

**TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA**

**DESARROLLO DE MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA
DE ALTA HISTÉRESIS PARA DISIPACIÓN DE ENERGÍA EN
ESTRUCTURAS SISMORRESISTENTES**

**Franco de Castro Bubani
Doctorando**

**Dr. Marcos Sade
Director**

**Dr. Francisco Lovey
Codirector**

Miembros del jurado

**Dr. Alfredo Tolley
Dr. Edmundo Lopasso
Dra. Graciela Bertolino
Dr. Jorge Pelegrina
Dr. Pierre Arneodo
Dr. Ricardo Romero**

Fecha: 17 de noviembre de 2014

**Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina**

Índice de abreviaturas

A_F – Temperatura en la cual termina la retransformación de martensita a austenita, sin tensiones mecánicas aplicadas.

A_S - Temperatura en la cual inicia la retransformación de martensita a austenita, sin tensiones mecánicas aplicadas.

M_F - Temperatura en la cual termina la transformación de austenita a martensita, sin tensiones mecánicas aplicadas.

M_S - Temperatura en la cual inicia la transformación de austenita a martensita, sin tensiones mecánicas aplicadas.

AMF – Aleación con Efecto Memoria de Forma

AMFs – Aleaciones con Efecto Memoria de Forma

Índice de contenidos

Capítulo 1 - Introducción

- 1.1 Los sismos y sus efectos en las estructuras civiles
- 1.2 Sistemas de protección ante sismos
 - 1.2.1 Sistemas de aislamiento sísmico
 - 1.2.2 Sistemas de disipación de energía
 - 1.2.3 Sistemas activos
- 1.3 Aleaciones con efecto memoria de forma (AMFs)
- 1.4 Aleaciones base Cu
 - 1.4.1 Pseudoelasticidad y el efecto memoria en aleaciones base Cu
 - 1.4.2 El efecto de los precipitados en AMFs base Cu
- 1.5 Las nuevas AMFs base Fe
- 1.6 AMFs como amortiguadores de oscilaciones mecánicas
- 1.7 Objetivos de la tesis
- 1.8 Organización del trabajo

Capítulo 2 - Procedimientos Experimentales

- 2.1 Método de Fabricación de las Aleaciones de CuZnAl
- 2.2 Crecimiento de los monocristales sin semilla
- 2.3 Reorientación de los monocristales por medio de una semilla
- 2.4 Determinación de la orientación cristalina
- 2.5 Ensayos mecánicos
 - 2.5.1 Fabricación de las probetas para ensayos mecánicos
 - 2.5.2 Ensayos de tracción monotónica
 - 2.5.3 Ensayos de ciclado
- 2.6 Tratamientos térmicos
- 2.7 Microscopía electrónica de transmisión
 - 2.7.1 Preparación de las muestras
 - 2.7.2 Observación al microscopio
- 2.8 Determinación de M_S , M_F , A_S y A_F por resistividad eléctrica

Capítulo 3 - Efecto de la introducción de precipitados en la transformación 18R-6R

- 3.1 Introducción del capítulo
- 3.2 Materiales y métodos
- 3.3 Resultados
- 3.4 Discusión
- 3.5 Conclusiones

Capítulo 4 – Ciclado pseudoelástico a través de la Transformación Martensítica 18R-6R en aleaciones CuZnAl con Nanoprecipitados

- 4.1 Introducción del capítulo
- 4.2 Procedimiento experimental
- 4.3 Resultados experimentales
 - 4.3.1 El comportamiento bajo ciclado mecánico a distintas frecuencias y temperaturas
 - 4.3.2 Estudio de la estabilización cuasiestática de la fase 6R
- 4.4 Discusión
- 4.5 Conclusiones

Capítulo 5 – Transformaciones Martensíticas Inducidas por Tensión y Estabilidad de Fases en Monocristales de CuAlBe con Efecto Memoria

- 5.1 Introducción
- 5.2 Detalles experimentales
- 5.3 Resultados experimentales
- 5.4 Discusión
 - 5.4.1 Acerca de la cuasi-reversibilidad de las transformaciones martensíticas
 - 5.4.2 Morfología de las curvas σ - ϵ
 - 5.4.3 El diagrama de transformación de fases metaestables
- 5.5 Conclusiones

Capítulo 6 – Primeros Experimentos y Simulaciones Numéricas de un Pórtico con un Sistema Amortiguador Basado en Monocristales de CuZnAl

6.1 Introducción del capítulo

6.1.1 Objetivos

6.1.2 Simulaciones computacionales

6.1.3 El método de Newmark- β y el Método de la Aceleración Media

6.2 Materiales y Métodos

6.2.1 El sistema experimental

6.2.2 El modelo numérico con un grado de libertad

6.3 Resultados

6.3.1 Resultados experimentales

6.3.2 Modelo numérico con un grado de libertad

6.3.3 Predicciones del modelo numérico

6.4 Discusión

6.4.1 Ensayos experimentales con el prototipo

6.4.2 El modelo numérico con un grado de libertad

6.4.2.1 Oscilaciones libres

6.4.2.2 Oscilaciones forzadas

6.5 Conclusiones

Capítulo 7 – Conclusiones

Agradecimientos

Referencias

Apéndice A - Acerca de la cristalografía de las transiciones martensíticas en CuAlBe

Apéndice B – El código utilizado para las simulaciones presentadas en el Capítulo 6

Listado de publicaciones

Resumen

En esta tesis, las propiedades mecánicas de monocristales de CuZnAl y CuAlBe con efecto memoria son estudiadas, con vistas a posibles aplicaciones en estructuras sismorresistentes. Con el objetivo de optimizar las propiedades relacionadas a la amortiguación de vibraciones mecánicas, se estudia el efecto de la introducción de precipitados de otras fases sobre la formación de la martensita 6R. Se estudia el comportamiento mecánico asociado a la transformación secuencial martensita-martensita, a partir de la fase 18R hacia la estructura martensítica 6R, a distintas velocidades, en monocristales CuZnAl. La capacidad de amortiguación es evaluada por medio de un prototipo y un modelo numérico con un grado de libertad. Los resultados obtenidos indican que la histéresis asociada a las transformaciones martensíticas en monocristales de CuZnAl con precipitados puede ser aprovechada en sistemas amortiguadores de oscilaciones mecánicas.

Palabras claves: efecto memoria, transformaciones martensíticas, precipitación, pseudoelasticidad, propiedades mecánicas, aleaciones base Cu.

Development of high hysteresis shape-memory materials for energy dissipation in seismic-resistant structures.

In this thesis, the mechanical properties of CuZnAl and CuAlBe shape-memory alloy single crystals are studied, aiming at possible applications in seismic-resistant structures. The effect of the introduction of precipitates of other phases on the formation of 6R martensite is studied, with the objective of optimizing the properties related to the damping of mechanical vibrations. The mechanical behavior associated with the sequential martensite-martensite transformation from the 18R phase to the 6R martensite, at different speeds, is studied in CuZnAl single crystals. Damping capacity is assessed by using a prototype and a numeric model with one degree of freedom. The results obtained show that the hysteresis associated with the martensitic transformations in CuZnAl single crystals with precipitates can be used in mechanical damping systems.

Keywords: shape-memory effect, martensitic transformations, precipitation, pseudoelasticity, mechanical properties, Cu-base alloys.

Capítulo 1 - Introducción

1.1 Los sismos y sus efectos en las estructuras civiles

Sismos son eventos que, dependiendo de su magnitud, pueden liberar enormes cantidades de energía como ondas sísmicas que se propagan por la Tierra e interactúan con las estructuras civiles, generando fuerzas inerciales de corta duración pero gran magnitud, asociadas al movimiento del suelo sobre el cual la estructura tiene sus fundaciones [1]. Las fuerzas en una estructura sometida a un sismo son, básicamente, el resultado de la inercia de la propia estructura ante las aceleraciones en su base. Además, la excitación sísmica provoca una respuesta dinámica de la estructura. Los movimientos del suelo generados por los sismos tienen carácter periódico y, dependiendo del suelo, de la amplitud y distribución espectral de las ondas sísmicas y de la distribución de masa, rigidez y la geometría de la estructura, determinados modos de vibración serán excitados, con mayor o menor intensidad [1].

En sismos de mayor magnitud, la amplitud de las oscilaciones puede ser suficiente para propagar fisuras y generar deformaciones plásticas en determinados miembros estructurales y conexiones de la estructura. En estas condiciones, varios fenómenos pueden ocurrir: 1. La estructura deja de comportarse linealmente y, para su estudio o simulación, es necesario usar métodos no lineales de dinámica estructural; 2. Hay disipación de energía por la propagación de fisuras y la deformación plástica de miembros estructurales y conectores, amortiguando las oscilaciones; 3. El daño generado por la deformación plástica de los miembros estructurales y conexiones tiende a reducir la rigidez global de la estructura, lo que también cambia sus características dinámicas y puede ser suficientemente alto para provocar el colapso plástico de la estructura; 4. Si los miembros y conexiones estructurales usados en la estructura no tienen suficiente ductilidad para soportar la deformación plástica impuesta por el sismo, éstos pueden fracturarse, resultando en el colapso de la estructura o de parte de ésta. 5. Al final del sismo, puede ser necesario reparar la estructura o, dependiendo del daño sufrido, reconstruirla [1].

En un sismo, la estructura se comporta como un oscilador con múltiples grados de libertad sometido a una excitación externa. Para estudiar el comportamiento mecánico de una estructura sometida a una excitación sísmica es necesario emplear las herramientas de dinámica estructural [1].

Es importante que las construcciones en zonas de riesgo sísmico tengan en cuenta los esfuerzos estructurales generados por posibles movimientos telúricos. Hay distintas soluciones tecnológicas para lograrlo, dependiendo de las características de la estructura, su utilización, el suelo y la zona en donde está ubicada. Se presenta un resumen de los principales métodos pasivos de protección ante sismos en el ítem 1.2, pero una discusión completa sobre los métodos de protección ante sismos disponibles para estructuras civiles está fuera del ámbito de este trabajo y puede ser encontrada en la literatura [2].

Para estudiar los efectos de un sismo en una estructura, normalmente se considera que el suelo se mueve horizontalmente. Los movimientos verticales y distorsiones del suelo son normalmente ignorados, pues no generan grandes esfuerzos en las estructuras [1]. Se puede excitar la estructura a una frecuencia determinada o bien usar un espectro de frecuencias que reproduce algún sismo histórico. El estudio puede ser realizado en un modelo físico o en un modelo computacional, normalmente usando el método de los elementos finitos.

