

jv

eman ta zabal zazu

a:- a.>

Universidad
del País Vásc

Euskal Herriko
Unibertsitatea

**Aleaciones con Memoria de Forma de
Cu-Al-Ni-Be para muy bajas
temperaturas: Síntesis-
caracterización microestructural,
térmica y mecánica**

**Memoria para optar al grado de Doctor por:
Patricia Lorenzo García-Minguillán**

**Bajo la dirección de los Doctores:
José María San Juan y María Luisa Nó**

Facultad de Ciencia y Tecnología

Departamento de Física

Leioa, Julio de 2021

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

**Aleaciones con Memoria de Forma de Cu-Al-Ni-Be
para muy bajas temperaturas: Síntesis y
caracterización microestructural, térmica y mecánica**

Memoria para optar al grado de Doctor:

Patricia Lorenzo García-Minguillán

Bajo la dirección de los Doctores:

José María San Juan y María Luisa Nó

Facultad de Ciencia y Tecnología
Departamento de Física

Leioa, Julio de 2021

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis por darme la oportunidad de haber podido realizar este trabajo de investigación. Al Prof. Jose M^a San Juan por su dedicación, su confianza y la gran calidad de sus explicaciones han hecho que disfrute de este camino. Y a la Prof. M^a Luisa Nó le puedo dedicar las mismas palabras de gratitud, pero en especial, por la dedicación y esfuerzo en la formación de la técnica de microscopía. No puedo olvidarme de que con vosotros he podido conciliar con mi maternidad. Gracias.

En segundo lugar quiero agradecer al Ministerio de Economía y competitividad español (MINECO) por la beca para la formación de Personal Investigador (BES-2013-067047) que me fue otorgada y su ayuda económica por el proyecto asociado a la beca MAT2012-36421 y al proyecto MAT2017-84069-P.

A todos los profesores del Grupo de Investigación de Metalurgia, en especial al profesor Tomasz Breczewski. Por ayudarme con el DSC y el equipo de resistividad de bajas temperaturas, por su amabilidad y disponibilidad.

A mis compañeros del Grupo que han sido una parte esencial, Unai, Iñaki, Nora, Leire y Jose, mis Arropadores, con vosotros empezó todo esto, me habéis ayudado y apoyado en todo lo que he necesitado. A Mikel y Josu que me han acompañado al final del camino por estar siempre ahí y escucharme. Me quedo con los grandes momentos vividos y sobretodo me llevo vuestra amistad.

A todos los doctorando y postdocs que han pasado por los becádomos durante estos años (Peio, Ainhoa, Telmo, Aitzol, Gerardo, Sofía, Gemma, Nerea, Urko, Brahim y Noelia) y en especial a Bea que me llevo una gran amiga.

A mi padres, me habéis apoyado en todo, siempre estáis aquí cuando más os necesito. Gracias a vosotros soy quien soy. A Pablo, mi compañero de vida, tú fuiste mi apoyo incondicional en emprender este viaje para empezar aquí una nueva vida. A mi pequeña Martina, mi niña de la eterna sonrisa y mi luz. A toda mi familia y amigos que forman parte de mi vida.

Índice

INDICE

CAPITULO I: Introducción	5
CAPITULO II: Revisión bibliográfica	17
II.1. Transformación martensítica	17
II.1.1. Introducción	17
II.1.2. Termodinámica y cinética de la transformación martensítica termoelástica	20
II.2. Aleaciones para bajas temperaturas	24
II.2.1. Aleaciones con base Ti	24
II.2.2. Aleaciones con base Cu-Zn	26
II.2.3. Aleaciones con base Cu-Al	27
II.3. Cristalografía de las aleaciones con memoria de forma con base Cu-Al	29
II.3.1. Introducción	29
II.3.2. Aleaciones Cu-Al-Ni	32
II.3.2.1. Diagrama de fases	32
II.3.2.2. Descripción de las fases estables y fases martensíticas	34
II.3.2.3. Descripción cristalográfica entre la correspondencia de la fase β_3 y las variantes de la fase martensítica β'_3	38
II.3.2.4. Características de la transformación martensítica en Cu-Al-Ni	42
II.3.3. Aleaciones Cu-Al-Be	45
II.3.3.1. Diagrama de fases	45
II.3.3.2. Descripción de las fases martensíticas	47
II.3.3.3. Estabilización de la martensita	49
CAPITULO III: Materiales y Técnicas Experimentales	53
III.1. Elaboración de materiales	53
III.1.1. Introducción	53
III.1.2. Elaboración de aleaciones	55
III.1.2.1. Equipo de elaboración de aleaciones	55
III.1.2.2. Procedimiento de elaboración de aleaciones	57

(a) Elaboración de aleación maestra de Cu-Al y control de calidad ICP de las aleaciones Cu-Ni y Cu-Be	57
(b) Elaboración de las aleaciones CANB y control de calidad (ICP)	59
III.1.3. Elaboración de monocristales mediante el método de Bridgman	60
III.2. Técnicas experimentales de tratamiento térmico y caracterización	62
III.2.1. Horno de tratamiento térmico	62
III.2.2. Calorimetría DSC	63
III.2.3. Medida de resistividad eléctrica y deformación bajo carga	67
III.2.4. Ensayos mecánicos	69
III.2.5. Medida de la resistividad eléctrica a bajas temperaturas	70
III.2.5.1. Método de medida	70
III.2.5.2. Protocolo de preparación de muestras	73
III.2.5.3. Normalización de las curvas	75
III.2.6. Técnicas de caracterización microestructural	80
III.2.6.1. Preparación de muestras	80
III.2.6.2. Microscopía óptica	81
III.2.6.3. Microscopía electrónica de barrido	83
(a) Principios físicos	83
(b) Equipamiento	86
CAPITULO IV: Caracterización de las aleaciones policristalinas	91
IV.1. Estudio mediante DSC de la transformación térmica austenita\leftrightarrowmartensita	91
IV.1.1. Tratamiento térmico de solubilización a 900 °C y temple a 0 °C	91
IV.1.2. Tratamiento térmico de solubilización a 900 °C y temple a 100 °C	102
IV.1.3. Análisis comparativo de los resultados del temple a 0 °C y 100 °C	107
IV.2. Estudio mediante resistividad eléctrica de la transformación térmica austenita\leftrightarrowmartensita	110
IV.2.1. Influencia del tratamiento térmico en muestras delgadas	110
IV.2.2. Resistividad eléctrica a bajas temperaturas	113
IV.2.3. Comparación de los resultados de DSC y resistividad eléctrica	120

IV.3. Dependencia de las temperaturas de transformación de las aleaciones policristalinas con la concentración de berilio	122
IV.3.1. Composición de las aleaciones después del tratamiento térmico	122
IV.3.2. Dependencia de las temperaturas de transformación con el porcentaje de berilio	124
IV.4. Conclusiones	126
CAPITULO V: Caracterización de los monocristales	131
V.1. Estudio de la transformación térmica austenita\leftrightarrowmartensita	131
V.1.1. Estudio mediante DSC	132
V.1.2. Estudio mediante resistividad eléctrica a bajas temperaturas	140
V.1.3. Análisis de la homogeneidad en la elaboración de los monocristales	146
V.2. Dependencia de las temperaturas de transformación de las aleaciones Cu-Al-Ni-Be con la concentración de Be	147
V.2.1. Composición de los monocristales después del tratamiento térmico y su dependencia con las temperaturas de transformación	148
V.2.2. Dependencia de la temperatura de transformación de los monocristales y policristales con la concentración de Be	149
V.3. Caracterización microestructural de los monocristales	152
V.4. Caracterización microestructural de la transformación térmica austenita\leftrightarrowmartensita mediante ensayos in-situ	155
V.4.1. Observación de la transformación térmica martensítica en el microscopio óptico	155
V.4.2. Observación de la transformación térmica martensítica en el microscopio electrónico de barrido (FEG)	159
V.4.3. Caracterización microestructural de las fases austenita y martensita mediante la técnica de EBSD	164
V.5. Conclusiones	177
CAPITULO VI: Propiedades mecánicas de los monocristales Cu-Al-Ni-Be	183
VI.1. Transformación térmica bajo carga	183
VI.1.1. Monocristal MCANB25	184
VI.1.2. Monocristal MCANB30	186

VI.2. Transformación inducida por tensión	188
VI.2.1. Monocristal MCANB25	189
VI.2.2. Monocristal MCANB30	192
VI.2.3. Monocristal MCANB35	195
VI.3. Diagramas de Clausius-Clapeyron	198
VI.3.1. Monocristal MCANB25	198
VI.3.2. Monocristal MCANB30	200
VI.3.3. Monocristal MCANB35	201
VI.4. Conclusiones	203
CAPITULO VII: Conclusiones	207
VII.1. Revisión bibliográfica y metodologías	207
VII.2. Aleaciones policristalinas Cu-Al-Ni-Be	208
VII.3. Monocristales de Cu-Al-Ni-Be	208
Referencias bibliográficas	213

Capítulo I:
Introducción

CAPITULO I. Introducción

Las aleaciones con memoria de forma conocidas por sus siglas SMAs (Shape Memory Alloys) se caracterizan por presentar una transformación martensítica que les confiere las propiedades únicas del *efecto memoria de forma* (MF) y el *efecto superelástico* (ES) (Figura I.1)[Due 90, Ots 98, Yam 11]. En la memoria de forma, un material que ha sido deformado en su fase martensítica, al aumentar la temperatura recupera su forma original al alcanzar su fase austenita. Por otro lado, en el efecto superelástico, la aleación en fase austenita puede ser comprimida o estirada una gran extensión y al retirar la deformación recuperar la forma original. Estas propiedades pueden ser utilizadas para generar una fuerza o movimiento (MF) y almacenar energía (ES) razones por las cuales las SMAs son denominadas *materiales inteligentes*.

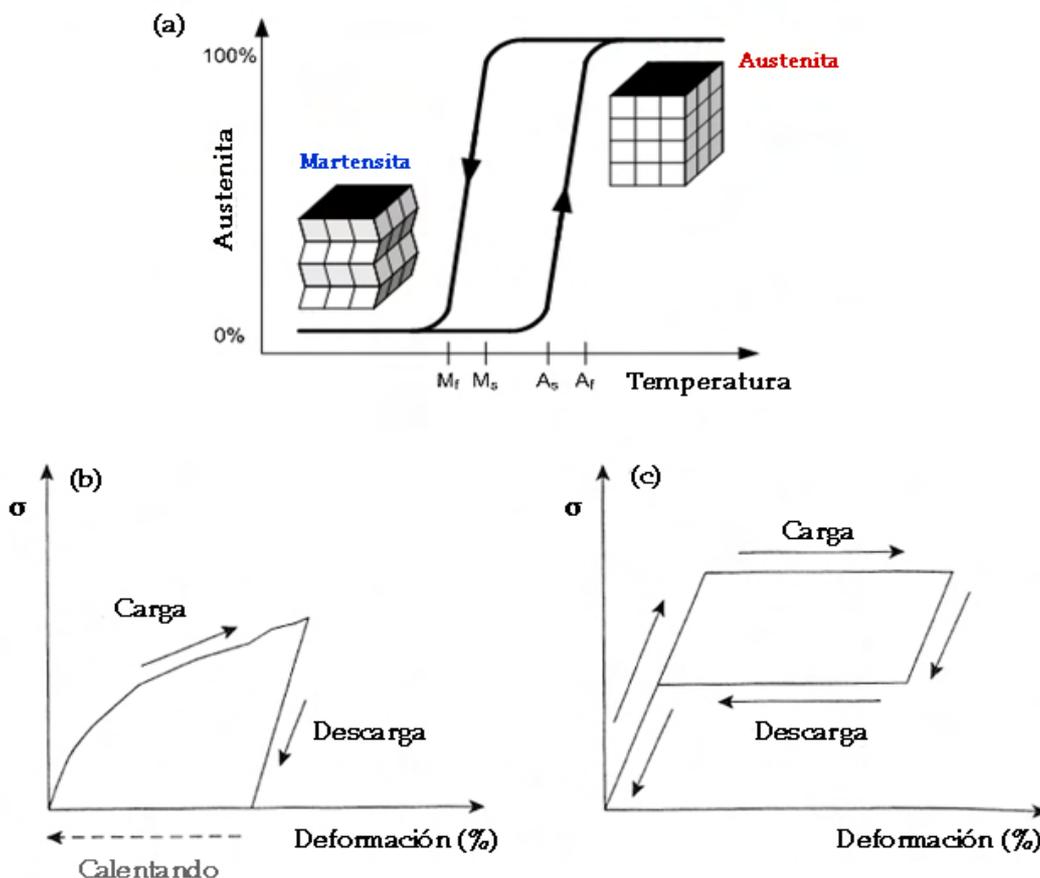


Figura I.1: (a) Transformación genérica entre las fase martensita y austenita. Curvas de tensión-deformación que describen (b) el efecto memoria de forma y (c) el efecto superelástico. [Yam 11][Sch 06]

En la actualidad, estos materiales tienen un gran impacto y desarrollo en piezas de tamaño macroscópico como sensores o actuadores, dando lugar a un número considerable de aplicaciones notablemente diferentes de la mayoría de los materiales de base metálica y que se encuentran presentes en muchos de los objetos que nos rodean. Desde implantes dentales y material sanitario, componentes de automóviles, elementos de robótica, así como en objetos de uso cotidiano como gafas, termostatos, cafeteras o detectores de humo. Al ser un material liviano, resistente y capaz de operar altas temperaturas son utilizados como componentes aeroespaciales [San 06, Yam 11]. Pero también están teniendo un gran interés científico e industrial para trabajar a micro y nanoescala, donde los esfuerzos se han visto centrados en la obtención y caracterización de películas delgadas en el desarrollo de la industria de la microelectrónica y recientemente hay una nueva área en la búsqueda de alternativas para fabricar estructuras tridimensionales en el orden de esta escala [Miy 09, San 08, San 09, Cho 16, Gom 17].

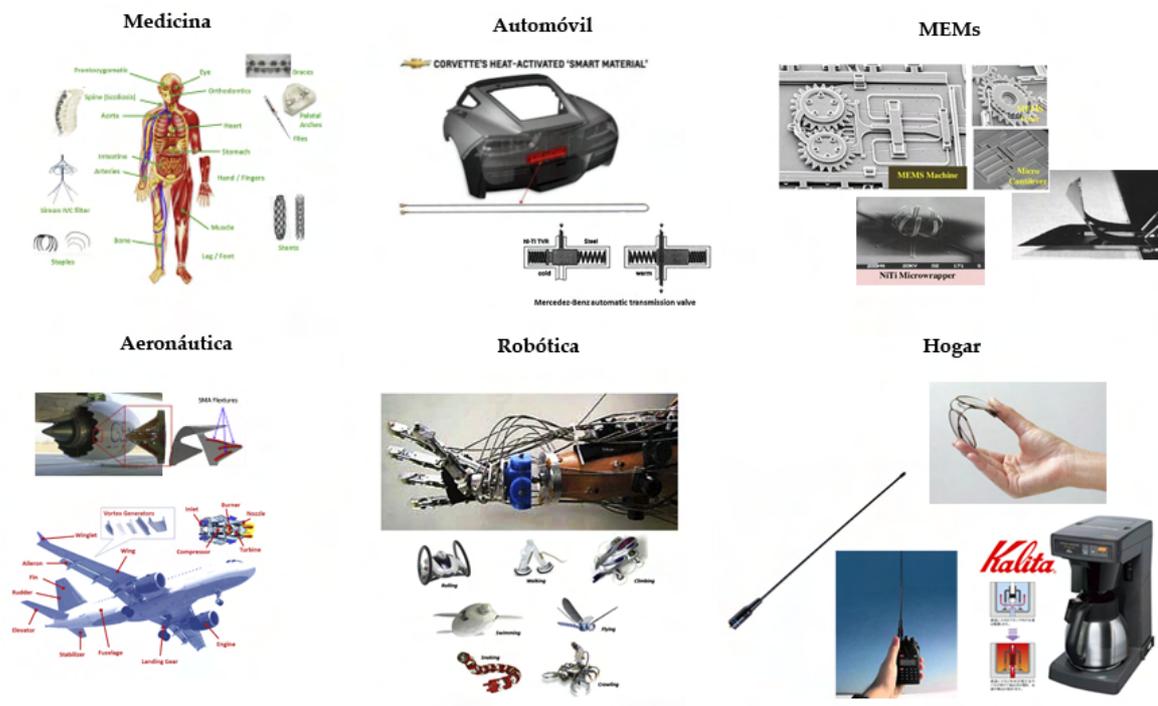


Figura I.1: Aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma [Jan 13][Cho 16].

