

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Diseño y caracterización de esponjas pseudoelásticas**

**por Lucía Helena Prado**

**Director del Trabajo**

**Dra. Graciela Bertolino**

**Codirector del Trabajo: Dr. Pierre Arneodo Larochette**

**Tutor del Trabajo: Dr. Alfredo Hazarabedian**

**Trabajo de Seminario para optar al título de Ingeniero en Materiales**

**República Argentina**

**2017**





# Diseño y caracterización de esponjas pseudeelásticas

---

SEMINARIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

autor: Lucía Helena PRADO

directora: Dra. Graciela BERTOLINO

codirector: Dr. Pierre ARNEODO LAROCHE

tutor: Dr. Alfredo HAZARABEDIAN

REPÚBLICA ARGENTINA

13 de julio de 2017



# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>6</b>
1.1. Transformación Martensítica . . . . .	7
1.1.1. Transformación martensítica en monocrstales . . . . .	8
1.1.2. Factores que afectan la tensión crítica de transformación . . . . .	9
1.1.3. Transformación martensítica en policristales . . . . .	10
1.2. Pseudoelasticidad . . . . .	11
1.3. Memoria de forma . . . . .	12
1.4. Aleación Cu-Zn-Al . . . . .	13
1.5. Esponjas metálicas . . . . .	15
1.6. Esponjas con memoria de forma . . . . .	18
<b>2. Procedimiento Experimental</b>	<b>21</b>
2.1. Preparación de la aleación . . . . .	21
2.2. Reducción del tamaño de grano . . . . .	21
2.3. Fabricación de esponjas . . . . .	23
2.4. Caracterización y Ensayos . . . . .	24
2.4.1. Medición de temperatura de transformación martensítica . . . . .	24
2.4.2. Metalografía . . . . .	26
2.4.3. Respuesta mecánica a compresión . . . . .	26
2.4.4. Resistencia . . . . .	27
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>30</b>
3.1. Tamaño de grano . . . . .	30
3.1.1. Reducción del tamaño de grano . . . . .	30
3.1.2. Aumento del tamaño de grano . . . . .	35
3.1.3. Discusión . . . . .	36
3.2. Evaluación por resistividad de la integridad estructural . . . . .	38
3.2.1. Ensayos realizados con un monocrystal y un policristal sólidos . . .	39
3.2.2. Ensayos realizados con esponjas . . . . .	44
<b>4. Conclusiones</b>	<b>50</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>53</b>

# Resumen

Las aleaciones con memoria de forma han sido objeto de mucho estudio debido a la gran variedad de aplicaciones que presentan como actuadores y amortiguadores. En el presente trabajo se utilizó una aleación de CuZnAl, la cual presenta excelentes propiedades de memoria de forma y su procesamiento es compatible con el método de fabricación utilizado.

Las esponjas metálicas también fueron ampliamente estudiadas ya que poseen muy buenas propiedades mecánicas, como soportar deformaciones mucho mayores y un peso más bajo que el material sólido. Si esto se combina con la capacidad de recuperar su forma inicial al retirar una carga y la absorción de energía debido al efecto pseudoelástico, se obtiene un material capaz de una excelente amortiguación.

Un aspecto relacionado directamente a la performance de las esponjas es la formación de fisuras intergranulares. El método de fabricación no permite enfriar rápidamente la estructura para lograr un tamaño de grano pequeño. La anisotropía elástica de los granos sumada a las tensiones por transformación y solicitudes mecánicas hacen que sea necesario buscar un método para refinar el tamaño de grano. Esto llevó a realizar un estudio de dos temas principales. En el primero se buscó optimizar el tamaño de grano de la aleación. Por otro lado, se caracterizó el funcionamiento de esponjas cuando son utilizadas como amortiguadores. Se prestó particular interés a la posibilidad de determinar el deterioro de las esponjas mediante análisis simples que se puedan hacer sin quitar la pieza de servicio.

Los resultados obtenidos muestran que el nivel de deterioro de la estructura se puede estimar realizando mediciones de resistividad eléctrica de la misma. En el trabajo se desarrolló un método para discernir la contribución a la variación de las características eléctricas de los diferentes procesos que ocurren durante las deformaciones, que incluyen los cambios por la transformación martensítica y rotura de la estructura.

# Summary

Shape memory alloys are a very active research subject due to the great number of possible applications they can have when used as actuators or shock absorbers. Metal foams have been also extensively studied as they have very good mechanical properties, such as bearing much greater deformations and a lower weight than the corresponding solid material. If this is combined with the ability of shape memory alloys to recover its initial shape upon removal of a charge and their energy absorption due to the pseudoelastic effect, a material capable of excellent damping might be obtained. In this work we studied a Cu-Zn-Al alloy because it presents excellent shape memory characteristics while being compatible with the foam's fabrication method we use.

One aspect which is directly related to the foam's performance is the formation of intergranular cracks. Our current fabrication method doesn't allow the structure to cool fast enough in order to obtain a small grain size. The elastic anisotropy of the grains added to the transformation tensions and the mechanical strains make it necessary to look for a method to refine the grain size. This led to a study of two main subjects. The first one was to optimize the grain size of the alloy. At the other one, the operation of sponges was characterized when used as shock absorbers. Particular interest was given to the possibility of determining the deterioration of the foams by means of a simple analysis which can be made without removing the piece from service.

From our results we can give recommendations on how to perform ball milling using refining additions to achieve the desired grain size while preparing the alloy. We also developed a novel method to determine the mechanical damage of the foam by measuring its electrical conductivity. This method is of particular interest as it can discriminate between variations in the electrical properties due to the martensitic transformations or the physical damage, while being simple to use continuously in-situ.

# Capítulo 1

## Introducción

### Objetivo y organización

Tanto las aleaciones con memoria de forma como las esponjas metálicas son temas que constituyen campos de investigación y desarrollo muy activos actualmente, particularmente por sus aplicaciones como amortiguadores. Resulta de interés combinar ambas propiedades y realizar esponjas a partir de aleaciones con memoria de forma como la aleación Cu–Zn–Al. Estudiar la fabricación y posterior utilización de estas esponjas como elementos amortiguadores son los dos objetivos de este trabajo.

La fabricación de esponjas pseudoelásticas es de por sí interesante y desafiante. Hay muchos aspectos que tienen incidencia directa en las propiedades mecánicas y de memoria de forma de estas aleaciones, como por ejemplo el tamaño de grano. El comportamiento de memoria de forma es óptimo con tamaños de grano grandes, ya que las placas de martensita tienen mayor libertad de movimiento. Sin embargo, la anisotropía elástica hace que tener un tamaño de grano grande lleve a la rotura de la estructura por fisuras intergranulares. Sin embargo, el proceso de fabricación de las esponjas involucra múltiples fundiciones, lo que hace que controlar esta propiedad requiera especial atención. Por este motivo es que proponer un método para la preparación de la aleación utilizando molienda mecánica y un agente refinador fue el primer objetivo del trabajo.

Una vez fabricada la esponja es necesario tener un entendimiento acabado de los procesos que ocurren cuando son expuestas a reiteradas compresiones, por ejemplo, al estar funcionando como amortiguadores. Durante dichos ciclos se combinan los efectos de la transformación martensítica y las deformaciones de la estructura por las tensiones aplicadas. Entender la contribución de cada uno de ellos a variables fácilmente medibles durante la operación de la pieza es el segundo objetivo de este trabajo.

El trabajo está distribuido en tres capítulos principales. La presente introducción, que centra las bases sobre las cuales se desarrolla el trabajo repasando la transformación martensítica, la aleación Cu–Zn–Al y las esponjas metálicas, entre otros temas fundamentales. En la siguiente sección se detallan los diferentes procedimientos experimentales que se utilizaron tanto para el desarrollo del método de control de tamaño de grano como para caracterizar las esponjas resultantes.

Los resultados de cada uno de los ejes de este trabajo se detallan en la sección 3. En ella se propone un procedimiento para la fabricación de la aleación donde se utiliza molienda mecánica en conjunto con una pequeña cantidad de agente refinador para obtener

el tamaño de grano deseado y poder preservarlo luego de fundir la aleación para la fabricación de las esponjas.

El segundo resultado de este trabajo es un método que permite estimar el daño estructural por ciclos de compresiones que sufrió una esponja analizando las variaciones en la conductividad eléctrica de la misma. Este método presenta ventajas sobre otras metodologías conocidas, no sólo por la simpleza del equipo requerido, sino, principalmente, al no requerir retirar la pieza de funcionamiento para ser analizada.

## 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 en estado sólido. En estas transformaciones se produce un reacomodamiento 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.

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 placa 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 aproximadamente 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. Duerig [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 placas de martensita se forman al enfriar rápidamente la fase matriz a la temperatura  $M_s$  (del inglés *Martensite start*). A medida que disminuye la temperatura se van formando nuevas placas y crecen las ya existentes hasta que se llega a una temperatura a la cual ya no se forma martensita,  $M_f$  (del inglés *Martensite finish*). 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  $A_s$  (*Austenite start*) y  $A_f$  (*Austenite finish*). En este trabajo se consideró que la transformación martensítica es completa, mientras que al retransformar a

austenita puede quedar martensita retenida.

Otra forma de inducir la transformación martensítica es por medio de una tensión mecánica 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 (se utilizan las siglas SIM del inglés *Stress Induced Martensite*)

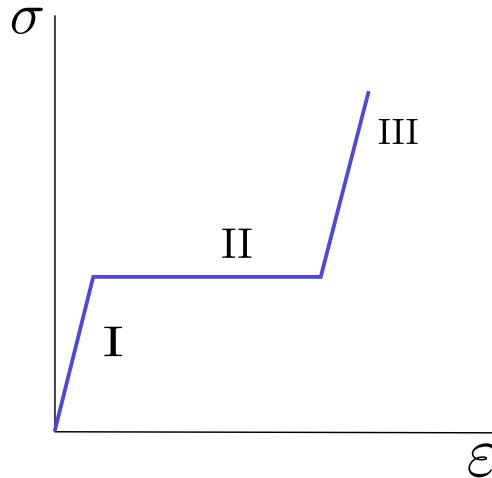
Al solicitar mecanicamente un material el mismo se deforma mediante el movimiento de los átomos de la red, esto puede producirse en general por maclado o por deslizamiento de planos. En el maclado el movimiento de los átomos es inferior al parámetro de red mientras que en el deslizamiento los enlaces se rompen para formar nuevos. 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, 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 figura. 1.1. En la sección marcada con I la curva corresponde a la deformación elástica en fase austenita. En la sección II, cuando se alcanza una tensión suficiente para iniciar la transformación, la pendiente comienza a disminuir debido al movimiento de las interfaces de las placas de martensita. Como dijimos, estas interfaces 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 interfaces 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 transformación, como puede verse en la sección III.

### 1.1.1. Transformación martensítica en monocristales

Un material con una estructura monocrystalina tendrá diferentes direcciones preferenciales para el crecimiento de placas de martensita, por lo que comenzará a transformar cuando la tensión aplicada en una de estas direcciones alcance la tensión crítica. Esta tensión se llama tensión crítica resuelta ( $\tau_R$ ) y corresponde a la proyección de la tensión aplicada en las direcciones preferenciales de transformación. Esta tensión resuelta está dada por la Ley de Schmid, en la que si se tiene una probeta de sección A, y se le aplica un esfuerzo F, la tensión aplicada será:

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



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

Si  $\lambda$  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 de transformación es:

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

Donde  $\phi$  es el ángulo entre la tensión aplicada y la normal al plano de transformación. Por lo anterior, la tensión resuelta que actúa en el plano será:

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

Generalmente el término  $\cos(\lambda) \cos(\phi)$  recibe el nombre de factor de Schmid. Cuando la tensión resuelta  $\tau_R$  alcanza la tensión crítica de transformación comenzarán a formarse y crecer las placas de martensita. Este formalismo es análogo a la deformación plástica, aunque lo que ocurre en ese caso, es que los planos deslizarán en las direcciones compactas.

### 1.1.2. Factores que afectan la tensión crítica de transformación

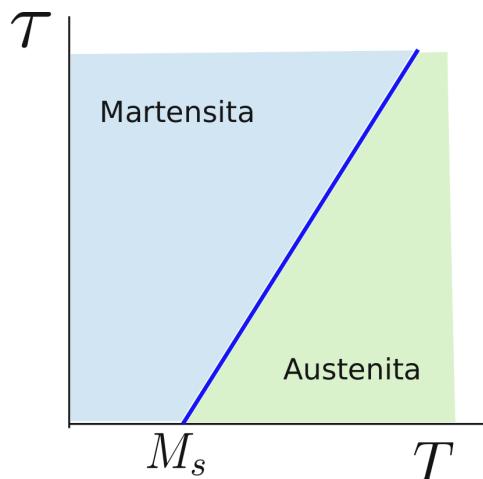
Por encima de la  $M_s$ , la formación de martensita a través de una tensión aplicada sigue un comportamiento lineal con la temperatura [3]. Esto es, a mayor temperatura, se necesitará una mayor tensión. Por otro lado si se extrapola hasta que la tensión necesaria sea cero se llega a la  $M_s$ . Este 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  $P$ ,  $T$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta V$  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  $\tau_R$ ,  $T$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta V$  son la tensión resuelta, la temperatura, el cambio de entropía y el cambio de volumen respectivamente.



**Figura 1.2:** Esquema de la variación de 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 de 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 aplicando una tensión. 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  $T > 50K$ ,  $\Delta S$  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  $M_s$ .

### 1.1.3. Transformación martensítica en policristales

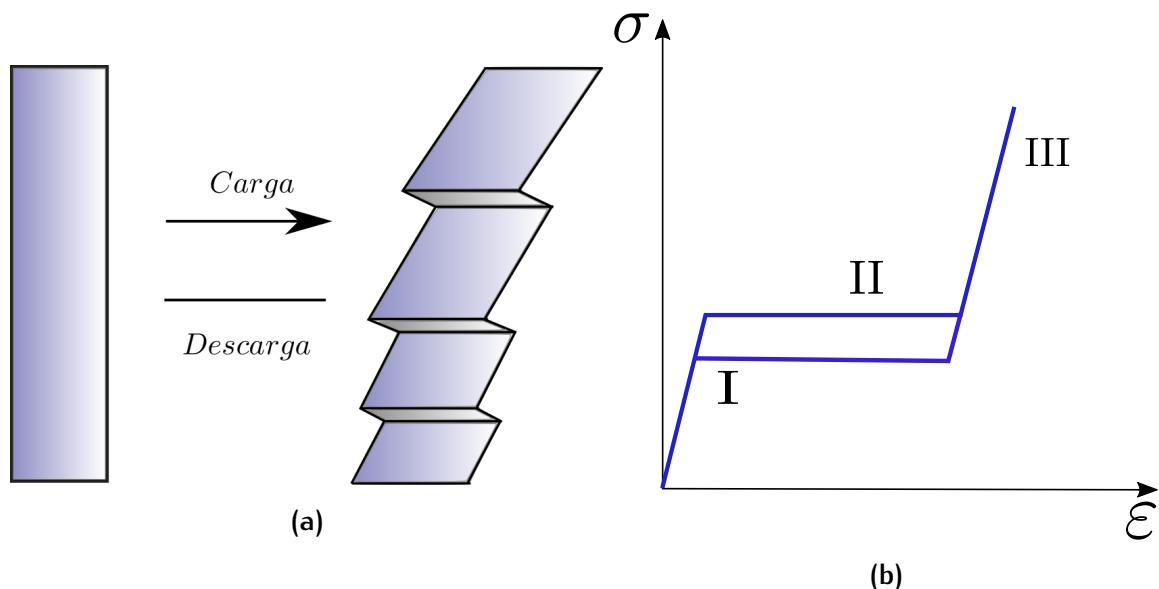
Hay que aclarar que la zona II, en la cual ocurre la transformación, no siempre será perfectamente horizontal como en el caso de monocristales. Si el material es policristalino, cada uno de los granos tendrá una orientación distinta, y cada grano alcanzará la tensión crítica resuelta para distintas tensiones aplicadas. Los granos con orientación más favorable transformarán cuando la tensión aplicada alcance la tensión crítica, mientras que los granos orientados menos favorablemente necesitarán tensiones aplicadas más altas para

que la tensión resuelta alcance la tensión crítica de transformación. Por esto se necesitan mayores tensiones para deformar un material policristalino y además no se encuentra un plateau horizontal, sino que presenta una pendiente positiva.

## 1.2. Pseudoelasticidad

Al graficar tensión en función de la deformación, puede verse que este gráfico 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 termoelástico, 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.

Algunas causas que generan la pérdida de energía son la fricción que produce el movimiento de interfasas 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 amortiguación.



**Figura 1.3:** (a) esquema de un material que transforma y vuelve al estado inicial al aplicar y retirar una carga respectivamente. (b) Mismo esquema de transformación donde puede verse la energía consumida al realizar un ciclo de carga y descarga.

