

# Relación estructura-propiedades en aleaciones inteligentes con memoria de forma Cu-Al-Ag de alta temperatura de transformación martensítica termoelástica

J.M<sup>a</sup>. Guilemany<sup>(\*)</sup>, J. Fernández<sup>(\*)</sup> y R. Franch<sup>(\*)</sup>

**Resumen** En los últimos años, se han desarrollado nuevas aleaciones con memoria de forma, de altas temperaturas de transformación martensítica. Sin embargo, las temperaturas de transformación martensítica más elevadas son inferiores a 200 °C e implican aleaciones de gran complejidad. Nuevas aleaciones con memoria de forma Cu-Al-Ag han sido desarrolladas con temperaturas de transformación entre 250 y 400 °C. Es de gran importancia incrementar el conocimiento de la estabilidad de las fases durante el ciclado por encima o por debajo de la temperatura de transformación martensítica a causa de las altas temperaturas involucradas. Dos aleaciones con memoria de forma Cu-Al-Ag con muy diferente composición química han sido cicladas en el DSC midiendo la cantidad de energía liberada durante las transformaciones directa e inversa, así como los cambios en las temperaturas de transformación, con objeto de caracterizar las transformaciones de fase que tienen lugar durante el ciclado.

Palabras clave: **Memoria de forma. Aleaciones inteligentes. Estabilidad. Ciclado térmico. Temperatura de transformación martensítica.**

## Structure-properties relationship in smart Cu-Al-Ag shape memory alloys with high thermoelastic martensitic transformation temperature

**Abstract** New shape memory alloys have been developed in the last few years with high martensitic transformation temperatures. However, the highest martensitic transformation temperatures are lower than 200 °C and they are achieved with very complex alloys. New Cu-Al-Ag shape memory alloys have been developed with martensitic transformation temperatures ranging from 250 to 400 °C. It is really interesting to increase the knowledge of the phase stability behaviour when cycling the alloy above or below the martensitic transformation temperature because of the high temperatures involved. Two Cu-Al-Ag shape memory alloys with very different composition have been thermal cycled in a DSC following the amount of energy release during the forward and reverse transformation and the changes of the martensitic transformation temperatures in order to follow the phase changes that takes place during cycling.

Keywords: **Shape memory. Smart alloys. Stability. Thermal cycling. Martensitic transformation temperature.**

### 1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) presentan propiedades específicas (efecto memoria de forma simple, doble memoria de forma, capaci-

dad de amortiguamiento, superelasticidad y termoplasticidad) que permiten su empleo en nuevas aplicaciones tecnológicas, o la sustitución ventajosa de materiales convencionales en aplicaciones ya conocidas.

Sin embargo, existe una limitación al empleo de estos materiales en aplicaciones a alta temperatura, debido a la propia naturaleza metalúrgica de los mismos. Las dos fases ( $\beta$  y martensita) responsables del Efecto Memoria de Forma (EMF) son

(\*) Ingeniería de Materiales. Dept. Ingeniería Química i Metal·lúrgia. Univ. de Barcelona. Martí i Franquès, 1. 08028-Barcelona (España).

metaestables, por lo que tienden a generar las fases de equilibrio si la temperatura es suficientemente elevada para favorecer fenómenos difusivos.

En el caso de la nueva familia de aleaciones basadas en el sistema ternario Cu-Al-Ag, la adición de plata al sistema básico Cu-Al permite que las temperaturas de transformación martensítica sean muy elevadas (en comparación con otras AMF base cobre) (1).

En el presente trabajo se aborda el estudio de la influencia que el ciclado térmico tiene sobre la transformación martensítica de dos aleaciones Cu-Al-Ag de diferente composición, con el objeto de obtener una primera aproximación a la influencia que el proceso de envejecimiento tiene en su comportamiento.

## 2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Para el presente estudio se ha partido de dos aleaciones de diferente composición química, que se muestra en la tabla I.

Ambas aleaciones se obtuvieron por fusión de los elementos puros en un horno de inducción en crisol de grafito bajo corriente de argón. Una vez solidificada la aleación, se procedió al mecanizado de la zona exterior del lingote, con objeto de eliminar posibles contaminaciones del mismo.

La gran diferencia de contenido en plata de las aleaciones hace que las fases que deben presentar en el equilibrio sean muy diferentes (2). Así, la Aleación 1 presenta, a temperatura ambiente, la presencia del eutectoide ( $\alpha_1 + \gamma$ ) y de fase  $\gamma$ , siendo, en este caso,  $\alpha_1$  la estructura correspondiente a la fase  $\alpha$  del cobre o (Cu). La Aleación 2 presenta esta misma estructura con la presencia adicional de fase  $\alpha_2$ , que corresponde ahora a la fase (Ag). En el corte a 850 °C del ternario Cu-Al-Ag puede constatar que las fases de equilibrio son  $\beta_1$  y  $\gamma$  para la Aleación 1 y  $\beta_1 + \gamma + \alpha_2$  para la Aleación 2.