El desarrollo de las aleaciones con memoria de forma se inicia cuando en 1932 el físico sueco A. Ölander observó el efecto superelástico en una aleación de Au-Cd [Ola 32]. Posteriormente, en 1938 Greninger observó la aparición y desaparición de la fase martensítica al enfriar una aleación de Cu-Zn. Pero no es hasta 1959 cuando Kurdjumov da las primeras explicaciones del fenómeno. En 1963 Buehler desarrolla la aleación Ni-Ti con un efecto memoria de forma muy acusado, denominando al material Nitinol [Bue 63]. A partir de entonces se comenzaron a investigar y desarrollar nuevas familias de aleaciones como las basada en el sistema Cu-Zn y Cu-Al [Ots 98].

En las últimas dos décadas se ha dedicado la mayor parte del esfuerzo de I+D, a nivel internacional, al desarrollo de SMA para altas temperaturas, esto es por encima de 100°C, ya que ésta es la temperatura máxima de utilización del Ti-Ni que es la SMA comercialmente más extendida a nivel mundial, el inconveniente que presentan es que es un material caro de producir y difícil de mecanizar [Jan 14, Ma 10]. Sin embargo, a pesar de las más de 20.000 patentes relacionadas con las SMA a nivel mundial y las decenas de miles de publicaciones científicas, hasta ahora se ha prestado muy poca atención al desarrollo de SMAs con muy bajas temperaturas de transformación que permitan explotar sus potenciales aplicaciones a temperaturas criogénicas. Como por ejemplo, en compresores, criostatos, controladores de temperatura o incluso componentes en equipos de superconductividad. Esto es debido a la dificultad científico-tecnológica para encontrar las concentraciones y elementos aleantes idóneos para obtener las propiedades de memoria de forma y efecto superelástico a muy bajas temperaturas.

En este grupo de investigación se ha realizado un gran número de trabajos sobre las aleaciones basadas en el sistema binario Cu-Al, concretamente en las aleaciones ternarias Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be. El Cu-Al-Ni presenta muy buenas propiedades termomecánicas en el rango de 100-200 °C en estado monocristalino. El proceso de crecimiento monocristalino conlleva el encarecimiento del producto pero se evitan fenómenos como la fractura intergranular producida por la tensiones en las juntas de grano. Y además, al eliminar las juntas de grano se dificulta la difusión atómica y la creación de

precipitados que deterioran las buenas propiedades de las SMA's [Rec 96]. Otra característica importante de estas aleaciones es la dependencia de las temperaturas de la transformación martensítica con la concentración de aluminio y níquel, resultando una reducción de ~ 23 °C por cada 1% en peso de Ni y siendo la más importante la concentración de aluminio ya que un 0.1 % en peso varía la temperatura ~ 19 °C [Rec 97b, Rec 02]. Podemos concluir que muy pequeñas variaciones en la concentración pueden variar mucho las temperaturas de transformación aunque se puede controlar con gran exactitud [Lop 20]. El inconveniente es que para obtener temperaturas de transformación muy bajas la concentración de la aleación se aleja del punto eutectoide y tiene tendencia a precipitar las fases estables y, por lo tanto, empobrecer sus propiedades mecánicas.

Por otro lado, se han estudiado las aleaciones Cu-Al-Be [Bel 91, Bel 93] donde la adición del berilio al sistema Cu-Al hace descender fuertemente la temperatura ~ 89.3 °C por cada 0.1% en peso de Be, mucho más notable que el Ni y Al en las aleaciones Cu-Al-Ni. Pero no se ha conseguido encontrar una temperatura inferior a 120 K que evite la estabilización de la martensita destruyendo la reversibilidad de la transformación y por ello, el deterioro de sus buenas propiedades mecánicas.

A partir de estos estudios se ha decidido plantear la fabricación de la nueva familia de aleaciones cuaternaria Cu-Al-Ni-Be para trabajar a bajas temperaturas esperando incluso superar la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77.4 K). Para ello, se ha hecho uso de la experiencia que tiene el Grupo de Metalurgia de la Universidad del País Vasco en las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be.

Haciendo un breve resumen de lo que se estudiará más detalladamente en los siguientes capítulos de este trabajo. El estudio comienza partiendo de la concentración eutectoide del sistema ternario Cu-Al-Ni con el fin de evitar la precipitación de las fases estables y sustituyendo un pequeño porcentaje de Cu por Be (en el intervalo de 0-0.6% en peso), manteniendo las concentraciones Al y Ni invariantes debido a que como se ha comentado antes, estos elementos varían notablemente las temperaturas de transformación. Con esta base es de

esperar que al igual que ocurre en las aleaciones ternarias de Cu-Al-Be, la adición de Be disminuya las temperaturas de transformación.

Con todos estos antecedentes se plantearon los objetivos siguientes para llevar a cabo el presente trabajo:

- ♦ Elaborar la nueva familia de aleaciones Cu-Al-Ni-Be a partir de la concentración eutectoide 82.8%Cu-13.2%Al-4%Ni (% en peso) e ir sustituyendo Cu por Be en intervalos de 0.05 % hasta llegar una aleación máxima con 0.5% de en peso de Be. Una vez obtenidas las aleaciones se procederá a elaborar los monocristales.
- ♦ Obtener el tratamiento térmico idóneo para congelar la fase austenita y así dotar al material de las propiedades de las SMAs.
- ♦ Conocer las temperaturas de la transformación martensítica de cada una de las aleaciones y de los monocristales elaborados.
- ♦ Obtener la relación de la dependencia de la concentración de berilio con las temperaturas de transformación martensítica.
- ♦ Para conocer las temperaturas de transformación por debajo de la temperatura del nitrógeno líquido es necesario la construcción de un nuevo sistema de medida que permita obtener temperaturas próximas al helio líquido.
- ♦ Estudiar la microestructura de la fase austenita y martensita, para ello es necesario realizar ensayos in-situ enfriando en el microscopio óptico y electrónico de barrido.
- ♦ Conocer las propiedades mecánicas mediante ensayos de deformación bajo carga y ensayos superelásticos.

Una vez expuestos los objetivos de esta tesis doctoral se va a dar una breve explicación de los capítulos de los que está compuesta, contando como Capitulo I la presente introducción.

En el Capítulo II se ha realizado una revisión bibliográfica de la propiedades de la transformación martensítica termoelástica. A continuación, se ha presentado el estado del arte de las aleaciones que han conseguido alcanzar las más bajas temperaturas. Y por ultimo, se explican las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be prestando interés en las microestructuras de las fases metaestables y martensíticas como varían sus propiedades con la concentración.

En el Capítulo III se explica detalladamente el proceso de la elaboración de las aleaciones y su posterior crecimiento monocristalino especificando las composiciones de los elementos partida y los equipo empleados. En segundo lugar, se presentan las técnicas experimentales utilizadas para conocer las propiedades termomecánicas, haciendo hincapié en el equipo desarrollado en el marco de la tesis.

En el Capítulo IV se inicia realizando un estudio del tratamiento térmico adecuado para esta nueva familia de aleaciones y a continuación se presentan los resultados para las aleaciones policristalinas. Finalizando con la dependencia de las temperaturas de transformación con la concentración de berilio.

En el Capítulo V se presentan los resultados de la transformación térmica de los monocristales y la dependencia de la temperatura de transformación con la concentración de berilio. Por ultimo, se presentan los ensayos in-situ en el microscopio óptico y en el microscopio electrónico de barrido para la observación de la transformación térmica y para la caracterización microestructural.

En el Capítulo VI se presentan los resultados de las propiedades termomecánicas de una selección de monocristales. El capítulo aborda los siguientes aspectos, la transformación térmica bajo carga y el efecto superelástico, que son complementarios para la obtención de la expresión de Clausius-Clapeyron de la aleación.

Finalmente, en el Capítulo VII se realiza una síntesis de los aspectos discutidos en relación con los resultados experimentales y se presentan las conclusiones obtenidas de todo el trabajo realizado.

Capítulo II:
Revisión bibliográfica

CAPITULO II. Revisión bibliográfica

En este capítulo se describe la transformación martensítica, propiedad de las aleaciones con memoria de forma (SMAs, Shape Memory Alloys) responsable de la memoria de forma, el efecto superelástico y alto amortiguamiento. A continuación se hace una revisión de las aleaciones que hasta hoy han alcanzado las más bajas temperaturas. Por último, como se desconocen las propiedades de las aleaciones Cu-Al-Ni-Be que se van a estudiar en el presente trabajo, se van a describir las características principales de las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be en las que han sido basadas.

II.1. Transformación martensítica

II.1.1. Introducción

La transformación martensítica es una transformación en estado sólido *displaciva*, de primer orden y con una deformación homogénea de la red que conduce a un cambio de estructura cristalina dominada por un mecanismo de cizallamiento [Coh 79]. Una transformación displaciva es aquella que ocurre sin difusión, donde los desplazamiento atómicos son cooperativos y menores que las distancias atómicas. Al no ser necesaria la difusión de átomos a larga distancia, no sólo se puede observar a altas temperaturas, sino que también pueden tener lugar a temperaturas bajas donde los movimientos difusivos de los átomos son insignificantes [Way 83]. Otra consecuencia del carácter displacivo es que dos átomos inicialmente vecinos siguen siéndolo después de que la transformación haya ocurrido. De esta manera la nueva fase, *martensita*, mantiene la misma composición y orden atómico de la fase inicial, *austenita* [Ahl 86]. El hecho de ser una transformación de primer orden lleva asociado un cambio de entalpía durante la transformación así como una coexistencia de las fases austenita y martensita en el equilibrio termodinámico.

La transformación martensítica se puede clasificar en dos grupos [Ots 98]: *transformación martensítica termoelástica* y *no termoelástica*. En la transformación martensítica termoelástica, la deformación que produce la transformación es absorbida elásticamente tanto por la matriz que rodea a la

martensita como por la propia red y estructura de la martensita creada, de forma que existe un equilibrio entre la energía libre de Gibbs y otros térmicos de origen no químico que controla el avance de la transformación [Wol 93, Ort 88, Kur 59]. Esta condición es alcanzada en las interfases que se encuentran en movimiento durante el enfriamiento, dando lugar a la *transformación directa* y en el calentamiento a la *transformación inversa*. Por lo tanto, un cambio de temperatura hace que el equilibrio se mueva, de manera que enfriando o calentando se consigue hacer avanzar y retroceder la interfase austenita/martensita. La fuerza motriz en este tipo de aleaciones es muy pequeña, la interfase muy móvil bajo enfriamiento y calentamiento y la transformación es reversible, en el sentido de que la martensita vuelve a la fase austenita en la orientación original, este hecho es conocido como *efecto de memoria de forma* [Lin 81]. Olson y Cohen [Ols 75] propusieron como condición necesaria y suficiente para que una transformación martensítica se comporte termoelásticamente, que el cambio de volumen y forma asociada a la transformación no genere deformación plástica.

El otro grupo son las transformaciones no termoelásticas, al contrario que en el caso anterior, la fuerza motriz requerida para la transformación es muy grande y la interfase se hace inmóvil a partir de que la martensita crezca hasta un tamaño crítico. La transformación inversa tiene lugar en la mayoría de los casos mediante la renucleación de la matriz, lo que contribuye a que la histéresis sea muy elevada y la transformación no es reversible.

En el presente trabajo vamos a estudiar aleaciones con memoria de forma que tienen una transformación martensítica termoelástica. Este tipo de transformación se puede inducir por temperatura, tensión o una combinación de ellas. En la figura II.1 se observa la fase austenita estable en el punto (1), realizando un enfriamiento la transformación a fase martensita comienza a la temperatura M_S (*martensite start*) y el material estará completamente transformado con variantes auto-acomodantes cuando alcanza la temperatura M_F (*martensite finish*) encontrándose en el punto (2). Si se vuelve a calentar se produce el proceso inverso, comienza a transformar a fase austenita a la

temperatura A_S (*austenite start*) y estará completamente transformada cuando alcanza la temperatura A_F (*austenite finish*) volviendo al punto (1). Sí de nuevo se vuelve a enfriar la aleación (1 al 2), aplicando una carga mecánica sobre la fase martensítica se produce la reorientación de variantes completándose a una tensión σ_F , obteniendo la situación del punto (3). Al retirar la carga aplicada se observa una deformación remanente (4) que desaparece calentando el material recuperando la forma original (1). Este hecho se conoce como *efecto de memoria de forma simple*. Existe el *efecto de memoria de forma doble* el cual se consigue mediante un proceso de entrenamiento del material, obteniendo que recuerde su forma tanto en la fase austenita como martensita, imponiéndose así las formas geométricas de ambas fases. De manera que una vez “entrenada” la aleación se pueden alternar las formas geométricas (1) y (4) calentando y enfriando. Por último, partiendo del sistema donde el material está a una temperatura constante en fase austenita (1) es sometido a una carga mecánica alcanzando a una determinada tensión la fase martensita (5), cuando esta carga se anula el material recupera su forma inicial (1), este efecto se denomina *pseudoelasticidad* o *efecto superelástico*.

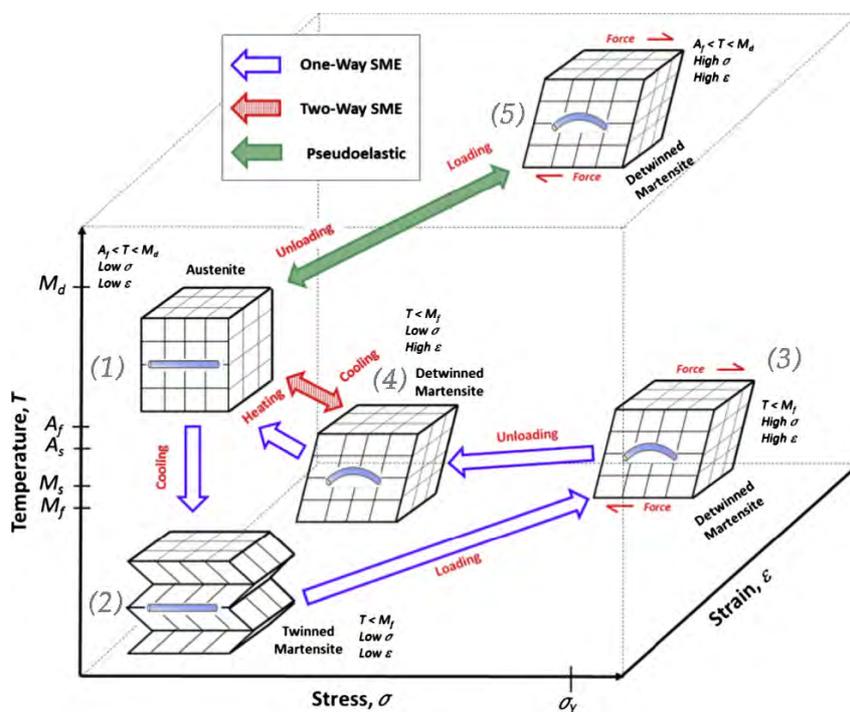


Figura II.1: Esquema del efecto memoria de forma simple, memoria de forma doble y efecto superelástico [Jan 14].

