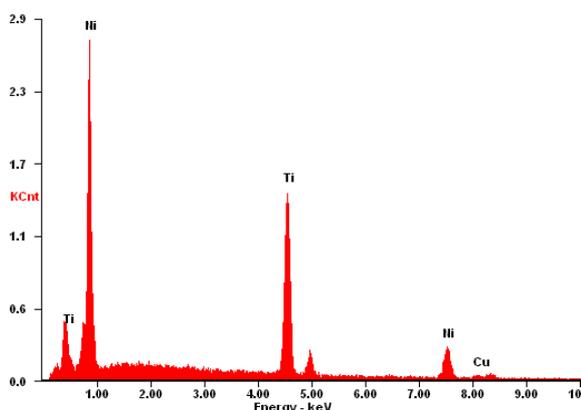
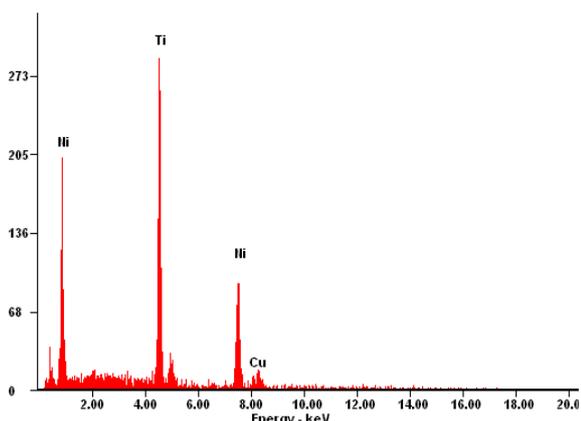


Figura 5.22 Micrografías de la muestra 4, a) y b) sin TT, c) y d) con TT.



Elemento	Wt%	At%
TiK	43.22	48.56
NiK	48.09	44.08
CuK	08.69	07.36

Figura 5.23 Análisis de composición correspondiente a la muestra 4 sin TT.



Elemento	Wt%	At%
TiK	43.22	48.56
NiK	44.15	0.57
CuK	12.56	10.67

Figura 5.24 Análisis de composición correspondiente a la muestra 4 con TT.

**e) Muestra 5: NiTiCu 50:44:6 % en peso**

Las figuras 5.25a y 5.25b corresponden a la microestructura de la aleación 5 sin tratamiento térmico. En ambas figuras se observan dendritas, lo que es indicativo también de heterogeneidades en la composición y este tipo de estructura china. En las figura 5.26 se muestra el análisis de composición de esta muestra correspondiendo a lo esperado. Las figuras 5.25c y 5.25d corresponden a la aleación tratada térmicamente bajo las mismas condiciones, mostrando una disminución en el crecimiento dendrítico y de la presencia de la

morfología en forma de escritura china, pero además, se presenta el crecimiento de precipitados ricos en titanio con geometrías bien definidas. En la figura 5.27 se muestra el análisis de composición para esta aleación después del tratamiento térmico en la zona donde se observa el precipitado.

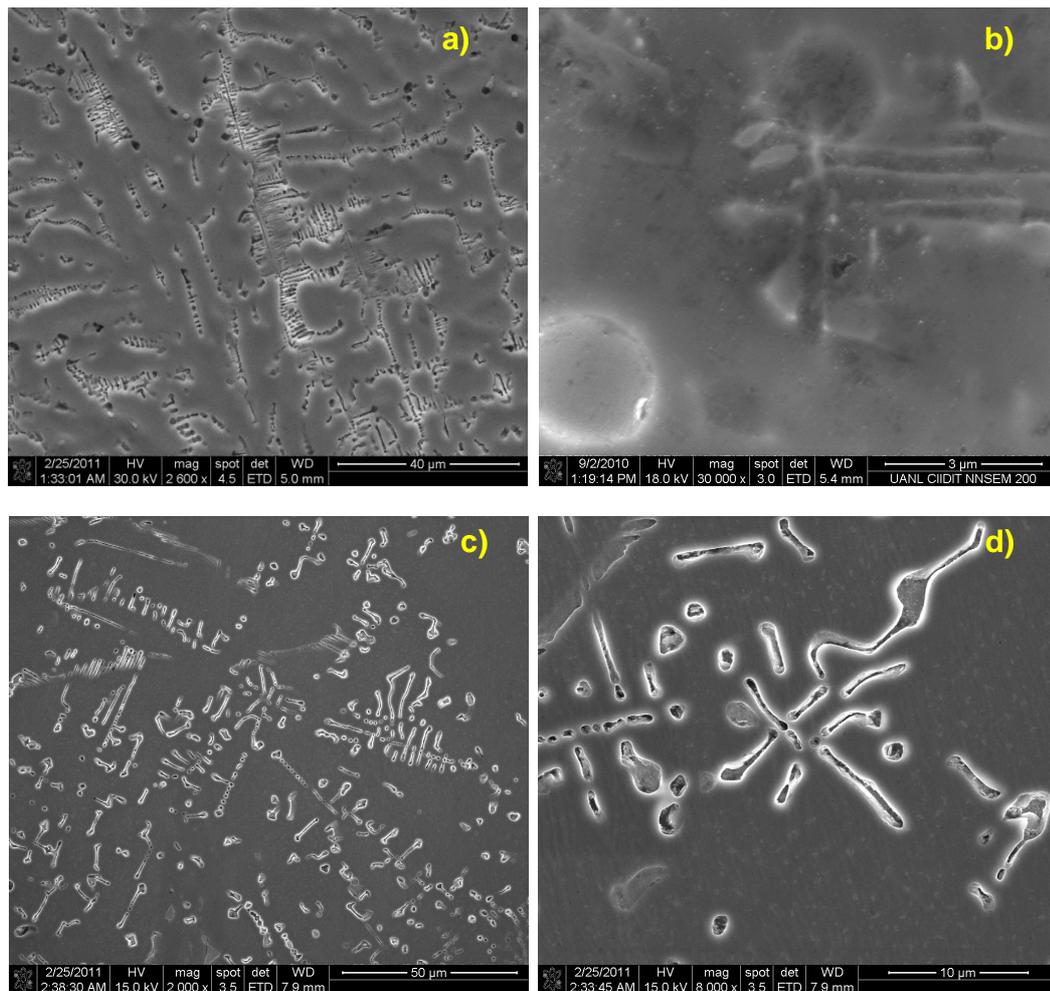
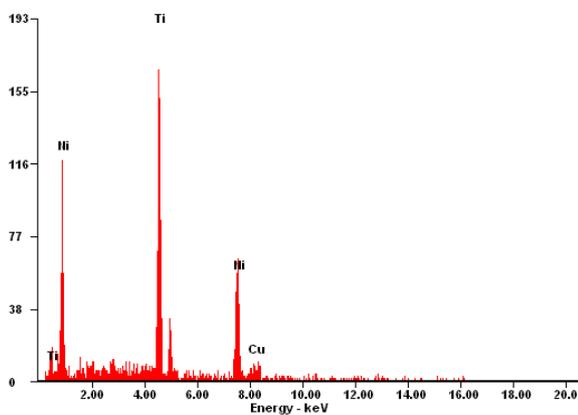
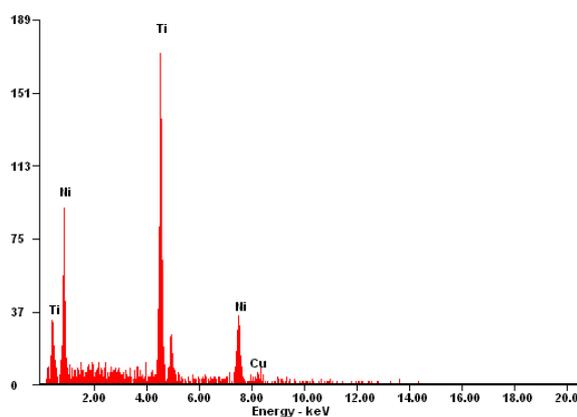


Figura 5.25 Micrografías de la muestra 5, a) y b) sin TT, c) y d) con TT.



