

Índice general

1. Introducción	3
1.1. Transformación Martensítica	3
1.2. Pseudoelasticidad	7
1.3. Memoria de forma	8
1.4. Aleación Cu-Zn-Al	9
1.5. Esponjas metálicas	11
1.6. Esponjas con memoria de forma	15
2. Procedimiento Experimental	17
3. Resultados y discusión	18
4. Conclusiones	19

Resumen

Capítulo 1

Introducción

1.1. Transformación Martensítica

Las transformaciones de fase se dividen en dos grupos: con difusión y sin difusión, dependiendo de si hay un movimiento de átomos de largo alcance o no, respectivamente. Las transformaciones sin difusión también reciben el nombre de displacivas, que a su vez se dividen en transformaciones no macroscópicas (implican movimientos atómicos menores a un parámetro de red), y macroscópicas (más de un parámetro de red).

La transformación martensítica corresponde a una transformación de fase displaciva y sin difusión en estado sólido. En estas transformaciones se produce un reajuste de los átomos que se mueven cooperativamente distancias menores a un parámetro de red por lo que no ocurre difusión de largo alcance. Esto hace que la fase inicial y la fase martensítica tengan la misma composición. En la figura 1.5 se muestra el diagrama de equilibrio Cu-Zn, y puede verse que si se comienza con una fase β y se enfría lo suficientemente lento para permitir difusión, ocurre un reajuste de los átomos, obteniéndose dos fases estables α y γ . Para obtener una transformación martensítica, debe enfriarse muy rápidamente la aleación desde la fase β , para evitar que los átomos puedan difundir y formar fases de equilibrio.

La fase martensítica se forma por nucleación y crecimiento de placas, las cuales nuclean de forma heterogénea en bordes de grano y defectos de la red. Cada aguja crece en distintas direcciones, según las tensiones que se generen en la red, hasta alcanzar otro borde de grano o placa de martensita. Además, si bien la red sufre una distorsión en cada placa, la suma de todas las distorsiones del material es nula. La interfase entre la placa de martensita y la austenita avanza a la velocidad del sonido, lo que hace que la transformación no dependa del tiempo, sino únicamente de la temperatura. Esta interfase se llama plano de hábito, pertenece a ambas fases simultáneamente y no está distorsionado. Este plano se acomoda por medio de cizalladura o por maclas de la martensita. El hecho de que la deformación total del material sea nula no implica que no haya una deformación en la red. En la martensita se ven pequeñas deformaciones (menores a un parámetro de red) para que la estructura martensítica pueda acomodarse sin deformar la austenita. Duering [1] muestra una analogía para explicar esto: Si tenemos una pared compuesta de ladrillos, no podemos cambiar la forma de un solo ladrillo. Deben deformarse los alrededores o el ladrillo se acomoda a la forma del hueco disponible en la pared.

Las primeras agujas de martensita se forman al enfriar rápidamente la fase matriz

a la temperatura Martensite start (M_s). A medida que disminuye la temperatura se van formando nuevas agujas y crecen las ya existentes hasta que se llega a una temperatura a la cual ya no se forma martensita, Martensite finish (M_f). Esto no significa que la estructura sea completamente martensítica. Como la transformación implica una expansión de la red, la formación de varias placas puede dejar la austenita remanente comprimida, sin espacio para transformar. También puede ocurrir lo inverso, transformar desde una estructura martensítica a la fase inicial por un aumento de la temperatura, pasando las temperaturas Austenite start (A_s) y Austenite finish (A_f).

Otra forma de inducir la transformación martensítica es por medio de una tensión aplicada, es equivalente al calentamiento y enfriamiento pero en sentido contrario. Enfriar a una temperatura entre M_s y M_f es equivalente a aplicar una tensión cada vez mayor, mientras que calentar para revertir la transformación equivale a una disminución en la fuerza aplicada. La martensita que se forma por arriba de M_s por medio de una tensión aplicada recibe el nombre de martensita inducida por tensión (SIM)

Como dijimos anteriormente la martensita se acomoda al espacio disponible por maclado o cizalladura. Dependiendo del o de los mecanismos que ocurran se obtendrán distintas morfologías y propiedades. En la transformación por maclado, donde existe una simetría entre la estructura de la fase matriz y la nueva, los cristales están conectados por movimientos menores a un parámetro de red, mientras que en la transformación por deslizamiento (o reconstructiva) ocurre un movimiento infinitesimal de los átomos, y por ende, la rotura y formación de los enlaces atómicos. Estos dos mecanismos son utilizados por los aceros, elementos puros y estructuras como el CsCl [1, 2]. El hecho de romper enlaces y formar nuevos hace que las transformaciones de estos elementos sea irreversible. Por otro lado las aleaciones con memoria de forma como Cu-Zn-Al o Cu-Zn-Ti sólo sufren un cambio de forma por maclado y no por deslizamiento, lo que hace que esta deformación sea reversible. Además el plano de hábito en la transformación por maclado tiene mayor movilidad. Esto hace que al aplicar o retirar una tensión (o enfriar o calentar) la interfase se mueva fácilmente a medida que ocurre la transformación a martensita, o retransformación a austenita.

El avance de la transformación martensítica se puede seguir midiendo diferentes parámetros como la variación de resistencia eléctrica, el cambio de longitud o de volumen en función de la temperatura. Otra forma de medir la transformación martensítica de manera precisa es realizando una curva de tensión vs deformación, la cual puede verse un esquema en la Fig. 1.1. En la sección marcada con I la curva corresponde a la deformación elástica de la aleación. En la sección II, Cuando se alcanza una tensión suficiente para iniciar la transformación, la pendiente comienza a disminuir debido al movimiento de las interfases de las agujas de martensita. Como dijimos, estas interfases son bastante móviles por lo que a medida que transforma, aparece un plateau en la curva de tensión deformación. Una vez que la transformación avanza y se encuentran las interfases de las distintas placas o llegan a un borde de grano, su movilidad se reduce y comienza la deformación elástica de la martensita, lo cual se ve como un nuevo aumento en la tensión de fluencia, como puede verse en la sección III. Finalmente, la martensita deforma por deslizamiento. Es muy importante caracterizar el rango de tensiones en el que la martensita deja de deformar por maclado y pasa a deformarse por deslizamiento ya que al mantenernos en este rango, las transformaciones son reversibles y pueden aprovecharse las propiedades de memoria de forma.