II.1.2. Termodinámica y cinética de la transformación martensítica termoelástica

En una transformación martensítica termoelástica se puede observar la coexistencia de la fase austenita y martensita bajo condiciones de equilibrio. La estabilidad de las fases depende del balance energético ($\Delta G^{P \rightarrow M}$) de las fuerzas que producen la transformación, dicho balance tiene un término de origen químico ($\Delta G_Q^{P \rightarrow M}$) y otro de origen no químico ($\Delta G_{NQ}^{P \rightarrow M}$) (figura II.2(a)). La variación de energía libre de Gibbs de origen químico proviene de las diferentes estructuras atómicas de las fases austenita y martensita. La variación de energía libre de origen no químico tiene dos contribuciones. El primer término ($\Delta G_{el}^{P \rightarrow M}$) hace referencia a la energía de deformación elástica entre la fase austenita y martensita que se almacena durante la transformación directa y se libera en la inversa, que proviene de la acomodación de los cambios de forma y volumen asociados a la transformación junto con la energía asociada a las interfaces. La segunda contribución se denomina trabajo interno [Wol 93] o trabajo de fricción (ΔW_{Fr}) [Ort 88] y tiene como origen la energía disipada en el movimiento de las interfaces durante la transformación directa e inversa. Este término ($\Delta G_{NQ}^{P \rightarrow M}$) es el responsable de la histéresis térmica que presentan las transformaciones termoelásticas.

$$\Delta G^{P \rightarrow M} = \Delta G_Q^{P \rightarrow M} + \Delta G_{NQ}^{P \rightarrow M} \quad (II.1)$$

$$\Delta G_{NQ}^{P \rightarrow M} = \Delta G_{el}^{P \rightarrow M} + \Delta W_{Fr} \quad (II.2)$$

La transformación en el caso ideal donde no hay contribución de los términos no químicos tendría lugar a la temperatura T_0 donde las energías libres de Gibbs de ambas fases son iguales, como se puede ver en la figura II.2(b). Para que la transformación *martensítica termoelástica inducida térmicamente* tenga lugar es necesario que se produzca un subenfriamiento que genere una variación de la energía libre de Gibbs negativa que actúe como energía motriz de la transformación para aportar la energía necesaria para generar las primeras interfaces y la energía de deformación elástica asociada. Por ello, la transformación directa comenzará a una temperatura $M_S < T_0$, a medida que

avanza la transformación directa la energía almacenada se va haciendo mayor (es más complicado acomodar deformaciones) y se necesita más subenfriamiento que aporte una mayor ΔG_Q . Debido a esto, la energía elástica almacenada es la responsable de que la transformación no se complete a la misma temperatura sino que finaliza a una inferior M_F . Del mismo modo la transformación inversa comenzará para una temperatura $A_S > T_0$ finalizando a otra superior A_F , como se observa en la figura II.2(c). En el caso de que no existiera esta energía elástica pero sí el término de trabajo interno, las temperaturas M_S y A_F coincidirían y las A_S y M_F también, obteniendo un ciclo de histéresis paralelo (figura II.2. (d)). En cambio, lo que ocurre es que ambos términos energéticos están presentes y como consecuencia se tiene un ciclo de histéresis con temperaturas que no coinciden en la transformación directa e inversa ($M_S \neq A_F$ y $A_S \neq M_F$) donde la anchura de este ciclo corresponde con el trabajo interno disipado (figura II.2 (e)) [Ort 88, Ots 98].

Teniendo en cuenta estas contribuciones, las situaciones de equilibrio para la transformación directa austenita(P)- martensita (M) (II.3) e inversa (II.4) se pueden expresar:

$$P \rightarrow M, \quad \Delta G_Q^{P \rightarrow M} - \Delta G_{el}^{P \rightarrow M} + \Delta W_{Fr} = 0 \quad (II.3)$$

$$M \rightarrow P, \quad -\Delta G_Q^{P \rightarrow M} - \Delta G_{el}^{P \rightarrow M} + \Delta W_{Fr} = 0 \quad (II.4)$$

Durante la transformación directa $\Delta G_Q < 0$ de manera que esta energía hace de energía motriz mientras que los términos $\Delta G_{el} + W_{Fr}$ se oponen a ella. En la transformación inversa ocurre que la energía del término elástico ΔG_{el} nos es devuelta y contribuye a favorecer la transformación, actuando como energía motriz, especialmente en los primeros pasos de ésta. Debido a esto la transformación inversa puede comenzar a una temperatura inferior T_0 donde $\Delta G_Q > 0$.

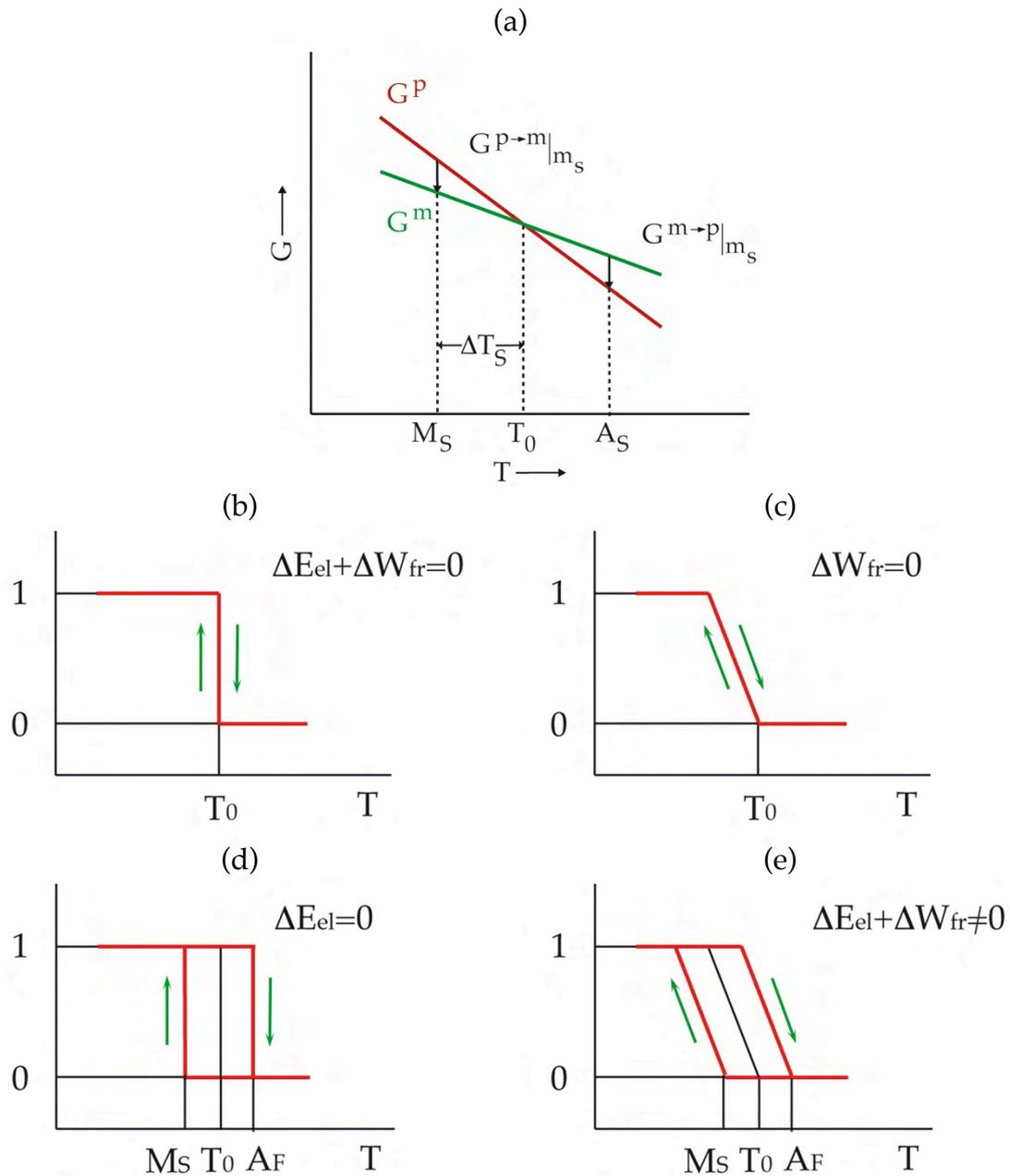


Figura II.2: (a) Dependencia de la temperatura con las energías libres de la fase martensita y la fase austenita (P se refiere a la austenita y M a la martensita) [Ots 98]. Ciclo de la fracción transformada, si hay contribución de: (b) la energía química, (c) la energía química y la energía elástica, (d) la energía química y el trabajo interno y (e) la energía química, la energía elástica y el trabajo interno [Ort 88] [Liu 14].

La transformación martensítica termoelástica, al ser de primer orden, lleva asociado un calor latente a la transformación ΔH_Q . En las medidas de calorimetría durante la transformación directa se libera calor, por lo tanto, es

una transformación exotérmica, mientras que la transformación inversa es endotérmica ya que absorbe calor, de esta manera, se va a denotar Q_M y Q_A el valor absoluto de el calor medido durante la transformación directa e inversa en una transformación martensítica termoelástica inducida por temperatura. Durante la transformación directa parte del calor latente ($-\Delta H_Q^{P \rightarrow M}$) es almacenado como energía elástica ($E_{el}^{P \rightarrow M}$) o disipado como trabajo interno (W_{Fr}). En la transformación inversa, el calor latente ($\Delta H_Q^{M \rightarrow P}$) es absorbido por la aleación y la energía elástica es liberada ($-E_{el}^{M \rightarrow P}$), por otro lado, el trabajo interno ($W_{Fr}^{M \rightarrow P}$) pone de manifiesto la oposición del movimiento de las interfases durante la transformación. Como consecuencia, el calor medido en la transformación directa e inversa se puede expresar como [Ort 88]:

$$P \rightarrow M; \quad -Q_M = -\Delta H_Q^{P \rightarrow M} + E_{el}^{P \rightarrow M} + W_{Fr}^{P \rightarrow M} \quad (II.5)$$

$$M \rightarrow P \quad Q_A = \Delta H_Q^{M \rightarrow P} - E_{el}^{M \rightarrow P} + W_{Fr}^{M \rightarrow P} \quad (II.6)$$

Las transformaciones martensíticas también se pueden inducir por una tensión aplicada al material, o incluso de forma mixta, con tensión y variaciones de temperatura combinados. Ambas magnitudes están acopladas mediante una relación Clausius-Clapeyron [Chr 82]:

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = -\frac{\Delta S_{el}^{P \rightarrow M}}{\varepsilon^{P \rightarrow M}} = -\frac{\Delta H_{el}^{P \rightarrow M}}{T_0 \varepsilon^{P \rightarrow M}} \quad (II.7)$$

Donde σ es la tensión mecánica uniaxial, $\Delta S_{el}^{P \rightarrow M}$ y $\Delta H_{el}^{P \rightarrow M}$ son la entropía y entalpía asociada a la transformación, $\varepsilon^{P \rightarrow M}$ es la deformación asociada a la transformación y T_0 es la temperatura de equilibrio termodinámico que se la considera como: $T_0 = \frac{1}{2}(M_S + A_F)$ [Wol 93].

Para finalizar cabe indicar la diferencia de nucleación de las martensitas según el tipo de transformación. Esto es posible porque la fase austenita presenta una simetría superior que la martensita. Los dominios de martensita que tienen una misma orientación cristalográfica se denominan *variantes*. En la transformación térmica todas las variantes son equivalentes y tienden a formar

grupos autocomodantes que minimizan el cambio de forma macroscópico. En cambio en la transformación inducida por tensión, ciertas variantes se encuentran favorecidas con respecto a otras por la tensión [Ots 98].

II.2. Aleaciones para bajas temperaturas

El presente trabajo tiene como interés de partida el estudio de una nueva familia de aleaciones que exhiba unas temperaturas de transformación muy bajas, sea estable térmicamente y tengan las propiedades de memoria de forma y efecto superelástico. Esto es debido a que hasta ahora se ha prestado muy poca atención a este tipo de aleaciones por su dificultad científico-tecnológica para obtener las temperaturas de transformación y las propiedades de memoria de forma y efecto superelástico a muy bajas temperaturas. A continuación, se hace un repaso de las aleaciones que han alcanzado bajas temperaturas.

II.2.1. Aleaciones con base Ti

Las aleaciones de Ti-Ni tienen una transformación martensítica termoelástica con una histéresis en torno a 30 K y exhibe unas excelentes propiedades de memoria de forma y efecto superelástico. La dependencia de las temperaturas de la transformación de fase martensítica con la composición está descrita desde que Wang, Buehler y Pickard describieron, cerca de la estequiometría, el sistema binario Ti-Ni [Wang 65]. La variación de la concentración de Ni hace que las temperaturas de transformación cambien, concretamente la M_S permanece constante hasta valores precisos de esta dependencia han sido publicados [Fre 10] un contenido de níquel de 49.7% Ni (% en at.) y a partir de ahí comienza a decrecer. Este hecho, se explica porque la fase Ti_2Ni comienza a precipitar [Tan 97]. Añadiendo un tercer elemento al sistema Ti-Ni-X, las temperaturas de transformación también varían. Se ha encontrado que el Cr, V, Pd, Au, Zr o Cu son buenos candidatos para obtener temperaturas de transformación más bajas como se puede ver en la figura II.3 [Ots 05]. Con la adición de cobre, se ha conseguido obtener una temperatura M_S de 120 K, según se puede ver en los trabajos de revisión [Due 90, Ots 05] y en los trabajos más recientes sobre estas SMA donde también se ve que la adición

de Cr en el sistema binario decrecen las temperaturas pero no tanto como en el caso del cobre [Yam 11, Fre 15]. Lo mismo puede decirse incluso para las aleaciones de Ti-Ni-Nb desarrolladas para los acoplamientos a bajas temperaturas patentados con el nombre de Cryofit® y cuya temperatura M_S está también por encima de 120 K [Due 90].

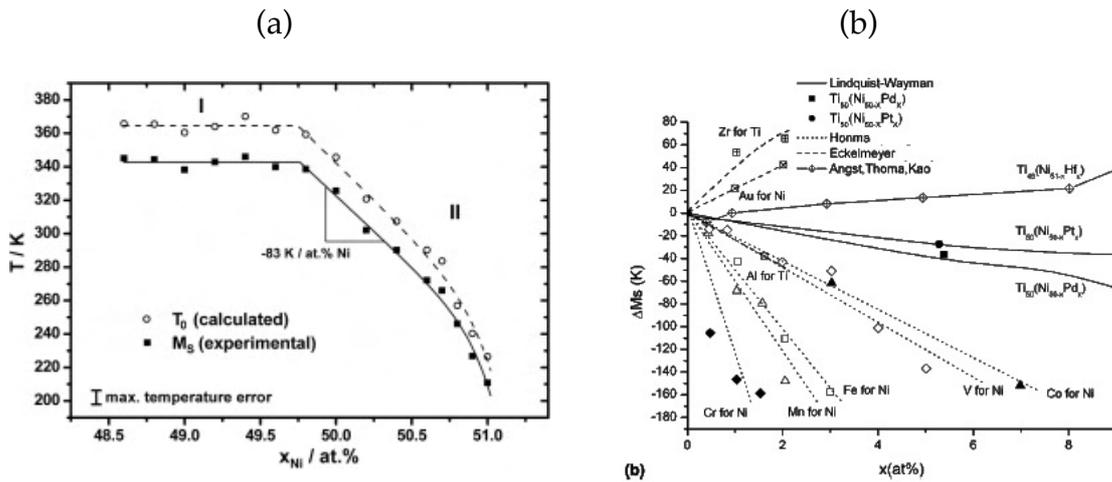


Figura II.3: Dependencia de la temperatura M_S con la concentración de Ni en las aleaciones Ti-Ni [Fre 10].(b) Dependencia de la temperatura de transformación con la adición de un tercer elemento a la familia de aleaciones Ti-Ni-X [Ots 05].

Las aleaciones Ti-Nb fueron desarrolladas como sustitutas de las Ti-Ni en aplicaciones biomédicas. En su estudio se encontró que un 1% at. de Nb puede variar hasta 40 K las temperaturas de transformación (figura II.4) [Kim 04, Kim 06]. Además añadiendo un tercer elemento se puede jugar con las propiedades termomecánicas o las temperaturas de transformación. Añadiendo un 1 at% de Ta o Sn, M_S decrece 30 K y 35 K respectivamente en la aleación Ti-22Nb [Miy 06]. Un 1% at. de Pt hace decrecer la temperatura de transformación 160 K, es decir, cuatro veces más que el Nb como sustituto de este pero es menos efectivo para aumentar la tensión de deformación de las aleaciones superelásticas Ti-Nb [Kim 07]. El Sn hace decrecer la temperatura 150K con un incremento del 1 % at. en las aleaciones Ti-16Nb-Sn [Tak 02]. El Mo también decrece la temperatura 120 K con 1% at. en las aleaciones 21Nb-2Mo y Ti-18Nb-3Mo [AlZ 10]. El 1% at. Cu decrece la M_S 100 K [Hor 07]. Y el Al decrece M_S 40

K por cada 1 % at. [Fuk 04, Ina 07] .El resultado es que ninguna de estas aleaciones tienen temperaturas de transformación por debajo de 120 K.