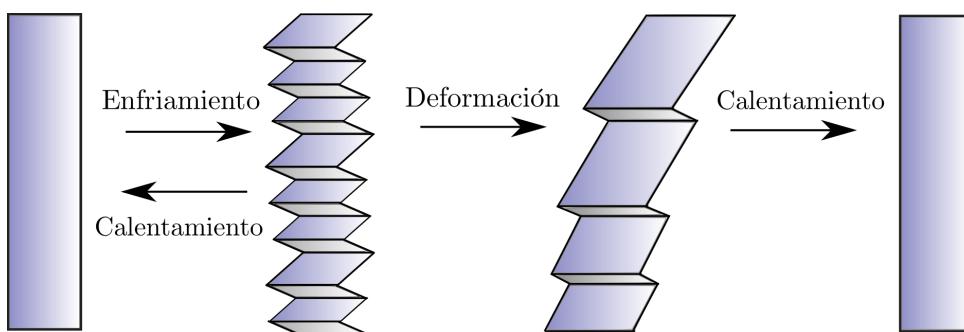
Stoiber [4] atribuye el gasto de energía en la transformación a los siguientes fenómenos:

- Procesos de 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 interfasas
- Envejecimiento y estabilización de fases (por ejemplo a altas temperaturas)

### 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 transformar a austenita.

Al transformar térmicamente las placas se formarán en distintas direcciones, según las orientaciones que sean más favorables en el material. Si esta muestra transformada se deforma manteniendo la temperatura por debajo de  $M_s$ , las placas se irán orientando (algunas crecen y otras se achican) según la tensión aplicada. Finalmente si se calienta por encima de  $A_f$ , recuperará su forma original a medida que transforma a austenita. 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 1.4 muestra un esquema de este comportamiento. Existe otra propiedad llamada memoria de forma doble en la que la muestra al enfriarse desde austenita a martensita recuperará el estado de deformación. Este comportamiento es mucho más complejo y no se tratará en este trabajo. Si luego se enfriá nuevamente no habrá un cambio de forma.



**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.

El efecto de memoria de forma se basa en que la austenita tiene mayor cantidad de simetrías que la martensita. Así la austenita puede transformar 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 muchas variantes de martensita en distintas direcciones, acomodándose a las tensiones y al espacio disponible en la red. Cuando se producen por una tensión aplicada, las placas se forman en la dirección de mayor tensión resuelta. Así todas las placas 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 ancladas, análogo a lo que ocurre con las dislocaciones, haciendo que las interfaces de las placas pierdan movilidad. Un efecto similar se da por el envejecimiento y estabilización de la martensita. Estos son efectos que van en detrimento de las propiedades de memoria de forma.

## 1.4. Aleación Cu-Zn-Al

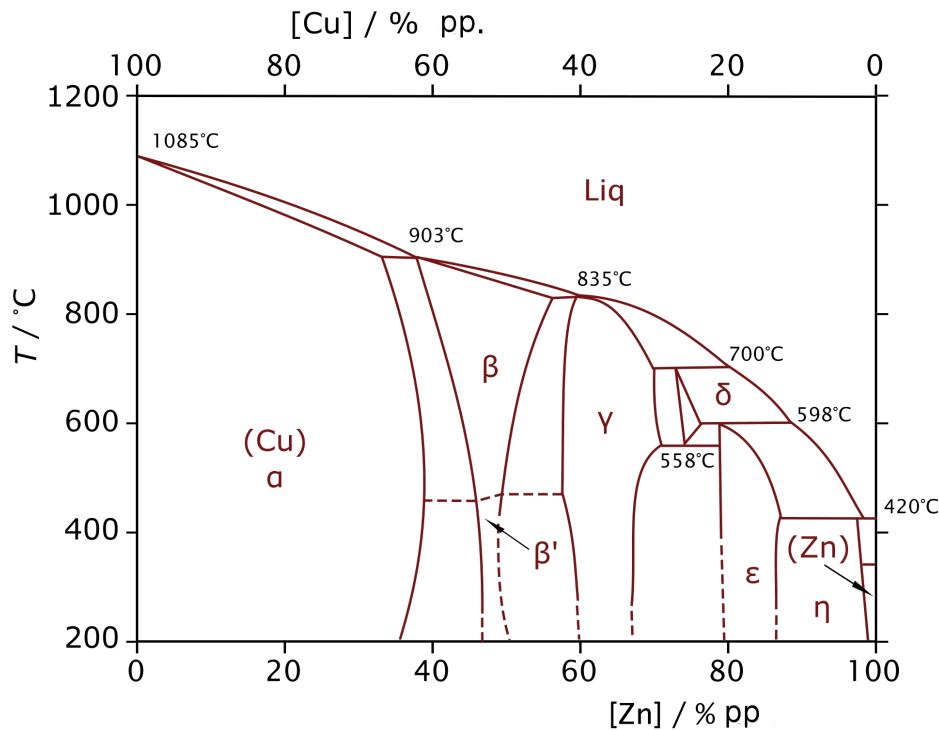


Figura 1.5: Diagrama de equilibrio Cu-Zn [11]

En el diagrama de fases estables de la aleación Cu-Zn pueden verse las distintas fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y otras más complejas. La fase que nos interesa es la  $\beta$ , 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. La concentración electrónica es otra forma de describir la composición de una aleación, y está asociada al número de electrones de conducción por átomo en la red. En las aleaciones base cobre cada elemento aporta una cantidad distintas de electrones, y se llega a la concentración electrónica a partir de la siguiente fórmula:

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

donde  $C_x$  es la concentración atómica de cada elemento y va desde cero hasta uno. Siguiendo el gráfico de equilibrio de la Figura 1.5 si se realiza un enfriamiento lento la fase  $\beta$  se descompone en dos fases de equilibrio  $\alpha$  y  $\gamma$ . 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  $L2_1$ . 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  $\beta$   $L2_1$  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 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  $M_s$ . La mejor composición para retener la fase  $\beta$  es con una composición electrónica e/a de alrededor de 1.48 que corresponde al centro del campo de esa fase en el diagrama  $\beta$  (bcc).

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:

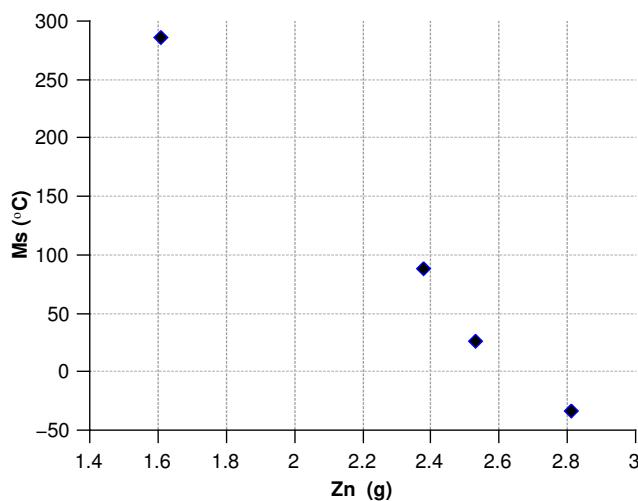
$$C_{Cu} + C_{Zn} + C_{Al} = 1 \quad (1.9)$$

podemos obtener las concentraciones necesarias para una determinada  $M_s$ . 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 el gráfico 1.6 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  $M_s$ . Esto puede contrarrestarse agregando una cantidad de Zn extra para compensar el que se perderá en la fundición.

Además de las variaciones por la composición, las temperaturas de transformación también 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. Otro factor importante es el envejecimiento y estabilización de la martensita. Puede ocurrir incluso a temperatura ambiente y generalmente se considera que a partir de 120 °C la martensita comienza a estabilizarse, ocurre un reordenamiento atómico disminuyendo su energía libre y por lo tanto se modifican las temperaturas y tensiones de transformación ( $A_s$  y  $A_f$  aumentan). Como la estabilización de las fases se produce por difusión, los parámetros que la controlan son la temperatura, 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  $\beta$ , la aleación presenta un rápido crecimiento de grano. Esto genera que al enfriar la estructura tenga un tamaño



**Figura 1.6:** Variación de la  $M_s$  al variar en pequeñas cantidades la concentración de Zn a partir de la ecuación 1.8. Las cantidades de Cu y Zn son 12,53g y 1,18g respectivamente.

de grano grande con interfaces 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  $AlB_2$  al reaccionar con el aluminio de la aleación. Con una cantidad entre 0,04 y 0,6 %pp de B, obtuvo un tamaño de grano de  $D_{beta}$  entre 50 y 100  $\mu m$ . Los otros elementos demostraron tener un menor efecto de reducción. Basándonos en estos resultados se utilizó en el presente trabajo  $AlB_2$  como refinador.

## 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 telgopor), 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 sí o no respectivamente. Las celdas pueden ser irregulares, esféricas, elipsoidales o continuas (como el honeycomb). Estas últimas presentan una gran anisotropía en sus propiedades, mientras que otras esponjas son más isotrópicas, por ejemplo, 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 específica ( $\rho^*/\rho_s$ ) [8].

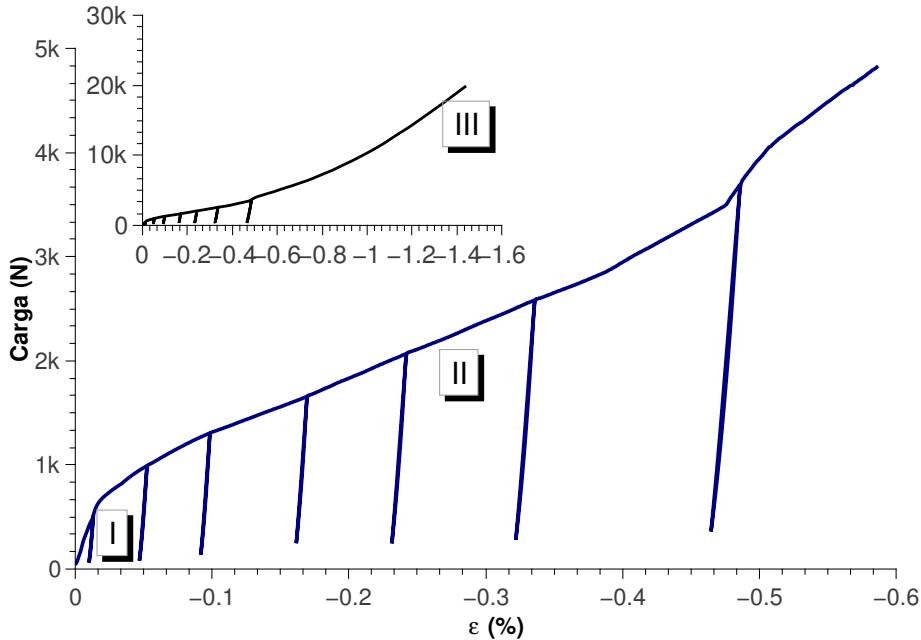


Figura 1.7: Gráfico de carga vs deformación de una esponja de cobre donde se distinguen las distintas secciones.

Al aplicar una carga a una esponja y realizar un gráfico tensión vs deformación se distinguen tres tramos, los cuales presentan un comportamiento distinto. Como se muestra en la figura 1.7 inicialmente se ve un segmento lineal-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. 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 el segundo tramo de la curva tensión deformación, puede verse un plateau debido al colapso de la estructura, donde 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 determinarse las propiedades mecánicas de las estructuras celulares. Una forma muy utilizada es la simulación utilizando el método 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 de catorce caras formadas por cuadriláteros y hexágonos. Si bien esta segunda opción supone una gran simplificación de la estructura se llegan a resultados que concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente. Para las estructuras celulares abiertas las principales propiedades mecánicas se describen a partir de la densidad específica [1]

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,  $\rho^*$  y  $\rho_s$  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  $E$  [1] será:

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

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.

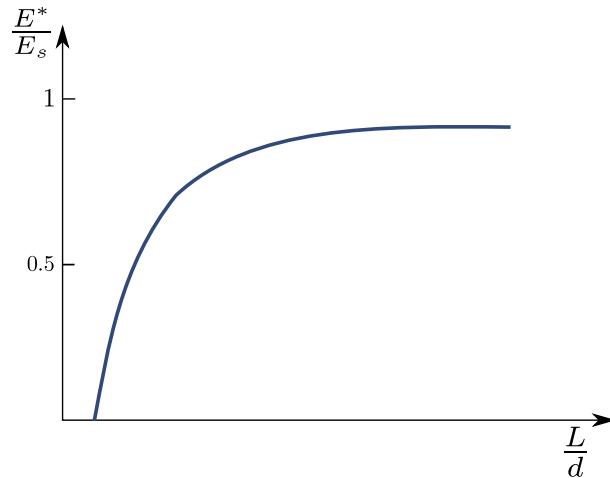
La tensión a la cual ocurre el colapso de la estructura ( $\sigma_{pl}^*$ ) y la tensión de fluencia del material que la compone ( $\sigma_{ys}$ ) están relacionadas con la densidad relativa [1] según:

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

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 metálicas [6]. Es muy importante conocer el valor de  $\sigma_{pl}^*$  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.

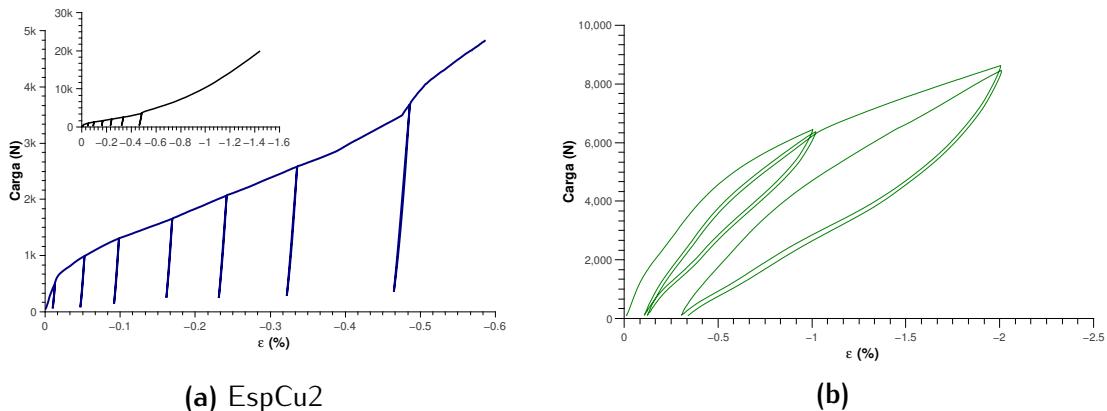
La deformación se produce en bandas a  $45^\circ$  respecto de la tensión aplicada. Estas bandas suelen tener el espesor de una celda, y en ellas la tensión alcanza la tensión de fluencia mientras que en las zonas externas se mantiene en el rango elástico. Debido a esta deformación inhomogénea el material dentro de las bandas se endurece, con lo cual la tensión aplicada no es suficiente para seguir deformándolo, por lo que para poder acomodar la deformación las bandas se ensanchan, deformándose el material contiguo, o bien se generan 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 de la esponja. 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 que la performance de la esponja no se vea afectada por los efectos de borde.



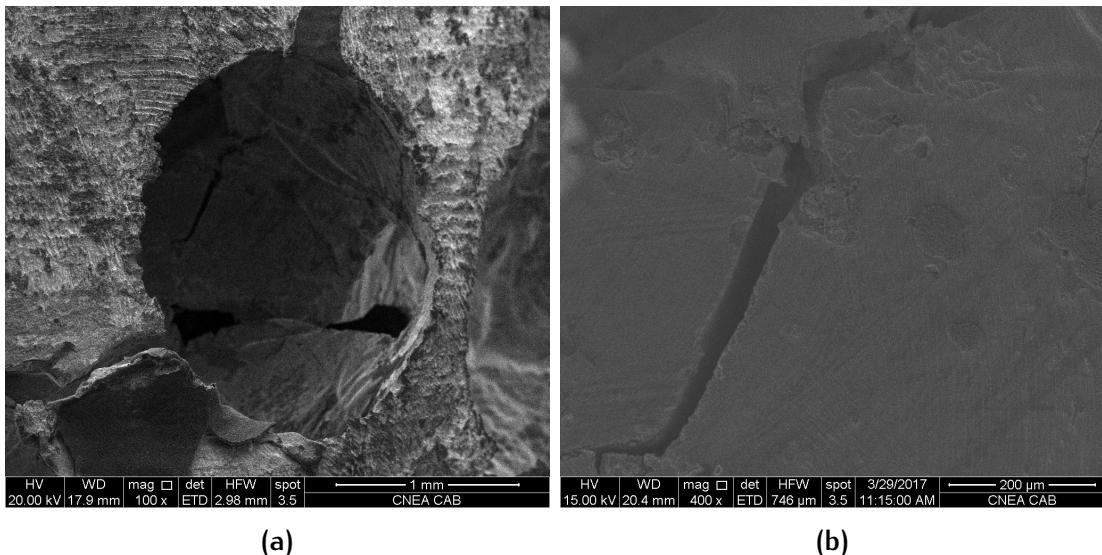
**Figura 1.8:** Esquema de como varía el Módulo de Young relativo de la esponja.  $L$  es el largo de la esponja,  $d$  es el tamaño de los poros de la estructura celular,  $E^*$  es la rigidez de la esponja y  $E_s$  es la rigidez de la esponja con dimensiones infinitas.

## 1.6. Esponjas con memoria de forma



**Figura 1.9:** Comparación de dos diagramas carga vs deformación de (a) una esponja de Cu y (b) una esponja con memoria de forma de Cu-Zn-Al.