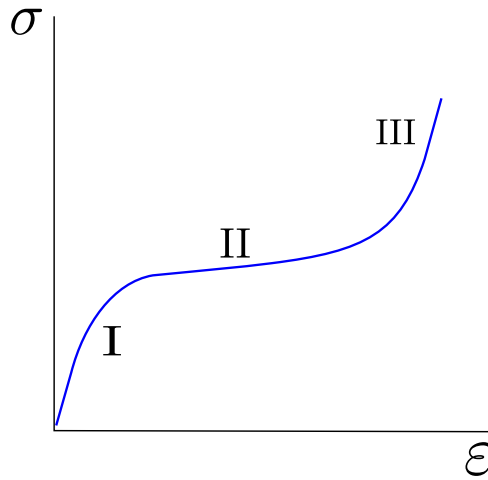


Figura 1.1: Esquema de una curva tensión deformación de una aleación con memoria de forma. Las regiones I, II y III corresponden a las distintas etapas de deformación de la aleación.

Hay que aclarar que la zona II, en la cual ocurre la transformación, no siempre será perfectamente horizontal. Al aplicar una tensión a un material, este se deforma debido al movimiento de dislocaciones en las direcciones compactas de la red cuando esta alcanza la tensión crítica resuelta. La deformación no ocurre en el sentido de la carga aplicada, sino que se deforma en las direcciones compactas. El único caso en que la deformación ocurre en la dirección de la tensión aplicada es cuando ambas coinciden. De esta manera, al aplicar una tensión genérica, la parte que actúa en la deformación se llama tensión crítica resuelta (τ_R) que corresponde a la proyección de la tensión aplicada en las direcciones compactas. Si el material es un monocristal, alcanzará la fluencia plástica cuando alcance la tensión crítica en las direcciones compactas de esta configuración, en este caso veremos el plateau en el segmento de transformación. Si en cambio el material es policristalino, cada uno de los granos tendrá una tensión distinta en sus direcciones compactas. Si se va aumentando la carga, primero llegará a la tensión crítica de algunos granos con orientación más favorable y luego alcanzará la tensión crítica en granos con orientaciones menos favorables. Por esto se necesitarán mayores tensiones para deformar un material policristalino.

La Ley de Smidth calcula la tensión en las direcciones compactas en función de la tensión aplicada y la orientación de la red cristalina. Si se tiene una probeta de sección A , y se le aplica un esfuerzo F , la tensión aplicada será:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

Si λ es el ángulo entre la tensión aplicada y la dirección de deslizamiento o cizalladura, el esfuerzo cortante efectivo que actúa en este plano será:

$$F_R = F \cos(\lambda) \quad (1.2)$$

El área correspondiente al plano donde se ubica la dirección compacta es:

$$A_R = \frac{A}{\cos(\phi)} \quad (1.3)$$

Donde ϕ es el ángulo entre la tensión aplicada y la normal al plano compacto. Por lo anterior, la tensión resuelta que actúa en el plano de direcciones compactas será:

$$\tau_R = \frac{F_R}{A_R} = \frac{F \cos(\lambda)}{\frac{A}{\cos(\phi)}} = \frac{F}{A} \cos(\lambda) \cos(\phi) = \tau \cos(\lambda) \cos(\phi) \quad (1.4)$$

Por encima de la M_s , la formación de martensita a través de una tensión aplicada sigue un comportamiento lineal [3]. Esto es, a mayor temperatura, se necesitará una mayor tensión. Por otro lado si se extrapola hasta que la tensión necesaria sea cero se llega a la M_s . Este comportamiento se describe con una ecuación análoga a la de Clausius-Clapeyron, la cual describe la transformación de una fase a otra:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.5)$$

Donde P , T , ΔS y ΔV son la presión, la temperatura, el cambio de entropía al transformar y el cambio de volumen, respectivamente. En la línea formada por este gráfico coexisten ambas fases. Para la transformación martensítica se utiliza una ecuación equivalente:

$$\frac{d\tau_R}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.6)$$

donde τ_R , T , ΔS y ΔV son la tensión resuelta, la temperatura, el cambio de entropía y el cambio de volumen respectivamente.

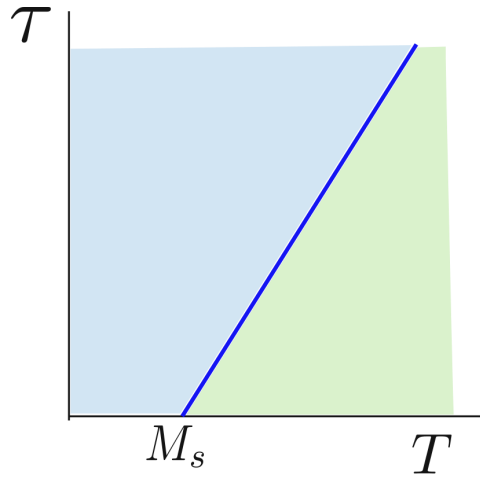


Figura 1.2: Esquema de como varía la tensión de transformación con la temperatura. Puede verse que cuando la tensión es nula, la temperatura de transformación corresponde a la M_s

Por encima de M_s y aplicando una tensión, a medida que avanza la transformación, su avance se hace más difícil. Al superar una determinada temperatura, la tensión necesaria para formar martensita es mayor a la necesaria para mover las dislocaciones. La temperatura a la cual ocurre esto es la M_d , y es la mayor temperatura a la cual se puede obtener martensita por deformación plástica. Por este motivo las aleaciones con memoria

de forma a partir de la formación de SIM, se utilizan en el rango entre M_s y M_d . Para las aleaciones de Cu-Zn-Al, a $T > 50K$, ΔS es prácticamente independiente de la temperatura [3], por lo que consideramos que tiene un comportamiento prácticamente lineal. Puede verse que cuando no hay tensiones aplicadas la temperatura de transformación coincide con la M_s .

