



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Estudio de la microestructura y el efecto  
elastocalórico en aleaciones Cu-Al-Be.**

Tesis que presenta

**Ana Claudia González Castillo**

Para obtener el grado de

**Maestro(a) en Nanociencias y Materiales**

**Director de la Tesis:**

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**

San Luis Potosí, S.L.P., Noviembre de 2015



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Estudio de la microestructura y el efecto elastocalórico en aleaciones Cu-Al-Be*" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Ana Claudia González Castillo** y aprobada el **dieciocho de noviembre de dos mil quince** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Director de la tesis

**Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. Braulio Gutiérrez Medina**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. José de Jesús Cruz Rivera**  
Miembro del Comité Tutorial

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Horacio Flores Zúñiga.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **297709** y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 017 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 18 días del mes de noviembre del año 2015, se reunió a las 16:15 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

|   |                        |               |
|---|------------------------|---------------|
| <b>Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus</b>  | <b>Presidente</b>      | <b>IPICYT</b> |
| <b>Dr. Braulio Gutiérrez Medina</b>     | <b>Secretario</b>      | <b>IPICYT</b> |
| <b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b> | <b>Sinodal</b>         | <b>IPICYT</b> |
| <b>Dr. José de Jesús Cruz Rivera</b>    | <b>Sinodal externo</b> | <b>UASLP</b>  |

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Ana Claudia González Castillo**

sobre la Tesis intitulada:

*Estudio de la microestructura y el efecto elastocalórico en aleaciones Cu-Al-Be*

que se desarrolló bajo la dirección de

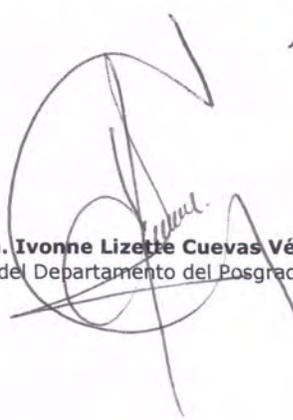
**Dr. Horacio Flores Zuñiga**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 17:35 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 18 días del mes de noviembre de 2015.

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



# Dedicatorias

A mis padres.

A mi hermana.

## Agradecimientos

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. (IPICYT), al Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y al Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA) por la prestación de los servicios e infraestructura para el desarrollo de esta tesis.

A CONACYT por la beca No. **297709** otorgada.

Al doctor Horacio Flore Zúñiga por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo, por compartir sus conocimientos sin los cuales no hubiera sido posible llevar a cabo esta tesis.

A mi comité tutorial por sus observaciones, comentarios y correcciones durante el proceso de elaboración de esta tesis.

A mi familia y amigos que de alguna forma me apoyaron en la realización de este trabajo.

Gracias.

# Contenido

|   |     |
|---|-----|
| Constancia de aprobación de la tesis                            | ii  |
| Créditos institucionales  | iii |
| Acta de examen  | iv  |
| Dedicatorias  | v   |
| Agradecimientos   | vi  |
| Lista de tablas   | ix  |
| Lista de figuras  | xi  |
| Resumen   | xv  |
| Abstract  | xvi |
| <br>  |     |
| 1 ANTECEDENTES  | 1   |
| 1.1 Aleaciones con Memoria de Forma                             | 1   |
| 1.2 Transformación Martensítica                                 | 1   |
| 1.2.1 Definición  | 1   |
| 1.2.2 Mecanismo básico de la transformación                     | 4   |
| 1.2.3 Efectos relacionados con la transformación martensítica   | 6   |
| Efecto memoria de forma   | 6   |
| Doble efecto memoria de forma                                   | 7   |
| Efecto super-elástico   | 8   |
| Capacidad de amortiguamiento                                    | 9   |
| Efecto elastocalórico   | 9   |
| 1.3 Efectos Calóricos   | 10  |
| 1.3.1 Definición  | 10  |
| 1.3.2 Termodinámica de los efectos calóricos                    | 11  |
| 1.3.3 Termodinámica del efecto elastocalórico                   | 13  |
| 1.3.4 Estudios del efecto elastocalórico en la literatura       | 13  |
| 1.4 Aleación Cu-Al-Be   | 15  |
| 1.4.1 Aleación Cu-Al  | 15  |
| 1.4.2 Diagrama de fase y presencia de las fases martensíticas   | 16  |
| 1.4.3 Efecto del Berilio en la aleación Cu-Al: Sistema Cu-Al-Be | 19  |
| 1.4.4 Interés de la aleación Cu-Al-Be                           | 22  |
| 1.5 Hipótesis   | 23  |
| 1.6 Objetivos   | 23  |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.6.1 | Objetivo general   | 23 |
| 1.6.2 | Objetivos específicos  | 23 |
| 2     | PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL   | 24 |
| 2.1   | Síntesis de la aleación  | 24 |
| 2.1.1 | Aleaciones estudiadas  | 24 |
| 2.1.2 | Fundición en horno de inducción  | 24 |
| 2.1.3 | Elaboración de las cintas por temple rotatorio (Melt Spinning)                 | 25 |
| 2.1.4 | Tratamiento térmico  | 27 |
| 2.2   | Caracterización de las aleaciones  | 27 |
| 2.2.1 | Microestructura (MEB y MO)   | 27 |
| 2.2.2 | Análisis químico elemental (EDS)   | 31 |
| 2.2.3 | Espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) | 32 |
| 2.2.4 | Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                                      | 33 |
| 2.2.5 | Difracción de Rayos X (DRX)  | 35 |
| 2.2.6 | Efecto elastocalórico (EEC)  | 36 |
| 3     | RESULTADOS Y DISCUSIÓN   | 40 |
| 3.1   | Microestructura (MEB y MO)   | 40 |
| 3.2   | Análisis químico elemental (EDS)   | 48 |
| 3.3   | Espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) | 51 |
| 3.4   | Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                                      | 51 |
| 3.5   | Difracción de Rayos X (DRX)  | 54 |
| 3.6   | Efecto elastocalórico (EEC)  | 58 |
| 4     | CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS  | 79 |
| 5     | REFERENCIAS  | 81 |

## Lista de tablas

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Resultados obtenidos para los efectos calóricos en distintas aleaciones estudiadas.                | 14 |
| 2.1  | Composición en peso de las aleaciones.   | 24 |
| 2.2  | Dimensiones de las muestras para microscopía.  | 29 |
| 2.3  | Método de enfriamiento y calentamiento de las mediciones.  | 37 |
| 2.4  | Intervalo de temperatura empleado en las mediciones.   | 38 |
| 3.1  | Composición en peso y atómica de la aleación CAB_1.  | 49 |
| 3.2  | Composición en peso y atómica de la aleación CAB_2.  | 49 |
| 3.3  | Composición en peso y atómica de la aleación CAB_3.  | 50 |
| 3.4  | Composición en peso y atómica de la aleación Ni-Ti.  | 50 |
| 3.5  | Análisis de las aleaciones de Cu-Al-Be mediante ICP-OES.   | 51 |
| 3.6  | Composición en peso de las aleaciones de Cu-Al-Be establecida con los resultados de ICP-OES y EDS. | 51 |
| 3.7  | Temperaturas de transformación de las aleaciones.  | 54 |
| 3.8  | Entalpía de transformación asociado a cada aleación.   | 54 |
| 3.9  | Esfuerzos analizados en cada una de las aleaciones.  | 58 |
| 3.10 | Dimensiones de las muestras empleadas para la medición del efecto elastocalórico.                  | 58 |
| 3.11 | Temperaturas $A_s$ y $A_f$ , y deformación presentada por la aleación CAB_1.                       | 64 |
| 3.12 | Temperaturas $A_s$ y $A_f$ , y deformación presentada por la aleación CAB_2.                       | 64 |
| 3.13 | Temperaturas $A_s$ y $A_f$ , y deformación presentada por la aleación CAB_3.                       | 65 |
| 3.14 | Temperaturas $A_s$ y $A_f$ , y deformación presentada por la aleación Ni-Ti.                       | 65 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.15 | $\Delta S$ y RCP de la muestra CAB_1.                         | 75 |
| 3.16 | $\Delta S$ y RCP de la muestra CAB_2.                         | 75 |
| 3.17 | $\Delta S$ y RCP de la muestra CAB_3.                         | 75 |
| 3.18 | $\Delta S$ y RCP de la muestra Ni-Ti.                         | 75 |
| 3.19 | Comparación de $\Delta S$ y RCP de las aleaciones estudiadas. | 77 |

## Lista de figuras

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Deformación de la red debida a la transformación martensítica.   | 2  |
| 1.2  | Temperaturas presentes durante la transformación martensítica.   | 3  |
| 1.3  | Cambio en la resistencia eléctrica durante el calentamiento y enfriamiento en aleaciones Au-Cd (transformación termoelástica) y Fe-Ni (transformación no termoelástica). | 4  |
| 1.4  | Representación esquemática de las variantes de martensita.   | 5  |
| 1.5  | Variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura.   | 5  |
| 1.6  | Esquema del efecto memoria de forma.   | 6  |
| 1.7  | Esquema del doble efecto memoria de forma.   | 7  |
| 1.8  | Gráfico de la transformación martensítica inducida por esfuerzo.   | 8  |
| 1.9  | Representación esquemática de la relación esfuerzo-temperatura y los dominios de existencia del efecto memoria de forma y la superelasticidad.                           | 9  |
| 1.10 | Representación esquemática del ciclo de refrigeración basado en estado sólido.   | 11 |
| 1.11 | Número de artículos publicados por año en relación al efecto elastocalórico.   | 13 |
| 1.12 | Clasificación de las aleaciones con memoria de forma a base de cobre.  | 16 |
| 1.13 | Diagrama de fases binario de Cu-Al.  | 17 |
| 1.14 | Tipos de estructura de la fase $\beta$ en aleaciones base cobre.   | 17 |
| 1.15 | Sección del diagrama binario Cu-Al de la zona rica en cobre.   | 18 |
| 1.16 | Representación de la estructura 18R.   | 19 |
| 1.17 | Correlación entre el contenido de Aluminio (a) y Berilio (b) con la temperatura de transformación $M_s$ en aleaciones ternarias de Cu-Al-Be.                             | 20 |
| 1.18 | Sección del diagrama ternario de Cu-Al-Be con 0.47 wt% Be.   | 21 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 2.1  | Sección del horno de inducción donde se coloca la aleación.  | 25 |
| 2.2  | Representación esquemática del funcionamiento del melt spinning.   | 26 |
| 2.3  | Cintas obtenidas de la aleación CAB_1(a) y CAB_2 (b).  | 26 |
| 2.4  | Esquema del origen y detección de electrones.  | 28 |
| 2.5  | Microscopio electrónico de barrido modelo QUANTA 200 ESEM  | 29 |
| 2.6  | Microscopio NIKON MA 200.  | 30 |
| 2.7  | Esquema de la emisión de Rayos X.  | 31 |
| 2.8  | Diagrama esquemático del plasma de acoplamiento inductivo, mostrando los tres tubos concéntricos que componen la antorcha, la bobina de RF y las temperaturas generadas en el plasma.  | 32 |
| 2.9  | ICP-OES Varian 730-ES.   | 33 |
| 2.10 | Calorimetría típica de aleaciones con memoria de forma.  | 34 |
| 2.11 | Calorímetro Q200 (a) e imagen de la cámara donde se colocan los portamuestras de la referencia y la muestra (b).   | 34 |
| 2.12 | Difracción de los Rayos X según la ley de Bragg.   | 35 |
| 2.13 | Difractómetro BRUKER D8 Advance.   | 36 |
| 2.14 | Dispositivo para las mediciones de tensión (a); ampliación de la sección donde se coloca la muestra (b).   | 37 |
| 3.1  | Micrografías de MEB de la aleación CAB_1 (Cu - 12.1 wt. % Al - 0.5 wt.% Be): (a) segmento de la cinta analizada; (b) y (c) imágenes de diferentes secciones de la cinta analizadas con el detector de electrones retrodispersados y (d) con el detector de electrones secundarios; (e) y (f) imágenes de la sección transversal de la cinta. | 41 |
| 3.2  | Micrografías de MO de la aleación CAB_1 tomadas con una magnificación de 20x.  | 41 |
| 3.3  | Histograma de tamaño de grano para la aleación CAB_1.  | 42 |
| 3.4  | Micrografías de MEB de la aleación CAB_2 (Cu - 11.8 wt.% Al - 0.4 wt.% Be): (a) segmento de la cinta analizada; (b) y (c) imágenes de diferentes secciones de la cinta analizadas con el detector de electrones retrodispersados y (d) con el detector de electrones secundarios; (e) y (f) imágenes de la sección transversal de la cinta.  | 43 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.5  | Micrografías MO de la aleación CAB_2 con magnificación de 10x (a), 20x (b) y 50x (c y d).  | 44 |
| 3.6  | Histograma de tamaño de grano para la aleación CAB_2.  | 44 |
| 3.7  | Micrografías MEB de la aleación CAB_3 (Cu- 11.9 wt.% Al- 0.5 wt.% Be): (a) segmento de la lámina analizado; (b) acercamiento con magnificación 500x; (e) y (f) imágenes de la sección transversal de la lámina.  | 45 |
| 3.8  | Micrografías MO de la aleación CAB_3 con magnificación de 10x.   | 46 |
| 3.9  | Histograma de tamaño de grano para la aleación CAB_3.  | 46 |
| 3.10 | Micrografías MEB de la aleación Ni-Ti (Ni- 47 wt.% Ti): (a) segmento del alambre analizado; (b) y (c) magnificación de 500x con ambos detectores; (d) medición del diámetro del alambre; (e) segmento pulido del alambre de Ni-Ti con ataque químico (NiTi-AQ); (f) magnificación de la zona pulida; (g) magnificación de la zona no pulida; (h) magnificación de 6000x de la zona pulida. | 48 |
| 3.11 | Espectro EDS de la aleación CAB_1.   | 49 |
| 3.12 | Espectro EDS de la aleación CAB_2.   | 49 |
| 3.13 | Espectro EDS de la aleación CAB_3.   | 50 |
| 3.14 | Espectro EDS de la aleación Ni-Ti.   | 50 |
| 3.15 | Termograma de la aleación CAB_1.   | 52 |
| 3.16 | Termograma de la aleación CAB_2.   | 52 |
| 3.17 | Termograma de la aleación CAB_3.   | 53 |
| 3.18 | Termograma de la aleación Ni-Ti.   | 53 |
| 3.19 | Patrón de difracción de la aleación CAB_1.   | 55 |
| 3.20 | Patrón de difracción de la aleación CAB_2.   | 55 |
| 3.21 | Patrón de difracción de la aleación CAB_3.   | 56 |
| 3.22 | Patrón de difracción de la aleación Ni-Ti.   | 57 |
| 3.23 | Gráfica desplazamiento vs. temperatura.  | 59 |
| 3.24 | Deformación presentada en función del esfuerzo aplicado.   | 61 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.25 | Gráfica de temperatura de transformación austenítica en función del esfuerzo aplicado.                                   | 64 |
| 3.26 | Gráfica de la fracción transformada en función de la temperatura.  | 67 |
| 3.27 | Cambio de entropía inducido por diferentes esfuerzos.  | 69 |
| 3.28 | Cambio de entropía máximo inducido por diferentes esfuerzos.   | 71 |
| 3.29 | Capacidad refrigerativa en función del esfuerzo aplicado.  | 74 |
| 3.30 | Cambio de entropía en función del esfuerzo aplicado para diversas aleaciones que presentan efecto elastocalórico.        | 76 |
| 3.31 | Capacidad refrigerativa en función del campo aplicado para el efecto magnetocalórico (a) y el efecto elastocalórico (b). | 78 |

## Resumen

### PALABRAS CLAVE.

Efecto elastocalórico, Cu-Al-Be, Aleaciones con memoria de forma, Transformación martensítica, Refrigeración de estado sólido.

Algunos materiales experimentan un cambio de temperatura cuando son sujetos a un cambio repentino de un campo externo aplicado (eléctrico, mecánico, magnético...). A esta propiedad se le conoce como efecto calórico y puede ser medido por un cambio de entropía isotérmico ( $\Delta S_{\text{isotérmico}}$ ) o un cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{\text{adiabático}}$ ); dicho efecto puede emplearse en refrigeración de estado sólido. En el caso específico de la aplicación de un esfuerzo, conocido como efecto elastocalórico, las aleaciones con memoria de forma han presentado buenos resultados.

En el presente trabajo se llevó a cabo la medición del efecto elastocalórico en aleaciones con memoria de forma de Cu-Al-Be para su posible aplicación en refrigeración de estado sólido. Fueron tres las aleaciones estudiadas, de las cuales una se presentó en forma de lámina y las otras dos en forma de cinta (elaboradas por solidificación rápida). Se realizaron mediciones del cambio de longitud en función de la temperatura alrededor de la transición de fase martensítica (de primer orden) a esfuerzo aplicado constante en tensión. El  $\Delta S_{\text{isotérmico}}$  inducido por tensión fue calculado a partir de las mediciones de  $\varepsilon(T, \sigma)$ , en base a las relaciones de Maxwell. En las tres aleaciones se observó una dependencia en el cambio de entropía máximo alcanzado y la capacidad refrigerativa en función del esfuerzo aplicado. Los resultados obtenidos muestran que todas las aleaciones presentan este efecto; los mayores valores se obtuvieron en una de las cintas con composición Cu- 12.1wt.% Al- 0.5wt.% Be, la cual presentó un  $\Delta S_{\text{isotérmico}}$  de -2.7 J/kg-K y una capacidad refrigerativa (RCP) de 55.1 J/kg para un esfuerzo aplicado de 29.2MPa.

## Abstract

### KEY WORDS

Elastocaloric effect, Cu-Al-Be, Shape memory alloys, Martensitic transformation, Solid-state refrigeration

Some materials undergo a temperature change when are subjected to a sudden change of an external field (which can be electric, mechanical, magnetic...). This property is known as caloric effects and can be measure by a change in the entropy at isothermic condition ( $\Delta S_{\text{isothermic}}$ ) or the change of temperature at adiabatic condition ( $\Delta T_{\text{adiabatic}}$ ); those effects could be useful for solid-state refrigeration. In the specific case of the use of mechanical field, known as elastocaloric effect, shape memory alloys have been referred as good candidates.

In this work, the measurement of the elastocaloric effect was carried out in shape memory alloys of Cu-Al-Be for its possible application in solid state refrigeration. Three alloys was analyzed, one like thin layer and the others two like ribbons (made by melt spinning technique). We report the measurements of deformation as a function of temperature across the martensitic transformation (first order transition) at constant applied stress. From the data obtained of the  $\epsilon(T, \sigma)$  measurements, the  $\Delta S_{\text{isothermic}}$  was calculated by the Maxwell relation. In the three alloys were observed a dependence behavior in the maximum value of  $\Delta S_{\text{isothermic}}$  and the refrigerant capacity (RCP) as function of applied stress. The results shown that the alloys present this effect; the maximum values obtained was from a ribbon with composition of Cu- 12.1wt.% Al- 0.5wt.% Be, which present an  $\Delta S_{\text{isothermic}}$  of -2.7 J/kg-K and a RCP of 55.1 J/kg for an applied stress of 29.2 MPa.

# 1 ANTECEDENTES

## 1.1 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

*Una aleación metálica posee memoria de forma si, después de sufrir una deformación aparentemente plástica a baja temperatura, recupera su forma inicial al someterse a un calentamiento [1]. Este efecto se conoce como efecto memoria de forma, razón por la cual se le ha dado este nombre a las aleaciones.*

El efecto memoria de forma es una consecuencia de la presencia de una transformación de fase en estado sólido en el material conocida como transformación martensítica. Además del efecto memoria de forma, estas aleaciones presentan otros comportamientos particulares como el doble efecto memoria de forma, el efecto superelástico, el efecto elastocalórico, etc. [2].

Este comportamiento fue observado por primera vez en aleaciones de Au-Cd (por Chang y Read) y en In-Tl (por Burkart y Read) en la década de los 50's. Sin embargo, el interés en este campo creció hasta el año 1963 cuando Buehler y asociados presentaron su trabajo sobre la aleación Ni-Ti [3].

La aleación de Ni-Ti es la aleación con memoria de forma más conocida, estudiada y empleada. Se ha utilizado en diversas aplicaciones para la industria y la medicina tales como: stents, termostatos, válvulas de control, actuadores mecánicos, etc. Otras aleaciones estudiadas en las últimas décadas incluyen varias aleaciones base cobre, como: Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni y Cu-Al-Be [2]. Dentro de las aplicaciones que se le han dado a éstas se encuentran: mecanismo de seguridad, fusibles de temperatura, elementos vibratorios estructurales para disminuir el efecto de los terremotos, etc.

## 1.2 TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

### 1.2.1 Definición

En un principio el término martensita (llamada así en honor al metalurgista alemán Adolf Martens) se utilizó para describir un duro microconstituyente encontrado en los aceros después de un templado; de forma que una fase con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (denominada austenita) pasaba a una fase con estructura tetragonal centrada (denominada martensita), transformación a la cual se le dio el nombre de martensítica. Años más tarde, el término se generalizó para otros materiales que presentan características típicas de esta transformación como son aleaciones no ferrosas, metales puros, cerámicos, minerales, compuestos inorgánicos, etc [4].

Una de las definiciones más aceptadas para la transformación martensítica es la publicada por Cohen, Olson y Clapp la cual dice: *es una transformación displaciva, de*

primer orden con una deformación homogénea de la red constituida principalmente por un corte [5].

El término “displaciva” se refiere a que esta transición ocurre sin difusión, y la nueva fase se forma mediante pequeños desplazamientos coordinados de los átomos (en distancias inferiores a las interatómicas), [6]. Debido a esto los átomos que inicialmente eran vecinos pueden seguir siéndolo después de que se lleve a cabo la transformación; de esta manera la nueva fase mantiene la misma composición y orden atómico de la fase inicial.

El carácter de primer orden de la transformación se manifiesta por el hecho de la existencia de una discontinuidad de las variables termodinámicas, en el caso de la transformación martensítica en el volumen. De igual forma por la existencia de una histéresis, una entalpía de transformación, y por el hecho de que las fases se pueden diferenciar durante la transformación [5].

La deformación homogénea de la red se debe principalmente a un movimiento coordinado de los átomos de la red cristalina, lo cual conduce a una deformación cortante como se muestra en Figura 1.1 (a). No obstante, se puede presentar el caso de que sólo algunos átomos se desplacen dentro de la estructura (b), o bien una combinación de ambos procesos (c).

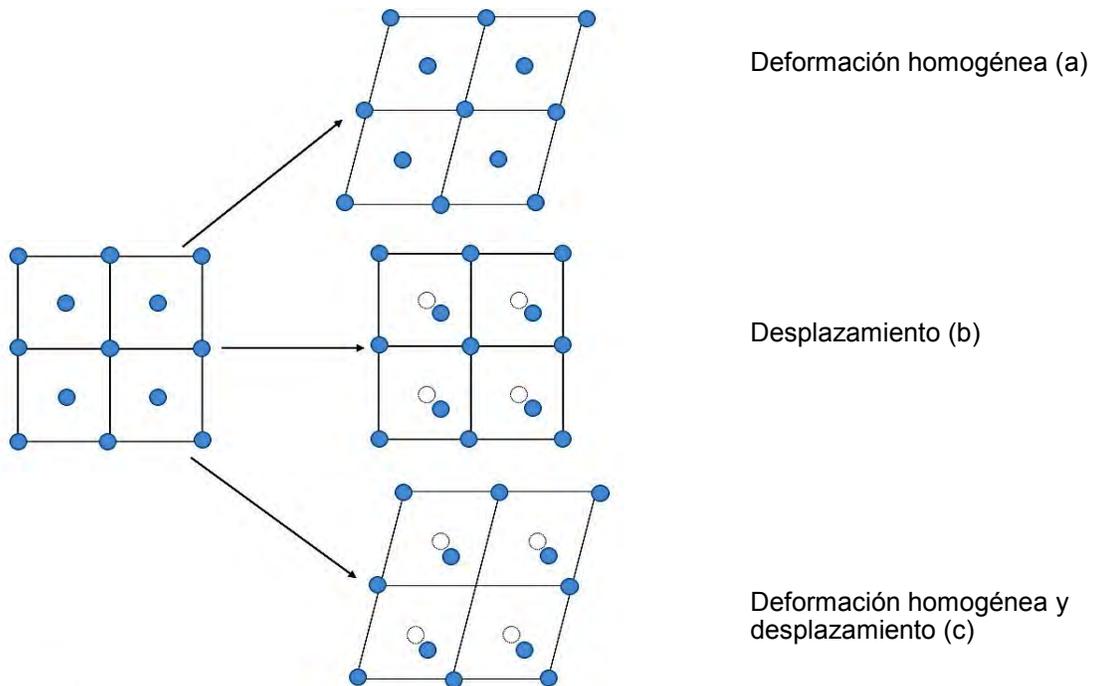


Figura 1.1 Deformación de la red debida a la transformación martensítica.

Durante la transformación martensítica, también conocida como transformación directa, tiene lugar una transición de fase en la cual se pasa de una fase de alta temperatura llamada austenita (fase madre) a otra de baja temperatura denominada martensita. Dado

que es reversible, durante el calentamiento se pasa de la fase martensita a la austenita, al cual se conoce como transformación inversa o transformación austenítica. En estas transiciones de fase es importante considerar las siguientes temperaturas (Figura 1.2) que son de interés [7]:

- M<sub>s</sub>**: Temperatura de inicio de la transformación directa, en enfriamiento.
- M<sub>f</sub>**: Temperatura de fin de la transformación directa, en enfriamiento.
- A<sub>s</sub>**: Temperatura de inicio de la transformación inversa, en calentamiento.
- A<sub>f</sub>**: Temperatura de fin de la transformación inversa, en calentamiento.
- M<sub>50</sub>**: Temperatura del 50% de la transformación directa, en enfriamiento.
- A<sub>50</sub>**: Temperatura del 50% de la transformación inversa, en calentamiento.

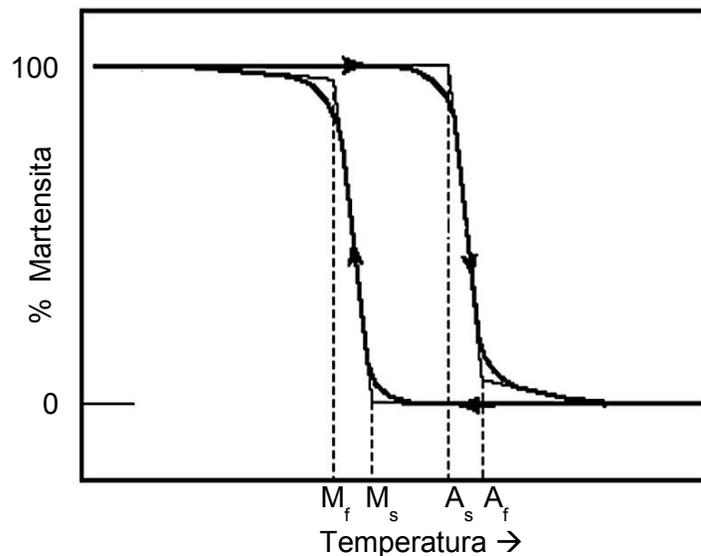


Figura 1.2 Temperaturas características de la transformación martensítica.

Las temperaturas de transformación dependen de la composición del material y pueden ser modificadas por tratamientos térmicos, mecánicos o termomecánicos. La histéresis que presentan estas aleaciones es definida como la diferencia entre  $M_{50}$  y  $A_{50}$ , la cual depende del tipo de aleación y de la estructura cristalina de las fases presentes. Estas dos temperaturas se determinan mediante la integración del pico detectado por calorimetría.

La transformación martensítica puede ser de dos tipos, termoelástica y no termoelástica (Figura 1.3) [8]. La transformación no termoelástica (también conocida como transformación “burst” por su nombre en inglés), es exhibida por aceros y otras aleaciones base Fe, en la cual la martensita nuclea y crece rápidamente; durante el calentamiento, la fase austenita crece a partir de la generación de nuevos cristales, que no guardan relación con la red cristalina original. La histéresis de transformación en este caso es grande de 100°C o más. En cambio, en la transformación martensítica termoelástica, las interfaces de las variantes de martensita que se crean resultan móviles, y la transformación puede avanzar o retroceder a partir de dichas variantes. La

histéresis de transformación es pequeña de 5 a 20°C, lo cual explica su buena reversibilidad [9].

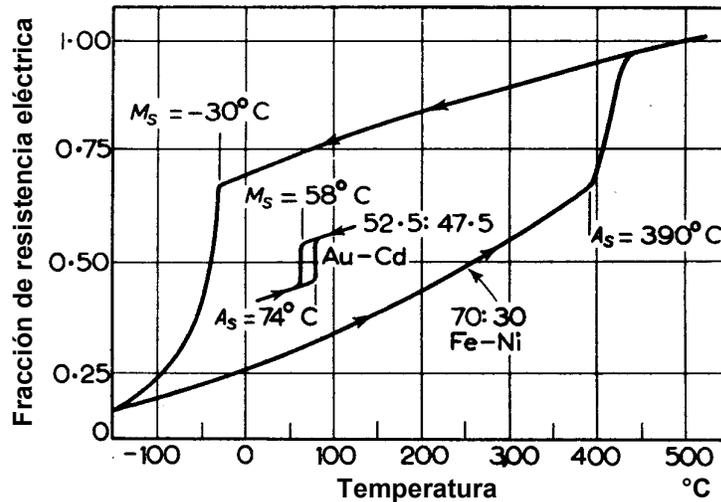


Figura 1.3 Cambio en la resistencia eléctrica durante el calentamiento y enfriamiento en aleaciones Au-Cd (transformación termoelástica) y Fe-Ni (transformación no termoelástica) [8].

### 1.2.2 Mecanismo de la transformación

La transformación martensítica se lleva a cabo mediante dos procesos: la germinación y el crecimiento. En el proceso de germinación aparecen los primeros volúmenes de martensita a partir de la fase madre. En estudios realizados por diversos investigadores como Cohen, Easterling, Thölen y Guenin se llegó a la conclusión de que la nucleación de la martensita tiene lugar en las zonas mecánicamente inestables, situadas cerca de los defectos como las dislocaciones [10,11]. El crecimiento es el proceso de desarrollo y propagación de la martensita una vez que los primeras variantes se han formado. Este crecimiento se lleva a cabo por el movimiento de la interfase austenita-martensita.

En la escala macroscópica la zona de coexistencia de la fase austenita y martensita es un plano invariante que se conoce como plano de hábito (Figura 1.4) y que corresponde a un plano cristalino de bajos índices. La transformación martensítica corresponde a un cizallamiento homogéneo de la estructura paralelo al plano de hábito. Para un monocristal de austenita existen 24 posibles variantes de martensita, las cuales tienen la misma estructura pero corresponden a planos de hábito y direcciones de cizallamiento diferentes [12]. Las variantes formadas inducen nuevas interfases que ahora son intervariantes. Durante la transformación en ausencia de un esfuerzo aplicado, estas variantes son equiprobables y sus deformaciones se compensan de tal modo que el cambio de forma es casi nulo [13], a este proceso se le llama autoacomodamiento.

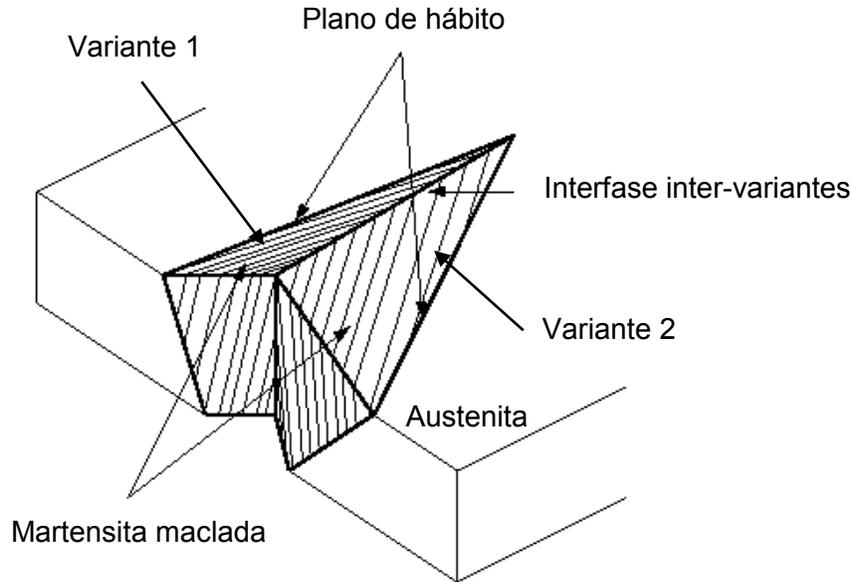


Figura 1.4 Representación esquemática de las variantes de martensita.

Desde el punto de vista del equilibrio termodinámico se puede considerar que se trata de un sistema de un solo componente, ya que al pasar de una fase a otra no sufre cambio en la composición. En la Figura 1.5 se muestra un diagrama de como varía la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para ambas fases austenita ( $G_A$ ) y martensita ( $G_M$ ).