Ambas aleaciones fueron sometidas a un tratamiento de betatización y temple (900 °C, 15 min; temple en solución helada al 10 % de NaOH), con objeto de obtener martensita metaestable a temperatura ambiente.

Sobre las aleaciones sometidas a tratamiento térmico, se realizaron tres estudios fundamentales: caracterización estructural por microscopía óptica y

TABLA I.— Composición de las aleaciones estudiadas, en % en masa

TABLE I.— Composition of the alloys, % in mass

	Ag	Al	Cu
Aleación 1	4,15	12,26	83,59
Aleación 2	15,87	11,27	73,86

electrónica acoplada a microanálisis de rayos X EDS (Quantex 2000), obtención de las temperaturas y energías características de transformación y ciclado térmico de las aleaciones por calorimetría diferencial de barrido DSC (Mettler DSC-30) y estudio de las fases presentes a diferentes temperaturas por difracción de rayos X (Siemens D500 acoplado a una cámara de alta temperatura HTK 10 AP PARR).

## 3. RESULTADOS

La caracterización estructural por microscopía permite constatar que las fases presentes en la aleación templada se corresponden parcialmente con las esperadas. Así, la Aleación 1 (Fig. 1) presenta una matriz martensítica (proveniente de la transformación de la fase  $\beta_1$ ), con presencia de una segunda fase de morfología Widmannstätten caracterizada por EDS como correspondiente a fase  $\alpha_2$  o (Ag). Esta estructura proviene de temple desde 900 °C, por lo que, del diagrama de equilibrio ternario, se esperaba la presencia de martensita con fase  $\gamma$ , sin la presencia de fase  $\alpha_2$ .

La Aleación 2 presenta una estructura más compleja, con una matriz martensítica con abundante presencia de precipitados de  $\alpha_2$  Widmannstätten, así como con la presencia de una estructura dendrítica de morfología eutectoide, constituida mayoritariamente por fase  $\alpha_2$  y que podría corresponder al producto de reacción eutectoide de la fase  $\beta_2$ , que produce  $\alpha_2$  y  $\xi$ . Esta estructura tampoco se corresponde con la predicha del diagrama ternario.

Las dos aleaciones objeto de estudio fueron cicladas en el DSC mediante barridos entre 25 y 500 °C, a una velocidad de calentamiento-enfriamiento de 10 °C/min. Las figuras 2 y 3,

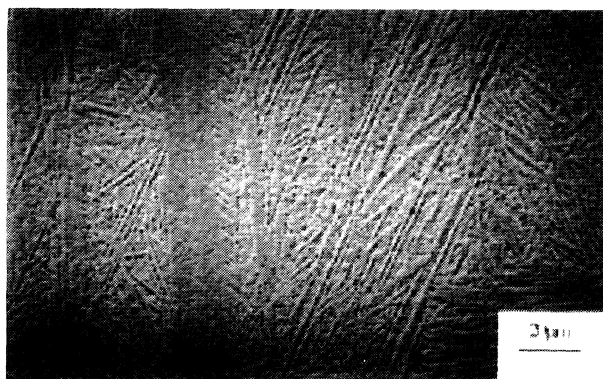


FIG. 1.— Estructura de temple para la aleación 1. Matriz martensítica y presencia de precipitados  $\alpha_2$  Widmannstätten (SEM).

FIG. 1.— Quench structure for alloy 1. Martensitic matrix with  $\alpha_2$  Widmannstätten precipitates (SEM).

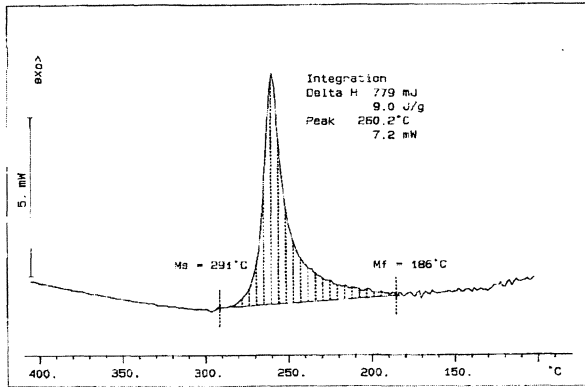


FIG. 2.— Registro calorimétrico de la transformación martensítica para la aleación 1. Ciclo 1.