Como dijimos las esponjas metálicas tienen una capacidad de absorción mucho mayor a la del mismo metal sólido. Si a esto se le suma la absorción en energía debido a la pseudoelasticidad 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 (figura 1.9b) se identifican distintas regiones correspondientes a cada uno de estos comportamientos. Inicialmente un segmento lineal correspondiente a la deformación elástica 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

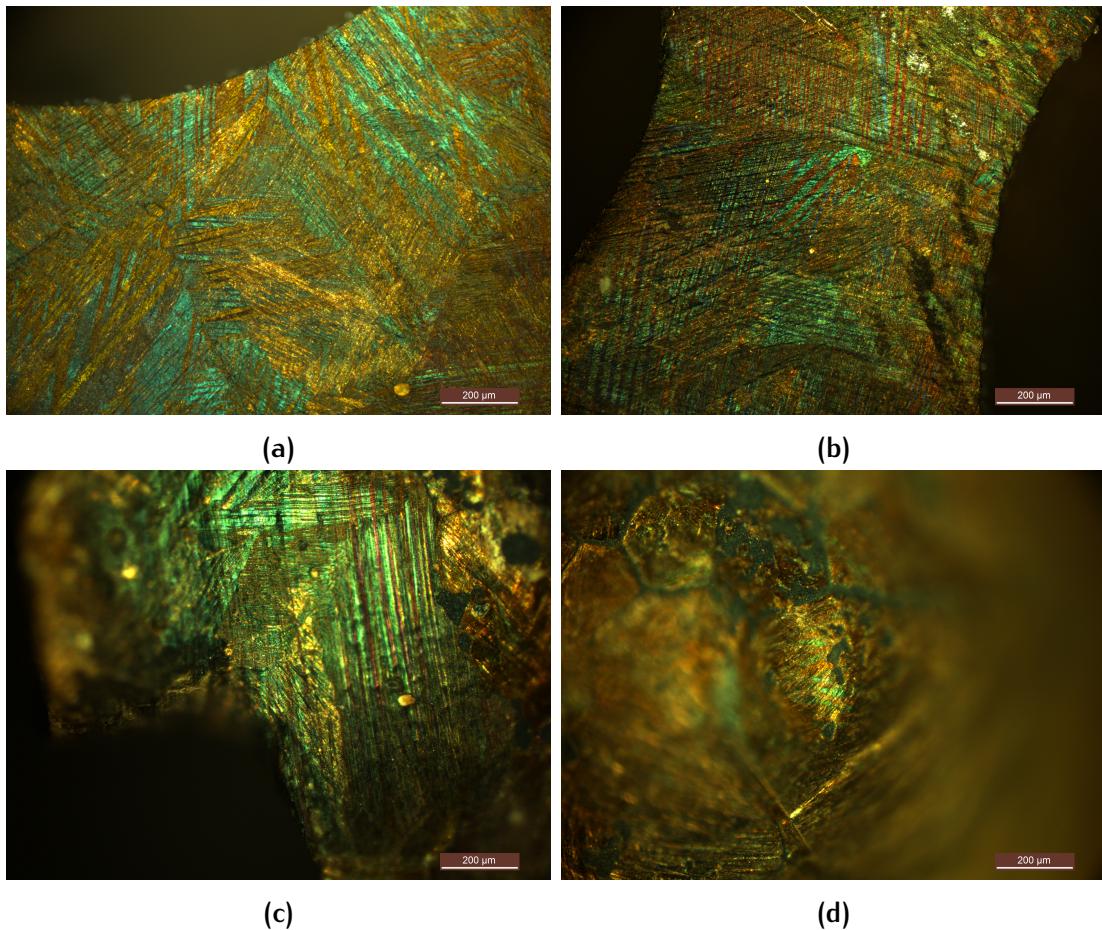


**Figura 1.10:** Micrografías obtenidas por microscopía SEM de una fisura intergranular en el fondo de un hueco de una esponja.

curva de deformación en un sentido y otro no “siguen un mismo camino”, esto es, la curva presenta una histéresis (comportamiento pseudoelástico). En la figura 1.11 se muestran micrografías de una esponja donde se distinguen los granos y las placas de martensita formadas al aplicar una carga en la esponja.

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 está 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.

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 monocrystalina. 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. En la figura 1.11 se muestran micrografías donde se distinguen los granos y placas de martensita en la cara superior de la esponja y dentro un poro. Además la deformación comienza en puntos cercanos a los poros, ya que actúan como concentradores de tensiones. Resumiendo, aumentando la tensión aplicada se logran transformaciones en los granos con orientaciones menos favorables para transformar, y además la deformación



**Figura 1.11:** Micrografías obtenidas por microscopía óptica de una esponja. En (a) y (b) se muestran placas de martensita en la cara superior de la esponja. En (c) y (d) se distinguen los granos con algunas placas de martensita en un poro de la esponja.

llega a regiones ubicadas más lejos de los concentradores de tensiones.

La transformación de granos con direcciones preferenciales también colabora en la fractura 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. En la figura 1.10 se muestra una micrografía tomada por microscopía SEM de una fisura intergranular. 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/dispuesta 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

### 2.1. Preparación de la aleación

Como material de partida para la aleación se utilizaron metales de pureza comercial y se fabricaron lingotes de 80 g con una composición electrónica de  $e/a = 1,48$ . Como se mostró anteriormente las propiedades de la aleación pueden variar ampliamente con pequeños cambios en la composición, por lo que cada uno de los metales se pesaron con balanza de precisión (con una mínima resolución de 0,001g). Luego se les realizó un pulido químico con las siguientes soluciones:

- o Cu: 50 % ácido nítrico (al 65 %) – 50 % agua
- o Zn: 60 % ácido nítrico (al 65 %) – 40 % agua
- o Al: 60 % agua – 30 % ácido clorhídrico (al 37 %) – 10 % ácido fluorhídrico (al 48 %)

Una vez pesados y pulidos cada uno de los metales, se colocaron en una ampolla de cuarzo con una atmósfera de argón. Luego se colocó la ampolla en un horno resistivo a aproximadamente  $1100^{\circ}\text{C}$ , temperatura superior a la temperatura de fusión de cada uno de los metales. Por último se abrió la ampolla, y se extrajo un lingote de la aleación buscada la cual se pesó para cuantificar la cantidad de material que se perdió en el proceso.

Antes de ser utilizada, la aleación ya fabricada se sumergió en una solución de 50 % ácido nítrico (al 65 %) y 50 % agua para quitar óxidos e impurezas que hayan quedado del proceso de fundición hasta que se observó una superficie más limpia y brillante.

### 2.2. Reducción del tamaño de grano

Las propiedades mecánicas dependen en gran medida del tamaño de grano del material. Tanto en el material sólido como en las esponjas, para que las placas de martensita no tengan tantos obstáculos que impidan su crecimiento, se busca un tamaño de grano relativamente grande. Por otro lado, al someter la estructura a esfuerzos de compresión, si el grano es muy grande se producen fisuras intergranulares. Esto genera una disminución en las propiedades mecánicas. El principal método para evitar las fracturas intergranulares debido a la anisotropía elástica es el refinamiento de la estructura por medio de trabajado mecánico. Como la estructura celular de las esponjas se obtiene en la solidificación del

Muestra	$Cu - Zn - Al(g)$	$Cu(g)$	$Al(g)$	$AlB_2$	%pp $AlB_2$	Método	Horno
Botón 1	18,866	0,1878	0,0495	0,0021	0,005	I	Inducción
Botón 2	18,564	0,1878	0,0495	0,2099	0,5	I	Resistivo
Botón 3	14,129	-	-	0,1520	0,5	II	Resistivo
Botón 4	18,383	-	-	0,2052	0,5	II	Resistivo
Clavo 1	8	-	-	0,5	0,5	III	Resistivo
Clavo 2	8	-	-	0,05	0,05	III	Resistivo
Clavo 3	8	-	-	-	-	IV	Resistivo
Clavo 4	8	-	-	0,005	0,005	IV	Resistivo

**Tabla 2.1:** En esta tabla se detallan las composiciones utilizadas en cada muestra, el método de fabricación, y el horno utilizado para la fundición. La composición de la aleación corresponde a aproximadamente 60,115 g de cobre, 13,714 g de zinc y 6,130 g de aluminio.

metal fundido, resulta evidente que no es posible utilizar este método, quedando como posible método el agregado de algún compuesto refinador. A partir de la bibliografía consultada se concluyó que el mejor compuesto a utilizar es el boro. Al fundir el material el boro reacciona con el aluminio formando  $AlB_2$ , por lo que se agregó directamente  $AlB_2$  en forma de polvo. En la tabla 2.1 se detallan las composiciones de cada una de las muestras fabricadas.

A continuación se detalla el procedimiento que se llevó a cabo para fabricar cada una de las muestras.

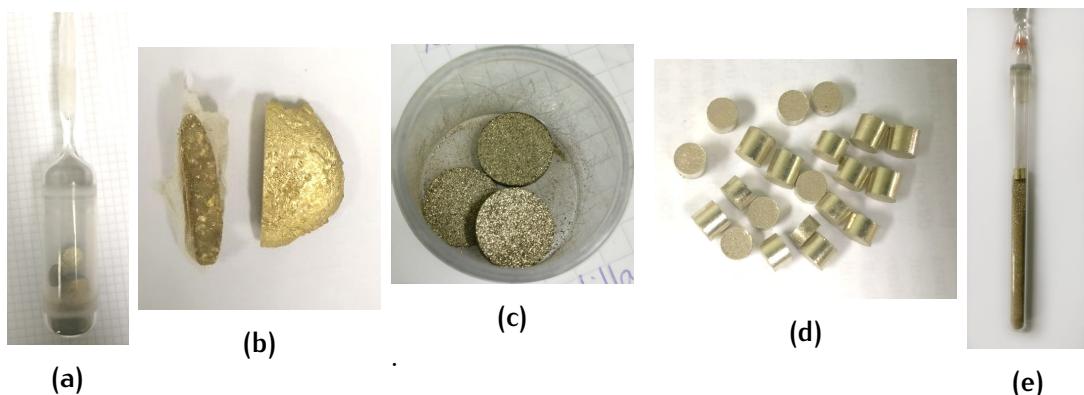
**Método I:** Se colocó dentro de una ampolla de cuarzo (figura 2.1a) aproximadamente 25g de la aleación, polvo de  $AlB_2$  envuelto en papel de aluminio y una porción de cobre para contrarrestar el cambio en la composición por el aluminio. La ampolla se cerró con una atmósfera de argón y se fundió en un horno de inducción obteniéndose un botón como muestra la figura 2.1b.

**Método II:** Se prensaron pastillas de aproximadamente 4mm de diámetro y 4mm de alto de viruta de la aleación (fabricada con una escofina) y polvo de  $AlB_2$  (figura 2.1c). Se colocaron todas las pastillas en una ampolla de cuarzo con una atmósfera de argón. Por último se fundió en un horno resistivo a 1100 °C. Se obtuvo un botón como el que se mostró en el Método I.

**Método III:** Para este tercer método se utilizó un molino de bolas. Este equipo posee una cámara de acero endurecido de aproximadamente 20cm de diámetro y 2,9cm de alto. Dentro de la cámara de molienda se colocó viruta de aleación (fabricada con un torno) y 5 bolillas de acero de 22,5mm de diámetro, quedando una relación volumen de bolillas y cantidad de material de aproximadamente 42. Además dentro de la cámara se utilizó una atmósfera con sobre presión de argón de 5atm para evitar que el polvo se oxide en la molienda. Se molieron 8g de la aleación en forma de viruta con distintas cantidades de  $AlB_2$  durante 28 horas. Una vez finalizada la

molienda se retiró el argón, y como la aleación se pega a las paredes y bolillas fue necesario retirarla con una herramienta raspando los bordes. Luego se retiró el polvo ya molido de la cámara y se prensaron pastillas de 4mm de diámetro y 4mm de alto (figura 2.1d). Se colocaron las pastillas alineadas en un tubo de cuarzo de 6mm de diámetro y se fundió en un horno resistivo para obtener un clavo de 6mm de diámetro y 60mm de largo.

**Método IV:** Se realizó el mismo procedimiento que en el Método III. Esta vez se colocó el polvo suelto en el tubo de cuarzo, como puede verse en la foto 2.1e y se colocó una única pastilla en la parte superior para evitar la pérdida de polvo al hacerse vacío para luego llenar con argón. El conjunto se fundió en un horno resistivo y se obtuvo un clavo de 6mm de diámetro y 60mm de largo



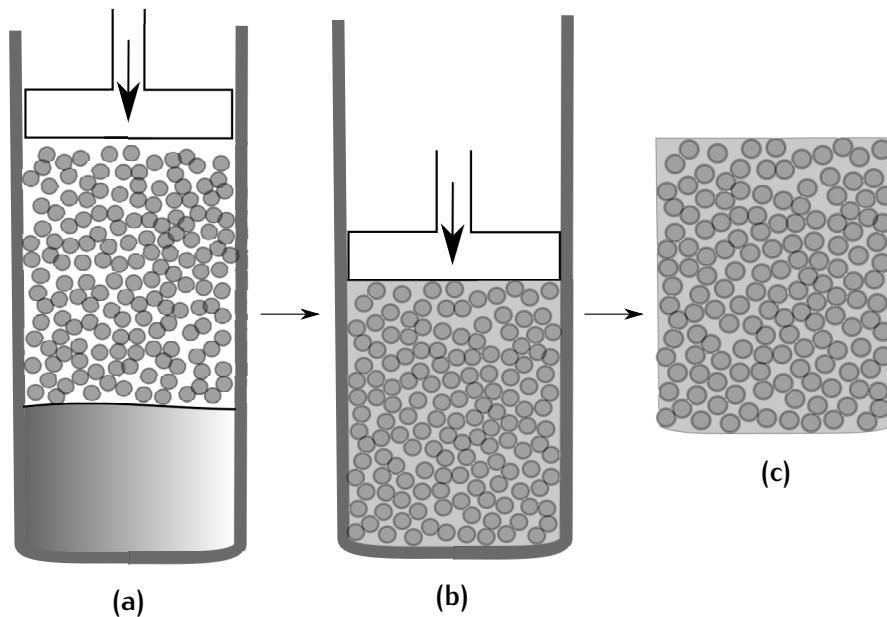
**Figura 2.1:** Distintos métodos utilizados para refinar la estructura de la aleación de Cu-Zn-Al con polvo de  $AlB_2$

Una vez fabricados los distintos clavos, se emparejaron las superficies utilizando un equipo de electroerosión, obteniendo probetas cilíndricas que fueron ensayadas con distintos ciclos de compresión. La deformación se midió con un extensómetro marca Instron y se siguió la misma metodología que se explica en la sección 2.4.3.

## 2.3. Fabricación de esponjas

A continuación se detalla el método utilizado para fabricar esponjas. El proceso puede verse en la figura 2.2. Se partió de un lingote de aleación de Cu-Zn-Al fabricado con el método descripto en la sección 2.1. Este lingote se colocó en un crisol de grafito, y se calentó hasta fundir en un horno de inducción. Una vez que la aleación se encontraba en estado líquido se colocaron encima las esferas de sílica gel previamente secadas en una estufa por varias horas para eliminar humedad que pueda haber absorbido del ambiente (figura 2.2a).

Estas esferas, que quedan flotando en la superficie del metal líquido, se presionaron con un pistón de manera que el metal líquido se infiltró entre las esferas (figura 2.2b). Como puede verse en la figura 2.3a se obtuvo un lingote cilíndrico compuesto por las esferas de sílica gel y una matriz metálica.



**Figura 2.2:** Distintas etapas en el proceso de fabricación de esponjas

Una vez enfriado, se torneó la muestra para retirar una fina capa superficial y se obtuvo una pieza como la que se ve en la figura 2.3b. Luego se colocó este cilindro en una solución de ácido fluorhídrico al 50 % (la cual ataca únicamente la sílica y no la aleación) y se dejó reposar durante tres días. Como las esferas de sílica gel generan una estructura celular abierta, las celdas se encuentran interconectadas, y el ácido puede penetrar en toda la estructura. Para acelerar el proceso se puede renovar la solución de ácido ya que la misma se va neutralizando a medida que la reacción avanza. También se puede utilizar un agitador magnético que mantenga la solución fluyendo. Una vez que se observó que no había más sílica, se enjuagó con agua para quitar toda la solución de ácido que pueda quedar en el interior de la estructura.

Por último se cortaron los extremos y se desbastaron para asegurar que sean dos superficies perfectamente paralelas para luego poder realizar los ensayos mecánicos correctamente. Si se desean obtener micrografías ópticas o con SEM, se puede atacar la esponja con ácido nítrico al 50 % para que la superficie quede libre de cualquier óxido o impurezas superficiales que puedan quedar de todo el proceso. Se obtuvo entonces la esponja como la que se muestra en la figura 2.3c.