1.2 Sistemas de protección ante sismos

El abordaje convencional a la protección de estructuras ante sismos está basado en el concepto de evitar la fractura de sus elementos estructurales evitando, por lo tanto, el colapso de la estructura. Sin embargo, ante un sismo violento, las estructuras proyectadas bajo ese concepto pueden sufrir daños importantes (deformación plástica y fisuras), lo que inviabiliza su uso posterior. Esto es un grave problema para estructuras que tienen que permanecer operativas durante e inmediatamente después del sismo, como hospitales, servicios de emergencia, escuelas, etc. Además, aunque los elementos estructurales resistan el sismo, todo lo que se encuentra en el interior de la estructura puede sufrir daños considerables, incluyendo a sus ocupantes: las oscilaciones pueden provocar caídas y

choques entre equipos, máquinas, muebles y personas. Además, las oscilaciones pueden dañar elementos no estructurales que pertenecen a la construcción, como lámparas, cielos rasos, paredes, ventanas, etc., con importantes pérdidas materiales y el riesgo de lastimar o matar a los ocupantes [2].

Ante la necesidad de minimizar los daños provocados por los terremotos, fueron desarrollados sistemas antisísmicos cuyo principal objetivo es minimizar la amplitud de las oscilaciones. Dichos sistemas, además de brindar protección a los elementos estructurales, minimizan los daños a todo lo que se encuentra dentro de las estructuras, incluyendo a sus ocupantes [2]. Estos sistemas pueden ser clasificados en tres categorías según su modo de operación [3]: 1- sistemas de aislamiento, 2- sistemas pasivos de disipación y 3- sistemas activos. Una breve descripción de cada uno de los tipos de sistema se encuentra a continuación. No serán discutidos los sistemas pasivos del tipo amortiguador de masa sintonizada (*tuned mass damper*, en inglés), puesto que su principal propósito en edificios es minimizar la respuesta dinámica a vientos fuertes [1].

1.2.1 Sistemas de aislamiento sísmico

El objetivo de estos sistemas, cuando son empleados en edificios, es desacoplar dinámicamente la superestructura de sus fundaciones, minimizando la excitación proveniente de las ondas sísmicas. Esto se logra con un sistema mecánico que transmite fuerzas verticales pero permite desplazamientos horizontales que, en algunos casos, pueden llegar a 80 cm [2]. Normalmente, en edificios, los sistemas de aislamiento sísmico son instalados entre la superestructura y las fundaciones, o un poco más arriba, en el primer piso. En puentes, estos sistemas normalmente se ubican entre las columnas de sustentación y el tablero. Por lo general, los sistemas de aislamiento sólo filtran las componentes horizontales de las ondas sísmicas, que son las más dañinas para la estructura, pero existen sistemas que también filtran las componentes verticales. Durante un sismo, el suelo se desplaza por el efecto de las ondas sísmicas pero la parte aislada de la estructura (la superestructura de un edificio o el tablero de un puente) se desplaza muy poco de su posición original, por cuenta de su propia inercia, una vez que el sistema aislador permite desplazamientos horizontales relativos. Dinámicamente, el modo fundamental de una

estructura aislada sísmicamente es su movimiento como cuerpo rígido, con período superior al modo fundamental de la misma estructura sin aislamiento y con la amortiguación provista principalmente por el sistema de aislamiento [1]. En algunos casos, se han instalado amortiguadores antisísmicos entre la parte aislada y la parte no aislada de la estructura, con el objetivo de proveer amortiguación adicional [1].

Un sistema aislador ideal no transmitiría fuerzas sísmicas horizontales del suelo a la estructura y no tendría límites máximos de desplazamiento relativo. En el caso ideal, la estructura permanecería perfectamente inmóvil. Sin embargo, en la práctica, los sistemas aisladores poseen amortiguación, que es una forma de acople mecánico e involucra la transmisión de cargas horizontales. Los aisladores, asimismo, poseen límites máximos de desplazamiento. Consecuentemente, en la vida real, la parte aislada de la estructura suele oscilar como un cuerpo rígido (modo fundamental) con periodos superiores a 1 s [2].

Además de excitar oscilaciones de cuerpo rígido en las estructuras aisladas (modo fundamental), los sismos pueden hacer que el suelo se desplace permanentemente. Es importante que la posición relativa de la estructura en relación al suelo sea la misma, antes y después del sismo. Esta capacidad recibe el nombre de "recentrado" y es una característica muy deseable en los sistemas sismorresistentes, pues puede ser necesario aplicar fuerzas mecánicas para que la estructura vuelva a su posición original en relación al suelo si el sistema sismorresistente no posee la capacidad de recentrado.

La magnitud de las cargas horizontales transmitidas a la superestructura normalmente dependerá del desplazamiento relativo siendo que, cuanto mayor el desplazamiento, mayores serán las cargas transmitidas. Sin embargo, los aisladores son capaces de minimizar las cargas horizontales a una pequeña fracción de lo que serían sin la presencia de estos dispositivos y, por lo tanto, las aceleraciones horizontales impuestas a la superestructura son pequeñas, resultando en cargas dinámicas pequeñas y poca deformación. Se logra minimizar la respuesta dinámica y tanto los daños a los miembros estructurales como los daños internos a los componentes no estructurales, objetos y personas dentro del edificio son minimizados o completamente eliminados [3].

Distintas clases de aisladores sísmicos han sido desarrollados. A continuación, serán presentados de manera sucinta dos tipos de aisladores sísmicos comúnmente usados en estructuras civiles. La Fig. 1.1 muestra, de manera esquemática, un aislador sísmico con núcleo de plomo:

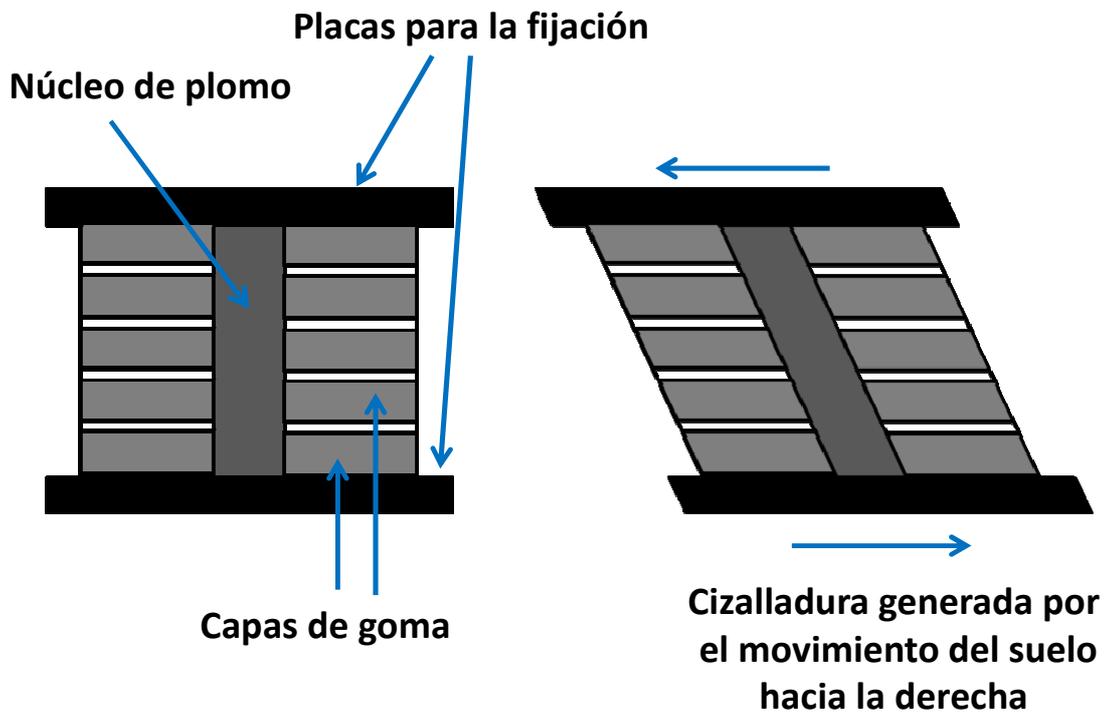


Figura 1.1: diagrama esquemático de aisladores sísmicos con núcleo de plomo, sin desplazamiento relativo (izquierda) y con desplazamiento (derecha).

Un aislador sísmico con núcleo de plomo está formado por capas alternadas de goma y acero. Un cilindro sólido de plomo se encuentra en el centro del aislador. Arriba y abajo, el aislador posee placas de acero que son usadas para fijar el aislador a la superestructura y a sus fundaciones (cuando se lo instala en edificios), respectivamente. En cada movimiento relativo entre las fundaciones y la superestructura, el núcleo de plomo se deforma plásticamente, disipando energía. El aislador posee alta rigidez en la dirección vertical, pero es muy flexible en la dirección horizontal, considerándose la magnitud de las cargas involucradas en el proceso. La Fig.1.2 muestra la instalación de un sistema aislador en Utah State Capitol Building en Salt Lake City, Utah, EEUU, y la vista exterior del edificio.



Figura 1.2: izquierda: sistema aislador antisísmico entre la fundación y la superestructura del Utah State Capitol Building [4] y derecha: vista exterior del edificio en 2010 [5].

Otro dispositivo de aislamiento sísmico frecuentemente utilizado son los deslizadores esféricos, mostrados esquemáticamente en la Fig. 1.3. En este sistema, la superestructura es soportada por deslizadores metálicos que tienen una superficie convexa y bajo coeficiente de fricción. Durante un sismo, la superestructura puede moverse con los deslizadores que, por poseer superficies curvas, obligan a la superestructura a moverse también en la dirección vertical. La fuerza necesaria para mover la superestructura verticalmente limita la amplitud de oscilación y puede brindar al sistema la capacidad de recentrado. El radio de curvatura de la superficie de los deslizadores también tiene un efecto sobre el modo fundamental de vibración de la estructura (oscilación como cuerpo rígido).

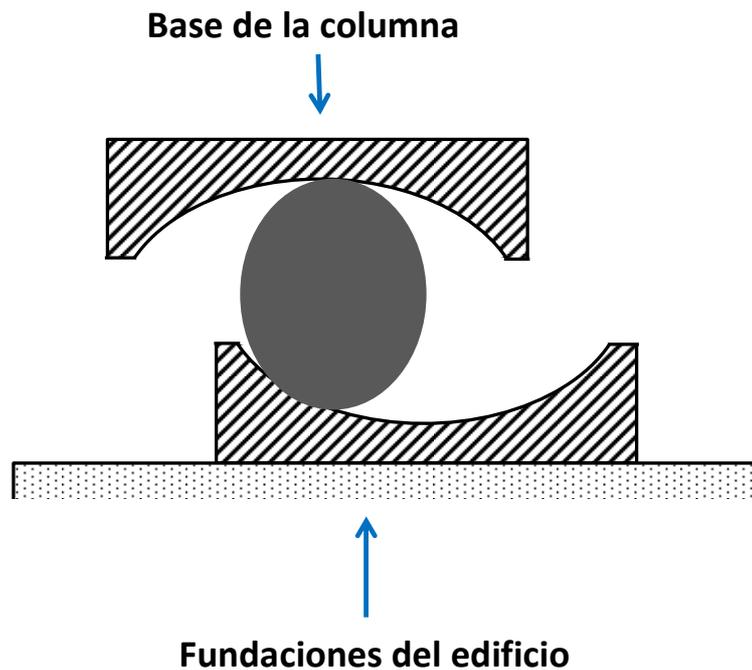


Figura1.3: deslizadores esféricos.