1.2. Pseudoelasticidad

Al graficar la fracción martensítica en función de la tensión aplicada, puede verse que presenta una histéresis, por lo que al transformar y retransformar en sentido inverso, la curva no “sigue un mismo camino”. El proceso de transformación martensítica es termo-elástico, es decir, la transformación no se da únicamente por una fuerza impulsora química, sino que se almacena y libera energía elástica. A medida que avanza la transformación con tensiones aplicadas, se almacena energía elástica al transformar y se libera al retransformar en sentido inverso. Otras causas del almacenamiento de energía elástica son la fricción que produce el movimiento de interfaces y la creación de defectos. El área encerrada en la curva es la energía consumida en un ciclo de transformación y retransformación dándole a los materiales con memoria de forma la propiedad de amortiguadores.

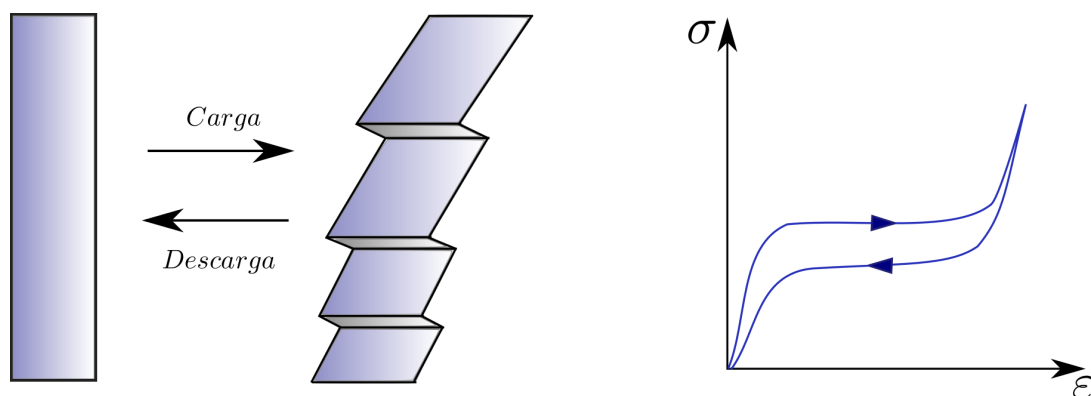


Figura 1.3: A la izquierda esquema de un material que transforma y vuelve al estado inicial al aplicar y retirar una carga respectivamente. A la derecha mismo esquema de transformación donde puede verse la energía consumida al realizar un ciclo de carga y descarga.

Stoiber [4] atribuye el gasto de energía en la transformación a los siguientes fenómenos:

- Procesos como nucleación
- Procesos de no equilibrio inducidos por esfuerzos externos (temperatura o tensiones) que actúan como fuerza impulsora para la transformación
- Contribuciones irreversibles como trabajo de fricción para mover interfases
- Envejecimiento y estabilización de fases (por ejemplo a altas temperaturas)

La histéresis puede verse en la zona de transformación donde se consume y se libera energía al transformar y retransformar respectivamente. También se ve en la zona donde ya se transformó a martensita y se consume energía en el movimiento de interfases entre martensita y austenita (planos de hábito).

1.3. Memoria de forma

Al enfriar una muestra de austenita a una temperatura inferior a M_f la muestra transformará a martensita. Por otro lado al calentarla a una temperatura mayor a A_f volverá a transformarse a austenita. Si la muestra de martensita (por debajo de M_s) se deforma plásticamente y luego se calienta por encima de A_f , recuperará su forma original a medida que transforma a austenita. Si luego se enfría nuevamente no habrá un cambio de forma. Este efecto se llama “memoria de forma” ya que ocurre una sola vez, a menos que se vuelva a deformar la muestra en la fase martensítica. La figura 1.8 muestra un esquema del efecto de memoria de forma. Existe otra propiedad llamada memoria de forma doble en la que la muestra al enfriarse desde austenita a martensita recuperará el estado inicial de deformación. Este comportamiento es mucho más complejo y no se tratará en este trabajo.

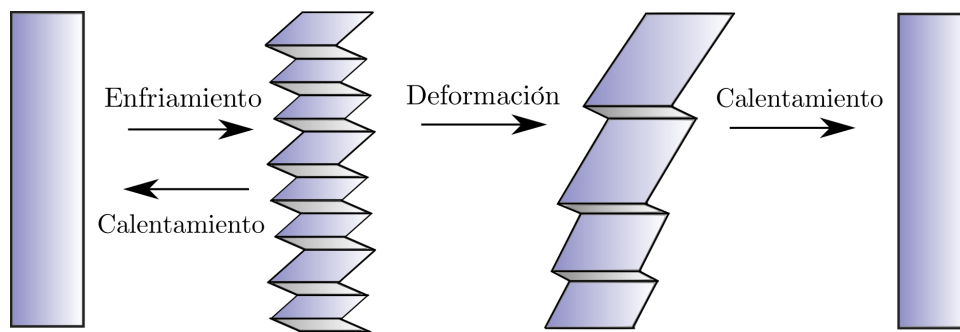


Figura 1.4: Esquema del efecto de memoria de forma. Al enfriar la probeta pasa a estado martensítico. Si luego se deforma y posteriormente se calienta la estructura vuelve a su forma inicial.

Al enfriar la austenita puede transformarse formando agujas de martensita con orientaciones distintas. El efecto de memoria de forma se basa en que la austenita tiene mayor cantidad de simetrías que la martensita. Así la austenita puede transformarse de distintas formas a martensita, pero existe sólo una forma en que la martensita transforma a austenita. Esto hace que al retransformar desde la martensita deformada a austenita recupere su forma original.