FIG. 2.— *Martensitic transformation temperatures for alloy 1. First cycle.*

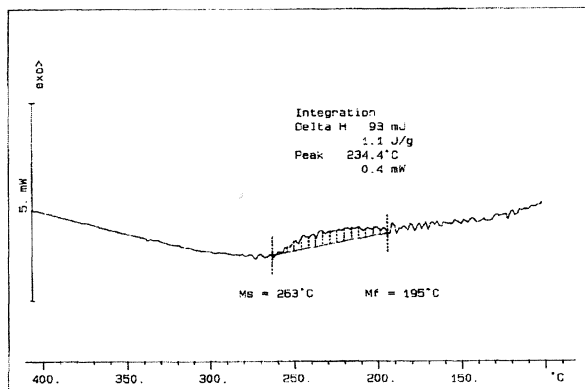


FIG. 3.— Registro calorimétrico de la transformación martensítica para la aleación 1. Ciclo 5.

FIG. 3.— *Martensitic transformation temperatures for alloy 1. Fifth cycle.*

correspondientes a los ciclos 1 y 5, respectivamente, son un ejemplo de la evolución de la transformación martensítica de la Aleación 1 durante los primeros 5 ciclos de transformación-retransformación.

En los registros calorimétricos puede constatar la evolución de la transformación con el ciclado, ya

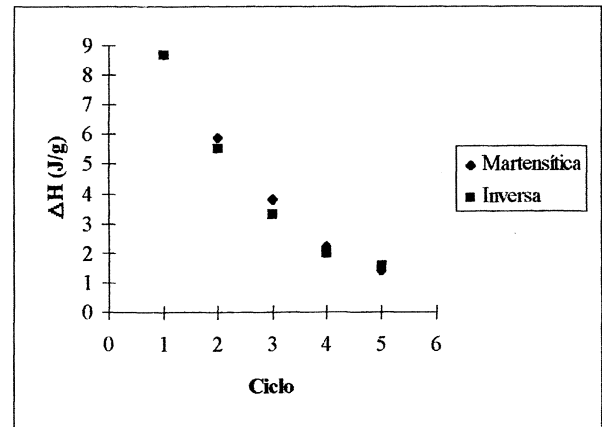


FIG. 4.— Energías de transformación directa e inversa frente al número de ciclos para la aleación 1.

FIG. 4.— *Direct and reverse transformation energies versus number of cycles, for alloy 1.*

que la forma del pico de transformación varía con el mismo y los valores de temperaturas y energías características de transformación también evolucionan. Los valores de temperaturas se presentan para ambas aleaciones en la tabla II.

En las figuras 4 y 5 se presentan los valores de energía de transformación para la transformación directa y la inversa representados frente al número de ciclos para ambas aleaciones. Para una aleación dada, la energía de transformación representa la fracción de material capaz de transformarse, y por tanto su disminución implica la aparición de una fase nueva que precipita en la aleación y que no transforma martensíticamente. Por tanto, la representación de la energía frente al ciclado indica la evolución del fenómeno de envejecimiento en la aleación.

Para conocer la naturaleza de la nueva fase aparecida por ciclado térmico en las aleaciones, se procedió a la caracterización de las mismas por difracción de rayos X, obteniendo el difractograma a cuatro temperaturas (20, 200, 450 y 540 °C) y calentando la muestra a 10 °C/min entre las medidas. En los difractogramas de la Aleación 1, se

TABLA II.— Evolución con el ciclado de las temperaturas características de transformación

TABLE II.— *Transformation temperatures evaluation with cycling*

Ciclo	Temperaturas singulares de transformación							
	Aleación 1				Aleación 2			
	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)
1	286	190	292	418	214	84	257	429
2	283	175	315	418	220	92	259	432
3	270	183	287	418	188	79	260	428
4	263	183	294	410	198	75	251	428
5	262	179	273	407	—	—	—	—

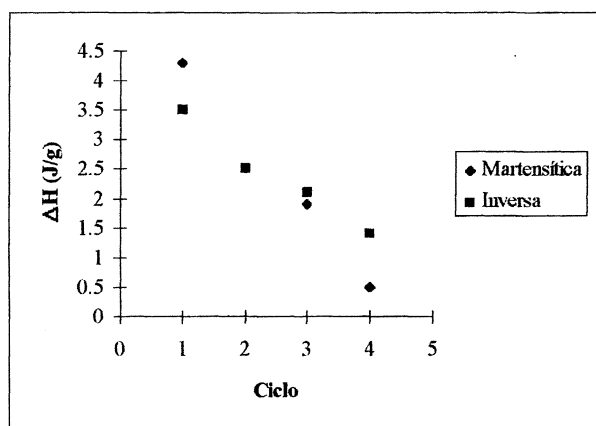


FIG. 5.— Energías de transformación directa e inversa frente al número de ciclos para la aleación 2.