También se han probado sistemas aisladores antisísmicos basados en aleaciones con memoria de forma (AMF), con buenos resultados [6].

1.2.2 Sistemas de disipación de energía

Los sistemas de disipación de energía emplean elementos que agregan amortiguación, introduciendo histéresis a la curva fuerza vs. desplazamiento de la estructura. Consecuentemente, se limita la respuesta dinámica (amplitud de oscilación) y se minimizan los daños provocados por los sismos. Normalmente, estos sistemas son instalados entre elementos estructurales sometidos a grandes desplazamientos relativos durante un sismo, de modo de maximizar la amortiguación lograda. Sin embargo, los amortiguadores sísmicos también pueden ser instalados entre la base y la parte sísmicamente aislada de una estructura, es decir, entre las fundaciones y la superestructura, en el caso de edificios, o entre las columnas y el tablero, en puentes.

El objetivo principal de los amortiguadores sísmicos es lograr que la mayor parte posible de la energía del sismo se disipe en ellos, en lugar de dañar la estructura con deformación plástica y propagación de fisuras [2]. Varios tipos de amortiguadores sísmicos han sido desarrollados, basados en distintos métodos de disipación de energía: elastoplásticos, viscosos, viscoplásticos, fricción, etc. [7, 8]. También se han probado sistemas de amortiguación sísmica basados en aleaciones con memoria de forma, con resultados prometedores [6, 9-12]. Las figuras 1.4 y 1.5 muestran amortiguadores sísmicos viscosos durante su instalación.

En los amortiguadores viscosos, un fluido se desplaza a través de orificios siempre que el amortiguador se extiende o se contrae. Los efectos fluidodinámicos en el interior del amortiguador generan una fuerza que, en el caso ideal, depende linealmente de la velocidad de extensión o contracción (modelo viscoso de amortiguación). Por ende, en una estructura que oscila con una función sinusoidal, las cargas aplicadas por amortiguadores viscosos ideales también serán sinusoidales y estarán desfasadas 90° en relación a las cargas sísmicas: en los extremos de desplazamiento de la estructura, la aceleración y las cargas sísmicas están en sus valores máximos pero, como la velocidad de la estructura es igual a cero, los amortiguadores no aplican fuerzas a la estructura. Sin embargo, cuando la estructura pasa por su posición de equilibrio, la aceleración y las cargas sísmicas son iguales a cero pero, como la velocidad es máxima, las cargas aplicadas por los amortiguadores viscosos también son máximas.

En los amortiguadores por fricción, se disipa energía por el movimiento relativo entre dos superficies. En el caso ideal (modelo de Coulomb de fricción), la fuerza generada por esos sistemas es constante y opuesta a la dirección de desplazamiento, siempre que exista movimiento relativo entre las superficies.

El principio de funcionamiento del sistema propuesto en este trabajo es la disipación de energía mecánica por medio de la histéresis de transformaciones martensíticas en aleaciones con memoria de forma, por lo que se encuadra en esta categoría, aunque también se han propuesto sistemas de aislamiento antisísmico basados en AMF [6].



Figura 1.4: amortiguadores antisísmicos con 2670 kN de fuerza máxima, usados en la actualización (*retrofitting*) de un edificio de 8 pisos construido en 1962 en Los Angeles, CA, EEUU. Izquierda: instalación de los amortiguadores. Derecha: detalle de la conexión amortiguador-estructura. Fotografías cedidas por la empresa Taylor Devices Inc.



Figura 1.5: amortiguadores antisísmicos con 1670 kN de fuerza máxima, instalados durante la construcción del centro de investigación y tecnología Helix Project de Immunex Corp, con 3 pisos en Seattle, WA, EEUU, 2002. Izquierda: instalación de un amortiguador. Derecha: detalle de la conexión amortiguador-estructura. Fotografías cedidas por la empresa Taylor Devices Inc.

1.2.3 Sistemas activos

Los sistemas activos de control estructural son dispositivos que aplican fuerzas, con un sistema de control en tiempo real basado en las mediciones de sensores ubicados en la estructura. Estos sistemas reaccionan a estímulos del ambiente, mejorando el comportamiento dinámico de la estructura y minimizando la respuesta a la excitación [13].

Tradicionalmente, el control estructural activo es empleado en Ingeniería Mecánica, Aeroespacial y Defensa. Su aplicación en Ingeniería Civil es relativamente reciente y presenta desafíos específicos que deben ser superados: el comportamiento dinámico no lineal de la estructura, la falta de información precisa sobre las características de la excitación a la que la estructura estará sometida, la gran magnitud de las fuerzas en los actuadores y la alta confiabilidad requerida a estos sistemas [3, 13]. Sin embargo, los sistemas de control activo de estructuras han sido aplicados en edificios, principalmente en Japón, y han logrado minimizar la respuesta dinámica de las estructuras a vientos fuertes y sismos [13].

El sistema más común es el amortiguador activo de masa sintonizada (*active tuned mass damper*, en inglés), que es una masa con uno o dos grados de libertad horizontales, normalmente ubicada en el tope del edificio, que se mueve por actuadores comandados por un sistema de control en tiempo real. El sistema detecta los movimientos de la estructura por medio de sensores, calcula la reacción necesaria y comanda los actuadores para que muevan la masa de modo de minimizar la respuesta dinámica de la estructura [13].

1.3 Aleaciones con efecto memoria de forma (AMFs)

Las AMFs son aleaciones que poseen la capacidad de volver a una forma predefinida cuando la temperatura aumenta en una cierta cantidad de grados, que depende de la aleación. Normalmente, las AMFs pueden ser deformadas a temperaturas bajas y, al calentarse el material, vuelven a la forma original.

Varios sistemas poseen efecto memoria como, por ejemplo, AuCd, CuZn, CuAlNi, CuZnAl, NiTi, InTi, FePt, entre otros. Sin embargo, entre los sistemas que han recibido mayor atención por parte de la comunidad científica se destacan las aleaciones base Cu y NiTi, ya sea por su costo o por sus propiedades mecánicas.

La base del efecto memoria es la transformación martensítica desde una fase metaestable, conocida como austenita. Al bajar la temperatura sin aplicar tensiones mecánicas, la austenita empieza a transformarse a una fase martensítica con una celda unitaria distinta a la temperatura que recibe el nombre M_S . La temperatura a la cual termina la transformación martensítica recibe el nombre de M_F . En AMFs, esta transformación inducida térmicamente puede ser revertida, es decir, la martensita puede retransformar a austenita cuando se calienta la aleación: la temperatura a la cual la martensita empieza a retransformar a austenita recibe el nombre de A_S y la temperatura a la cual la transformación termina recibe el nombre de A_F . Es importante mencionar que las temperaturas de transformación de austenita a martensita no coinciden con las temperaturas de retransformación, es decir, M_S es inferior a A_F y A_S es superior a M_F . Esta diferencia entre las temperaturas mencionadas implica la existencia de histéresis entre la transformación y retransformación, que puede ser medida en unidades de temperatura. Un efecto similar, discutido a continuación, ocurre cuando la martensita es inducida mecánicamente: la histéresis entre la transformación y la retransformación, en este caso, puede ser medida en unidades de tensión mecánica.

Pese a que la martensita es una fase distinta de la austenita, la martensita inducida térmicamente no implica un cambio macroscópico de forma del material pues, desde la austenita, se forman distintas variantes de martensita, cada una con orientación cristalográfica distinta en relación a la austenita. Sin tensión mecánica aplicada, la suma de los cambios producidos por cada variante de martensita resulta en un cambio macroscópico de forma de magnitud despreciable.

Cuando el material está en estado martensítico, es relativamente fácil reorientar las placas de martensita con la aplicación de una fuerza mecánica, lo que cambia la forma del material, dentro de determinados límites. Al quitar la fuerza, el material permanece en su

condición deformada pero, cuando se calienta el material por encima de la temperatura de retransformación, la martensita retransforma a la fase austenítica y el material recupera su forma original. Este fenómeno recibe el nombre de “efecto memoria de forma”.

Otro efecto interesante que poseen algunas AMFs es la pseudoelasticidad, que ocurre cuando la aleación es mantenida a una temperatura superior a la temperatura A_F . En esas condiciones, la austenita se transforma a martensita con la aplicación de una fuerza mecánica y el material se deforma. Sin embargo, al quitarse la fuerza, la martensita inducida mecánicamente retransforma a austenita y el material recupera su forma original. Las tensiones asociadas a la transformación son superiores a las tensiones de retransformación, generándose histéresis y disipación de energía por el material, lo que puede ser aprovechado en dispositivos de amortiguación. La magnitud de la deformación asociada al efecto pseudoelástico es muy superior a la deformación elástica del material.

El rango de temperaturas en el cual se observa la Pseudoelasticidad está limitado por los fenómenos de deformación plástica que predominan a partir de una temperatura habitualmente denominada M_D .

El efecto pseudoelástico y la disipación de energía asociada son la base de la propuesta de este trabajo y serán discutidos en más detalle en la sección 1.4.1.

1.4 Aleaciones base Cu

El Cu es uno de metales de mayor importancia comercial, con una gran cantidad de aleaciones disponibles para aplicaciones que necesiten alta conductividad eléctrica y térmica, resistencia a la corrosión y facilidad de fabricación, entre otras propiedades. En la actualidad, sus principales aplicaciones están en la industria electrónica, material eléctrico, cañerías, municiones, en la industria náutica y en adornos [14].

Históricamente, la humanidad ha utilizado el cobre y sus aleaciones desde hace miles de años. En la edad de bronce, se descubrió que es posible aumentar considerablemente la resistencia del cobre con la adición de estaño, lo que resulta en el

grupo de aleaciones actualmente conocido como bronce. En esa época, el bronce fue extensivamente utilizado como materia prima para la fabricación de material bélico, hasta que se desarrolló la capacidad de reducción del mineral de hierro a hierro metálico. Posteriormente, se desarrollaron otras aleaciones base Cu, que también reciben el nombre genérico de bronce.

