Revista de metalurgia

Comportamiento a fractura de aleaciones pulvimetalúrgicas de Cu-Al-Ni con efecto memoria de forma

P.P. Rodríguez*, R.B. Pérez-Sáez**, V. Recarte**, J.M. San Juan**, O.A. Ruano*** y M.L. Nó*

Resumen

La utilización de aleaciones policristalinas de Cu-Al-Ni con memoria de forma para aplicaciones tecnológicas había resultado tradicionalmente problemática debido a su elevada fragilidad. Este problema ha sido superado recientemente gracias a la introducción de un nuevo método de elaboración basado en la aplicación de las técnicas pulvimetalúrgicas, que permite aumentar la ductilidad de la aleación resultante sin afectar a sus propiedades de memoria de forma. Se ha estudiado mediante Microscopía Electrónica de Barrido y ensayos mecánicos el comportamiento a fractura de una aleación obtenida mediante este método de elaboración, observándose una fractura dúctil para una deformación próxima al 13%, lo que supone un mejor comportamiento que el observado en todos los trabajos realizados en policristales de Cu-Al-Ni. La microestructura de dicha aleación ha sido estudiada mediante Microscopía Electrónica de Transmisión, observándose que se encuentra poligonizada y que las plaquetas de martensita atraviesan fácilmente las subjuntas.

Palabras clave Aleaciones con memoria de forma. Pulvimetalurgia. Cu-Al-Ni. Fractura. Subjuntas.

Fracture behaviour of Cu-Al-Ni shape memory alloys obtained by powder metallurgy

Abstract

Polycrystalline Cu-Al-Ni shape memory alloys have been scarcely employed for technological applications due to their high brittleness. The development of a new elaboration technique based on powder metallurgy has recently overcome this problem, through the improvement of the ductility of the produced alloy without affecting its shape memory properties. The fracture behaviour of an alloy obtained using this elaboration technique has been studied by means of Scanning Electron Microscopy and mechanical testing. The results show a ductile fracture with a maximum strain close to 13%, which is the best fracture behaviour obtained for Cu-Al-Ni polycrystals. The microstructure of such alloy has been studied by means of Transmission Electron Microscopy, showing a poligonyzed structure in which martensite plates passing through the subboundaries easily.

Keywords Shape memory alloys. Powder metallurgy. Cu-Al-Ni. Fracture. Subboundaries.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma presentan unas propiedades termomecánicas particulares que les confieren un gran interés desde un punto de vista tecnológico[1]. Entre las diversas familias de aleaciones, las de Cu-Al-Ni resultan especialmente apropiadas para estas aplicaciones, debido a que su procesado resulta más sencillo que en el caso de las aleaciones de Ti-Ni, y presentan una mayor estabilidad térmica que las de Cu-Zn-Al[2 y 3]. Además, su rango de temperaturas de utilización se extiende hasta los 200 °C, manteniendo unas buenas propiedades termomecánicas. No obstante, las aleaciones policristalinas de Cu-Al-Ni resultan ser extremadamente frágiles[4], debido a que en ellas se produce fractura intergranular. Esta fragilidad se debe, principalmente, a tres causas: (1) la elevada

(*) Dpto. Física Aplicada II. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48080 Bilbao (España).
(**) Dpto. Física de la Materia Condensada. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. 48080 Bilbao (España).
(***) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid (España).

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

anisotropía elástica (A ~10); (2) el gran tamaño de grano; (3) la elevada dependencia orientacional de la deformación asociada a la transformación martensítica. Estos tres factores generan una elevada concentración de tensiones en las juntas de grano que es la responsable de la fractura intergranular.

Por tanto, la forma de superar estos inconvenientes y favorecer la ductilidad en las aleaciones de Cu-Al-Ni pasa por desarrollar métodos de elaboración que permitan obtener aleaciones con grano fino y elevada textura. Tradicionalmente, se han utilizado métodos como la adición de un cuarto elemento como afinador de grano[5 y 6] o la elaboración por rueda fría[7 y 8]. No obstante, los afinadores producen efectos secundarios sobre la transformación martensítica que son, habitualmente, difíciles de controlar, y la rueda fría sólo permite elaborar cintas, no material masivo como sería deseable. Por ello, se desarrolló en trabajos anteriores[9-12] un método de procesado alternativo consistente en la aplicación de las técnicas de elaboración pulvimetalúrgicas.