Si la transformación se produce térmicamente, se van formando muchos tipos de martensita en distintas direcciones, acomodándose a las tensiones y al espacio disponible en la red. Cuando se producen por una tensión aplicada, las agujas se forman deslizando planos en la dirección de mayor tensión resuelta. Así todas las agujas de martensita quedan alineadas en la misma dirección. Esto hace que al calentar y transformar a austenita todo se mueva en la misma dirección y recupere la forma original. Puede ocurrir que se formen dos placas en distinta dirección y se crucen, esto hace que en el punto donde se crucen “queden enganchadas”, análogo a lo que ocurre con las dislocaciones, generando un impedimento para que las láminas deslicen al acomodarse. Un efecto similar se

dá por el envejecimiento y estabilización de la martensita. Estos son efectos que deben evitarse ya que van en detrimento de las propiedades de memoria de forma.

1.4. Aleación Cu-Zn-Al

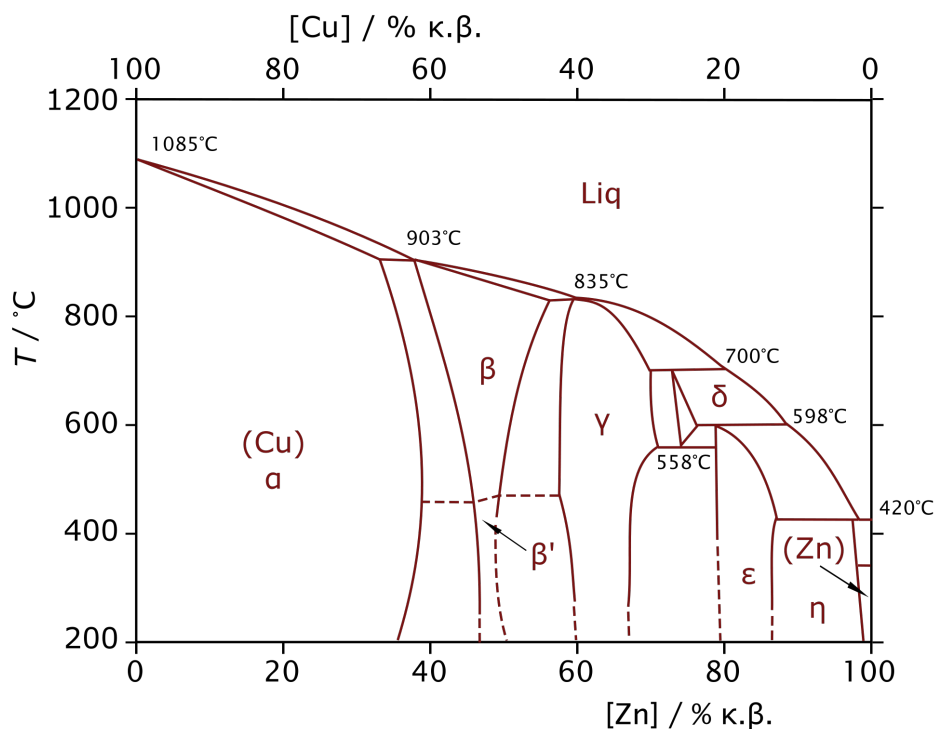


Figura 1.5: Diagrama de equilibrio Cu-Zn [11]

En el diagrama de fases estables de la aleación Cu-Zn pueden verse las distintas fases α , β , γ y otras más complejas. La fase que nos interesa es la β , estable a alta temperatura y con una concentración electrónica de 1.48, la cual posee una estructura BCC de tipo A2, esto es, los átomos se encuentran desordenados ocupando cualquier posición de la red. Siguiendo el gráfico de equilibrio de la Figura 1.5 si se realiza un enfriamiento lento la fase β se descompone en dos fases de equilibrio α y γ . Si se realiza un enfriamiento rápido los átomos sufren un ordenamiento de primeros vecinos, esto es, continúan con una estructura bcc pero los átomos ocupan las posiciones similares a una red de CsCl (estructura B2). Finalmente ocurre un ordenamiento a segundos vecinos llegando a un ordenamiento de tipo L21. Las estructuras martensíticas de la aleación Cu-Zn-Al poseen estructuras muy complejas llamadas Long Period Stacking Order (LPSO). Dependiendo de la secuencia de apilamiento de planos compactos se obtendrán distintos tipos de martensita. La secuencia de planos compactos que compone la martensita depende de la composición de la aleación. Por ejemplo, si se parte de la fase beta L21 se llega a una estructura martensítica 18R, en cambio si se parte de una estructura B2 se obtendrá un apilamiento de 9 planos compactos llamado 9R. La fase de nuestro interés para obtener una aleación con propiedades de memoria de forma es la 18R, la cual puede formar en la transformación $\beta \rightarrow 18R$ veinticuatro variantes martensíticas dependiendo del orden de

$Cu(g)$	$Zn(g)$	$Al(g)$	$M_s (C^\circ)$
12.53	2.81	1.287	-34.08
12.53	2.53 (-10 %)	1.287	25.97
12.53	2.38 (-15 %)	1.287	87.87
12.53	1.61	1.287	285.6

Cuadro 1.1: En esta tabla se muestra como la variación de pequeñas cantidades de Zn puede generar grandes cambios en la M_s . Los datos se obtuvieron utilizando la fórmula 1.8

apilamiento de los planos compactos. No entraremos en detalle respecto de la estructura de las fases, sino que se presentan de manera ilustrativa.