Otro grupo de aleaciones de Cu con mucha importancia histórica es el latón, que también es utilizado desde la edad de bronce. Básicamente, un latón es una aleación de Cu y Zn y, al igual que sucede con los bronce, varias aleaciones con composiciones químicas y aleantes distintos reciben el nombre genérico de latón. En la actualidad, los latones son un grupo de aleaciones muy importante y que está presente en nuestra vida cotidiana.

Las aleaciones estudiadas en este trabajo pueden ser clasificadas como latones por su composición química. Sin embargo, poseen propiedades especiales y mecánicamente se comportan de manera muy distinta a los latones comunes. Las principales características de las aleaciones estudiadas en este trabajo serán tratadas a continuación.

1.4.1 Pseudoelasticidad y el efecto memoria en aleaciones base Cu

Algunos sistemas ternarios base Cu, como CuZnAl, CuAlBe, CuAlNi, presentan transformaciones martensíticas entre una estructura retenida metaestablemente, llamada austenita, y una estructura de menor simetría conocida como martensita. Por ejemplo, en el caso de las aleaciones de CuZnAl, la austenita es una estructura bcc ordenada a segundos vecinos, también llamada $L2_1$ y que también recibe el nombre de β_3 (en esta tesis, la austenita será llamada de β). Esta fase proviene del temple de una fase bcc desordenada que es estable a temperaturas suficientemente altas, produciéndose el ordenamiento durante el enfriamiento de la misma. Un importante parámetro para la caracterización de estas aleaciones es su concentración electrónica, que se define como el promedio de la cantidad de electrones libres por átomo y que depende directamente de la composición química. Para una concentración electrónica alrededor de 1,48, es posible inducir mecánicamente dos estructuras martensíticas distintas: una estructura del tipo monoclinico con un apilamiento de 18 planos en su celda unidad, que recibe el nombre de 18R, y una

estructura tipo FCC, que recibe el nombre de 6R [15]. Bajo tracción, la fase β se transforma primero a la fase 18R que puede, a su vez, transformarse a una nueva fase martensítica llamada 6R, si la deformación sigue en aumento. La transformación a la fase 6R sucede si uno trabaja con monocristales con orientación cercana al [100] de la fase β y aplica tensiones en modo de tracción. La estabilidad relativa es adicionalmente dependiente de la composición, por lo cual las tensiones de las transformaciones martensíticas también dependen de la composición química. Bajo ciertas condiciones particulares de tensión y temperatura se puede obtener la fase martensítica conocida como 2H con un apilamiento de 2 planos en su celda convencional [16, 17, 18].

La estabilidad relativa entre las fases martensíticas se puede medir por medio de las tensiones aplicadas que son necesarias para provocar la transición de fases a una temperatura determinada. La deformación total que se obtiene mediante la formación consecutiva de ambas estructuras martensíticas es de aproximadamente 20%, dependiendo de la orientación cristalográfica [19], superando ampliamente la correspondiente al rango de deformación elástica de cualquier aleación metálica. Bajo ciertas condiciones, esta deformación se revierte al quitar la tensión aplicada, aunque con una cierta histéresis, dando lugar al efecto pseudoelástico, también conocido como superelasticidad. Este efecto, combinado con cambios de temperatura, es de gran interés para diversas aplicaciones en actuadores, robótica, sistemas de amortiguación frente a terremotos, vientos, etc.

Una curva tensión deformación típica de aleaciones CuZnAl con precipitados está mostrada en la Fig. 1.6. Se observa claramente el rango elástico de la fase β seguido por la transformación martensítica β -18R que ocurre a una tensión bien determinada, lo que genera un *plateau* en la curva. Al final de la transformación β -18R, se puede observar el comportamiento elástico de la estructura 18R, seguido por la transformación martensítica 18R-6R, que también genera un *plateau* en la curva. Se invirtió la dirección de movimiento del travesaño antes del final de la transformación 18R-6R, iniciando la descarga en el punto A. En la descarga, se observa el rango elástico de la fase 6R, seguido por las retransformaciones martensíticas 6R-18R y 18R- β . Al final del ciclo, no hay deformación permanente.

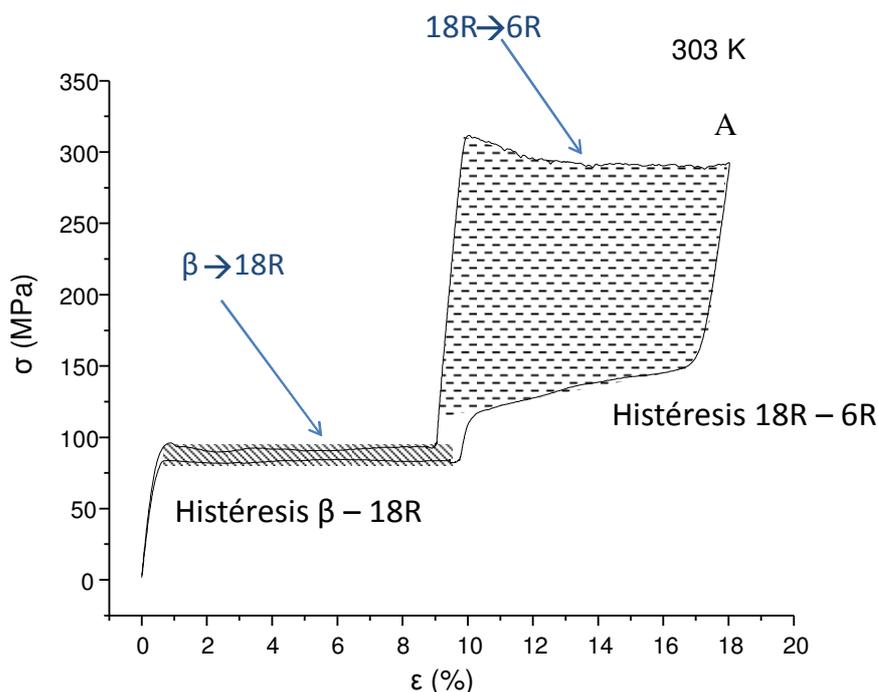


Figura 1.6: curva tensión deformación típica de monocristales de CuZnAl con precipitados. Las transformaciones están indicadas con las flechas y las histéresis por las áreas.

De la figura 1.6 resulta evidente que la histéresis asociada a la transformación 18R-6R es muy superior a la asociada a la transformación β -18R. Como la disipación de energía es directamente proporcional a la histéresis, sería potencialmente ventajoso emplear la transformación 18R-6R en aplicaciones que requieren alta disipación de energía como, por ejemplo, en la amortiguación de oscilaciones mecánicas provocadas por sismos en estructuras civiles. Sin embargo, la deformación plástica que ocurre en la fase 6R durante su formación (en CuZnAl, [19, 20]) es un desafío a superar para que se pueda aprovechar la gran histéresis asociada a esa deformación en dispositivos amortiguadores. Esa deformación plástica ocurre porque la tensión de transformación 18R-6R es suficientemente alta para deformar la fase 6R. Los sistemas de deformación plástica de la fase 6R fueron estudiados por Cuniberti *et al.* [20] y están indicados en la Fig. 1.7 como P2d2, P3d3 y P4d4, donde P indica el plano y d la dirección de deslizamiento. También están mostrados los planos y direcciones de cizalladura de las transformaciones martensíticas β -18R y 18R-6R.

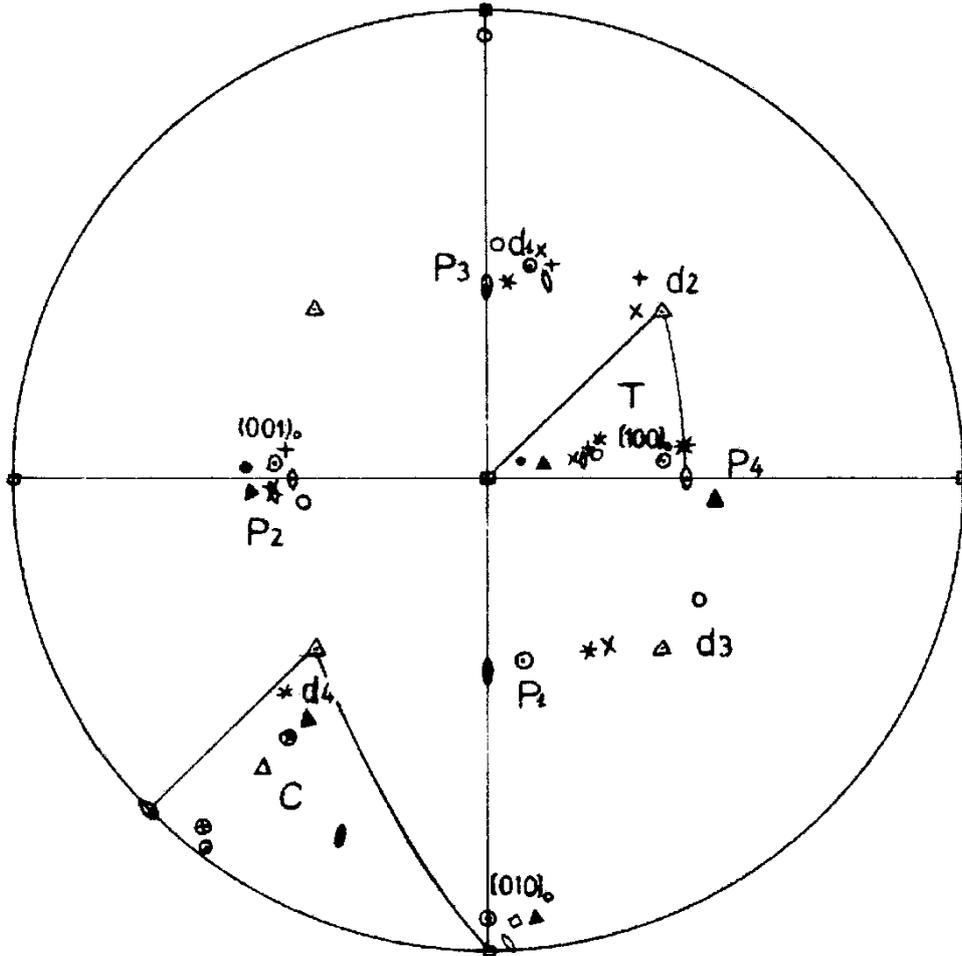


Figura 1.7: Proyección estereográfica $(001)_\beta$ con los resultados de análisis de trazas de los sistemas de deslizamiento. Los ejes de tracción se encuentran en el triángulo T y los ejes de compresión en el triángulo C. Los símbolos identifican las distintas aleaciones estudiadas por los autores en [20]. P1d1: plano de hábito y dirección de cizalladura de la transformación martensítica β -18R. $(001)_0[100]_0$: sistema de cizalladura de la transformación 18R-6R. Pidi (i:2-4): sistemas de deslizamiento de la martensita 6R. $(001)_0[010]_0$: sistema de deslizamiento de las fases 18R y 2H. Reproducción de [20].