Elemento	Wt%	At%
TiK	44.74	50.07
NiK	47.73	43.58
CuK	07.53	06.35

Figura 5.26 Análisis de composición correspondiente a la muestra 5 sin TT.



Elemento	Wt%	At%
TiK	54.57	59.71
NiK	41.32	36.90
CuK	04.11	03.39

Figura 5.27 Análisis de composición correspondiente a la muestra 5 con TT.

### 5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A continuación se presentan los resultados de calorimetría diferencial de barrido de cada una de las muestras. En estos resultados se presentan las temperaturas de transformación, entalpías, diagrama de conversión de fase y se hace un comparativo entre las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico.

#### a) Muestra 1: NiTi 55.9:44.1 % en peso

De la muestra 1 no se pudieron obtener resultados de la calorimetría diferencial de la transformación martensítica de la muestra sin tratamiento térmico ni de la muestra con el tratamiento térmico de 950°C durante 2 horas, por lo que se buscó en la literatura un tratamiento para favorecer la transformación, y se decidió mantenerlo a la misma temperatura de 950°C durante 5 horas, y posteriormente a 450°C durante 20 minutos [4]. Los resultados de DSC para este tratamiento se muestran los en la figura 5.28a y en la figura 5.28b se presenta el diagrama de conversión de fase y en la tabla 5.3 se muestran las temperaturas de transformación en una etapa que se da en el orden de la temperatura ambiente. Lo anterior es muy atractivo para el campo de aplicación de bio-sensores activados a la temperatura del cuerpo humano o bien activadores en sistemas que actúen a la temperatura ambiente. Además de contar con una histéresis baja de 7.7°C.

Al realizar el TT en la muestra, la desaparición del crecimiento dendrítico y el crecimiento de grano reportados en el apartado de análisis por SEM de la microestructura son sin dudas las causas del favorecimiento de la transformación.

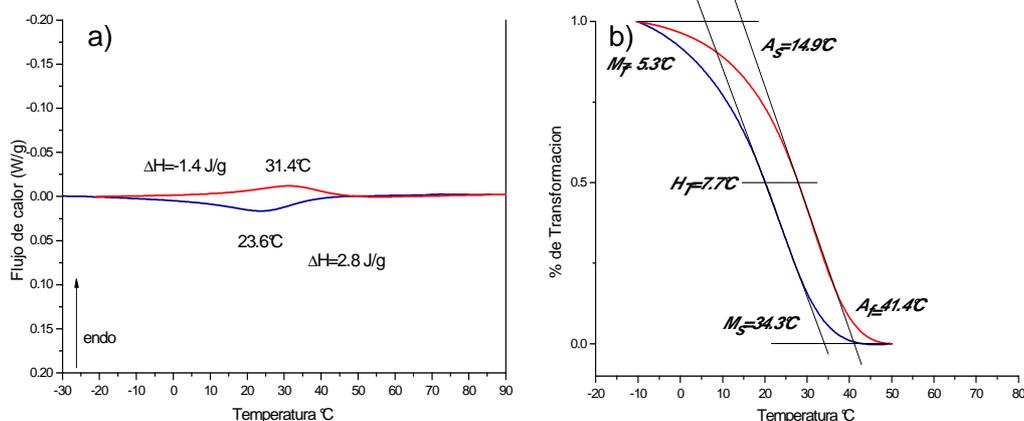


Figura 5.28. a) Calorimetría diferencial de barrido y b) Diagrama de conversión de fase de la muestra 1.

Tabla 5.3 Resumen de temperaturas de transformación para la muestra 1.

Muestra 1 NiTi	Enfriamiento				Calentamiento				Histéresis (50%) °C
	pico (°C)	Ms (°C)	Mf (°C)	/ΔH/ (J/g)	pico (°C)	As (°C)	Af (°C)	/ΔH/ (J/g)	
55.9:44.1 % en peso									
TT: 950°C, 5horas	23.6	34.3	5.3	2.8	34.4	14.9	41.4	1.4	7.7

**b) Muestra 2: NiTi 54.85:45.15 % en peso**

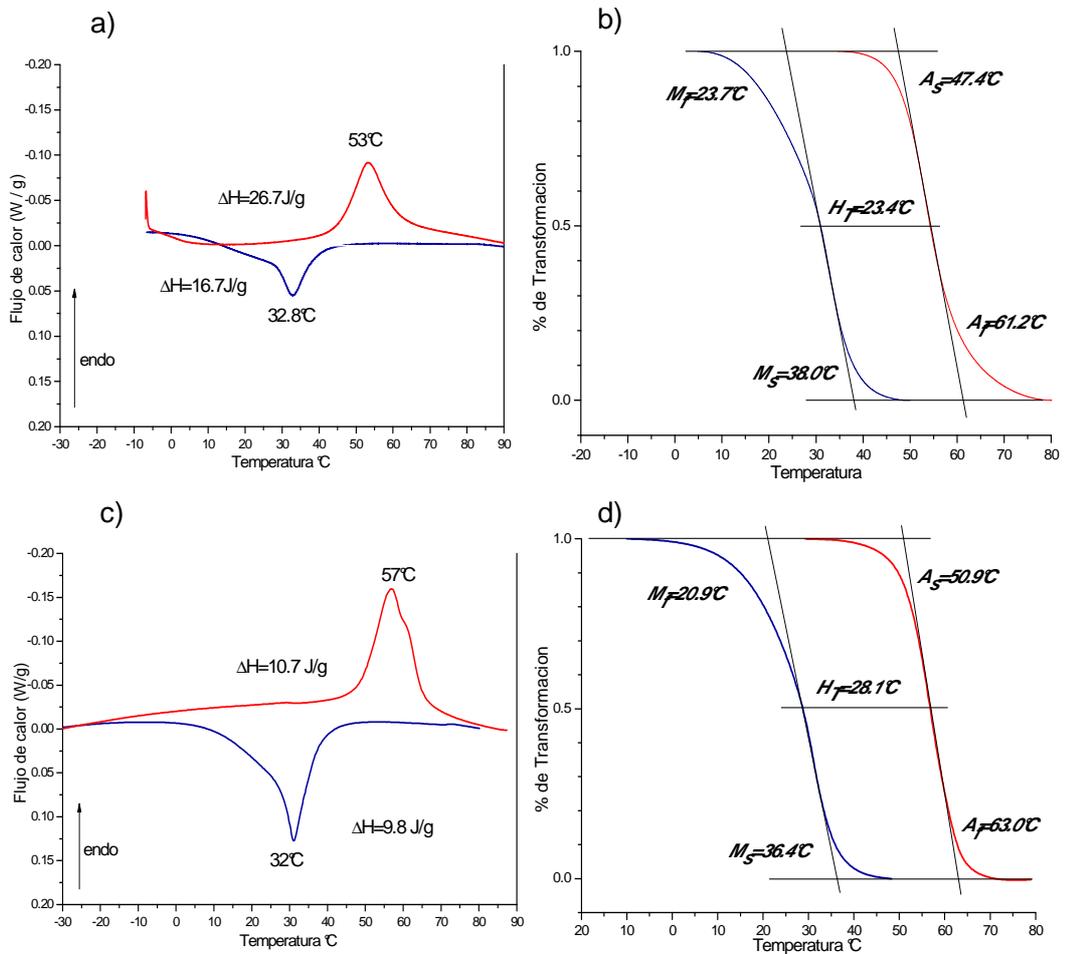
Las imágenes 5.29a y 5.29b corresponden a los resultados de DSC de la muestra 2 sin tratamiento térmico. En la imagen 5.29a se comprueba que la aleación sin TT presenta de origen, una transformación martensítica. Las temperaturas de transformación de ambas fases se pueden observar en el diagrama de conversión de fase (ver figura 5.29b) donde las temperaturas oscilan en el rango de 23°C y 60°C. Durante el enfriamiento en la figura 5.29a, se puede observar que la transformación no se da en un sólo paso, sino que se aprecia un pico con un máximo a los 32.8°C y después se puede apreciar una pendiente que comienza a los 26.5°C y finaliza aproximadamente a los 5°C. Es decir, esto pareciera indicar que se trata de una transformación en 2 etapas. Sin