La aleación de Cu-Zn-Al es muy susceptible a cambios de composición, por ende un cambio muy pequeño en la cantidad de un aleante puede cambiar en gran medida la M_s . Como se ve en el diagrama estable Cu Zn, a altas temperaturas y con una composición electrónica e/a de alrededor de 1.48 la aleación se compone de una fase β (bcc). La concentración electrónica de nuestra aleación está dada por la expresión:

$$\frac{e}{a} = 1 + C_{Zn} + 2C_{Al} \quad (1.7)$$

donde C_x es la concentración atómica de cada elemento y va desde cero hasta uno. La M_s también puede escribirse en función de las concentraciones, existen distintas fórmulas empíricas que pueden usarse. Para una concentración electrónica de $\frac{e}{a} = 1,48$ la que mejor ajusta es la siguiente:

$$M_s[K] = 2686 - 6400C_{Zn} - 9000C_{Al} \quad (1.8)$$

Si además usamos que:

$$C_{Cu} + C_{Zn} + C_{Al} = 1 \quad (1.9)$$

podemos obtener las concentraciones necesarias para una determinada M_s buscada. Esto es muy útil ya que buscamos tener una M_s menor a la temperatura ambiente, para luego poder deformar y obtener un comportamiento pseudoelástico a temperatura ambiente. Si la M_s es mayor, la muestra deberá deformarse a mayor temperatura, lo cual exige la utilización de un equipo más complejo capaz de controlar simultáneamente tensiones y temperatura.

En la tabla ?? puede verse como una leve variación en el contenido de distintos aleantes cambia muy marcadamente la M_s . Además hay que tener en cuenta que al fundir la aleación, el Zn se volatiliza y se pierde fácilmente, lo que como dijimos genera un gran cambio en la M_s de la aleación. Esto puede contrarrestarse agregando una cantidad de Zn extra para compensar el que se perderá en la fundición.

Además de la composición, las temperaturas de transformación varían dependiendo de la historia térmica que sufrió la aleación, ya que influye en la estabilización de las distintas

fases. Por ejemplo en un austenizado (fase beta) a mayor temperatura se produce un mayor crecimiento de granos, lo que lleva a un aumento en las temperaturas de transformación (Hall-Petch). Otro factor importante es el envejecimiento a altas temperaturas. A partir de los 120 grados la martensita comienza a estabilizarse, disminuir su energía libre, lo que genera que las temperaturas y tensiones de transformación se modifiquen (A_s y A_f aumentan). Como la estabilización de las fases se produce por difusión, los parámetros que la controlan son las temperaturas, tensiones aplicadas y la concentración de vacancias. Queda claro que las primeras dos variables pueden controlarse fácilmente, mientras que para la concentración de vacancias es más complejo.

A altas temperaturas, donde se encuentra el campo de la fase β , la aleación presenta un rápido crecimiento de grano. Las interfaces son frágiles, y propensas a falla por fisuras intergranulares. En la bibliografía pueden encontrarse distintos elementos que actúan como refinadores de grano. Generalmente actúan formando precipitados que facilitan la nucleación heterogénea y dificultan el crecimiento de grano. Es por esto que no generan un cambio en las temperaturas de transformación. Rit Elst et. al [5] realizó un estudio con diferentes refinadores: Co, Ti y B. Encontró que el que producía un mayor efecto era el B, ya que formaba precipitados de AlB_2 . Con una cantidad entre 0.04 y 0.6 de B, obtuvo un tamaño de grano de D_{beta} entre 50 y 100 μm . Los otros elementos demostraron tener un menor efecto de reducción. Basándonos en este trabajo se utilizó en el presente trabajo AlB_2 como refinador.

Otra forma de disminuir el tamaño de grano es por medio de trabajado mecánico. Resulta evidente que la esponja tendrá su morfología final desde la colada de la fundición, por lo que no puede trabajarse mecánicamente. Además no es posible realizar un enfriamiento rápido. Las esferas de sílica gel son malas conductoras de calor. Si se busca enfriar rápidamente la estructura luego de colada, se obtendrá una capa exterior con granos finos, pero el interior igualmente tardará en enfriarse. Por esto queda como única opción para reducir el tamaño de grano la utilización de refinadores.

1.5. Esponjas metálicas

Los materiales celulares están compuestos por un conjunto de celdas que se repiten formando una estructura porosa. Existen muchos tipos de sólidos celulares con propiedades muy distintas, por ejemplo, esponjas poliméricas como el poliestireno expandido (más conocido como tergopor), el honeycomb utilizado dentro de paneles sandwich de materiales compuestos, paneles de aluminio poroso en automóviles y muchos otros. Presentan muy buenas propiedades como por ejemplo baja densidad, buena aislación térmica y una buena capacidad de absorción de energía.

Básicamente los materiales celulares pueden agruparse según distintas características como el material que compone la estructura y la geometría de las celdas. Las estructuras son llamadas abiertas o cerradas cuando las celdas están interconectadas entre si o no respectivamente. La forma de las celdas puede ser esféricas, elipsoidales, o continuas (como el honeycomb). Estas últimas presentan una gran anisotropía en sus propiedades, mientras que otras esponjas son más isotrópicas cuanto más esféricos son los poros. Generalmente las propiedades de los materiales celulares se describen a partir de las propiedades del material de la estructura.

La principal característica morfológica que influye en las propiedades mecánicas es la relación entre la densidad de la esponja y la densidad del sólido llamada densidad aparente (ρ^*/ρ_s) [8]. Por otro lado las propiedades mecánicas no están relacionadas al tamaño de las celdas si no a la relación entre el espesor y el largo de las paredes de las mismas.

Al aplicar una carga a una esponja y realizar un gráfico tensión vs deformación se distinguen tres tramos, los cuales presentan un comportamiento distinto. Inicialmente se ve un segmento que pareciera ser recto, o sea comportamiento elástico. En el caso de esponjas con celdas abiertas, este tramo es más marcado, y la deformación elástica se debe a que las paredes de las celdas se flexionan por pandeo. En las esponjas con estructuras cerradas el comportamiento es más complejo, y la deformación se debe a la flexión de las paredes y el estiramiento de las superficies de los poros. En esta primera instancia la pendiente es inferior al modulo de Young de la esponja (E) debido a que ocurre una microdeformación plástica en los puntos más débiles de la estructura. Para poder medir el modulo de Young se realiza una carga, y luego se mide la pendiente en un ciclo de descarga. En el segundo tramo de la curva tensión deformación, puede verse un plateau de deformación debido al colapso de la estructura. Las paredes de las celdas comienzan a ceder por fluencia o fracturas. Este plateau se mantiene hasta llegar a una deformación de densificación, donde la estructura ya se encuentra comprimida y el módulo elástico aumenta abruptamente. Hay que tener en cuenta que la anisotropía en la forma de las celdas puede llevar a una gran diferencia en las propiedades de la esponja en distintas direcciones.