Hay dos abordajes básicos distintos para solucionar el problema de la deformación plástica de la fase 6R:

1- Bajar la tensión de transformación 18R-6R. Resultados disponibles en la literatura indican que la tensión de transformación 18R-6R es menor en aleaciones con menor concentración electrónica (e/a) [20]. Es posible obtener la fase 6R sin deformación plástica en aleaciones con concentración electrónica igual o menor que 1,43 [21]. Sin

embargo, aleaciones con esa concentración electrónica presentan dificultades adicionales en su fabricación y, además, muestran problemas de formación de defectos superficiales a muy bajo número de ciclos en procesos de fatiga β -18R, siendo dichos defectos el origen de las fisuras que conducen a la fractura del material [21].

2- Aumentar la tensión a la cual la fase 6R sufre deformación plástica. Se sabe que la presencia de determinados defectos en la estructura del material puede aumentar la resistencia a la deformación plástica [22]. En este trabajo, se usó un tratamiento térmico de precipitación para generar una estructura de nanoprecipitados para aumentar la tensión a la cual la fase 6R sufre deformación plástica, alejándola de la tensión de transformación.

1.4.2 El efecto de los precipitados en AMFs base Cu

La formación de precipitados en aleaciones base Cu es un tema de fuerte interés, tanto del punto de vista académico como en lo concerniente a las aplicaciones de estos materiales. Las transformaciones martensíticas en las aleaciones base Cu ocurren entre fases metaestables, las cuales, por acción de procesos difusivos, pueden modificar sus propiedades y, dependiendo de las temperaturas de exposición, dar lugar a la precipitación de fases más estables. En este trabajo, los precipitados observados corresponden a la fase γ , que es un intermetálico coherente con la matriz β . Esta precipitación puede mejorar las propiedades mecánicas, en particular dificultando la deformación plástica pero, a la vez, modificando la concentración de la aleación matriz con los consiguientes cambios en las temperaturas de transformación y, por ende, en el rango de temperaturas donde cada aleación es utilizable para aplicaciones de diverso tipo [23]. Las aleaciones base Cu son sensibles a la acción de procesos difusivos a temperaturas cercanas a la ambiente, lo que requiere un conocimiento detallado de las condiciones de precipitación. Además, los precipitados pueden interactuar mecánicamente con los frentes de transformación, dificultando su movimiento y aumentando las tensiones de transformación.

1.5 Las nuevas AMFs base Fe

Recientemente, se ha reportado una superelasticidad muy grande en aleaciones base Fe [24, 25]. Una aleación base Fe altamente texturada, con efecto pseudoelástico, con composición Fe-28,85Ni-17,59Co-5,45Al-7,94Ta-0,0095B (% en peso), con precipitados ordenados de Ni-Al con estructura BCC fue presentada por Tanaka *et al.* [24]. En un solo ciclo, la histéresis de estas aleaciones es superior a la transformación 18R-6R en monocristales CuZnAl, lo que la convierte en un potencial candidato para aplicaciones de amortiguación sísmica. Sin embargo, la recuperación de forma no es completa, y también es importante evaluar el comportamiento mecánico de esta aleación texturada bajo condiciones de ciclado. Algunos resultados relacionados al comportamiento cíclico de un monocristal de una aleación muy similar a aquella inventada por Tanaka *et al.* fueron recientemente publicados por Krooß *et al.* [26], para más de 100 ciclos. En estos monocristales base Fe, la histéresis es considerablemente menor que en la aleación policristalina texturada y es comparable a la histéresis observada en la transformación 18R-6R en monocristales de CuZnAl. Otra interesante aleación base Fe fue reportada por Otori *et al.* [25]. Esta aleación, con composición Fe-34Mn-15Al-7,5Ni (wt. %), presenta pseudoelasticidad en un rango de temperaturas que va desde 223 K hasta 423 K. Asimismo, estas aleaciones presentan una pequeña dependencia de la tensión crítica para obtener la transformación martensítica con la temperatura. De hecho, el valor absoluto reportado para esta variación es muy cercano al valor obtenido para la transformación 18R-6R en aleaciones base Cu. Estas nuevas aleaciones superelásticas base Fe son muy prometedoras para aplicaciones de amortiguación sísmica, pero más estudios son necesarios para una evaluación detallada del comportamiento dinámico bajo las condiciones de un sismo.

1.6 AMFs como amortiguadores de oscilaciones mecánicas

La posibilidad de utilizar aleaciones con efecto memoria de forma como elementos disipadores para la amortiguación de oscilaciones proviene de la histéresis asociada a las transformaciones martensíticas, que disipa determinada cantidad de energía en cada ciclo pseudoelástico. Sin embargo, varias variables deben ser optimizadas para que se pueda

avanzar en esta dirección: debe lograrse una razonable estabilidad del material en lo concerniente a las temperaturas y/o cargas mecánicas de transformación, a las deformaciones remanentes que afecten a los ciclos pseudoelásticos, al número de ciclos a la fractura, entre otros.

En monocristales de CuZnAl y CuAlBe adecuadamente orientados, es posible extender la deformación y aumentar la histéresis total del ciclo pseudoelástico mediante la utilización de las dos transformaciones martensíticas. Este abordaje abre interesantes expectativas, siempre y cuando se pueda lograr una razonable estabilidad en las propiedades de transformación y buen desempeño en lo concerniente a la deformación plástica y propiedades de fatiga.

Las aplicaciones potenciales de las aleaciones con efecto memoria de forma en amortiguadores de vibraciones mecánicas para estructuras civiles, como edificios y puentes, para amortiguar las oscilaciones producidas por terremotos, vientos, etc. ha sido un tema de creciente interés en los años recientes [6, 27-33].

Varios parámetros relevantes deben ser considerados en este tipo de aplicación, siendo el ancho de la histéresis asociada al ciclo pseudoelástico uno de los parámetros más significativos a considerar. En una primera aproximación, podemos definir el ancho de la histéresis como la diferencia entre las tensiones mecánicas de transformación y retransformación si bien más adelante en este trabajo se considerarán otras variables para caracterizar la histéresis (por ejemplo, el área encerrada por el ciclo pseudoelástico). Cuanto más ancha la histéresis, mayor será la energía disipada en cada ciclo, lo que resulta en un amortiguador más eficiente. En segundo lugar, las tensiones críticas para inducir el efecto pseudoelástico dependen de la temperatura de trabajo de la manera descrita en la ecuación de Clausius-Clapeyron [15]. Una fuerte variación de estas tensiones con la temperatura cambiará la rigidez y el comportamiento dinámico de las estructuras. Como resultado, el comportamiento mecánico de los dispositivos de amortiguamiento también dependerá de la temperatura a la cual estén expuestos. Adicionalmente, otros parámetros importantes que deben ser considerados son: la evolución de los ciclos pseudoelásticos durante el ciclado, el número de ciclos a la fractura, la evolución del material mismo

debido a efectos de difusión atómica en función del tiempo (estabilización de la martensita), variaciones en las temperaturas de transformación, etc. Por último conviene resaltar el rol que juega la deformación pseudoelástica, es decir, aquella deformación que se revierte mecánicamente al quitar la carga mecánica aplicada. Resulta obvio que la mayor disipación corresponderá a un mayor ancho en la histéresis con la máxima deformación pseudoelástica posible.

Hasta ahora, las aleaciones que han sido más estudiadas son aquellas basadas en NiTi, usando la transformación martensítica B2-B19' como un mecanismo pseudoelástico. El ancho medio de histéresis en el primer ciclo pseudoelástico tracción-tracción se encuentra entre 200 MPa y 400 MPa, dependiendo de varios factores: el método de preparación de la probeta, la textura cristalográfica, el diámetro del alambre o dimensiones de la probeta, temperatura de trabajo, cantidad de deformación aplicada, velocidad de deformación, etc. [31, 35-39]. Los alambres de NiTi con textura en la dirección $[1\ 1\ 1]_{B2}$ pueden ser sometidos a aproximadamente 9% de deformación pseudoelástica [39]. Sin embargo, el comportamiento pseudoelástico empeora rápidamente en los primeros ciclos a la vez que evoluciona hacia un comportamiento asintótico. Se llega a un estado final razonablemente estacionario luego de algunos cientos de ciclos. El ancho promedio de histéresis baja a un valor que es aproximadamente la mitad de su valor inicial o incluso menor. Adicionalmente, se acumula deformación permanente en el material durante el ciclado, reduciendo la longitud de la deformación pseudoelástica en una cantidad que podría alcanzar 4% de la longitud útil inicial [6, 15, 33-40], dependiendo de los distintos factores previamente mencionados. Ambos efectos, es decir, la reducción del ancho de la histéresis y la reducción en la deformación pseudoelástica resultarán en una importante reducción en la capacidad de amortiguación durante el ciclado.

Otro aspecto importante que se debe considerar para el uso de AMFs en dispositivos de amortiguación es la dependencia de la temperatura con las tensiones de transformación. En aleaciones NiTi, las tensiones de transformación dependen fuertemente de la temperatura de trabajo [34, 38, 39]. El valor más aceptado para la transformación martensítica B2-B19' es $d\sigma/dT = 6,3\text{ MPa/K}$ [38].

Por otro lado, también se llevaron a cabo algunos estudios interesantes en aleaciones CuAlBe aplicadas a dispositivos amortiguadores. La transformación β -18R en aleaciones CuAlBe policristalinas ha sido elegida para prototipos de amortiguadores para estructuras civiles, tales como casas familiares [6, 33, 41]. El ancho medio de histéresis en el comportamiento pseudoelástico en tracción en aleaciones policristalinas de CuAlBe se encuentra entre 20 y 150 MPa, dependiendo del tamaño de grano, cantidad de deformación pseudoelástica, tratamientos térmicos previos, velocidad de deformación, etc. El comportamiento pseudoelástico en CuAlBe empeora rápidamente en los primeros ciclos hacia un comportamiento asintótico, de manera parecida a las aleaciones NiTi. Se llega a un estado final, razonablemente estable, luego de unos cien ciclos. El ancho de histéresis baja a un valor que es aproximadamente la mitad de su valor inicial o incluso menor en algunos casos. La deformación pseudoelástica en el primer ciclo puede ser aproximadamente 6,5%. Sin embargo, esta deformación recuperable se reduce por el ciclado en una cantidad que depende de varios de los factores mencionados previamente [6, 33, 38, 42, 43]. El valor reportado para la relación entre las tensiones de transformación y la temperatura de trabajo es $d\sigma/dt=2,2$ MPa/K [38], que es muy inferior al valor para NiTi mencionado arriba. Se ha puesto poca atención a la capacidad de amortiguamiento en otras aleaciones base Cu, como CuAlNi [44, 45] o CuAlMn [46]. Las nuevas aleaciones base hierro con efecto memoria [24, 25, 26] son muy prometedoras, pero es necesario avanzar en el conocimiento de sus propiedades ante el ciclado mecánico.