embargo durante el calentamiento, esta transformación se da en una sola etapa. En la literatura se ha reportado que durante el calentamiento no es visible la fase R, y en el enfriamiento la transformación ocurre en dos etapas. [4]. Este comportamiento en dos etapas no es lo deseado en la aplicación de las aleaciones con memoria de forma tales como actuadores en robótica, ya que resulta difícil controlar el desplazamiento con la resistividad eléctrica y además por el incremento que éste ocasiona en la histéresis de la transformación. El incremento es muy notorio comparado con la muestra 1 que es de 7.7, para la muestra 2 es de 23.4°C. Entonces, en este sentido, la fase R podría ser la causante de este fenómeno, sin embargo mediante difracción de rayos X no fue detectada. Por otro lado, este fenómeno podría deberse también a las heterogeneidades encontradas en la microestructura de la aleación sin TT, ya que éstas podrían presentar zonas con distintas composiciones, lo que provocaría que la transformación se diera a distintas temperaturas, ocasionando esta apreciación de una transformación en multi-etapas y ya que por Rayos X no fue detectada la fase R, entonces resulta más factible esta teoría. Además, las micrografías por SEM de la muestra sin TT, muestran también zonas muy heterogéneas, lo cual también resulta congruente con esta hipótesis.

Las figuras 5.29b y 5.29d corresponden a la prueba después del tratamiento térmico de 950°C durante 2 horas. Como se puede apreciar, la transformación en dos etapas sigue presente, haciéndose más evidente durante el calentamiento.

Posteriormente se caracterizó por DSC la muestra tratada durante 5 horas y los resultados se muestran en la figura 5.29e y 5.29f. Es claro que la prolongación del tiempo de TT provoca que la transformación se dé en una sola etapa, lo cual beneficia los potenciales de aplicación de la aleación, aunque también se da un incremento de la histéresis de la aleación que no resulta atractivo. En la tabla 5.4 se muestra un resumen de los resultados obtenido

para las 3 pruebas sin tratamiento térmico y para las 2 condiciones de tratamiento térmico. Los resultados de difracción de rayos X son congruentes con los del DSC ya que a temperatura ambiente, la fase martensítica se encuentra en mayor proporción en la muestra.



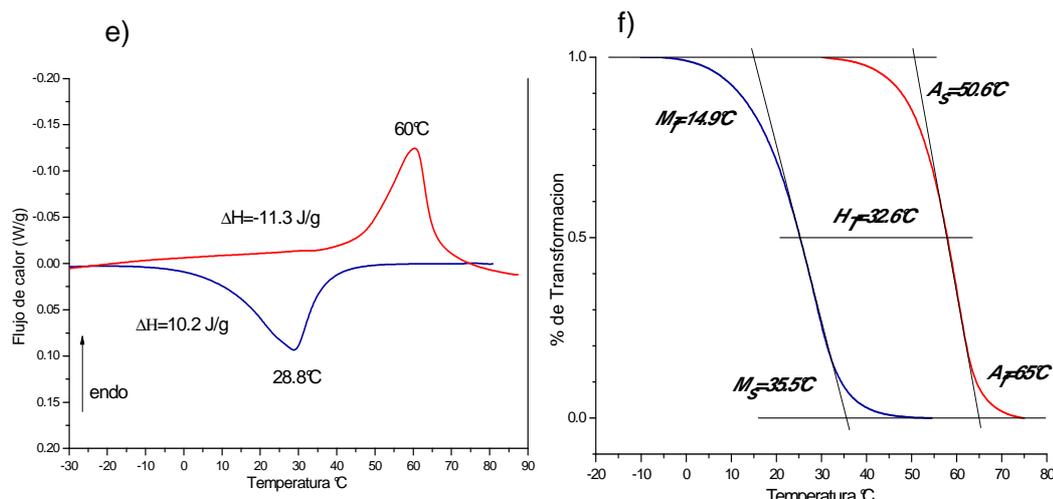


Figura 5.29. Calorimetría diferencial de barrido y diagramas de transformación de fase de la muestra 2, a) y b) sin TT, c) y d) con TT a 950°C por 2 horas, e) y f) con TT a 950°C por 5 horas.

Tabla 5.4 Resumen de temperaturas de transformación para la muestra 2

Muestra 2 NiTi	Enfriamiento				Calentamiento				Histéresis (50%) °C
	pico (°C)	Ms (°C)	Mr (°C)	/ΔH/ (J/g)	pico (°C)	As (°C)	Af (°C)	/ΔH/ (J/g)	
Sin TT	32.8	38	23.7	16.7	53	47.4	61.2	26.7	23.4
TT: 950°C, 2horas	32	36.4	20.9	9.8	57	50.9	63	10.7	28
TT: 950°C, 5horas	28.8	35.5	14.9	10.2	60	50.6	65	9.6	32.6

En cuanto a la variación de temperaturas de transformación con respecto a los TT, se puede decir que varían poco, aunque la histéresis si se incrementa, lo que va en contra de lo reportado en la literatura. Sin embargo, esto refuerza el hecho de que la muestra presentara zonas con distintas composiciones y que el efecto del TT, que está llevando a cabo principalmente, es el de homogenización de la muestra. Por último, el incremento de Ti en la aleación comparado con la muestra 1, facilita que la transformación se lleve a cabo, incrementándose la histéresis de la misma.