## 2.4. Caracterización y Ensayos

### 2.4.1. Medición de temperatura de transformación martensítica

Para que la transformación martensítica avance y retroceda al aplicar y retirar cargas respectivamente, se debe trabajar entre las temperaturas  $M_s$  y  $M_d$ . Si se trabaja con una temperatura inferior a  $M_s$ , la aleación formará martensita estable al enfriarse. Por otro lado si se utilizan temperaturas muy altas, la martensita formada por las tensiones mecánicas se estabilizará por un proceso de envejecimiento, y no ocurrirá una retransformación a austenita al retirar las cargas. Estos dos factores van en detrimento de las propiedades

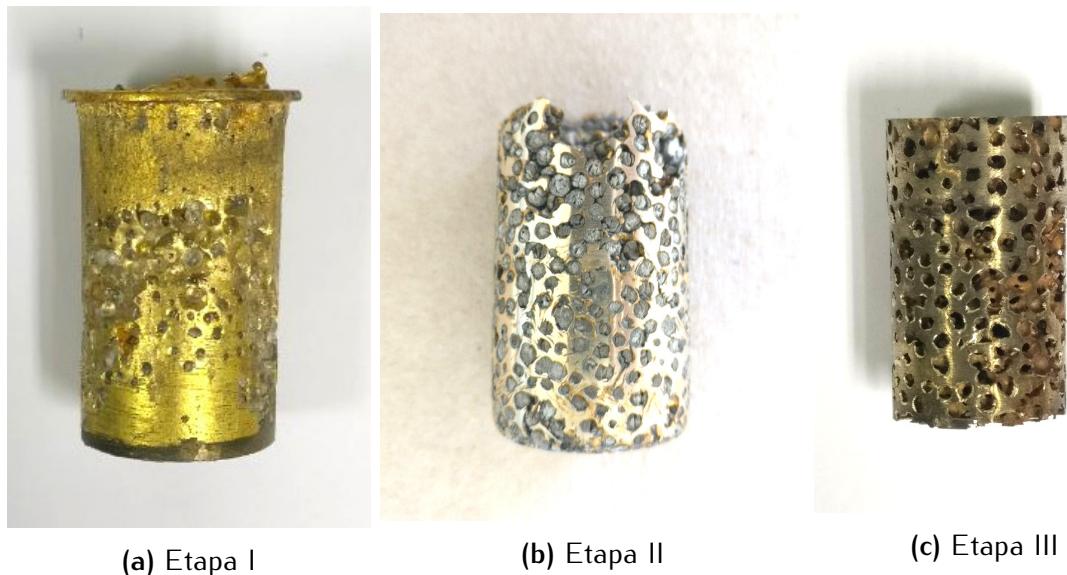
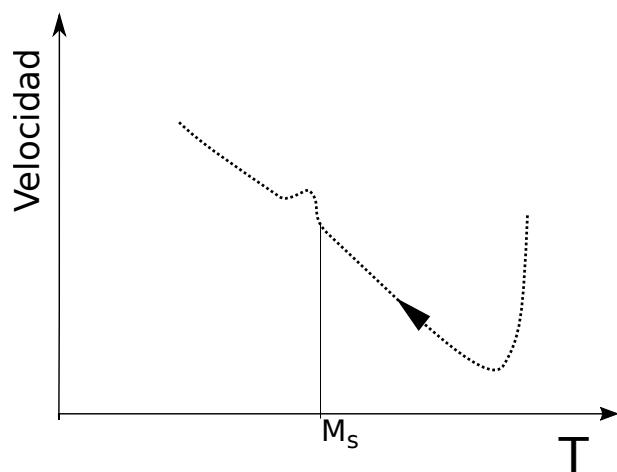


Figura 2.3: Distintas etapas en el proceso de fabricación de esponjas



**Figura 2.4:** Esquema del gráfico obtenido en la medición de la  $M_s$

de memoria de forma, por lo que conocer la  $M_s$  de la aleación es muy importante.

Debido a esto, previo a cada ensayo se realizó una medición de la temperatura de transformación martensítica del material de la muestra. Para llevar a cabo las mediciones se soldó a la muestra una termocupla tipo K. La termocupla se conectó a una punta fría, y esta a su vez a un voltímetro que registraba las mediciones en una computadora. Con un termo con nitrógeno líquido y un calentador de laboratorio a 150 °C se realizaron rampas de calentamiento y enfriamiento. Como se muestra en el gráfico 2.4, si se grafica la velocidad de calentamiento o enfriamiento en función de la temperatura, se verá un pico a la temperatura que ocurra la transformación martensítica. Lo mismo sucederá en la transformación inversa de martensita a austenita. De esta forma se puede medir tanto la  $M_s$  como la  $A_s$ .

## 2.4.2. Metalografía

Al preparar las muestras para análisis metalográfico hay que tener en cuenta que la aleación transformará a martensita tanto por temperatura como por deformación. Por este motivo los cortes de muestras se realizaron utilizando una cortadora de precisión IsoMet, que genera deformación reducida ya que utiliza discos diamantados. También debe realizarse el desbaste y pulido con suavidad para que este no produzca una transformación martensítica en la superficie. Por otro lado hay que controlar que el agua utilizada para lavar las muestras no sea muy fría en el caso que la  $M_s$  del material esté cercana a la temperatura ambiente.

Generalmente se inicia el desbaste con una lija de carburo de silicio, empezando desde un granulado tamaño 400 y se va subiendo hasta un número 1000. Luego se realiza un pulido con alúmina de  $1 \mu m$ . Finalmente se ataca durante unos 5 segundos con una solución de 50 % de ácido nítrico para revelar bordes de grano y la microestructura.

Para las muestras que se analizaron en SEM, fue necesario un ataque con ácido nítrico durante una mayor cantidad de tiempo que el utilizado en las micrografías para que pueda distinguirse la rugosidad de la superficie generada por la microestructura.

## 2.4.3. Respuesta mecánica a compresión

Para ensayar esponjas, tanto de Cu-Zn-Al como de Cu puro, se procedió de la siguiente forma. Una vez fabricadas las esponjas como se explicó en la sección 2.3, se cortaron los bordes con una cortadora de precisión IsoMet y luego se desbastaron para que ambos extremos sean perfectamente planos y paralelos. Esto es muy importante para que al comprimir la deformación sea homogénea en toda la muestra y no se concentre, por ejemplo, en un costado. Previo al ensayo se realizó un recocido a  $800 ^\circ C$  durante media hora y un enfriamiento al aire durante media hora más con el fin de reiniciar el estado termomecánico del material, esto es, para borrar cualquier rastro de martensita anterior y asegurar que todas las muestras empiecen con la misma estructura.

Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos mecánicos Instron 5567. Se utilizó una jaula inversora que transforma el movimiento de tracción de las mordazas del equipo en compresión de la probeta, ya que con este equipo no puede realizarse ensayos de compresión directamente entre discos debido a la rótula que une la celda de carga con el resto de los elementos de la cadena cinemática. El equipo utilizado puede verse en la figura 2.5. La temperatura de los ensayos se controló con una cámara ambiental Instron 3119005 perteneciente a la máquina de tracción, la cual puede enfriar y calentar. La deformación de la muestra se registró con un extensómetro dinámico marca Instron 2620-402 de  $12,5 mm$  de longitud calibrada y una deformación de  $\pm 12\%$  el cual se fija a la muestra utilizando combinaciones de resortes de distinta longitud dependiendo del diámetro de la muestra a ensayar. En el caso de la esponja de Cu, como se deformó hasta comprimirse completamente no fue posible utilizar el extensómetro, por lo que se registró la deformación a partir del movimiento de los cabezales de la máquina, y luego se graficó la deformación real de la muestra dada por la expresión 2.1

$$d\varepsilon = \frac{dl}{l} \longrightarrow \varepsilon = \ln \left( \frac{l}{l_0} \right) \quad (2.1)$$



**Figura 2.5:** Dispositivo de compresión utilizado en los ensayos

Si bien el horno posee un controlador de temperatura, para tener una medición más precisa de la temperatura de la muestra se utilizó una termocupla tipo K adherida a la superficie de la jaula de compresión.

Para ensayar los clavos con distintos tamaños de grano, se procedió de manera muy similar. Primero se tornean los bordes con una cortadora por electro erosión. Esta máquina erosiona la superficie sin generar deformación en el material, y permite obtener cilindros con superficies muy parejas. Luego de emparejar las superficies, se cortaron las probetas de aproximadamente 25mm de largo y se emparejaron las puntas para que queden perfectamente paralelas. Los ensayos de compresión se llevaron a cabo de la misma forma que las esponjas.

#### 2.4.4. Resistencia

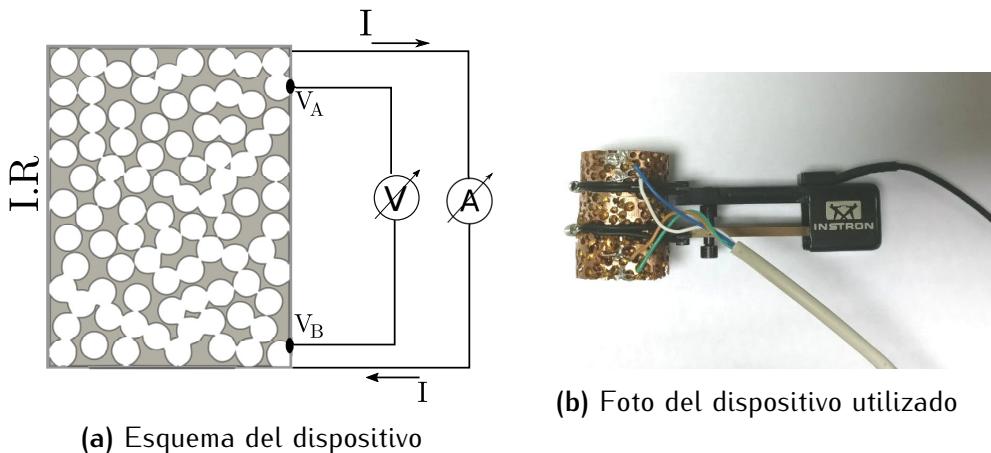
Para medir la resistencia de las muestras se utilizó el método de las cuatro puntas, también conocido como método de Kelvin. En la figura 2.6a puede verse el dispositivo utilizado. A la muestra se le soldaron cuatro cables alineados, con los dos exteriores se le inyecta una corriente conocida y con los otros dos cables se mide la tensión en la muestra. Este método permite realizar mediciones de resistencias muy pequeñas, ya que como varía el sentido de la corriente permite eliminar los potenciales y resistencias que se generan en las soldaduras de los cables a la muestra. Como el voltímetro que lee la tensión con los cables interiores posee una resistencia muy alta, podemos considerar que por este cable no circula una corriente y entonces la medición de tensión será precisa.

Si la corriente circula en un sentido, la tensión leída por el voltímetro será:

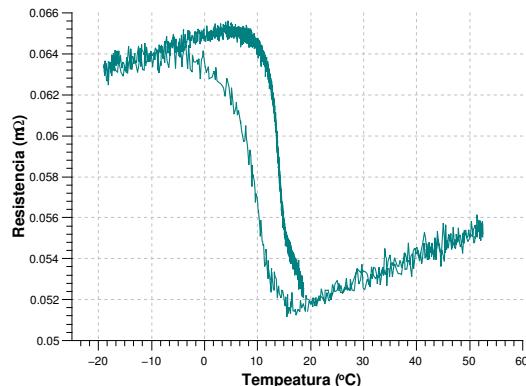
$$V^+ = V_A + I^+.R - V_B \quad (2.2)$$

Donde  $V_A$  y  $V_B$  son los potenciales que se generan en las soldaduras de los cables a la muestra. Si ahora la corriente circula en sentido contrario la tensión leída será:

$$V^- = V_A + I^-.R - V_B \quad (2.3)$$



**Figura 2.6:** Esquema y fotografía de la disposición de los cables en la muestra para medir la resistencia por el método de las cuatro puntas.



**Figura 2.7:** Ejemplo de la variación de la resistencia en función de la temperatura al transformar en un ciclo de enfriamiento y calentamiento.

El equipo registra entonces las tensiones con la corriente circulando en un sentido y en el otro. Si estas tensiones se restan, se cancelarán los potenciales de las soldaduras, quedando:

$$V^+ - V^- = [I^+ + I^-]R \longrightarrow R = \frac{V^+ - V^-}{(I^+ + I^-)} \quad (2.4)$$

Sabiendo que la corriente aplicada es siempre 200 mA, y conociendo las dimensiones de las probetas utilizadas, se llega a la resistividad dada por la ecuación 2.5 la cual permite comparar los resultados de los distintos ensayos de distintas muestras, ya que normaliza los parámetros geométricos.

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (2.5)$$

Donde  $\rho$  es la resistividad,  $R$  es la resistencia medida de la probeta,  $A$  es la sección y  $l$  la longitud entre los cables que miden la tensión.

En el gráfico 2.7 puede verse la variación de la resistencia en un ciclo de enfriamiento y calentamiento, cuando transforma a martensita y austenita respectivamente. Puede verse que la martensita presenta una resistencia mucho mayor a la austenita. La medición de la resistencia a medida que transforma la aleación es muy útil, ya que permite seguir de manera detallada el avance de transformación. Si se conoce la resistencia inicial en estado austenítico, y el valor de la resistencia cuando la muestra se encuentra en estado completamente martensítico, puntos intermedios entre estos dos extremos darán información acerca de la fracción transformada. También puede verse que cuando la aleación se encuentra en estado austenítico o martensítico la resistencia varía linealmente con la temperatura, como es de esperarse para cualquier aleación metálica.

# Capítulo 3

## Resultados y discusión

### 3.1. Tamaño de grano

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al aplicar distintos métodos para modificar el tamaño de grano. En la sección 3.1.1 se detallan las muestras fabricadas y los resultados obtenidos al intentar reducir el tamaño de grano. En la sección 3.1.2 se presentan los resultados obtenidos al intentar generar un aumento el tamaño de grano de la aleación. Finalmente en la sección 3.1.3 se presentan las conclusiones a las que se llegaron en este capítulo y el trabajo que debe continuarse a futuro.

#### 3.1.1. Reducción del tamaño de grano

Como se explicó en la sección 2.2, se encontró en la bibliografía que el método más efectivo para refinar el tamaño de grano es la utilización de  $B$  como refinador. En el trabajo realizado por Rit Elst *et al.* [5] se obtuvo para unas concentraciones de boro entre 0,04 y 0,06 %pp un tamaño de grano entre 50 y 100  $\mu\text{m}$ , y para 0,01 %pp tamaños entre 1 y 2 mm. Estos tamaños se obtuvieron luego de fundir la aleación con el agregado de boro y un recocido a 750 °C durante quince minutos seguido de un temple en agua. El boro reacciona con el aluminio de la aleación formando  $AlB_2$  que es el compuesto responsable del efecto refinador. Como en el laboratorio se contaba con  $AlB_2$  en forma de polvo se utilizó este compuesto directamente.

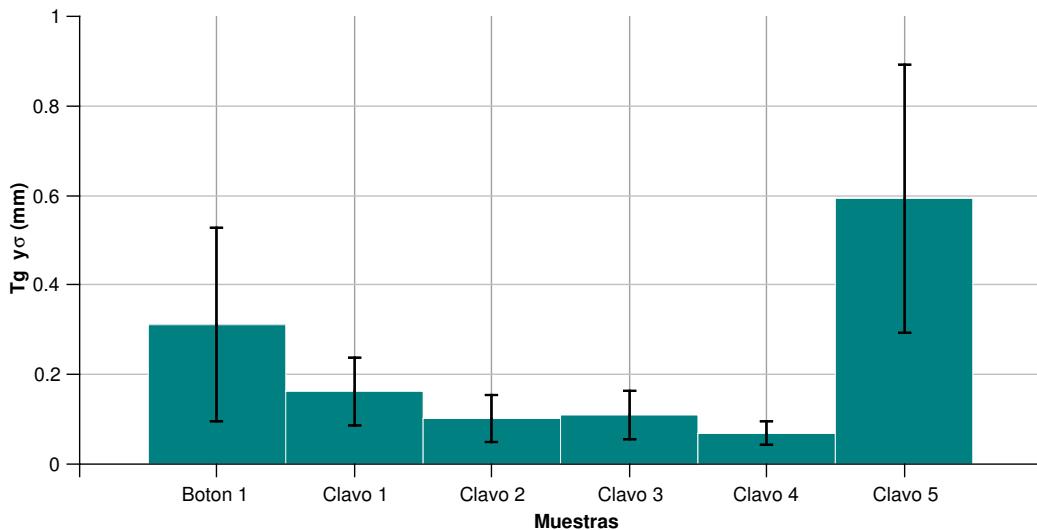
En el cuadro 3.1 se muestra el valor medio de los tamaños de granos ( $\bar{t}_g$ ) que se obtuvieron en cada una de las muestras. Para medir el tamaño de grano se realizaron micrografías de distintas regiones. Luego se dibujaron líneas horizontales y verticales y se midieron los segmentos correspondientes a cada grano que tocaba esas líneas. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando el programa *Gwyddion* [12]. El método de fabricación de cada muestra se detalló en la sección 2.2. También se muestra la desviación media de la distribución de tamaño de grano ( $\sigma$ ). En el gráfico 3.1 se esquematizan estos mismos resultados.

A continuación se detallan los resultados obtenidos con cada una de las muestras. La nomenclatura utilizada corresponde a **Botón X** cuando la muestra obtenida tiene geometría de botón 2.1b y los **Clavos X** corresponden a muestras cilíndricas de 6 mm de diámetro aproximadamente y una longitud que puede variar entre 30 y 100 mm.