En este trabajo se presenta la caracterización comparativa de la fractura de dos muestras de Cu-Al-Ni obtenidas en dos etapas diferentes del proceso de elaboración por pulvimetalurgia.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se han obtenido aleaciones de Cu-Al-Ni en un horno de inducción bajo atmósfera de Argón. El material fundido es atomizado con Argón para la obtención de los polvos en un atomizador vertical LEYBOLD VIGA 2S[13]. Los polvos resultantes presentan forma esférica y un tamaño medio de unas 90 μm. Después del tamizado para la separación por tamaños, los polvos con tamaño comprendido entre 25 y 50 μm son compactados mediante compactado isostático en caliente (HIP) a 850 °C y 140 MPa en un equipo ABB Autoclave Systems Inc. QIH-3. A partir de aquí, se desarrollan dos métodos alternativos: en el primero, a la aleación obtenida mediante HIP se le realiza un tratamiento térmico consistente en un recocido durante 20 min, a 900 °C, seguido de un temple en agua a 90 °C, obteniéndose el producto final HIP. En el segundo caso, la muestra se lamina a 850 °C antes de realizar el tratamiento térmico. De esta manera se obtiene el producto final LAM.

La caracterización microestructural de ambos productos se llevó a cabo en un microscopio Electrónico de Barrido (MEB) JEOL 6400 y en un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) PHILIPS CM200. Los ensayos mecánicos se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universal SCHENK TREBEL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1a muestra la microestructura del producto HIP en fase β. Pueden verse aún lo que fueron las antiguas partículas de polvo, de forma esférica, rodeadas por una línea blanca, que es una fina capa de óxido producida sobre la superficie de las partículas tras el proceso de atomización.

Esta capa de óxido actúa como barrera para el crecimiento de grano durante el compactado, de forma que, tras el HIP, el grano ha crecido hasta el tamaño de partícula. Sin embargo, tras el laminado en caliente (figura 1b), la capa de óxido se ha disgregado y las partículas de polvo se han deformado en la dirección de laminado, perdiendo su forma esférica anterior. De esta manera, se observa un crecimiento del grano debido a que la capa de

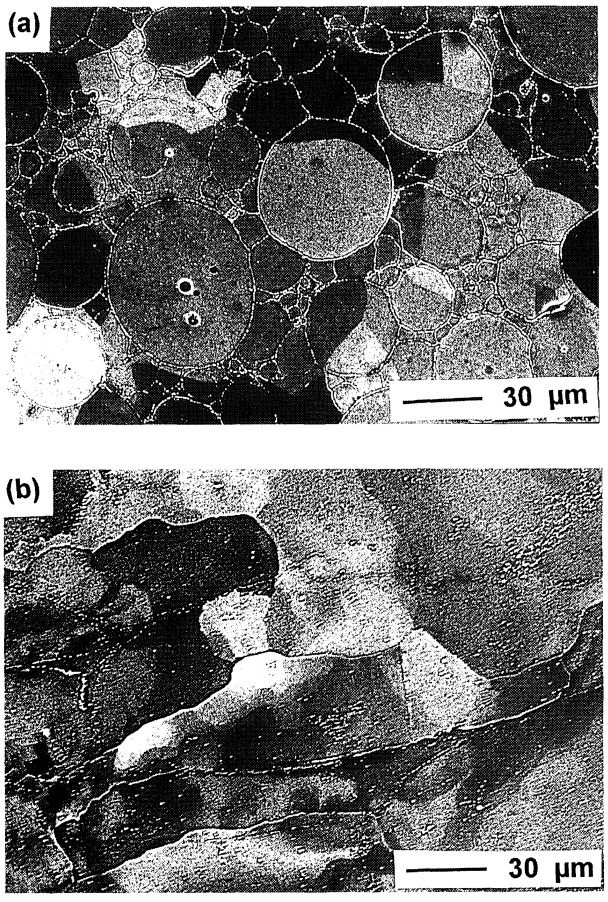

Figura 1. Micrografía MEB de la microestructura en fase de los productos: **(a)** HIP; **(b)** LAM.

*Figure 1. SEM micrograph showing the microstructure in phase of: **(a)** HIP; **(b)** LAM products.*

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

óxido ya no parece suponer ningún obstáculo. Además, puede observarse que la muestra LAM está poligonizada, apareciendo subgranos de débil desorientación en el interior de los granos.

La figura 2 muestra la curva tensión-deformación obtenida a temperatura ambiente para los productos HIP y LAM. En el caso del producto HIP, la fractura se produce para una deformación del 2,4% y una carga de 294 MPa, mientras que, en el caso del producto LAM, la fractura se produce para una deformación del 12,6% y una carga de 468 MPa.

