

# Caracterización del efecto superelástico de aleaciones pulvimetalúrgicas de Cu-Al-Ni

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

**Resumen** En este trabajo se presenta la caracterización del efecto superelástico de tres muestras diferentes de Cu-Al-Ni que han sido elaboradas mediante el método pulvimetalúrgico. En concreto, se han caracterizado los valores máximos de superelasticidad para cada una de ellas, así como la forma de la curva tensión-deformación. Además, mediante la realización de ciclos superelásticos a diferentes temperaturas se han obtenido las curvas de Clausius-Clapeyron para cada una de las muestras. Las diferencias observadas en los parámetros estudiados se han relacionado con las diferentes microestructuras de las muestras, causadas por las diferencias en el proceso de elaboración de las mismas.

**Palabras clave** Pseudoelasticidad. Efecto memoria de forma. Transformación martensítica. Aleaciones con memoria de forma. Cu-Al-Ni.

## Characterization of the superelastic effect in Cu-Al-Ni alloys elaborated by powder metallurgy

**Abstract** In this work the characterization of the superelastic effect in three different Cu-Al-Ni samples elaborated by power metallurgy is presented. Specifically, the maximum values of superelasticity and the shape of the stress-strain curves have been studied for the different samples. Moreover, the Clausius-Clapeyron curve for each sample has been obtained carrying out superelastic curves at different temperatures. The differences observed in the parameters studied in each sample have been related to the differences in the microstructure of each sample, generated by the changes introduced in the elaboration process.

**Keywords** Pseudoelasticity. Shape memory effect. Martensitic transformation. Shape memory alloys. Cu-Al-Ni.

## 1. INTRODUCCIÓN

La denominación “con memoria de forma” que se da a ciertos materiales es debida a que presentan una serie de propiedades termomecánicas peculiares, asociadas a su capacidad para recuperar su forma inicial cuando aparentemente han sido deformados más allá de su límite elástico. El origen microscópico de la aparición de estas propiedades termomecánicas radica en la transformación martensítica (TM) que presentan dichos materiales. Así, la deformación, o el cambio de forma, que aparece en estos materiales es debida a la formación o reorientación de las variantes de martensita, de modo que la forma inicial se recupera al retrans-

formar el material a austenita. Es decir, el cambio de forma se produce por la transformación del material entre la fase martensita y austenita.

De entre las propiedades termomecánicas que presentan estos materiales destaca el llamado efecto superelástico, por el que una muestra puede recuperar ‘elásticamente’ deformaciones superiores al 1%. Tratándose de muestras metálicas, las deformaciones son sorprendentemente grandes como para estar asociadas al concepto de elasticidad tal y como se entiende clásicamente. Cuando se aplica una tensión a una muestra en fase austenítica, es decir a una temperatura mayor que  $A_f$  [1], se induce la TM de modo que la muestra se deforma por la

(\*) Dpto. Física Mat. Condensada, Fac. Ciencias, Univ. País Vasco. Apdo. 644 - 48080 Bilbao (España).

(\*\*) Dpto. Física Aplicada II, Fac. Ciencias, Univ. País Vasco. Apdo. 644 - 48080 Bilbao (España).

(\*\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Avda. Gregorio del Amo, 8 - 28040 Madrid (España).

formación de variantes de martensita, y no mediante deformación plástica. En el momento de retirar la tensión la fase martensita deja de ser estable por lo que se produce la retransformación de la martensita en austenita con lo que se recupera la forma.

En el campo de los materiales con memoria de forma se está intentando desarrollar nuevas familias susceptibles de trabajar a altas temperaturas ( $\approx 200$  °C). Entre las posibles familias candidatas destaca la de Cu-Al-Ni [2-4]. Sin embargo, el desarrollo de estas aleaciones se había visto dificultado debido a su gran fragilidad, que limitaba el uso de las muestras policristalinas de estas aleaciones. Para solventar dicho problema se han usado métodos de afinado de grano con resultados bastante aceptables. En este sentido, en trabajos realizados últimamente por nuestro grupo [5-7] se han aplicado por primera vez técnicas pulvimetalúrgicas para la elaboración de aleaciones de Cu-Al-Ni. De esta forma, ha sido posible una mejora cuantitativa en las propiedades mecánicas sin la necesidad de usar elementos afinadores de grano como clásicamente se venía haciendo.

Mediante variaciones en el proceso de elaboración pulvimetalúrgico se han obtenido tres muestras diferentes cuyo efecto superelástico es caracterizado en este trabajo. Por una parte, se han determinado los valores máximos de deformación recuperable mediante efecto superelástico y por otra se ha determinado la temperatura necesaria para inducir la transformación en cada caso, obteniéndose así las curvas de Clausius-Clapeyron correspondientes. Por último, las variaciones observadas en cada uno de los parámetros estudiados se han relacionado con las diferencias en las microestructuras de cada una de las muestras.