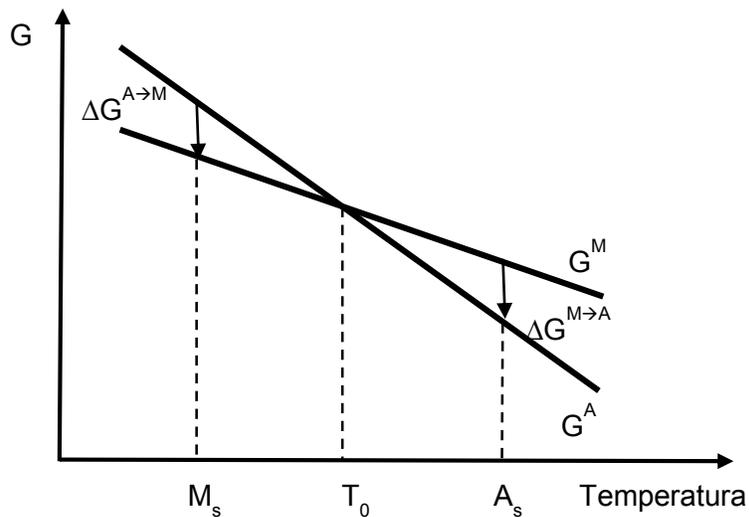


Figura 1.5 Variación de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura.

La temperatura de equilibrio entre las dos fases se muestra como  $T_0$ , en donde se cumple que  $\Delta G_{(A \rightarrow M)} = G_M - G_A = 0$ . Sin embargo la transformación no comienza hasta que la temperatura baja hasta una temperatura  $M_s$  ( $< T_0$ ) por lo cual el sistema debe aportar una energía suplementaria  $\Delta G^{(A \rightarrow M)}$  para pasar esa barrera energética de origen químico.

Esta barrera se debe a diferentes procesos como: la germinación de la martensita, la energía superficial de las interfases, la interacción entre variantes de martensita y la deformación elástica y/o plástica creada por la martensita en la austenita.

### 1.2.3 Efectos relacionados con la transformación martensítica

#### Efecto memoria de forma

El efecto memoria de forma es la capacidad que tiene un material para ser deformado (aparentemente de manera plástica) por un esfuerzo aplicado a baja temperatura y recuperar posteriormente su forma original mediante un simple calentamiento.

En la Figura 1.6 se explica este efecto de manera esquemática en un diagrama  $\sigma$ - $\epsilon$ - $T$  para un material en fase austenita. Inicialmente el material con una temperatura superior a  $A_f$  (1) se enfría sin esfuerzo hasta una temperatura inferior a  $M_f$ . En este paso se produce la transformación directa; la martensita se forma de una manera autoacomodada para minimizar la energía del sistema, de manera que el material no cambia de forma macroscópica. Posteriormente se aplica un esfuerzo creciente (2) de manera que la aleación se deforma, siendo esta deformación resultado de la reorientación de las variantes de martensita (formadas durante el enfriamiento) en dirección del esfuerzo aplicado. El esfuerzo se retira conservando una deformación residual. Finalmente la aleación recupera su forma original mediante un calentamiento (3) por encima de  $A_f$ , la deformación residual desaparece a través de la transformación inversa. En este proceso la estructura cristalina de cada una de las variantes de martensita recupera su estructura cúbica, desapareciendo así la deformación cortante de cada celda unitaria, y la deformación macroscópica.

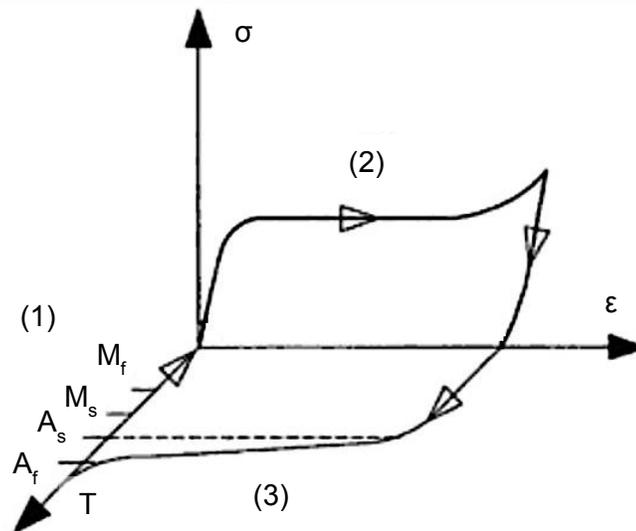


Figura 1.6 Esquema del efecto memoria de forma.

## Doble efecto memoria de forma

Este efecto se consigue mediante una secuencia de tratamientos termomecánicos que se realizan al material, este proceso se conoce como “educación”; en el cual el material no sólo recuerda la forma en estado austenítico, sino también la que se le da en el martensítico, la cual comienza a adoptar por debajo de  $M_s$  hasta  $M_f$  [14].

Durante el enfriamiento este efecto considera la nucleación y el crecimiento de una variante particular o de un número limitado de variantes de martensita. Razón por la cual se favorece la deformación en la dirección en la cual el esfuerzo fue aplicado durante la educación, debido a esto otras variantes de martensita no aparecen o aparecen muy pocas. En el calentamiento se produce el efecto memoria de forma simple lo que conlleva a la forma inicial del material. Este fenómeno de educación puede realizarse por ejemplo mediante ciclado térmico con esfuerzo constante aplicado. Microscópicamente este proceso produce cierta cantidad de defectos cristalinos (esencialmente dislocaciones), los cuales generan un campo de deformación.

Una vez que el material se ha sometido al proceso de educación modificará su forma al sufrir la transformación martensítica sin necesidad de un esfuerzo aplicado. En la Figura 1.7 se muestra un esquema de este efecto en el diagrama  $\sigma$ - $\epsilon$ - $T$ , a diferencia del caso anterior no es necesario la aplicación de un esfuerzo. Esto se debe a que el campo de deformación producido en la educación interacciona con las variantes de martensita, de manera que este campo produce internamente las veces del esfuerzo externo, haciendo que de todas las variantes equiprobables de martensita, sólo se produzcan aquellas que implican deformación cortante en la dirección del esfuerzo.

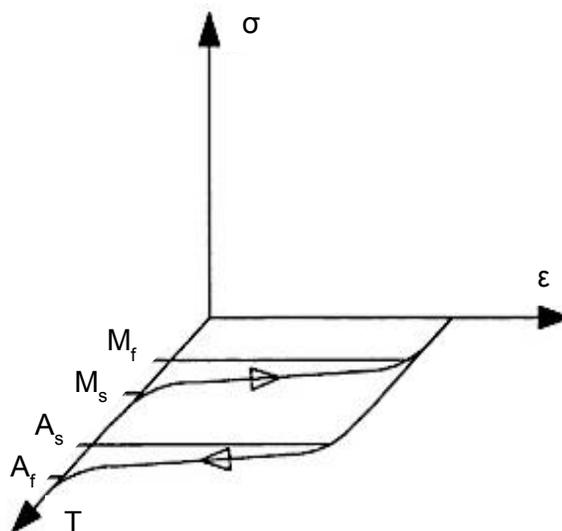


Figura 1.7 Esquema del doble efecto memoria de forma.

## Efecto superelástico

Este efecto se presenta cuando se induce la transformación martensítica mediante esfuerzo estando el material en fase austenita, es decir, a una temperatura superior a  $A_f$ . El mecanismo de transformación martensítica es el mismo; sin embargo, se pueden obtener deformaciones macroscópicamente apreciables por este proceso puesto que las variantes de martensita nuclearán y crecerán de forma preferencial en la dirección del esfuerzo aplicado

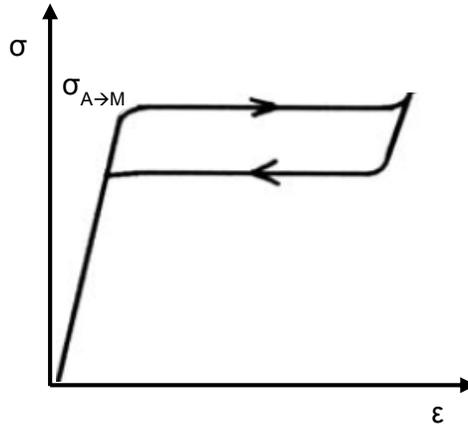


Figura 1.8 Gráfico de la transformación martensítica inducida por esfuerzo [15].

En principio al aplicar el esfuerzo, el material en fase austenita se deforma elásticamente hasta un esfuerzo  $\sigma_{A \rightarrow M}$  (ver Figura 1.8) a partir del cual se da inicio a la transformación. La aplicación de este esfuerzo realiza el aporte energético suficiente como para que la transformación tenga lugar a temperaturas por encima de la  $M_s$ . Una vez que se retira el esfuerzo aplicado tiene lugar la transformación inversa. Este efecto se define como superelasticidad.

Desde un punto de vista termodinámico, este esfuerzo modifica el equilibrio por la introducción de energía mecánica en la componente de la energía libre, la cual acompaña a la transformación martensítica y permite que ésta se logre. Esto quiere decir que el esfuerzo hace aumentar la temperatura  $M_s$ , puesto que la transformación se presenta a una temperatura  $M_s(\sigma) > M_s$ . Este comportamiento se ilustra en la figura 1.9.

En este caso el esfuerzo actúa como una variable termodinámica y se puede describir por la ley de Clausius-Clapeyron entre el esfuerzo aplicado ( $\sigma$ ) y la temperatura de equilibrio ( $T_0$ ) [16]. Esta ley está dada por la ecuación 1.1:

$$\frac{d\sigma}{dT_0} = \frac{\Delta H^{A \rightarrow M} \cdot \rho}{T_0 \cdot \varepsilon} \quad (1.1)$$

Donde  $\Delta H^{A \rightarrow M}$  es la entalpía de la transformación directa sin esfuerzo,  $\varepsilon$  es la deformación macroscópica asociada con la transformación directa y  $\rho$  es la densidad.

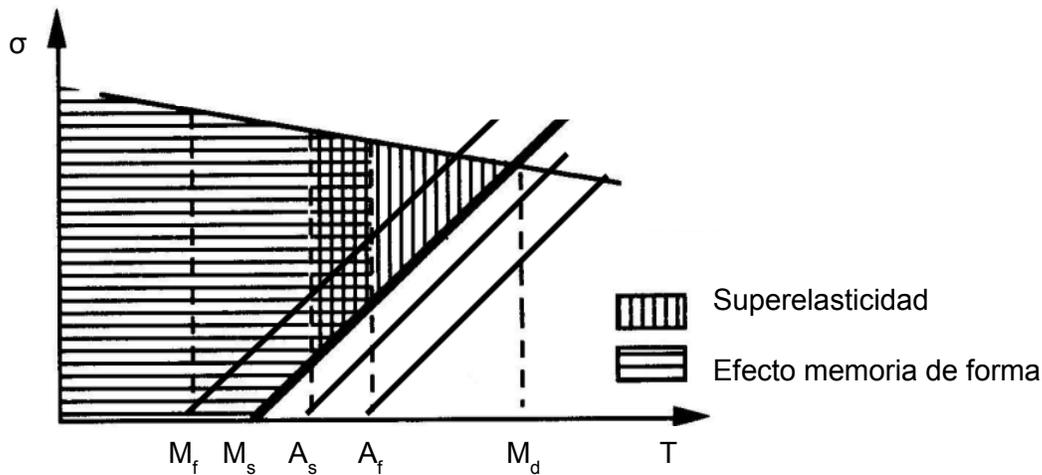


Figura 1.9 Representación esquemática de la relación esfuerzo-temperatura y los dominios de existencia del efecto memoria de forma y la Superelasticidad.

Es importante considerar que si la temperatura es demasiado elevada, puede haber una competencia entre los procesos de transformación martensítica y los de la deformación plástica de la fase austenita. Esta temperatura límite es designada como  $M_d$  (ver Figura 1.9), por encima de dicha temperatura comienza a aparecer deformación plástica [17].

### Capacidad de amortiguamiento

La amortiguación mecánica de los materiales es el resultado de una transformación irreversible de energía mecánica en energía térmica que se disipa. Esta capacidad de amortiguamiento se relaciona con la fricción interna que se presenta durante la transformación martensítica termoelástica. Mientras se presenta la transformación martensítica la fricción interna es más importante y está asociado con el movimiento de la interfase entre austenita y martensita.

Una de las mejores opciones para resolver problemas de amortiguación es el empleo de las aleaciones con memoria de forma, puesto que estas aleaciones tienen simultáneamente fricción interna y un módulo de rigidez elevado. Además, ya que la fricción interna depende de la temperatura, se puede obtener para una misma estructura mecánica y mediante una variación de temperatura, una fuerte amortiguación en el estado martensítico y una amortiguación débil en el estado austenítico [18].

### Efecto elastocalórico

El efecto elastocalórico es definido como el cambio de entropía isotérmico o el cambio de temperatura adiabático que se presenta cuando un campo mecánico (esfuerzo,  $\sigma$ ) es aplicado o removido en un material [19]. Un efecto elastocalórico importante es previsto en sistemas que sufren transiciones de fase de primer orden inducidas por el campo

(esfuerzo). Buenos candidatos para mostrar este efecto son las aleaciones con memoria de forma; estos materiales sufren una transición puramente estructural sin difusión de una fase cúbica a una fase de menor simetría la cual puede ser inducida por tensión o por compresión [20]. Efecto que se describe con mayor detalle en la siguiente sección.

De hecho la posibilidad de inducir transformación martensítica por un esfuerzo mecánico en estas aleaciones ha sido conocida desde hace décadas, y muchos de sus aplicaciones mecánicas dependen de esta posibilidad. El efecto elastocalórico gigante se ha reportado para aleaciones Cu-Zn-Al monocristalinas y para Ti-Ni policristalinas [21].

## 1.3 EFECTOS CALÓRICOS

### 1.3.1 Definición

Algunos materiales experimentan un cambio de temperatura cuando son sometidos a un cambio repentino de un campo externo aplicado (eléctrico, mecánico, magnético, etc.). A esta propiedad se le conoce como efecto calórico, y puede ser medido por un cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T$ ) o un cambio de entropía isotérmico ( $\Delta S$ ) que ocurre al aplicar o remover el campo [21].

Los materiales que muestran grandes efectos calóricos han recibido recientemente mucha atención ya que prometen dar buenos resultados en técnicas de refrigeración amigable con el medio. El ciclo de enfriamiento basado en refrigeración de estado sólido se muestra en la Figura 1.10.

En la primera etapa el campo es aplicado adiabáticamente (1), dando como resultado un incremento de la temperatura del material (en esta etapa ocurre la primera transición de fase). En la segunda etapa el material se enfría a campo constante transfiriendo calor a un contenedor (2). En la tercera etapa el campo es removido adiabáticamente (3) y el material se enfría (aquí ocurre la transición de fase inversa). En la cuarta etapa el material absorbe calor del depósito frío (con lo cual lo enfría más) y regresa al estado inicial (4).

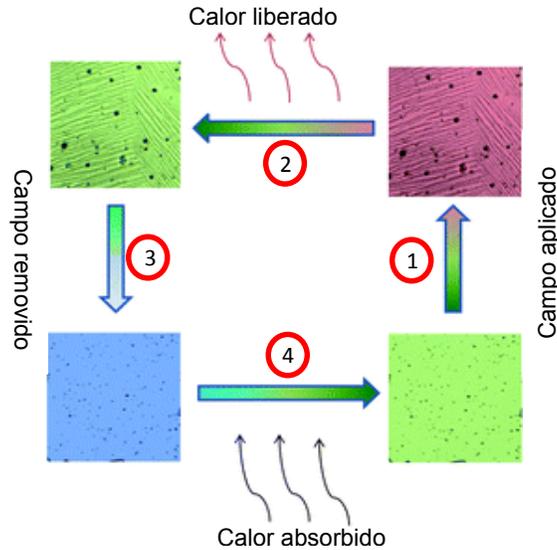


Figura 1.10 Representación esquemática del ciclo de refrigeración basado en estado sólido [21].

En la actualidad, la mayoría de las investigaciones de estos efectos se han dedicado al efecto magnetocalórico (emplea campo magnético); no obstante, en los últimos años otros efectos calóricos han tomado importancia debido a la posibilidad de inducir la transición de fase en estado sólido por campos distintos al magnético como pueden ser: presión, esfuerzo y campo eléctrico [21]. Dando lugar a los efectos barocalórico, elastocalórico y electrocalórico, respectivamente. Una característica común en la mayoría de los materiales que muestran un efecto calórico importante es la presencia de una transición de fase de primer orden (Transformación martensítica) [22].

### 1.3.2 Termodinámica de los efectos calóricos

Los efectos calóricos son inherentes a cualquier sistema termodinámico. Se espera que sean particularmente grandes alrededor de las transiciones de fase de primer orden, donde pequeñas variaciones en parámetros de control externos permiten un cambio significativo en las cantidades termodinámicas extensivas.

Aunque en los materiales magnéticos sin transformación de fase de primer orden, el efecto magnetocalórico ocurre alrededor de la transición magnética (de segundo orden), algunas de las aleaciones presentan ambas transiciones, que es el caso de las aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma.

En aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma el efecto magnetocalórico gigante es una consecuencia de una transición magneto-estructural de primer orden, la cual presenta un cambio de entropía grande relacionado con el calor latente de la transición.

La transformación martensítica en aleaciones con memoria de forma cumple con estos requerimientos y por lo tanto se puede presentar un efecto elastocalórico gigante en estos materiales.

Si se tiene un sistema en equilibrio termodinámico descrito en términos de desplazamientos generalizados,  $x_i$ , fuerza  $Y_i$  (campo) y temperatura  $T$ . Un cambio de entropía diferencial se define como:

$$dS = \frac{C}{T} dT + \sum_i \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_{Y_j} dY_i \quad (1.2)$$

donde  $C$  es la capacidad calorífica en un valor constante del campo.

Haciendo uso de las relaciones de Maxwell,

$$\left( \frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_{T, Y_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_{Y_j} \quad (1.3)$$

para un cambio isotérmico de un campo dado de 0 a  $Y$ , el cambio de entropía inducido está dado por:

$$\Delta S(T, Y) = \int_0^Y \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_Y dY \quad (1.4)$$

Y cuando el campo es aplicado de manera adiabática, el cambio correspondiente de temperatura es:

$$\Delta T = - \int_0^Y \frac{T}{C} \left( \frac{\partial x}{\partial T} \right)_Y dY \quad (1.5)$$

Las expresiones anteriores miden los efectos magnetocalórico ( $Y=H$ ;  $x=M$ ), barocalórico ( $Y=-p$ ;  $x=V$ ), elastocalórico ( $Y=\sigma$ ;  $x=\epsilon$ ) y electrocalórico ( $Y=E$ ;  $x=P$ ), donde  $H$  es el campo magnético,  $M$ , magnetización,  $p$ , presión hidrostática,  $V$ , volumen,  $\sigma$ , esfuerzo uniaxial,  $\epsilon$ , deformación uniaxial,  $E$ , campo eléctrico, y  $P$ , polarización [21].

Para la determinación del cambio de entropía experimentalmente el método más común hace uso de curvas isotérmicas  $x$  vs.  $Y$ , a partir de las cuales se integra numéricamente la ecuación 1.4. Un método alternativo para obtener el  $\Delta S$  es a través de mediciones de calorimetría, evaluando la dependencia de la temperatura del material para distintos valores constantes del campo externo  $Y$ .

### 1.3.3 Termodinámica del efecto elastocalórico

En el caso particular del efecto elastocalórico, el campo aplicado es un esfuerzo uniaxial ( $\sigma$ ) para el cual el desplazamiento generalizado es la deformación ( $\epsilon$ ).

Cabe señalar que en la vecindad de la transición de fase, se espera un valor grande de  $\delta x/\delta T$ , ya que  $x$  experimenta grandes cambios que provienen de discontinuidades en el desplazamiento de la transición de fase de primer orden.

Cuando el campo es un esfuerzo uniaxial ( $\sigma$ ) con su respectiva deformación ( $\epsilon$ ), el cambio de entropía que define al efecto elastocalórico es:

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \int_0^{\sigma} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\sigma} d\sigma \quad (1.6)$$

Y el cambio de temperatura adiabático está dado por:

$$\Delta T(0 \rightarrow \sigma) = - \int_0^{\sigma} \frac{T}{C} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_{\sigma} d\sigma \quad (1.7)$$

La transformación martensítica en aleaciones con memoria de forma se caracteriza por una discontinuidad en la deformación  $\Delta \epsilon$  y en la entropía  $\Delta S$  (asociada con el calor latente de la transición).

### 1.3.4 Estudios del efecto elastocalórico en la literatura

Como se mencionó anteriormente el estudio de los efectos calóricos ha ido en aumento debido a su posible aplicación en refrigeración; hasta el momento, la mayoría de los estudios están basados en el efecto magnetocalórico.

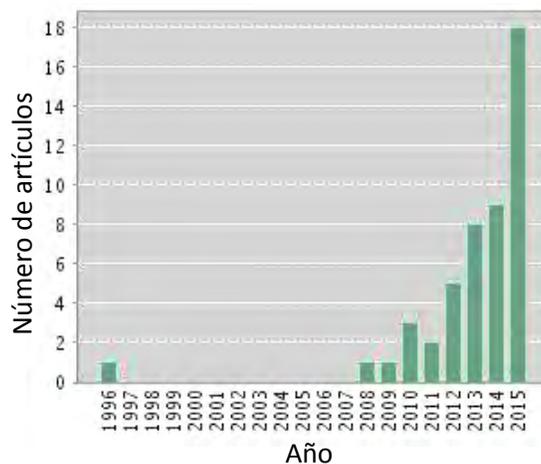


Figura 1.11 Número de artículos publicados por año en relación al efecto elastocalórico.

Respecto al efecto elastocalórico no hay gran número de investigaciones realizadas, y el interés en él ha crecido en los últimos años como se muestra en la Figura 1.11. El cual es un gráfico tomado de la página “Web of Science” en relación al estudio del efecto elastocalórico. Mientras que el efecto electrocalórico y el magnetocalórico han sido estudiados desde los 90’s, y se han llegado a publicar más de 400 artículos por año.

A mediados del 2014, X. Moya et al. publicaron un artículo donde hacen una breve descripción de los distintos efectos calóricos. En dicho artículo, ellos muestran los resultados obtenidos por diversos investigadores para estos efectos. Entre los resultados que se presentan en el artículo cabe resaltar los relacionados con el efecto elastocalórico, los cuales se basan en el estudio de únicamente tres aleaciones: Ni-Ti, Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al; mientras que para los otros efectos existe un mayor número de aleaciones estudiadas. En la tabla 1.1 se muestran algunos de los resultados presentados en el artículo.

| Tabla 1.1 Resultados obtenidos para los efectos calóricos en distintas aleaciones estudiadas [49]. |   |                     |                |                |
|--|---|---------------------|----------------|----------------|
| Aleación   |   | $\Delta S$ (J/kg*K) | $\Delta T$ (K) | Campo aplicado |
| Efecto elastocalórico  | Cu <sub>69.6</sub> Al <sub>27.7</sub> Ni <sub>2.7</sub> | 22                  | 14             | 150 MPa        |
|  | Cu <sub>68.1</sub> Zn <sub>15.8</sub> Al <sub>6.1</sub> | 21                  | 15             | 130 MPa        |
|  | Ni <sub>50.2</sub> Ti <sub>49.8</sub>                   | 74                  | 40             | 800 MPa        |
| Efecto magnetocalórico   | MnCoGeB <sub>0.02</sub>                                 | 47                  | 24             | 5 T            |
|  | Fe <sub>49</sub> Rh <sub>51</sub>                       | 20                  | 13             | 2 T            |
|  | Ni <sub>50</sub> Mn <sub>37</sub> Sn <sub>13</sub>      | 18                  | 12             | 5 T            |
| Efecto electrocalórico   | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                         | 3.5                 | 1              | 10 kV/cm       |
|  | 0.65PMN-0.35PT  | 28                  | 31             | 747 kV/cm      |

De la tabla anterior es importante señalar que los resultados hasta ahora obtenidos del efecto elastocalórico ( $\Delta S$  y  $\Delta T$ ) son comparables con los de los otros efectos, por lo que el interés en este efecto ha ido en aumento.

## 1.4 ALEACIÓN CU-AL-BE

### 1.4.1 Aleación Cu-Al

Hay numerosas aleaciones susceptibles de presentar el efecto memoria de forma, entre ellas: Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al, Ga), Cu-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Sn, Ni-Al, Ti-Ni, Ti-Ni-X (X = Al, Fe, Cu, Pd, Zr, Hf, etc), Fe-Pt, Fe-Mn-Si, etc. La mayoría de estas aleaciones presentan una transformación martensítica termoelástica. Entre todas las aleaciones antes mencionadas las más comúnmente utilizadas son las de la familia Ti-Ni y las de base Cu.

Como es bien sabido las aleaciones con memoria de forma de Ni-Ti exhiben buenas propiedades mecánicas como dureza, ductilidad y resistencia a la corrosión, las cuales son de gran importancia para uso práctico. Sin embargo, en los últimos años se ha determinado que las aleaciones base Cu en comparación con Ni-Ti presentan ventaja en cuanto a costo, conductividad térmica y eléctrica. Las aleaciones de Cu-Zn ya han sido utilizadas en aplicaciones prácticas, mientras que las de Cu-Al prometen dar buenos resultados en su aplicación.

Las aleaciones de Cu-Al, conocidas como cupro-aluminios, presentan una transformación eutectoide a  $548.2^{\circ}\text{C}$  (823K) con 11.8 wt. %Al (32 at. %Al); en donde hay una transformación de fases de equilibrio  $\beta$  (bcc)  $\leftrightarrow$   $\alpha$  (fcc) +  $\gamma_2$  (estructura  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ). En términos generales estas aleaciones contienen entre un 5% y un 12% de aluminio. La fase  $\beta$  puede ser retenida metaestablemente a temperatura ambiente mediante enfriamiento rápido; asimismo, durante este enfriamiento, la fase  $\beta$  primero se ordena y luego se transforma martensíticamente alrededor de los  $347^{\circ}\text{C}$  (620K) [23]. Dicha temperatura es demasiado alta para aplicaciones prácticas. Es posible disminuir esta temperatura de manera significativa con el aumento de contenido de Al, pero se facilita la precipitación de la fase de equilibrio  $\gamma_2$ , lo cual no es apropiado para usarlas en aplicaciones de memoria de forma. Se ha determinado que la adición de un tercer elemento ayuda a modificar las temperaturas de transformación, en el caso de Cu-Al es la adición de Ni, Be o Mn.

En la Figura 1.12 se presenta un diagrama de los principales elementos con los cuales se puede alea el cobre, entre ellos se encuentran los cupro-aluminios (latones).

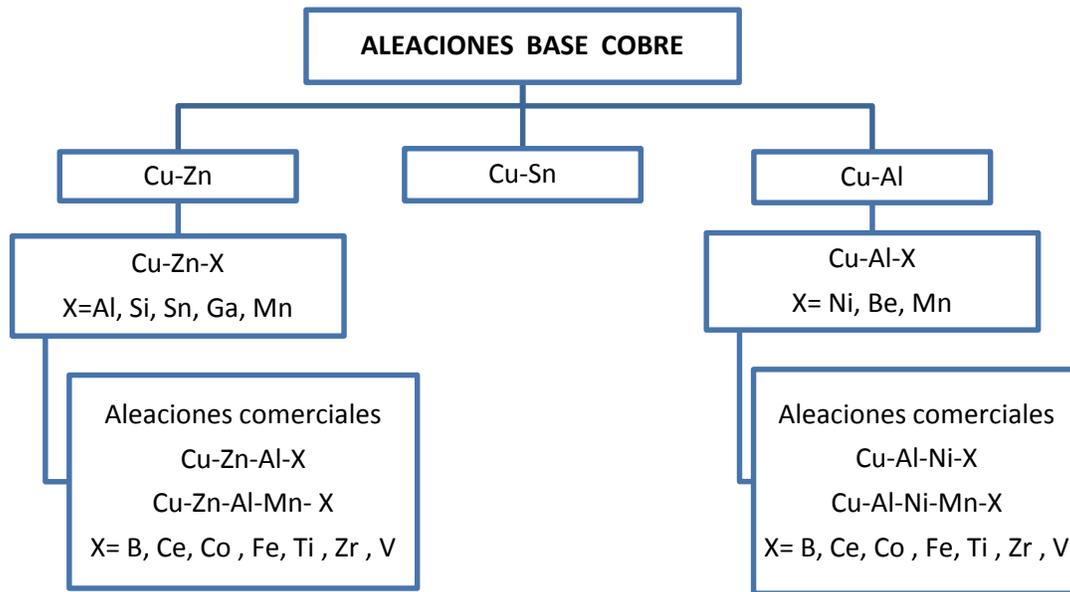


Figura 1.12 Clasificación de las aleaciones con memoria de forma a base de cobre [24].

Debe ser notado que aunque el factor principal que controla la temperatura de transformación martensítica es la composición de la aleación, existen otros factores que pueden influir como tratamiento térmico, la rapidez del templado, tamaño de grano, número de ciclos de transformación, etc.

#### 1.4.2 Diagrama de fases y presencia de las fases martensíticas

El diagrama de fases binario de la aleación Cu-Al se muestra en la Figura 1.13, dentro del cual la zona de interés para este estudio es donde se localiza la fase  $\beta$  (la cual sufre la transformación martensítica). Como se puede observar esta zona es donde se encuentra el punto eutectoide, una ampliación del diagrama de fases se muestra en la figura 1.15.

La fase  $\beta$  a alta temperatura es desordenada con una estructura cristalina tipo A2 (b.c.c.), a menor temperatura se lleva a cabo un proceso de ordenamiento en donde se forma una estructura tipo B2 (tipo CsCl) y finalmente otro proceso de ordenamiento produce una estructura  $DO_3$ . En particular si la aleación es ternaria con suficiente cantidad del tercer elemento en lugar de  $DO_3$  se forma  $L2_1$ . Estas estructuras se muestran en la figura 1.14. En el caso de aleaciones ternarias con pequeña cantidad del tercer elemento, la estructura tipo  $DO_3$  puede tener una estequiometría  $(CuX)_3Al$  y como se mencionó para mayores contenidos del tercer elemento la austenita se ordena en una estructura tipo  $L2_1$  con estequiometría  $Cu_2XAl$ . En particular, en el caso de la aleación Cu-Al-Be la fase  $\beta$  parece sufrir una transición directa de la estructura A2 a  $DO_3$  sin pasar por B2, según lo reportado por Jurado et al.[25].

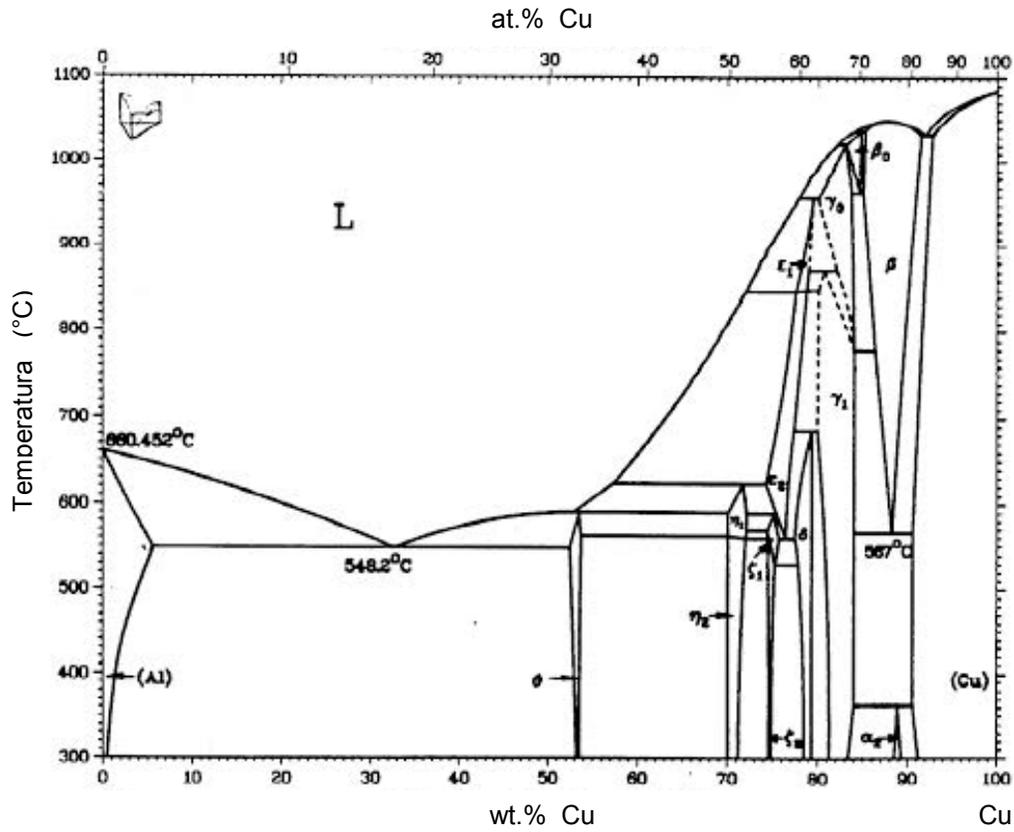


Figura 1.13 Diagrama de fases binario de Cu-Al.