Las muestras **Botón 1** y **Botón 2**, para las cuales se mezcló el polvo refinador y una

Muestra	wt %AlB <sub>2</sub>	Método de fabricación	$\bar{t}g(mm)$	$\sigma$
Clavo 5	-	-	0.59	0.30
Botón 1	0,005	I	0.31	0.22
Clavo 1	0,50	III	0.16	0.08
Clavo 2	0,05	III	0.10	0.05
Clavo 3	-	IV	0.11	0.05
Clavo 4	0,005	IV	0.07	0.03

**Tabla 3.1:** Porcentaje de polvo refinador, método de fabricación, valor medio del tamaño de grano ( $\bar{t}g$ ) y desviación media de las distribuciones ( $\sigma$ ) de las distintas muestras fabricadas.

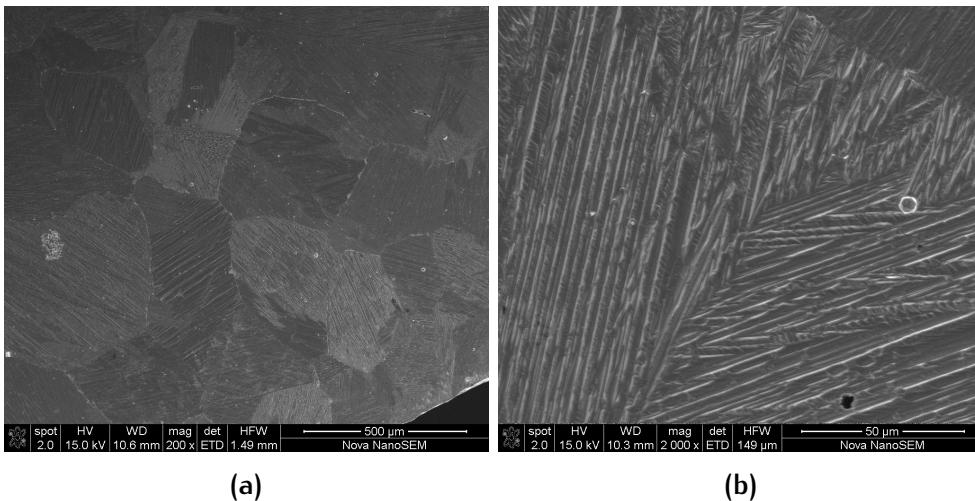


**Figura 3.1:** Valor medio de tamaño de grano ( $\bar{t}g$ ) y desviación media de la distribución ( $\sigma$ ) de cada una de las muestras fabricadas

porción de aleación, no incorporaron correctamente el AlB<sub>2</sub>. Como resultado quedó un botón de la aleación rodeado por el polvo refinador suelto. Luego de realizar un corte transversal y el pulido de la superficie no se observó una disminución significativa del tamaño de grano. Además el tamaño de grano resultó con granos de hasta medio milímetro de diámetro en las dos muestras. En la figura 3.2 se muestran micrografías de la muestra **Botón 1** tomadas por microscopía SEM.

El **Botón 3** se fabricó fundiendo pastillas de viruta de aleación y polvo de AlB<sub>2</sub> prensando. Además, se utilizó cien veces más cantidad de polvo refinador para intentar incorporar por lo menos alguna fracción. Se observó que la aleación escurrió, formando un botón como los citados anteriormente, y junto al botón quedaron las pastillas conteniendo todo el polvo refinador y prácticamente nada de la viruta de aleación. El botón presentó el mismo tamaño de grano que las muestras **Botón 1** y **Botón 2**.

El botón **Botón 4** se fabricó de la misma manera que el botón **Botón 3**. La única



**Figura 3.2:** Micrografías tomadas por microscopía SEM del **Botón 1**. En (a) se distinguen los granos de la aleación y placas de martensita, en (b) se muestra un aumento de las placas. El tamaño de grano es bastante grande y no se observan en la aleación partículas de  $AlB_2$ .

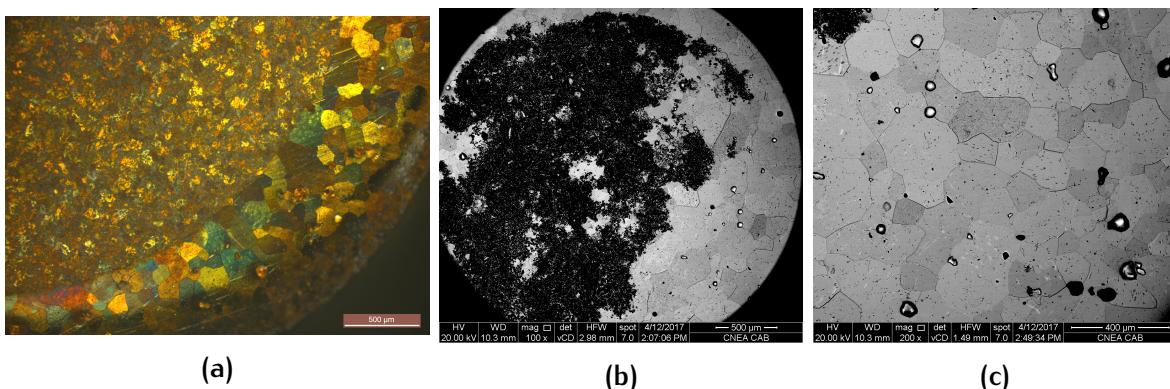
diferencia en el procedimiento fue que la temperatura utilizada para fundir se controló para no llegar a la transformación  $AlB_2 \rightarrow AlB_{12}$ , en caso de que esta transformación tuviera algún efecto en la incorporación del refinador. Nuevamente el refinador no fue incorporado y no se vio una reducción significativa del tamaño de grano. También se realizó un corte del botón y se analizó con microscopía SEM para ver si se encontraba alguna partícula de  $AlB_2$ . No se encontró refinador en las micrografías por lo que se corroboró que el polvo refinador no fue incorporado por la aleación. Las únicas partículas que se encontraron fueron pequeños precipitados que seguramente corresponden a una fase rica en zinc.

Viendo estos resultados se concluyó que el refinador no puede incorporarse de manera sencilla a la aleación. Por este motivo se realizó la molienda en un molino de bolas de la aleación junto al polvo refinador para favorecer la incorporación por la mezcla, y además un refinamiento del  $AlB_2$ . Se analizó el polvo obtenido en la molienda con microscopía SEM y EDS. Se realizaron análisis de topografía y de composición con electrones retrodispersados pero no fue posible identificar partículas del polvo refinador.

Luego se fabricó el **Clavo 1**. Se prensaron pastillas con el polvo obtenido de la molienda (Figura 2.1d). Como se muestra en la figura 3.3, al fundirlas se observó nuevamente que la aleación escurrió, quedando las pastillas con el polvo refinador y el metal escurrido en la superficie. Se hizo un corte transversal al clavo, y en la zona donde había escurrido la aleación se observaron los granos, los cuales presentaron el primer refinamiento marcado de su tamaño (Figura 3.4a). Además, si bien hay tamaños de grano variados, el ancho de la distribución también disminuyó. Se distinguen las pastillas con refinador y la aleación que escurrió envolviendo las pastillas. En la figura 3.4a se ve un corte transversal del **Clavo 1**. En la parte izquierda se observa la geometría de la pastilla compuesta principalmente por el polvo refinador y muy pocos granos pequeños de la aleación. A la derecha se distingue claramente la aleación que quedó envolviendo las pastillas. En la figura 3.4b se muestra una imagen tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM) usando electrones retrodispersados donde se distingue la diferencia en la composición de la aleación y



**Figura 3.3:** Foto del Clavo 1 luego de fundir las pastillas de aleación y refinador compactado

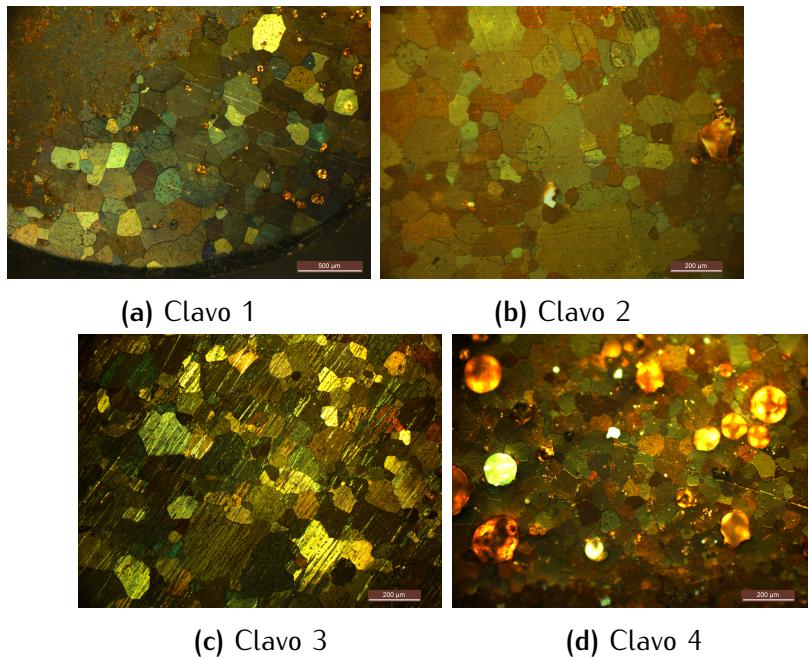


**Figura 3.4:** Micrografías de un corte del Clavo 1: (a) Micrografía obtenida por microscopía óptica, En la figura (b) y (c) se muestran dos imágenes tomadas con un microscopio SEM con electrones retrodispersados donde se distingue la diferencia en la composición de la aleación (zonas grises) y la zona donde quedó acumulado el polvo refinador (en negro). En la figura (c) se ven los granos de la aleación y se distinguen partículas del polvo refinador que quedaron distribuidas en la aleación. Los círculos más grandes son pequeños poros que luego aumentaron su tamaño al realizar el pulido químico.

la zona donde quedó acumulado el polvo refinador. Los granos de aleación se ven más claros ya que poseen mayor cantidad de Cu y Zn, elementos de mayor número atómico. Por otro lado la zona con el polvo refinador se ve más oscura ya que posee una mayor concentración de Al y B, elementos de menor número atómico. También se realizó un análisis de Espectroscopia dispersiva en energía (EDS) para corroborar las composiciones en cada zona. En la figura 3.4c se ven los granos de la aleación y se distinguen partículas del polvo refinador que quedaron distribuidos en la aleación (pequeños puntos negros). Los círculos más grandes son pequeños poros que luego aumentaron su tamaño al realizar el pulido químico con ácido nítrico al 50 %.

Luego de los resultados obtenidos con el Clavo 1, se fabricó el Clavo 2 siguiendo la misma metodología, pero esta vez se utilizó una cantidad diez veces menor de polvo refinador (0,05 % en peso). Luego de fundir, nuevamente quedaron las pastillas (esta vez con menos polvo) y el metal escurrió hacia el exterior. Además de perder la aleación, las superficies en las que hacen contacto las pastillas no se adhirieron correctamente, quedando como un punto muy débil en la estructura muy propenso a fisuras. Nuevamente se observó un refinamiento de la estructura en los lugares donde la aleación escurrió (Figura 3.5b).

A partir de los resultados obtenidos hasta esta instancia se concluyó que no es favo-



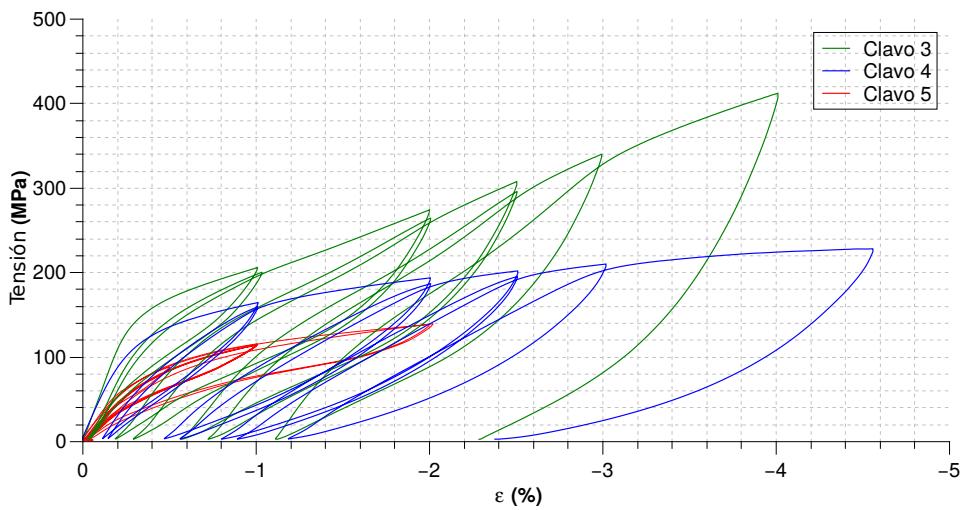
**Figura 3.5:** Corte transversal de los distintos clavos fabricados

rable realizar el prensado del polvo de la molienda en pastillas. Luego se fabricó el **Clavo 3** de la siguiente forma. Esta muestra consistió únicamente en la molienda de la aleación, sin el agregado de polvo refinador. Además el polvo obtenido de la molienda se colocó suelto en el tubo de cuarzo. Se obtuvo un clavo como los anteriores, y también presentó un tamaño de grano pequeño similar a los **Clavos 1** y **2** (Figura 3.5c). Se concluyó que este refinamiento se debe a la formación de óxidos en la fabricación de la viruta de la aleación y posterior molienda en el molino de bolas. El único defecto que se encontró en esta muestra es la presencia de porosidad, que puede deberse a la baja densidad del polvo en el tubo de cuarzo, que no se compacta adecuadamente al fundirse. Además se ven en algunas zonas manchas de un tono un poco más oscuras al tono que presenta el resto de la muestra, que se deben a la aglomeración de óxidos. Estas manchas pueden actuar como una zona con tendencia a fisurarse cuando se someta la muestra a ensayos mecánicos.

Por último, se fabricó el **Clavo 4**, con 0,005 % en peso de refinador (la menor cantidad de refinador utilizada hasta el momento). Además el polvo refinador se colocó suelto en el tubo de cuarzo al igual que en el **Clavo 3**. Se obtuvo el menor tamaño de grano y también la distribución mas estrecha (Figura 3.5d). Al igual que en el **Clavo 3**, la muestra presentaba porosidad y algunas manchas que pueden deberse a la aglomeración de óxido y también partículas de  $AlB_2$ .

Todas estas muestras se compararon con un clavo fabricado anteriormente por el grupo de investigación. Esta muestra, que llamamos **Clavo 5**, fue fabricada únicamente fundiendo la aleación, sin un proceso de molienda ni el agregado de  $AlB_2$ . Como se ve en el Cuadro 3.1 es la muestra con el mayor tamaño de grano y el mayor ancho de distribución. De esta forma puede verse que en las muestras **Clavo 3** y **Clavo 4** se obtuvo una considerable mejora.

A partir de los clavos fabricados se cortaron probetas cilíndricas por electroerosión siguiendo el procedimiento descripto en la sección 2.4.3. Con estas probetas se realizaron distintos ciclos de compresión para analizar la incidencia de la estructura en el compor-



**Figura 3.6:** Ciclos de compresión hasta distintos porcentajes de deformación de las diferentes muestras

tamiento mecánico. En los **Clavos 1 y 2**, la unión entre pastillas es muy débil, lo que provocó que las probetas se pandearan y quebraran. Por este motivo no fue posible realizar los ensayos de compresión. En el gráfico 3.6 se muestran los ciclos de deformación de los **Clavos 3, 4 y 5**. Puede verse que el **Clavo 5** presenta una mayor recuperación de deformación en los ciclos que llegan a 1 y 2%. En los ciclos de mayor deformación el comportamiento se va igualando entre los **Clavos 3 y 4**.

Todos los ensayos se realizaron a una temperatura  $40^{\circ}\text{C}$  por encima de la  $M_s$  de cada muestra, con excepción del clavo 4 que se utilizó  $46^{\circ}\text{C}$  por encima de su  $M_s$ . A partir de la ecuación de Clausius Clapeyron las tensiones de transformación deberían ser iguales en los casos en que el  $\Delta T$  es el mismo (**Clavo 3 y 5**). Puede verse que el **Clavo 5** transforma a menores tensiones y la pendiente de la zona de transformación es la menor. Esto se debe a que la estructura contiene granos grandes y pocos defectos, lo que facilita la formación y crecimiento de las placas de martensita. Al comparar los **Clavos 3 y 4** puede verse que el **Clavo 3** transforma a mayores tensiones, lo cual puede deberse a una mayor cantidad de partículas de óxido que también actúan como barrera para el avance de la transformación.

### 3.1.2. Aumento del tamaño de grano

Para comparar los resultados de una esponja con un tamaño de grano reducido, también se intentó obtener una esponja con un tamaño de grano mayor al que se obtiene al finalizar el proceso de fabricación. Para esto se tomó una esponja ya fabricada con las esferas de sílica gel en su estructura (figura 2.3b). Se colocó en una ampolla de cuarzo con atmósfera de argón de un diámetro 1mm mayor al de la esponja. Luego se fue fundiendo la esponja con el método utilizado para crecer monocristales, llamado método de Bridgman. El método consiste en colocar una semilla, que le dará a la muestra la orientación cristalina deseada. Se produce en una muestra ya solidificada un gradiente térmico que recorre de una punta a la otra, fundiendo localmente, lo que provoca que la aleación fundida vaya solidificando



**Figura 3.7:** Foto del interior de una esponja deteriorada luego de intentar aumentar su tamaño de grano utilizando el método de Bridgman para solidificar monocristales.

a medida que se enfria con la orientación de la estructura de la semilla. Cuando la zona fundida recorrió toda la muestra, la probeta habrá solidificado con la misma orientación cristalográfica.