Hay distintas formas con las cuales pueden caracterizarse las propiedades mecánicas de las estructuras celulares. Una forma muy utilizada es por medio de elementos finitos. Otra forma es a partir de un análisis micromecánico simplificando la estructura como un conjunto de columnas (celdas abiertas), o un conjunto de celdas *tetrakaidecahedral*?. Si bien esta segunda opción supone una gran simplificación de la estructura se llegan a resultados que concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente. Las principales propiedades mecánicas se describen a partir de la densidad específica según:

$$\frac{F^*}{F_s} = A \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^n \quad (1.10)$$

Donde F^* es la propiedad de la esponja que se quiere caracterizar, F_s es la característica del material sólido, ρ^* y ρ_s son las densidades de la esponja y del sólido respectivamente, A es una constante relacionada a la geometría de la esponja y n otra constante. De acuerdo a la ecuación 1.10 el módulo de Young E y el módulo de corte G [1] serán:

$$\frac{E^*}{E_s} = C_1 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^2 \quad (1.11)$$

Donde la constante C_1 depende de las características geométricas de la esponja. Además hay una diferencia entre el módulo E en tensión y compresión, siendo el primero levemente inferior. La ecuación 1.10 también puede utilizarse para describir otras propiedades como la tensión de transformación y la energía disipada/absorbida en ciclos de compresión en el caso de esponjas compuestas por materiales con memoria de forma como veremos en la sección 1.6 de este capítulo.

La tensión a la cual ocurre el colapso de la estructura (σ_{pl}^*) y la tensión de fluencia del material que la compone (σ_{ys}) están relacionadas con la densidad relativa según:

$$\frac{\sigma_{pl}^*}{\sigma_{ys}} = C_3 \left(\frac{\rho^*}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.12)$$

Donde nuevamente C_3 depende de las características geométricas de la estructura. A partir de varias mediciones se llegó a que $C_3 \sim 0,3$ para la mayoría de las esponjas [6]. Es muy importante conocer el valor de σ_{pl}^* ya que es la carga a la cual la estructura comienza a colapsar. Las esponjas metálicas tienen un poder de amortiguamiento de entre cinco y diez veces el del material sólido [7] lo que las hace una muy buena opción para aplicaciones donde se busca amortiguar cargas.

Generalmente la deformación se produce como bandas perpendiculares a la tensión aplicada. Estas bandas suelen tener el espesor de una celda, y en ellas la tensión alcanza la tensión de fluencia mientras que en las zonas externas se mantiene en el rango elástico. Las bandas donde se concentra la deformación se endurecen, llegan a un punto en que ya no siguen deformándose, por lo tanto o aumentan su espesor o se forman nuevas bandas.

Al comprimir una probeta, las caras exteriores de la misma no sostendrán carga ya que son superficies con menos restricciones. La carga es soportada por las partes en el interior de la estructura. Gibson [6] realizó ensayos variando el tamaño de la muestra y concluyó que cuando la esponja tiene dimensiones infinitas (mucho mayores a las dimensiones de las celdas) el módulo de Young tiende al valor del módulo del material sólido. A medida que las dimensiones disminuyen y se acercan al tamaño de algunas celdas comienzan a actuar los efectos de borde, las superficies de la celda comienzan a actuar como concentradores de tensiones y el módulo de Young de la esponja disminuye respecto al del material sólido. Es por esto que todas las muestras de esponjas a ensayarse deben tener dimensiones de por lo menos seis a siete celdas, de esta forma se asegura la performance de la esponja no se vea afectada por los efectos de borde.

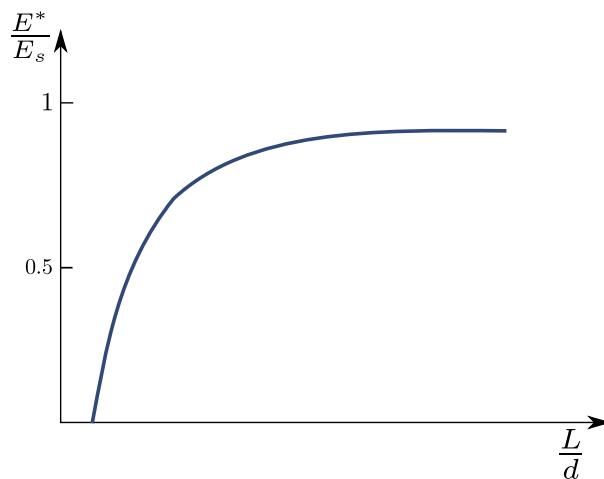


Figura 1.6: Esquema de como varía el Módulo de Young relativo de la esponja. L es el largo de la esponja y d es el tamaño de los poros de la estructura celular.

Fatiga es un fenómeno que ocurre cuando se somete una estructura a una tensión cíclica, la cual oscila entre dos valores determinados. Estos valores pueden ser ambos

positivos, ambos negativos o de distintos signos. Se utiliza un parámetro R que relaciona ambas tensiones según:

$$R = \frac{|\sigma_{min}|}{|\sigma_{max}|} \quad (1.13)$$

Los ensayos de fatiga consisten en someter a una probeta a cargas cíclicas ($\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_{min}$) y evaluar su comportamiento. La probeta puede no sufrir ningún daño, nuclear pequeñas fisuras, o romperse de forma frágil. En un ensayo de fatiga se evalúa para que cantidad de ciclos (N_f) comienzan a nuclearse estas fisuras. En ensayos con esfuerzos cíclicos en tensión se define el límite como el número de ciclos a la cual se producen fisuras en la estructura que la llevan a la rotura con un determinado $\Delta\sigma$. En ensayos de compresión el límite se define como el número de ciclos para el cual comienza el colapso de la estructura.