## 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se han estudiado tres muestras de aleaciones de Cu-13Al-3Ni (% en peso) obtenidas mediante pulvimetalurgia. El proceso de elaboración ha sido anteriormente descrito en trabajos previos [5-8], y consta principalmente de tres etapas: atomizado, compactado isostático en caliente y laminado en caliente. La denominada muestra HIP se ha obtenido directamente después de la fase de compactado sin la realización del laminado. La muestra LAM1 se ha obtenido realizando un laminado cruzado, y finalmente la muestra LAM2 es una muestra que se ha laminado unidireccionalmente. Antes de estudiarlas, a cada muestra se le ha sometido a un tratamiento térmico consistente en un recoci-

do de 30 min. a 900 °C, seguido de un temple en agua a 90 °C.

Para la caracterización de las muestras se han realizado una serie de ensayos mecánicos en una máquina de ensayos universal Schenk-Trebel equipada con un sistema de mordazas invertido. Para poder realizar medidas en temperatura se ha utilizado un baño termostático con aceite de silicona. De esta forma, hemos podido realizar ensayos entre 0 °C y 200 °C aprox.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Efecto superelástico para diferentes deformaciones máximas

Se han realizado diversos ensayos con las diferentes muestras incrementando sucesivamente en un 0,5% la máxima deformación alcanzada. En la figura 1, se muestran los ciclos superelásticos realizados a la muestra HIP a una temperatura de 368 K. En concreto, se presentan tres ciclos con deformaciones máximas del 1%, 1,5% y 2% aproximadamente. Como puede observarse la recuperación de la deformación es completa al retirar la tensión, por lo que en este aspecto puede considerarse que el comportamiento de la muestra es correcto. Sin embargo, hay que indicar que la probeta se fracturó al realizar el ciclo superelástico al 2,5% de deformación máxima.

En la figura 2 se muestran los ciclos superelásticos obtenidos para la muestra con el laminado cruzado. Estos ensayos se han realizado a 393 K, variando la deformación máxima alcanzada entre 0,5% y 4,5% aproximadamente. En todos los casos la recuperación de la deformación al retirar la

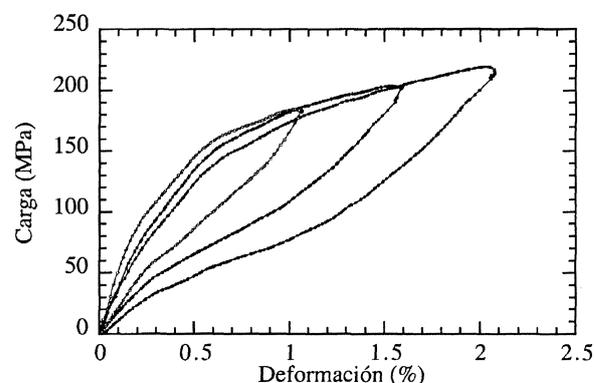
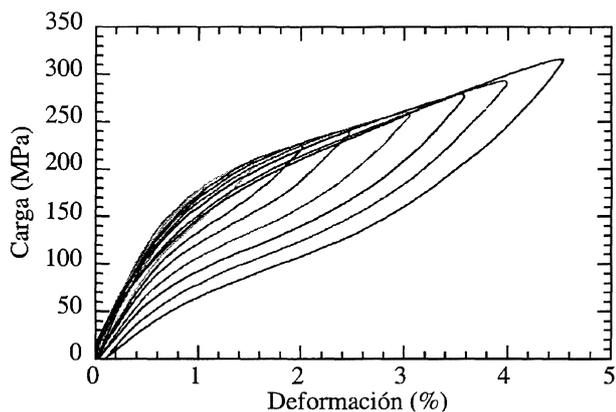


Figura 1. Ciclos superelásticos de la muestra HIP, realizados a 368 K.

Figure 1. Superelastic effect curves for the HIP sample, carried out at 368 K.



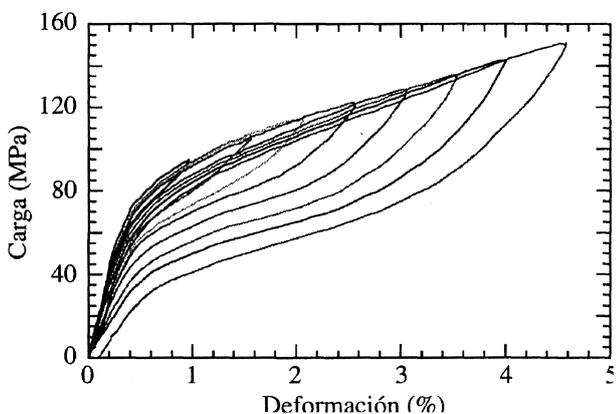
**Figura 2.** Ciclos superelásticos de la muestra LAM1 (Laminado cruzado), realizados a 393 K.