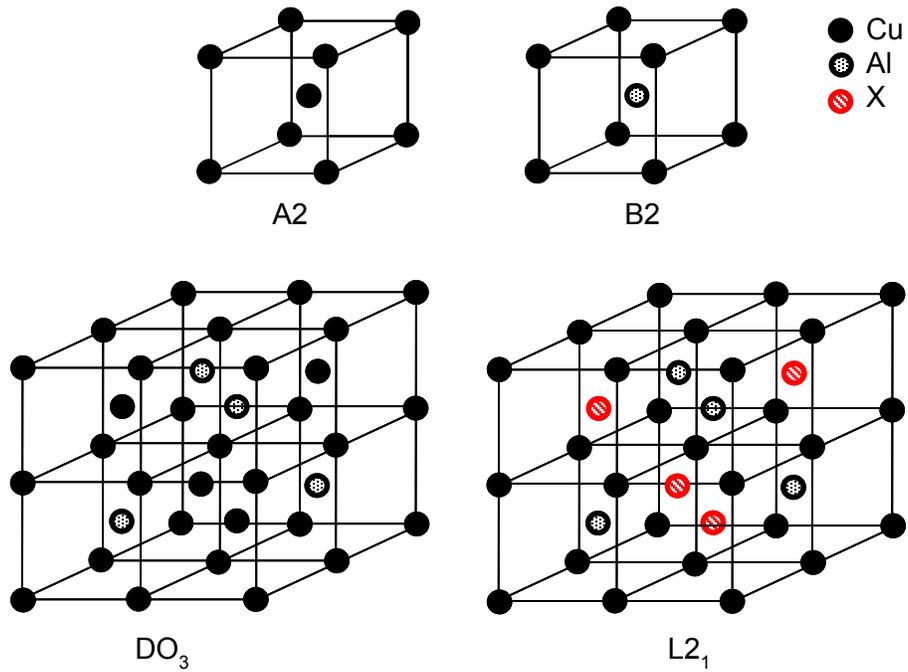


Figura 1.14 Tipos de estructura de la fase  $\beta$  en aleaciones base cobre.

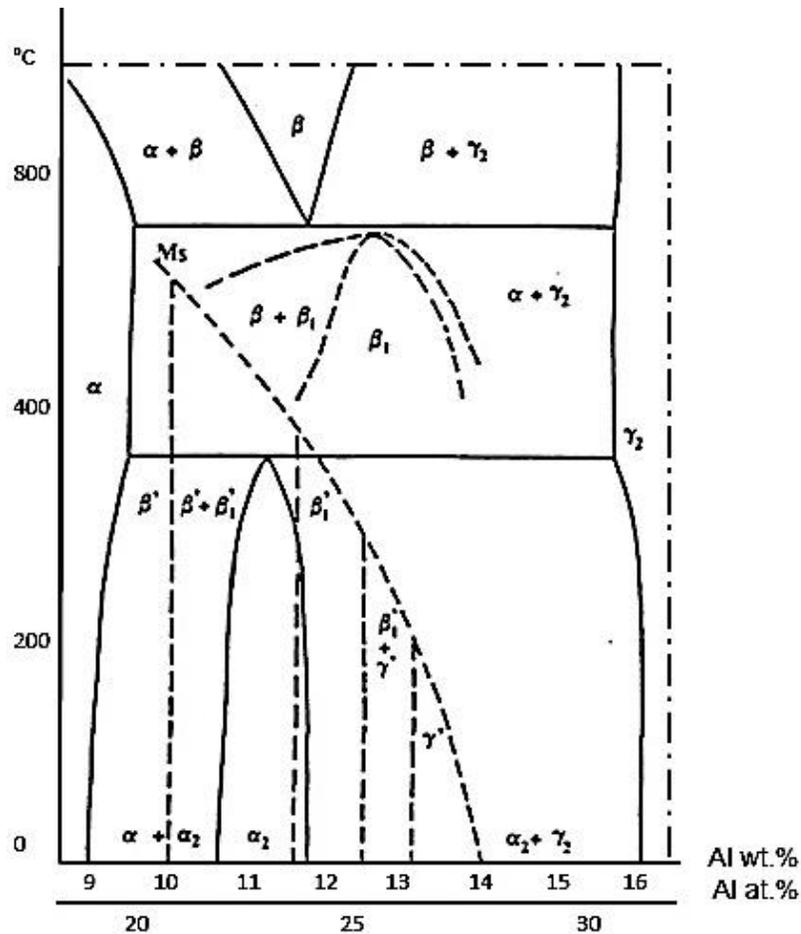


Figura 1.15 Sección del diagrama binario Cu-Al de la zona rica en cobre [26].

En la Figura 1.15 las líneas punteadas muestran las fases metaestables de martensita que se pueden obtener de acuerdo a la composición química que se tenga en la aleación. Se pueden distinguir 5 zonas en este diagrama según el contenido de aluminio:

1. Entre 9 y 10% en peso de Aluminio se presenta una martensita desordenada en fase  $\beta'$  con estructura tipo 9R (o 6M), proveniente de la fase  $\beta$ .
2. Entre 10 y 11.6% en peso de Aluminio se presenta una martensita en fase  $\beta' + \beta'_1$ , proveniente de la fase  $\beta$  y  $\beta_1$ .
3. Entre 11.6 y 12.5% en peso de Aluminio se presenta una martensita ordenada en fase  $\beta'_1$  con estructura tipo 18R, proveniente de la fase  $\beta_1$ .
4. Entre 12.5 y 13.2% en peso de Aluminio se presenta una martensita ordenada en fase  $\beta'_1 + \gamma'_1$  con estructura tipo 18R y 2H, proveniente de la fase  $\beta_1$ .
5. Entre 13.2 y 14% en peso de Aluminio se presenta una martensita ordenada en fase  $\gamma'_1$  con estructura tipo 2H, proveniente de la fase  $\beta_1$ .

En la mayoría de los estudios ya publicados acerca de esta aleación, se emplea un porcentaje de Aluminio entre 11.6 - 12.5 wt.% por lo que la estructura de martensita que presentan es del tipo 18R. En la Figura 1.16 se muestra una representación esquemática de esta estructura, en donde M18R es la estructura 18R monoclinica.

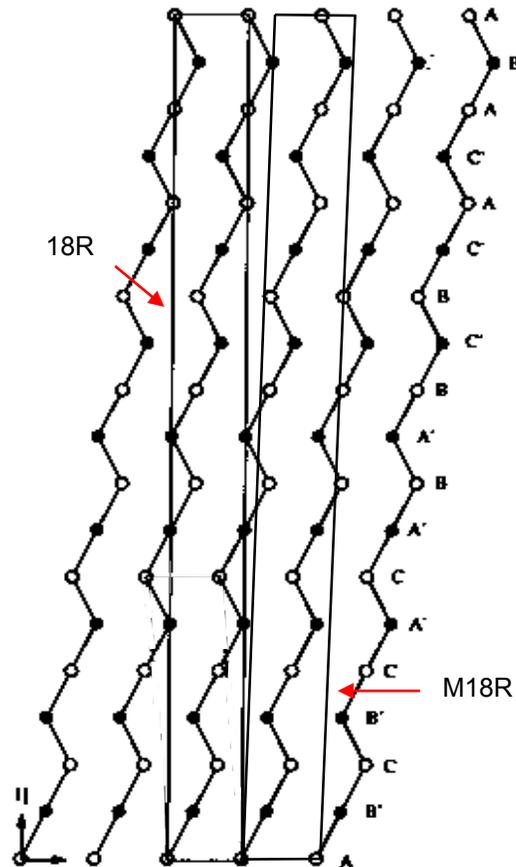


Figura 1.16 Representación de la estructura 18R [27].

### 1.4.3 Efecto del Berilio en la aleación Cu-Al: Sistema Cu-Al-Be

El interés de agregar un tercer elemento a la aleación Cu-Al es para mejorar su estabilidad térmica y modificar su temperatura de transformación martensítica ( $M_s$ ). Una vez que se agrega el tercer elemento X (Ni, Be) se puede tener una estructura tipo  $DO_3$  para composiciones próximas a  $(CuX)_3Al$ , en este caso el porcentaje de X en la composición es muy pequeño y no se distinguen cuáles son los átomos de Cu y X. Por otro lado si el porcentaje de X es muy grande se debería obtener una estructura cercana a la tipo HEUSLER ( $L2_1$ ) donde la estequiometría es  $Cu_2XAl$ , sin embargo altos contenidos de X producen ya sea una martensita no termoelástica en el caso de Ni, o bien una temperatura de transformación martensítica inhibida, o cercana a 0 K.

En estudios previos realizados por dos grupos de investigación se han encontrado relaciones empíricas para determinar la temperatura de transformación martensítica ( $M_s$ ) en función de la concentración en peso de Al y Be.

La primera relación que se encontró fue por el grupo de Higuchi et al. [28]:

$$M_s (\text{°C}) = 638 - 43(\text{wt.\%Al}) - 302 (\text{wt.\%Be}) \quad (1.8)$$

Posteriormente Belkahla et al. [25] determinaron:

$$M_s (\text{°C}) = 1245 - 71(\text{wt.\%Al}) - 893 (\text{wt.\%Be}) \quad (1.9)$$

De ambas expresiones se puede observar que al aumentar la concentración de Al y/o Be el valor de  $M_s$  disminuye; también muestran que el efecto sobre  $M_s$  del Be es mucho mayor que el de Al. Sin embargo, ninguno de los dos autores considera el tamaño de grano como variable, y no se conoce las condiciones de tamaño de grano ni de los tratamientos térmicos posteriores al templado en ambos casos para poder compararlas, ya que ambas variables han sido reportadas influyentes de las temperaturas de transformación.

Para determinar dicha relación Belkahla et al. elaboraron una serie de aleaciones modificando el contenido de Berilio y de Aluminio, observándose el comportamiento de la temperatura  $M_s$ . A partir de estos estudios, realizaron dos gráficas una representando la relación del contenido de Aluminio con la temperatura  $M_s$  siendo constante la cantidad de Berilio y la otra de forma inversa muestra la relación del contenido de Berilio con la temperatura  $M_s$  con el Aluminio constante (Figura 1.17) [29].

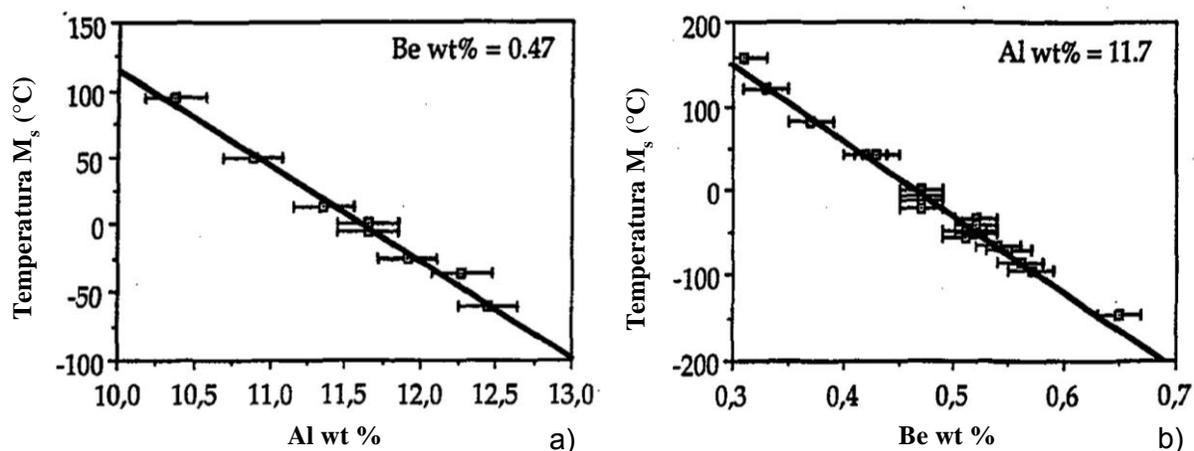


Figura 1.17 Correlación entre el contenido de Aluminio (a) y Berilio (b) con la temperatura de transformación  $M_s$  en aleaciones ternarias de Cu-Al-Be [29].

Con base en los resultados de los estudios realizados para determinar la relación presentada en la ecuación 1.9, se estableció una sección del diagrama de fases ternario de la aleación Cu-Al-Be con un contenido fijo de Berilio de 0.47 wt.%; el cual se presenta en la Figura 1.18.

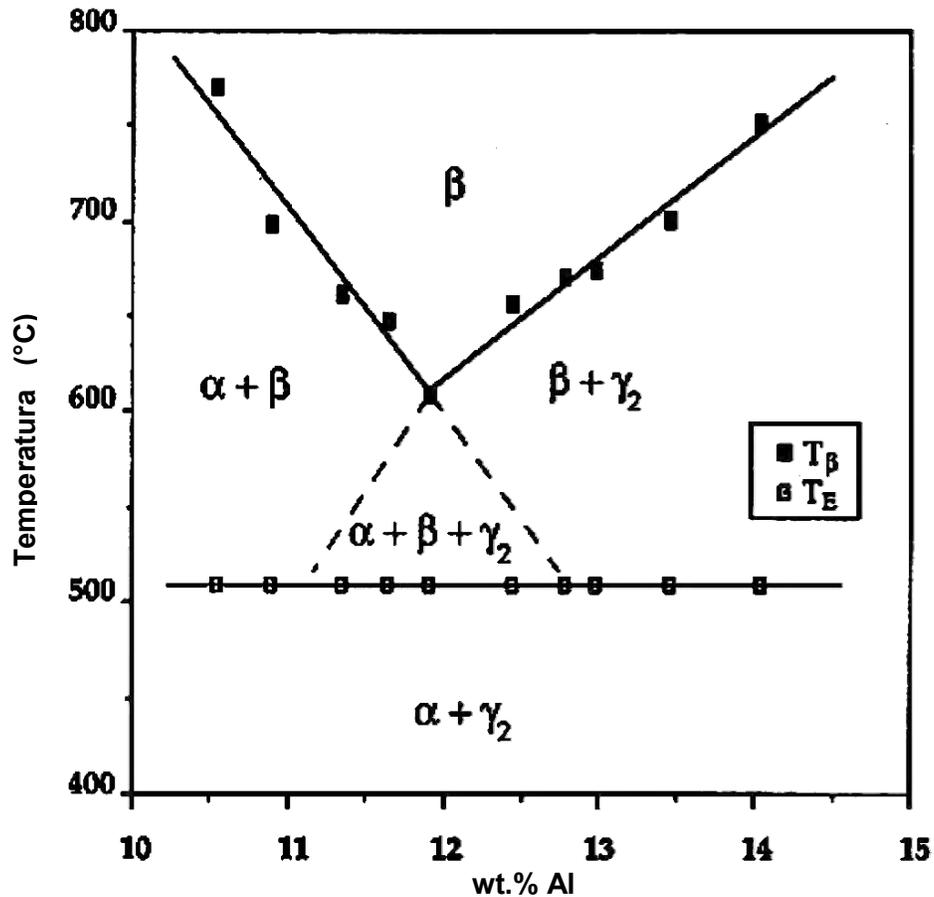


Figura 1.18 Sección del diagrama ternario de Cu-Al-Be con 0.47 wt% Be [29].

En esta figura puede notarse que hay cambios respecto al diagrama de fases Cu-Al, por ejemplo la temperatura eutéctica baja, así como la temperatura en donde es estable la fase beta, y que existe una zona de tres fases sólidas en equilibrio. Resumiendo el Berilio no sólo baja la temperatura de transformación martensítica de la fase beta del Cu-Al, sino que también baja la temperatura eutéctica sin cambiar de manera notable las composiciones en las cuales se obtiene la fase beta.

#### 1.4.4 Interés de la aleación Cu-Al-Be

Las aleaciones ternarias del sistema de Cu-Al cubren un amplio intervalo de temperatura (-200 a 200°C), lo cual es importante en cuestión de su aplicación.

En particular las aleaciones Cu-Al-Ni presentan una buena estabilidad térmica en su dominio de aplicación, el cual es de  $200^{\circ}\text{C} > M_s > 60^{\circ}\text{C}$  [30]. Su temperatura  $M_s$  se encuentra limitada a la temperatura de 60°C; para obtener una temperatura menor es necesario un mayor contenido de aluminio, lo cual induce a la precipitación de la fase  $\gamma_2$  que fragiliza la aleación.

Las aleaciones Cu-Zn-Al en principio pueden transformar a cualquier temperatura, pero si se utilizan por encima de 100°C se modifican sus propiedades debido a la rápida precipitación de las fases de equilibrio por la rapidez de difusión a esas temperaturas [31].

Estas dos aleaciones se encuentran limitadas ya sea en alta o baja temperatura, por lo que la aleación Cu-Al-Be resulta ser una solución a este problema. La adición de Berilio no modifica la composición que corresponde a la fase estable  $\beta$ , por consecuencia la estabilidad térmica de esta fase se conserva [29]. Esta misma adición disminuye la temperatura de transformación  $M_s$ , sin modificar la naturaleza de la transformación ( $\beta_1 \rightarrow \beta'_1$ ) y del efecto memoria de forma; se puede desplazar la temperatura de transformación a bajas temperaturas, cubriendo un rango de -200 a 200°C (73 a 473 K) [32].

## 1.5 HIPÓTESIS

El efecto elastocalórico puede presentarse en aleaciones de Cu-Al-Be que exhiben transformación martensítica termoelástica.

## 1.6 OBJETIVOS

### 1.6.1 Objetivo general

Medir el efecto elastocalórico en cintas Cu-Al-Be.

### 1.6.2 Objetivos específicos

1. Buscar aleaciones Cu-Al-Be tanto en cinta como en lámina que presenten transformación martensítica para medir el efecto elastocalórico.
2. Caracterizar las aleaciones mediante diferentes técnicas, como: DRX, MEB, MO, ICP-OES y DSC.
3. Medir la deformación presentada por las cintas y la lámina al someterlas a las pruebas de tracción a esfuerzo constante a diferentes temperaturas.
4. Determinar el cambio de entropía y la capacidad refrigerativa presentado por las cintas y la lámina.
5. Medir el efecto elastocalórico de una aleación Ni-Ti con el fin de comparar los resultados de ambas aleaciones.

## 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente capítulo aborda la elaboración de las muestras estudiadas así como su preparación para las diversas técnicas de caracterización empleadas. Finalizando con una explicación de cómo se llevaron a cabo las mediciones del efecto elastocalórico, el cual es el objetivo de este trabajo.

### 2.1 SÍNTESIS DE LAS ALEACIONES

#### 2.1.1 Aleaciones estudiadas

Se analizaron tres aleaciones policristalinas de Cu-Al-Be con diferente composición. Dos de éstas se elaboraron por fusión en horno de inducción y posteriormente se hicieron cintas mediante la técnica de temple rotatorio (también conocida como *melt spinning* por su nombre en inglés). La otra aleación de Cu-Al-Be fue producida por Trefimétaux en forma de lámina. Para fines de comparación también se analizó una aleación de Ni-Ti en forma de alambre, la cual se obtuvo de un laboratorio del INSA Lyon, Francia.

La composición nominal de las aleaciones estudiadas se muestra en la Tabla 2.1, en la cual las dos primeras (CAB\_1 y CAB\_2) son cintas mientras que CAB\_3 es la lámina. En la columna “Aleación” se presenta el nombre con el cual se hará referencia a cada una de ellas en las siguientes secciones.

| Aleación | Cu wt.% | Al wt.% | Be wt.% |
|----------|---------|---------|---------|
| CAB_1    | 87.4    | 12.1    | 0.5     |
| CAB_2    | 87.8    | 11.8    | 0.4     |
| CAB_3    | 87.6    | 11.9    | 0.5     |
|          |         |         |         |
| Aleación | Ni wt.% | Ti wt.% |         |
| Ni-Ti    | 53      | 47      |         |

#### 2.1.2 Fundición en horno de inducción

Para la elaboración de las aleaciones se empleó un horno de inducción con una fuente de radiofrecuencia (RF) de 10 kW y con frecuencias cercanas a los 20 kHz. Los hornos de inducción son equipos eléctricos que utilizan el calentamiento producido en un crisol o en la aleación metálica debido a las corrientes eléctricas inducidas magnéticamente por una bobina conectada a la fuente RF por lo cual permite calentar hasta producir la fusión de la aleación.

El horno consiste en un crisol rodeado por una bobina de cobre de alta conductividad, la cual esta maquinada en forma helicoidal y enfriada por agua, y mediante una unidad de potencia que suministra corriente de frecuencia alterna a la bobina. La corriente que pasa

por la bobina forma un campo electromagnético; la magnitud de este campo varía en función de la potencia, la corriente que pasa a través de la bobina y su número de espiras. La energía calorífica se logra por efecto la corriente alterna y el campo electromagnético que generan corrientes secundarias en la aleación, y estas por efecto Joule producen el calentamiento. Cuando la aleación se deposita en el crisol (Figura 2.1), el campo electromagnético penetra la aleación y le induce la corriente que lo funde; (aunque en el caso de crisoles de grafito se puede inducir sobre el crisol) una vez fundida, el campo y la corriente inducida agitan el metal. La agitación es producto de la frecuencia de la corriente eléctrica suministrada por la unidad de potencia, la geometría de la bobina, densidad, permeabilidad magnética y resistencia del metal fundido.

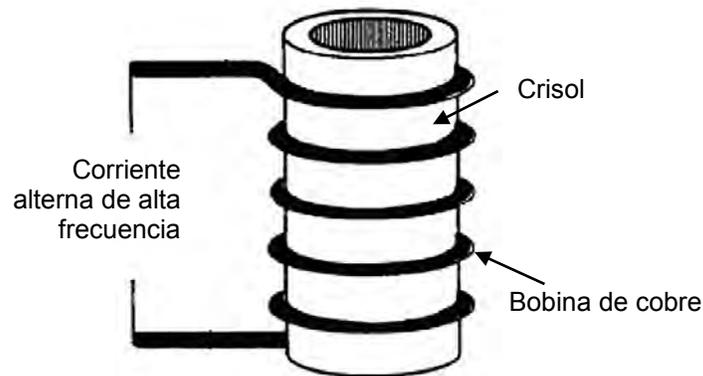


Figura 2.1 Sección del horno de inducción donde se coloca la aleación.

El horno empleado fue un modelo 15VXL240 de la marca RADYNE.

### 2.1.3 Elaboración de las cintas por temple rotatorio (Melt Spinning)

Una vez fundidas las aleaciones CAB\_1 y CAB\_2 se hicieron cintas mediante la técnica de melt spinning. Esta técnica permite producir cintas de aleaciones con espesores que van de 10 a 100  $\mu\text{m}$  mediante la expulsión de la aleación fundida sobre una rueda de cobre que gira a una determinada velocidad. Para asegurar la homogeneidad, las aleaciones son elaboradas por fundición en horno de arco eléctrico o de inducción antes de pasarlas por este proceso. La aleación obtenida se coloca en un crisol con un orificio en la parte inferior y es fundida con el uso de bobinas de inducción como se muestra en la Figura 2.2. La tensión superficial de la aleación fundida la mantiene en el interior del crisol hasta que se alcanza la temperatura de fundición deseada. La fundición es expulsada hacia la rueda rotatoria por un gas a alta presión, el cual se introduce en la parte superior del crisol. Finalmente cuando el chorro de la aleación fundida entra en contacto con la rueda fría el sólido en forma de cinta sale disparado en forma tangencial de a la superficie de ésta.

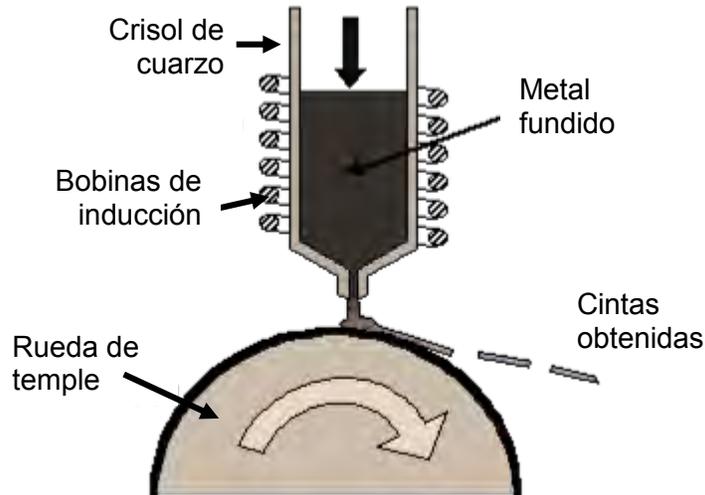


Figura 2.2 Representación esquemática del funcionamiento del melt spinning.

Las partes que integran a un equipo de melt spinning son: la cámara, que es donde se producen las cintas; un sistema de alto vacío y suministro de gas inerte (Argón o Helio) de muy alta pureza para eliminar en lo posible el oxígeno y para inyectar el metal fundido sobre la rueda; una fuente de radiofrecuencia de elevada potencia (7-10kW) para alimentar con corriente eléctrica alterna la bobina, que se usa para fundir la aleación mediante corrientes inducidas en el material; y una conexión de gas inerte de presión regulable conectada al crisol de cuarzo.

Esta técnica tiene distintos parámetros que pueden afectar la calidad de las cintas producidas. Entre los cuales se encuentran la velocidad de la rueda de temple, la temperatura del metal fundido antes de la inyección, el tamaño y forma del orificio del crisol, la distancia entre el crisol y la rueda, y la presión de eyección. Variando estos parámetros, las cintas pueden tener diferente espesor, ancho y grado de cristalinidad [33]. Las cintas que se obtuvieron en este trabajo para la aleación CAB\_1 y CAB\_2 se muestran en la figura 2.3.

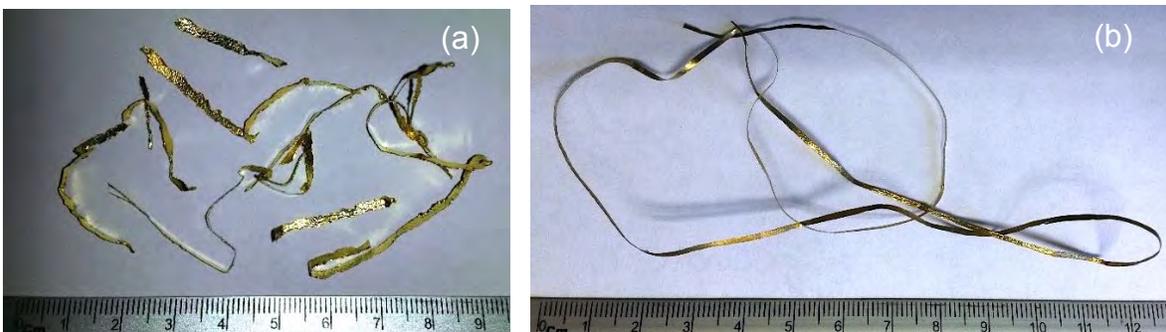


Figura 2.3 Cintas obtenidas de la aleación CAB\_1(a) y CAB\_2 (b).

## 2.1.4 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico es un factor que modifica las temperaturas de transformación de las aleaciones, por lo cual debe ser seleccionado cuidadosamente. Para las aleaciones de Cu-Al-Be se empleó un tratamiento para obtener la solución sólida de la austenita de 15 min en una mufla a 750°C y después es templada en agua hirviendo donde permanece 10 min, tratamiento que fue utilizado en un trabajo ya reportado por Belkahla et al. para asegurar la presencia de la fase  $\beta$  [34].

En el caso de la aleación de Ni-Ti el tratamiento térmico fue 1 h a 800°C y se posteriormente se le dio un enfriamiento lento en aire. Se eligió este tratamiento térmico que fue reportado por Liu y McCormick [35], donde hacen un estudio del efecto del tratamiento térmico en el comportamiento de la transformación martensítica.

## 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES

### 2.2.1 Microestructura (MEB y MO)

#### Microscopio electrónico de Barrido (MEB)

El MEB proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un delgado haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que convierten las señales que de ella emanan en corrientes eléctricas que se emplean para formar una imagen [36].

Su principio de funcionamiento se basa en un cañón de electrones que produce un haz de electrones (1-30 kV) en una columna de vacío, el cual es dirigido y enfocado sobre un punto de la muestra. Las bobinas de alineación permiten alinear inicialmente el haz; en seguida, al pasar a través de las lentes condensadoras, el haz es enfocado y posteriormente el diámetro del haz es modificado al pasar por la apertura del objetivo. Finalmente las lentes objetivas permiten la focalización final del haz sobre la muestra y las bobinas de barrido permiten que el haz barra el área seleccionada de observación de la muestra.

En este microscopio los electrones deben irradiar la muestra con un ángulo pequeño de incidencia, de modo que ellos interactúen con las protuberancias de la superficie. De esta manera se generan simultáneamente varias señales con información de la muestra (Figura 2.4): electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, electrones Auger, etc. [37]. El microscopio electrónico proporciona imágenes de la superficie mediante el uso de detectores que convierten las señales que emanan de la muestra en corrientes eléctricas que se emplean para formar una imagen en un monitor.

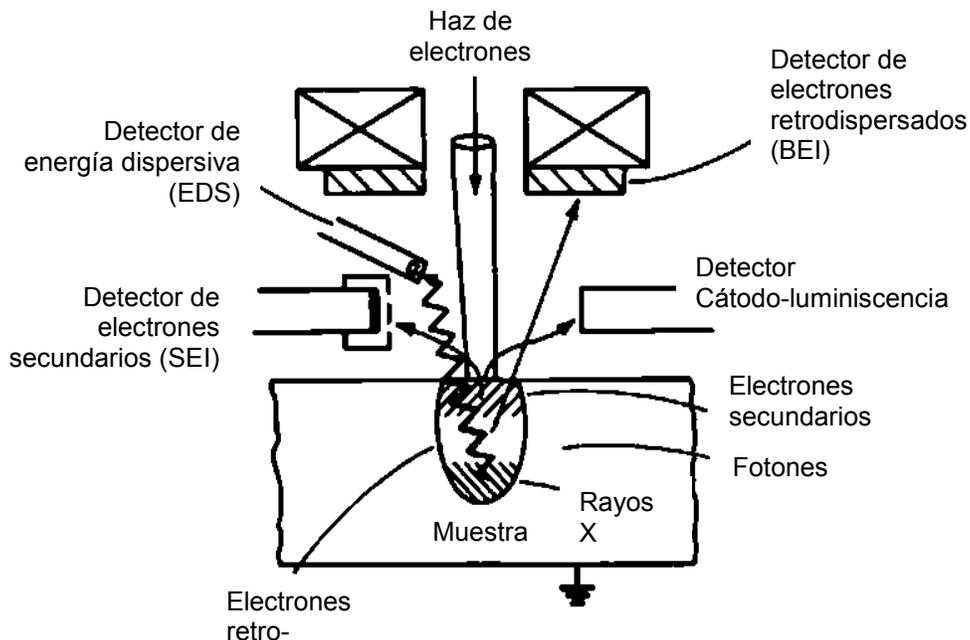


Figura 2.4 Esquema del origen y detección de electrones.

Los electrones secundarios emitidos por la muestra se producen debido a las interacciones de los electrones del haz con los electrones de los átomos de la muestra, dicha interacción causa que algunos de estos últimos sean expulsados fuera del átomo en cualquier dirección. La energía de estos electrones será igual a la energía de los electrones del haz menos la energía necesaria para la ionización, por lo cual los electrones secundarios tendrán siempre menor energía que los del haz. Los electrones expulsados hacia la cara superior de la muestra que lleguen a la superficie con suficiente energía para cruzarla y salir al espacio de la cámara del objeto podrán ser detectados. El detector empleado para esta señal es un detector SEI, por sus siglas en inglés *Secondary Electron Image*. La cantidad de electrones que llega al detector depende sobre todo de la morfología de la superficie del objeto y del ángulo entre la superficie y el haz.

A diferencia de los electrones secundarios los electrones retrodispersados se mueven en línea recta y no son afectados por campos electrostáticos. El detector empleado para coleccionar estos electrones es un BSD, por sus siglas en inglés *Backscattered Detector*. La imagen que se obtiene da una información cualitativa de la composición de la muestra ya que las diferencias de contraste están relacionadas con el número atómico de los elementos presentes en la muestra. Las zonas que se observan más oscuras, y por tanto de menor emisión de electrones retrodispersados, corresponden a las fases compuestas por elementos más ligeros o de número atómico menor que las más brillantes.

En la Figura 2.5 se muestra el microscopio electrónico de barrido empleado modelo SEM QUANTA 200 ESEM (en inglés Environmental Scanning Electron Microscope), el equipo opera con una aceleración de 30 kV y tiene una resolución de 3-5 nm; cuenta con los detectores SEI y BSD.



Figura 2.5 Microscopio electrónico de barrido modelo QUANTA 200 ESEM.