Luego se realiza un gráfico $\Delta\sigma$ vs. N_f . Este gráfico aporta información muy importante ya que para las aleaciones metálicas generalmente se llega a una determinada tensión para la cual, utilizando valores inferiores, no ocurrirá la falla del material. Además, por convención, se dice que el material tendrá vida infinita si no falla antes de los 1×10^7 ciclos. Tanto en compresión como en tracción se obtienen curvas que siguen las siguientes etapas. Una primera etapa donde aumenta la deformación progresivamente, hasta que alcanza una segunda etapa donde se mantiene constante. Finalmente cuando se llega a un número de ciclos N_f la deformación aumenta abruptamente.

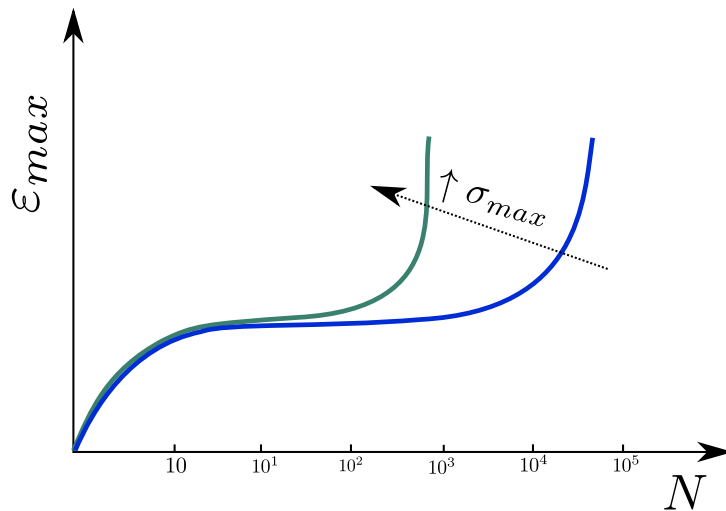


Figura 1.7: Esquema de un ensayo de fatiga de una estructura celular. También se muestra como con el aumento de la tensión máxima aplicada disminuye el número de ciclos para el cual se produce la falla de la estructura.

Si se aplica una tensión cíclica con un valor medio positivo, en la etapa dos, las esponjas metálicas sufren un alargamiento debido a un efecto de creep cíclico. Luego se nuclea una fisura en el punto más débil de la estructura, la cual continua creciendo con muy poca deformación plástica. Por otro lado en un ensayo de compresión, luego de un período de incubación, ocurre una mayor cantidad de deformación plástica que en el caso anterior. Se cree que el mecanismo que ocurre es una combinación de fracturas en las paredes de las celdas y en la estructura, sumado a un creep cíclico. Ashby [7] clasifica los distintos tipos de deformación que pueden ocurrir de la siguiente manera:

- Fisuras se producen en todo el material, y no se diferencia una banda de deformación acumulada.
- La deformación se concentra en distintas bandas. Primero en el punto más débil de la estructura se deforma una banda, una vez que la deformación alcanza un cierto valor se forma una nueva banda en otro punto débil de la estructura. Los sitios donde se forman las bandas de deformación están relacionados con la estructura de la misma. Por ejemplo los sitios de la esponja con mayor densidad pueden mantenerse íntegros, sin deformación plástica.
- Se forma una única banda de deformación la cual se engrosa al aumentar los ciclos.

Como regla general [7] Al utilizar tensiones más altas, la cantidad de ciclos a la cual se produce la fisura disminuye. Al igual que para los materiales sólidos la vida del material está más relacionado con la tensión máxima aplicada que con la diferencia de tensiones en cada ciclo.

1.6. Esponjas con memoria de forma

Como dijimos las esponjas metálicas tienen una capacidad de absorción mucho mayor al del mismo metal sólido. Si a esto se le suma la absorción en energía debido a la pseudo-plasticidad generada por la transformación martensítica, tenemos una estructura con gran capacidad de amortiguamiento y muy bajo peso. En otras palabras, la energía que se utilizaba en una esponja no pseudoelástica para deformar plásticamente, se utiliza ahora para la transformación martensítica. Como esta transformación es reversible una vez que se relaja la tensión aplicada la estructura vuelve a austenita recuperando su forma inicial. En una curva compresión-deformación se identifican distintas regiones correspondientes a cada uno de estos comportamientos. Inicialmente un segmento lineal correspondiente a la deformación elástica por pandeo de la estructura. Luego hay un cambio en la pendiente, donde comienza a ocurrir la transformación martensítica por la tensión aplicada. En este segmento el comportamiento también es prácticamente lineal. Si ahora se libera la carga aplicada, la estructura volverá a su forma original. Puede verse que la curva de deformación en un sentido y otro no “siguen un mismo camino”, esto es, la curva presenta una histéresis (comportamiento pseudoelástico).

Al realizar un esfuerzo en un material macizo la tensión a la cual cambia la pendiente de la curva tensión deformación se llama tensión crítica. Esta tensión esta relacionada con la tensión necesaria para la formación de martensita. Como vimos anteriormente esta tensión aumenta linealmente con la temperatura según la ecuación de Clausius Clapeyron. Cuando se alcanza un determinado valor de temperatura, la tensión crítica comienza a disminuir. Este descenso corresponde a que ahora la tensión crítica coincide con la tensión de fluencia del material. Esto puede corroborarse extrapolando la pendiente de este segmento hasta temperatura ambiente, y se encuentra que a esta temperatura la tensión crítica coincide con la tensión de fluencia del material. En este punto como la tensión crítica para formar martensita es mucho menor, el material formará martensita antes de deformarse. A temperaturas mucho más altas, el material se deformará y no transformará a martensita.