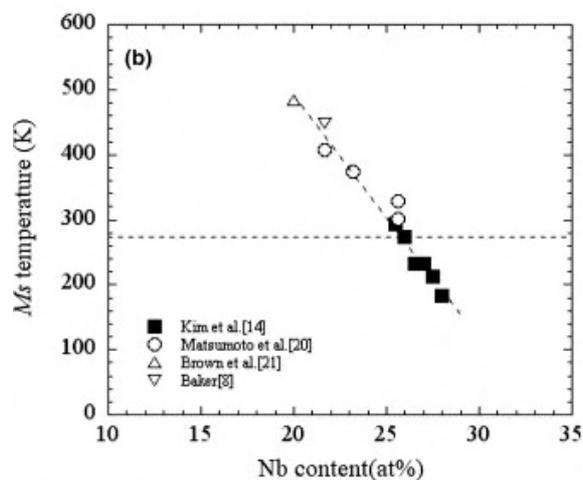


Figura II.4: Dependencia de la M_S con el Nb en las aleaciones Ti-Nb [Kim 06]

II.2.2. Aleaciones con base Cu-Zn

En el caso de las aleaciones binarias de Cu-Zn se encontró una concentración en la cual la temperatura de transformación termoelástica M_S está a 30 K, con una histéresis de transformación muy grande de 48 K [Pop 64]. El problema que tiene es la inestabilidad, con una fuerte tendencia a la precipitación de las fases estables incluso a relativamente bajas temperaturas [War 74]. Es por ello, por lo que la hace inviable para aplicaciones prácticas. En consecuencia a este hecho, se desarrolló la familia de aleaciones ternarias de Cu-Zn-Al, teniendo en cuenta que la adición de Al aumenta la temperatura de transformación M_S . Las SMAs de Cu-Zn-Al presentan temperaturas de transformación martensítica termoelástica por encima de 150 K, ya que las concentraciones requeridas para temperaturas más bajas las vuelven a hacer muy inestables metalúrgicamente e inviables para aplicaciones prácticas [Ots 98, Del 78]. La adición de otros elementos aleantes, como el Mn, no mejora esta situación y de hecho los acoplamientos Permacouple® patentados para baja temperatura con estas aleaciones, presentan una temperatura M_S superior a 220 K [Due 90].

II.2.3. Aleaciones con base Cu-Al

Las aleaciones binarias de Cu-Al presentan la transformación martensítica termoelástica con altas temperaturas de transformación, siendo muy inestables por la fuerte tendencia a la precipitación de las fases estables [War 74]. Por ello se las ha aleado con otros elementos como el níquel, berilio y manganeso.

La familia de Cu-Al-Ni ha sido ampliamente estudiada y la ecuación de la dependencia de las temperaturas de transformación con la concentración de aluminio y níquel está precisamente establecida [Rec 99a, Rec 02, Lop 20]. La temperatura M_S más baja obtenida para estas aleaciones está por encima de 120 K, debido a que con las concentraciones requeridas para obtener bajas temperaturas de transformación, la aleación tiene tendencia a precipitar las fases estables [Per 06], perdiéndose las propiedades propias de las SMA.

Las aleaciones de Cu-Al-Be fueron desarrolladas para tener la M_S en un rango entre medias y bajas temperaturas [Bel 91, Bel 93] ya que la adición de Be decrece fuertemente las temperaturas de transformación. Sin embargo, la temperatura de transformación más baja conseguida para la máxima adición de Berilio (0,65 Be %peso) fue de 126 K, esto es todavía por encima de 120 K. Por otra parte, cabe indicar que estas aleaciones presentan un orden atómico DO_3 [Jur 95], que facilita los procesos de difusión a corta distancia (en comparación con el orden $L2_1$), de modo que estas aleaciones son fuertemente sensibles a los procesos de estabilización de la martensita [Gon 03, Kus 04a] que destruye la reversibilidad de la transformación martensítica.

La familia de Cu-Al-Mn fue inicialmente desarrollada como una aleación más dúctil de base Cu-Al para temperaturas medias y bajas, llegando a obtenerse temperaturas M_S de 150 K con variaciones de composición [Kai 96, Sut 99]. Aunque un trabajo de esa época indicó una M_S de 92 K [Zak 96], tales temperaturas no han sido reproducidas y en posteriores trabajos sobre estas aleaciones [Zhe 07, Li 09] las temperaturas M_S más bajas encontradas son de

120 K y 117 K respectivamente. Además dependiendo de la composición química de la aleación la dependencia de la composición con la temperatura de transformación varia como se puede ver en las figura II.5 (a) y (b) [Zhe 07]. Si bien recientemente [Nii 18] se han publicado resultados de una aleación con efecto superelástico hasta 4 K. Pero no se indica la dependencia de las concentraciones para obtener diferentes temperaturas de transformación. En un estudio se obtuvo que la temperatura de transformación es más sensible a la concentración de Al que de Mn, pero las aleaciones con menos cantidad de Al y mayor de Mn tienen mejores propiedades superelásticas con un incremento de la ductilidad [Mal 08]. Nuevamente, la adición de un cuarto elemento aleante hace que las temperaturas varíen como se puede ver en la figura II.5(b). Elementos solubles en la aleación como Ag, Ni y Sn hacen que la temperatura decrezca linealmente, mientras que para otros menos solubles como el Ti o Co la dependencia no es lineal [Sut 99].

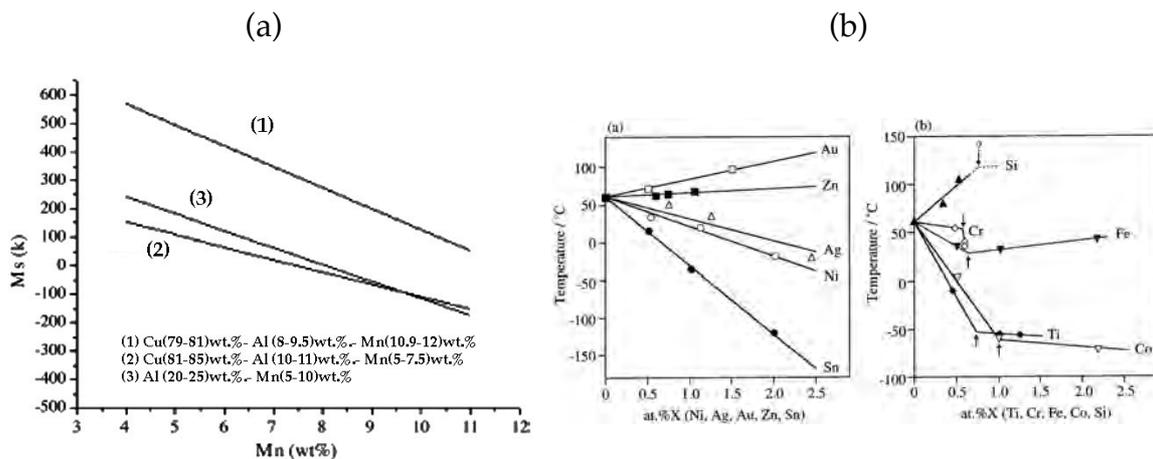


Figura II.5: (a) Dependencia de las concentraciones de Cu,Al y Mn con la temperatura M_s [Zhe 07]. (b) Dependencia de las concentraciones del cuarto elemento aleante en la familia de aleaciones Cu-Al-Mn-X [Sut 99].

En base a estos resultados, se ha decidido desarrollar en el marco de esta tesis doctoral una nueva familia de aleaciones cuaternarias Cu-Al-Ni-Be tomando como base el sistema Cu-Al-Ni. La adición de berilio podría mejorar las propiedades mecánicas y aumentar el rango de temperaturas donde se induzca la martensita β_3' (con pequeño ciclo de histéresis). Como el berilio no afecta a la concentración eutectoide, las concentraciones de Cu-Al-Ni se van a

fijar próximas a la concentración eutectoide de dicho sistema ternario. De esta manera, cabe esperar que el sistema cuaternario evite la estabilización de la martensita que se genera en las aleaciones Cu-Al-Be.

II.3. Cristalografía de las aleaciones con memoria de forma con base Cu-Al

II.3.1. Introducción

En primer lugar, se van a explicar las propiedades de las aleaciones del sistema Cu-Al y a continuación las de las ternarias Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be. Cabe esperar que como la nueva familia de aleaciones cuaternaria Cu-Al-Ni-Be estudiada en la presente memoria tiene muy poco contenido de Be las propiedades sean similares a las de Cu-Al-Ni.

En las aleaciones de base Cu-Al y en general en las aleaciones en base a un metal noble, la transformación martensítica se produce a partir de una fase metaestable llamada fase austenita β . Como se puede observar en el diagrama de fases del sistema binario Cu-Al (figura II.6), la fase β desordenada es estable en un amplio rango de concentraciones a altas temperaturas hasta que a 567 °C tiene lugar una descomposición eutectoide en las fases γ rica en Al y la α rica en Cu.

Para inducir la transformación martensítica en las aleaciones Cu-Al es necesario congelar la fase β de manera que quede retenida por debajo de la temperatura donde es estable, para ello se realiza un enfriamiento rápido desde esta fase. El tratamiento térmico necesario para obtener la fase β metaestable es un tratamiento en solución sólida a alta temperatura y un posterior templeado a bajas temperaturas. La fase β presenta la estructura cúbica desordenada A2 (Im-3m) y al realizar el temple sufre una transición desorden-orden a la fase cúbica DO₃ ordenada (Fm-3m) donde se duplica el parámetro de red [Lan 08] (figura II.7).

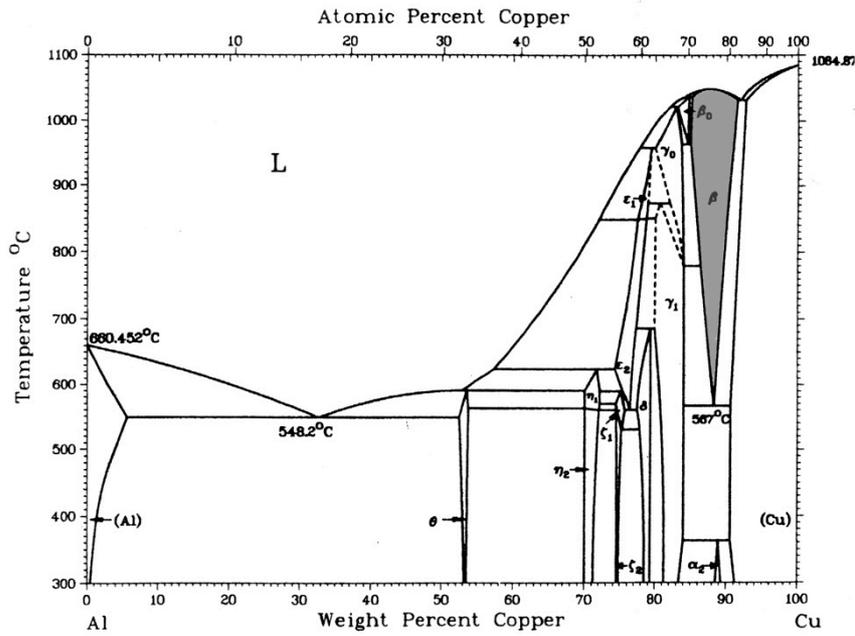


Figura II.6: Diagrama binario Cu-Al, la región sombreada en gris corresponde con la fase β [Mas 86].

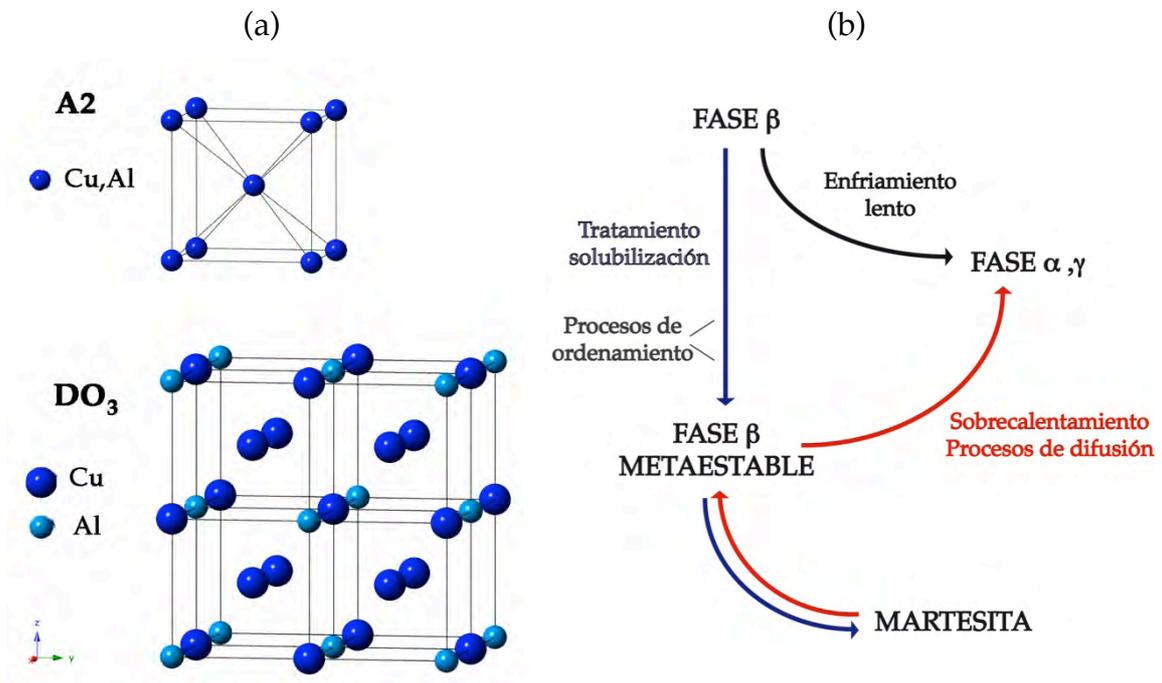


Figura II.7: (a) En la parte superior se presenta la estructura cúbica desordenada A2 ($Im\text{-}3m$) y en la inferior la fase cúbica ordenada DO_3 ($Fm\text{-}3m$) donde se duplica el parámetro de red respecto a la fase A2 desordenada. (b) Esquema de las fases obtenidas a partir de la fase β según el proceso de enfriamiento.

La transformación martensítica se produce a partir de la fase β metaestable cizallándose los planos $\{110\}$ en la dirección $[1-10]$ y provocando faltas de apilamiento. De este modo, los planos basales de las estructuras martensíticas derivan de los planos $\{110\}$. Debido a que la martensita hereda el orden de la fase β , obtendremos diversos ordenamientos atómicos en el plano basal de la martensita en función de la fase β .

Existen tres tipos diferentes de martensitas según la secuencia de apilamientos [Del 94]:

- α' : tiene un apilamiento ABC... donde el cizallamiento inhomogéneo ocurre por maclado.
- β' : tiene una secuencia de apilamiento ABCBCACAB... donde el cizallamiento inhomogéneo ocurre por una irregular o regular distribución de apilamientos desordenada.
- γ' : está caracterizada por un AB... o ABAC... donde el cizallamiento inhomogéneo ocurre por maclado.

Como la martensita hereda el grado de orden de la fase β , a partir de la fase β se pueden obtener diferentes martensitas [Del 94], de modo que:

- La fase β , desordenada, da lugar a las martensitas α' , β' y γ'
- La fase β_1 , orden DO_3 , da lugar a las martensitas α'_1 , β'_1 y γ'_1
- La fase β_2 , orden B2, da lugar a las martensitas α'_2 , β'_2 y γ'_2
- La fase β_3 , orden $L2_1$, da lugar a las martensitas α'_3 , β'_3 y γ'_3

Si por el contrario la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente lenta como para mantenerse dentro del diagrama de equilibrio, se producirá una descomposición en las fases estables α y γ . La fase estable α tiene una estructura cúbica centrada en las caras, donde el aluminio está en solución sólida sustituyendo los átomos de Cu ($Fm\bar{3}m$). El parámetro de red depende de la concentración de aluminio pero está comprendido entre 0.361 y 0.366 nm. La fase α_2 es una estructura cúbica ordenada ($Pm\bar{3}m$) con fronteras de antifase

periódicas [Duv 71]. La fase γ_1 es una estructura cúbica ordenada de estequiometría compleja próxima al Cu_9Al_4 ($P\bar{4}3m$, $a= 0.8699$ nm) apareciendo en las zonas ricas en aluminio del diagrama de fases.

En lo que sigue se van a exponer las propiedades más importantes de las aleaciones ternarias Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be.

II.3.2. Aleaciones Cu-Al-Ni

II.3.2.1. Diagrama de fases

Las aleaciones Cu-Al-Ni se basan en la adición de níquel al sistema binario Cu-Al, reduciendo notablemente las temperaturas de transformación. Una consecuencia de la adición de níquel es la reducción de la difusión del cobre y el aluminio, lo que hace que la fase β sea más estable, de manera que la frontera entre la fase β y la fase (β y γ_2) se desplaza hacia concentraciones mayores de aluminio [Mwa 85]. La concentración eutéctode se desplaza hacia concentraciones más altas de aluminio según la siguiente relación [Muk 88]:

$$C_E(\%Al) = 11.65 + 0.39 \cdot \%Ni \quad (\text{II.8})$$

La transformación martensítica que tiene lugar a partir de la fase β se encuentra en el rango de concentraciones del 13-15 % Al y 3-6 % Ni (% en peso). Al ser un compuesto ternario el diagrama de fases tiene cuatro componentes, con el fin de estudiar el efecto de la temperatura sobre las aleaciones ternarias es más útil realizar cortes en el diagrama manteniendo una concentración fija de alguno de los elementos. En la figura II.8, se presenta un diagrama de fase Cu-Al-Ni para el 3% de Ni (% en peso) [Sun 90].