El análisis se realizó con los dos detectores (SEI y BSD) en alto vacío y las magnificaciones empleadas fueron de 500x y 1000x. Las muestras analizadas se montaron en pines de aluminio (horizontales y verticales) con cinta de carbono. Las dimensiones de las muestras que se estudiaron se presentan en la Tabla 2.2.

| Tabla 2.2 Dimensiones de las muestras para microscopía |               |            |            |
|--|---------------|------------|------------|
| Muestra  | Espesor (mm)  | Ancho (mm) | Largo (mm) |
| CAB_1  | 0.15          | 2.20       | 7.00       |
| CAB_2  | 0.07          | 1.20       | 7.00       |
| CAB_3  | 0.80          | 2.90       | 18.00      |
|  |               |            |            |
| Muestra  | Diámetro (mm) |            | Largo (mm) |
| Ni-Ti  | 0.70          |            | 7.00       |

## Microscopio óptico (MO)

El término microscopia óptica se refiere al empleo de un microscopio que utilice luz visible para observar una muestra [38]. El microscopio óptico consta de dos partes principales: el sistema óptico y el sistema mecánico. El sistema óptico de acuerdo al recorrido que sigue la luz, está compuesto por: la fuente de iluminación, que dispone de un control de intensidad para conseguir la iluminación óptima; el condensador, que se componen de un juego de lentes con los cuales se puede modificar el modo en que incide el haz de luz sobre la muestra; el diafragma, que regula el tamaño del cono de luz que incide sobre la muestra; el objetivo, que consiste en un juego de lentes convergentes situadas en el interior de un tubo metálico que amplían la imagen de la muestra; finalmente los oculares que se encuentran en el otro extremo del tubo y a través de los cuales podemos observar la muestra amplificada. El sistema mecánico está formado por: el soporte, que sostiene la parte óptica; la platina, donde se deposita la muestra; el cabezal, que contiene los sistemas de lentes oculares; el revólver, que contiene los sistemas de lentes objetivos; y los tornillos de enfoque, macrométrico que aproxima el enfoque y micrométrico que consigue el enfoque correcto.



Figura 2.6 Microscopio NIKON MA 200.

El equipo empleado fue un microscopio invertido NIKON MA 200, que cuenta con objetivos de 5X, 10X, 20X y 50X, el cual se muestra en la figura 2.6. El microscopio cuenta además con filtro de luz polarizada y un filtro lambda.

Para realizar la metalografía, las muestras analizadas de Cu-Al-Be y Ni-Ti se pulieron con la secuencia de graduación de papel lija de 600, 1200, y 4000. Posteriormente las muestras de Cu-Al-Be se atacaron químicamente con una solución de  $\text{HNO}_3$  al 10% en metanol por un tiempo aproximado de 20 segundos; mientras que la aleación de Ni-Ti se atacó con una solución de  $\text{HF}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}$  (relación 1:4:5) durante 20 segundos. Las muestras contaron con las mismas dimensiones que se presentaron en la Tabla 2.2.

## 2.2.2 Análisis químico elemental (EDS)

Como se mencionó en la sección de microscopía electrónica de barrido durante el impacto del haz de electrones con la muestra también se generan rayos X, los cuales se utilizan para hacer análisis químico elemental. La espectrometría de energía dispersa (EDS, por sus siglas en inglés Energy Dispersive Spectrometry) es una técnica para medir la intensidad de la emisión de rayos X como función de la energía de rayos X. Dicha intensidad puede ser relacionada a la concentración (másica o atómica) para cada elemento presente en la muestra. [39]

Los rayos X se producen como resultado de la ionización de un átomo al remover un electrón de sus capas internas por electrones de alta energía; al regresar el átomo de su estado ionizado al basal, un electrón de una capa de mayor energía llena el hueco en la capa interna, y luego uno superior baja al nuevo hueco y así sucesivamente dependiendo del número atómico, dando en cada uno de los saltos radiación X de una energía que depende de que capa a que otra pasa el electrón. Todo este proceso se presenta de manera esquemática en la Figura 2.7. Una vez que se generan los rayos X, éstos pasan por un detector. Si se considera un detector fabricado con Si cuando el fotón de rayos X llega a éste es muy probable que ionice al diodo de silicio, como respuesta ocurre el efecto fotoeléctrico que implica la emisión subsecuente de un electrón Auger o de un rayo X característico. Por último estas emisiones pasan por un transistor y un amplificador para que la señal pueda ser procesada.

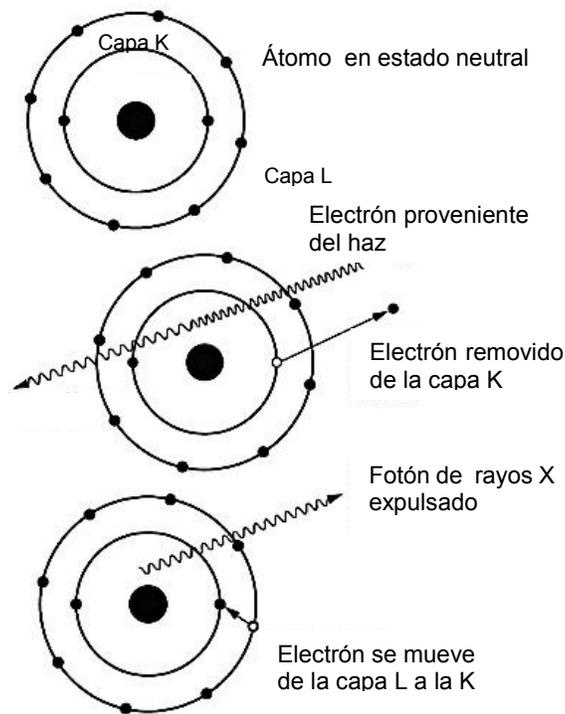


Figura 2.7 Esquema de la emisión de Rayos X.

Estos análisis se realizaron en el microscopio electrónico de barrido del LINAN (Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología) en el IICYT; así como en un microscopio electrónico de barrido del departamento de materiales metálicos y cerámicos del Instituto de Investigaciones en Materiales la UNAM. Esto con el fin de verificar la composición de las aleaciones.

### 2.2.3 Espectrometría de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

El plasma de acoplamiento inductivo (ICP, por sus siglas en inglés *Inductively Coupled Plasma*), es la fuente de excitación usada en la espectrometría de Emisión Óptica (OES, por sus siglas en inglés *Optical Emission Spectrometer*).

La fuente ICP consiste en una antorcha de cuarzo dentro de una bobina de radiofrecuencia (RF), como se muestra en la Figura 2.8. El argón pasa a través de la antorcha y se aplica una energía de RF a la bobina. Cuando se añade una chispa a los átomos de argón energizados, los electrones son desprendidos del argón, y se forma el plasma. Las temperaturas que se pueden alcanzar dentro del plasma van de 8,000 a 10,000 K.

En el análisis por ICP la muestra es presentada en forma líquida, por lo que los materiales sólidos tendrán que ser disueltos en una solución acuosa antes del análisis. El líquido es convertido en un aerosol usando un nebulizador y después es rociado en el centro del plasma. En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas, los “analitos” son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características.

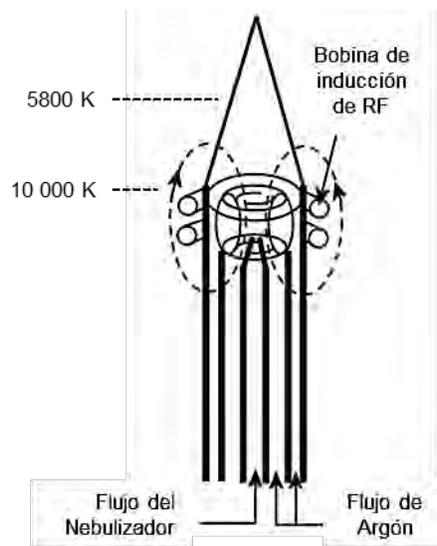


Figura 2.8 Diagrama esquemático del plasma de acoplamiento inductivo, mostrando los tres tubos concéntricos que componen la antorcha, la bobina de RF y las temperaturas generadas en el plasma.

El ICP-OES, separa la luz emitida del plasma en las distintas longitudes de onda usando una rejilla de difracción. Cada elemento en la tabla periódica tiene sus longitudes de onda características de emisión. Un detector CCD es utilizado para cuantificar la cantidad de luz en una longitud de onda dada. Dentro de la gama de calibración del instrumento, la cantidad de luz sobre una longitud de onda dada es proporcional a la concentración del elemento correspondiente en la solución presentada al instrumento. Una vez que se conoce esta concentración, la fracción másica de los elementos en el material analizado puede ser calculada.



Figura 2.9 ICP-OES Varian 730-ES.

Para el análisis en esta técnica primero se realizó una digestión ácida, la cual consistió en colocar cada una de las muestras de Cu-Al-Be en un vidrio de reloj y posteriormente se le agregaron 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado, finalmente se aforó a un volumen de 50 ml. De esta forma se analizaron las muestras en un equipo Varian 730-ES, mostrado en la Figura 2.9.

#### 2.2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC debido a sus siglas en inglés *Differential Scanning Microscopy*, es una técnica de análisis térmico que detecta como cambia la capacidad calorífica de un material en función de la temperatura. Una muestra de masa conocida y una muestra de referencia son calentadas o enfriadas a un ritmo fijo, por lo que el equipo se encarga de determinar la cantidad de energía necesaria para mantener al mínimo la diferencia de temperatura entre ambas muestras. Esto permite la detección de transiciones como transiciones vítreas, cambios de fase, etc. Se pueden detectar transiciones *endotérmicas* (solidificación, deshidratación, reacciones de reducción, etc...) en las cuales el calor fluye hacia la muestra o *exotérmicas* (cristalización, reacciones de oxidación, etc...) en las cuales el calor fluye fuera de la muestra. Con la calorimetría se determina la temperatura y el flujo de calor asociado con la transición en materiales como función del tiempo y de la temperatura en una atmósfera controlada. Generalmente, el flujo de un gas inerte (helio o nitrógeno) es mantenido sobre la muestra

para crear una atmosfera seca y reproducible que también elimine la oxidación causada por el aire en la muestra a altas temperaturas [40].

Las gráficas que se obtienen, como la que se muestra en la Figura 2.10, nos muestran el flujo de calor como función de la temperatura o del tiempo, cada uno de los picos de las gráficas, es debido a un cambio de entalpia asociado con un proceso físico o químico específico [41]. En el calorímetro utilizado el pico hacia arriba corresponde a una reacción exotérmica, y el pico hacia abajo la endotérmica.

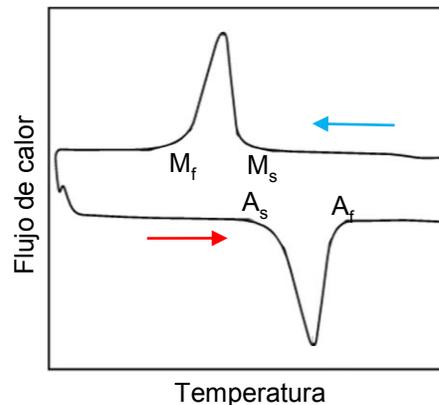


Figura 2.10 Calorimetría típica de aleaciones con memoria de forma.

En el caso particular de la aleación Cu-Al-Be, la transformación desde austenita a martensita corresponde a una reacción exotérmica, en tanto que la transformación inversa implica una reacción endotérmica.

El equipo empleado fue un calorímetro diferencial de barrido modelo Q 200 de la marca TA Instruments, el cual se muestra en la Figura 2.11. El intervalo de temperatura de funcionamiento del equipo es de -90 a 550°C con una sensibilidad de 0.2  $\mu$ W. La muestra se coloca en un pequeño pan de aluminio o acero inoxidable que puede contener entre 1 y 50 mg de material, posteriormente se tapa. La referencia es usualmente un pan sin nada en el interior y tapado.

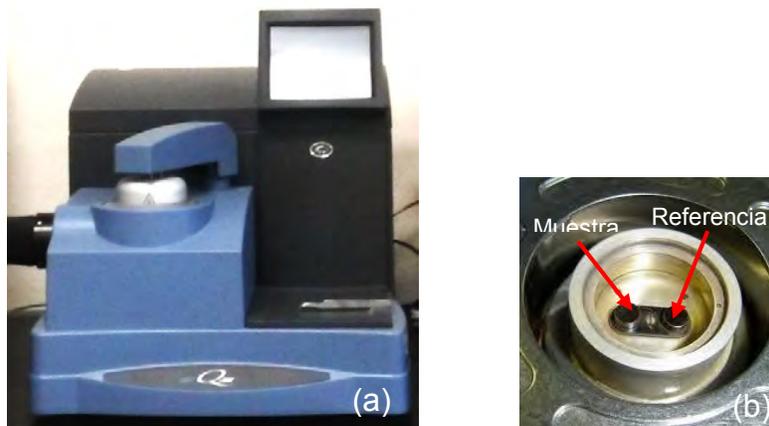


Figura 2.11 Calorímetro Q200 (a) e imagen del interior de la cámara donde se colocan los portamuestras de la referencia y de la muestra (b).

### 2.2.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Cuando un haz de rayos X monocromático golpea la muestra, además de la absorción y otros fenómenos, genera rayos X difractados con la misma longitud de onda que el haz incidente.

Si un rayo X choca con un átomo, éste será débilmente dispersado en todas las direcciones. Si éste encuentra un arreglo periódico de átomos, las ondas dispersadas por cada átomo se reforzarán en ciertas direcciones y se cancelarán en otras, dando lugar a la interferencia constructiva y destructiva respectivamente. Geométricamente, un cristal está compuesto de familias de planos y la dispersión de una familia dada de planos sólo será fuerte si los rayos X reflejados por cada plano llegan al detector. Esto conduce a una relación entre la longitud de onda del rayo X, el espacio interplanar  $d$  y el ángulo de incidencia, relación conocida como ley de Bragg:  $n\lambda=2d \text{ sen}(\theta)$  [42]. Note que el ángulo de desviación del rayo X es  $2\theta$  respecto a la dirección inicial como se muestra en la Figura 2.12.

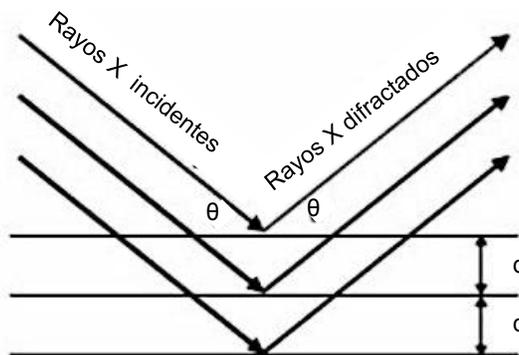


Figura 2.12 Difracción de los Rayos X según la ley de Bragg.

Como tal, las intensidades y las distribuciones espaciales de los rayos X dispersados forman un modelo de difracción específico que es determinado por la estructura de la muestra.

El equipo utilizado fue un difractómetro BRUKER D8 Advance (Figura 2.13), con una lámpara de cobre ( $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ ). Las condiciones del equipo utilizadas fueron: 35 kV y 25 mA, a temperatura ambiente, velocidad angular del goniómetro de  $0.02^\circ/\text{s}$  y el rango de escaneado fue de  $20$  a  $90^\circ$ ; las muestras se montaron sobre un portamuestra de cuarzo.

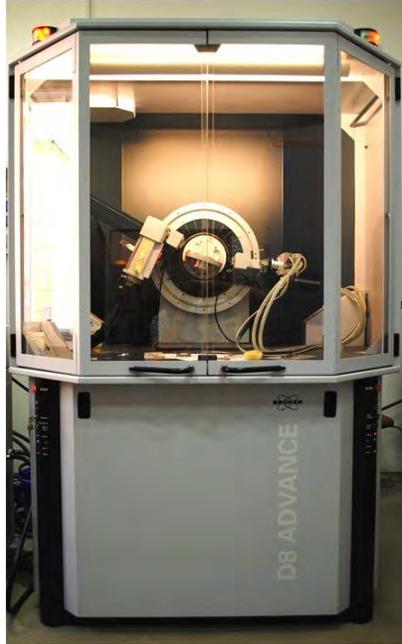


Figura 2.13 Difractómetro BRUKER D8 Advance.

## 2.2.6 Efecto elastocalórico (ECE)

En la sección 1.3.3 se habló sobre este efecto y se definieron las ecuaciones empleadas para su cálculo. En esta sección se describirá la metodología empleada para llegar al cálculo del efecto elastocalórico.

### Parte experimental

Las muestras analizadas (dos cintas, una lámina y un alambre) se sometieron a pruebas de tensión a esfuerzo constante con barrido de temperatura tanto en enfriamiento como en calentamiento para inducir la transformación directa o inversa respectivamente. El equipo empleado para estas mediciones fue diseñado y construido en el laboratorio, el cual se presenta en la Figura 2.14.

El procedimiento que se lleva a cabo para las mediciones se resume en los siguientes puntos:

1. Colocar la muestra entre las mordazas (Figura 2.14 (b))
2. Poner la punta del termopar en contacto con la muestra (Figura 2.14 (b)).
3. Sumergir las mordazas en un recipiente con fluido (agua, etanol, aceite de silicón, aire...).
4. Colocar la masa necesaria en el otro extremo del dispositivo.
5. Iniciar la rampa de enfriamiento-calentamiento.

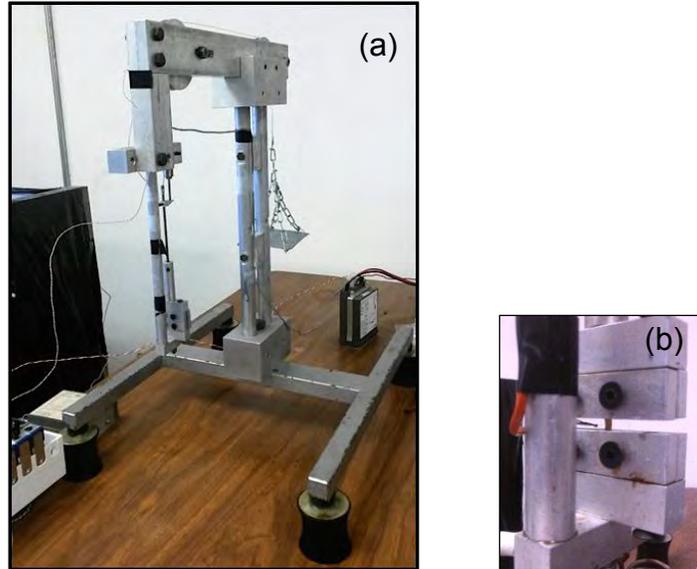


Figura 2.14 Dispositivo para las mediciones en tensión (a); ampliación de la sección donde se coloca la muestra (b).

Una vez que se sujeta la muestra con las mordazas, se coloca el termopar junto a está con un poco de pasta conductora de silicón para asegurar que esté en contacto con la muestra durante la medición y detecte su temperatura.

La selección del fluido empleado para las mediciones se hace con base en las temperaturas de transformación de cada una de las muestras, para lo cual se emplea la técnica de calorimetría diferencial de barrido. En la tabla 2.3 se muestran las temperaturas de transformación y los fluidos empleados para las mediciones.

| Aleación | $M_s$ (K) | $M_f$ (K) | $A_s$ (K) | $A_f$ (K) | Fluido de calentamiento | Fluido de enfriamiento |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------------------|------------------------|
| CAB_1    | NE        | NE        | 224       | 233       | Aire                    | Nitrógeno líquido      |
| CAB_2    | 309       | 284       | 321       | 340       | Aceite de Silicón       | Agua con hielo         |
| CAB_3    | 230       | 218       | 215       | 254       | Etanol                  | Nitrógeno líquido      |
| Ni-Ti    | 307.5     | 286       | 313       | 343       | Aceite de Silicón       | Nitrógeno líquido      |

A partir de las temperaturas de transformación se conoce el intervalo de temperatura en el cual se debe hacer la medición para asegurar ambas transformaciones de fase. Dicho intervalo se presenta en la tabla 2.4 para cada muestra, así como la rampa de calentamiento empleada. La rampa de enfriamiento no fue posible obtenerla, ya que no se pudo tener control de los métodos de enfriamiento empleados.

| Tabla 2.4 Intervalo de temperatura empleado en las mediciones. |                              |                                |
|--|------------------------------|--------------------------------|
| Aleación   | Intervalo de temperatura (K) | Rampa de calentamiento (K/min) |
| CAB_1  | 170 – 290                    | 2.8                            |
| CAB_2  | 270 – 420                    | 3.6                            |
| CAB_3  | 180 - 280                    | 3.5                            |
| Ni-Ti  | 270 - 370                    | 3.8                            |

De los 5 pasos antes mencionados, los 3 primeros sólo se realizan cada que se coloca una muestra. El 4 se repite cuando se cambia de esfuerzo aplicado; mientras que el paso 5 se hace de 3 a 4 veces para cada esfuerzo aplicado, con la finalidad de tener un control en los resultados obtenidos.

Al iniciar la medición, la elongación es medida con un transformador diferencial de variación lineal (LVDT), el cual está ensamblado a la barra que sujeta a la mordaza superior (siendo esta barra móvil). Tanto la señal del termopar como del LVDT son adquiridas mediante un programa creado en el software LabView. A partir de este programa se obtienen gráficas de la elongación en función de la temperatura mediante las cuales se hace el cálculo del efecto elastocalórico como se describe a continuación.

### Estimación del efecto elastocalórico

El efecto elastocalórico puede ser medido por un cambio de temperatura adiabático ( $\Delta T_{\text{Adiabático}}$ ) o un cambio de entropía isotérmico ( $\Delta S_{\text{Isotérmico}}$ ) que ocurre al aplicar o remover el esfuerzo. En este trabajo se hizo con base en el cambio de entropía isotérmico, debido a la información que se obtiene a partir de las mediciones de tensión.

La transformación martensítica es térmicamente inducida para ciertos valores de  $\sigma$  en tensión que se mantienen constantes durante la medición. De las gráficas obtenidas de la elongación de la muestra en función de la temperatura, el cambio de entropía inducido por el esfuerzo desde 0 a  $\sigma$  se determina usando:

$$\Delta S(0 \rightarrow \sigma) = \frac{1}{\rho} \int_0^{\sigma} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{\sigma} d\sigma \quad (2.1)$$

donde  $\rho$  es la densidad del material.

El cambio de entropía se calcula por separado para la transformación martensítica y la transformación austenítica.

Tomando en cuenta que  $\sigma = F/A$ , donde  $A$  es la sección transversal de la muestra y  $\varepsilon = (L - L_0)/L_0$  se obtiene que el cambio de entropía inducido por esfuerzo corresponde a un cambio en la fuerza aplicada de 0 a  $F = \sigma A$  se puede obtener como:

$$\Delta S(0 \rightarrow F) = \frac{1}{m} \int_0^F \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \quad (2.2)$$

donde  $m$  es la masa de la muestra.

En el presente trabajo el  $\Delta S$  se obtuvo usando la ecuación 3.3, ya que los resultados con los que se contaba estaban en función de  $L$  y no de  $\epsilon$ . Es importante aclarar que los resultados presentados en la sección de resultados sólo serán los de la transformación martensítica debido a que en los métodos de enfriamiento empleados no se pudo tener una rampa de enfriamiento controlada.

Finalmente un parámetro significativo a considerar para aplicaciones prácticas de los efectos calóricos es la capacidad refrigerativa (RCP= Relative Cooling Power) [43]. Para el efecto elastocalórico se puede calcular en función del  $\Delta S$  utilizando la siguiente expresión:

$$RCP = \int_{A_s}^{A_f} \Delta S dT \quad (2.3)$$

donde el intervalo de temperatura en el cual la integral es calculada,  $A_s$ - $A_f$ , corresponde a la extensión del pico del cambio de entropía inducido por esfuerzo.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

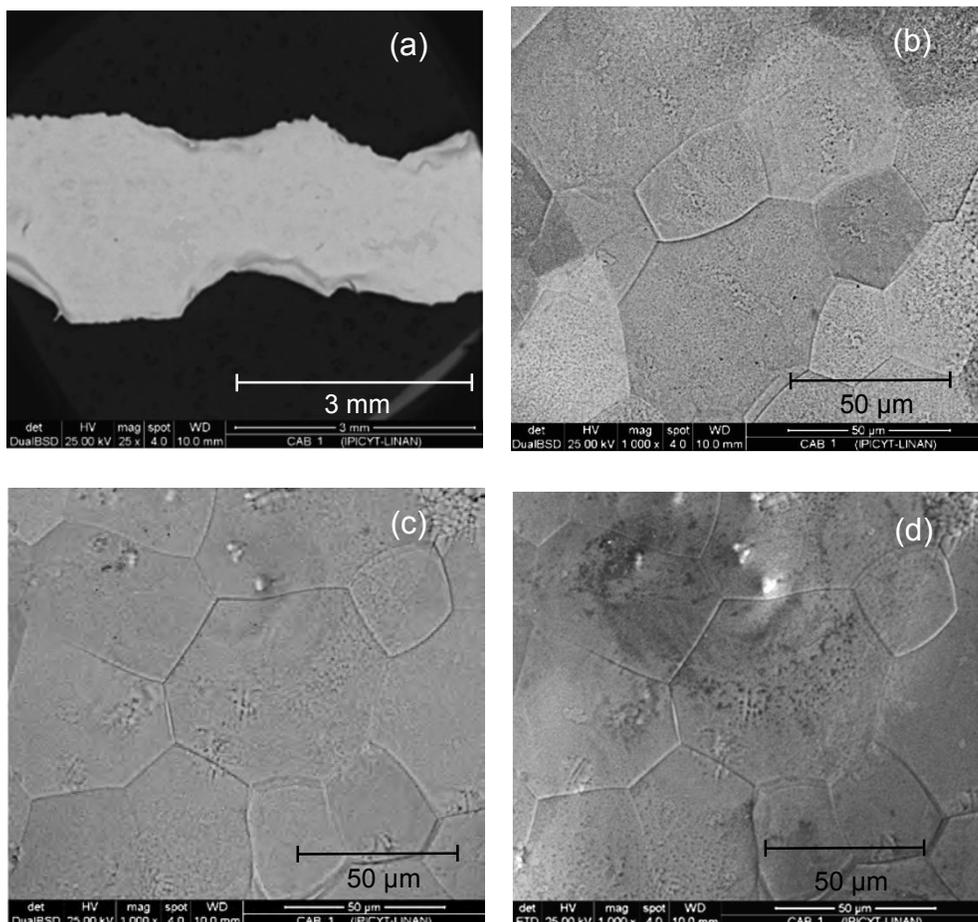
En este capítulo se discuten los resultados obtenidos para las tres aleaciones de Cu-Al-Be, así como los obtenidos en la aleación de Ni-Ti que es la aleación con la cual se hará una comparación de los resultados del efecto elastocalórico.

#### 3.1 Microestructura (MEB y MO)

##### CAB\_1

A partir de la figura 3.1, se puede apreciar en las imágenes de electrones retrodispersados que no hay un contraste de color en las imágenes lo cual nos indica la presencia de una sola fase, la cual es austenita puesto que no hay presencia de las variantes típicas de la martensita; asimismo en las imágenes (b), (c) y (d) se observa que la muestra presenta granos equiaxiados.

Con base en las imágenes de la sección transversal de la cinta, como la que se muestra en la imagen (f), se calculó el espesor de la cinta promedio dando como resultado 161.3  $\mu\text{m}$ .



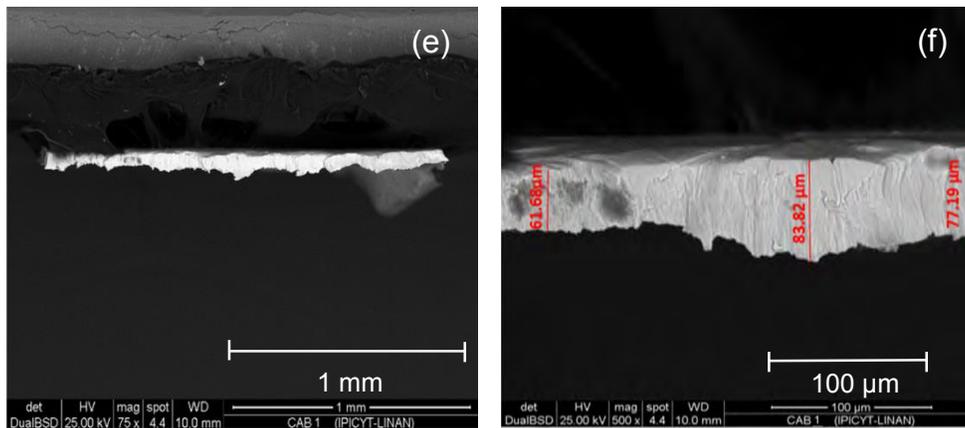


Figura 3.1 Micrografías de MEB de la aleación CAB\_1 (Cu- 12.1 wt. % Al- 0.5 wt.% Be): (a) segmento de la cinta analizada; (b) y (c) imágenes de diferentes secciones de la cinta analizadas con el detector de electrones retrodispersados y (d) con el detector de electrones secundarios; (e) y (f) imágenes de la sección transversal de la cinta.

Utilizando las imágenes tomadas con el microscopio óptico se calculó el tamaño promedio de grano, midiendo cada uno de los granos que estuvieran bien definidos por sus límites y se determinó que el tamaño es de  $54 \pm 17 \mu\text{m}$ . En la Figura 3.3 se muestra el histograma del tamaño de grano para esta aleación.

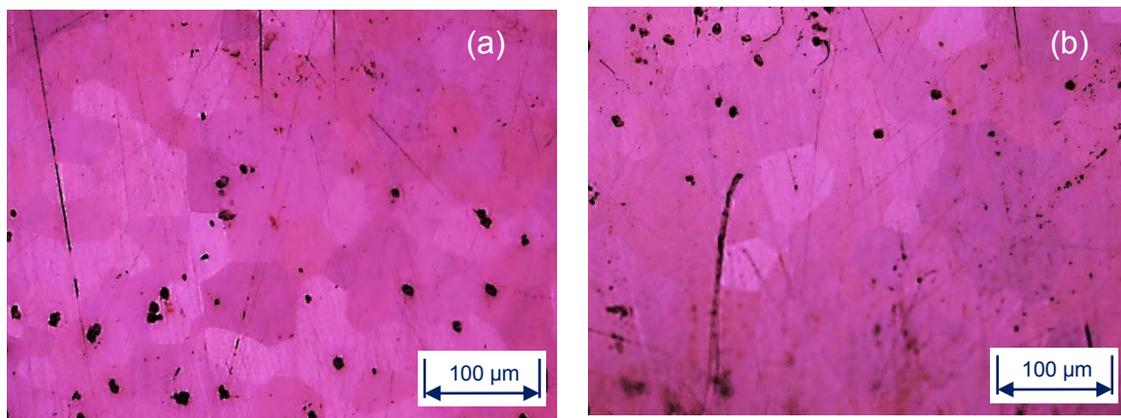


Figura 3.2 Micrografías de MO de la aleación CAB\_1 tomadas con una magnificación de 20x.

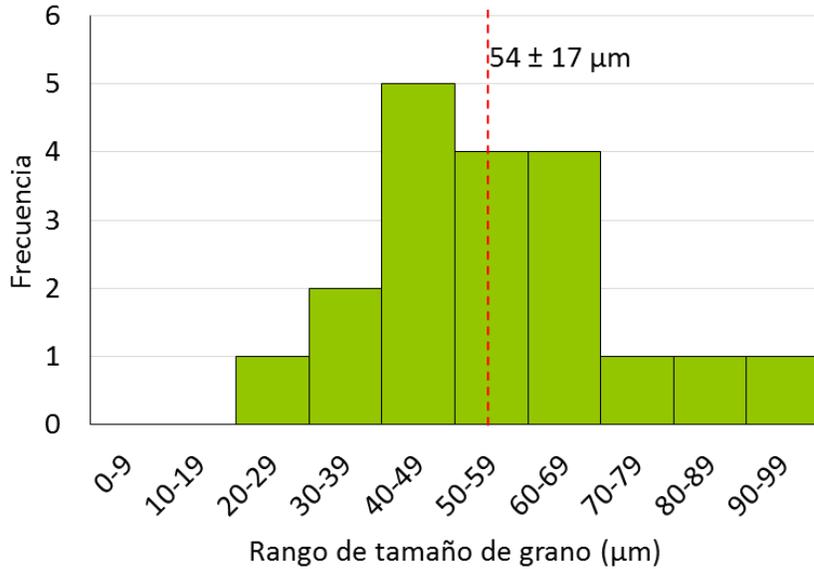
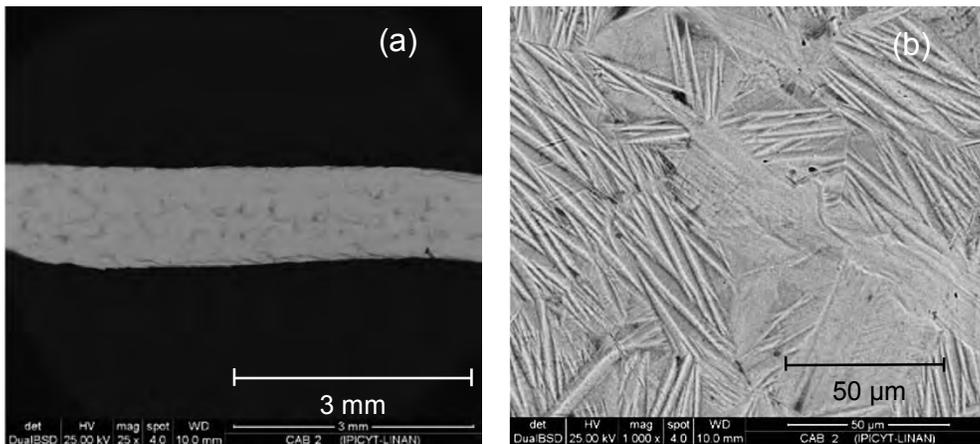


Figura 3.3 Histograma del tamaño de grano para la aleación CAB\_1.