FIG. 5.— Direct and reverse transformation energies versus number of cycles, for alloy 2.

observa que las fases presentes a temperatura ambiente para esta aleación son la martensita con una fracción de  $\alpha_2$  y  $\gamma$ , mientras que el calentamiento provoca la transformación martensítica (aparece fase  $\beta_1$ ), con aparición de las fases  $\alpha_1$  y  $\gamma$  (eutectoide de equilibrio). Para la aleación 2, se constata la presencia de martensita y fase  $\alpha_2$  a temperatura ambiente, mientras que el calentamiento provoca tanto la transformación inversa a fase  $\beta_1$  como la aparición de fase  $\alpha_1$ .

#### 4. DISCUSIÓN

La caracterización del material ha permitido constatar que la predicción del diagrama ternario Cu-Al-Ag no es precisa y que, por tanto, éste sólo debe emplearse como orientación en el diseño de aleaciones (3).

La difracción de rayos X ha permitido constatar que el aumento de temperatura implica un envejecimiento por aparición de las fases de equilibrio. En el caso de la Aleación 1, en que ya se encontraba presente la fase  $\gamma$ , esto implica la aparición de fase  $\alpha_1$  y de una mayor cantidad de fase  $\gamma$ . Sin embargo, para la aleación 2 aparece únicamente fase  $\alpha_1$  en el envejecimiento. Esto puede explicarse por la diferencia composicional de las aleaciones, ya que la Aleación 2 contiene un 1 % en masa menos de aluminio que la Aleación 1, lo que dificulta de forma importante la aparición de fase  $\gamma$  en el envejecimiento, ya que ésta es una fase comparativamente rica en aluminio.

En lo que respecta a los resultados de DSC, el estudio de la tabla II permite ver que el ciclado mantiene inalteradas las temperaturas  $A_s$  y  $A_f$ , mientras que produce una disminución de las tem-

peraturas  $M_s$  y  $M_f$ . Este hecho implica que la transformación inversa no se ve ni favorecida ni perjudicada por el ciclado, mientras que éste perjudica a la transformación martensítica (4 y 5), que necesita cada vez de una mayor fuerza impulsora para transformar (temperatura menor). La precipitación de la fase  $\alpha_1$  provoca también el cambio en la forma del pico calorimétrico de transformación, que muestra una transformación impedida, discontinua, al ciclar.

Estos hechos se deben a la formación de precipitados de fase  $\alpha_1$  en la matriz por envejecimiento de la aleación. Por una parte, estos precipitados de fase  $\alpha_1$  son pobres en aluminio, por lo que enriquecen a la matriz en este elemento. Aunque la relación entre la composición química y las temperaturas de transformación no está aún clara, las aleaciones basadas en el sistema Cu-Al presentan temperaturas menores al aumentar la proporción de aluminio (6 y 7), lo que justificaría, en el caso de las aleaciones Cu-Al-Ag, la disminución de  $M_s$  y  $M_f$ .

Por otro lado, estos precipitados dificultan el libre movimiento de las interfases martensíticas y de la interfase de transformación, anclando a las mismas. Cuanto mayor es el número de precipitados, mayor fuerza impulsora necesita la transformación para inducir tanto el movimiento como el crecimiento de las placas de martensita, por lo que las temperaturas de transformación disminuyen para proporcionar esta fuerza impulsora suplementaria. Este anclaje provoca, asimismo, la transformación por impulsos o “avalanchas”, al necesitar el sistema acumular fuerza impulsora (por enfriamiento), que se emplea, entonces, para transformar una fracción de martensita hasta que la transformación se bloquea de nuevo y necesita, otra vez, una acumulación de energía.

La transformación inversa no resulta afectada, puesto que es la transformación de equilibrio, en la que la martensita pasa a la fase  $\beta_1$ , pero también a la  $\alpha_1$ . La fuerza impulsora de esta transformación, al ser la transformación de equilibrio, no se ve afectada por la presencia de fase  $\alpha_1$ .

Las figuras 4 y 5 recogen el resultado de representar las energías de transformación frente al número de ciclos. Estas figuras muestran un comportamiento lineal para la Aleación 2, que, en el caso de la Aleación 1, parece corresponder a una parábola o a una asíntota. Esto indica claramente la existencia de una cinética definida en el fenómeno de envejecimiento, que relaciona la fracción de fase  $\alpha_1$  precipitada con el número de ciclos realizados.