Como puede observarse en la figura 3a, la fractura en el producto HIP es de tipo intergranular, es decir, el material se fractura por la separación entre las superficies de lo que fueron las antiguas partículas de polvo, que aún pueden reconocerse claramente, dado que apenas han perdido su forma esférica original, de manera que presentan una baja cohesión con los granos adyacentes a lo largo de toda su superficie. Esta falta de cohesión intergranular tiene su origen en algunos aspectos del procesado pulvimetalúrgico: por una parte, la capa de óxido que rodea a las partículas de polvo originales actúa como capa dura para la deformación plástica local necesaria para la imbricación de los granos y, por otra, constituye una barrera para la difusión atómica intergranular, dificultando la cohesión a nivel superficial. Estos aspectos quedan en evidencia en la figura 3a, en la que pueden apreciarse claramente las juntas de grano originales del proceso de atomización, decoradas por la película de óxido superficial. Esto indica que la superficie de la partícula ha permanecido inalterada durante el proceso de HIP, ya que el tamaño de grano real había crecido hasta el tamaño de partícula.

En el caso del producto LAM, la fractura no es intergranular, sino claramente dúctil, como puede observarse en la micrografía de la superficie de fractura (figura 3b).

El efecto del laminado unidireccional ha sido disgregar la capa de óxido, deformando las partículas en la dirección de laminado, lo que produce una mayor cohesión intergranular. Además, la muestra LAM presenta una cierta textura, que favorece la acomodación de la deformación, disminuyendo el riesgo de concentración de tensiones en las juntas de grano. Por otro lado, la observación del producto LAM mediante MET pone de manifiesto que la muestra se encuentra poligonizada, observándose subjuntas en los planos {112} formadas por superdislocaciones (figura 4a), que parecen jugar un papel importante en la ductilidad del material. Además, cabe indicar que, debido a la débil desorientación entre subgranos, las subjuntas

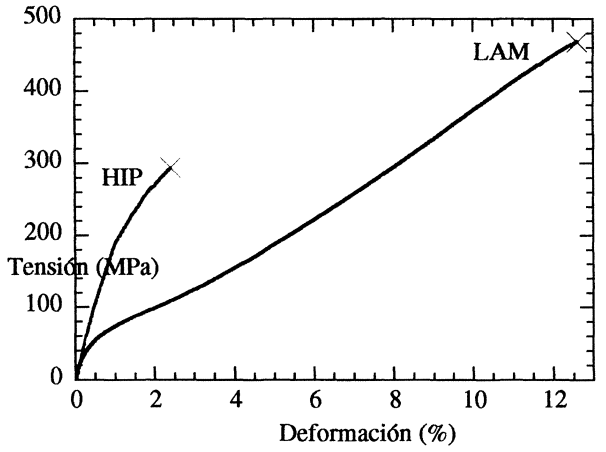

Figura 2. Curva Tensión-Deformación para los productos HIP y LAM en fase martensita.

Figure 2. Stress-strain curve for HIP and LAM products in martensitic phase.

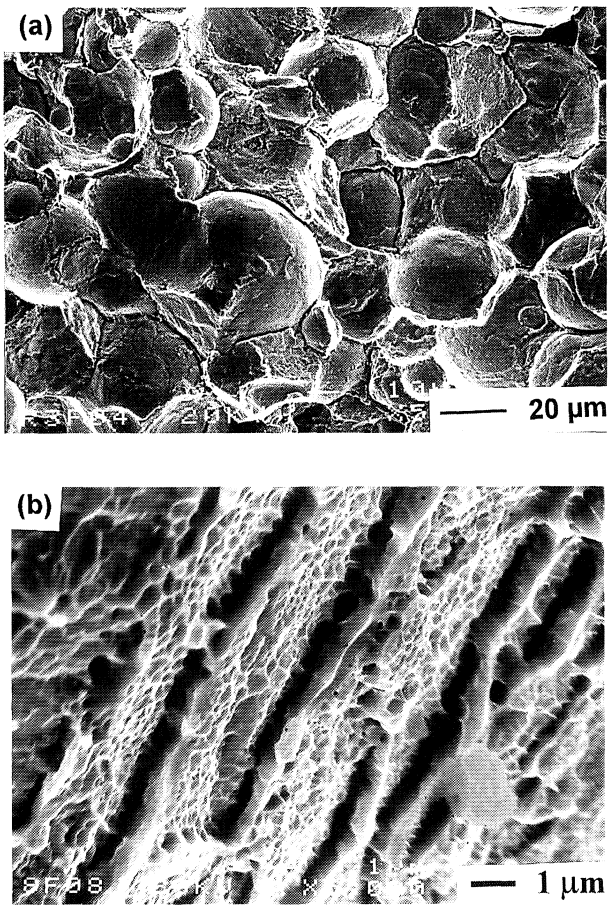

Figura 3. Micrografías MEB de la superficie de fractura de los productos: **(a)** HIP y **(b)** LAM.