## CAB\_2

De igual forma para la aleación CAB\_2 se comprobó que es monofásica, en fase martensita ya que presenta las variantes que se forman en esta fase como se observa en la Figura 3.4 incisos (b), (c), y (d). Los granos que presenta son equiaxiados, pero a diferencia de la cinta CAB\_1 los granos que se alcanzan a ver en la imagen (c) presentan una mayor dispersión de tamaños de grano, ya que se logra ver granos de un tamaño aproximado a las 100μm y otros de menos de 10μm. Se determinó que el espesor de la cinta era de 82.7μm a partir de las imágenes de la sección transversal.



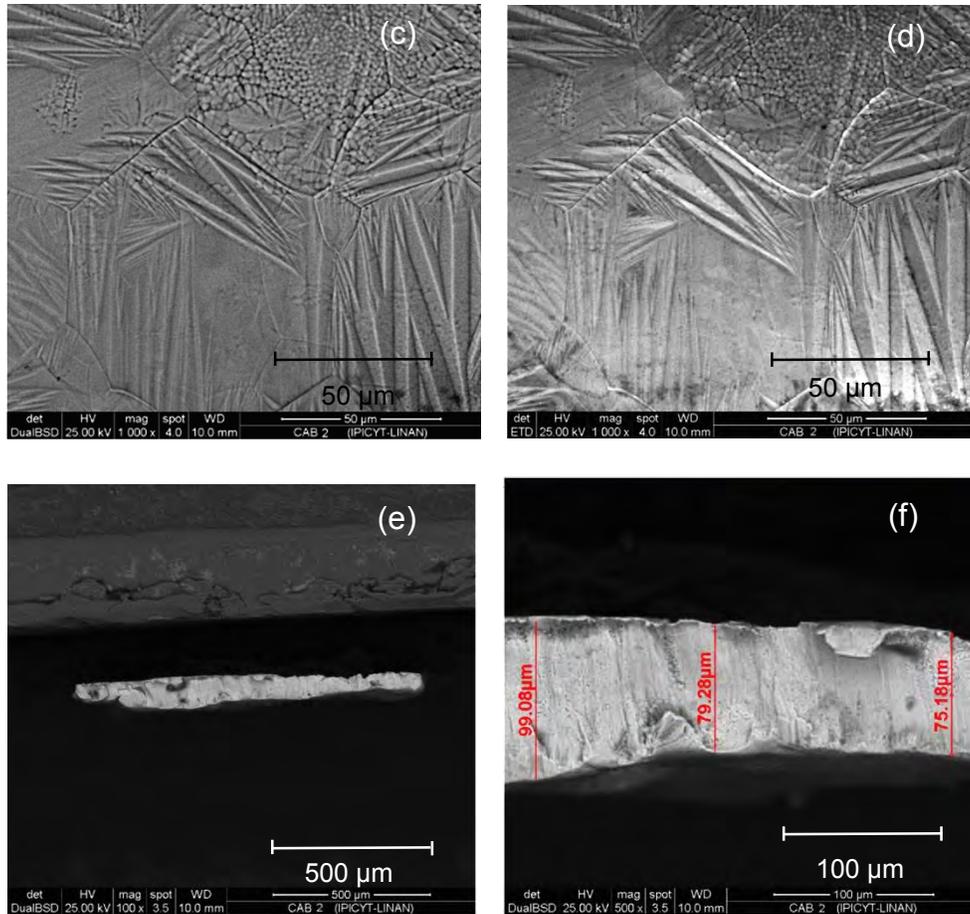


Figura 3.4 Micrográficas de MEB de la aleación CAB\_2 (Cu- 11.8 wt.% Al- 0.4 wt.% Be): (a) segmento de la cinta analizada; (b) y (c) imágenes de diferentes secciones de la cinta analizadas con el detector de electrones retrodispersados y (d) con el detector de electrones secundarios; (e) y (f) imágenes de la sección transversal de la cinta.

En el caso de la aleación CAB\_2 se verificó la presencia de la fase martensita, puesto que no fue posible enfocar la cinta de tal forma que se vieran muchos granos en MO. Se hizo una aproximación del tamaño de grano en base a los pocos granos que se lograron ver en las imágenes (b),(c) y (d) de la Figura 3.4, y (b), (c) y (d) de la Figura 3.5. El tamaño de grano promedio se determinó de  $33 \pm 36 \mu\text{m}$ , pero como se puede ver en el histograma de tamaño de grano (Figura 3.6), se observa una gran dispersión respecto a su tamaño de grano en esta cinta. Ya que presenta valores aproximados de  $2 \mu\text{m}$  hasta las  $100 \mu\text{m}$ .

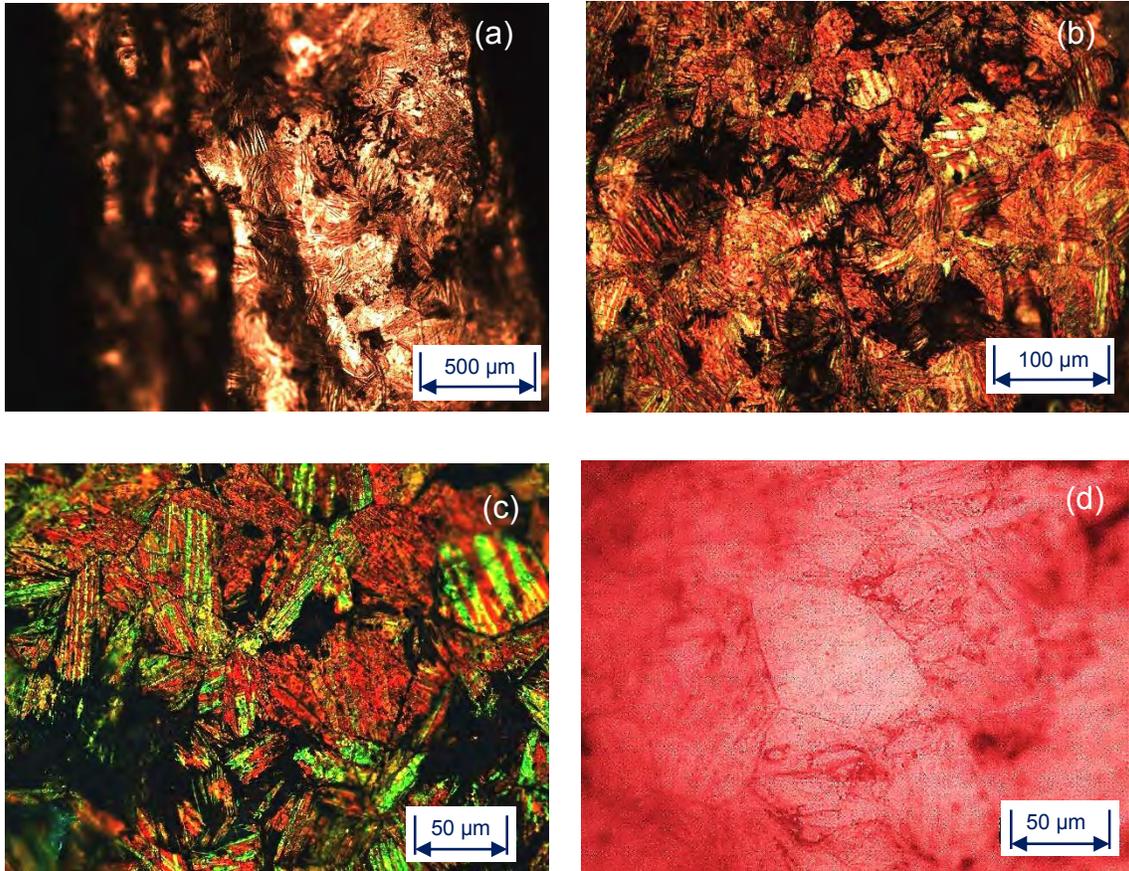


Figura 3.5 Micrografías MO de la aleación CAB\_2 con magnificación de 10x (a), 20x (b) y 50x (c y d).

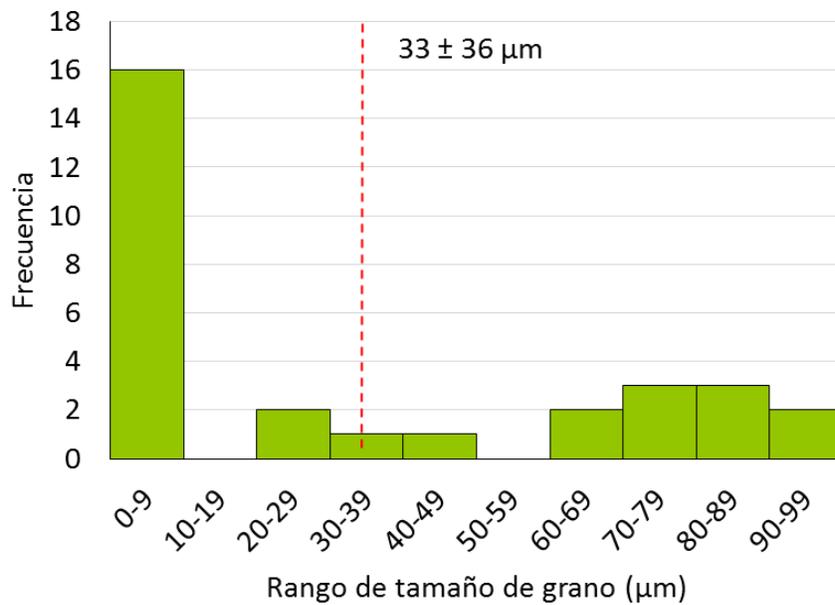


Figura 3.6 Histograma del tamaño de grano para la aleación CAB\_2.

Con las imágenes de la Figura 3.7 se comprobó la homogeneidad de la lámina, la cual es monofásica en fase austenita. Para este análisis no fue posible revelar su microestructura, por lo que no se observaron los granos presentes.

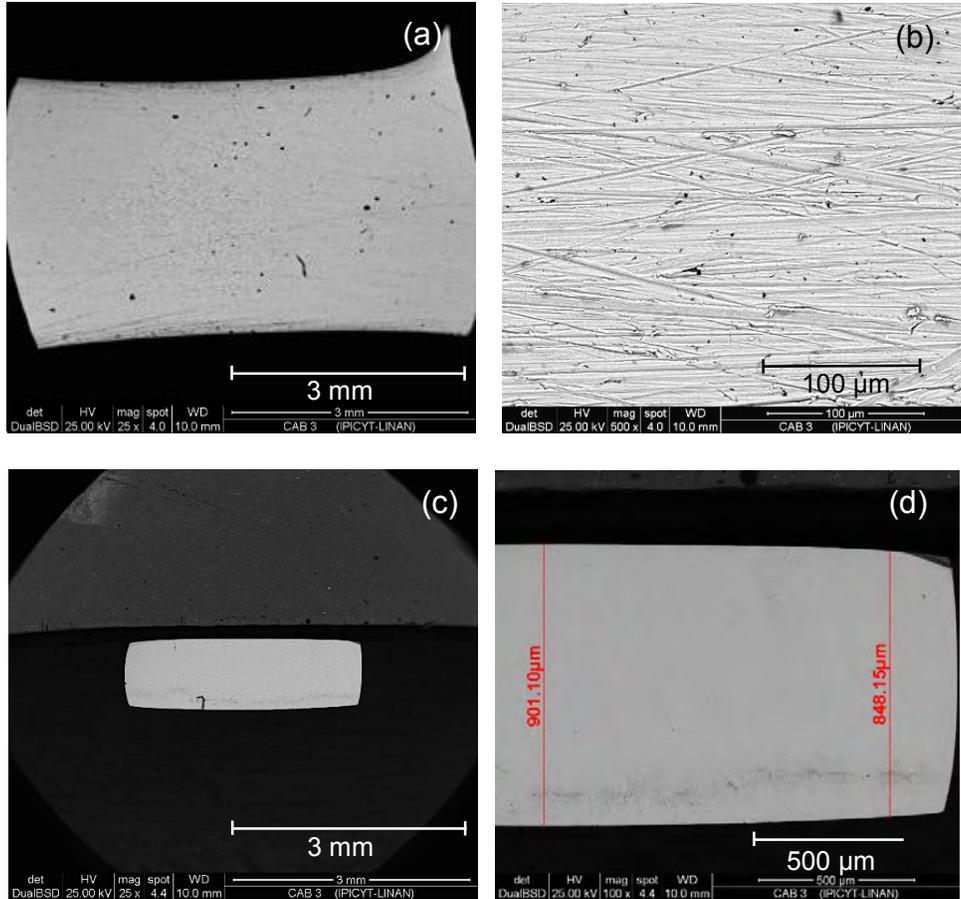


Figura 3.7 Micrografías MEB de la aleación CAB\_3 (Cu- 11.9 wt.% Al- 0.5 wt.% Be): (a) segmento de la lámina analizado; (b) acercamiento con magnificación 500x; (e) y (f) imágenes de la sección transversal de la lámina.

Con las imágenes de la sección transversal se determinó el espesor de la lámina que es de 802 μm.

Haciendo uso de las imágenes de microscopia óptica se determinó que la aleación es monofásica y que los granos son equiaxiados. Con un tamaño promedio de grano de  $1000 \pm 360 \mu\text{m}$ , el cual se indica en el histograma de la Figura 3.9.

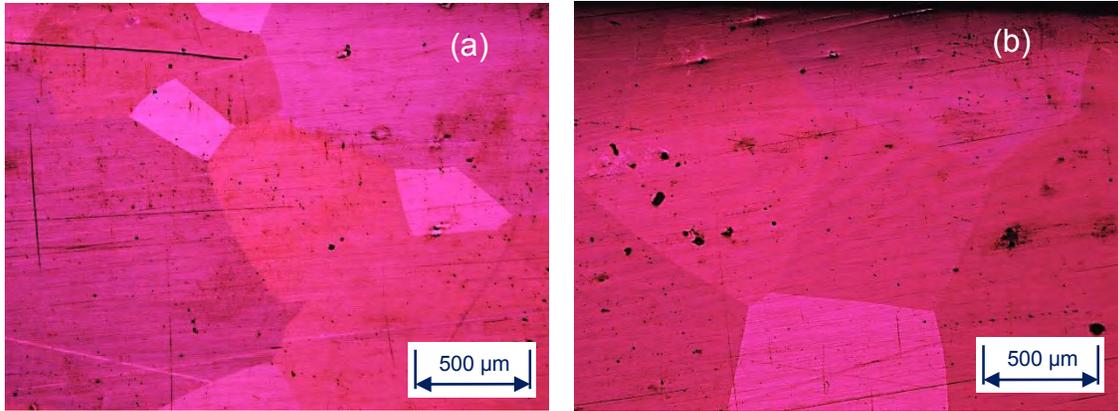


Figura 3.8 Micrografías MO de la aleación CAB\_3 con magnificación de 10x.

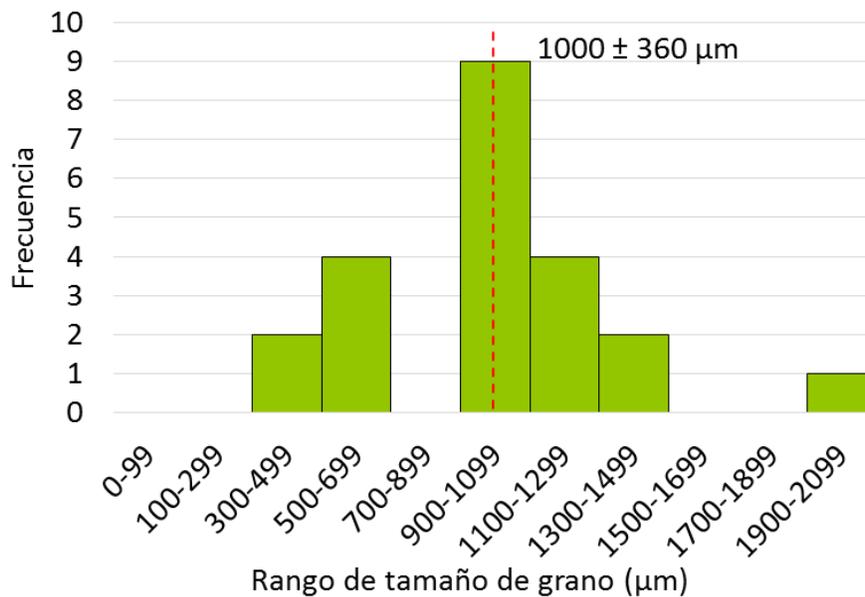
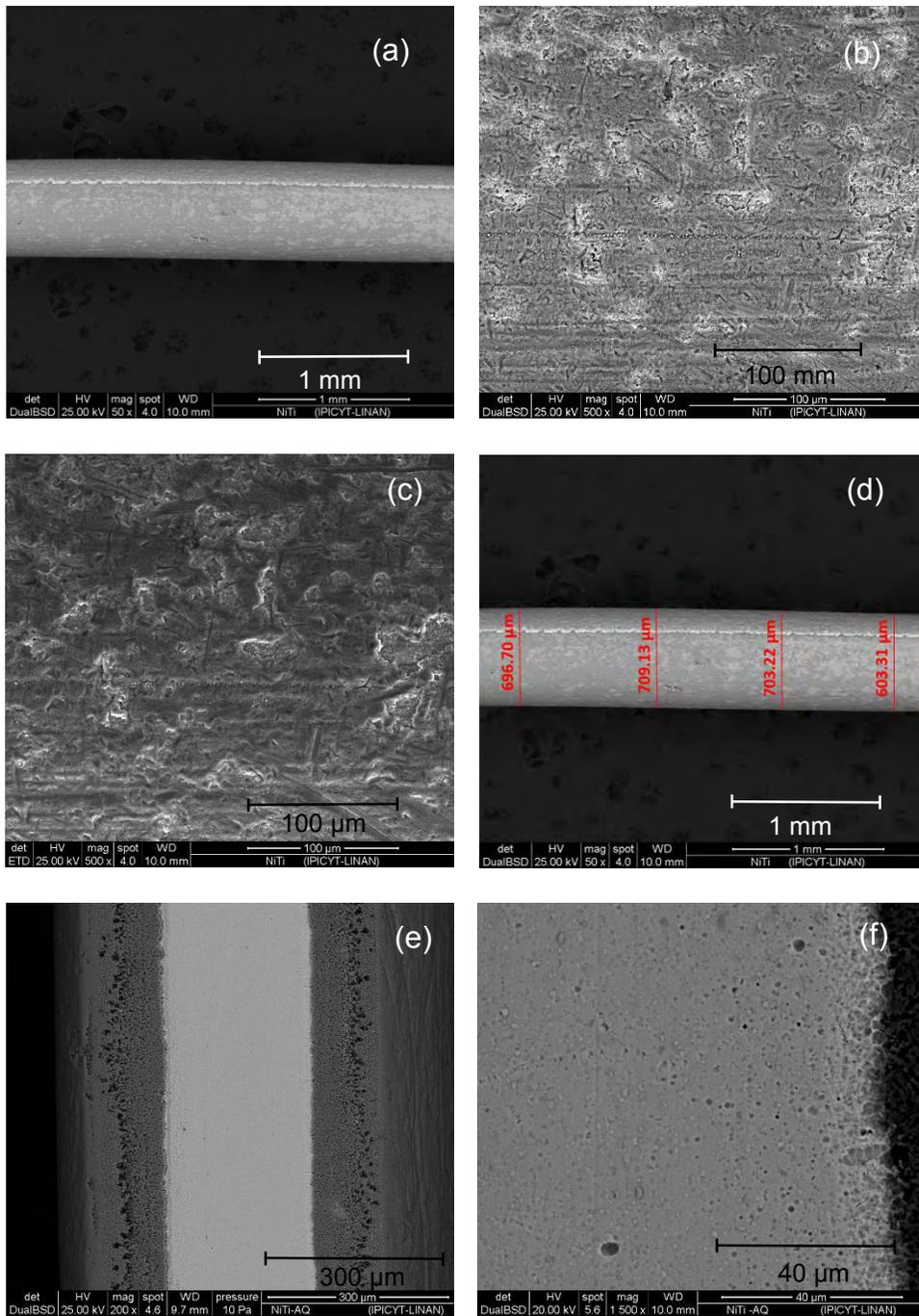


Figura 3.9 Histograma del tamaño de grano para la aleación CAB\_3.

## Ni-Ti

La aleación Ni-Ti solo se analizó en MEB ya que no se logró revelar su microestructura para observar la presencia de granos o martensita con el microscopio óptico. En la figura 3.10 se muestran imágenes del alambre de Ni-Ti sin y con ataque químico (NiTi-AQ). En dichas imágenes no se logró observar la presencia de martensita ni el tamaño de los granos, lo que se determinó fue el diámetro promedio del alambre que es de 701 μm. En el caso de la imagen (e) se puede ver la sección del alambre que fue pulida; en (f) y (g) lo que se muestra es una magnificación tanto de la zona pulida como de la no pulida. Finalmente en (h) se muestra una magnificación de la zona pulida en donde se observó la presencia de pequeños precipitados marcados como A y B, mientras que C muestra una zona en donde no hay precipitados; estas zonas fueron marcadas en la imagen (h)

y fueron analizados mediante EDS sin mostrar gran diferencia en su composición (aproximadamente de 2 wt.% de Ti).



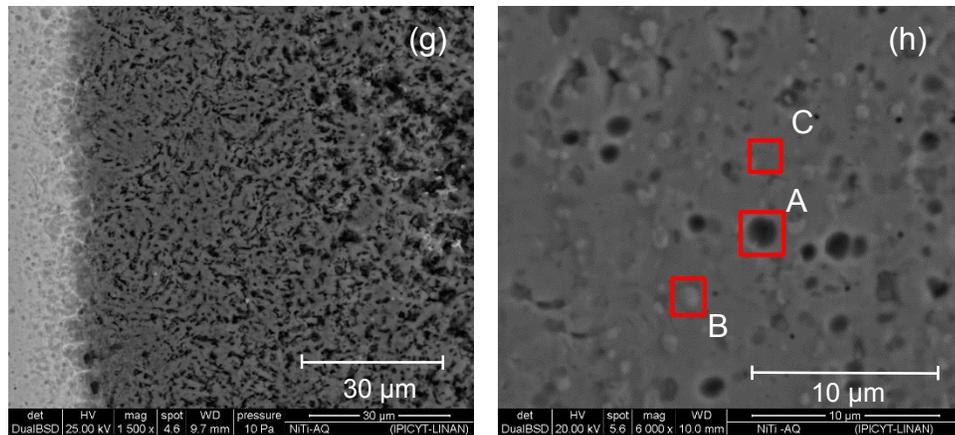


Figura 3.10 Micrografías MEB de la aleación Ni-Ti (Ni- 47 wt.% Ti): (a) segmento del alambre analizado; (b) y (c) magnificación de 500x con ambos detectores; (d) medición del diámetro del alambre; (e) segmento pulido del alambre de Ni-Ti con ataque químico (NiTi-AQ); (f) magnificación de la zona pulida; (g) magnificación de la zona no pulida; (h) magnificación de 6000x de la zona pulida.

### 3.2 Análisis químico elemental (EDS)

A partir de los espectros EDS se estableció la composición en peso y atómica de las aleaciones empleadas. Para las aleaciones de Cu-Al-Be sólo se determinó el porcentaje de Cu y Al, ya que con el microscopio en el que se analizaron las muestras no es posible detectar el porcentaje de Be.

Por consiguiente, el contenido de Be (marcado como Be\* en las tablas 3.2 - 3.4) se calculó en base a la relación establecida por Belkahla [29]:

$$M_s (\text{°C}) = 1245 - 71(\text{wt.}\% \text{ Al}) - 893 (\text{wt.}\% \text{ Be})$$

A partir de la cual el porcentaje en peso de Be se determina como,

$$\text{wt.}\% \text{ Be} = (-M_s (\text{°C}) + 1245 - 71(\text{wt.}\% \text{ Al})) / 893$$

donde se hace uso del porcentaje de Al y la temperatura de transformación ( $M_s$ ).

De la Figura 3.11 a la 3.14, se muestra uno de los espectros EDS adquiridos de cada aleación con su respectiva imagen de la zona analizada. Mientras que la tabla 3.1 a 3.4 corresponden al porcentaje en peso y atómico de cada aleación. Los resultados aquí presentados se obtuvieron haciendo un promedio de los distintos EDS tomados a cada aleación, tanto en el MEB del IPICYT como en el de la UNAM como se mencionó en la sección 2.2.2, quedando consistente con el diagrama de fases y con las temperaturas de transformación obtenidas.

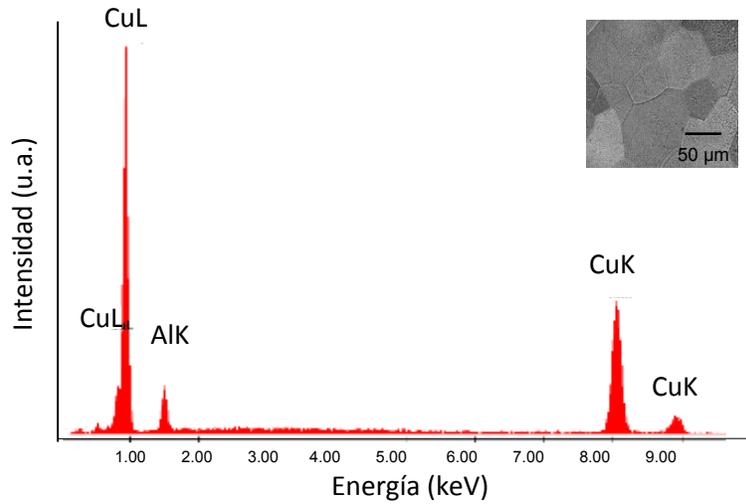


Figura 3.11 Espectro EDS de la aleación CAB\_1

Tabla 3.1 Composición en peso y atómica de la aleación CAB\_1.

| Elemento | wt. %      | at. %      |
|----------|------------|------------|
| Al       | 11.7 ± 1.5 | 23.1 ± 1.5 |
| Cu       | 87.7 ± 1.3 | 73.4 ± 1.3 |
| Be*      | 0.6 ± 0.1  | 3.5 ± 0.1  |

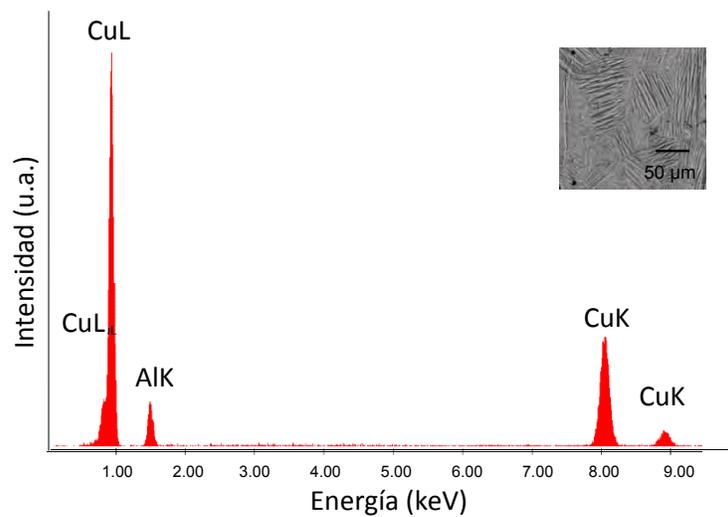


Figura 3.12 Espectro EDS de la aleación CAB\_2

Tabla 3.2 Composición en peso y atómica de la aleación CAB\_2.

| Elemento | wt. %      | at. %      |
|----------|------------|------------|
| Al       | 10.8 ± 1.3 | 21.6 ± 1.3 |
| Cu       | 88.7 ± 1.2 | 75.4 ± 1.2 |
| Be*      | 0.5 ± 0.1  | 3.0 ± 0.1  |

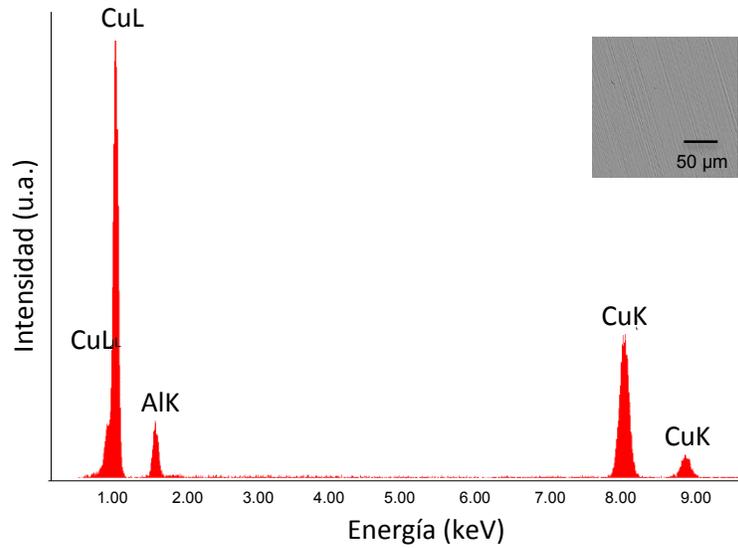


Figura 3.13 Espectro EDS de la aleación CAB\_3

| Tabla 3.3 Composición en peso y atómica de la aleación CAB_3. |            |            |
|---|------------|------------|
| Elemento  | wt. %      | at. %      |
| Al  | 11.5 ± 1.3 | 22.7 ± 1.3 |
| Cu  | 87.9 ± 1.2 | 73.8 ± 1.2 |
| Be*   | 0.6 ± 0.1  | 3.5 ± 0.1  |

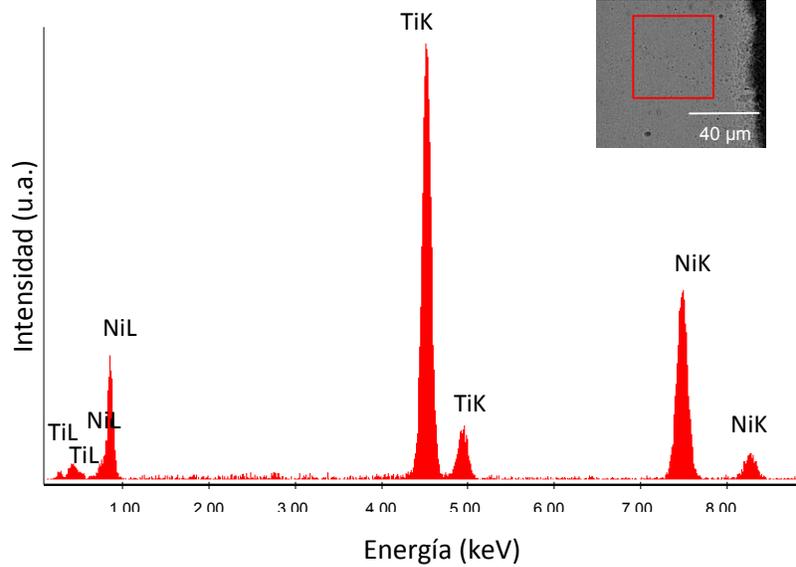


Figura 3.14 Espectro EDS de la aleación Ni-Ti.

| Tabla 3.4 Composición en peso y atómica del alambre de Ni-Ti. |          |          |
|---|----------|----------|
| Elemento  | wt. %    | at. %    |
| Ni  | 53.3 ± 1 | 48.2 ± 1 |
| Ti  | 46.7 ± 1 | 51.8 ± 1 |

### 3.3 Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Para corroborar la presencia de Be en las aleaciones de Cu-Al-Be antes mencionadas se hizo empleo de la técnica ICP-OES. En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos para las tres aleaciones de Cu-Al-Be.

| Elemento | Porcentaje en peso (wt. %) |           |            |
|----------|----------------------------|-----------|------------|
|          | Cu                         | Al        | Be         |
| CAB_1    | 90.9 ± 4.5                 | 8.9 ± 0.4 | 0.2 ± 0.01 |
| CAB_2    | 90.6 ± 4.5                 | 9.2 ± 0.5 | 0.2 ± 0.01 |
| CAB_3    | 90.2 ± 4.5                 | 9.6 ± 0.5 | 0.2 ± 0.01 |

Como se puede observar de la tabla anterior las tres aleaciones si presentan una cantidad de Be detectable para el equipo, con lo cual se confirma la presencia de Be en las aleaciones. A diferencia de los resultados que se obtuvieron a partir de la ecuación de Belkahla, los resultados aquí obtenidos están por debajo de los porcentajes calculados.

Finalmente, se determinó la composición de las aleaciones considerando ambos resultados, tanto ICP-OES como EDS. Es decir, los valores más cercanos de composición de Cu y Al para que se presente la transformación en las temperaturas ya determinadas son los de EDS por lo que se utilizaron estos valores y para Be los de ICP-OES ya que es la composición detectada por el equipo. En la tabla siguiente se muestra los resultados de las dos técnicas empleadas.

| Aleación | Cu         |            | Al         |            | Be         |            |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|          | wt. %      | at. %      | wt. %      | at. %      | wt. %      | at. %      |
| CAB_1    | 88.1 ± 1.3 | 75.3 ± 2.5 | 11.7 ± 1.5 | 23.5 ± 2.8 | 0.2 ± 0.01 | 1.2 ± 0.06 |
| CAB_2    | 89.0 ± 1.2 | 76.8 ± 2.3 | 10.8 ± 1.3 | 22 ± 2.5   | 0.2 ± 0.01 | 1.2 ± 0.06 |
| CAB_3    | 88.3 ± 1.3 | 75.6 ± 2.5 | 11.5 ± 1.2 | 23.2 ± 2.3 | 0.2 ± 0.01 | 1.2 ± 0.06 |

### 3.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En los termogramas que se muestran en las Figuras 3.15 a la 3.18, se observa la presencia de dos picos uno durante el calentamiento (flecha roja) y el otro en el enfriamiento (flecha azul).