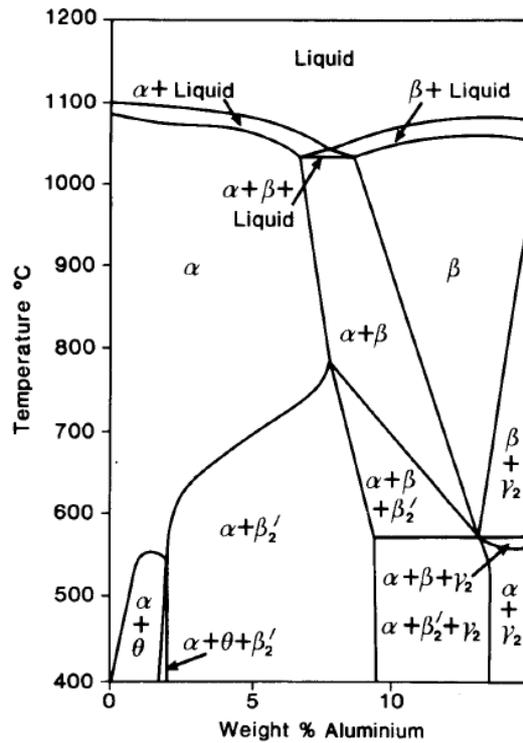


Figura II.8: Diagrama de fases de la aleación Cu-Al-Ni para un 3% de Ni (% en peso) [Sun 90].

Observando que existe una fuerte relación de la composición con las temperaturas de transformación V. Recarte et al. [Rec 97b, Rec 02] realizaron un estudio en monocristales de Cu-Al-Ni con distintas concentraciones obteniendo la relación:

$$M_S(^{\circ}\text{C}) = 2433 - 169.6 \cdot \% \text{Al} - 19.1 \cdot \% \text{Ni} \quad (\text{\% en peso}) \quad (\text{II.9})$$

En esta ecuación se puede ver la fuerte dependencia de las concentraciones de Al y Ni con la temperatura, resultando una reducción de las temperaturas de transformación de $\sim 20^{\circ}\text{C}$ por cada 1% en peso de Ni y siendo la más importante la concentración de aluminio ya que un 0.1 % en peso varía la temperatura $M_S \sim 17^{\circ}\text{C}$.

Recientemente se ha realizado una corrección de esta dependencia de la temperatura M_S con la concentración de Al y Ni. La ecuación anterior hace referencia a monocristales de Cu-Al-Ni que han sido sometidos a un tratamiento de solubilización a 900°C durante 30 minutos y un posterior temple

a 0 °C para congelar la fase β . En cambio en este nuevo estudio, se ha añadido posteriormente al tratamiento un envejecimiento a 180 °C durante 24 h para completar el ordenamiento atómico $L2_1$ [Lop 20].

$$M_s(K) = 2973 - 187 \cdot \%Al - 23.6 \cdot \%Ni \text{ (\% en peso)} \quad (II.10)$$

II.3.2.2. Descripción de las fases estables y fases martensíticas

La fase austenita β presenta a alta temperatura una estructura cúbica centrada desordenada A2 ($Im\bar{3}m$), de parámetro de red $a=0.291\text{nm}$ (figura II.9) [Rod 89]. Para evitar la descomposición eutectoide y obtener una aleación que exhiba las propiedades termomecánicas es necesario, al igual que en el sistema binario Cu-Al, realizar un tratamiento en solución sólida a 900 °C durante 30 minutos y un temple a 0 °C, seguido de un tratamiento de envejecimiento a 180 °C durante 24 h para congelar la fase β . Durante este proceso se producen dos ordenamientos: uno a primeros vecinos del tipo B2 con grupo espacial $Pm\bar{3}m$ y parámetro de red $a= 0.291 \text{ nm}$ que se denomina β_2 [Nak 90] y otro a segundos vecino que da lugar a una estructura $L2_1$ con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetro de red de $a= 0.582 \text{ nm}$, donde se observa que al realizarse este segundo ordenamiento se ha duplicado el parámetro de red, a esta fase se le denomina denominado β_3 , ya que se determinó el orden $L2_1$ por difracción de neutrones [Per 02] (figura II.9). Estas temperaturas de transición desorden-orden A2-B2 y B2- $L2_1$ se midieron mediante resistividad eléctrica [Rec 97a].

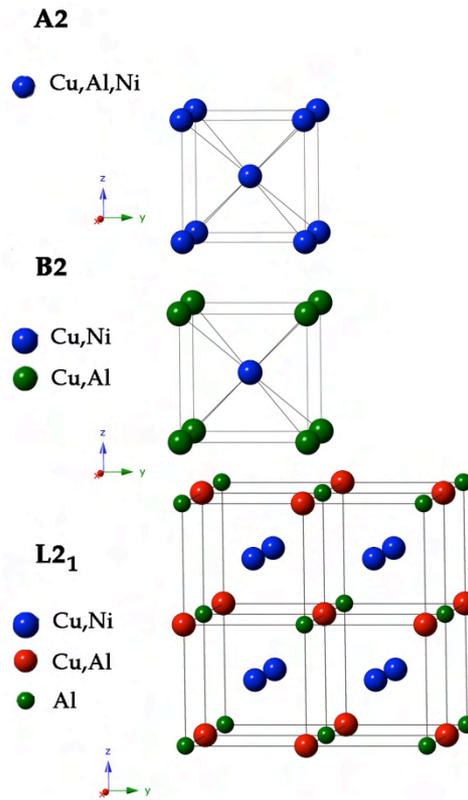


Figura II.9: (a) Fase austenita β_3 a alta temperatura: estructura cúbica centrada desordenada A2 ($Im\bar{3}m$), $a= 0.291$ nm [Rod 89]. (b) Fase B2 tras el ordenamiento a primeros vecinos: fase β_2 ($Pm\bar{3}m$), $a= 0.291$ nm (c) Tras el ordenamiento a segundos vecinos: fase β_3 , L2₁ ($Fm\bar{3}m$), $a= 0.582$ nm [Rec 97a].

En el caso de no realizar un tratamiento térmico adecuado para congelar la fase β_3 y si la velocidad de enfriamiento es lo suficientemente lenta como para mantenerse dentro del diagrama de equilibrio, se producirá una descomposición en las fases α , γ_1 o β_2' . La fase γ_1 es una fase intermetálica compleja que se encuentra dentro del rango de concentraciones ricas en aluminio. El parámetro de red es $a= 0.87350$ nm [Per 03] prácticamente 3 veces el de la fase β y grupo espacial P-43m. La fase α es la fase del Cu con una estructura cúbica centrada en las caras, donde el aluminio y el níquel entran en solución sólida sustituyendo los átomos de cobre. El parámetro de red es $a= 0.3608$ nm [Sun 90] y el grupo espacial Fm-3m. La fase β_2' es una fase cúbica ordenada del intermetálico Ni-Al con parámetro de red $a= 0.289$ nm y grupo espacial Pm-3m. La gran afinidad del níquel y aluminio tienden a formar esta

fase dentro del diagrama ternario y también a ordenarse a primeros vecinos en la fase β_2 ordenada (esta fase β_2' aparece con ' en el diagrama de fases [Sun 90] porque todavía no se había definido la nomenclatura martensítica [Del 94], se realiza esta indicación para no llevar a confusión con las fases martensíticas, ver figura II.8).

Por otro lado, si se realiza el tratamiento térmico en solución sólida congelando la fase β_3 a bajas temperaturas puede tener lugar la transformación martensítica termoelástica. De la misma forma que ocurre en el sistema Cu-Al, ésta tiene lugar con la cizalladura de los planos $\{110\}$ en la dirección $\langle 1-10 \rangle$ (figura II.10). Los tres tipos de martensitas resultantes son: $\alpha'_3, \beta'_3, \gamma'_3$.

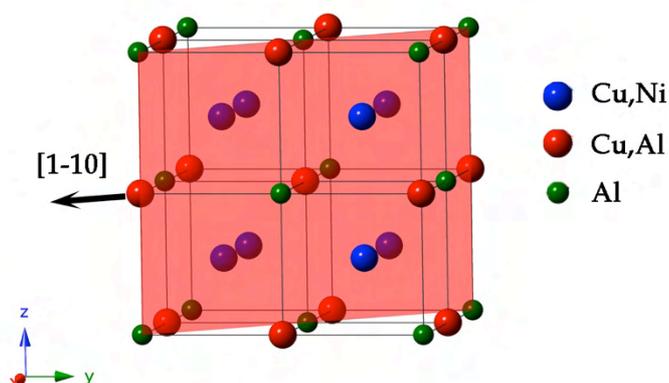


Figura II.10: Fase $L2_1$: Imagen del plano de cizalladura $\{110\}$ para obtener los tres tipos de martensita.

La *martensita* β'_3 es la más termoelástica con una histéresis térmica entorno 10-20 K. La estructura cristalina fue resuelta por Tokonami et al. [Tok 79] con un grupo espacial $A2/m$, apilamiento 18R y los siguientes parámetros cristalinos: $a= 0.4430$ nm, $b= 0.5330$ nm, $c= 3.819$ nm y $\beta= 89.0^\circ$.

En este trabajo la celda unidad utilizada es la descrita por Ibarra et al. [Iba 06a] obtenida a partir de los resultados de difracción de neutrones, según la nomenclatura de las tablas internacionales de cristalografía. El apilamiento es 6R

en vez de 18R y la estructura es monoclinica con un grupo espacial C2/m (figura II.11) siendo los parámetros cristalinicos:

$$a=1.38017 \text{ nm}, b= 0.52856 \text{ nm}, c= 0.43987 \text{ nm y } \beta=113.6^\circ$$

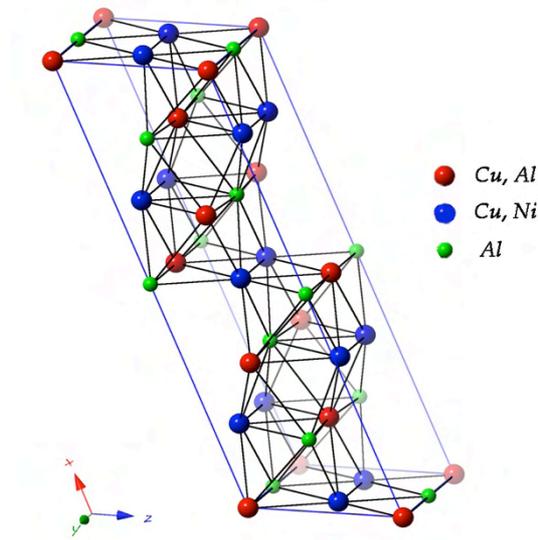


Figura II.11: Imagen de la celda unidad de la martensita β'_3 (6R) [Iba 06a].

La *martensita* γ'_3 tiene una estructura cristalina ortorrómbica, grupo espacial Pnmm (figura II.12) y los siguientes parámetros de red [Iba 06a], obtenidos a partir de los resultados experimentales de Ye et al. [Ye 90]:

$$a= 0.53424 \text{ nm}, b= 0.42244 \text{ nm}, c= 0.43896 \text{ nm}$$

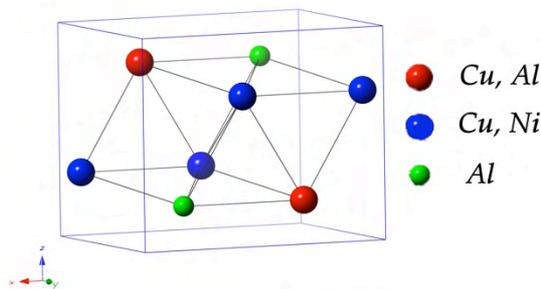


Figura II.12: Imagen de celda unidad de la martensita γ'_3 (2H) [Iba 06a].

La *martensita* α'_3 solo se puede observar en la transformación inducida por tensión y para tensiones elevadas. La estructura cristalina es monoclinica ,

grupo espacial $A2/m$ (figura II.13) y tiene los siguientes parámetros de red [Tok 79]:

$$a= 0.4500 \text{ nm}, b= 0.5235 \text{ nm}, c= 1.276 \text{ nm y } \beta= 89.2^\circ$$

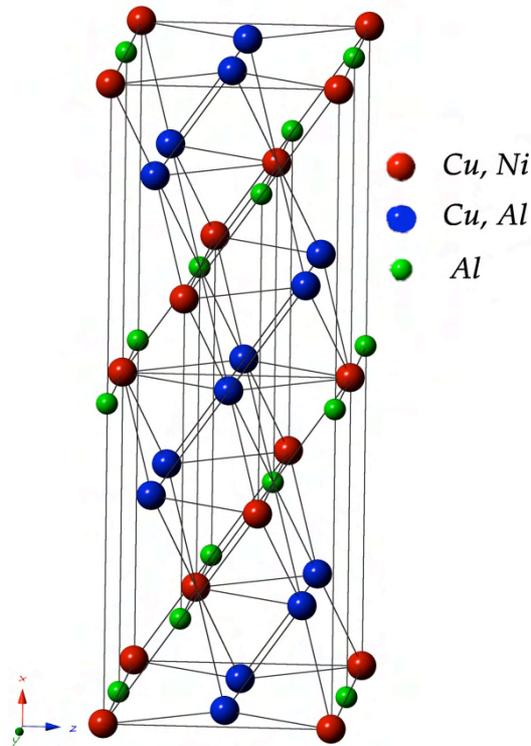


Figura II.13: Imagen de la celda unidad de la martensita α'_3 (6R) [Tok 79].

II.3.2.3. Descripción cristalográfica entre la correspondencia de la fase β_3 y las variantes de la fase martensítica β'_3

La fase β_3 de alta temperatura posee un orden $L2_1$, que es una estructura cúbica centrada en las caras [Rec 97a]. Como se ha visto la transformación martensítica termoelástica tiene lugar con la cizalladura de los planos $\{110\}_\beta$. Este mecanismo genera un fuerte campo de tensiones en la matriz que rodea a la fase martensítica recién nucleada. Para reducir esta tensión se produce una deformación de la nueva red, generada mediante maclado o faltas de apilamiento. Estos mecanismos no cambian la estructura de la martensita, produciendo deformación homogénea de la red y generando un plano invariante, sin rotar ni deformar, entre ambas fases [Ots 98].

El plano de cizalla de la fase β_3 va a corresponder con el plano basal de la fase martensítica. Las estructuras cúbicas poseen 6 planos $\{110\}_\beta$ cada uno con dos posibles sentidos de su normal. Saburi [Sab 79] describió las relaciones cristalográficas entre martensitas para diferentes SMAs cuya fase β poseía un orden B2 o DO_3 [Sab 79] y es válido para aquellas que posean un orden $L2_1$ [Iba 06b, Egi 17].

En el caso de la martensita β'_3 cada uno de los planos de cizalla $\{110\}$ de la fase β_3 posee una dirección de cizalla con dos sentidos posibles $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, dando lugar a 12 relaciones $\beta_3 \leftrightarrow \beta'_3$. Se nombran mediante números latinos del 1 al 6 asociado al plano basal del que proceden. Para diferenciar entre las 2 variantes de un mismo plano basal, se prima una de ellas. Por último, para cada una de las 12 relaciones existen dos planos de hábitat cristalográficamente equivalentes. Los planos de hábitat posibles para cada una de las 12 soluciones anteriores se marcan con un signo (+) o (-) [Sab 80]. En este trabajo se ha modificado la tabla de las soluciones que da Saburi para cada una de las variantes [Sab 80], de acuerdo a la estructura de martensita utilizada dada por [Iba 06a] y representada en la figura II.11. De este modo, se obtiene la tabla II.1 donde se muestran las 24 variantes posibles.

Las 24 variantes, las cuales están relacionadas por planos de macla, aparecen formando 6 grupos de 4 variantes autoacomodantes. Los planos de hábitat de las cuatro variantes están entorno de un polo $\{110\}_{\beta_3}$ para minimizar la deformación de la red [Sab 79]. Estos grupos autoacomodantes se denotan con números romanos [Sab 80]. En la figura II.14 se muestra la proyección estereográfica de la fase β_3 con los grupos autoacomodantes correspondientes a cada polo y en la figura II.15 la relación de orientación para los 6 grupos, todo esto teniendo en cuenta la estructura cristalina utilizada por [Iba 06a].