**c) Muestra 3: NiTi 55:45 % en peso**

Las figura 5.30a y 5.30b corresponden a los resultados de DSC de la muestra 3 sin tratamiento térmico. En la imagen 5.30a se comprueba que existe la transformación martensítica. Las temperaturas de transformación de ambas fases se pueden observar en el diagrama de conversión de fase (véase figura 5.30b), donde las temperaturas oscilan entre  $-11^{\circ}\text{C}$  y  $36^{\circ}\text{C}$ . Los anchos de pico de ambas fases se observan muy estrechos y de baja intensidad.

Las figuras 5.30c y 5.30d corresponden a la prueba después del tratamiento térmico de  $950^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. Se puede apreciar que los picos están más definidos y son más intensos debido al TT, y además se observan en el diagrama de conversión de fase las temperaturas de transformación de la fase austenita que oscila entre  $25^{\circ}$  y  $36^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados corroboran los de difracción de rayos X, en donde la prueba se realizó a temperatura ambiente y se observa en su mayoría la fase austenita.

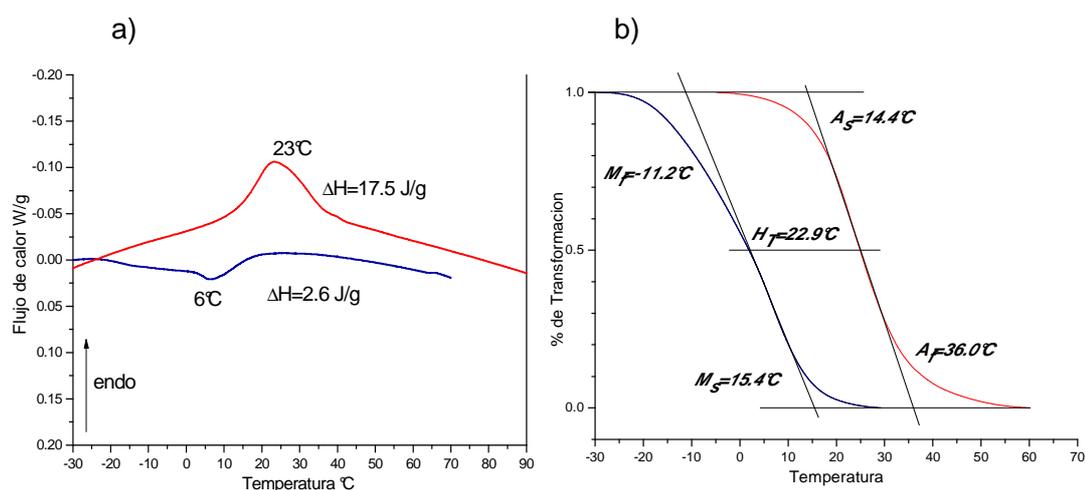
Posteriormente se caracterizó la muestra por 5 horas a la misma temperatura, los resultados se muestran en la figura 5.30e y 5.30f. Los resultados son similares al TT anterior, donde las temperaturas de transformación de la fase austenita oscilan entre  $22^{\circ}\text{C}$  y  $38^{\circ}\text{C}$ , y reafirma los resultados de la difracción de rayos X que presenta solamente fase austenita.

En la tabla 5.5 se muestra un resumen de los resultados obtenido para las 3 pruebas sin tratamiento térmico y para las 2 condiciones de tratamiento térmico. Las temperaturas de transformación cambiaron significativamente comparando con la muestra 2, donde para la muestra 3 las temperaturas de la fase martensita para las tres pruebas oscilan de  $-11^{\circ}\text{C}$  a  $15^{\circ}\text{C}$ . Como se puede observar estas temperaturas son más bajas que las de la muestra anterior y, también para la fase austenita se redujeron considerablemente en esta muestra, estas oscila entre  $25^{\circ}$  y  $36^{\circ}\text{C}$ .

Lo anterior indica que el hecho de incrementar el Ti en la aleación en detrimento del Ni con respecto a la muestra 1, provoca una disminución considerable en las temperaturas de transformación, ya que ahora a temperatura ambiente, la fase predominante es la austenita. Y por otro lado, los tratamientos térmicos provocan un incremento en la transformación, tal como lo muestran los resultados de  $\Delta H$ . Esto puede deberse a un incremento en el tamaño de grano superiores a los 100  $\mu\text{m}$  reportados en las micrografías ópticas.

Tabla 5.5 Resumen de temperaturas de transformación para la muestra 3.

Muestra 3 NiTi 55:45 % en peso	Enfriamiento				Calentamiento				Histéresis (50%) °C
	pico (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	pico (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	
Sin TT	6	15.4	-11.2	2.6	23	14.4	36	17.5	22.9
TT: 950°C, 2horas	1.8	7.7	-4.9	8.6	31.8	25	35.7	10	29
TT: 950°C, 5horas	3.6	10.3	-3.4	8.6	33.1	22	38.4	8.6	26.9



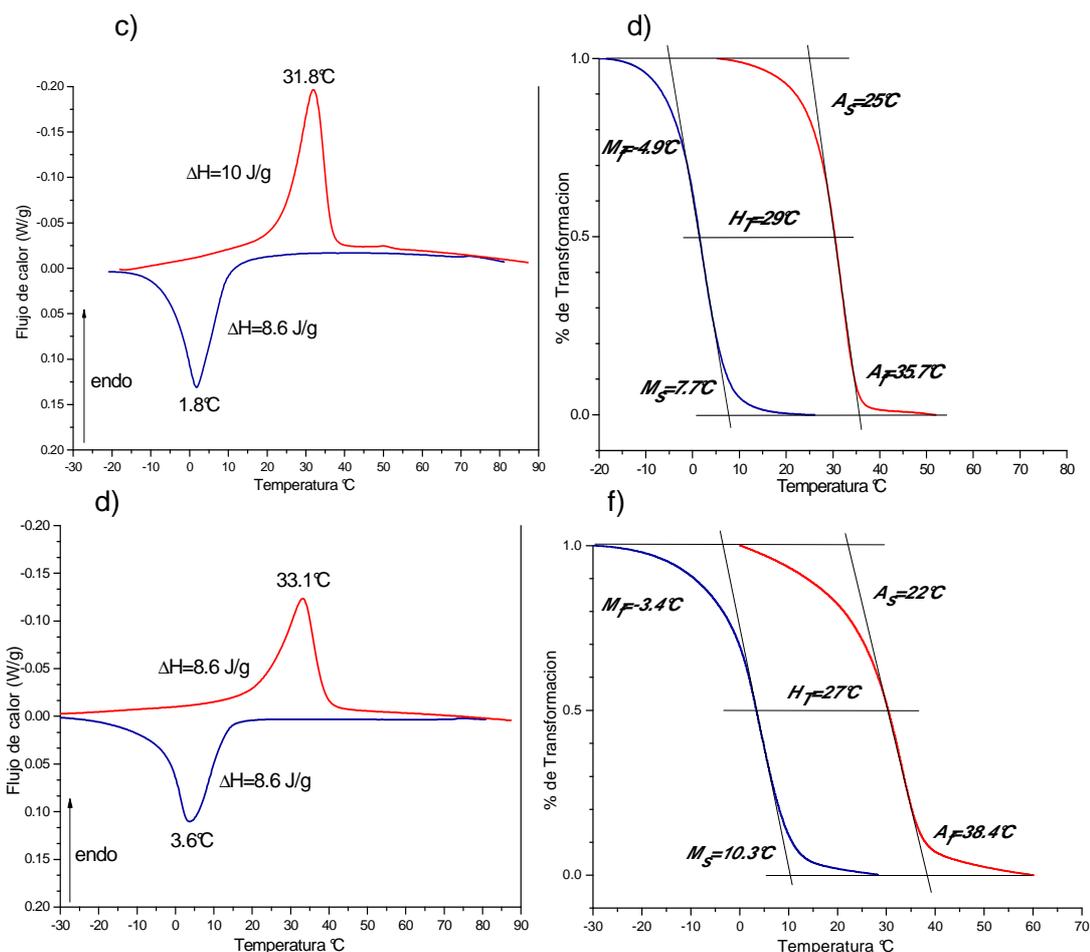


Figura 5.30. Calorimetría diferencial de barrido y diagramas de transformación de fase de la muestra 3, a) y b) sin TT, c) y d) con TT a 950°C por 2 horas, e) y f) con TT a 950°C por 5 horas.