*Figure 3. SEM micrographs showing the fracture surface of: **(a)** HIP and **(b)** LAM products.*

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

no se oponen al paso de las plaquetas de martensita (figura 4b), lo que hace que dicha microestructura no afecte a las propiedades de memoria de forma. Por tanto, el producto LAM presenta mejores propiedades que el producto HIP, a pesar de tener un tamaño de grano mayor. Esto demuestra que para mejorar las propiedades mecánicas no basta con conseguir un grano fino, sino que también es fundamental tener una cierta textura y una microestructura de dislocaciones poligonizada. Conviene poner de manifiesto que el producto HIP, debido a su proceso de elaboración, está libre de textura y de una estructura poligonizada de dislocaciones.

En la tabla I se presenta una comparación entre los resultados obtenidos en este trabajo y los resultados obtenidos por otros autores en muestras pulvimetalúrgicas, muestras obtenidas añadiendo un cuarto elemento como afinador de grano y muestras monocristalinas. Se observa que los resultados concernientes al grado de deformación máxima obtenidos para el producto LAM superan ampliamente todos los resultados obtenidos con muestras pulvimetalúrgicas y muestras policristalinas, aunque aún se encuentran por debajo de los monocristales.

Tabla I. Comparación entre los resultados obtenidos en el presente trabajo y los resultados obtenidos por otros autores en aleaciones pulvimetalúrgicas, en aleaciones policristalinas y en monocristales

Table I. Results obtained in this work in comparison with the ones obtained by other authors in powder metallurgical alloys, polycrystalline alloys, and single crystals

	Deformación máxima (%)	Carga (MPa)
Duerig *et al.*[14]	5-7	800
Jean *et al.*[15]	5-7	500-800
Policristales[16-18]	4-10	400-1000
Monocristales[19]	>20	600-1000
Producto HIP	2,4	300
Producto LAM	12,6	470

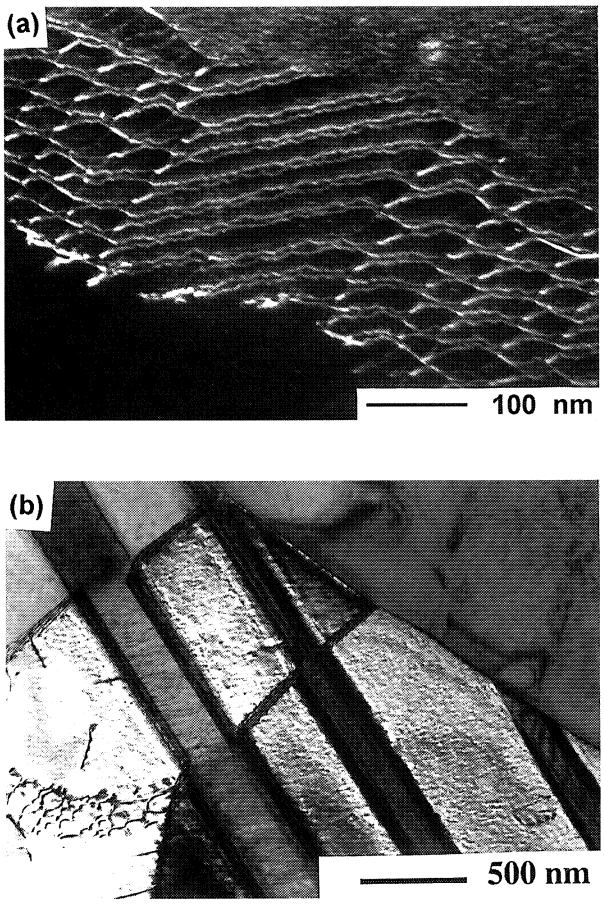

Figura 4. Micrografías MET mostrando: (a) Subjuntas formadas por superdislocaciones en la muestra LAM (Weak Beam, g=400); (b) Plaquetas de martensita atravesando subjuntas en la muestra LAM (Campo claro, g=220).