VARIANTES		$(100)_{\beta'_3}$	$[001]_{\beta'_3}$	$[010]_{\beta'_3}$
1	+	$(0\bar{1}1)$	$[011]$	$[100]$
	-	$(01\bar{1})$	$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[100]$
1'	+	$(01\bar{1})$	$[011]$	$[\bar{1}00]$
	-	$(0\bar{1}1)$	$[0\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}00]$
2	+	$(0\bar{1}\bar{1})$	$[0\bar{1}1]$	$[100]$
	-	(011)	$[01\bar{1}]$	$[100]$
2'	+	(011)	$[0\bar{1}1]$	$[\bar{1}00]$
	-	$(0\bar{1}\bar{1})$	$[01\bar{1}]$	$[\bar{1}00]$
3	+	$(\bar{1}01)$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[010]$
	-	$(\bar{1}01)$	$[101]$	$[010]$
3'	+	$(10\bar{1})$	$[\bar{1}0\bar{1}]$	$[0\bar{1}0]$
	-	$(\bar{1}01)$	$[101]$	$[0\bar{1}0]$
4	+	$(\bar{1}0\bar{1})$	$[10\bar{1}]$	$[010]$
	-	(101)	$[\bar{1}01]$	$[010]$
4'	+	(101)	$[10\bar{1}]$	$[0\bar{1}0]$
	-	$(\bar{1}0\bar{1})$	$[\bar{1}01]$	$[0\bar{1}0]$
5	+	$(\bar{1}10)$	$[110]$	$[001]$
	-	$(1\bar{1}0)$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[001]$
5'	+	$(1\bar{1}0)$	$[110]$	$[00\bar{1}]$
	-	$(\bar{1}10)$	$[\bar{1}\bar{1}0]$	$[00\bar{1}]$
6	+	$(\bar{1}\bar{1}0)$	$[\bar{1}10]$	$[001]$
	-	(110)	$[1\bar{1}0]$	$[001]$
6'	+	(110)	$[\bar{1}10]$	$[00\bar{1}]$
	-	$(\bar{1}\bar{1}0)$	$[1\bar{1}0]$	$[00\bar{1}]$

Tabla II.1: Correspondencias entre la fase β_3 y las 24 variantes de las fase martensita β'_3 con una ordenación 6R [Sab 79,Egi 17].

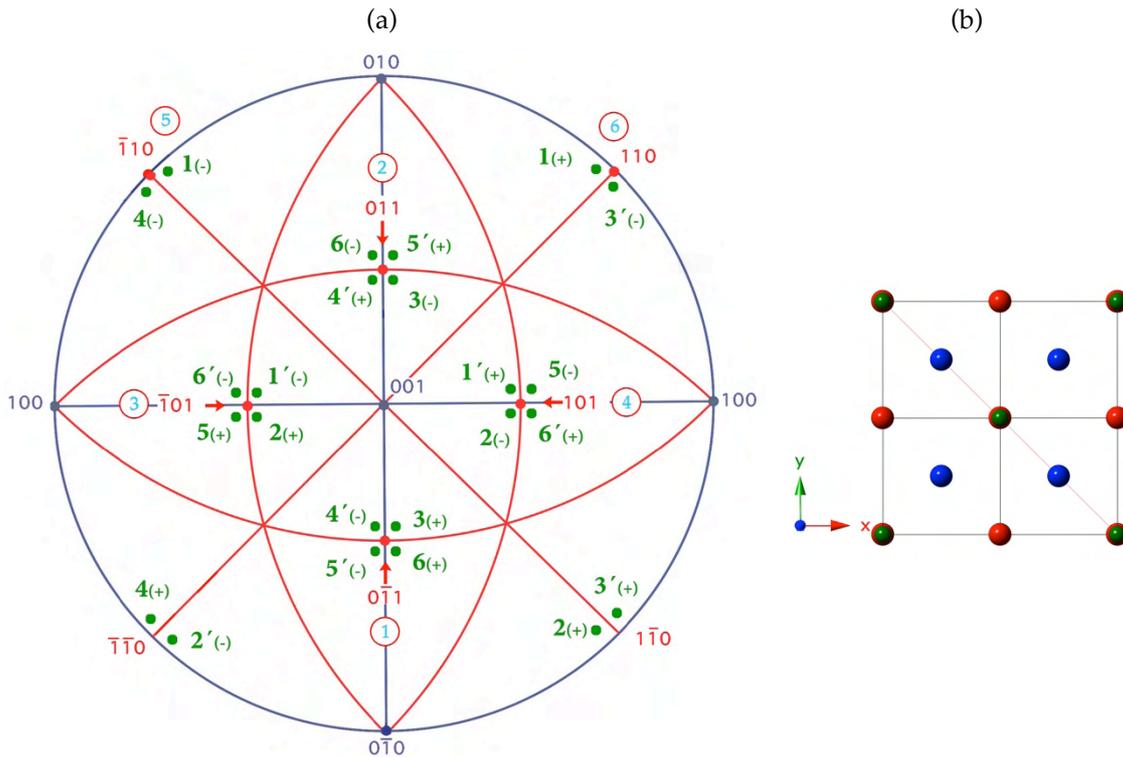


Figura II.14: (a)Proyección estereográfica de la fase β_3 , las direcciones normales a los planos basales están indicadas en rojo y el número al que corresponden en azul. Las normales a los planos de hábitat de la martensita β'_3 se han indicado mediante polo en verde según [Egi 17]. (b) Imagen de la estructura equivalente a la proyección estereográfica de la fase β_3 .

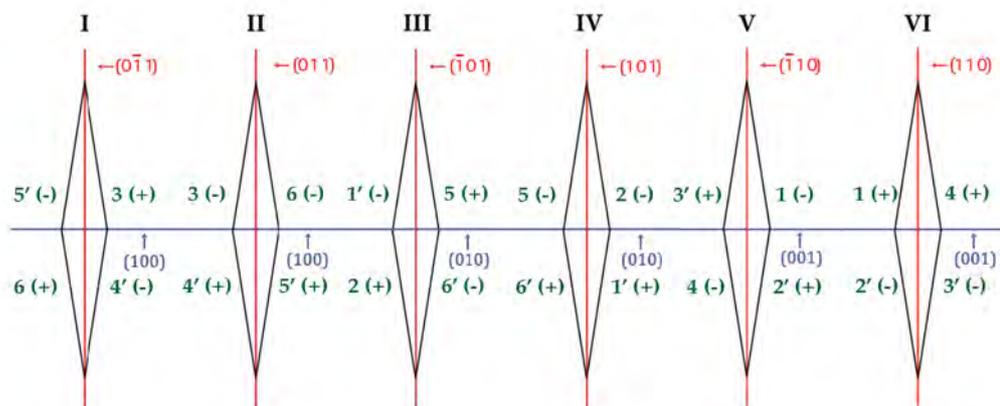


Figura II.15: Relación de orientación de las diferentes variantes de martensita para los 6 grupos autoacomodantes según [Sab 79, Egi 17].

Cuando la deformación es obtenida mediante maclado, la estructura cristalográfica de la martensita no varía, ya que dos cristales en relación de macla están relacionados por una operación de simetría con respecto a un plano o a un eje de rotación. Hay tres tipos de relación de macla [Ots 98] :

- a) *Tipo I*: proviene de un plano $\{110\}$ de la fase β_3 o un giro de 100° entorno al eje $[104]$ de la fase β'_3 .
- b) *Tipo II*: proviene de un plano irracional o un giro de 80° entorno al eje $[104]$ de la fase β'_3 .
- c) *Twin compound*: proviene de un plano $\{100\}$ de la fase β_3 o un giro de 180° entorno al eje $[10\bar{2}]$ de la fase β'_3 .

II.3.2.4. Características de la transformación martensítica en Cu-Al-Ni

a) Influencia de la composición en las temperaturas de transformación.

La composición de la aleación no solo tiene una fuerte relación con las temperaturas de transformación, también tiene una gran influencia en el tipo de martensita inducida. En la figura II.16 se puede ver el tipo de martensita según el porcentaje en peso de níquel y aluminio. Las regiones amarilla, verde y azul indican las zonas de existencia de las martensitas β'_3 , $\beta'_3+\gamma'_3$, γ'_3 respectivamente que están separadas por las líneas negras [Rec 97b] y la línea azul indica la concentración del eutectoide [Muk 88]. Se observa que un enriquecimiento de aluminio en la aleación favorece la martensita γ'_3 frente a la martensita β'_3 , siendo el efecto del níquel el contrario [Fri 89, Fri 90, Rec 97b, Rec 99a, Rec 02]. Existiendo una región de concentraciones de coexistencia donde aparecen ambas martensitas.

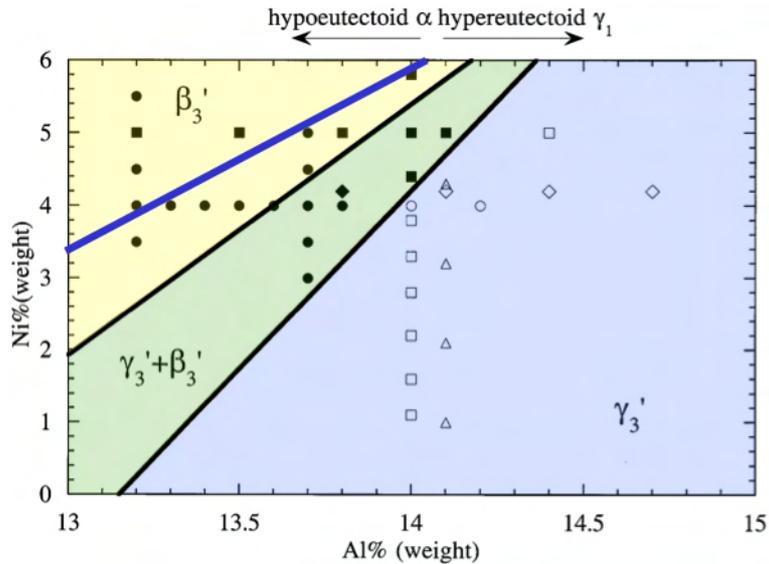


Figura II.16: Diagrama del tipo de martensita inducida térmicamente en función de las concentraciones de aluminio y níquel [Rec 97b, Rec 02]. Las líneas negras indican las fronteras entre las distintas regiones de las fases martensíticas. La línea azul hace referencia a la concentración eutéctica [Muk 88].

b) Influencia del grado de orden en las temperaturas de transformación

En la transformación martensítica no hay difusión y por ello, la martensita hereda el orden de la fase austenita. Se ha observado que el incremento del orden $L2_1$ a segundos vecinos frente al B2 que es a primeros vecinos produce un incremento en las temperaturas de transformación [Hum 89, Rec 97b]. La evolución del grado de orden con tratamientos de envejecimiento y su influencia en la transformación fue estudiado en [Rec 99b, Rec 99c].

c) Dependencia de la orientación con la deformación superelástica

La transformación martensítica $\beta_3 \leftrightarrow \beta'_3$ puede ser inducida térmicamente pero también por tensión. La tensión crítica para la transformación y la deformación máxima durante la transformación dependen de la orientación cristalina de la fase β_3 con respecto a la tensión crítica aplicada como se puede observar en la figura II.17 (a) en la que se muestra el efecto superelástico para distintas orientaciones cristalinas. El módulo de Young de la fase β_3 , que

también depende de la orientación cristalina del monocristal con respecto a la tensión ha sido medido para las diferentes orientaciones de la fase β_3 , obteniéndose que en la dirección $\langle 001 \rangle$ es 10 veces menor que en la $\langle 111 \rangle$ (figura II.17 (b)) [Hor 88].

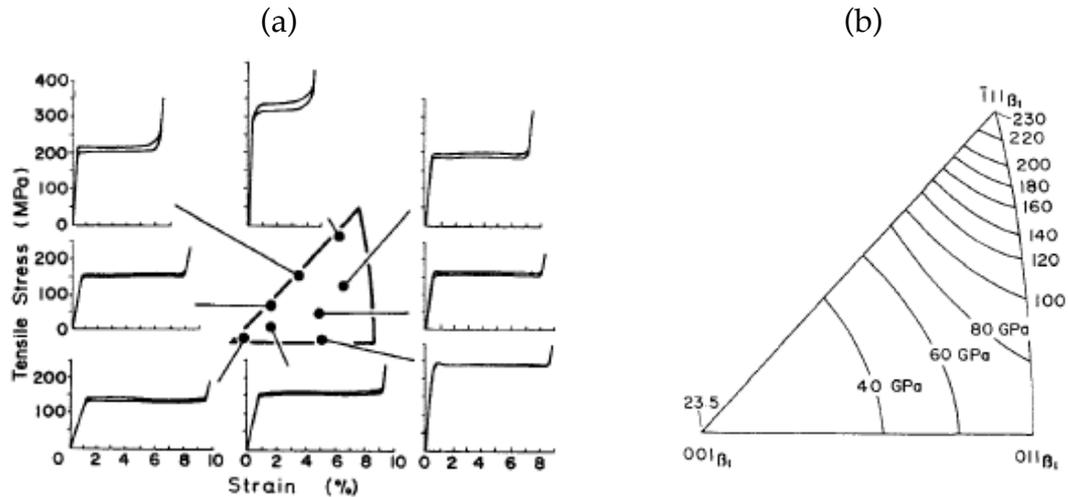


Figura II.17: (a) Dependencia de la orientación de las curvas tensión-deformación para la transformación β_3 - β'_3 en un monocristal Cu-Al-Ni. (b) Dependencia del modulo de Young con la orientación calculada para la fase β_3 de las aleaciones Cu-Al-Ni [Hor 88].

Para una composición dada la temperatura y la tensión aplicada van a determinar el tipo de transformación martensítica que va a tener lugar. En la figura II.18 se puede observar que si la aleación se encuentra en la fase martensita γ'_3 al aplicar una tensión se induce la martensita β''_3 , mientras que desde la fase β_3 se induce la martensita β'_3 . Siendo la β''_3 una fase metaestable y la β'_3 una fase estable. Por último, para tensiones elevadas, tiene lugar la transformación $\beta''_3 \rightarrow \alpha'_3$ o $\beta'_3 \rightarrow \alpha'_3$ [Ots 79, Sak 89].

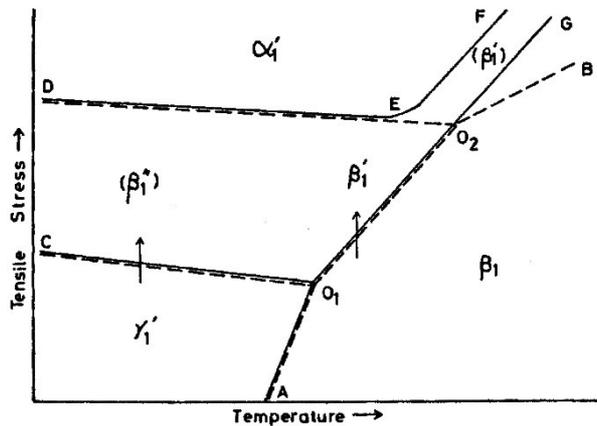


Figura II.18: Diagrama de fases en función de la tensión aplicada y la temperatura [Ots 79] para las aleaciones Cu-Al-Ni. En este gráfico se ha utilizado el subíndice 1 aunque según la notación propuesta en este trabajo el subíndice sería 3.