Durante el calentamiento el pico señala una transformación endotérmica del material, es decir, absorción de energía en forma de calor para completar la transformación de martensita a austenita. El pico que aparece durante el enfriamiento de la muestra indica

una transformación exotérmica del material, es decir, que la aleación liberó calor para generar la fase martensítica.

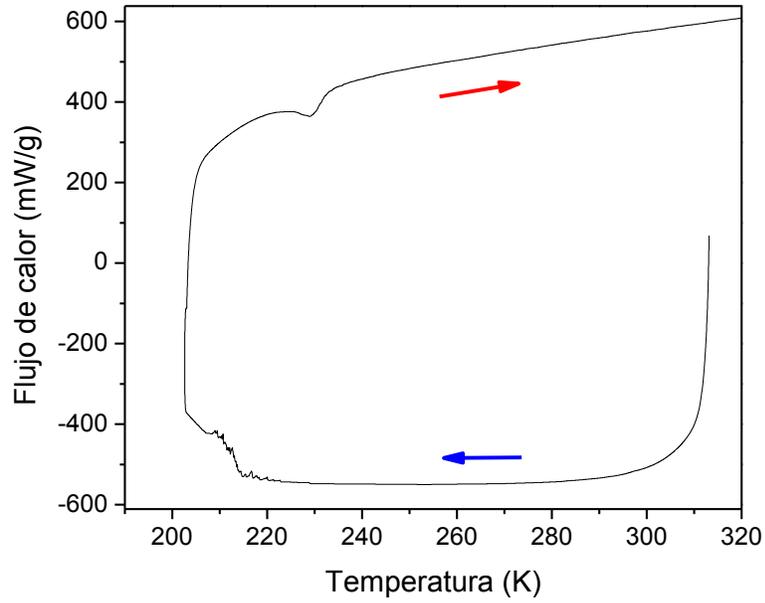


Figura 3.15 Termograma de la aleación CAB\_1

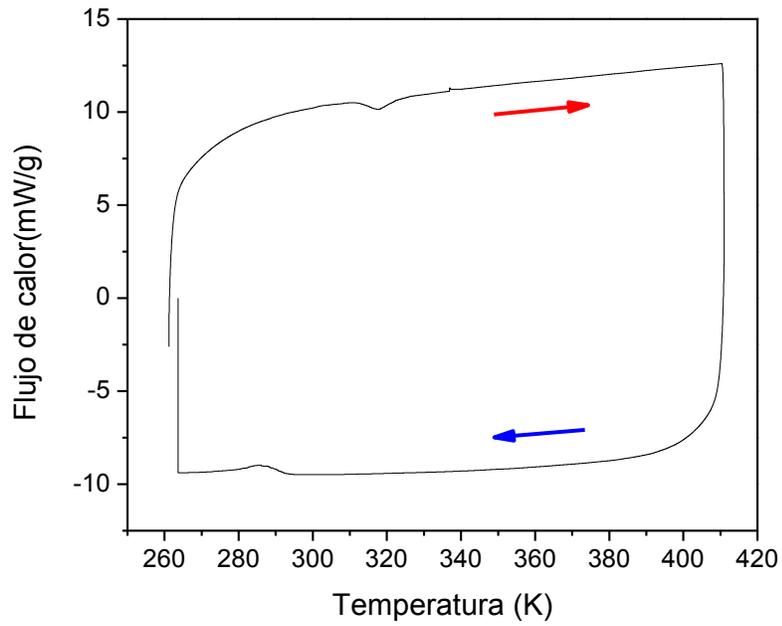


Figura 3.16 Termograma de la aleación CAB\_2

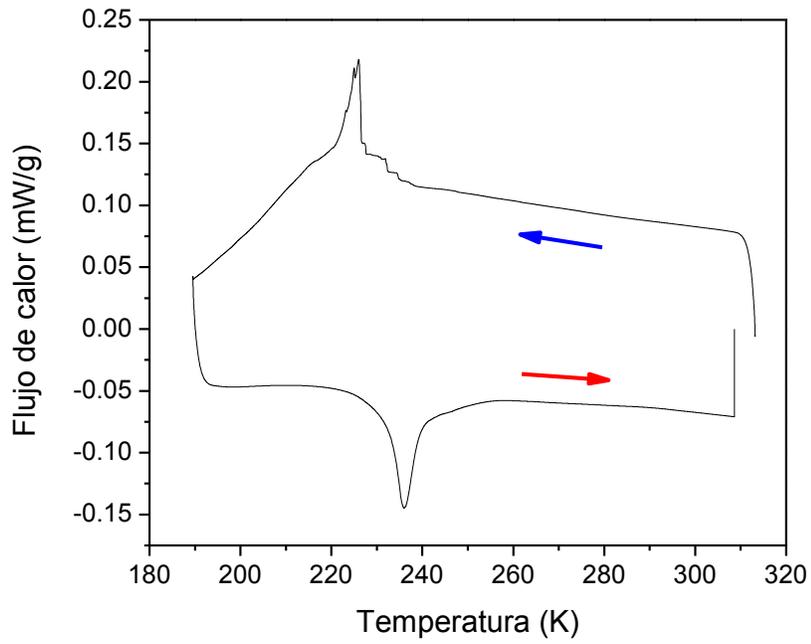


Figura 3.17 Termograma de la aleación CAB\_3

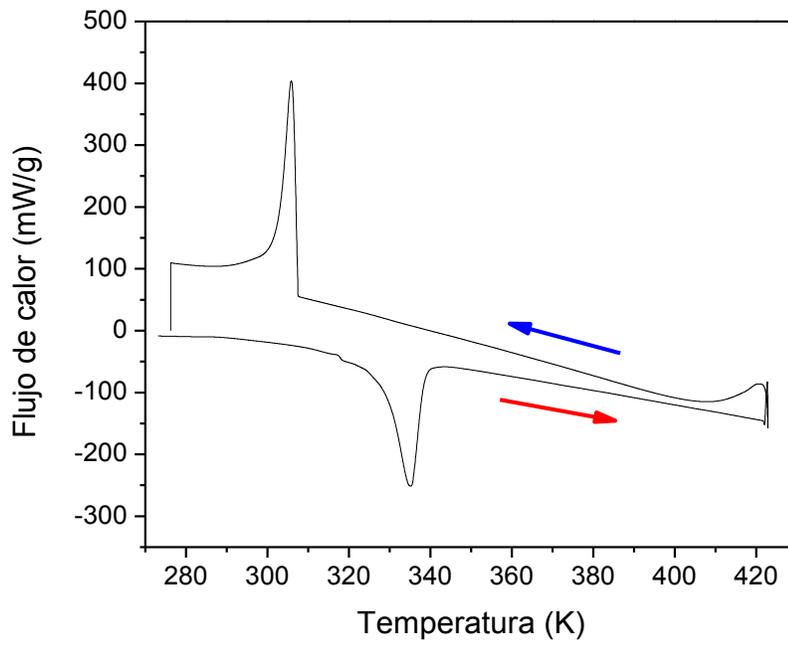


Figura 3.18 Termograma de la aleación Ni-Ti.

Haciendo uso de esta técnica se encontraron las temperaturas de transformación de cada una de las aleaciones, las cuales se presentan en la Tabla 3.7. Así como su entalpía de transformación, la cual se muestra en la Tabla 3.8.

| Tabla 3.7 Temperaturas de transformación de las aleaciones. |   |                |                |                |
|---|---|----------------|----------------|----------------|
| Aleación  | Temperatura de transformación en K (°C) |                |                |                |
|   | M <sub>s</sub>                          | M <sub>f</sub> | A <sub>s</sub> | A <sub>f</sub> |
| CAB_1   | NE                                      | NE             | 224 (-49 )     | 233 (-40)      |
| CAB_2   | 297 (24)                                | 272 (-1)       | 309 (36)       | 328 (55)       |
| CAB_3   | 230 (-43)                               | 218 (-55)      | 215 (-58)      | 254 (-19)      |
| Ni-Ti   | 308 (35)                                | 286 (13)       | 313 (40)       | 343 (70)       |

NE = No encontrado

| Tabla 3.8 Entalpía de transformación asociado a cada aleación. |   |   |
|--|---|---|
| Aleación   | $\Delta H$ transformación directa (J/g) | $\Delta H$ transformación inversa (J/g) |
| CAB_1  | NE                                      | 3.01                                    |
| CAB_2  | 3.25                                    | 2.76                                    |
| CAB_3  | 3.11                                    | 4.26                                    |
| Ni-Ti  | 7.55                                    | 8.76                                    |

### 3.5 Difracción de Rayos X (DRX)

Para la caracterización estructural se empleó la técnica de difracción de rayos X, en las Figuras 3.19 - 3.22 se muestran los difractogramas de las aleaciones de Cu-Al-Be y Ni-Ti.

Con los difractogramas se verificó la presencia de las fases que se tenían previstas de acuerdo a la composición empleada para hacer las aleaciones, las cuales eran la fase  $\beta$  con estructura DO<sub>3</sub> en austenita y la fase martensita  $\beta_1'$  con estructura 18R.

Para las aleaciones CAB\_1 y CAB\_3, que a temperatura ambiente se encuentran en fase austenita, la indexación de los picos se hizo mediante la simulación de la estructura DO<sub>3</sub> en el software Powdercell, dicha estructura ya está reportada para aleaciones de Cu-Al-Be en composiciones similares [44,47]. Respecto a la aleación CAB\_2 que se encuentra en fase martensita se indexaron los picos en base a un difractograma ya reportado por Kuo et al. para una aleación con composición similar, la cual presenta una estructura del tipo 18R [45].

Los difractogramas de CAB\_1 y CAB\_3 solo presentaron picos relacionados con la fase austenita DO<sub>3</sub>, siendo una estructura cúbica; mientras que la aleación CAB\_2 solo mostró picos que pertenecen a la fase martensita 18R, la cual es monoclinica.

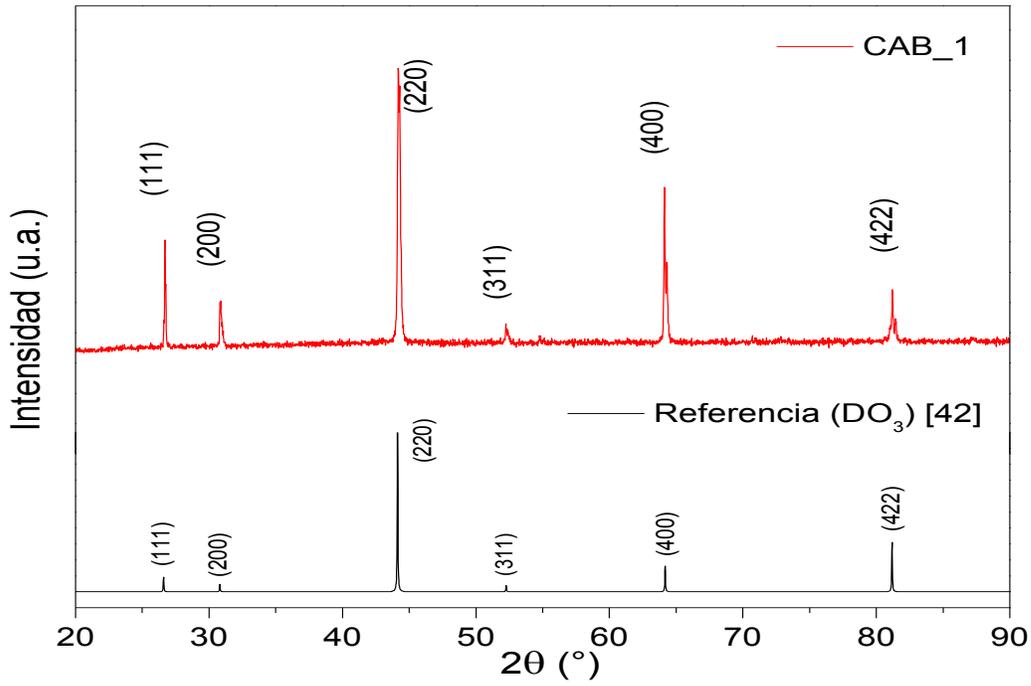


Figura 3.19 Patrón de difracción de la aleación CAB\_1

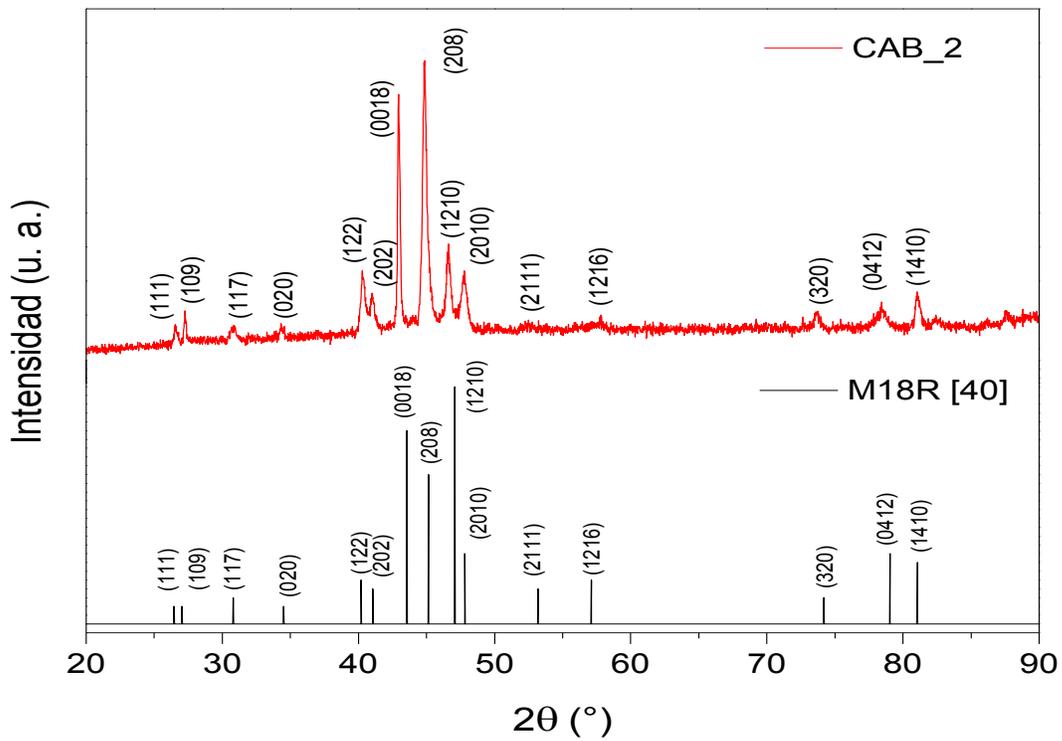


Figura 3.20 Patrón de difracción de la aleación CAB\_2.

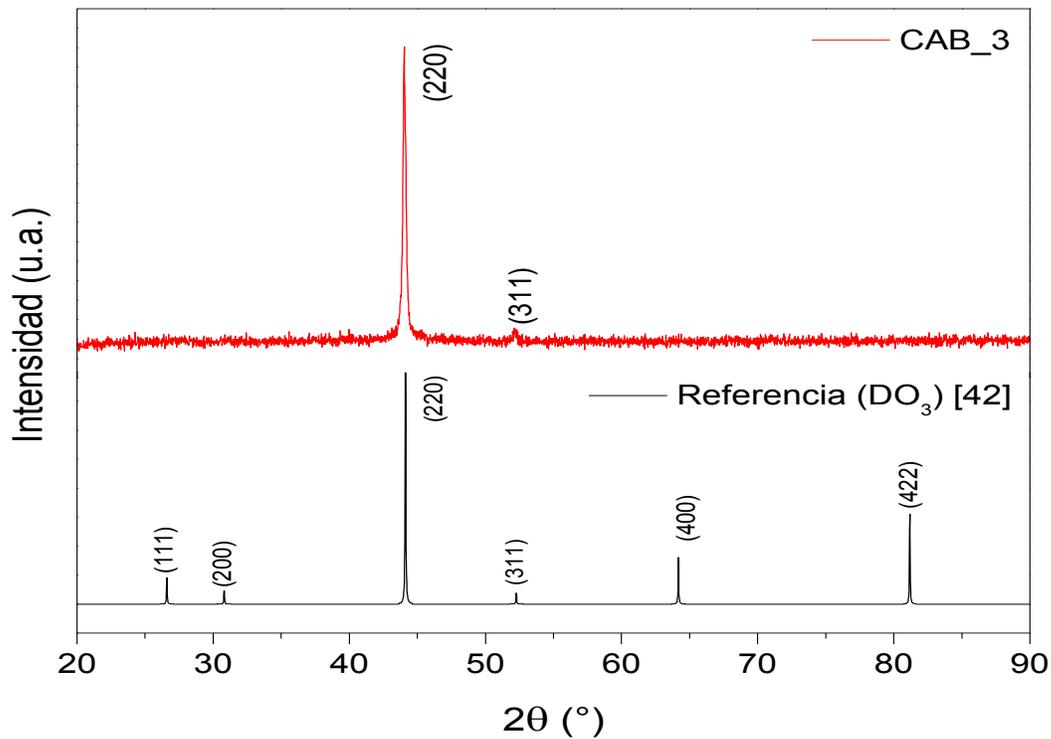


Figura 3.21 Patrón de difracción de la aleación CAB\_3.

Para los difractogramas de CAB\_1 y CAB\_3, la reflexión (111) es característica de la estructura ordenada DO<sub>3</sub> en esta clase de aleaciones [46], la siguiente reflexión es común a las estructuras ordenadas DO<sub>3</sub> (200) y B2 (100). El tercer pico pertenece a las estructuras DO<sub>3</sub> (220), B2 (220) y A2 (110). Las diferencias entre ambos difractogramas se asocian con el tamaño de grano (ensanchamiento de los picos) y la textura (intensidades relativas pueden cambiar).

El difractograma de CAB\_2 muestra las reflexiones que se presentan en la estructura 18R monoclinica. Como se observa en la Figura 3.20, ambos difractogramas (experimental y el de referencia) presentan los mismos picos sólo que las intensidades son distintas, lo cual se atribuye a la textura que presenta el material. Esta estructura ya ha sido reportada para aleaciones de Cu-Al-Be policristalinas y otras aleaciones base Cu, en fase martensita [45].

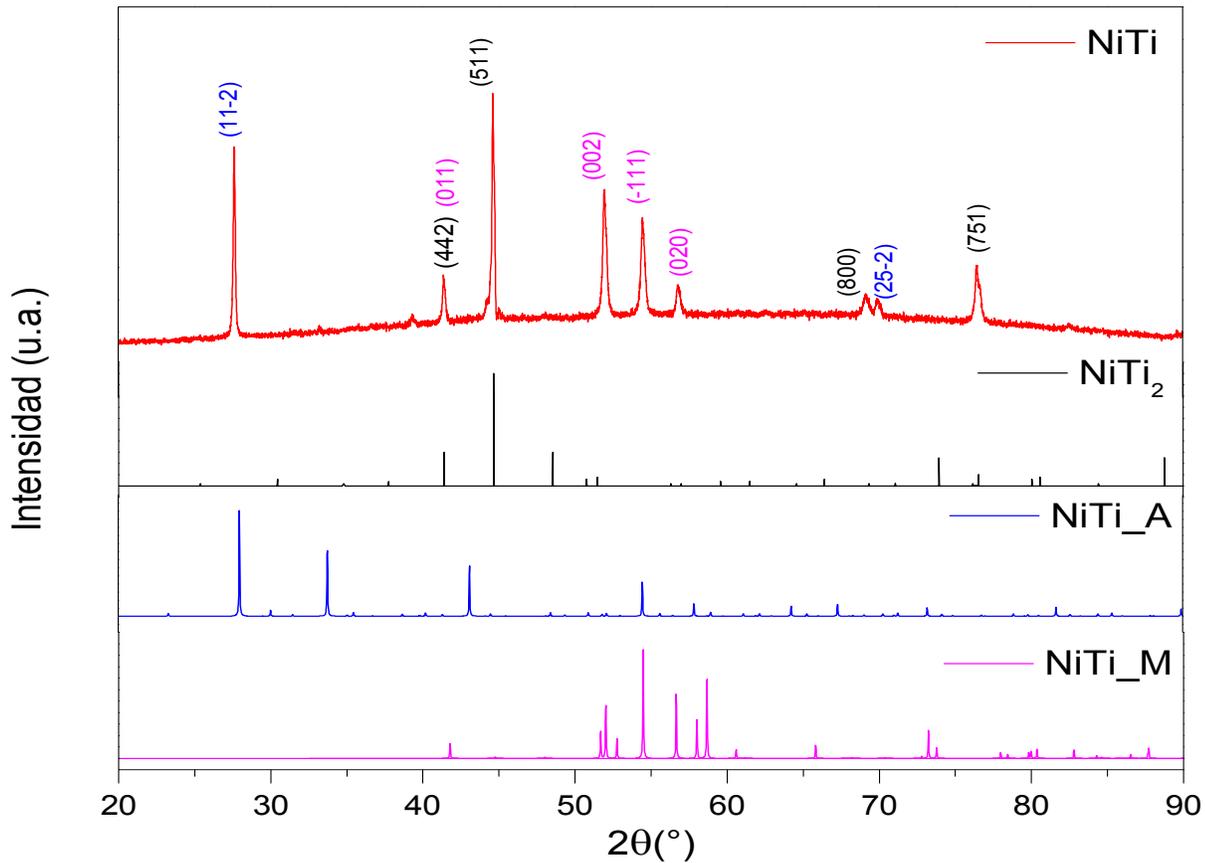


Figura 3.22 Patrón de difracción de la aleación Ni-Ti.

La aleación de Ni-Ti presentó picos relacionados a la fase NiTi<sub>2</sub>, NiTi en fase austenita con estructura tipo B2 (NiTi<sub>A</sub>) y NiTi en fase martensita con estructura tipo B19' (NiTi<sub>M</sub>). La presencia de ambas fases, tanto martensita como austenita, se atribuye a la temperatura de transformación de esta aleación para la cual M<sub>s</sub> es 34°C y M<sub>f</sub> es 13°C, por lo que al hacer el análisis por difracción de rayos X a temperatura ambiente no se completa la transformación de fase martensita. De los picos presentes en el difractograma uno de los característicos de la fase NiTi<sub>2</sub> es el (511); de la fase martensita de NiTi son el (002), (-111) y el (020); de la fase austenita de NiTi es el (11-2) [48].

### 3.6 Efecto elastocalórico (EEC)

Como se señaló anteriormente para el cálculo del efecto elastocalórico se hace uso de pruebas de tensión o compresión. Estas pruebas se realizan haciendo un barrido de temperatura tanto en calentamiento como en enfriamiento, para lograr la transformación de fase en ambos sentidos; sin embargo, no fue posible tener un control de temperatura durante el enfriamiento por lo cual no se pudieron analizar estos resultados. Los resultados que se muestran en esta sección se relacionan únicamente con la transformación austenítica (calentamiento).

A las cuatro aleaciones con las que se contaba se les realizaron mediciones de tensión aplicando diferentes esfuerzos, en el caso de la aleación Ni-Ti los esfuerzos se eligieron con el fin de poder compararlos con los de Cu-Al-Be. En la Tabla 3.9 se muestran dichos esfuerzos y la respectiva masa colocada en el equipo; mientras que en la Tabla 3.10 se presentan las dimensiones de las muestras empleadas y la distancia que se dejó entre las mordazas al colocar cada muestra en el equipo, que es la longitud inicial que detecta el equipo en la medición.

| Aleación | Masa (kg)                     | Esfuerzos (MPa)                |
|----------|-------------------------------|--------------------------------|
| CAB_1    | 0.4, 0.6, 0.8 , 1.0, 1.2      | 9.8, 14.6 , 19.5 , 24.4 , 29.2 |
| CAB_2    | 0.25,0.5, 0.75,1.0            | 22.5,45, 67.5, 90              |
| CAB_3    | 0.8, 1.6, 2.0 , 2.4, 2.8, 3.6 | 2.7, 5.4, 6.7, 8.1,9.4,12.1    |
| Ni-Ti    | 0.47, 1.13, 2.43, 3.52        | 12, 29, 60, 90                 |

| Muestra | Espesor (mm)  | Ancho (mm) | Largo (mm) | Distancia entre mordazas (mm) |
|---------|---------------|------------|------------|-------------------------------|
| CAB_1   | 0.16          | 2.4        | 15         | 7                             |
| CAB_2   | 0.08          | 1.32       | 15         | 3                             |
| CAB_3   | 0.80          | 3.64       | 18         | 5.1                           |
|         |               |            |            |                               |
| Muestra | Diámetro (mm) |            | Largo (mm) | Distancia entre mordazas (mm) |
| NiTi    | 0.70          |            | 20         | 3.9                           |

A partir de estas mediciones se obtienen gráficas del cambio de longitud de la muestra en función de la temperatura para cada esfuerzo aplicado, como las que se muestran en la Figura 3.23; en las cuales se representa uno de los esfuerzos aplicados a cada aleación (indicado en la parte inferior izquierda de las gráficas). Cada una de estas

mediciones se repitió 4 veces para establecer un control en los resultados obtenidos, de igual forma se realizó con los otros esfuerzos aplicados.

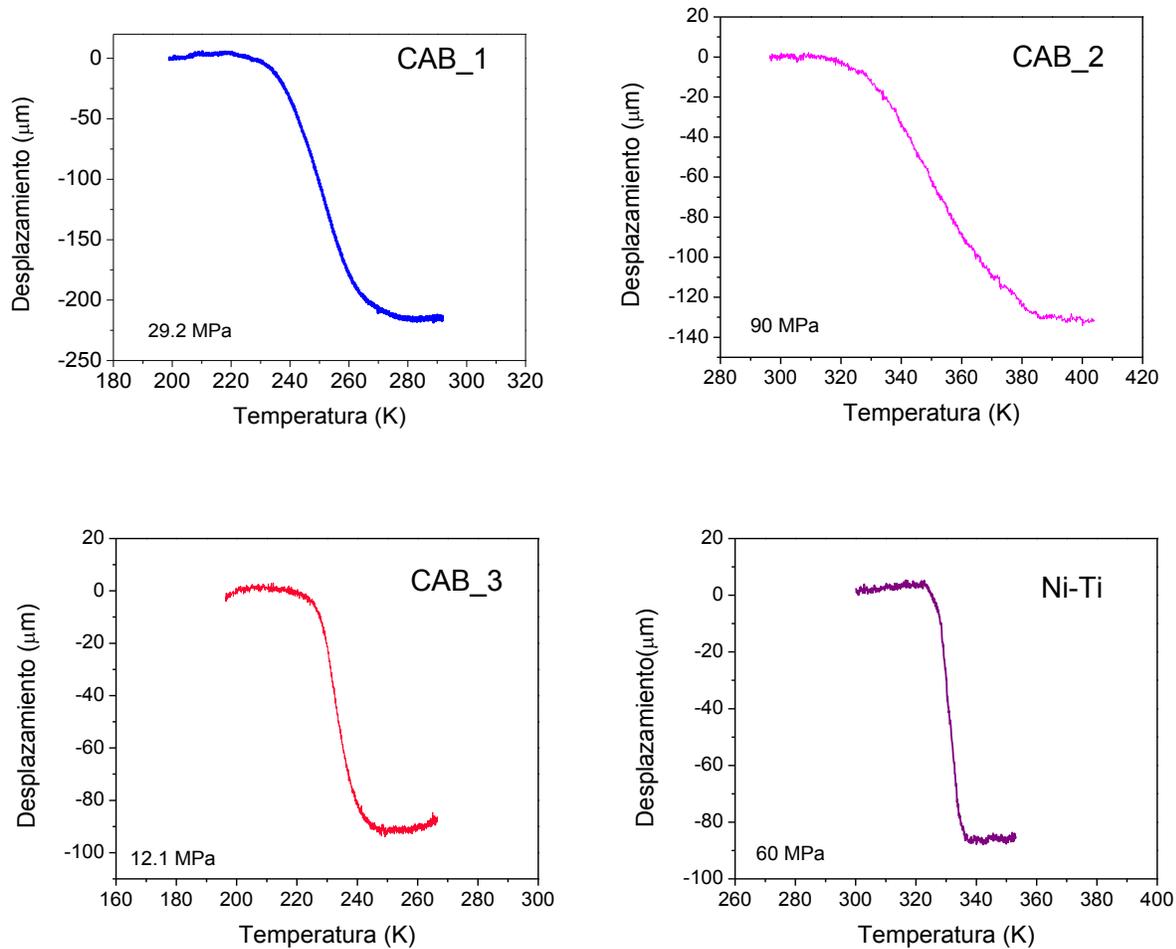
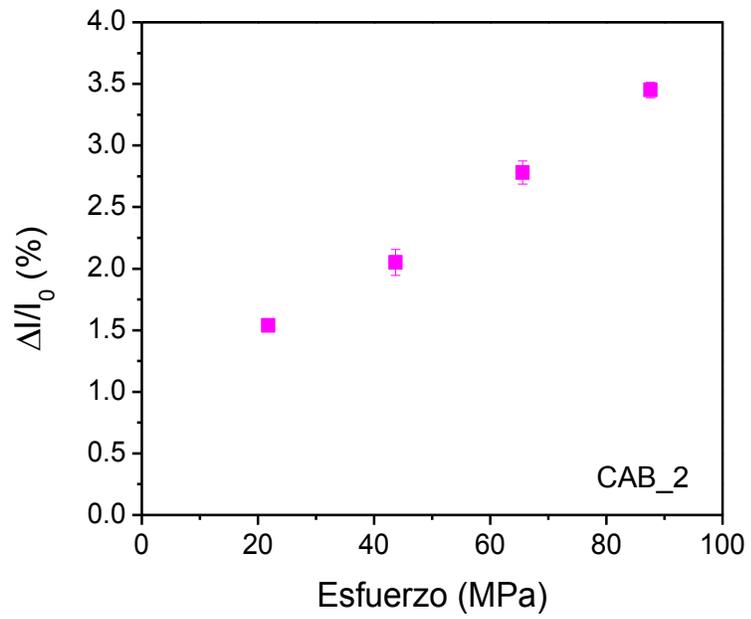
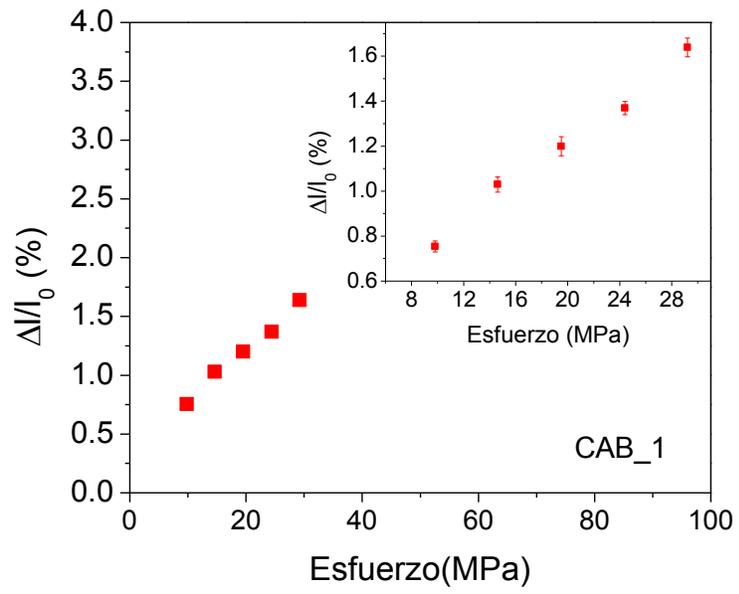


Figura 3.23 Gráfica Desplazamiento vs. Temperatura.

En las gráficas se puede apreciar que para temperaturas por encima y debajo de la zona de transformación la longitud incrementa de forma lineal con la temperatura. La disminución de la longitud asociada con la transición austenítica se relaciona con el cambio de estructura que sufre cada una de las aleaciones al pasar de una estructura de menor simetría (fase martensita) a otra de mayor simetría (fase austenita). En base a estas gráficas se determinó la deformación que sufre el material en función del esfuerzo aplicado. En la Figura 3.24 se presenta la deformación exhibida al aplicar los distintos esfuerzos.