Figure 4. TEM micrographs showing: (a) Superdislocations arrenged in subboundaries in LAM sample (Weak Beam, g=400); (b) Martensite plates passing through subboundaries in LAM sample (Bright Field, g=220).

4. CONCLUSIONES

Se ha observado que, pese a presentar un mayor tamaño de grano, el producto laminado muestra un mejor comportamiento a fractura que el producto obtenido directamente tras el compactado, debido a que presenta una mayor textura. Además, el laminado ha producido una estructura de subjuntas formadas por superdislocaciones que aumenta la ductilidad sin afectar a las propiedades de memoria de forma. El producto así obtenido presenta una deformación a fractura superior a la obtenida en aleaciones policristalinas elaboradas por otros métodos, aunque inferior a la de los monocristales.

Agradecimientos

Este trabajo se ha llevado a cabo gracias a la financiación de la CICyT en el marco del Plan Nacional de Materiales (proyecto MAT92-0353) y de la Universidad del País Vasco (proyectos EB049/95 y EA127/97). P. P. Rodríguez desea agradecer a la Universidad del País Vasco la concesión de su beca predoctoral.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

http://revistademetalurgia.revistas.csic.es

REFERENCIAS

[1] L. DELAEY, *Phase Transformations in Materials* (Ed. P. Haasen), VCH, Weinheim, 1991, pp. 339-404.

[2] V. RECARTE, I. HURTADO, J. HERREROS, M.L. NÓ y J. SAN JUAN, *Scripta Mater.* 34 (1996) 255.

[3] V. RECARTE, R.B. PÉREZ-SÁEZ, M.L. NÓ y J. SAN JUAN, *J. Phys. IV* 7 (1997) 239.

[4] S. MIYAZAKI, K. OTSUKA, H. SAKAMOTO y K. SHIMIZU, *Trans. Jap. Inst. Met.* 4 (1981) 224.

[5] J. SAN JUAN, V. RECARTE, J. HERREROS, I. HURTADO y M.L. NÓ, *Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Metalúrgicas*, II, Madrid, 1990, p. 71.

[6] M.H. WU, *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys* (Ed. T. W. Duering), Butterwoth-Heinemann, London, 1990, p. 69.

[7] J. DUTKIEWICZ, J. MORGIEL, T. CZEPPE y E. CESARI, *J. Phys. IV* 7 (1997) 167-172.

[8] J.V. WOOD y P.H. SHINGU, *Metall. Trans.* A 15 (1984) 471-480.

[9] J. SAN JUAN, R.B. PÉREZ-SÁEZ, V. RECARTE, M.L. NÓ, G. CARUANA, M. LIEBLICH y O. RUANO, *J. de Physique IV* 5 (1995) 919-924.

[10] J. SAN JUAN, R.B. PÉREZ-SÁEZ, V. RECARTE, I. SÁEZ-OCÁRIZ, M.L. NÓ y O. RUANO, *Proc. III International Conference on Intelligent Materials*, vol. 2779, 1996, SPIE ed., pp. 469-474.

[11] R.B. PÉREZ-SÁEZ, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, 1998.

[12] R.B. PÉREZ-SÁEZ, V. RECARTE, M.L. NÓ, O.A. RUANO y J. SAN JUAN, *Adv. Eng. Mater.* 2 (2000) 49-53.

[13] M. LIEBLICH, G. CARUANA, M. TORRALBA y H. JONES, *Mater. Sci. Tech.* 12 (1996) 25.

[14] T.W. DUERIG, J. ALBRECHT y G.H. GESSINGER, *J. Met.* 34 (1982) 14-20.

[15] R.D. JEAN, T.Y. WU y S.S. LEU, *Scripta Mater.* 25 (1991) 883-888.

[16] G.N. SURE y L.C. BROWN, *Metall. Trans. A* 15 (1984) 1613.

[17] J. VAN HUMBEECK y L. DELAEY, *Proc. European Conf. on Martensitic Transformation in Science and Technology*, Bochum, 1989, E. Hornbogen, N. Jost (Eds.), pp. 15-25.

[18] S. EUCKEN, E. KOBUS y E. HORNBOGEN, *Z. Metallkd.* 82 (1991) 640.

[19] S. MIYAZAKI, T. KAWAI y K. OTSUKA, *J. Phys. Coll* C4 43 (1982) 813.

(c) Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)

http://revistademetalurgia.revistas.csic.es