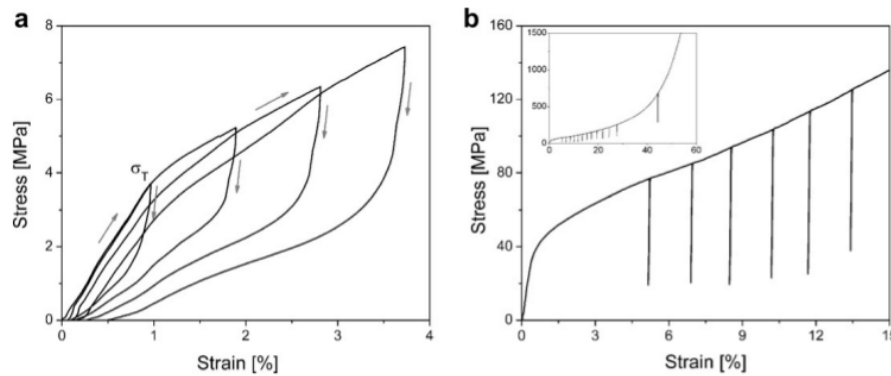


Fig. 3. (a) Stress-strain curves corresponding to compression tests performed at different final strain levels on a pseudoelastic Cu-Zn-Al foam. Critical point σ_T marks the onset of the stress-induced martensitic transformation. (b) Stress-strain compression curve corresponding to a pure Cu foam with similar density as the pseudoelastic sample presented in (a). The applied load has been decreased at regular intervals, resulting in parallel unloading lines. This is the typical behavior of a standard elasto-plastic metal foam. The inset in the figure presents an extended stress-strain range, showing the foam densification.

Figura 1.8: (****Luego pongo mis gráficos****) A la izquierda se muestra una curva de tensión deformación de una esponja de Cu, y a la derecha de una esponja de Cu-Zn-Al pseudoelástica.

Cuando describimos el comportamiento de los materiales con memoria de forma vimos que en la curva tensión deformación hay un plateau durante el cual la tensión se mantiene constante a medida que avanza la transformación martensítica. Al ver el gráfico de deformación de una esponja con material pseudo elástico no aparece este plateau, sino que ocurre un cambio en la pendiente (a partir de la tensión crítica). Esto se debe a que el plateau aparece en el caso de deformarse una probeta monocristalina. La esponja está compuesta por distintos granos, cada uno con una orientación distinta, por lo que la tensión resuelta en cada uno es distinta. Así cada grano transformará a distintos niveles de tensión aplicada. Además la deformación comienza en puntos cercanos a los poros, ya que actúan como concentradores de tensiones. Resumiendo, aumentando la tensión aplicada se logra transformaciones en los granos orientados menos favorablemente, y además la deformación llega a regiones ubicadas más lejos de los concentradores de tensiones. La transformación de granos con direcciones preferenciales también colabora en la falla del material de forma intergranular. Esto ocurre ya que los granos que no se encuentran en direcciones favorables no se pueden acomodar al movimiento de los granos que sí transforman. Aunque estas fallas generan una disminución en la performance de las esponjas, no es significativa ya que estas fisuras pueden tomarse como nuevos poros de la estructura [9]. Claramente este comportamiento se da mientras el tamaño de las fisuras no es muy grande.

Las propiedades de las esponjas con memoria de forma, como el módulo de Young E , Tensión de transformación y la energía absorbida/disipada en un ciclo de transformación también pueden describirse según la ecuación 1.10. Por ejemplo Gibson [6] calcula para esponjas metálicas, utilizando la ecuación 1.11, $A=0.98$ y $n=2$. Mientras que Bertolino [10] llega experimentalmente a que esta ecuación es aplicable a esponjas con memoria de forma, encontrando por ejemplo que para la ecuación 1.11 $A = 1$ y $n = 2,31$, valores muy cercanos a los anteriores.

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

Capítulo 3

Resultados y discusión

Capítulo 4

Conclusiones

Bibliografía

- [1] T W Duering, K N Melton, D Stöckel, C M Wayman *Engineering Aspects of Shape memory Alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1990.
- [2] Ryan S. Elliott, John A. Shaw, Nicolas Triantafyllidis *Stability of thermally-induced martensitic transformations in bi-atomic crystals*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 50 (2002) 2463 – 2493
- [3] Larochette, Pierre Arneodo *Efectos de la difusión en cristales martensíticos de Cu-Zn-Al*. Comisión Nacional de Energía Atómica, Universidad Nacional de Cuyo, 2003.
- [4] Stoiber Johannes *Hysteresis Effects During Martensitic Phase Transformations in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys*. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1993.
- [5] Rit Elst, J V Humbeeck, Marcel Meeus and Luc Delaey *Grain Refinement During solidification of β -Cu Based Alloys*. Z. Metallkunde Bd. 77 (1986) H. 7
- [6] L. J. Gibson *Mechanical Behavior of Metallic Foams*. Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. 30:191–227
- [7] M.F. Ashby, A.G. Evans, N.A. Fleck, L.J. Gibson, J.W. Hutchinson and H.N.G. Wadley *Metal Foams: A Design Guide*. Butterworth Heinemann, 2000.
- [8] Lorna J. Gibson, Michael F. Ashby *Cellular solids*. Cambridge Solid State Science Series, 1997.
- [9] G. Bertolino, P. Arneodo Larochette, E.M. Castrodeza, C. Mapelli, A. Baruj , H.E. Troiani *Mechanical properties of martensitic Cu-Zn-Al foams in the pseudoelastic regime*. Materials Letters 64 (2010) 1448–1450
- [10] G. Bertolino, A. Gruttadauria, P. Arneodo Larochette, E.M. Castrodeza, A. Baruj, H.E. Troian *Cyclic pseudoelastic behavior and energy dissipation in as-cast Cu-Zn-Al foams of different densities*. Intermetallics 19 (2011) 577e585
- [11] Wikimedia Commons
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu-Zn-phase-diagram-greek.svg>