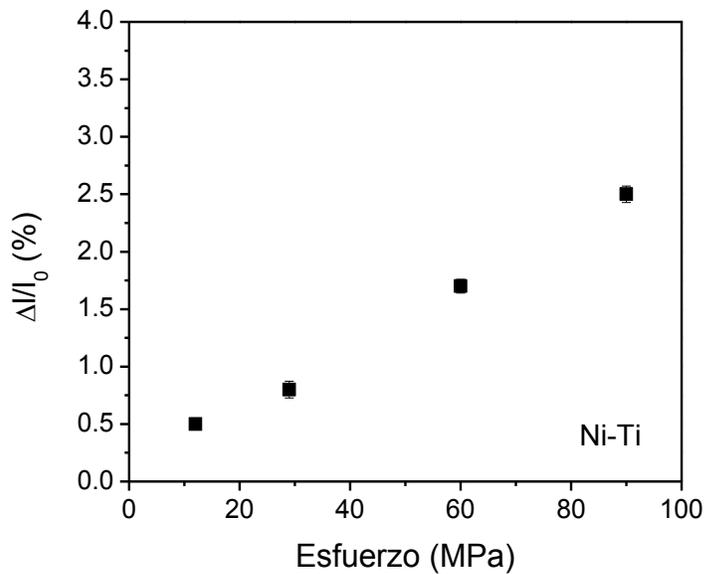
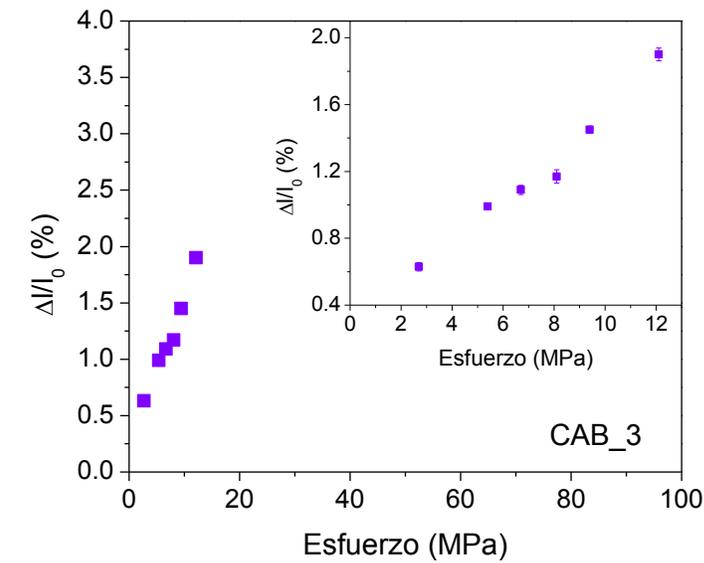


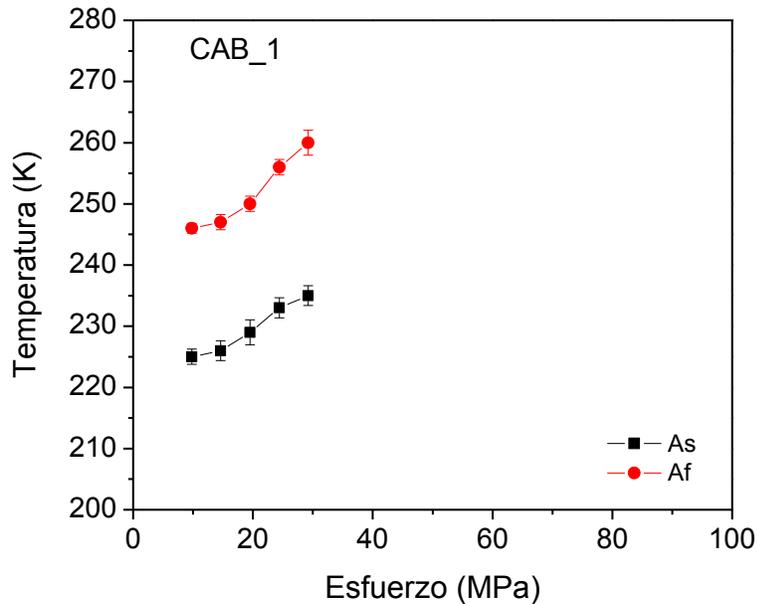
Figura 3.24 Deformación presentada en función del esfuerzo aplicado.

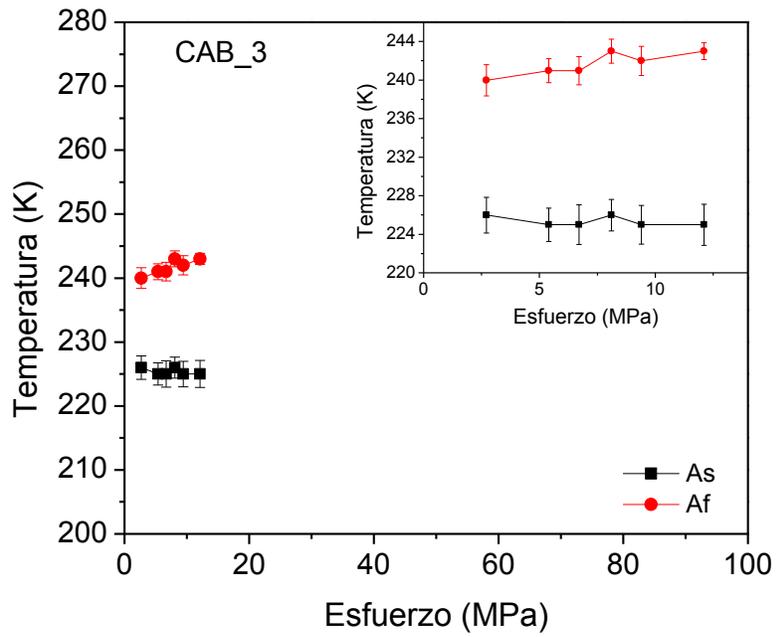
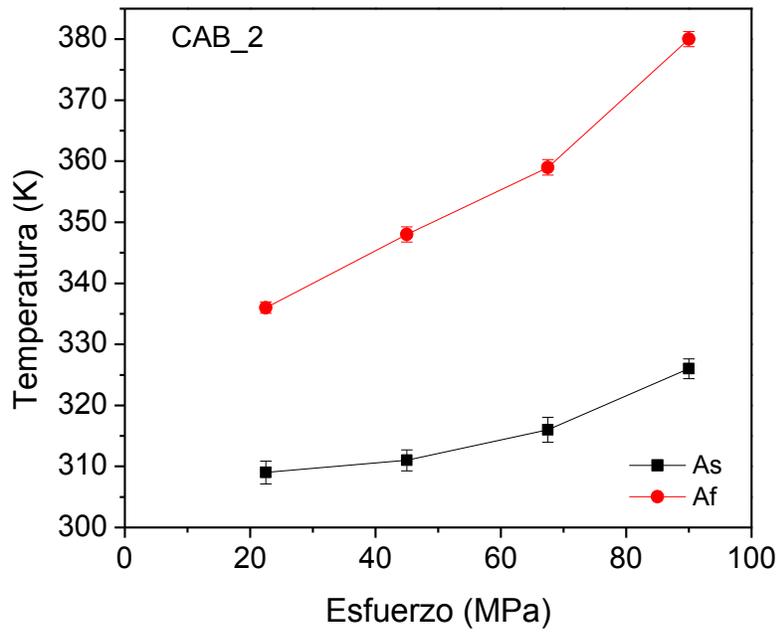
Al medir la deformación por transformación austenítica para los distintos esfuerzos, se observa que está aumenta conforme se incrementa el esfuerzo de tensión aplicado. Dicha tendencia se relaciona con el hecho de que dentro de cada grano, el aumento del esfuerzo da lugar a un aumento de la fracción de variantes de martensita orientadas en una dirección favorable respecto a la dirección del esfuerzo de tensión aplicado, motivo por el cual su deformación es mayor.

También se aprecia que la deformación en función del esfuerzo aplicado no varía de forma lineal en todos los casos, puesto que no es una deformación elástica convencional. Esta deformación se asocia con diferentes efectos: principalmente por la transformación de fase, una pequeña deformación elástica debido al esfuerzo aplicado, la expansión térmica del material, la expansión debida al cambio de estructura y una pequeña deformación plástica debido a las dislocaciones producidas por la transformación.

En base a los datos obtenidos experimentalmente se determinaron las temperaturas de transformación austenítica ( $A_s$  y  $A_f$ ) para cada esfuerzo analizado. En la Figura 3.25 se presentan los resultados obtenidos; como se puede apreciar, de manera general las temperaturas de transformación austenítica van aumentando conforme se aplica un mayor esfuerzo, lo cual es característico de las aleaciones que presentan efectos calóricos convencionales.

En el caso de la aleación CAB\_2 se presenta un mayor cambio en la temperatura  $A_f$  con el esfuerzo aplicado. No se pudo estudiar el porqué de este efecto.





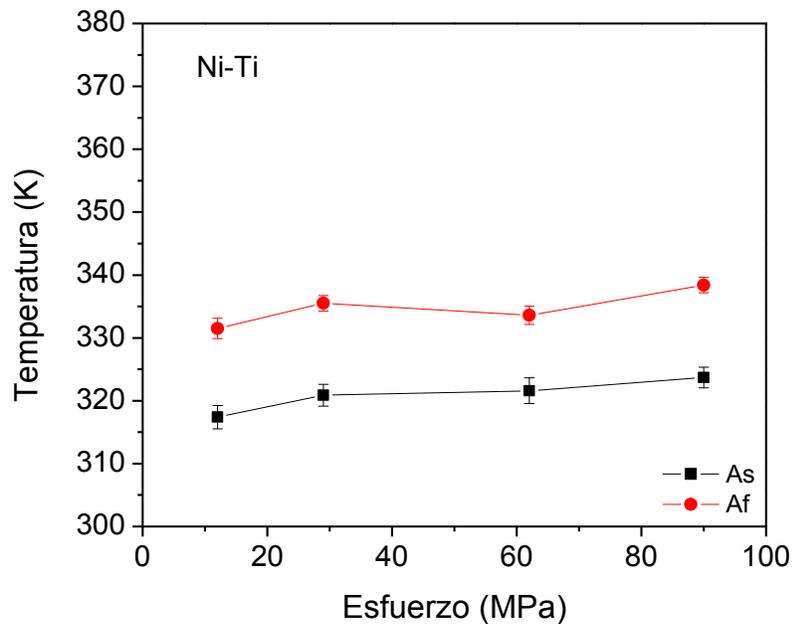


Figura 3.25 Gráfica de temperatura de transformación austenítica en función del esfuerzo aplicado.

Los valores correspondientes a la deformación y a las temperaturas de transformación austenítica con esfuerzo aplicado para cada aleación se reportan en las tablas 3.11 a 3.14.

| Tabla 3.11 Temperaturas $A_s$ y $A_f$ , y deformación presentada por la aleación CAB_1. |           |           |                    |
|---|-----------|-----------|--------------------|
| $\sigma$ (MPa)  | $A_s$ (K) | $A_f$ (K) | $\Delta l/l_0$ (%) |
| 9.8   | 225       | 246       | 0.75               |
| 14.6  | 226       | 247       | 1.03               |
| 19.5  | 229       | 250       | 1.20               |
| 24.4  | 233       | 256       | 1.37               |
| 29.2  | 235       | 260       | 1.64               |

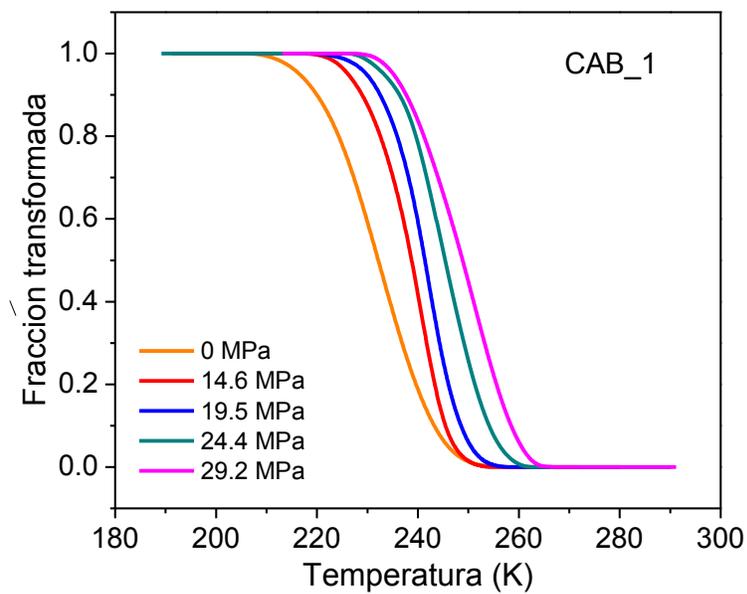
| Tabla 3.12 Temperaturas $A_s$ y $A_f$ , y deformación presentada por la aleación CAB_2. |           |           |                    |
|---|-----------|-----------|--------------------|
| $\sigma$ (MPa)  | $A_s$ (K) | $A_f$ (K) | $\Delta l/l_0$ (%) |
| 22.5  | 309       | 336       | 1.54               |
| 45  | 311       | 348       | 2.05               |
| 67.5  | 316       | 359       | 2.78               |
| 90  | 326       | 380       | 3.45               |

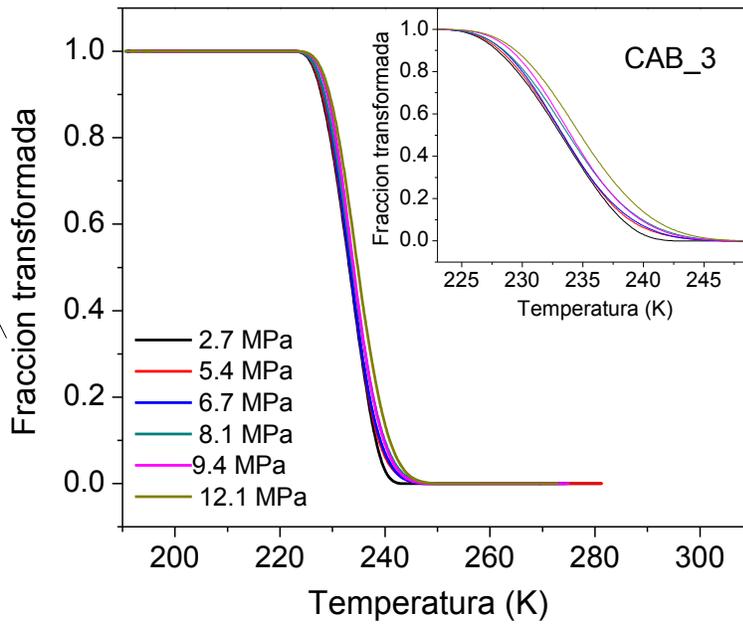
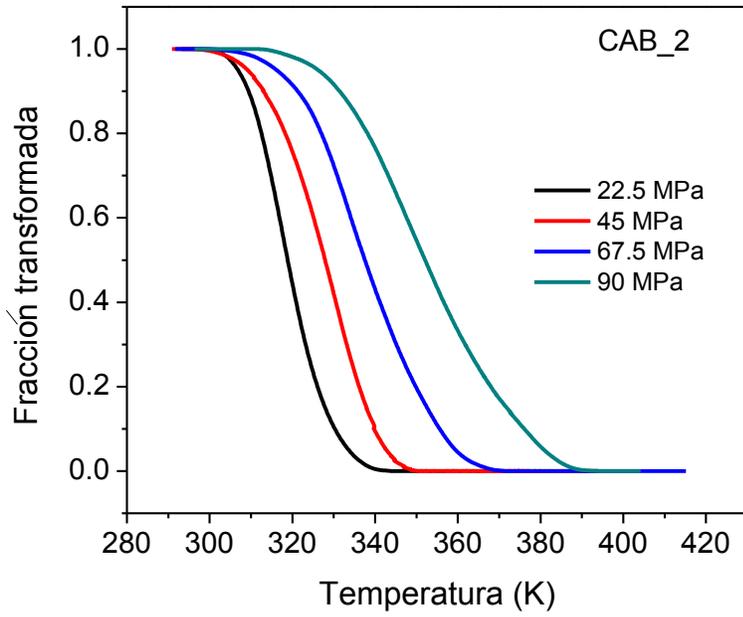
| $\sigma$ (MPa) | $A_s$ (K) | $A_f$ (K) | $\Delta l/l_0$ (%) |
|----------------|-----------|-----------|--------------------|
| 2.7            | 226       | 240       | 0.63               |
| 5.4            | 225       | 241       | 1.00               |
| 6.7            | 225       | 241       | 1.09               |
| 8.1            | 226       | 243       | 1.17               |
| 9.4            | 225       | 242       | 1.45               |
| 12.1           | 225       | 243       | 1.90               |

| $\sigma$ (MPa) | $A_s$ (K) | $A_f$ (K) | $\Delta l/l_0$ (%) |
|----------------|-----------|-----------|--------------------|
| 12             | 317       | 331       | 0.51               |
| 29             | 320       | 335       | 0.80               |
| 60             | 321       | 333       | 1.72               |
| 90             | 323       | 338       | 2.51               |

A partir de las gráficas de la Figura 3.23 se obtiene la fracción transformada en función de la temperatura, que se presenta en la Figura 3.26. Donde el valor de 1 en el eje de la fracción transformada corresponde al 100% de fase martensita, mientras que el 0 equivale al 0% de martensita y por tanto al 100% de austenita.

Un efecto evidente, al observar las gráficas de la fracción transformada es que al incrementar el esfuerzo aplicado en tensión se incrementa la estabilidad de la fase martensita recorriendo la transición hacia temperaturas más altas.





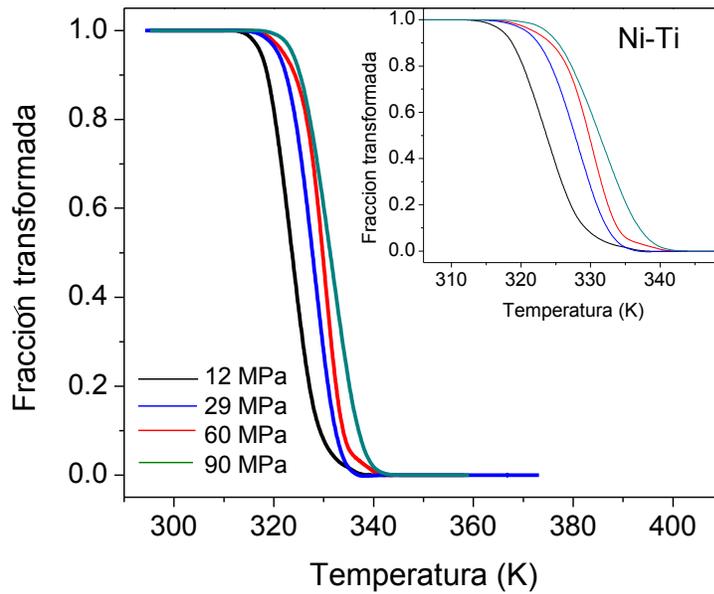
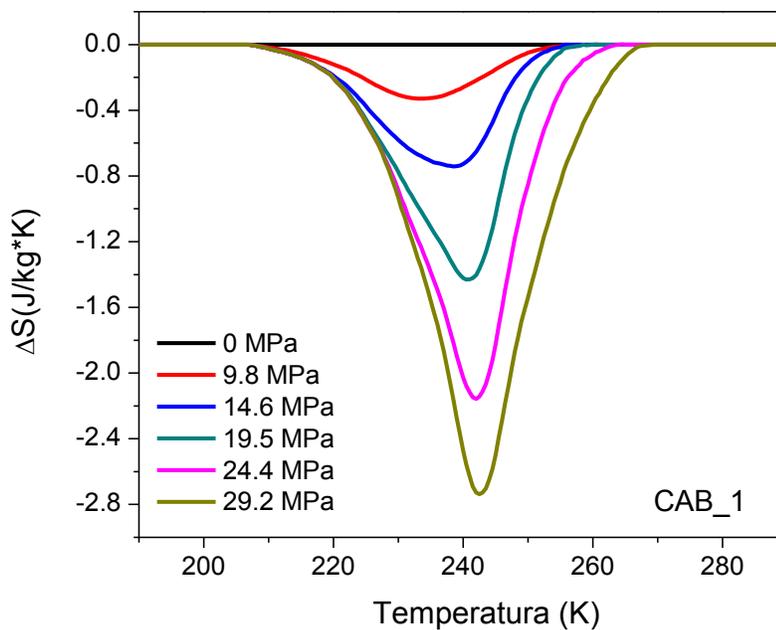
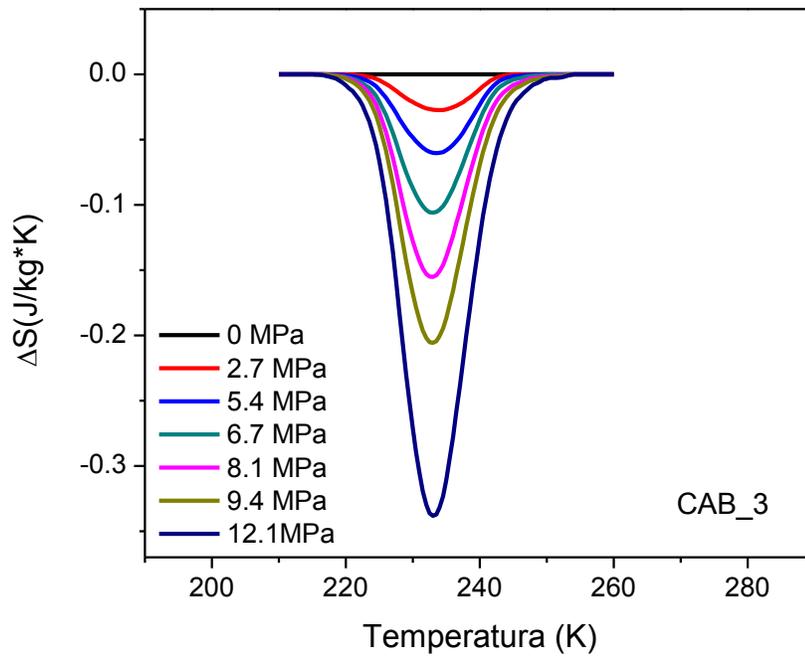
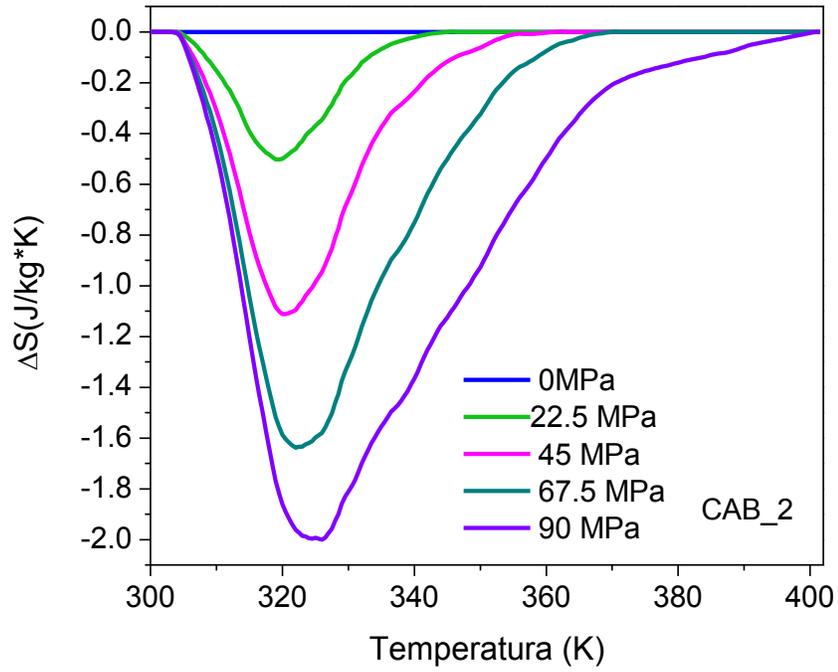


Figura 3.26 Fracción transformada en función de la temperatura.

Con los datos de las gráficas de desplazamiento vs. temperatura se calculó el cambio de entropía isotérmico inducido por los esfuerzos aplicados como función de la temperatura y la fuerza, usando la ecuación 2.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.27.





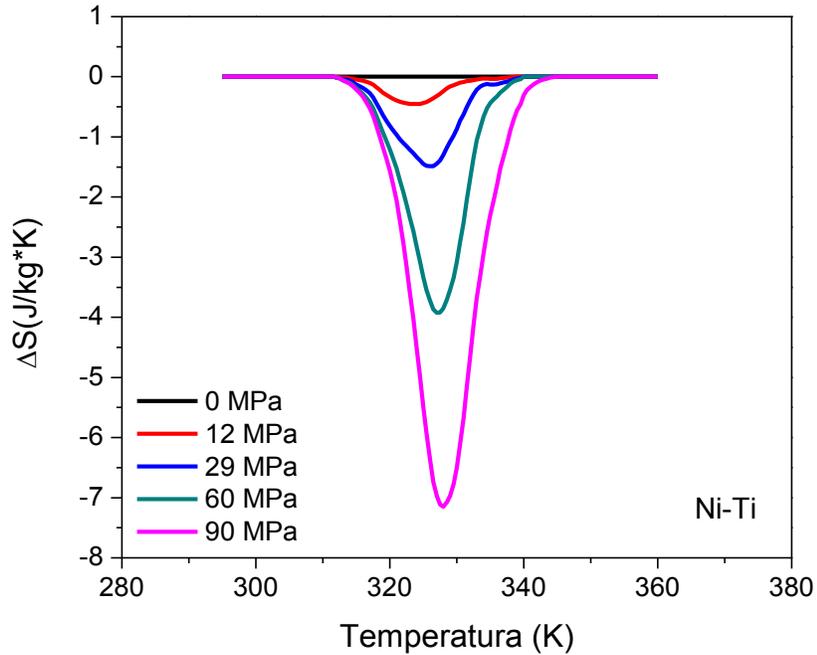
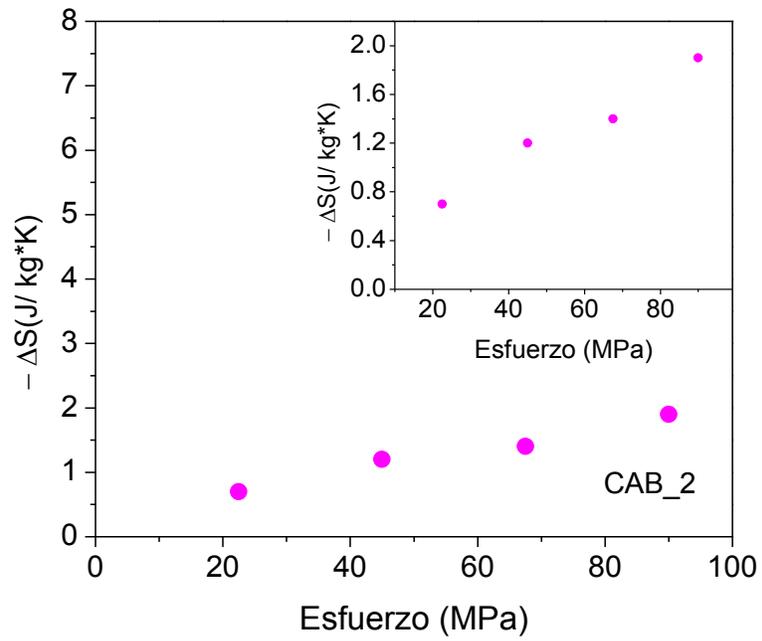
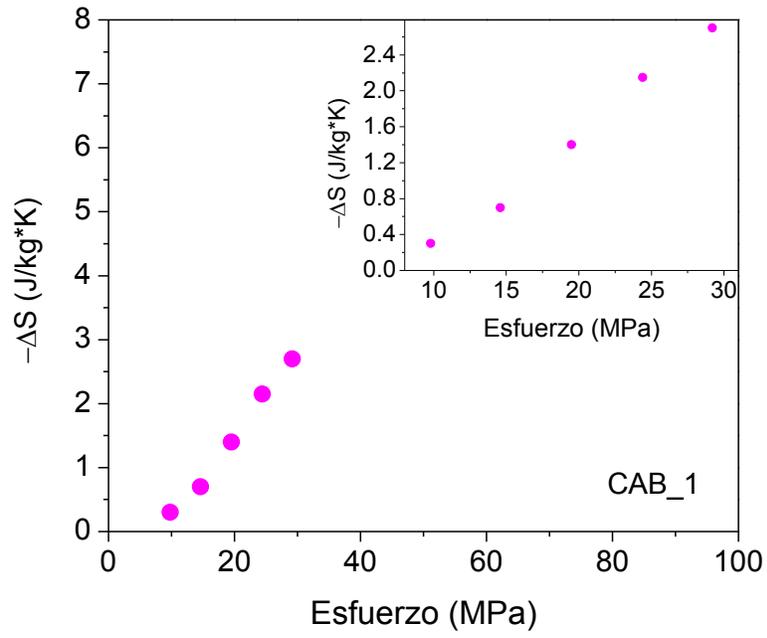


Figura 3.27 Cambio de entropía inducido por diferentes esfuerzos.

Hay un decremento de la entropía bajo la aplicación de los esfuerzos en tensión, tal disminución en la entropía causa un aumento en la temperatura de la muestra (ver ecuación 1.6) para un esfuerzo aplicado de forma adiabática. Esta es la situación más común encontrada para varios efectos calóricos en donde la refrigeración es alcanzada al remover el campo aplicado. En este sentido el efecto elastocalórico aquí encontrado es convencional [39].

A partir de los datos obtenidos de estas gráficas se establecieron los valores de entropía máximos alcanzados por cada esfuerzo, como se muestra en la Figura 3.28.



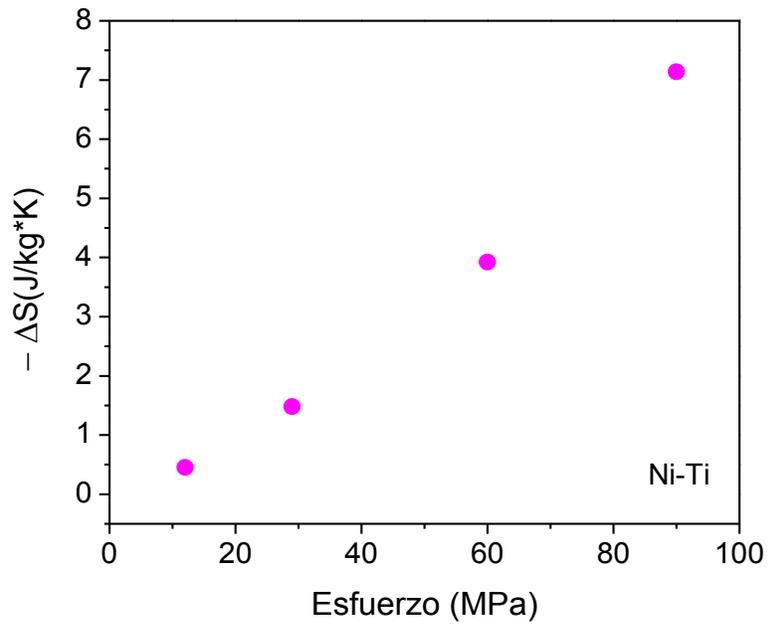
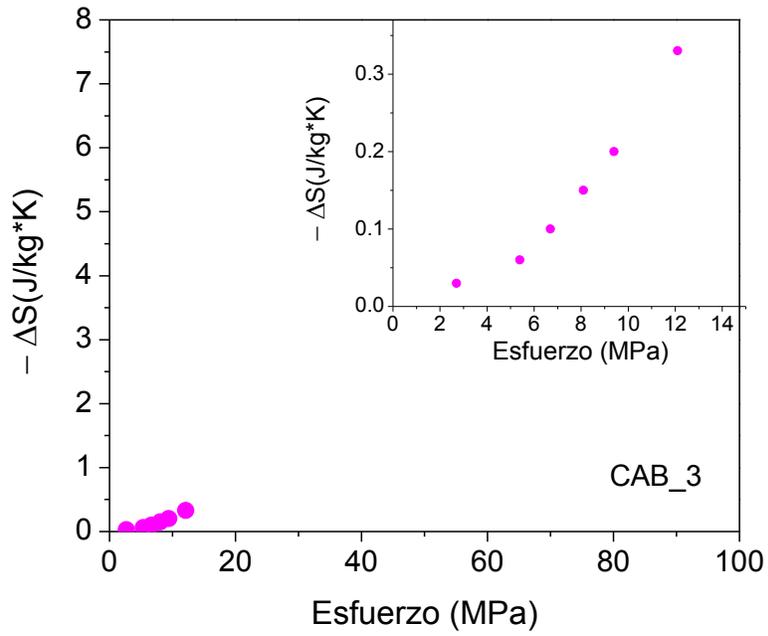


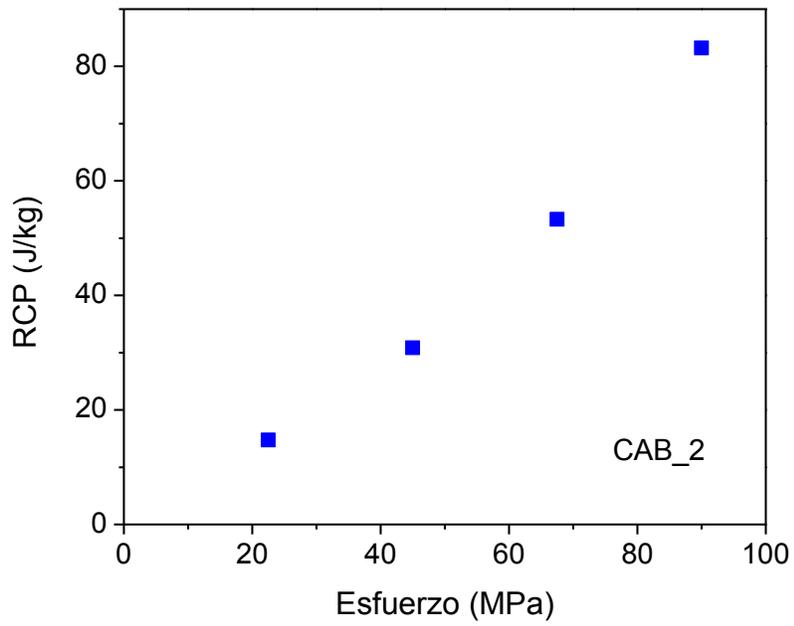
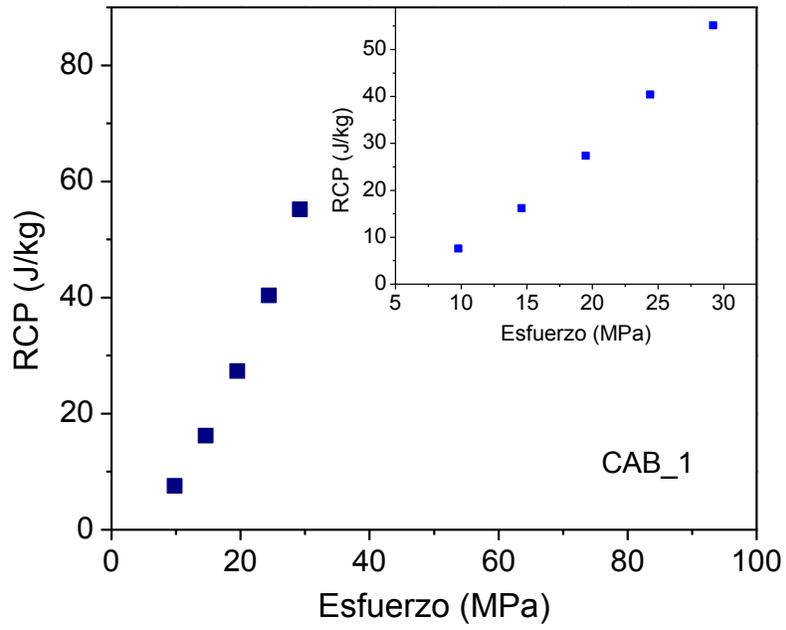
Figura 3.28 Cambio de entropía máximo inducido por diferentes esfuerzos.