II.3.3. Aleaciones Cu-Al-Be

II.3.3.1. Diagrama de fases

Las aleaciones ternarias Cu-Al-Be desarrolladas inicialmente por Higuchi et al. [Hig 82, Hig 88] y posteriormente por Belkaha y Guenin [Bel 90, Bel 91, Bel 93] son interesantes porque incorporando una pequeña cantidad de Be al sistema binario Cu-Al se reducen considerablemente las temperaturas de transformación. En su trabajo determinaron la dependencia de las temperaturas M_S en función de la concentración de aluminio manteniendo la concentración de berilio constante y viceversa. Partiendo de los datos que se pueden ver en las figuras II.19 (a) y (b) se obtuvo la siguiente relación para calcular la temperatura M_S en función de la concentración [Bel 90, Bel 91, Bel 93].

$$M_S(^{\circ}\text{C}) = 1245 - 71\%Al - 893\%Be (\% \text{ en peso}) \quad (\text{II.11})$$

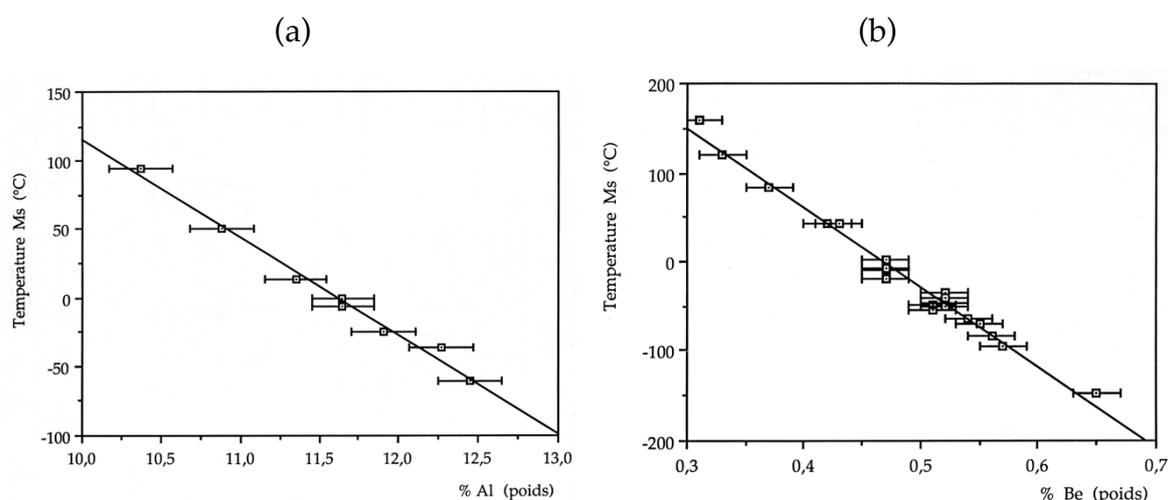


Figura II.19: (a) Representación de las temperaturas M_S en función de la concentración de Al (% en peso) para una concentración de 0.47% de Be. (b) Representación de las temperaturas M_S en función de la concentración de Be (% en peso) para una concentración de 11.7% de Al [Bel 90, Bel 91, Bel 93].

Como se puede observar en la relación existe una fuerte dependencia de la concentración de Be con la temperatura M_S . La variación de un 1% de Be en peso conlleva una variación de casi 893 °C en la temperatura M_S . Por lo tanto, variando ligeramente la concentración de Be se pueden variar las temperaturas de transformación martensítica en un rango de temperaturas de 123-423 K. Aunque esto presenta una gran ventaja por ofrecer un amplio rango de temperaturas de transformación el inconveniente es que hay que tener un control muy preciso en la concentración a la hora de elaborar las aleaciones. El rango de concentraciones para que se pueda dar la transformación martensítica son concentraciones ricas en Cu, 10-13 % de Al y 0.3-0.7 % Be (% en peso).

La adición de Be al sistema binario Cu-Al no varía la concentración del punto eutéctico ya que la cantidad de Be que se añade a la aleación no es muy grande, sin embargo, la temperatura eutéctico se ve reducida [Bel 90, Bel 93]. En la figura II.20, se muestra el diagrama de fases pseudo-binario para una concentración fija de 0.47 %Be. Al comparar con el diagrama binario de la figura II.6, se observa que la temperatura eutéctico desciende unos 50 °C. Por otro lado, la aleación ternaria presenta una nueva región ($\alpha+\beta+\gamma_1$) entre la temperatura eutéctico y la temperatura mínima a la cual la fase β es estable.

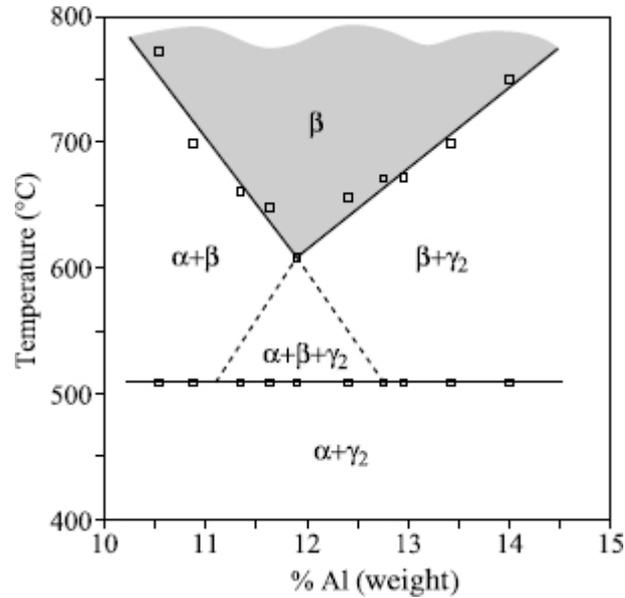


Figura II.20: Diagrama de fases pseudo-binario del sistema Cu-Al-Be para una concentración de 0.47% de Be (en peso) [Bel 90, Bel 91, Bel 93]. La fase γ_2 que aparece en el diagrama nosotros la denominamos γ_1 .

II.3.3.2. Descripción de las fases martensíticas

La fase austenita β presenta a alta temperatura una estructura cúbica centrada desordenada tipo A2 (Im-3m), con parámetro de red $a = 0.2912 \text{ nm}$. Para evitar la descomposición eutectoide y obtener una aleación que exhiba las propiedades termomecánicas es necesario congelar la fase β . Durante el templado, de acuerdo con [Bel 91, Jur 95, Jur 97] la fase β sufre una sola transición desorden-orden pasando de una fase desordenada A2 a una fase β_1 con orden a segundos vecinos DO_3 (Fm-3m) y parámetro de red $a = 0.5825 \text{ \AA}$ [Mor 98].

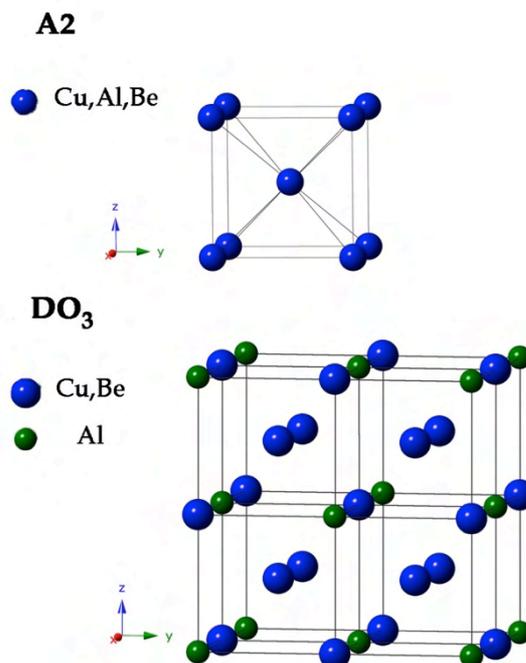


Figura II.21: En la parte superior se presenta la estructura cúbica desordenada A2 (Im-3m) y en la inferior la fase cúbica ordenada DO₃ (Fm-3m) donde se duplica el parámetro de red respecto a la fase A2 desordenada [Mor 98].

Como la aleación Cu-Al-Be se ordena en una estructura DO₃ durante el proceso de temple, se utiliza el subíndice 1. Los tres tipos de martensitas resultantes son: α_1' , β_1' y γ_1' .

La martensita β_1' (18R) se induce en un amplio rango de temperaturas y por ello existe poca información sobre las demás. Fue descrita por [Mor 98] con los siguientes parámetros cristalográficos: $a= 0.446$ nm, $b= 1.275$ nm, $c= 0.522$ nm y $\gamma= 83.6^\circ$. Partiendo de las posiciones atómicas determinadas por Moreau [Mor 98] y empleando el programa Structure Data Converter & Editor del Bilbao Crystallographic Server [BCS] se ha determinado el grupo espacial equivalente y compatible con las tablas cristalográficas. Se caracteriza por tener una estructura cristalina monoclinica con 6 planos compactos (6R) y grupo espacial Pm con los siguientes parámetros cristalinicos [Lop 15]:

$$a= 0.446 \text{ nm}, b= 0.522 \text{ nm}, c= 1.275 \text{ nm y } \beta= 96.4^\circ$$

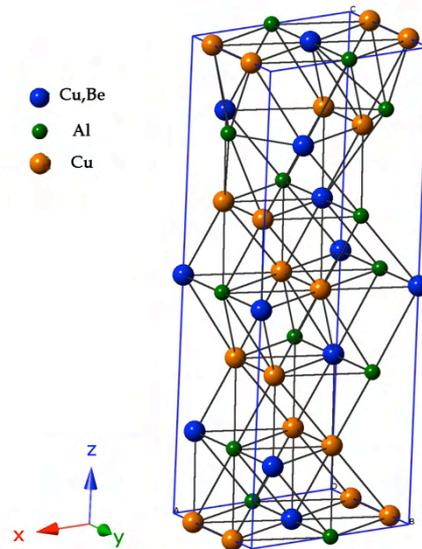


Figura II. 22: Ilustración de la martensita β'_1 (6R) [Lop 15].

La martensita α'_1 (6R) presenta una estructura monoclinica con los siguientes parámetros cristalográficos [Mor 98]:

$$a = 0.446 \text{ nm}, b = 0.4475 \text{ nm}, c = 0.522 \text{ nm}$$

II.3.3.3. Estabilización de la martensita

El mecanismo predominante en la estabilización de la martensita en aleaciones de base Cu, es debido al bloqueo de las interfaces por los defectos [Man 87]. Este mecanismo se considera efectivo cuando existe una alta concentración de vacantes en sobresaturación provenientes del templado desde altas temperaturas. La estabilización de la martensita trae consigo un aumento de las temperaturas de la transformación inversa y puede incluso inhibir parcialmente la transformación, este fenómeno se denomina hiperestabilización de la martensita [Kus 04b]. En esta caso la transformación inversa ocurre en dos pasos, en el primero, la martensita transforma sin hiperestabilizar y en el segundo la martensita hiperestabilizada a temperaturas más elevadas. Esta transformación no se da por el movimiento de la interfase austenita/martensita, sino por renucleación de la fase austenita dentro de la martensita [Kus 04a, Kus 04b] perdiendo el carácter termoelástico de la transformación.

La estabilización de la martensita es un problema común en las aleaciones de base Cu, siendo más sensibles las Cu-Al-Be [Gon 03, Sap 03] que las Cu-Al-Ni. Para evitar este hecho se realizó un estudio con el fin de encontrar el tratamiento adecuado para obtener la fase austenita β_1 metaestable y evitar la estabilización de la martensita. El tratamiento consiste en un tratamiento en solución sólida a 750 °C durante 30 minutos bajo atmósfera de argón con posterior templado en agua a 100 °C seguido de un envejecimiento de 24 h a 180 °C [Lop 13]. De esta manera se fomenta un aumento del orden DO_3 de la fase β_1 y la eliminación de la sobresaturación de vacantes provenientes del templado.

Capítulo III:
*Materiales y técnicas
experimentales*

Capítulo embargado por la autora

Capítulo IV:
*Caracterización de las
aleaciones policristalinas*

Capítulo embargado por la autora

Capítulo V:
*Caracterización de los
monocristales*

Capítulo embargado por la autora

Capítulo VI:
*Propiedades mecánicas de los
monocristales Cu-Al-Ni-Be*

Capítulo embargado por la autora

Capítulo VII: *Conclusiones*

Capítulo embargado por la autora

Referencias bibliográficas

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Ahl86] *Martensite and equilibrium in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys.*
M. Ahlers
Prog. Mater. Sci. 30 (1986) 135-186
- [AIZ 10] *Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys*
Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam, S. Miyazaki
Acta Mater. 58 (2010) 4212-4223
- [Bel 90] *Elaboration et caractérisation de nouveaux alliages à mémoire de forme de basse température type Cu-Al-Be*
S. Belkahla
Tesis doctoral, INSA Lyon, France (1990)
- [Bel 91] *Martensitic transformation and metallurgical study of low temperature Cu-Al-Be ternary alloy*
S. Belkahla, G. Guenin
J. Phys. IV-C4 (1991) 145-150
- [Bel 93] *Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys*
S. Belkahla, H. Flores-Zuñiga, G. Guenin
Mater. Sci. Engin. A, A 169 (1993) 119-124
- [Bue 63] *Effect of Low-temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi*
WJ. Buehler, JV. Gilfrich, RC. Wiley
J. Appl. Phys. 34 (1963) 1475-1477
- [Cho 16] *Shape memory alloy thin films and heterostructures for MEMS applications: A review*
N. Choudharya, D. Kaurb
Sens. Actuators A 242 (2016) 162-181

- [Chr 82]** *Deformation by Moving Interfaces*
J.W. Christian
Metall. Transactions A 13 (1982) 509-538
- [Chu 05]** *Analysis of the crystallization of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ of bulk metallic glass using electrical resistivity measurement*
S.J. Chung, K. T. Hong, M.R. Ok, J.K. Yoon, G.H. Kim, Y.S. Ji, B.S. Seong, K.S. Lee
Scr. Mater. 53 (2005) 223-228
- [Coh 79]** *On the classification of displacive phase transformations*
M. Cohen, G.B. Olso, P.C. Clapp
Proc. ICOMAT-79, 1 Ed. Dpt. Of Materials Science and Engineering,
M. I. T., Massachusetts, USA (1979)
- [Del 78]** *Shape Memory Effect, Super-Elasticity and Damping in Cu-Zn-Al alloys*
L. Delaey, A. Deruyttere, N. Aernoudt, J.R. Roos
INCRA Research Report (Project N° 238). Katholieke Universiteit
Leuven (1978)
- [Del 94]** *New description of long period stacking order structures of martensites in β phase alloys by K. Otsuka, T. Ohba, M. Tokonami and C. M. Wayman*
L. Delaey, M. Chandresekaran
Scr. Metall. Mater 30 (1994) 1605-1610
- [Due 90]** *Engineering aspects of shape memory alloys*
T. W. Duering, K. N. Melton, D. Stocked, C. M. Wayman (Editores)
Butterworth-Heinemann Ltd, Londres (1990)
- [Duv 71]** *Etude du recuit des alliages Cu-Al, pour des compositions voisines de Cu_3Al*
P. Duval, P. Hayman
Memories Scientifiques Rev. Métallurg. LXVIII, 55 (1971)

- [Egi 17] *Caracterización microestructural y propiedades termomecánicas de las aleaciones con memoria de forma, de Cu-Al-Ni, en el dominio hipoeutectoide*
Nora Egidio
Tesis doctoral, Universidad del País Vasco, UPV-EHU, Bilbao (2017)
- [Fre 10] *Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys*
J. Frenzel, E.P. George, A. Dlouhy, Ch. Somsen, M.F.-X. Wagner, G. Eggeler
Acta Mater. 58 (2010) 3444–3458
- [Fre 15] *On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ti-Ni-based shape memory alloys*
J. Frenzel, A. Wiczorek, I. Opahle, B. Maas, R. Drautz, G. Eggeler
Acta Mater. 90 (2015) 213-231
- [Fri 89] *The effect of aluminium on the martensite phase stabilities in metaestable Cu-Al-Ni alloys*
C.M. Friend
Scr. Metall. 23 (1989) 1817
- [Fri 90] *A calorimetric investigation of the $\beta \leftrightarrow \gamma_1$ and $\beta \leftrightarrow \beta_1$ martensitic transformation in Cu-Al-Ni single crystals*
C.M. Friend, J. Ortín, A. Planes, Ll. Mañosa, M. Yoshikawa
Scr. Metall. et Mater. 24 (1990) 1641-1645
- [Fuk 04] *Mechanical Properties of a Ti-Nb-Al Shape Memory Alloy*
Y. Fukui, T. Inamura, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki
Mater. Trans. 45 (2004) 1077-1082

- [Gom 17] *Size effect and scaling power-law for superelasticity in shape memory alloys at the nanoscale*
J.F. Gómez-Cortes, M.L. Nó, I. López-Ferreño, J. Hernández-Saz, S.I. Molina, A. Chuvilin, J.M. San Juan
Nat. Nanotechnol. 12 (2017) 790-797
- [Gon 03] *Effects of martensitic stabilization in Cu-Al-Be shape memory alloys*
C.H. Gonzalez, G. Guenin, M. Morin
J. Phys. IV, 112 (2003) 561-564
- [Hig 82] *Shape Memory effect in Cu-Al-Be ternary alloys*
A. Higuchi, K. Suzuki, Y. Matsumoto, K. Sugimoto, S. Komatsu, Y. Nakamura
Proceedings of ICOMAT-1982, Leuven, Belgium, 767-772
- [Hig 88] *Thermal stability of Cu-Al-Be shape memory alloys*
A. Higuchi, K. Suzuki, K. Sugimoto, Y. Nakamura
Proceedings of ICOMAT-1986, Nara, Japan, 886
- [Hor 88] *Orientation Dependence of $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ Stress-Induced Martensitic Transformation in a Cu-Al-Ni Alloy*
H. Horikawa, S. Ichinose, K. Morii, S. Miyazaki, K. Otsuka
Metall. Trans., 19A (1988) 915-923
- [Hor 07] *Effect of Cu Addition on Shape Memory Behavior of Ti-18 mol%Nb Alloys*
Y. Horiuchi, K. Nakayama, T. Inamura, H. Y. Kim, K. Wakashima, S. Miyazaki, H. Hosoda
Mater. Trans. 48 (2007) 414-421
- [Hul 84] *Introduction to Dislocations*
D. Hull, D.J. Bacon
Butterworth-Heinemann (1984) p.12