**a) Muestra 4 NiTiCu 49:45:6 % en peso**

Las figura 5.31a y 5.31b corresponden a los resultados de DSC de la muestra 4 sin tratamiento térmico. En la imagen 5.31a se comprueba que existe la transformación martensítica en la aleación de origen. Las temperaturas de transformación de ambas fases se pueden observar en la diagrama de conversión de fase (véase figura 5.29b).

Las figuras 5.31c y 5.31d muestran los resultados de la prueba de la muestra 4 con el tratamiento térmico de 950°C durante 2 horas. En la figura 5.31c se puede observar que durante el calentamiento la transformación no se

da en un sólo paso, sino que se aprecia un pico máximo a los 41°C y después se puede apreciar una pendiente que comienza a los 55°C y finaliza aproximadamente a los 75°C. Es decir, pareciera indicar que la transformación se da en dos etapas. Sin embargo durante el enfriamiento, esta transformación se da en una sola etapa. En este caso, la fase R no puede ser el origen de este fenómeno, ya que agregando una pequeña cantidad de Cu (<7.5 at %) en lugar del Ni se elimina la fase R, presentándose una transformación simple.

Lo anterior sugiere tal como para la muestra 2, que este fenómeno se deba a heterogeneidades en la composición de la muestra. Además de que por difracción de rayos X, no se detectó la fase R. Esto además puede ser corroborado por el importante crecimiento dendrítico que fue observado en las micrografías por SEM en las muestras incluso después del tratamiento térmico de 2 horas.

Posteriormente se caracterizó la muestra por 5 horas a la misma temperatura. Los resultados se muestran en la figura 5.31e y 5.31f. Los resultados son similares al TT anterior, en la figura 5.31e se aprecia que el TT favoreció para que durante el calentamiento la transformación ocurriera en una sola etapa. En la tabla 5.6 se muestra un resumen de las temperaturas de transformación para los 3 casos, donde las temperaturas de la fase martensita oscilan entre 11°C y 29°C, estos resultados corroboran los de los de difracción de rayos X donde se detectó de manera mayoritaria a la fase martensita. Es decir, el suplantar al Ni por el Cu, provoca un claro incremento en las temperaturas de transformación al ser comparadas con las de la muestra 3.

Por último, los resultados de DSC de la muestra 5 no son presentados ya que a esa composición en el rango de la temperatura ambiente no fue detectada ninguna transformación. Posiblemente, si se da esta transformación, ésta se lleve a cabo a temperaturas inferiores a los -60°C y por limitaciones del equipo empleado no fue posible realizar dichos barridos.

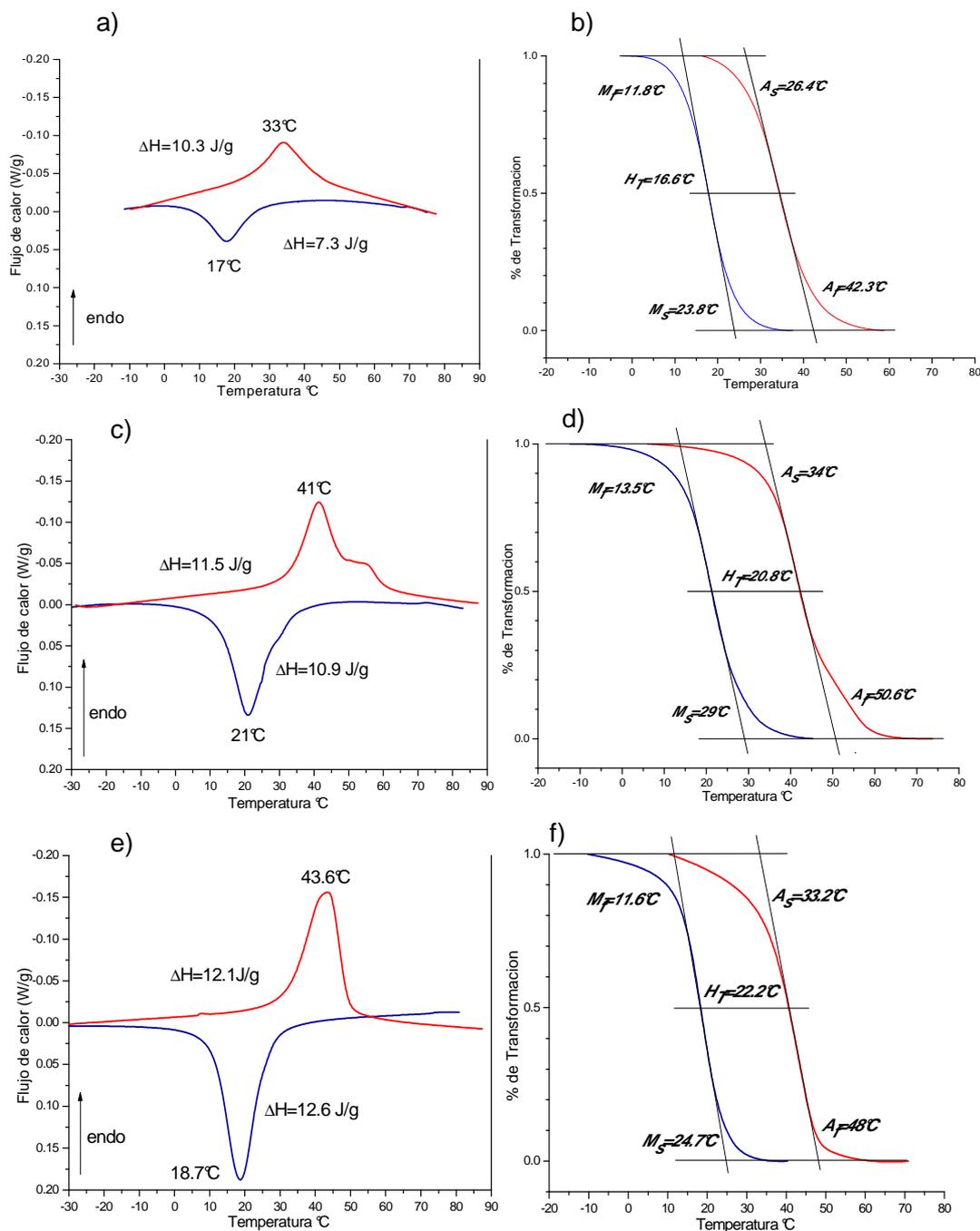


Figura 5.31. Calorimetría diferencial de barrido y diagramas de transformación de fase de la muestra 4, a) y b) sin TT, c) y d) con TT a 950°C por 2 horas, e) y f) con TT a 950°C por 5 horas.