*Figure 2. Superelastic effect curves for the LAM1 sample, carried out at 393 K.*

tensión es prácticamente completa. Aunque para deformaciones superiores al 3,5% empieza a quedar una pequeña deformación remanente del 0,1%.

Los ciclos superelásticos obtenidos para la muestra con el laminado unidireccional se muestran en la figura 3. Al igual que en el caso de la muestra con el laminado cruzado, los ensayos se han realizado a 393 K, variando la deformación máxima alcanzada entre 0,5% y 4,5% aproximadamente. La recuperación de la deformación es completa para deformaciones hasta del 4%. En el ciclo realizado hasta el 4,5% de deformación se observa una deformación remanente del 0,1%.

En la zona de inducción de la martensita ( $\sigma > \sigma_c$ ) se produce un aumento de la carga máxima alcanzada con la deformación máxima aplicada. Dicho aumento es lineal para las tres muestras. Queda claramente de manifiesto que el menor grado de aumento de la carga (15 MPa/%) se tiene pa-



**Figura 3.** Ciclos superelásticos de la muestra LAM2 (Laminado unidireccional), realizados a 393 K.

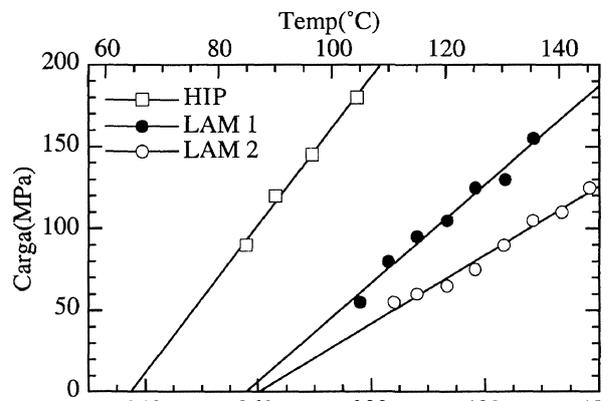
*Figure 3. Superelastic effect curves for the LAM2 sample, carried out at 393 K.*

*Rev. Metal. Madrid 37 (2001)*

ra la muestra con el laminado unidireccional (LAM2), mientras que las muestras HIP y LAM1 tienen valores semejantes ( $\approx$ ). Teniendo en cuenta que el aumento de la carga, que aparece en la zona de inducción de la martensita, es algo característico de las muestras policristalinas y que en ensayos realizados con monocristales dicho aumento es prácticamente nulo, las diferencias que se han observado entre las diferentes muestras se puede relacionar con su microestructura. Así, la muestra con el laminado unidireccional, que es la que tiene un tamaño de grano mayor, y la que tiene una mayor textura, será la que presente menor pendiente, es decir un comportamiento más próximo al monocristalino.

### 3.2. Efecto superelástico a diferentes temperaturas

Con el objetivo de determinar los diagramas temperatura-tensión para inducir la transformación, se han realizado ensayos superelásticos hasta una deformación del 1% aprox. a diferentes temperaturas. Usando las curvas de los ciclos superelásticos se determina la tensión crítica para inducir la transformación ( $\sigma_c$ ). Esta tensión está determinada por el punto donde se produce el cambio en la pendiente de la curva del ensayo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4 donde se representa la tensión crítica para inducir la transformación en función de la temperatura, para las diferentes muestras. Como puede verse, se tiene el típico comportamiento lineal determinado por la ecuación de Clausius-Clapeyron, que explica el cambio en las temperaturas de transformaciones de primer orden al aplicar una tensión externa. En la



**Figura 4.** Relación lineal entre la tensión crítica para inducir la martensita y la temperatura para las diferentes muestras.

*Figure 4. Linear relationship between the critical stress to induce martensite and the test temperature for the different samples.*

misma figura se representa el correspondiente ajuste lineal extrapolado hasta carga nula. Los datos obtenidos del ajuste se presentan en la tabla I. El valor de la pendiente  $d\sigma/dT$  mayor se tiene para la muestra HIP, y el menor para la muestra LAM2. Estas variaciones deben de estar relacionadas con las diferencias en la microestructura (tamaño de grano y textura) de las diferentes muestras. Así, cuanto más pequeño sea el grano cristalino y cuanto más isotrópicamente estén orientados, mayor será el constreñimiento que las juntas de grano ejercen sobre la transformación. De esta forma, será necesario aplicar una mayor tensión externa para vencer las tensiones creadas por las juntas de grano y así inducir la martensita.