Para generar un aumento en el tamaño de grano se utilizó este mismo método. Aunque la presencia de las esferas de sílica gel actúa como puntos de nucleación, y además la geometría de la muestra no permite que solidifique como un único cristal. Al utilizar este método se buscaba que el material que se iba fundiendo localmente solidificara con un tamaño de grano mayor al que se obtiene en la fabricación convencional de esponjas.

Una vez finalizado con el proceso se abrió la ampolla de cuarzo, la cual tenía una presión alta de vapor. Por el olor se cree que puede tratarse de vapor de ácido sulfídrico. Si se repite el proceso, habrá que tener especial precaución por una eventual explosión de la ampolla. Se analizó el proceso de fabricación de las esferas de sílica gel para intentar determinar su procedencia. Las esferas de sílica gel están compuestas por una estructura porosa de óxido de silicio y su alta porosidad es lo que le da la capacidad de absorber la humedad. En algunos casos se le agrega cloruro de cobalto para obtener el efecto de cambio de color entre las esferas secas y con humedad en su interior. Se llegó a la conclusión que el azufre puede provenir de dos fuentes. La sílica gel se fabrica a partir de la neutralización de ácido sulfúrico y silicato de sodio. Si la reacción es incompleta pueden quedar rastros de azufre en las esferas. Por otro lado un subproducto de la reacción es el sulfato de sodio, que a altas temperaturas puede reaccionar con el cobre de la aleación, y a través de una reacción redox también forma ácido sulfídrico.

Luego se intentaron tornear las caras con un torno mecánico, pero al hacerlo la esponja se rompió como se muestra en la figura 3.7. En el interior se vio que la estructura estaba muy deteriorada y ya no tenía integridad suficiente para seguir utilizándola. Como la sílica que se utiliza en este método de fabricación de esponjas es comercial y no se puede tener certeza del grado de pureza en la composición de las esferas de sílica gel utilizadas, se concluyó que no es posible utilizar un método en la que se caliente las esferas a tan alta temperatura en una ampolla cerrada.

### 3.1.3. Discusión

Respecto del método de fabricación, se comprobó que las concentraciones de refinador en forma de  $AlB_2$  utilizadas en el trabajo de Rit Elst *et al.* [5] son efectivas para obtener

una disminución importante del tamaño de grano. Además queda en evidencia que la incorporación del refinador no es sencilla. Hay que aclarar que en el trabajo Rit Elst presenta los tamaños de grano que obtuvo, pero no indica si el polvo refinador fue incorporado totalmente o si se encontró con la misma dificultad. Además se concluyó que la molienda mecánica de la aleación con el refinador es efectiva para la incorporación, aunque no así el prensado de pastillas antes de realizar la fundición. También se demostró el efecto refinador observado por la presencia de óxido formado en las distintas etapas del proceso. Este óxido es el responsable de que en este trabajo se haya obtenido un tamaño de grano igual al de Rit Elst habiendo usado una cantidad de refinador mucho menor. Este óxido es prácticamente imposible de evitar a menos que se trabaje con atmósfera de argón desde los primeros cortes de la aleación, la molienda y posterior fundición. También queda por resolver la porosidad encontrada al fundir el polvo suelto en el tubo de cuarzo. Seguramente se necesitará alguna compactación para evitar esta porosidad, pero mucho menor a la compactación utilizada en la fabricación de las pastillas. En este aspecto hay que aclarar que la estructura porosa puede ser perjudicial en el caso de una probeta maciza, pero al utilizar esta aleación en una esponja, estos pequeños poros pasarán a formar parte de la estructura celular por lo que habría que realizar más estudios para corroborar si efectivamente la porosidad en la aleación es perjudicial o no.

Para el aumento de tamaño de grano se demostró que los procesos que se realicen a alta temperatura en ampollas cerradas, deben realizarse cuando se tenga cierta certeza en la composición de las esferas de sílica gel. El hecho de que sea un material comercial, que no garantice cierto nivel de pureza y que por ejemplo contenga contaminación del proceso de fabricación, hace que se formen gases dentro de la ampolla, lo cual puede llevar a la degradación de la estructura. También hay que tener en cuenta que el aumento de presión dentro de la ampolla puede ser peligroso si no se toman precauciones al manipularla o abrirla.

Respecto de las características de las aleaciones obtenidas, el **Clavo 5**, que presenta el mayor tamaño de grano, es el que posee las mejores propiedades de memoria de forma. Luego de cada ciclo de deformación, el porcentaje de deformación recuperado es mayor que en los otros clavos con menor tamaño de grano. Además las tensiones de transformación son menores. Este resultado era esperado, ya que tener un mayor tamaño de grano permite el movimiento más libre de las interfasas entre las placas de martensita y la austenita, ya que es una estructura con menor cantidad de bordes de grano y menos barreras como el polvo refinador y las partículas de óxido. Igualmente los requerimientos mecánicos de las esponjas hacen que este refinamiento de grano sea necesario para evitar la fractura intergranular. En la figura 3.8 se muestra una macrografía donde se observan varias fisuras intergranulares en una esponja que se sometió a distintos ciclos de deformación.

A partir de los resultados obtenidos se concluyó que el método óptimo para refinar el tamaño de grano es la utilización de una pequeña cantidad de  $AlB_2$  como refinador (0,005 % pp es suficiente), el cual debe ser incorporado a través de una molienda mecánica. Si bien se obtuvo un tamaño de grano similar al que se obtiene al utilizar únicamente la molienda mecánica de la aleación sin el agregado de polvo refinador, se recomienda utilizar una pequeña fracción de  $AlB_2$  ya que el proceso de fabricación de las esponjas requerirá varias fundiciones, y la utilización de una pequeña cantidad de refinador ayudará a garantizar que no se produzca un aumento del tamaño de grano con cada aumento de la temperatura.

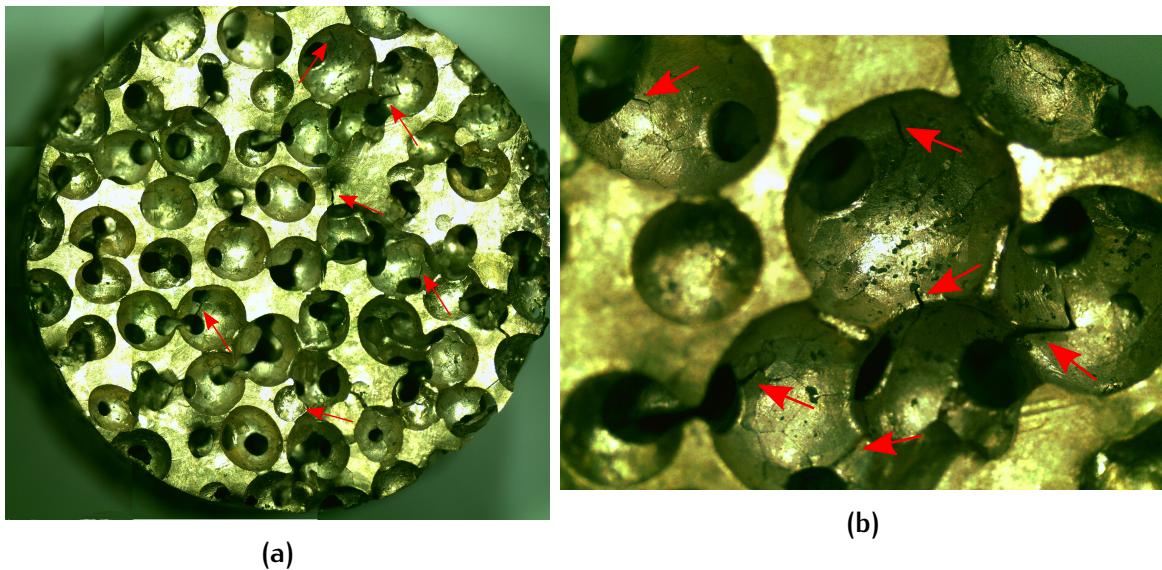


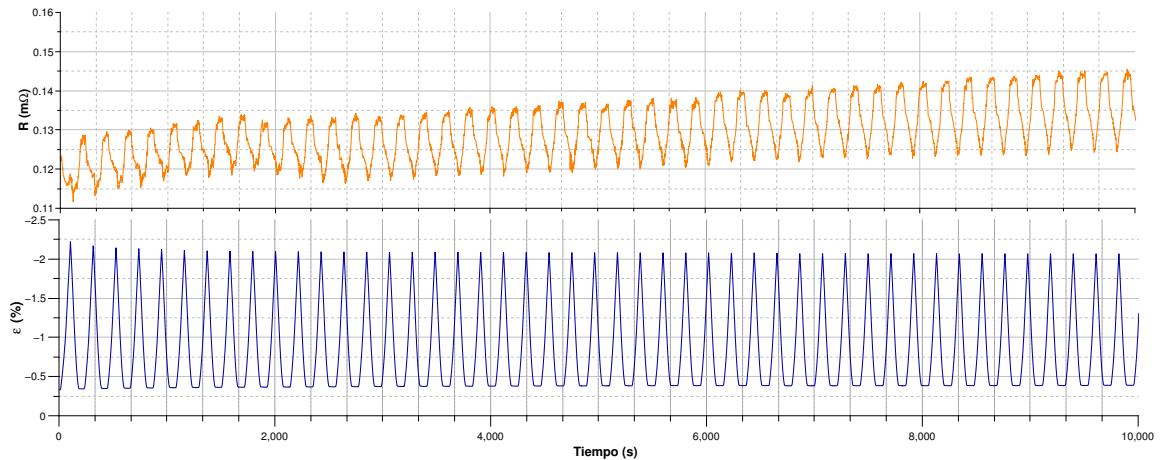
Figura 3.8: Macrografías donde se señalan distintas fisuras intergranulares que se produjeron en una esponja que se sometió a numerosos ciclos de deformación.

### 3.2. Evaluación por resistividad de la integridad estructural

Una aplicación donde se utilizan aleaciones con memoria de forma son los amortiguadores, ya que se aprovechan las propiedades pseudoelásticas de estos materiales. Por ejemplo, se podría colocar una esponja debajo de una mesa para que esta absorba las vibraciones. Cada vibración actuará como un ciclo de carga y descarga en la esponja. La carga oscilará entre el peso del equipo que se encuentra sobre la mesa y las cargas mayores generadas por las vibraciones. Con cada ciclo de carga, la histéresis en la curva estará relacionada a la energía absorbida.

Con las cargas más bajas la esponja tendrá una cantidad determinada de martensita y aumentará en cada nuevo ciclo de carga. Idealmente con cada ciclo de descarga la martensita retransformará a austenita volviendo al estado inicial. En la realidad esto no ocurre, ya que en cada ciclo se irá acumulando una pequeña cantidad de martensita retenida que se haya estabilizado, o por defectos en la estructura que dificultan el movimiento de las placas. Por otro lado, cada grano de la aleación tiene orientaciones cristalográficas distintas. La tensión resuelta es distinta en cada grano, por lo que cuando comienzan a transformar los primeros granos, los granos que aún no han transformado y no puedan acomodarse a la deformación del grano contiguo podrían provocar fisuras intergranulares. Sin mencionar que las mismas cargas pueden producir fisuras en los puntos más débiles de la estructura.

Un posible método para analizar la integridad de una esponja es por tomografía, ya que permite ver en detalle el interior de la estructura. Pero es un método que no puede realizarse *in situ*, sin sacar de funcionamiento el dispositivo, y requiere el uso de equipos complejos y costosos. Sería de gran utilidad poder monitorear la integridad mientras el dispositivo se encuentra en servicio. Por otro lado, la cantidad de variables asociadas a la deformación de las esponjas y transformación de la aleación es muy amplia, lo que hace que la transformación de estas estructuras sea un proceso complejo de entender. Además de poder entender su comportamiento, el gran potencial de aplicaciones motivó la



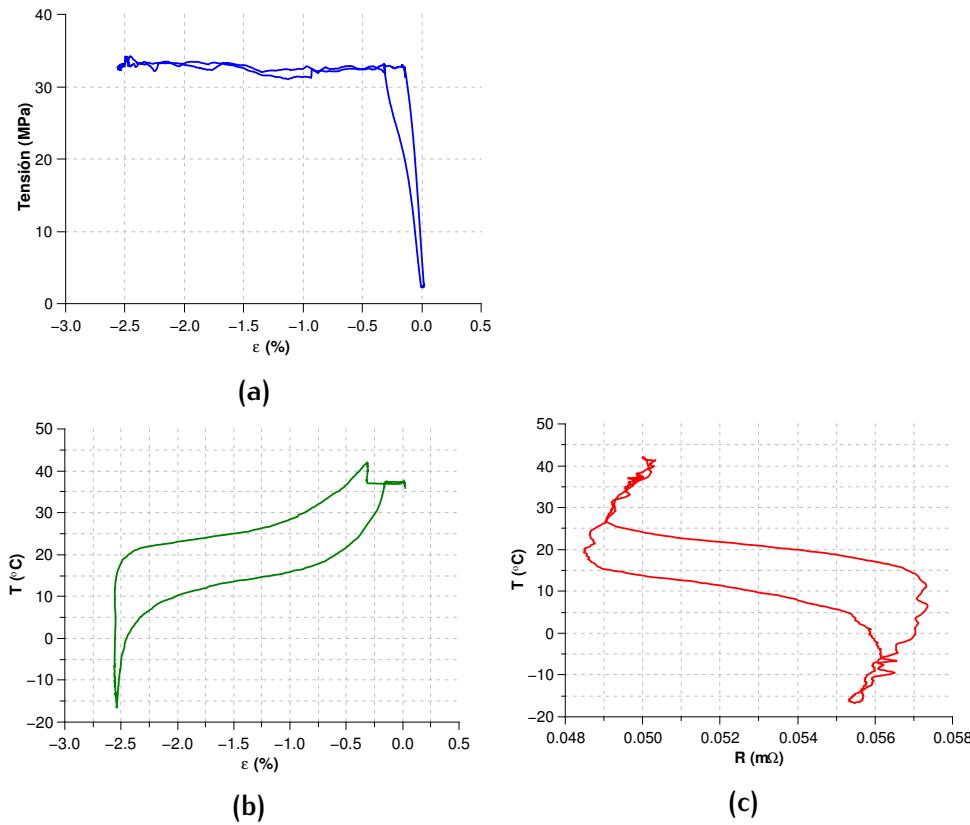
**Figura 3.9:** Gráficos obtenidos al realizar ciclos de compresión de una esponja de Cu-Zn-Al hasta  $-2\%$  de deformación. Abajo se muestra un gráfico de la deformación en función del tiempo y arriba los correspondientes valores de resistencia.

búsqueda de algún método del seguimiento de los procesos que ocurren y la integridad estructural de la esponja.

Un método muy conocido de seguimiento de las transformaciones martensíticas es la medición de la resistencia eléctrica. Este método solo requiere el uso de cuatro cables soldados a la muestra, se mide la resistencia con el método de las cuatro puntas y solo se necesita un equipo que pueda medir la resistencia con buena precisión. Como un acercamiento a este método, se midió la resistencia de una esponja la cual se sometió a muchos ciclos de deformación para ver cual era la respuesta de la estructura. Como puede verse en la figura 3.9 se ve que la resistencia aumenta con cada ciclo de compresión, esto es cuando la esponja comienza a transformar a martensita y luego disminuye cuando se retira la carga y la muestra vuelve a estado austenítico. Pero además puede verse que la resistencia aunque va aumentando, no presenta una forma sencilla de analizar. Por este motivo se buscó obtener parámetros que brinden información sobre los procesos que ocurren y la integridad estructural de la esponja. Se inició el estudio analizando un monocrystal de Cu-Zn-Al ya que es la estructura más sencilla que se encuentra en un material. Luego se realizó el mismo análisis con un policristal y finalmente se aplicaron los resultados obtenidos a una esponja de Cu-Zn-Al.

### 3.2.1. Ensayos realizados con un monocrystal y un policristal sólidos

Se comenzó estudiando el trabajo realizado por Bertolino [13] en el cual se realizaron mediciones de la variación de resistencia en monocrystal de Cu-Zn-Al en distintos ciclos de transformación. En este trabajo se muestra que durante la transformación martensítica el aumento en la resistencia de la aleación es mucho mayor cuando transforma con una carga de tracción aplicada que cuando la probeta transforma libre de carga. Cuando la probeta transforma térmicamente libre de cargas, formará placas en distintas direcciones (muchas variantes de martensita). Mientras que al mantener aplicada una carga constante, las placas se formarán con una determinada orientación (una única variante o pocas variantes bien orientadas), que dependerá de la orientación cristalina y la carga aplicada.



**Figura 3.10:** Gráficos obtenidos al realizar un ensayo con una probeta policristalina manteniendo una tensión de 32 MPa constante y transformando térmicamente. En (a) los valores obtenidos por el extensómetro en función de la tensión aplicada, en (b) la histéresis de deformación en función de la temperatura y en (c) la correspondiente histéresis de resistencia.