- [Hum 89] *Influence of post quench aging in the beta-phase on the transformation characteristics and the physical and mechanical properties of martensite in a Cu-Al-Ni shape memory alloy*
J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran, L. Delay
ISIJ Int. 29 (1989) 388-394
- [Iba 06a] *"In situ" and "Post-mortem" TEM study of the super-elastic effect in Cu-Al-Ni shape memory alloys*
A. Ibarra, J. San Juan, E.H. Bocanegra, D. Caillard, M.L. Nó
Mater. Sci. Engin. A 438-440 (2006) 787-790
- [Iba 06b] *Caracterización microestructural de las aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Ni*
Alfonso Ibarra
Tesis doctoral, Universidad del País Vasco, UPV-EHU, Bilbao (2006)
- [Iba 07] *Evolution of microstructure and thermomechanical properties during superelastic compression cycling in Cu-Al-Ni single crystals*
A. Ibarra, J. San Juan, E.H. Bocanegra, M.L. No
Acta Mater. 55 (2007) 4789-4798
- [Ina 07] *Composition dependent crystallography of α' -martensite in Ti-Nb-based β -titanium alloy*
T. Inamura, J. I. Kim, H. Y. Kim, H. Hosoda, K. Wakashima and S. Miyazaki
Philos. Mag. 87 (2007) 3325-3350
- [Jan 14] *A review of shape memory alloy research, applications and opportunities*
J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson
Materials and Design 56 (2014) 1078-1113

- [Ji 06]** *Analysis on the phase transition behaviour of Cu base bulk metallic glass by electrical resistivity measurement*
Y.S. Ji, S.J. Chung, M.R. Ok, K.T. Hong, J.Y. Shu, J.W. Byron, J.K. Yoon, K.H. Lee, S.K. Lee
Mater. Sci. Eng. A 449-451 (2007) 521-525
- [Jur 95]** *An experimental study of the coupling between the order-disorder transition and the martensitic transformation in Cu-Al-Be shape memory alloys*
M. Jurado, L. Mañosa, A. Planes, C. Stassis
J. Phys. IV -C2 (1995) 165-170
- [Jur 97]** *Study of the order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be shape memory alloys*
M. Jurado, T. Castàn, L. Mañosa, A. Planes, J. Bassas, X. Alcobé, M. Morin
Phi. Mag. A (1997) 1237-1250
- [Kai 96]** *Thermoelastic martensite and shape memory effect in ductile Cu-Al-Mn alloys*
R. Kainuma, S. Takahashi, K. Ishida
Metall. Mater. Trans. A 27 (1996) 2187-2195
- [Kim 03]** *Gamma titanium aluminides*
Y.W.Kim, H.Clemens, A.H. Rosemberg
TMS, Warrendale (2003)
- [Kim 04]** *Mechanical Properties and Shape Memory Behavior of Ti-Nb Alloys*
H. Y. Kim, H. Satoru, J. I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki
Mater. Trans. 45 (2004) 2443-2448

- [Kim 06] *Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys*
H.Y.Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki
Acta Mater. V.54, 9 (2006) 2419-2429
- [Kim 07] *Martensitic transformation and superelasticity of Ti-Nb-Pt alloys*
H. Y. Kim, N. Oshika, J. I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki
Mater. Trans. 48 (2007) 400-406.
- [Kur 59] *The nature of martensitic transformations*
G.V. Kurdyumov
J. Metals 11 (1959) 449-453
- [Kus 04a] *Stabilization and hyperstabilization of Cu-Al-Be β' martensite by thermal treatment and plastic deformation*
S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck, M. Morin
Mater. Sci. Eng. A 378 (2004) 283-288
- [Kus 04b] *Pinning-induced stabilization of martensite: Part I. Stabilization due to static pinning of interfaces*
S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck
Acta. Mater. 52 (2004) 3075-3081
- [Kus 04c] *Pinning-induced stabilization of martensite Part II. Kinetic stabilization in Cu-Zn-Al alloy due to pinning of interfaces*
S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, J. Van Humbeeck
Acta. Mater. 52 (2004) 3093-3096
- [Ley 06] *Titanium and Titanium Alloys*
C. Leyens, M. Peters
Wiley-VCH, Warrendale PA, TMS (2006)

- [Li 09]** *Aging effect on martensitic transformation at cryogenic temperatures in Cu-Al-Mn alloy*
S. Li, K. Tsuchiya, T. Koyano
ESOMAT-2009, 02011 (2009)
- [Lan 08]** *Influence of Be addition on order-disorder transformations in β Cu-Al*
F. Lanzini, R. Romero, M.L. Castro
Intermetallics 16 (2008) 1090-1094
- [Lin 81]** *A model of thermoelastic growth of martensite*
H.C. Ling, S.S. Owen
Acta metall. Vol 29 (1981) 1721-1736
- [Lop 13]** *Thermal treatments and transformation behavior of Cu-Al-Be shape memory alloys*
I. Lopez-Ferreño, T. Breczewski, I. Ruiz-Larrea, A. Lopez-Echarri, M.L. Nó, J. San Juan
J. Alloys Compd. 577S (2013) S463-S467
- [Lop 15]** *Elaboración y caracterización de aleaciones con memoria de forma monocristalinas de Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be para altas temperaturas*
I. López Ferreño
Tesis doctoral, Universidad del País Vasco, UPV-EHU, Bilbao (2015)
- [Lop 20]** *High-temperature shape memory alloys based on the Cu-Al-Ni system: design and thermomechanical characterization*
I. López-Ferreña, J.F. Gómez-Cortés, T. Breczewski, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, J.M. San Juan
J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 9972-9984
- [Liu 14]** *Thermodynamics of Thermoelastic Martensitic Transformations*
Yinong Liu
ISSOMAT, Bilbao (2014)

- [Ma 10] *High temperature shape memory alloys*
J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe
Int. Mater. Rev. 55 (2010) 257-315
- [Mal 08] *Influence of aluminum and manganese concentration on the shape memory characteristics of Cu–Al–Mn shape memory alloys*
U.S. Mallik, V. Sampath
J. Alloys Compd. 459 (2008) 142–147
- [Man 87] *The Stabilization of Martensite in Cu-Zn-Al*
M. Mantel, R. Rapacioli, G. Guenin
Proceedings, ICOMAT-86, Japan Inst. Metals (1987) 786-793
- [Mas 86] *Binary Alloys Phase Diagrams*
Ed. T.B. Massalski, ASM (1986)
- [Miy 06] *Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys*
S. Miyazaki, H.Y. Kim, H. Hosoda
Mater. Sci. Eng.A 438–440 (2006) 18–24
- [Miy 09] *Thin Film Shape Memory Alloys. Fundamentals and Device Applications*
S. Miyazaki, Y. Qing Fu, W.M. Huang
Cambridge University Press 2009
- [Mor 98] *Étude par diffraction des rayons X des effets du cyclage pseudo-élastique de l'alliage à mémoire de forme Cu-Al-Be*
F. Moreau
Tesis doctoral, Univerite de Metz, France (1998)
- [Muk 88] *Preparation and properties of fine grain β Cu-Al-Ni strain memory alloys*
K. Mukunthan, L.C. Brown
Metall. Trans. A 19 A (1985) 2921-2929

- [Mwa 85] *L'influence du nickel sur les transformations hors d'équilibre Dans les alliages à mémoire de forme de Cu-Zn-Al-Ni et du Cu-Al-Ni*
N. Mwanba
Tesis doctoral Katholieke Universiteit Leuven, Lovaina, Belgique (1995)
- [Nak 90] *Site Determination of Ni Atoms in Cu-Al-Ni Shape Memory Alloys by Electron Channelling Enhanced Microanalysis*
Y. Nakata, T. Tadaki, K. Shimizu.
Mater. Trans., JIM 652 (1990) 652-658
- [Nii 18] *Cryogenic superelasticity with large elastocaloric effect*
K. Niitsu, Y. Kimura, T. Omori, R. Kainuma
NPG Asia Mater. (2018) 10, e457
- [Ola 32] *An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys.*
A. Ölander
Am. Chem. Soc. (1932) 54 3819-33.
- [Ols 75] *Thermoelastic behaviour in martensitic transformations*
G.B. Olson, M. Cohen
Scr. Metall. 9 (1975) 1247-1254
- [Ort 88] *Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations*
J. Ortin, A. Planes
Acta metall. 36 (1988) 1873-1889
- [Ots 79] *Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys*
K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu
Acta Metal. 27 (1979) 585-601

- [Ots 98] *Shape Memory Materials*
K. Otsuka, C.M. Wayman
Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, (1998)
- [Ots 05] *Physical Metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys*
K. Otsuka, X. Ren
Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 511-678
- [Per 02] *Determination of the next-nearest neighbor order in β phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys*
I.J. Pérez-Landazabal, V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. Campo, J. San Juan.
Appl. Phy. Lett., 81 (2002) 1794-1796
- [Per 03] *Determination of the order in γ_1 intermetallic phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys*
J.I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, M.L. Nó, J. San Juan
Intermetallics, Vol 11 No 10 (2002) 927-930
- [Per 06] *Study of the stability and decomposition process of the β phase in Cu-Al-Ni shape memory alloys*
J.I. Pérez-Landazabal, V. Recarte, V. Sánchez-Alarcos, M.L. Nó, J. San Juan
Mater. Sci. Eng. A 438-440 (2006) 734-737
- [Pop 64] H. Pops, T.B. Massalski
Trans. AIME 230 (1964) 1662-1668
- [Rec 96] Precipitation of the stable phases in Cu-Al-Ni shape memory alloys
V. Recarte, I. Hurtado, J. Herreros, M.L. Nó, J. San Juan
Scrip. Mater. 34, 2 (1996) 255-260

- [Rec 97a]** *Ordering temperatures in Cu–Al–Ni shape memory alloys*
V. Recarte, O. A. Lambri, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan
Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 3513-3515
- [Rec 97b]** *Estudio de los parámetros microestructurales que controlan la transformación martensítica en las aleaciones de Cu-Al-Ni con memoria de forma*
V. Recarte
Tesis doctoral, Universidad del País Vasco, UPV-EHU, Bilbao (1997)
- [Rec 99a]** *Dependence of martensitic transformation characteristics on concentration in Cu-Al-Ni shape memory alloys*
V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan
Mater. Sci. Eng. A 273-275 (1999) 380-384
- [Rec 99b]** *Evolution of martensitic transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys during low-temperature aging*
V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan
J. Mater. Res. vol 14 N7 (1999) 2806-2813
- [Rec 99c]** *Ordering Kinetics in Cu-Al-Ni shape memory alloys*
V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, M.L. Nó, J. San Juan
J. Appl. Phys. 86 10 (1999) 5467-5473
- [Rec 02]** *Influence of Al and Ni Concentration on the Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni shape memory alloys*
V. Recarte, R.B. Pérez-Sáez, E.H. Bocanegra, M.L. Nó, J. San Juan
Metall. Mater. Trans. A 33A (2002) 2581-2591
- [Rod 89]** *Etude de la fatigue thermique et thermomécanique d'un alliage a mémoire de forme haute temperatura type Cu-Al-Ni*
P. Rodríguez
Tesis Doctoral, I.N.S.A. Lyon, France (1989)

- [Rod 08] *A new quantitative approach to the thermoelastic martensitic transformation: The density of elastic states*
J. Rodríguez-Aseguinolaza, I. Ruiz-Larrea, M.L. Nó, A. López-Echarri, J. San Juan
Acta Mater. 56 (2008) 6283-6290
- [Rui 19] *Strain relaxation in Cu-Al-Ni shape memory alloys studied by in situ neutron diffraction experiments*
I. Ruiz-Larrea, A. López-Echarri, J. F. Gómez-Cortés, M. L. Nó, D.W. Brown, L. Balogh, T. Breczewski, J. San Juan
J. Appl. Phys. 125-082536 (2019)
- [Sab 79] *Crystallographic similarities in Shape Memory Martensites*
T. Saburi, C.M. Wayman
Acta Metall. 27, (1979) 979-995
- [Sab 80] *The Shape Memory Mechanism in 18R Martensitic Alloys*
T. Saburi, C.M. Wayman, K. Takata, S. Nenno
Acta Metall. 28, (1980) 15-32
- [Sak 89] *Effect of heat treatment on thermally formed martensite phase stabilities in metastable Cu-Al-Ni shape memory alloys*
H. Sakamoto, K. Shimizu
ISIJ Int., 29 (1989) 395
- [San 06] *Applications of Shape Memory Alloys to the transport industry*
J. San Juan
International Congress on Innovative Solutions for the Advancement of the Transport Industry, TMS, San Sebastian (2006)
- [San 08] *Superelasticity and Shape Memory in Micro -and Nanometer -scale Pillars*
J. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh
Adv. Mater. 20 (2008) 272-278

- [San 09]** *Nanoscale shape-memory alloys for ultrahigh mechanical damping*
J. San Juan, M.L. Nó, C.A. Schuh
Nat. Nanotechnol. 4 (2009) 415-419
- [Sap 03]** *Time-dependent phenomena during martensite ageing of Cu-Al-Be shape memory alloys*
K. Sapozhnikov, S. Golyandin, S. Kustov, J. Pons, E. Cesari, M. Morin
J. Phys. IV, 112 (2003) 557-560
- [Sch 06]** *The use of shape memory alloy wires in actuators*
F. Schiedeck, T. Hemsel, J. Wallaschek
Solid State Phenom. 113 (2006) 195–198
- [Sch 09]** *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*
A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D. Field
Springer (2009)
- [Sun 90]** *Microstructure and its development in Cu-al-Ni alloys*
T.S. Sun, G.W. Lorimer
Metall. Trans. A 21A (1990) 575-588
- [Sut 99]** *Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys*
Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida
Mater. Sci. Eng. A 273-275 (1999) 375-379
- [Tak 02]** *Effect of Heat Treatment and Sn Content on Superelasticity in Biocompatible TiNbSn Alloys*
E. Takahashi, T. Sakurai, S. Watanabe, N. Masahashi, S. Hanada
Mater. Trans. 43 (2002) 2978-2983

- [Tan 97] *Thermodynamic study of the low-temperature phase B19' and the martensitic transformation in near-equiatomic Ti-Ni shape memory alloys*
W. Tang
Metall. Trans. 28A (1997) 537-544
- [Tok 79] *Neutron Diffraction Studies of Crystal Structures of Stress-induced Martensites in a Cu-Al-Ni Alloy*
M. Tokonami, K. Otsuka, Y. Ywata, I. Shibuya
Proc. ICOMAT-79, Ed. Dpt. of Materials Science and Engineering, M.I.T. Massachusetts, USA (1979) 639-644
- [Wan 65] *Crystal structure and a unique martensitic transition of TiNi*
F.E. Wang, W.J. Buehler, S.J. Pickart
J. Appl. Phys. 36 (1965) 3232-3239
- [War 74] *Martensitic transformations in Cooper-Silver- and Gold-based alloys*
H. Warlimont, L. Delaey
Prog. Mater. Sci. 18 (1974) 1-154
- [Way 83] *Phase transformations, nondiffusive, en Physical Metallurgy*
C.M. Wayman
Ed. R.W Cahn y P. Haasen, Elsevier Science Publishers BV, (1983)
1031-1074
- [Wil 12] *Strains, planes, and EBSD in materials science*
A.J. Wilkinson, T.B. Britton
Mater. Today V.15, 9 (2012) 366-376
- [Wol 93] *Thermally- and stress- induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics*
P. Wollants, J.R. Roos, L. Delay
Prog. Mater. Sci. 37 (1993) 227-288

- [Yam 11]** *Shape memory and superelastic alloys*
K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki
Woodhead Publishing, Cambridge (2011)
- [Zak 96]** *Shape memory effect in cryogenic Cu-Al-Mn alloys*
G. Zak, A.C. Kneissl, G. Zatulskij
Scr. Mater. 34 (1996) 363-367
- [Zhe 07]** *Cu-Al-Mn alloy with shape memory effect at low temperature*
Y. Zheng, L. Chongjian, W. Farong, Y. Long
J. Alloys Compounds 441 (2007) 317-322