Respecto a la temperatura de la extrapolación de las rectas de ajuste hasta  $\sigma=0$ , teóricamente tendría que coincidir con  $M_s$ . En la tabla I se observa cómo en todos los casos se tiene que  $T_{\sigma=0}$  es menor que  $M_s$ . Este comportamiento ya ha sido encontrado anteriormente en otras muestras policristalinas de Cu-Al-Ni [9 y 10] y se explicaría teniendo en cuenta que al transformar el material por encima de  $M_s$  es necesario superar la resistencia que las tensiones internas ejercen sobre al movimiento de la interfase martensita-austenita, mientras que a  $M_s$  la transformación se produce espontáneamente. Por lo tanto, el efecto sería más acusado en policristales que en monocristales, ya que en policristales la tensiones internas que hay que vencer son mayores.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha caracterizado el efecto superelástico de las muestras HIP, LAM1 y LAM2. Para la muestra HIP se ha obtenido un 2% y para las muestras

**Tabla I.** Parámetros del ajuste lineal de los diagramas temperatura-tensión crítica para inducir la transformación. Se muestra también la temperatura de transformación  $M_s$  para compararla con la temperatura obtenida de la extrapolación a  $\sigma=0$

*Table I. Parameters of the linear fit corresponding to the temperature-critical stress diagrams. The  $M_s$  is also shown in order to compare it with the transformation temperature corresponding to  $\sigma=0$*

	Pendiente $d\sigma/dT(\text{MPa/K})$	Temp. a carga nula $T_{\sigma=0}(\text{K})$	$M_s(\text{K})$
HIP	4,5±0,3	338±2	356
LAM1 (Cruzado)	3,0±0,2	359±2	370
LAM2 (Unidirecc.)	2,1±0,1	361±3	383

LAM, un 3,5% (LAM1) y un 4% (LAM2) de efecto superelástico sin deformación remanente. Comparados estos valores con los que presentan aleaciones obtenidas por otras técnicas, los resultados pueden considerarse como muy buenos, sobre todo en lo que se refiere al producto final LAM. Apenas hay diferencias entre la muestras LAM1 y LAM2 en los valores de deformación máxima recuperable. Las diferencias entre ambas muestras aparecen en los valores del endurecimiento durante la inducción de la martensita por tensión, y en los diferentes valores de las pendientes en los diagramas tensión crítica — temperatura. Estas diferencias se han relacionado con la microestructura de cada una de las muestras. Así, debido a la mayor textura que presenta la muestra con el laminado unidireccional va a tener un comportamiento más próximo al monocristalino.

#### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a la financiación de CICyT en el marco del Plan Nacional de Materiales (proyecto nº MAT 92-0353) y de la Universidad del País Vasco (Proyecto UPV 063.310-EB049/95).

#### REFERENCIAS

- [1] La TM viene caracterizada por cuatro temperaturas:  $M_s$  'martensite start', y  $M_f$  'martensite finish' para la transf. directa;  $A_s$  'austenite start', y  $A_f$  'austenite finish' para la transf. inversa.
- [2] S. MIYAZAKI, y K. OHTSUKA "Shape Memory Alloys", Precision Machinery and Robotics, Ed. H. Funakubo, Gordon and Breach Sci. Publishers, New York, 1 (1987) pp. 116-175.
- [3] S. MIYAZAKI y K. OHTSUKA, *ISIJ. Inter.* 29 (1989) 353-377.
- [4] L. DELAEY, *Phase Transformations in Materials*, Ed. P. Haasen, VCH, Weinheim, Germany, (1991) pp. 339-404.
- [5] J. SAN JUAN, R.B. PÉREZ-SÁEZ, V. RECARTE, M.L. NÓ, G. CARUANA, M. LIEBLICH y O. RUANO, *J. Phys. IV* 5 (1995) 919-924.
- [6] J. SAN JUAN, R.B. PÉREZ-SÁEZ, V. RECARTE, I. SÁEZ-OCÁRIZ, M.L. NÓ y O. RUANO, *Proc. 3rd Int. Conf. on Intelligent Materials*, SPIE editions, 2779 (1996) pp. 469-474.
- [7] R.B. PÉREZ-SÁEZ, V. RECARTE, M.L. NÓ, O.A. RUANO y J. SAN JUAN, *Adv. Eng. Mater.* 2 (2000) 49-53.
- [8] R.B. PÉREZ-SÁEZ, Ph. D. Thesis, Universidad del País Vasco, Bilbao, Spain (1998).
- [9] G.N. SURE y L.C. BROWN, *Met. Trans. A* 15 (1984) 1613-1621.
- [10] N. ONO, *Mater. Trans. JIM.* 31 (1990) 855-860.