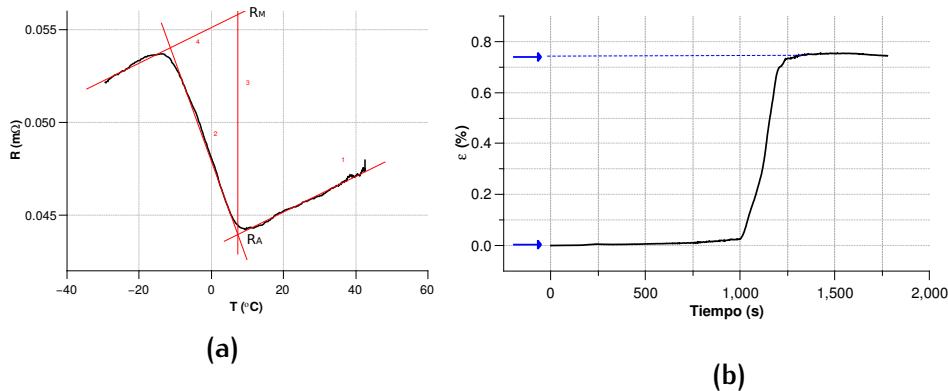
Transformar bajo carga a una única variante de martensita provoca una mayor deformación de la probeta. El hecho de que ocurra una variación tan marcada en el aumento de la resistencia motivó a analizar la incidencia del cambio geométrico en la variación de resistencia, y si adicionalmente las mismas cargas también la afectan.

Si se realiza un análisis puramente geométrico, sin que ocurra un cambio de fases, por ejemplo la muestra se encuentra siempre en estado austenítico, la resistencia inicial de una muestra de geometría cilíndrica estará dada por:

$$R_0 = \rho \frac{l_0}{A_0} \quad (3.1)$$

donde  $R_0$  ( $\Omega$ ) es la resistencia inicial,  $\rho$  ( $\Omega m$ ) es la resistividad,  $l_0$  es el largo inicial y  $A_0$  la sección inicial. En este análisis consideraremos que el volumen se mantiene constante ya que en los casos como este, con deformación plástica o por ejemplo en las transformaciones martensíticas termoelásticas el cambio de volumen es despreciable. Por lo tanto si la probeta se solicitó con una deformación  $\epsilon$ , considerando que el volumen se mantiene constante, las dimensiones de la misma serán:

$$l = l_0 * (1 + \epsilon) \quad y \quad A = \frac{A_0}{(1 + \epsilon)}$$



**Figura 3.11:** Descripción de cómo se realizaron las mediciones de la resistencia en estado austenítico y martensítico. En el gráfico (a) se muestra un gráfico de la resistencia en función de la temperatura. Se dibujó una tangente a la curva de resistencia de la austenita (recta 1) y una tangente a la curva de transformación (recta 2). En el punto donde se intersectan estas rectas se midió la resistencia correspondiente al estado austenítico ( $R_A$ ). Luego se dibujó una recta vertical por este punto (recta 3), y se realizó una recta con la misma pendiente a la recta 1 sobre el segmento correspondiente al estado martensítico (recta 4). La intersección entre esta recta y la vertical (recta 3 y 4) será el valor correspondiente a la resistencia en estado martensítico ( $R_M$ ). En (b) se muestra el gráfico obtenido con el extensómetro.

Por lo tanto,

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho(1 + \varepsilon)^2 \frac{l_0}{A_0} = (1 + \varepsilon)^2 R_0 \quad (3.2)$$

De esta manera,  $(1 + \varepsilon)^2$  es un factor que relaciona el cambio de la resistencia con los cambios geométricos de la muestra.

A continuación consideramos los cambios de resistencia debidos a la transformación martensítica. Si inicialmente la muestra se encuentra en estado austenítico, tendrá una resistencia  $R_A$ . Al disminuir la temperatura, si no se considera un cambio de forma, transformará a martensita y la resistencia aumentará al valor  $R_M^0$  siguiendo la relación:

$$\rho_M = {}^f \rho_A \quad (3.3)$$

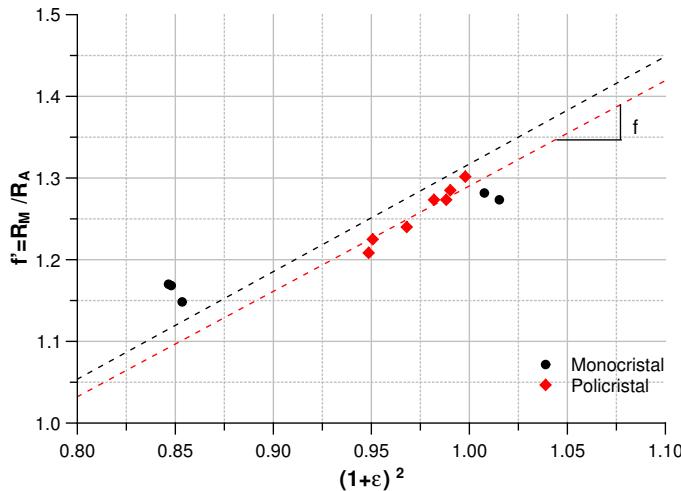
$$R_M^0 = f R_A \quad (3.4)$$

En este caso se está tomando en cuenta la compresión que sufre la muestra al transformar, que generará una disminución en la resistencia, y entonces llegará al valor  $R_M$ . Por lo tanto tendremos:

$$R_M = f' R_A \quad (3.5)$$

donde  $f'$  es el factor que relaciona las resistencias en un experimento real. Como  $R_M = R_M^0(1 + \varepsilon)^2 = f'R_A$  se llega a:

$$R_M^0(1+\varepsilon)^2 = f'R_A \quad (3.6)$$



**Figura 3.12:** Gráfico de los resultados obtenidos al ensayar un monocristal (puntos negros) y un policristal (puntos rojos). Estos mismos valores se presentan en las tablas 3.2 para el monocristal y 3.3 para el policristal. La línea punteada negra corresponde a la recta de pendiente  $f$  para el monocristal y en rojo la recta correspondiente al policristal.

$$f' = f(1 + \varepsilon)^2 \quad (3.7)$$

Esta ecuación relaciona los valores de resistencia al transformar, tomando en cuenta los cambios geométricos en la muestra.

Se comenzó estudiando un monocristal de Cu-Zn-Al que fue fabricado anteriormente por el grupo de investigación con una composición electrónica de  $e/a = 1,48$  y una  $M_s$  de aproximadamente  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . La muestra, que tenía una forma inicial cilíndrica, se preparó siguiendo el procedimiento explicado en la sección 2.4.3. Antes de comenzar el ensayo se realizó un recocido a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante media hora y luego un enfriamiento al aire para asegurar que la aleación se encuentre en estado austenítico al comenzar el ensayo. A continuación se soldaron los cuatro cables utilizados para medir la resistencia del material por el método de las cuatro puntas y una termocupla para registrar la temperatura de la muestra durante todo el proceso. Seguidamente se realizaron ciclos de transformación térmica de la muestra, variando la temperatura de la cámara ambiental, y con un extensómetro se registró la dilatación/contracción de la muestra en cada ciclo de transformación. Cada uno de los ciclos de transformación se realizó manteniendo distintas cargas constantes.

La figura 3.10 muestra los gráficos obtenidos con las distintas muestras ensayadas. En la figura 3.10a se graficó la curva tensión vs deformación, donde inicialmente se aumentó la carga hasta el valor correspondiente al ensayo,  $32,7\text{ MPa}$ , y luego se mantuvo constante durante todo el ciclo térmico de transformación. Para que al aplicar la carga la estructura no comience a transformar, en ensayo se realizó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (aproximadamente  $55\text{ }^\circ\text{C}$  por encima de la  $M_s$  de la aleación).

Al enfriar, la muestra transformó a variantes de martensita, buscando relajar la tensión a la cual estaba sometida (variantes compresivas). Como puede verse en el gráfico 3.10a la muestra redujo su longitud aproximadamente un 2,6%. Al aumentar la temperatura

Tensión (MPa)	$\varepsilon$ (%)	$f' = \frac{R_M}{R_A}$
0	0.76	1.27
1.93	0.37	1.28
17.4	-7.60	1.15
31.0	-7.90	1.17
46.5	-8.00	1.17
Referencia [13]	8.00	1.73

**Tabla 3.2:** Resultados obtenidos al realizar ciclos térmicos de transformación con distintas cargas aplicadas con un monocrystal de Cu-Zn-Al. En la primera columna se muestran las cargas aplicadas que se mantuvieron constantes durante cada ciclo de transformación,  $\varepsilon$  es la deformación máxima registrada por el extensómetro al transformar completamente a martensita,  $f' = \frac{R_M}{R_A}$  es el cociente entre la resistencia en estado martensítico y el estado austenítico.

transformó a austenita, la longitud volvió al valor inicial, y finalmente la carga se retiró. En la figura 3.10b se grafica la deformación en función de la temperatura, y en la figura 3.10c se presenta la histéresis que se obtuvo al graficar la resistencia de la muestra en el ciclo de transformación.

Si se toman los valores de resistencia en estado austenítico y martensítico a distintas temperaturas no se podrán comparar, por lo tanto deben medirse a la misma temperatura. Como no es posible tener 100 % de ambas fases simultáneamente, los valores de resistencia se tomaron como se muestra en la figura 3.11a. Además la figura 3.11b muestra como se tomó el valor de deformación máxima en la transformación. La deformación no varía en gran medida con la temperatura en el rango de temperaturas que se trabajó, por lo que este dato puede tomarse directamente del gráfico.

En la tabla 3.2 se detallan los valores obtenidos al realizar distintos ensayos con un monocrystal.

A continuación se aplicó el mismo análisis a las mediciones realizadas con una muestra policristalina (**Clavo 5** de la sección anterior). Se efectuaron nuevamente ciclos térmicos de transformación, manteniendo constantes distintas cargas. En la tabla 3.3 se muestran las distintas cargas aplicadas, las deformaciones obtenidas, y los valores de  $f'$  que relacionan la resistencia en estado martensítico y austenítico.

En el gráfico 3.12 se presentan todos los resultados que se obtuvieron al ensayar la muestra monocrystalina y una policristalina, correspondientes a las tablas 3.2 y 3.3. Puede verse que hay una tendencia lineal en el aumento de la resistencia por las variaciones geométricas, cuya pendiente corresponde al valor de  $f$  según la ecuación 3.7. A partir de esta ecuación se obtuvieron valores de  $f$  igual a  $1,32 \pm 0,03$  y  $1,30 \pm 0,01$  para el monocrystal y el policristal respectivamente. Se concluyó a partir de este resultado que la variación en el aumento de la resistencia al transformar de austenita a martensita se da por una variación geométrica, y no se observa ningún efecto adicional de la carga aplicada. En el gráfico 3.12 puede verse que los puntos obtenidos para el monocrystal no ajustan

Tensión (Mpa)	$\varepsilon$ (%)	$f' = \frac{R_M}{R_A}$
0	-0.10	1.30
0	-0.60	1.27
0	-0.50	1.28
2.04	-0.90	1.27
18.4	-1.60	1.24
32.7	-2.60	1.21
49.1	-2.50	1.23

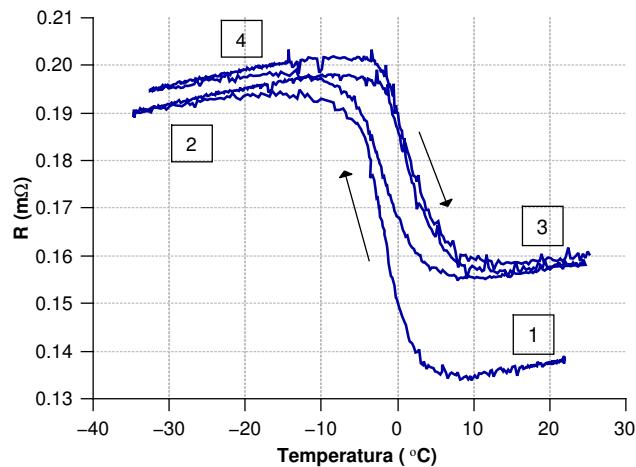
**Tabla 3.3:** Resultados obtenidos al realizar ciclos térmicos de transformación con distintas cargas aplicadas con un policristal de Cu-Zn-Al. En la primera columna se muestran las cargas aplicadas que se mantuvieron constantes durante cada ciclo de transformación,  $\varepsilon$  es la deformación máxima registrada por el extensómetro al transformar completamente a martensita,  $\frac{R_M}{R_A}$  es el cociente entre la resistencia en estado martensítico y el estado austenítico. También se esquematiza que  $f$  corresponde a la pendiente de la recta.

tan bien a la recta correspondiente de pendiente  $f$  como los puntos obtenidos para el policristal. Esto puede deberse a la suposición de que el volumen se mantiene constante, o incluso alguna otra causa desconocida, que se acentúa en el monocristal debido a que toda su estructura posee la misma orientación mientras que en el policristal este efecto se “promedia”. Como las esponjas son policristalinas podemos considerar que el buen ajuste que se obtuvo para el policristal avala la aplicación de los resultados obtenidos a una esponja.

### 3.2.2. Ensayos realizados con esponjas

En la figura 3.13 se muestra el gráfico de resistencia en función de la temperatura obtenido en un ciclo de transformación térmica de una esponja de Cu-Zn-Al. Inicialmente se le realizó un recocido a 800 °C y un enfriamiento al aire para asegurar que la muestra se encontraba en estado austenítico al iniciar el ensayo. Luego se le soldaron los cuatro cables utilizados para el método de las cuatro puntas (sección 2.4.4) y una termocupla tipo K para tener un registro preciso de la temperatura del material. Los números en el gráfico indican la secuencia que sigue la resistencia durante el ensayo.

A partir de aquí estaremos haciendo dos suposiciones. En primer lugar que la resistividad de las fases martensita y austenita únicamente varían con la temperatura, y no por ejemplo, por las distintas variantes que se forman. En segundo lugar asumimos que la transformación a martensita es completa, mientras que al retransformar a austenita puede quedar una cierta cantidad de martensita retenida. También seguiremos asumiendo que el volumen se mantiene constante, ya que los ciclos de transformación se realizaron sin carga, por lo que no deberían haber grandes deformaciones. Hay que tomar en cuenta que si bien puede medirse la deformación de la esponja con el extensómetro no es posible saber cómo se deforman localmente los diferentes puntos de la estructura.

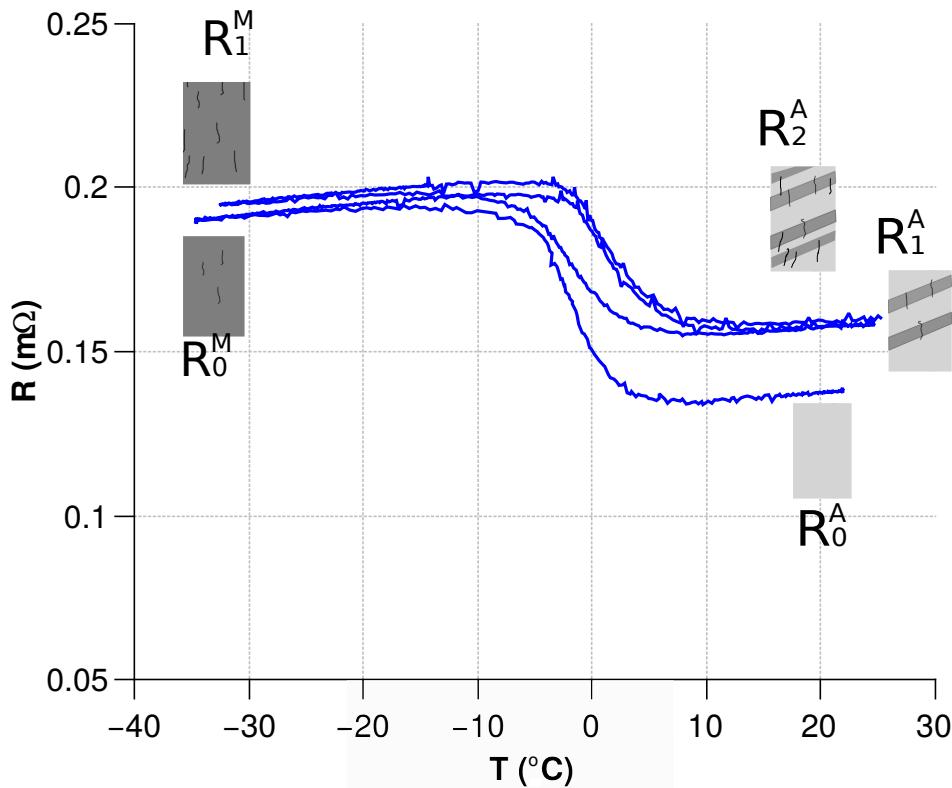


**Figura 3.13:** Esquema del gráfico obtenido al realizar un ciclo térmico de transformación de una esponja de Cu-Zn-Al. El punto 1 corresponde a la resistencia en estado austenítico. El punto 2 corresponde a la resistencia en estado martensítico luego de enfriar la muestra. El punto 3 corresponde a la resistencia en estado austenítico luego de calentar y retransformar a austenita. Finalmente el punto 4 corresponde a la resistencia al enfriar y transformar nuevamente a martensita.