1.7 Objetivos de la tesis

El objetivo de este trabajo es estudiar la transformación 18R-6R de alta histéresis en aleaciones de CuZnAl y CuAlBe, para potenciales aplicaciones de las AMFs. En CuZnAl, la introducción de precipitados de la fase γ , de tamaño nanométrico, en la fase matriz β permite reducir fuertemente la deformación plástica de la martensita 6R y asegurar una deformación reversible con el ciclado mecánico. Se estudia la respuesta del material en función de la temperatura, la deformación y la frecuencia de ciclado, en rangos compatibles con aplicaciones sismorresistentes. Se propone un método no convencional de minimización de la amplitud de las oscilaciones excitadas por ondas sísmicas en estructuras civiles, empleando la aleación de CuZnAl estudiada.

1.8 Organización del trabajo

Esta tesis está subdividida de la siguiente forma: los capítulos 1 y 2 son generales y presentan los aspectos aplicables a todo el trabajo. Los capítulos 3, 4 y 5 están dedicados al estudio experimental y teórico de las propiedades de los materiales utilizados. El cap. 6 se focaliza en una aplicación de la transformación 18R-6R. Para facilitar la lectura independiente de cualquiera de estos capítulos, los capítulos 3, 4, 5, 6 poseen cada uno una sección de introducción al capítulo, de modo que el lector puede ir directamente al capítulo de su interés. El capítulo 7 presenta las conclusiones principales del trabajo.

Capítulo 2 - Procedimientos Experimentales

2.1 Método de Fabricación de las Aleaciones de CuZnAl

Las aleaciones CuZnAl son fabricadas en la Div. Física de Metales del Centro Atómico Bariloche a partir de metales con pureza comercial. Los metales son pesados con una balanza de precisión, de modo que el peso total de la aleación sea igual a 100 g. Los metales son encapsulados en una ampolla de *silica glass* en atmósfera de Ar y fundidos en el horno vertical de crecimiento de monocristales, en la zona de máxima temperatura. Una vez que los metales se funden y se mezclan, la ampolla es sacada del horno y enfriada al aire hasta que la aleación se solidifique. La ampolla es, entonces, sumergida en agua a temperatura ambiente para evitar la descomposición de la fase β de la aleación. Luego del temple, la ampolla es cortada y se saca la aleación. La Fig. 2.1 muestra los metales encapsulados y la Fig. 2.2 la aleación hecha, fuera de la ampolla:



Figura 2.1: metales puros (Cu, Zn y Al) encapsulados en la ampolla.



Figura 2.2: aleación CuZnAl fuera de la ampolla.

2.2 Crecimiento de los monocristales sin semilla

Las aleaciones son cortadas en 4 pedazos de, aproximadamente, 25 gramos cada uno. Los pedazos son nuevamente insertados en una ampolla de *silica glass* en atmósfera de Ar. La ampolla tiene forma de clavo y se calcula previamente la longitud considerando su diámetro interno y el peso del pedazo de aleación, para que se llene totalmente el volumen del clavo, sin desperdiciar material. Se inserta la ampolla de modo que la aleación esté ubicada en la zona más caliente del horno, hasta que se funde y llene la ampolla con forma de clavo.

Luego, se ubica la ampolla en la zona superior del horno, de modo que toda su extensión esté en la zona de temperaturas superiores a la temperatura *liquidus* de la aleación. La ampolla queda en esa posición por 20 minutos para que se estabilicen las temperaturas dentro del horno. Luego, se pone el horno en movimiento ascendente a razón de 9,5 cm/hora.

Se calcula el tiempo necesario para que todo el clavo pase por la zona de solidificación del horno, que corresponde a la zona cuya temperatura es igual a la

temperatura *solidus* de la aleación. Pasado ese tiempo, se saca la ampolla del horno y se realiza un temple sumergiéndolo totalmente en agua a temperatura ambiente, evitándose la descomposición de la fase austenítica. El resultado es un clavo monocristalino con orientación cristalográfica aleatoria.

2.3 Reorientación de los monocristales por medio de una semilla

El crecimiento de monocristales descrito en el punto 2.2 resulta en un clavo monocristalino con orientación cristalográfica aleatoria. Para obtener monocristales con una orientación cristalográfica específica, es necesario emplear una semilla con la orientación deseada.

Para el crecimiento de monocristales con semilla, se necesita un clavo de la aleación, que puede ser tanto un monocristal como un policristal. La semilla debe poseer la orientación adecuada, el mismo diámetro y la misma composición del clavo. La longitud de la semilla debe ser de, aproximadamente, 40 mm. La semilla es colocada en el fondo de la ampolla de *silica glass* con atmósfera de Ar, en contacto con el clavo. La ampolla es cerrada y llevada al horno. Se ubica la ampolla de modo que la semilla esté en la zona con temperaturas inferiores a la temperatura *solidus* de la aleación y el clavo esté en la zona con temperaturas superiores a la temperatura *liquidus*. El clavo se funde totalmente y se suelda a la semilla. Parte de la semilla puede fundirse, pero es importante que parte de la semilla permanezca en estado sólido, para que se mantenga la orientación cristalográfica. Una vez que el clavo está soldado a la semilla, se pone el horno en marcha y se saca la ampolla después del tiempo necesario para que el clavo solidifique totalmente.

Al final del proceso, la ampolla es sumergida en agua a temperatura ambiente, evitándose la descomposición del material. El resultado es un clavo monocristalino con la misma orientación cristalográfica de la semilla. La semilla, que queda soldada al clavo, puede ser cortada y utilizada de nuevo. El método de crecimiento de cristales con orientación preseleccionada fue optimizado en la División Física de Metales a los efectos de llevar adelante la presente tesis.

2.4 Determinación de la orientación cristalina

La orientación cristalográfica del eje de todos los monocristales fue determinada por difracción de rayos X por el método Laue retrodispersado (*backscattered Laue*). Se utilizó una fuente de tensión Siemens Kristalloflex 760 conectada a un tubo generador de rayos X con elemento generador de Cu. Se utilizó una tensión de 20 kV y 20 mA de corriente y una placa convencional para rayos X. El tiempo de exposición fue de 40 minutos y las placas fueron inmediatamente reveladas. Más detalles del método se pueden encontrar en [47].

2.5 Ensayos mecánicos

2.5.1 Fabricación de las probetas para ensayos mecánicos

Las probetas para ensayos mecánicos son fabricadas a partir de los clavos monocristalinos con la orientación cristalográfica adecuada. Las probetas cilíndricas circulares son torneadas por electroerosión o mecánicamente hasta un diámetro útil de 2,5 mm (Fig. 2.3). La longitud útil de la probeta depende de los detalles del ensayo: si se desea instalar un extensómetro en la probeta, la longitud debe ser suficiente para evitar interferencia entre el extensómetro y las mordazas. Si no se desea utilizar extensometría en el ensayo, normalmente es posible utilizar probetas de menor longitud.

Algunas probetas fueron fabricadas con un testigo, que es una extensión cilíndrica circular de 3 mm de diámetro en una de las cabezas. El testigo no está solicitado mecánicamente durante el ensayo de tracción, pero sí pasa por el mismo tratamiento térmico de la muestra y, por lo tanto, su microestructura es representativa de la microestructura de la muestra sin las alteraciones inducidas por el ensayo mecánico. El testigo es una herramienta útil para analizar, entre otras cosas, el efecto del ensayo mecánico en la microestructura de la aleación.

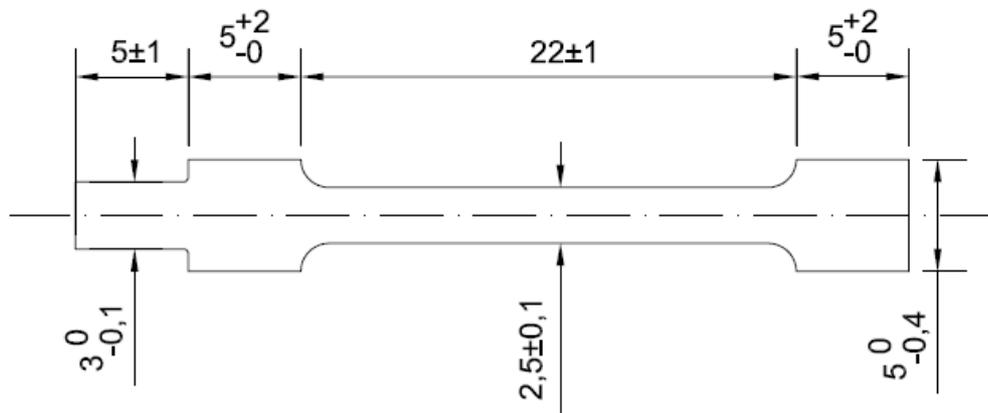


Figura 2.3: dibujo de las probetas de tracción. La extensión a la izquierda es el testigo utilizado en la preparación de muestras de TEM. Las dimensiones están en mm.

Todas las probetas fueron sometidas a uno de los tratamientos térmicos descritos en el punto 2.6 antes del ensayo mecánico.

2.5.2 Ensayos de tracción monotónica

Los ensayos de tracción fueron realizados en una máquina electromecánica Instron 5567 o Instron 1123 con electrónica actualizada al modelo 5567. Un extensómetro Instron modelo 2620-602 fue utilizado en algunos ensayos. La velocidad de desplazamiento del travesaño en la mayoría de los ensayos fue 0,3 mm/min, pues se encontró que los efectos térmicos a esta velocidad son despreciables. Sin embargo, algunos ensayos fueron realizados a velocidades distintas y, para evitar ambigüedades, se mencionará la velocidad de cada ensayo.

Los ensayos a temperaturas distintas de la temperatura ambiente fueron realizados en una cámara de temperatura. Algunos ensayos fueron realizados a temperatura ambiente, sin control por cámara de temperatura.

Para las muestras de CuZnAl, fueron utilizadas celdas de carga Instron con carga máxima de 500 kgf. Para las muestras de CuAlBe, fueron utilizadas celdas de carga Instron con carga máxima de 100 kgf. Fueron utilizadas mordazas ajustadas con tornillos y adecuadas al diámetro de las muestras ensayadas en cada caso. Las mordazas fueron

acopladas a los vástagos por un sistema de crucetas que permite que las mordazas se ajusten automáticamente.