Tabla 5.6 Resumen de temperaturas de transformación para la muestra 4.

Muestra 4 NiTiCu 49:45:6 % en peso	Enfriamiento				Calentamiento				Histéresis (50%) °C
	pico (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	pico (°C)	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$ \Delta H $ (J/g)	
Sin TT	17	23.8	11.8	7.3	33	26.4	42.3	10.3	16.6
TT: 950°C, 2horas	21	29	13.5	10.9	41	34	50.6	11.5	20.8
TT: 950°C, 5horas	18.7	24.7	11.6	12.6	43.6	33.2	48	12.1	22.2

En la tabla 5.7 se muestran una síntesis de todos los resultados de las temperaturas de transformación para las muestras bajo las condiciones ya mencionadas anteriormente en este capítulo. En esta tabla se puede observar que las temperaturas de transformación para la muestra 3 son las más bajas comparadas con las de las muestras 1, 2 y 4. Lo que indica que el hecho de agregar Ti ocasiona este decremento.

Lo anterior sugiere que las propiedades de las aleaciones con memoria de forma de la aleación NiTi pueden ser modificadas al cambiar la composición de algunos cuantos miligramos de Ti o bien agregar Cu y en particular de estas aleaciones producidas por estos métodos al someterlas a tratamiento térmico. Las propiedades deseables de memoria de forma generalmente se obtienen con 49.3-51 %at de Ni, en esta composición, es posible obtener aleaciones con temperatura final de austenita ( $A_f$ ) en el rango de -20 a 100°C. Una ligera desviación en la composición altera drásticamente las temperaturas de transformación, por ejemplo incrementando 0.1% en peso en Ni en la aleación puede disminuir la temperatura inicial de la martensita ( $M_s$ ) por más de 10°C. Esto se corrobora en los resultados de la tabla VII, donde las temperaturas de transformación para la muestra 3 disminuyeron más de 10°C con respecto a las demás.

Por último en la tabla 5.8 se muestra un resumen de todos los resultados obtenidos por las 4 técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, es decir, Microscopía óptica, SEM, difracción de rayos X y DSC. Esta tabla puede ser de mucha utilidad para el uso o aplicación de estas aleaciones al ser también cotejadas con las temperaturas de transformación reportadas en la tabla 5.7. Ya que se puede, en función de las temperaturas de aplicación, buscar la composición, el tratamiento térmico o bien la microestructura adecuada para las aplicaciones requeridas.

Tabla 5.7 Resumen de temperaturas de transformación para todas las muestras.

Condiciones	Enfriamiento				Calentamiento				Histéresis (50%) °C
	pico (°C)	<i>M<sub>s</sub></i> (°C)	<i>M<sub>f</sub></i> (°C)	$\Delta H$ (J/g)	pico (°C)	<i>A<sub>s</sub></i> (°C)	<i>A<sub>f</sub></i> (°C)	$\Delta H$ (J/g)	
M1 55.9:44.1 NiTi % en peso (TT: 950°C, 5horas)	23.6	34.3	5.3	2.8	34.4	14.9	41.4	1.4	7.7
M2 55.85:45.15 NiTi % en peso (sin TT)	32.8	38	23.7	16.7	53	47.4	61.2	26.7	23.4
M2 55.85:45.15 NiTi % en peso (TT: 950°C, 2horas)	32	36.4	20.9	9.8	57	50.9	63	10.7	28
M2 55.85:45.15 NiTi % en peso (TT: 950°C, 5horas)	28.8	35.5	14.9	10.2	60	50.6	65	9.6	32.6
M3 55:45 NiTi % en peso (sin TT)	6	15.4	-11.2	2.6	23	14.4	36	17.5	22.9
M3 55:45 NiTi % en peso (TT: 950°C, 2horas)	1.8	7.7	-4.9	8.6	31.8	25	35.7	10	29
M3 55:45 NiTi % en peso (TT: 950°C, 5horas)	3.6	10.3	-3.4	8.6	33.1	22	38.4	8.6	26.9
M4 49:45:6 NiTiCu % en peso (sin TT)	17	23.8	11.8	7.3	33	26.4	42.3	10.3	16.6
M4 49:45:6 NiTiCu % en peso (TT:950°C, 2horas)	21	29	13.5	10.9	41	34	50.6	11.5	20.8
M4 49:45:6 NiTiCu % en peso (TT:950°C, 5horas)	18.7	24.7	11.6	12.6	43.6	33.2	48	12.1	22.2

Tabla 5.8 Resumen de resultados para las 5 muestras.

Condiciones		DRX (fases)	DSC (transformación)	SEM (morfología)
M1 55.9:44.1 NiTi %wt	Sin TT	Austenita B2	No presentó transformación en el rango de -50 a 150°C	Dendritas, plaquetas de martensita, precipitados ricos en Ti
	TT:950°C, 5h + 20min a 450°C	Austenita B2 Martensita B19'	si presentó transformación	Precipitados ricos en Ti, especie de escamas
M2 55.85:45.1 5 NiTi %wt	Sin TT	Austenita B2 Martensita B19'	si presentó transformación	Precipitados ricos en Ti con un tamaño de 18 µm, tamaño de grano heterogéneo de 2 a 4 µm
	TT:950°C, 2h	Austenita B2 Martensita B19'	si presentó transformación	Tamaño de grano homogéneo de 25 µm, precipitados con un tamaño de 5 µm
M3 55:45 NiTi %wt	Sin TT	Austenita B2 Martensita B19'	si presentó transformación	Tamaño de grano de 5 µm, precipitados ricos en Ti de 10µm, los límites de grano con una especie de precipitados
	TT:950°C, 2h	Austenita B2	si presentó transformación	Homogénea, una especie tipo estrella con alto contenido de Ti, precipitados
M4 49:45:6 NiTiCu %wt	Sin TT	Austenita B2 Martensita B19'	si presentó transformación	Escritura china, precipitados ricos en Ti
	TT:950°C, 2h	Austenita B2 Martensita B19'	si presentó transformación	Escritura china
M5 50:44:6 NiTiCu %wt	Sin TT	Austenita B2	No presentó transformación en el rango de -50 a 150°C	Escritura china
	TT:950°C, 2h	Austenita B2 Martensita B19'	No presentó transformación en el rango de -50 a 150°C	Homogénea con letras chinas

## Referencias

- [1] Niraj Nayan, Govind, Venkata Ramaiah, “Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible, Material Science and Engineering A 465 (2007) pp 44-48
- [2] Superalloys II High-Temperature Materials For Aerospace and Industrial Power, Sim. Stoloff, Hagel 1987
- [3]. Zhong Zhang, Jan Frenzel, Gunther Eggeler, “ On the reaction between and crucible graphite during vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys, Acta Materialia 53, (2005) 3971-3985.
- [4] C de Araújo, A. Gomes, J Silva, “Fabrication of shape memory alloys using the plasma skull push-pull process”, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) pp 3657-3664