Inicialmente, en el punto 1, la muestra se encontraba en estado totalmente austenítico. Se disminuyó la temperatura utilizando una cámara ambiental Instron 3119005, con una velocidad de  $5\text{ }^{\circ}\text{C/minuto}$ . En esta etapa la resistencia variaba linealmente con la temperatura. Una vez que se alcanzaron los  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la austenita comenzó a transformar a martensita ( $M_s$ ) por lo que aumentó la resistividad del material. A partir de los  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aproximadamente la resistencia volvió a estabilizarse ( $M_f$ ) y disminuyó únicamente por el descenso de la temperatura (punto 2).

Al alcanzar una temperatura de  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  se comenzó a aumentar la temperatura nuevamente, a una velocidad de  $5\text{ }^{\circ}\text{C/minuto}$ . Ahora la resistividad del material comenzó a aumentar linealmente con la temperatura, hasta llegar a aproximadamente  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura ( $A_s$ ), comenzó a transformar a austenita nuevamente, y la resistencia del material disminuyó. Idealmente, la resistencia en estado austenítico debería haber vuelto al punto 1, cerrando la histéresis, pero como se ve en el gráfico volvió al punto 4, el cual posee un valor superior al inicial. Esto se debe a dos causas principales, la presencia de martensita retenida y la rotura de la estructura. La martensita retenida se debe a la estabilización de una fracción de martensita que se formó al llegar al punto 2. Por otro lado la transformación de la estructura genera tensiones entre los granos que transforman, y los granos contiguos que no pueden acomodarse a la deformación de los mismos, por lo que la estructura se rompe formando fisuras intergranulares. En los puntos donde los granos son muy grandes, o las paredes de la estructura son muy finas, este efecto se acentúa. Al romperse distintos puntos de la estructura, disminuye la sección efectiva de la esponja, aumentando así la resistencia.

Luego de llegar al punto 3 se realizó un nuevo ciclo de enfriamiento. Esta vez, al transformar, la resistencia subió hasta el punto 4. Si se comparan el punto 3 y el 4,



**Figura 3.14:** Esquema de las distintas fases que se obtienen al realizar un ciclo de transformación térmica y su respectiva curva de resistencia en función de la temperatura.

ambos poseen una estructura totalmente martensítica, por lo que podemos concluir que la diferencia que existe en la resistencia entre estas dos curvas se debe a la rotura de la estructura. La diferencia de resistencia entre los segmentos 2 y 4 es mucho menor a la diferencia entre los segmentos 1 y 3.

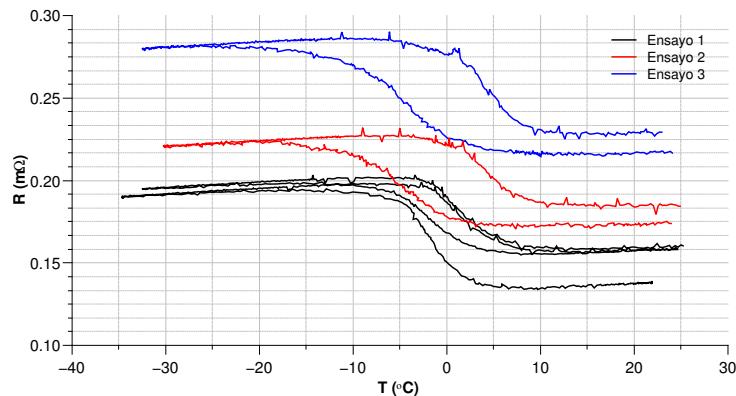
A partir de la figura 3.14, comparando la resistencia de la esponja en estado austenítico inicial y luego de distintos ciclos de transformación, se puede obtener el parámetro:

$$a_i = \frac{A_0}{A_i} \quad (3.8)$$

donde  $A_0$  corresponde a la sección inicial y  $A_i$  corresponde a la sección luego de realizarse el ciclo de transformación  $i$ . Este parámetro está relacionado a la integridad estructural de la esponja, pero como la estructura es irregular es imposible medir una sección. Sabemos que en los puntos donde se producen fisuras, serán puntos por donde la corriente ya no podrá pasar produciendo un aumento en la resistencia de la esponja. El parámetro  $a_i$  dará información del área efectiva que se irá reduciendo a medida que aumente la resistencia. Al concluir un ciclo de transformación a martensita y volver a austenita, la resistencia estará dada por:

$$R_i^A = \rho^A \frac{L_0}{A_i} (1 - b_i) + \rho^M \frac{L_0}{A_i} b_i = \rho^A \frac{L_0}{A_i} [1 + b_i(f - 1)] \quad (3.9)$$

Donde ahora  $0 < b_i < 1$  representa la fracción de martensita retenida luego de ese ciclo de transformación y  $(1 - b_i)$  la aleación restante que transforma a austenita. En este punto,



**Figura 3.15:** Gráficos obtenidos al realizar distintos ciclos térmicos de transformación a una esponja. Primero se realizó el ciclo color negro, luego el rojo y por último el azul.

la resistencia estará dada por la austenita, martensita retenida, y además por la rotura de la estructura. Por ejemplo luego del primer ciclo de transformación será  $R_1^A$  en la figura 3.14. Si en el estado inicial la esponja esta compuesta solo por austenita y no presenta ninguna rotura su resistencia estará dada por:

$$R_0^A = \rho^A \frac{L_0}{A_0} \quad (3.10)$$

Por lo tanto en el ciclo  $i$  de transformación la resistencia en estado austenítico será:

$$R_i^A = R_0^A \frac{A_0}{A_i} [1 + b_i(f - 1)] = R_0^A a_i [1 + b_i(f - 1)] \quad (3.11)$$

Si ahora comparamos la resistencia inicial en estado austenítico  $R_0^A$  con la resistencia en estado martensítico luego del ciclo  $i$  de transformación obtendremos:

$$R_i^M = \rho^M \frac{L_0}{A_i} \quad (3.12)$$

Si el parámetro  $f$  relaciona las resistividades en estado austenítico y martensítico, entonces:

$$f = \rho^M / \rho^A \longrightarrow R_i^M = f R_0^A \frac{A_0}{A_i} = R_0^A a_i f \quad (3.13)$$

Las ecuaciones 3.11 y 3.13 son un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. De la segunda a partir de los valores de  $R_i^M$  y  $R_0^A$ , y conociendo que el factor  $f = 1,3$  es una buena aproximación se puede obtener el parámetro  $a_i$ . Luego con este parámetro y las mediciones de  $R_i^A$  y  $R_0^A$  puede encontrarse el valor de  $b_i$  correspondiente a la martensita retenida en ese ciclo.

En el gráfico 3.15 se muestran las curvas obtenidas en cada ensayo realizado con la esponja. Como fue explicado anteriormente se realizaron ciclos de transformación térmica y se graficó la resistencia en función de la temperatura. A continuación se detalla el estado de la esponja 1 en cada uno de los ensayos realizados:

Esponja	Ensayo	$R^M$	$R^A$	b
1	1	0.031	0.031	0.033
1	2	0.035	0.034	0.139
1	3	0.044	0.042	0.166
1	4	0.069	0.068	0.044
2	1	0.011	0.011	0.029
2	2	0.013	0.012	0.054

**Tabla 3.4:** Valores de martensita retenida ( $b$ ) obtenidos para las esponjas 1 y 2 de Cu-Zn-Al utilizando los valores del gráfico 3.15

Esponja	Ensayo	$R^M$	$R^A$	$A_0/A$
1	1	0.040	0.031	1.009
1	2	0.046	0.034	1.061
1	3	0.058	0.042	1.067
1	4	0.089	0.068	1.010
2	1	0.015	0.011	0.992
2	2	0.017	0.013	1.007

**Tabla 3.5:** Parámetro  $A/A_0$  calculado para las esponjas de Cu-Zn-Al en distintos ensayos a partir de los datos obtenidos del gráfico 3.15. Se ve como con cada ensayo el área de la esponja disminuye respecto del área inicial.

Ensayo 1: El primer ciclo se realizó luego de un recocido (a  $800^{\circ}\text{C}$  durante media hora) con la esponja en estado austenítico y sin roturas (Curva negra de la figura 3.15).

Ensayo 2: Se realizó un ciclo térmico con una carga aplicada de  $4000\text{ N}$ . Al finalizar este ciclo la esponja tendrá martensita retenida y cierto grado de rotura. Seguidamente a este ciclo se realizó un ciclo térmico de transformación sin carga aplicada (Curva roja de la figura 3.15).

Ensayo 3: Se realizaron seis ciclos de compresión hasta 2% de deformación. Seguidamente se realizó un ciclo térmico de transformación (Curva azul de la figura 3.15).

Ensayo 4: Se realizó un nuevo recocido (a  $800^{\circ}\text{C}$  durante media hora) y luego un ciclo térmico de transformación. Hay que tomar en cuenta que para realizar un recocido hay que desoldar los cables y soldándolos nuevamente. Las nuevas posiciones pueden provocar una variación en la medición de la resistencia.

Luego para la esponja 2:

Ensayo 1: Se le aplicaron distintas cargas de compresión hasta una deformación de 2% y luego se realizó un ciclo de transformación térmico.

Ensayo 2: Se realizó un recocido ( $800^{\circ}\text{C}$  durante media hora) y luego se realizó un nuevo ciclo de transformación térmico.

En cada ciclo de transformación se realizó un seguimiento de la deformación de la esponja con un extensómetro. Como vimos anteriormente, esta deformación está directamente ligada a la variación en la resistencia además de la variación por la transformación y degradación de la estructura. A partir de los valores de estos gráficos se calcularon los valores de martensita retenida ( $b$ ) para los distintos ensayos realizados. Puede verse que con cada ciclo, los valores de martensita retenida aumentan y llegan a un 16% luego de distintos ciclos térmicos de transformación y ciclos mecánicos de deformación.

# Capítulo 4

## Conclusiones

La combinación de las propiedades de las aleaciones pseudoelásticas con las propiedades mecánicas de las estructuras celulares presenta una gran cantidad de aplicaciones, pudiendo variar desde la amortiguación hasta la fabricación de actuadores. Los aspectos mecánicos de estas estructuras y la transformación martensítica han sido muy estudiados, pero al agregar las solicitudes mecánicas que sufre la estructura de una esponja hace que sea un sistema muy complejo de analizar.

Como se planteó, uno de los puntos débiles de estas esponjas es la degradación de la integridad estructural. La gran anisotropía elástica que hay en los granos, sumado a un tamaño de grano grande, hace que estos materiales sean propensos a fisuras intergranulares. Estas fisuras si son pequeñas pueden no ser tan perjudiciales ya que actuarían como nuevas celdas de la estructura celular. Pero cuando estas fisuras son numerosas pueden llevar al colapso de la estructura.

El método utilizado con esferas de sílica gel hace que sea imposible enfriar la esponja rápidamente para obtener un tamaño de grano pequeño. Como tampoco pueden utilizarse tratamientos termomecánicos se comprobó que el método óptimo para refinar la estructura es por medio del uso de agentes refinadores. Para esto, el compuesto que debe utilizarse es el boro, y a partir del cual se formarán partículas de  $AlB_2$ . Quedó en evidencia el hecho de que no es trivial la incorporación del refinador, siendo necesario el uso de una molienda mecánica para incorporarlo. Esto también genera la formación de partículas de óxido que también actúan como refinador. Por último se concluyó que el polvo debe fundirse suelto, sin por ejemplo realizar el prensado de pastillas. Esto genera que el polvo refinador quede compactado, y que cuando se caliente y se realice la fusión el metal líquido sea expulsado de las pastillas, quedando como producto pastillas con gran parte del polvo refinador envueltas en la aleación que escurrió.

En los resultados que se detallaron en la sección 3.1.1 se obtuvo el refinamiento de grano más marcado en la aleación con la menor cantidad de refinador y molienda y en la aleación sola con molienda. Como el proceso de fabricación requiere varias instancias de fundición se recomienda la molienda con el agregado de una pequeña concentración de refinador (0,005 %) para evitar que el tamaño de grano aumente con cada etapa de fundición y en el enfriamiento lento de la esponja. Además queda pendiente el estudio de la incidencia de la porosidad obtenida luego de fundir el polvo ya que esta porosidad puede contribuir a la porosidad misma de la esponja. Se necesitará fabricar una esponja con ambas porosidades combinadas para evaluar si realmente hay una incidencia o no.

---

Por último la realización de procesos a alta temperatura con las esponjas que posean esferas de sílica gel requieren de mayor precisión en la composición de las esferas. Si poseen compuestos contaminantes o que provengan de su propio proceso de fabricación pueden perjudicar completamente la estructura de la esponja.

Respecto del método desarrollado para realizar un seguimiento de los procesos que ocurren en las esponjas y de su integridad estructural se comprobó que el método de las cuatro puntas es efectivo para este fin. Primero por que es de sencilla aplicación, solo se necesitan cuatro cables soldados a la muestra, una termocouple y un equipo sencillo que pueda realizar las mediciones de resistividad. Además, un aspecto muy importante es que este método puede realizarse *in situ*, sin retirar el componente de funcionamiento, e incluso se pueden realizar mediciones continuamente mientras se encuentra en servicio.

Se comprobó que la combinación de las variables relacionadas a las transformaciones martensíticas y memoria de forma junto con el comportamiento mecánico de las estructuras celulares es muy compleja de entender. En este trabajo se realizaron varias suposiciones, por ejemplo deformaciones con volumen constante o transformaciones a martensita completas que pueden no suceder. El hecho de que los datos obtenidos con el monocrystal no se ajusten tan bien a la recta obtenida en el gráfico 3.12, y que el policristal sí lo haga, deja en evidencia que hay parámetros que no se tuvieron en cuenta y que se acentuaron al tener una única orientación y que al ensayar un policristal se “promedian”. Como la esponja es policristalina podría concluirse que los resultados obtenidos con la muestra maciza policristalina pueden aplicarse a la esponja.

Se concluye luego del trabajo realizado y de los resultados expuestos que las estructuras celulares y las aleaciones con memoria de forma pertenecen a un campo que ha sido muy estudiado en los últimos años y que poseen un gran potencial de aplicación. Pero la combinación de ambas requerirán más investigación si se desea tener un completo entendimiento de todas las variables involucradas en el comportamiento e integridad de estas estructuras.



# Bibliografía

- [1] Duering TW , Melton KN, Stöckel D, Wayman CM *Engineering Aspects of Shape memory Alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd, 1990.
- [2] Elliott RS, Shaw JA, Triantafyllidis N *Stability of thermally-induced martensitic transformations in bi-atomic crystals*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 2001; 50:2463 – 2493
- [3] Arneodo Larochette P *Efectos de la difusión en cristales martensíticos de Cu-Zn-Al*[tesis]. Comisión Nacional de Energía Atómica, Universidad Nacional de Cuyo, 2003.
- [4] Johannes S *Hysteresis Effects During Martensitic Phase Transformations in Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys*. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1993.
- [5] Elst R, Humbeeck JV, Meeus M, Delaey L *Grain Refinement During solidification of  $\beta$ -Cu Based Alloys*. Z. Metallkde 1986; 77 H. 7
- [6] L. J. Gibson *Mechanical Behavior of Metallic Foams*. Annu. Rev. Mater. Sci. 2000. 30:191–227
- [7] Ashby MF, Evans AG, Fleck NA, Gibson LJ, Hutchinson JW, Wadley HNG *Metal Foams: A Design Guide*. Butterworth Heinemann, 2000.
- [8] Gibson LJ, Ashby MF *Cellular solids*. Cambridge Solid State Science Series, 1997.
- [9] Bertolino G, P. Arneodo Larochette P, Castrodeza EM, Mapelli C, Baruj A, Troiani HE *Mechanical properties of martensitic Cu-Zn-Al foams in the pseudoelastic regime*. Materials Letters 2010; 64: 1448–1450
- [10] Bertolino G., Gruttaduria A., Arneodo Larochette P., Castrodeza E.M. , Baruj A. , Troian H.E. *Cyclic pseudoelastic behavior and energy dissipation in as-cast Cu-Zn-Al foams of different densities*. Intermetallics 2011; 19: 577 - 585
- [11] Wikimedia Commons  
<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu-Zn-phase-diagram-greek.svg>
- [12] Nečas D., Klapetek P. *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis* Central European Journal of Physics, Versita, co-published with Springer-Verlag GmbH, 2012.
- [13] Bertolino G, Yawny A, Pelegrina JL *The limitations of electrical resistance for accurate positioning of shape-memory actuators: The case of well-oriented Cu-Zn-Al single-crystals under uniaxial loading* Materials and Design 2017; 117: 316–325

# Agradecimientos

Quiero agradecer a mis Directores, la Dra. Graciela Bertolino y el Dr. Pierre Arneodo Laroche por darme la oportunidad de realizar este trabajo, el tiempo y ayuda que me dedicaron. A los demás investigadores y personal del laboratorio que me ayudaron con cada consulta que tuve.

A mis compañeros de “la 514” por hacer estos meses de trabajo muy amenos y divertidos.

A mis compañeros del Instituto Sabato, especialmente Sofi y Salta por todas las horas de estudio que compartimos, mates y charlas.

A la UBA, donde inicié mis estudios de Ingeniería.

Al Instituto Sabato que me permitió realizar mis estudios de grado, tanto profesores como el resto del personal. A CNEA por brindarme apoyo económico durante este tiempo.

A mi familia por el apoyo que me brindaron durante estos años y a Lucas por su interminable paciencia y palabras de aliento.