2.5.3 Ensayos de ciclado

Los ensayos de ciclado fueron realizados en máquinas electromecánicas Instron 5567 o Instron 1123 con electrónica actualizada al modelo 5567, a frecuencias inferiores a 0,1 Hz. A frecuencias superiores, se utilizó una máquina servohidráulica MTS 320. Los ensayos a alta frecuencia en la máquina MTS fueron realizados a temperatura ambiente, sin cámara de temperatura. Para los ensayos en las máquinas Instron, se menciona en cada caso si se utilizó una cámara de temperatura o no. En los ensayos realizados en las máquinas Instron, el travesaño se desplazó según una función triangular, es decir, la velocidad se mantuvo constante entre los límites definidos para el ciclado. En los ensayos realizados en la máquina MTS, el travesaño se desplazó según una función sinusoidal.

2.6 Tratamientos térmicos

Dos tratamientos térmicos distintos fueron empleados en las muestras de CuZnAl, según se deseara inducir la formación de precipitados o no. Inicialmente, todas las muestras de CuZnAl fueron calentadas y mantenidas a 1173 K por 30 minutos. Luego, dos procedimientos distintos fueron empleados: para obtener muestras sin precipitados, se hace un temple en agua a 278 K, salvo cuando se menciona otra temperatura. Para obtener muestras con nanoprecipitados, primero las muestras son enfriadas al aire hasta 796 K y, luego, templadas en agua a 278 K [23], salvo cuando se menciona otra temperatura. Este tratamiento térmico, conocido por el nombre de *step quenching*, induce la formación de una distribución fina de nanoprecipitados coherentes con la matriz β , que pueden ser crecidos posteriormente si se calienta la aleación. La densidad de precipitados generada por este tratamiento térmico de precipitación fue medida en el desarrollo de esta tesis y es $\rho = (7 \pm 3) \times 10^{-7} \text{ nm}^{-3}$, con un radio promedio $r = (11 \pm 2) \text{ nm}$. Los tratamientos térmicos de introducción de precipitados se realizaron con una termocupla tipo K soldada a la probeta para monitorear la temperatura en tiempo real. Se mencionará el tratamiento térmico empleado en cada caso (con o sin precipitados).

Algunas probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico para minimizar la cantidad de vacancias, que consiste en mantener la probeta a 373 K por algunos días y luego templarla en agua a temperatura ambiente. Las muestras que fueron sometidas a este tratamiento de minimización de vacancias estarán mencionadas en el texto.

2.7 Microscopía electrónica de transmisión

2.7.1 Preparación de las muestras

Fueron obtenidos discos de aproximadamente 3 mm de diámetro de las muestras, que fueron adelgazados con lija 600 hasta 200 μm de espesor. Los discos fueron entonces sometidos al adelgazamiento final en una máquina Tenupol 3 o Tenupol 5 con sistema *double jet*. La solución utilizada para el pulido fue de 500 ml de agua destilada, 250 ml de alcohol etílico, 250 ml de ácido ortofosfórico, 50 ml de alcohol propílico y 5 g de urea.

2.7.2 Observación al microscopio

Las imágenes y los patrones de difracción fueron obtenidos en un microscopio Philips modelo CM200 a 200 kV, con una lente objetivo *ultra twin*.

2.8 Determinación de M_S , M_F , A_S y A_F por resistividad eléctrica

Para las mediciones de las temperaturas M_S , M_F , A_S y A_F por resistividad eléctrica, se utilizó el método de las cuatro puntas, en un sistema desarrollado por la Div. Física de Metales del CAB. Los detalles del sistema para medir la resistividad eléctrica se encuentran en [48].

Capítulo 3 - Efecto de la introducción de precipitados en la transformación 18R-6R en monocristales de CuZnAl

3.1 - Introducción del capítulo

El presente capítulo tiene como objetivo mostrar la factibilidad del aumento de la tensión de deformación plástica de la fase 6R por medio de la introducción de nanoprecipitados en la aleación. Esto puede alejar la tensión de transformación martensítica de la tensión en la cual ocurre la deformación plástica de la fase 6R, lo que permitiría obtener ciclos completos 18R-6R ó β -18R-6R, sin deformación plástica considerable. Como no hay información disponible acerca de la interacción entre la transformación 18R-6R y los precipitados, este abordaje aplica el conocimiento obtenido de los resultados disponibles en la literatura acerca de la interacción entre los nanoprecipitados y la transformación β -18R a la transformación 18R-6R. El efecto de la introducción de precipitados γ en la transformación ha sido analizado en detalle por otros autores [23, 49-52]. Los nanoprecipitados cambian la composición química de la matriz, lo que cambia las temperaturas de equilibrio entre las fases involucradas y la tensión asociada a la transformación β -18R a una dada temperatura [52]. Sin embargo, éste es un efecto menor para precipitados pequeños, pues el volumen total de los precipitados, que es el principal factor que determina la magnitud del cambio de composición de la matriz, es pequeño.

Se espera que los nanoprecipitados interactúen con las dislocaciones, obstaculizando su movimiento y aumentando las tensiones de deformación plástica de todas las fases de la aleación [50, 53, 54]. La interacción entre frentes de transformación y precipitados también puede tener un efecto en la histéresis asociada a la transformación 18R-6R y en las correspondientes tensiones de transformación, tal como ha sido reportado para la transición β -18R [23, 51, 55].

El foco de este capítulo es la interacción entre los nanoprecipitados de fase γ , la transición martensítica 18R-6R y el movimiento de dislocaciones en la estructura 6R. Los

nanoprecipitados fueron introducidos en la fase γ por el tratamiento térmico de precipitación descrito en el capítulo 2. Se utilizaron monocristales de fase β con orientación cristalográfica favorable a la formación de la martensita 6R. La microestructura de los nanoprecipitados introducidos fue analizada por microscopía electrónica de transmisión y la interacción entre los precipitados y las dislocaciones fue analizada en términos del mecanismo de Orowan [56].

3.2 – Materiales y Métodos

Fueron fabricados 3 monocristales cilíndricos con composición Cu-14,78 %at. Zn-16,61 %at. Al por el método descrito en el capítulo 2, todos con concentración electrónica $e/a=1,48$ y temperatura de transformación martensítica β -18R nominal $M_s=273$ K. El cristal 1 fue elegido de un grupo de cristales crecidos aleatoriamente (sin semilla). Los cristales 2 y 3 fueron crecidos a partir de la misma semilla, de modo que poseen la misma orientación cristalográfica, como se muestra en la Fig.3.1. Aunque se puede esperar una pequeña diferencia de orientación entre los cristales 2 y 3, debido al método de crecimiento, no se pudo detectar una diferencia significativa de orientación entre dichos cristales. Por lo tanto, en este capítulo se considerará que los cristales 2 y 3 tienen exactamente la misma orientación. La diferencia de orientación entre los cristales 2, 3 y el cristal 1 es de, aproximadamente, 2° . Ambas orientaciones elegidas maximizan el factor de Schmid de la transformación 18R-6R, minimizando la carga aplicada y reduciendo la probabilidad de deformación plástica de la fase 6R durante o inmediatamente después de la transformación. 6 probetas de tracción cilíndricas (longitud útil = 15 mm y diámetro = 2,5 mm) fueron mecanizadas y luego sometidas a un tratamiento de homogeneizado a 1103 K en un horno tubular por una hora. Después del homogeneizado, las probetas A, C, D y F fueron sometidas al tratamiento térmico de precipitación descrito en el capítulo 2 (tratamiento térmico TT1), que introduce una densa distribución de nanoprecipitados tipo γ , coherentes con la matriz β [55, 57]. Las muestras B y E fueron inmediatamente templadas desde 1103 K en agua a 293 K, de modo que no se formaron precipitados en la aleación (tratamiento térmico TT2).

Después del tratamiento térmico, todas las probetas fueron pulidas y sometidas a ensayos de tracción. Se tomó la longitud inicial de las muestras en fase β como la referencia de deformación nula en todas las curvas, salvo excepción mencionada específicamente. La Tabla 3.1 presenta las muestras utilizadas, con sus tratamientos térmicos correspondientes. Los ejes tensiles de cada muestra corresponden a los ejes de los cristales de donde provienen (ver Tabla 3.1 y Fig. 3.1).

Muestra	Tratamiento Térmico	Precipitados	Cristal	Orientación cristalográfica aproximada	Velocidad del travesaño (mm/min)
A	TT1	sí	1	[9 1 0]	0,1
B	TT2	no	1	[9 1 0]	0,1
C	TT1	sí	2	[20 2 1]	0,3
D	TT1	sí	2	[20 2 1]	0,3
E	TT2	no	2	[20 2 1]	0,3
F	TT1	sí	3	[20 2 1]	0,3

Tabla 3.1: muestras usadas, con sus respectivos tratamientos térmicos. TT1: tratamiento térmico de precipitación; TT2: tratamiento térmico sin introducción de precipitados. La velocidad del travesaño de 0,1 mm/min corresponde a una velocidad de deformación de $1,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ y la velocidad de 0,3 mm/min a $3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ al inicio del ensayo.

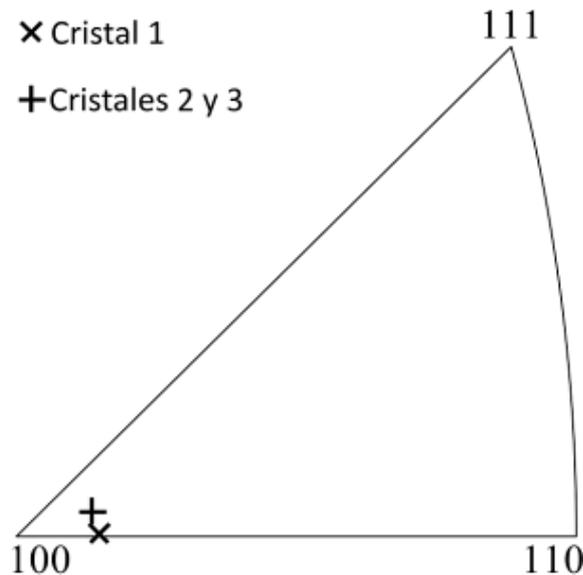


Figura 3.1: orientación cristalográfica de los cristales utilizados en este capítulo.

Para aislar la transformación 18R-6R de la transformación β -18R, las muestras E y F fueron completamente transformadas a 18R por tracción, a 303K. Luego, bajo carga constante, la temperatura fue reducida a 253 K, lo que es inferior a la temperatura A_s . La carga fue removida después del enfriamiento y no se observó retransformación 18R- β . La muestra era entonces un monocristal 18R y, como la temperatura fue mantenida a 253 K, fue posible ciclar a través de la transformación 18R-6R sin pasar por la transformación β -18R.

La densidad de precipitados fue calculada por microscopía electrónica de transmisión a partir de la microestructura de la muestra D, por los métodos descritos en el capítulo 2.