## Capítulo 6

### Conclusiones

#### 6.1 Conclusiones

En este estudio se obtuvieron resultados satisfactorios dentro de un proceso de investigación, cuyo fin es el de caracterizar microestructuralmente y termodinámicamente las aleaciones con memoria de forma en su estado masivo base NiTi y NiTiCu elaboradas por dos procesos distintos: de fusión en vacío por inducción (vacuum induction melting VIM) y por inducción de plasma (the plasma skull push-pull process PSPP). Ambos procesos demostraron su factibilidad para producir aleaciones con memoria de forma tal y como lo demostraron los resultados de DSC, difracción de rayos X y SEM. Sin embargo es recomendable en ambos métodos, realizar tratamientos térmicos para homogeneizar las muestras y obtener mejores resultados, ya que se encontraron zonas heterogéneas y con crecimiento dendrítico en los botones sin tratamiento térmico. Además, es posible con los TT modificar temperaturas de transformación según las necesidades de aplicación.

El añadir Ti a las muestras ocasiona un decremento en la temperaturas de transformación, y al suplir Cu por el Ni hace que se incrementen las temperaturas. Sin embargo al intentar suplir al Ti por el Cu en la muestra 5, o la transformación se bloquea o bien las temperaturas de transformación bajan drásticamente, tal y como lo muestran los resultados de DSC. En síntesis, se

pueden producir aleaciones con distintos rangos de temperaturas de aplicación que van desde los -10 hasta los 80°C, al variar pequeñas cantidades de Ti, Ni y Cu. Finalmente, las aleaciones 1, 2, 3 y 4 elaboradas para este estudio pueden ser empleadas para elaborar actuadores con efecto memoria de forma en estos rangos de temperatura.

A continuación se presenta a manera de resumen un detalle puntual de los resultados más relevantes obtenidos de cada aleación en este trabajo.

De acuerdo a los resultados obtenidos para la muestra 1 con composición de **55.90Ni-44.1Ti % en peso** se puede sintetizar que:

a) Sin tratamiento térmico:

- Presenta tamaños de grano heterogéneos.
- Solo presenta fase austenita B2.
- Crecimiento dendrítico, plaquetas de martensita, precipitados ricos en titanio.
- No presento transformación de fases en el rango de -50 a 150°C.

b) Con tratamiento térmico

- Tamaño de grano homogéneo alrededor de 20µm, esto es tiene un notable efecto en las propiedades mecánicas del material.
- Presenta ambas fases, pero la predominante es la austenita B2
- Precipitados ricos en titanio, granos con una especie de escamas.
- La composición es adecuada para presentar el efecto memoria de forma.

Para muestra 2 con composición de **54.85Ni-45.15Ti % en peso** se puede resumir que:

a) Sin tratamiento térmico

- Tamaño de grano homogéneo alrededor de 20µm
- Se presentan ambas fases austenita B2 y martensita B19", pero la fase predominante es la fase martensita.
- Precipitados ricos en Ti con un tamaño de 18µm, tamaño de grano heterogéneo de 2 a 4µm
- La composición es adecuada para presentar el efecto memoria de forma.

b) Con tratamiento térmico.

- Se presenta precipitados ricos en titanio
- Presenta ambas fases austenita B2 y martensita B19", la fase predominantes es la martensita.
- Precipitados con un tamaño de 5µm, tamaño de grano homogéneo de 5µm.
- La composición es adecuada para presentar el efecto de memoria de forma.
- De acuerdo a los resultados de las temperaturas de transformación, donde la  $M_s$  y la  $M_f$  son las que se pueden manipular y están muy cercanas a la temperatura del cuerpo humano, por lo que esta se puede aplicar en dispositivos biocompatibles.

Para muestra 3 con composición de **55Ni-45Ti % en peso** se puede sintetizar que:

a) Sin tratamiento térmico

- Presenta granos alargados debido al enfriamiento rápido de la solidificación.
- Presenta ambas fases austenita y martensita.
- Tamaño de grano de 5 $\mu$ m, precipitados ricos en Ti con un tamaño de 10 $\mu$ m
- La composición es adecuada para presentar el efecto de memoria de forma.

b) Con tratamiento térmico

- Tamaño de grano homogéneo alrededor de 20 a 40 $\mu$ m
- Presenta solo fase austenita B2
- Aleación homogénea con una especie de estrella con un alto contenido de titanio, precipitados.
- La composición es adecuada para presentar el efecto de memoria de forma.
- Las temperaturas de transformación varían mas de 10 $^{\circ}$ C, ya que se debe al disminuir el 0.1%wt de níquel respecto a las otras aleaciones.
- De acuerdo a los resultados esta aleación se puede evaporar, para fabricar películas actuadoras o microactuadores.

Y finalmente para la muestra 5 con composición de **49Ni-45Ti-6Cu % en peso** se puede resumir que:

a) Sin tratamiento térmico.

- Presenta ambas fases austenita y martensita, la fase martensita es la que predomina.

- Presenta una especie de escritura china, que es característico de estas aleaciones ternarias, presenta precipitados.
  - La composición es adecuada para presentar el efecto de memoria de forma.
- b) Con tratamiento térmico.
- Presenta ambas fases austenita y martensita, la fase martensita es la que predomina.
  - Presenta la característica de escritura china, dendritas.
  - Se mantiene el efecto de memoria de forma.

De acuerdo a los resultados obtenidos para muestra 4 con composición de **50Ni-44Ti-6Cu % en peso** se puede concluir que:

- a) Sin tratamiento térmico:
- Presenta solo fase austenita B2
  - No presento transformación de fase en el rango de -50 a 150°C
  - Presenta el crecimiento dendrítico.
- b) Con tratamiento térmico:
- Presenta ambas fases, pero la fase austenita es la que predomina.
  - Precipitados, presenta una aleación homogénea con la escritura china.
  - No presenta transformación de fase en el rango de -50 a 150°C, pero de acuerdo a lo reportado para esta composición las temperaturas de transformación están cercanas a los -80°C [1,2].

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema representativo del efecto de memoria de forma en el modo flexión .....	5
Figura 2.2	Esquema del efecto de memoria de forma simple.....	8
Figura 2.3	Esquema de comparación efecto de memoria de forma simple y doble. ....	9
Figura 2.4	Se muestra en dos dimensiones, la transformación de austenita a martensita, (a) siendo completamente austenita, (d) completamente martensita. En (c) a medida que la interfase avanza, cada capa de átomos se desplaza sólo una pequeña distancia.....	11
Figura 2.5	Los dos mecanismos de acomodación a la forma del cambio debido al cortante atómico de la transformación martensítica. En 1.5a el deslizamiento, la microestructura es dañada irreversiblemente. En el caso de 1.5b la acomodación es reversible, pero no se pueden alcanzar cambios de volúmenes sustanciales .....	12
Figura 2.6	Temperaturas características en una transformación martensítica .....	12
Figura 2.7	Prueba de DSC de una película delgada de NiTi .....	14
Figura 2.8	Diagrama de fase en equilibrio para el sistema binario NiTi .....	16
Figura 2.9	Representación estructural de la fase austenítica B2 en el sistema TiNi .....	17
Figura 2.10	Representación estructural de la fase R. ....	18
Figura 2.11	Representación estructural de la fase martensita B19' .....	20
Figura 2.12	Influencia de la temperatura Ms en función de la concentración relativa de Ni y Ti en el sistema NiTi.....	21
Figura 2.13	Diagrama de la temperatura de transformación Ms en función del contenido de Cu, sustituyendo al Ni, en el sistema NiTi.....	23
Figura 3.1	Imagen de una fusión por inducción al vacío.....	28
Figura 3.2	Esquema de aleado en vacío por inducción (VIM).....	29
Figura 3.3	Esquema de re-aleado en vacío por arco (VAR) .....	30
Figura 3.4	Esquema de acomodo de los elementos en la cámara.....	32
Figura 3.5	Imagen de SEM muestra la formación de una capa a 60s.....	32
Figura 3.6	Imagen de SEM muestra un crecimiento a 540s .....	32
Figura 3.7	Se muestra el desprendimiento de los TiC a 2940s.....	33