Considerando que la energía de transformación da una medida de la fracción de aleación transformada, se puede calcular la fracción de martensita que todavía existe por comparación de energías. En la figura 6 se presenta esta fracción de martensita, calculada como un tanto por uno de la energía del

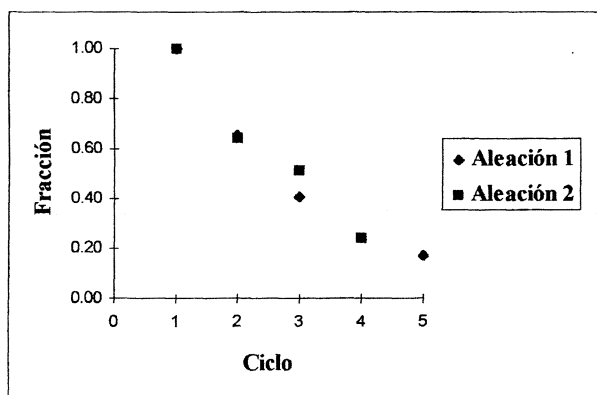


FIG. 6.— Fracción de martensita transformada en función del número de ciclos para la fatiga térmica.

FIG. 6.— *Martensite volumen fraction versus number of cycles for the thermal fatigue behaviour.*

primer ciclo, frente al número de ciclos, para las Aleaciones 1 y 2. Cuando los valores de las energías de transformación directa e inversa no son iguales, se ha tomado, en primera aproximación, la media de ambos valores.

De la observación de la gráfica puede comprobarse que ambas curvas coinciden. Por tanto, y teniendo en cuenta la gran diferencia de composición de las dos aleaciones estudiadas, la fracción de martensita perdida en cada ciclo no es función de la composición, sino del número de ciclos ya realizados. Esto implica que la cinética del envejecimiento tampoco depende de la aleación, y que debe ser equivalente en la familia de aleaciones Cu-Al-Ag.

De los resultados presentados se deduce que, en el estadio actual del estudio, las aleaciones Cu-Al-Ag presentan fenómenos de envejecimiento asociados a su ciclado térmico, al igual que otras aleaciones base cobre. Desde el punto de vista de aplicación tecnológica, y en el estadio de investigación actual, por el momento se confirma que estas aleaciones son adecuadas para aplicaciones de efec-

to memoria simple que impliquen pocos o incluso un único cambio de forma.

## 5. CONCLUSIONES

- Pese a la diferencia composicional de las aleaciones estudiadas, frente al ciclado térmico, ambas presentan un envejecimiento por precipitación de fase  $\alpha_1$  de cinética similar.
- El envejecimiento provoca una disminución de la fracción de aleación capaz de transformarse y, por tanto, una disminución de la entalpía de transformación; es decir, de la capacidad de la aleación para producir trabajo mecánico.
- La aparición de precipitados dificulta la transformación martensítica, disminuyendo las temperaturas de transformación y produciéndose ésta por impulsos o “avalanchas”. Este envejecimiento, siendo de equilibrio, no afecta al desarrollo de la transformación inversa.

## REFERENCIAS

- (1) GUILMANY, J.M<sup>a</sup>., FERNÁNDEZ, J., FRANCH, R., BENEDETTI, A.V. y ADORNO, A.T. *J. de Physique IV*, Colloque C2, Supp. au *J. de Physique III*, 5, 1995: 361-365.
- (2) ADORNO, A.T., CILENSE, M. y GARLIPP, W. *J. Mater. Sci. Letters*, 8, 1989: 281-284.
- (3) GUILMANY, J.M<sup>a</sup>., FERNÁNDEZ, J. y FRANCH, R. Proc. de la XVIII Reunión Nal. de la Soc. Española de Microscopía Electrónica. SEME. Toledo (España). 1997: 77-78.
- (4) LOVEY, F.C., RODRÍGUEZ, P.L., MALARRIA, J., SADE, M. y TORRA, V. *J. de Physique IV*, Colloque C2, Supp. au *J. de Physique III*, 5, 1995: 287-292.
- (5) PONS, J. y PORTIER, R. *J. de Physique IV*, Colloque C2, Supp. au *J. de Physique III*, 5, 1995: 245-250.
- (6) GUILMANY, J.M<sup>a</sup>. y FERNÁNDEZ, J. *Scripta Met. Mater.*, 30, 1994: 59-61.
- (7) GUILMANY, J.M<sup>a</sup>. y FERNÁNDEZ, J. *J. de Physique IV*, Colloque C2, Supp. au *J. de Physique III*, 5, 1995: 355-359.