De las cuatro aleaciones analizadas los mejores resultados se obtuvieron en la cinta CAB\_1; mientras que la lámina CAB\_3 fue la que presentó el menor resultado, lo que permite suponer que la textura de la lámina es diferente a la cinta. De hecho en la lámina la fuerza aplicada estaba en dirección perpendicular a la dirección de laminación, mientras que las cintas fueron esforzadas en la dirección de la solidificación rápida; asimismo, los esfuerzos aplicados a la lámina fueron muy pequeños (<15 MPa) en comparación con los aplicados a las cintas (hasta 100 MPa). La aleación Ni-Ti presentó buenos resultados, sin embargo se encuentra por debajo de los presentados por las cintas de Cu-Al-Be.

Haciendo referencia a una aleación de Cu-Zn-Al monocristalina ya reportada con anterioridad la cual presentaba un cambio de entropía de  $-4.4 \text{ J/kg-K}$  [16] para un esfuerzo de 29.2MPa, en el caso de la aleación CAB\_1 el cambio de entropía para el mismo esfuerzo es de  $-2.7 \text{ J/kg-K}$ . El estudio del efecto elastocalórico de las aleaciones a base de cobre y de Ni-Ti ha ido en aumento en los últimos 10 años; sin embargo, la mayoría de las investigaciones realizadas presentan sus resultados en base al  $\Delta T$  adiabático por lo cual no es posible hacer comparaciones con dichos resultados [49].

Mediante los resultados del efecto elastocalórico se puede obtener un parámetro importante para aplicaciones prácticas que se conoce como capacidad refrigerativa (RCP), el cual se calcula usando la ecuación 2.3.

En la Figura 3.29 se presenta la capacidad refrigerativa en función de los esfuerzos aplicados. Al aumentar el esfuerzo se incrementa dicha capacidad refrigerativa, como era de esperarse debido a que se trata de la integral del cambio de entropía.



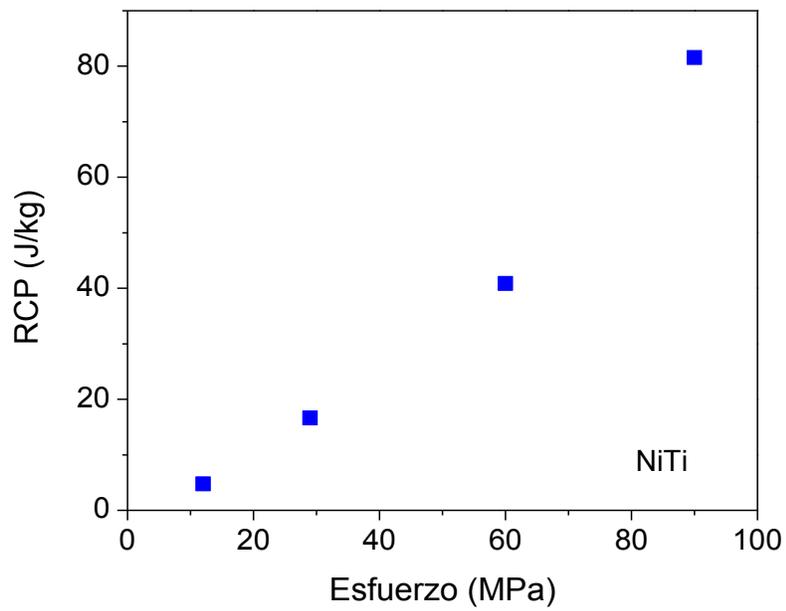
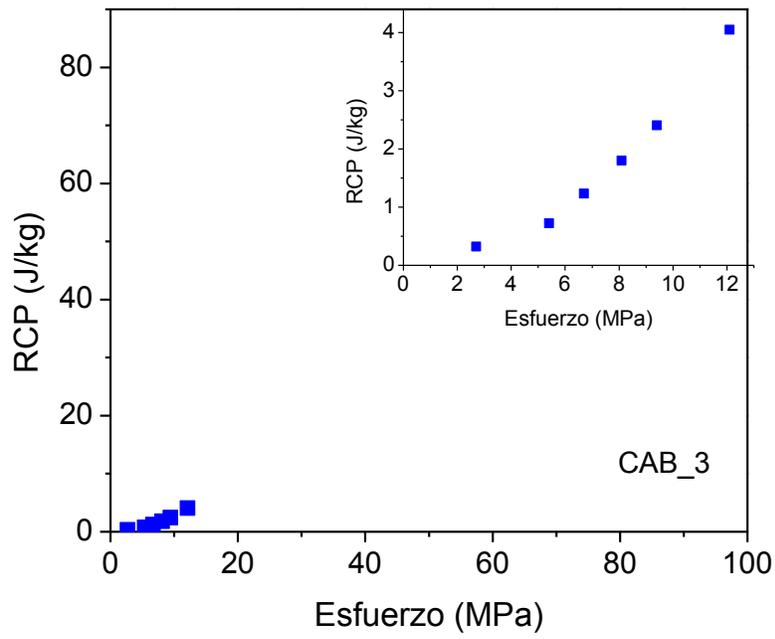


Figura 3.29 Capacidad refrigerativa en función del esfuerzo aplicado.

Respecto a la capacidad refrigerativa de las aleaciones de Cu-Al-Be los mejores resultados se obtuvieron para las cintas mientras que la lámina presentó valores muy bajos, lo que era de esperarse debido a sus valores de  $\Delta S$ . El mayor RCP se obtuvo en la aleación CAB\_1 donde para un esfuerzo de 29.2 MPa se encontró un RCP de 55.1 J/kg. En un principio se esperaba que la aleación de Ni-Ti presentara los valores más altos ya que ha sido reportada como una de las aleaciones con memoria de forma con mejores propiedades, sin embargo no supera los valores presentados por CAB\_1.

A continuación se presentan los resultados del  $\Delta S$  y del RCP para cada muestra analizada en forma de tabla. Así como un breve recuento de los resultados obtenidos en este trabajo, haciendo uso de algunas comparaciones.

| Tabla 3.15 $\Delta S$ y RCP de la muestra CAB_1. |                     |            |
|--|---------------------|------------|
| $\sigma$ (MPa)                                   | $\Delta S$ (J/kg-K) | RCP (J/kg) |
| 9.8  | -0.3                | 7.5        |
| 14.6   | -0.7                | 16.2       |
| 19.5   | -1.4                | 27.3       |
| 24.4   | -2.1                | 40.4       |
| 29.2   | -2.7                | 55.1       |

| Tabla 3.16 $\Delta S$ y RCP de la muestra CAB_2. |                     |            |
|--|---------------------|------------|
| $\sigma$ (MPa)                                   | $\Delta S$ (J/kg-K) | RCP (J/kg) |
| 22.5   | -0.7                | 14.7       |
| 45   | -1.2                | 30.8       |
| 67.5   | -1.4                | 53.3       |
| 90   | -1.9                | 83.2       |

| Tabla 3.17 $\Delta S$ y RCP de la muestra CAB_3. |                     |            |
|--|---------------------|------------|
| $\sigma$ (MPa)                                   | $\Delta S$ (J/kg-K) | RCP (J/kg) |
| 2.7  | -0.03               | 0.3        |
| 5.4  | -0.06               | 0.7        |
| 6.7  | -0.10               | 1.2        |
| 8.1  | -0.15               | 1.8        |
| 9.4  | -0.20               | 2.4        |
| 12.1   | -0.33               | 4.0        |

| Tabla 3.18 $\Delta S$ y RCP de la muestra Ni-Ti. |                     |            |
|--|---------------------|------------|
| $\sigma$ (MPa)                                   | $\Delta S$ (J/kg-K) | RCP (J/kg) |
| 12   | -0.4                | 4.7        |
| 29   | -1.5                | 16.6       |
| 60   | -3.9                | 40.9       |
| 90   | -7.1                | 81.5       |

Los resultados obtenidos del  $\Delta S$  se utilizaron para realizar una gráfica comparativa con las 3 aleaciones con memoria de forma ya estudiadas en relación al efecto elastocalórico [49] (ver Figura 3.30).

Como se aprecia en esta gráfica los resultados de las aleaciones de Cu-Al-Be (encerradas en un rectángulo rojo) se encuentran por debajo de los presentados por las otras aleaciones; sin embargo, la importancia de estos resultados es que se emplean para calcular el RCP y este varía en función del  $\Delta T$  en el que se presenta la transformación, por lo cual las aleaciones de Cu-Al-Be podrían tener un RCP similar a las aleaciones de Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni y Ni-Ti.

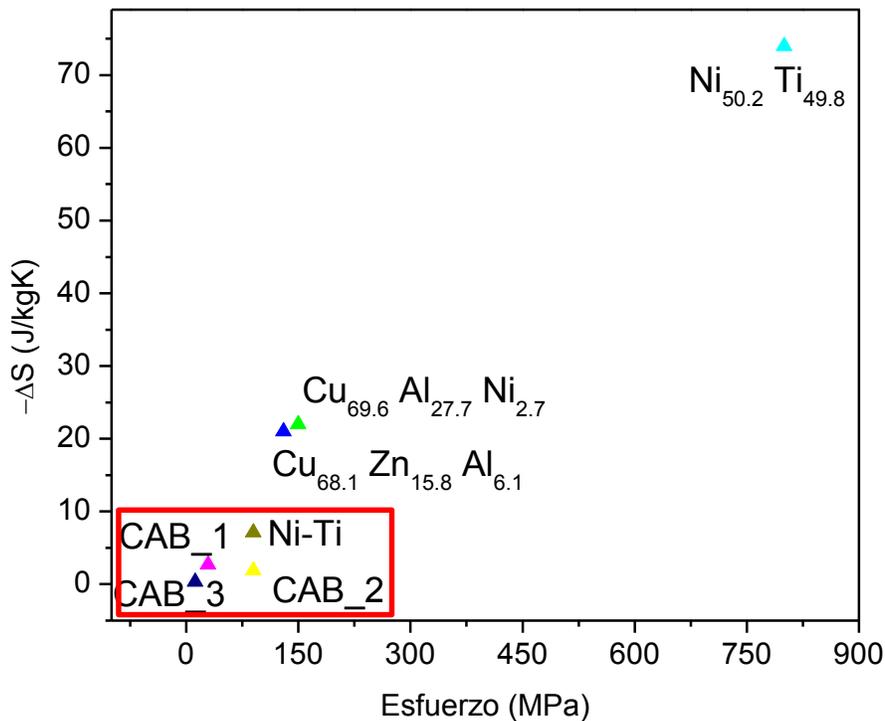


Figura 3.30 Cambio de entropía en función del esfuerzo aplicado para diversas aleaciones que presentan efecto elastocalórico.

Como desde un inicio se mencionó, se analizó la aleación de Ni-Ti con el fin de compararla con los resultados de Cu-Al-Be. Tomando en consideración que esta aleación ya ha sido analizada y presenta los mejores resultados obtenidos del efecto elastocalórico hasta el momento [49]. Sin embargo los mejores valores obtenidos en este trabajo fueron los de la aleación CAB\_1, tanto en el  $\Delta S$  como en el RCP superan a los valores de Ni-Ti como se puede ver en la tabla comparativa 3.19. Esto se relaciona con el hecho de la presencia de fases distintas a la austenita y martensita en la aleación de Ni-Ti, como se determinó en el difractograma de la Figura 3.22.

| Tabla 3.19 Comparación de $\Delta S$ y RCP de las aleaciones estudiadas. |                     |        |        |        |            |        |        |        |
|--|---------------------|--------|--------|--------|------------|--------|--------|--------|
| Aleación   | $\Delta S$ (J/kg-K) |        |        |        | RCP (J/kg) |        |        |        |
|  | 12 MPa              | 29 MPa | 60 MPa | 90 MPa | 12 MPa     | 29 MPa | 60 MPa | 90 MPa |
| CAB_1  |                     | -2.7   | -      |        |            | 55.1   | -      |        |
| CAB_2  |                     |        | -      | -1.9   |            |        | -      | 83.2   |
| CAB_3  | -0.33               |        | -      |        | 0.4        |        | -      |        |
| NiTi   | -0.4                | -1.5   | -3.9   | -7.1   | 4.7        | 16.6   | 40.9   | 81.5   |

Finalmente se hizo una comparación con aleaciones con transformación de primer orden que presentan el efecto magnetocalórico. En la literatura se reporta la capacidad refrigerativa de estas aleaciones [50-54], de tal forma que en la Figura 3.31 se muestran los resultados obtenidos en función del campo aplicado. El rectángulo verde indica el rango de campo magnético aplicado que equivaldría a un esfuerzo de 0 a 100 MPa, que es el rango de esfuerzo en el que se trabajó en esta tesis.

Como se puede ver para un campo magnético de 2T se obtiene un RCP de 125 J/kg mientras que para un esfuerzo de 90 MPa se obtuvo un RCP de 83.1 J/kg. A partir de esta comparación se puede concluir que las aleaciones de Cu-Al-Be no se encuentran muy alejadas de los resultados presentados por otros efectos calóricos. Aunque como ya se mencionó anteriormente no se ha logrado obtener una clara comparación con las otras aleaciones que presentan el efecto elastocalórico, para lo cual es necesario obtener el  $\Delta T_{\text{adiabático}}$ , y de esta forma conocer en que posición se encuentra la aleación de Cu-Al-Be respecto a las otras aleaciones que presentan efecto elastocalórico.

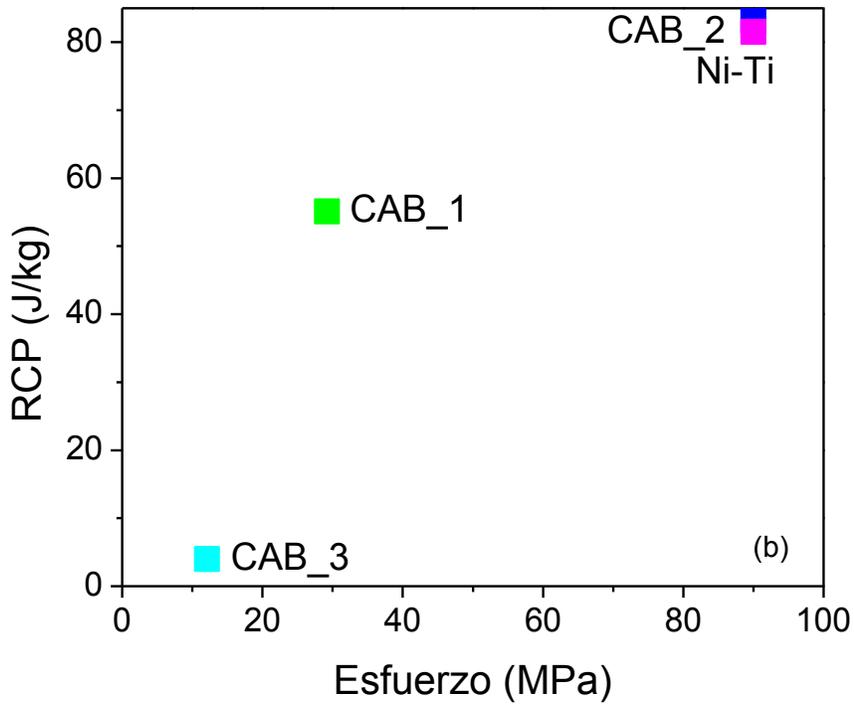
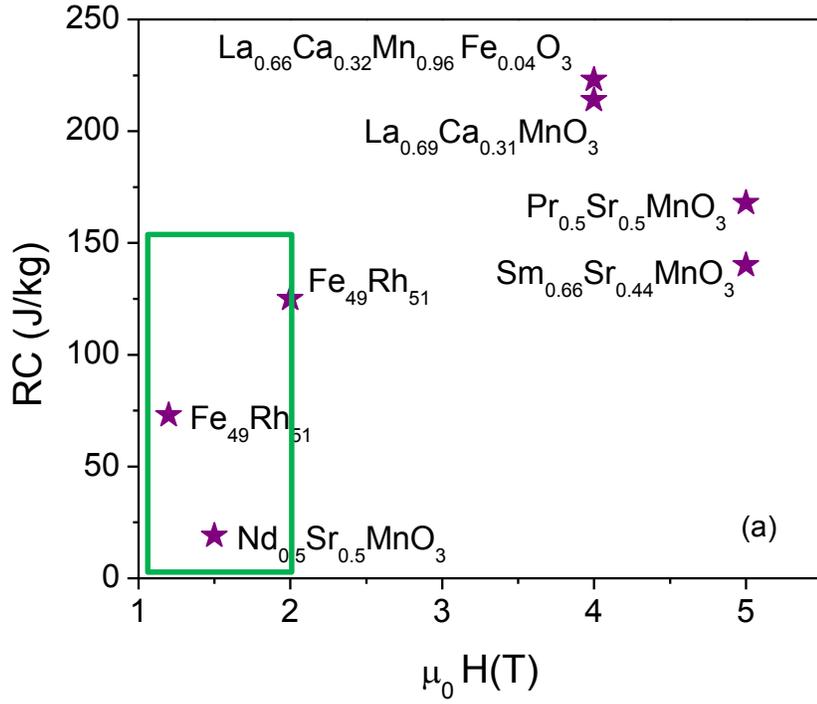


Figura 3.31 Capacidad refrigerativa en función del campo aplicado para el efecto magnetocalórico (a) y el efecto elastocalórico (b).

## 4 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

1. Las aleaciones estudiadas presentaron transformación martensítica.
2. Las aleaciones de Cu-Al-Be son homogéneas y monofásicas. Las estructuras presentadas, de acuerdo a los resultados de DRX, son para la fase austenita una estructura cúbica ordenada tipo  $DO_3$ , mientras que la martensita presenta una estructura 18R monoclinica.
3. La aleación Ni-Ti, de acuerdo a los resultados de DRX, presenta las fases  $NiTi_2$  y  $NiTi$  (en fase austenita (B2) y martensita (B19')).
4. Las cuatro aleaciones estudiadas presentaron el efecto elastocalórico.
5. En la aleación Ni-Ti, la presencia de una segunda fase ( $NiTi_2$ ) adicional a la fase equiatómica  $NiTi$ , provocó un menor efecto elastocalórico que el esperado.
6. La deformación por transformación de fase para distintos esfuerzos no varía de forma lineal en todas las aleaciones.
7. Las temperaturas de transformación austenítica ( $A_f$  y  $A_s$ ) aumentan conforme se incrementa el esfuerzo aplicado, particularmente para la aleación en cinta  $Cu_{87.8}Al_{11.8}Be_{0.4}$  (wt. %).
8. Se encontró un probable efecto de la textura cristalina en la aleación Cu-Al-Be en lámina, la cual se midió en la dirección de  $90^\circ$  respecto a la dirección de laminación, lo cual probablemente esté relacionado con la baja deformación obtenida.
9. El cambio de entropía ( $\Delta S$ ) aumentó respecto al esfuerzo aplicado como se esperaba. El valor máximo de  $\Delta S$  fue de:  $-2.7$  J/kg-K para la cinta  $Cu_{87.4}Al_{12.1}Be_{0.5}$  con 29.2 MPa;  $-1.9$  J/kg-K para la cinta  $Cu_{87.8}Al_{11.8}Be_{0.4}$  con un esfuerzo de 90 MPa; y  $-0.3$  J/kg-K para la lámina de Cu-Al-Be con 12.1 MPa.
10. La capacidad refrigerativa máxima encontrada fue de 55.1 J/kg para la cinta  $Cu_{87.4}Al_{12.1}Be_{0.5}$  con un esfuerzo de 29.2 MPa; 83.2 J/kg para la cinta  $Cu_{87.8}Al_{11.8}Be_{0.4}$  con un esfuerzo de 90 MPa; y 0.4 J/kg para la lámina de Cu-Al-Be con un esfuerzo de 12.1 MPa.

11. El cambio de entropía encontrado para la aleación Ni-Ti fue de  $-7.14 \text{ J/kg-K}$  y la capacidad refrigerativa de  $81.5 \text{ J/kg}$  para un esfuerzo aplicado de  $90 \text{ MPa}$ .

### **Perspectivas**

1. Medir el efecto elastocalórico en un monocristal de Cu-Al-Be, en diferentes direcciones.
2. Hacer mediciones del efecto elastocalórico midiendo ahora el  $\Delta T$  adiabático.
3. Realizar microscopía electrónica de transmisión de la aleación Ni-Ti ya que en MEB y MO no se pudo revelar la microestructura.

## 5 REFERENCIAS

- [1] "NORME FRANCAISE. Alliage à mémoire de forme (AFM) – Vocabulaire et mesures. NF A 51-080." 1991, p. 23.
- [2] DUERIG, T. W.; ZADNO, R. An engineer's perspective of pseudoelasticity. *Engineering aspects of shape memory alloys*. London: Butterworth-Heinemann, 1990, p. 369–393.
- [3] TUŠEK, J., et al. Elastocaloric effect of Ni-Ti wire for application in a cooling device. *Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 117, no 12, p. 124901.
- [4] WAYMAN, C. M. Phase transformations nondiffusive. *Physical Metallurgy (3<sup>rd</sup> edition)*, Elsevier Science Publishers BV, 1983, p. 1031-1074
- [5] OLSON, G. B.; COHEN, M.; CLAPP, P. C. On the classification of displacive phase transformations. *Proceedings of the international conference on martensitic transformation*. Cambridge-Massachussets U.S.A. 1979, 1-11.
- [6] NISHIYAMA, Z.; FINE, M. E.; MESHII, M.; WAYMAN, C. M. *Martensitic Transformations*. Academic Press, New York, 1978.
- [7] LEXCELLENT, Christian. *Shape-memory alloys handbook*. John Wiley & Sons, 2013.
- [8] TORRES-LÓPEZ, Edwar A.; ARBELÁEZ-TORO, Juan J.; HINCAPIÉ-ZULUAGA, Diego A. General Aspects about the Martensitic Transformation. *Tecno Lógicas*, 2013, no 31, p. 151-179.
- [9] PATOOR, Etienne, et al. Shape memory alloys, Part I: General properties and modeling of single crystals. *Mechanics of materials*, 2006, vol. 38, no 5, p. 391-429.
- [10] GUENIN, G. Contribution à l'étude de la nucléation des transformations martensitiques thermoélastiques, cas de l'alliage ternaire Cu-Zn-Al. Thesis Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, 1979, p. 155.
- [11] GUENIN, G.; GOBIN, P. F. A localized soft mode model for the nucleation of thermoelastic martensitic transformation: Application to the  $\beta \rightarrow 9r$  transformation. *Metallurgical Transactions A*, 1982, vol. 13, no 7, p. 1127-1134.
- [12] WAYMAN, C. M. *Introduction to the crystallography of martensitic transformations*. MacMillan Co., 1964, p. 157.
- [13] CZICHOS, H. Adolf Martens and the research of martensite. *Proceedings of the european conference on martensitic transformation in science and technology*, Bochum Allemagne, 1989, p. 3-14.

- [14] MANFRED, Kohl. *Shape Memory Microactuators (1<sup>st</sup> edition)*. Springer, 2004, p. 27-28.
- [15] ZIOLKOWSKI, Andrzej. *Pseudoelasticity of Shape Memory Alloys: Theory and Experimental Studies*. Butterworth-Heinemann, 2015, p. 30.
- [16] MUKHERJEE, K. Thermodynamics and kinetics of martensitic transformation. International summer course on martensitic transformations. Belgium, 1982, vol. 4, p. 1-44.
- [17] WYMAN, C. M.; DUERIG, T. W. An introduction to martensite and shape memory. *Engineering aspects of shape memory alloys*. London: Butterworth-Heinemann, 1990, p. 3–20.
- [18] MICHIARDI, A. Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas. Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro. *Memoria de Tesis*, 2005, p. 14-15.
- [19] TISHIN, Aleksandr M.; SPICHKIN, Youry I. The Magnetocaloric Effect and its Applications, *Journal of Physics D*, 2005, vol. 38, p. 381.
- [20] BONNOT, Erell, et al. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys. *Physical review letters*, 2008, vol. 100, no 12, p. 125901.
- [21] MANOSA, Lluís; PLANES, Antoni; ACET, Mehmet. Advanced materials for solid-state refrigeration. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, vol. 1, no 16, p. 4925-4936.
- [22] GSCHNEIDNERJR, Karl A.; PECHARSKY, V. K.; TSOKOL, A. O. Recent developments in magnetocaloric materials. *Reports on Progress in Physics*, 2005, vol. 68, no 6, p. 1479.
- [23] OTSUKA, Kazuhiro; WAYMAN, Clarence Marvin. *Shape memory materials*. Cambridge University Press, 1999, p. 97-100.
- [24] WU, M. H. Cu-based shape memory alloys. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. London: Butterworth-Heinemann, 1990, p. 69-88.
- [25] JURADO, Mariàngels, et al. Study of the order-disorder phase transitions in Cu-Al-Be shape memory alloys. *Philosophical Magazine A*, 1997, vol. 75, no 5, p. 1237-1250.
- [26] BOYER, Howard E.; GALL, Timothy L. *Metals handbook; desk edition*. 1985.
- [27] JAMES, Richard D.; HANE, Kevin F. Martensitic transformations and shape-memory materials. *Acta materialia*, 2000, vol. 48, no 1, p. 197-222.

- [28] HIGUCHI, A., et al. Shape memory effect in Cu-Al-Be ternary alloys. *Le Journal de Physique Colloques*, 1982, vol. 43, no C4, p. C4-767-C4-772.
- [29] BELKAHLA, S.; GUENIN, G. Martensitic transformation and metallurgical study of low temperature Cu-Al-Be ternary alloy. *Le Journal de Physique IV*, 1991, vol. 1, no C4, p. C4-145-C4-150.
- [30] RODRIGUEZ P.; GUENIN G. Thermal and thermomechanical stability of Cu-Al-Ni shape memory effect. *Proceedings of the european conference on martensitic transformation in science and technology*, Bochum Allemagne, 1989, p.149-156.
- [31] KENNON, N. F.; DUNNE, D. P.; MIDDLETON, L. Aging effects in copper-based shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, 1982, vol. 13, no 4, p. 551-555.
- [32] BALO S. N. ; CEYLAN M. J. Effect of Be content on some characteristics of Cu-Al-Be shape memory alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, 2002, vol. 124, p. 200-208.
- [33] BUSCHOW, Kurt H. Jürgen. *Handbook of magnetic materials*. Elsevier, 2003, vol. 21, p. 193.
- [34] BELKAHLA, S.; ZUNIGA, H. Flores; GUENIN, G. Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 1993, vol. 169, no 1, p. 119-124.
- [35] LIU, Yinong; MCCORMICK, P. G. Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi—I. Effect of heat treatment on transformation behaviour. *Acta metallurgica et materialia*, 1994, vol. 42, no 7, p. 2401-2406.
- [36] VÁZQUEZ, Gerardo N.; ECHEVERRÍA, Olga. *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a las Ciencias Biológicas*. Fondo de Cultura Económica, 2000, p. 93.
- [37] KAUFMANN, Elton N. *Characterization of Materials*. Wiley Interscience, 2003, vol. 2, p. 1050.
- [38] TORTORA, Gerard J.; FUNKE, Berdell R.; CASE, Christine L. *Introducción a la Microbiología*. Ed. Médica Panamericana, 2007.
- [39] KAUFMANN, Elton N. *Characterization of Materials*. Wiley Interscience, 2003, vol. 2, p. 1136.
- [40] HÖHNE, Günther; HEMMINGER, Wolfgang; FLAMMERSHEIM, H.-J. *Differential scanning calorimetry*. Springer Science & Business Media, 2003.

- [41] CHIAVARO, Emma. *Differential Scanning Calorimetry: Applications in Fat and Oil Technology*. CRC Press, 2014.
- [42] KAUFMANN, Elton N. *Characterization of Materials*. Wiley Interscience, 2003, vol. 2, p. 836.
- [43] CASTILLO-VILLA, P. O., et al. Caloric effects induced by magnetic and mechanical fields in a Ni<sub>50</sub>Mn<sub>25-x</sub>Ga<sub>25</sub>Co<sub>x</sub> magnetic shape memory alloy. *Physical Review B*, 2011, vol. 83, no 17, p. 174109.
- [44] OCHOA-LARA, M. T., et al. In situ X-ray study of order–disorder phase transitions in Cu–Al–Be melt spun ribbons. *Journal of materials science*, 2006, vol. 41, no 15, p. 4755-4758.
- [45] KUO, H. H., et al. The corrosion behavior of Cu–Al and Cu–Al–Be shape-memory alloys in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Corrosion science*, 2006, vol. 48, no 12, p. 4352-4364.
- [46] WOOD, J. V.; SHINGU, P. H. The effect of processing conditions and subsequent heat treatment on the transformation behavior of some rapidly solidified copper-base shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, 1984, vol. 15, no 3, p. 471-480.
- [47] LARA-RODRIGUEZ, G. A., et al. The effect of rapid solidification and grain size on the transformation temperatures of Cu–Al–Be melt spun alloys. *Materials Characterization*, 2006, vol. 57, no 3, p. 154-159.
- [48] KAYA, M.; BUĞÜTEKIN, A.; ORHAN, N. Effect of solution treatment on thermal conductivity of porous NiTi shape memory alloy. *International Journal of Thermophysics*, 2011, vol. 32, no 3, p. 665-673.
- [49] MOYA, X.; KAR-NARAYAN, S.; MATHUR, N. D. Caloric materials near ferroic phase transitions. *Nature materials*, 2014, vol. 13, no 5, p. 439-450.
- [50] BINGHAM, N. S.; PHAN, M. H.; SRIKANTH, H.; TORIJA, M. A. Magnetocaloric effect and refrigerant capacity in charge-ordered manganites. *Journal of Applied Physics*, 2009, vol. 106 no. 2, p. 3909.
- [51] NANTO, D.; PENG, Z.; SONG, Y. Y.; YU, S. C.; TELEGIN, S.; ELOCHINA, L.; TELEGIN, A. Magnetocaloric Effect and Refrigerant Capacity of Non-Stoichiometric Single Crystalline. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 2012, vol.48 no.11, p. 3995-3998.
- [52] LI, G.; ZHANG, X.; KOU, Z.; LI, Q.; SUN, Y.; CHENG, Z. Improvement of refrigerant capacity of La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> single crystal with a few percent Fe doping. *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, 2009, vol. 52, no. 6, p. 809-812.

[53] BINGHAM, N. S., LAMPEN, P. J., PHAN, M. H., YU, S. C., & SRIKANTH, H. Magnetocaloric effect and refrigerant capacity in  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.42, 0.44, 0.46$ ) manganites. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol.111, no.7, 07D705.

[54] ANNAORAZOV, M. P., ASATRYAN, K. A., MYALIKGULYEV, G., NIKITIN, S. A., TISHIN, A. M., & TYURIN, A. L. Alloys of the Fe Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators. *Cryogenics*, 1992, vol. 32, no.10, p.867-872.