Figura 3.8	Mini barras de aleación NiTi obtenidas por PSPP .....	34
Figura 4.1	Equipo utilizado para la elaboración de las aleaciones por <i>vaccum induction melting (VIM)</i> .....	38
Figura 4.2.	Secuencia de fusión e inyección del molde en el proceso de PSPP: (a) los materiales son apilados, (b) rotación de antorcha de plasma, (c) se crea un botón de aleación, (d) una capa sobre el crisol después de la inyección del molde, (e) molde metálico y (f) una tableta de la aleación, como producto final .....	39
Figura 4.3	Tiempo de la fusión y moldeo de la muestra de acero inoxidable por el proceso PSPP. ....	39
Figura 4.4	Las 5 muestras elaboradas por ambos métodos .....	40
Figura 4.5	Horno 1400 Furnace Barnstead Thermolyne. ....	41
Figura 4.6	Microscopio Nikon FX-35WA. ....	42
Figura 4.7	Difractómetro Bruker Advanced X-ray solutions. ....	43
Figura 4.8	Equipo de DSC Diamond Perkin Elmer. ....	44
Figura 4.9	Microscopio Electrónico de Barrido. ....	45
Figura 5.1	Metalografías de la muestra 1, a) sin TT, b) con TT .....	48
Figura 5.2	Metalografías de la muestra 2, a) sin TT, b) con TT .....	49
Figura 5.3	Metalografías de la muestra 3, a) sin TT, b) con TT .....	49
Figura 5.4	Metalografías de la muestra 4, a) sin TT, b) con TT .....	50
Figura 5.5	Metalografías de la muestra 5, a) sin TT, b) con TT .....	51
Figura 5.6	Difractogramas de la muestra 1, a) sin TT, b) con TT.....	52
Figura 5.7	Difractogramas de la muestra 2, a) sin TT, b) con TT .....	53
Figura 5.8	Difractogramas de la muestra 3, a) sin TT, b) con TT.....	54
Figura 5.9	Difractogramas de la muestra 4, a) sin TT, b) con TT.....	54
Figura 5.10	Difractogramas de la muestra 5, a) sin TT, b) con TT .....	55
Figura 5.11	Difractograma de la muestra 2 con un TT de 950°C durante 5 horas. ....	56
Figura 5.12	Difractograma de la muestra 3 con un TT de 950°C durante 5 horas. ....	56
Figura 5.13	Difractograma de la muestra 4 con un TT de 950°C durante 5 horas. ....	57
Figura 5.14	Micrografías de la muestra 1, a) y b) sin TT, c) y d) con TT .....	59
Figura 5.15	Micrografías de la muestra 2, a) y b) sin TT, c) y d) con TT .....	61

Figura 5.16	Análisis de composición correspondiente a la muestra 2 sin TT (figura 5.15a)	.61
Figura 5.17	Análisis de composición correspondiente a la muestra 2 con TT (figura 5.15d)	.61
Figura 5.18	Micrografías de la muestra 3, a) y b) sin TT, c) y d) con TT	.63
Figura 5.19	Análisis de composición correspondiente a la muestra 3 sin TT (ver figura 5.18a)	.63
Figura 5.20	Análisis de composición correspondiente a la muestra 3 sin TT (figura 5.18b)	.64
Figura 5.21	Análisis de composición correspondiente a la muestra 3 con TT (véase figura 5.18b)	.64
Figura 5.22	Micrografías de la muestra 4, a) y b) sin TT, c) y d) con TT	.65
Figura 5.23	Análisis de composición correspondiente a la muestra 4 sin TT	.66
Figura 5.24	Análisis de composición correspondiente a la muestra 4 con TT	.66
Figura 5.25	Micrografías de la muestra 5, a) y b) sin TT, c) y d) con TT	.67
Figura 5.26	Análisis de composición correspondiente a la muestra 5 sin TT	.68
Figura 5.27	Análisis de composición correspondiente a la muestra 5 con TT	.68
Figura 5.28	a) Calorimetría diferencial de barrido y b) diagrama de conversión de fase de la muestra 1	.70
Figura 5.29	Calorimetría diferencial de barrido y diagramas de conversión de fase de la muestra 2, a) y b) sin TT, c) y d) con TT a 950°C p or 2 horas, e) y f) con TT a 950°C por 5 horas	.73
Figura 5.30	Calorimetría diferencial de barrido y diagramas de conversión de fase de la muestra 3, a) y b) sin TT, c) y d) con TT a 950°C p or 2 horas, e) y f) con TT a 950°C por 5 horas	.76
Figura 5.31	Calorimetría diferencial de barrido y diagramas de conversión de fase de la muestra 4, a) y b) sin TT, c) y d) con TT a 950°C p or 2 horas, e) y f) con TT a 950°C por 5 horas	.78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Tabla comparativa de algunas aleaciones con memoria de forma.....	7
Tabla 2.2	Descripción de las temperaturas características de la transformación señaladas en la figura 1.6 .....	13
Tabla 2.3	Composición química y propiedades de algunas aleaciones con efecto de memoria de forma. ....	15
Tabla 2.4	Datos cristalográficos para la fase martensita de la aleación NiTi .....	19
Tabla 3.1	Propiedades del VIM y VAR.....	31
Tabla 3.2	Composición nominal de las aleaciones con memoria de forma estudiadas. ....	34
Tabla 4.1	Muestras preparadas mediante diferentes métodos experimentales. ....	40
Tabla 4.2	Condiciones de barrido en la prueba de DSC con una velocidad de 10°C/min	44
Tabla 5.1	Análisis correspondiente en la figura 5.14a .....	59
Tabla 5.2	Análisis correspondiente de los precipitados en la figura 5.14d .....	59
Tabla 5.3	Resumen de temperaturas de transformación para la muestra 1 .....	70
Tabla 5.4	Resumen de temperaturas de transformación para la muestra 2 .....	73
Tabla 5.5	Resumen de temperaturas de transformación para la muestra 3 .....	75
Tabla 5.6	Resumen de temperaturas de transformación para la muestra 4 .....	79
Tabla 5.7	Resumen de temperaturas de transformación para todas las muestras. ....	81
Tabla 5.8	Resumen de resultados para las 5 muestras. ....	82