3.3 Resultados

Para analizar los efectos de la introducción de precipitados γ en las transformaciones 18R-6R, es necesario tener información acerca de dos aspectos: cómo es afectada la tensión crítica para obtener la martensita 6R y el efecto de los precipitados en la tensión crítica para deformar plásticamente la fase 6R. Los resultados del primer punto están mostrados en la Fig. 3.2, donde curvas tensión-deformación están graficadas para las muestras A y B (con y sin precipitados, respectivamente), ensayadas a 333 K. La muestra B fue sometida al mismo ciclo mecánico que la muestra A, para comparar el efecto de los precipitados en el comportamiento mecánico de muestras que son idénticas, excepto por la presencia de los precipitados. Esta figura muestra de manera clara los siguientes detalles: a) no se observa deformación retenida en la muestra A, mientras que se observa deformación permanente en la muestra B, b) la tensión aplicada crítica para obtener la martensita 6R es más alta en la muestra A (se observa una diferencia de aproximadamente 20 MPa entre las muestras) y c) la morfología de la curva de retransformación es claramente distinta para las muestras, mostrando una pendiente pronunciada durante parte de la curva de retransformación en la muestra B, y un efecto menos pronunciado en la muestra con precipitados.

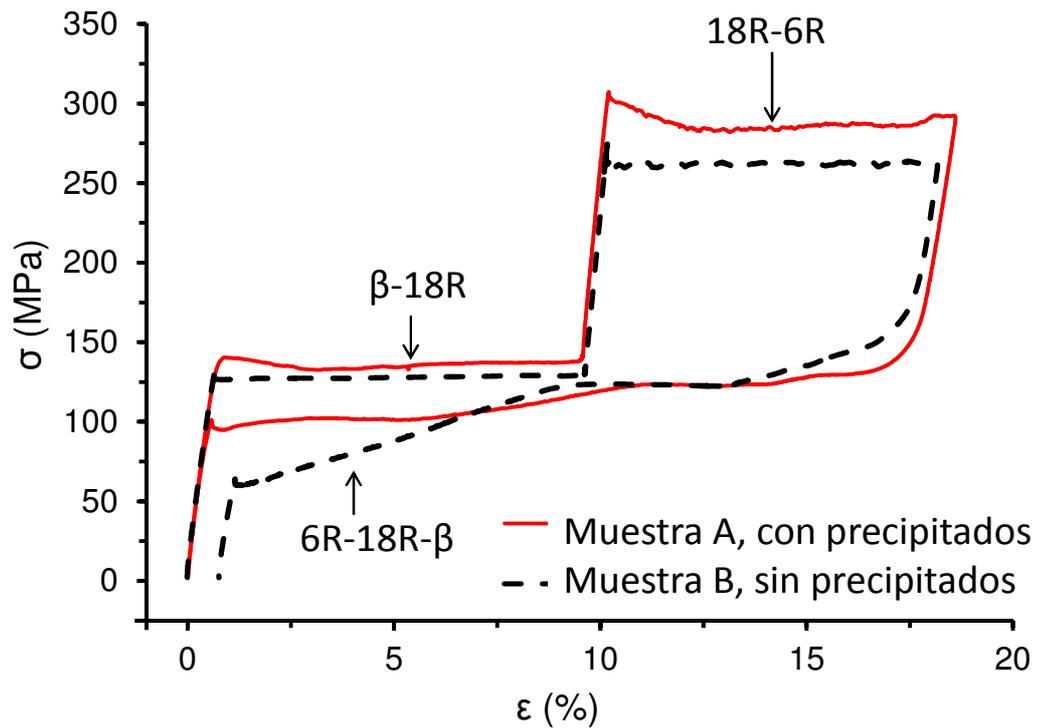


Figura 3.2: curvas tensión-deformación para las muestras A (con precipitados) y B (sin precipitados). La temperatura del ensayo es 333 K. Las transformaciones martensíticas están indicadas. La muestra A (con precipitados) vuelve a su longitud original, mientras que la muestra B (sin precipitados) queda con una longitud superior después de la remoción de la carga. La histéresis β -18R aumenta por la influencia de la retransformación de la fase 6R.

Es interesante observar que, pese al aumento de la tensión crítica para inducir la transformación 18R-6R con la introducción de los precipitados, no se detecta deformación plástica en el material. Para entender este punto, es necesario determinar el efecto de los precipitados en la tensión de deformación plástica de la estructura 6R (${}^{\text{6R}}\sigma_{\text{pd}}$). Queda claro a partir de los experimentos realizados con muestras sin precipitados que la deformación plástica ocurre durante la transformación. De acuerdo a lo reportado por Cuniberti *et al.* [20], la tensión aplicada crítica de transformación a la fase 6R es el máximo valor posible para la tensión de deformación plástica de esta martensita en muestras sin precipitados. En otras palabras, la tensión a la cual la fase 6R se deforma plásticamente es igual o menor que la tensión de transformación 18R-6R.

La muestra A fue adicionalmente ensayada a una temperatura inferior (303 K). En este caso, la transformación y la retransformación β - 18R ocurren a tensiones inferiores (aprox. 90 MPa en la transformación y 80 MPa en la retransformación), mientras que las tensiones de transformación y retransformación 18R - 6R cambian muy poco. Por lo tanto, ambas transformaciones están claramente separadas, como se puede ver en la Fig. 3.3. Se observa que, al final del ciclo, la muestra A vuelve a la misma longitud que tenía antes del ensayo, sin deformación permanente. Después del tramo 6R - 18R (indicado por la flecha en la Fig. 3.3), la muestra es un poco más larga que después de la transformación β - 18R. Se atribuye este fenómeno a placas finas de martensita 6R retenidas en la martensita 18R, dado que es posible observar trazas muy finas paralelas al plano basal común, en la martensita 18R. Dicho plano es a la vez paralelo a la interfase entre ambas estructuras martensíticas. Estas placas de martensita retenida retransforman a β cuando la carga es removida.

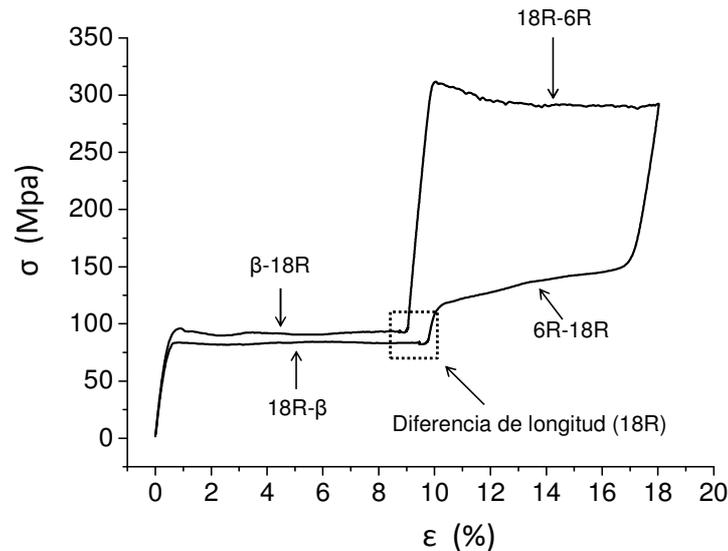


Figura 3.3: curva tensión vs. deformación para la muestra A, con precipitados; la temperatura del ensayo es 303 K. Las transformaciones están indicadas por flechas y la diferencia entre la longitud de la muestra antes de la transformación 18R-6R y después de la retransformación 6R-18R está resaltada por el cuadro.

La Fig. 3.4 presenta dos ejemplos de muestras con precipitados que fueron deformadas más allá del final de la transformación 18R-6R. En la muestra C, la deformación fue medida por el desplazamiento del travesaño (Fig.3.4a), mientras que un

extensómetro fue utilizado con la muestra D (Fig. 3.4b), hasta el inicio de la deformación plástica de la fase 6R. El extensómetro fue removido y la muestra fue deformada hasta la fractura, que ocurrió a una deformación de 29%. Ambas muestras pertenecen al mismo monocristal, pero fueron ensayadas a distintas temperaturas.

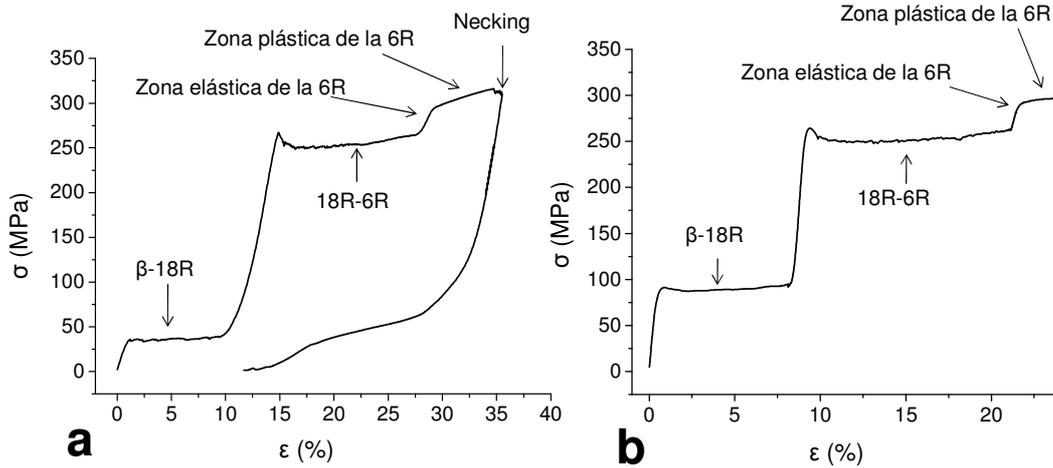


Figura 3.4: curvas tensión vs. deformación para las muestras C y D (ambas con precipitados). Se obtienen transiciones completas 18R-6R. Se observa la deformación elástica y plástica de la fase 6R. a) muestra C, temperatura del ensayo = 303 K, no se utilizó un extensómetro, y b) muestra D, temperatura del ensayo = 333 K, se utilizó un extensómetro hasta el 24% de deformación, lo que ocurre después del inicio de la deformación plástica de la fase 6R (21,7% de deformación).

Las curvas presentadas en la Fig. 3.4 muestran claramente el comportamiento elástico de la estructura 6R, que no fue detectado en muestras sin precipitados. Asimismo se puede observar, por primera vez, una tensión de inicio de deformación plástica para esta estructura. Los valores de σ^{18R-6R} obtenidos son 254 MPa y 251 MPa, para las temperaturas de ensayo de 303 K y 333 K, respectivamente (los valores de tensión fueron obtenidos para una deformación correspondiente al 50 % de la transformación 18R-6R completa). Este cambio, aunque está de acuerdo con los datos reportados para muestras sin precipitados, que muestran una ligera pendiente negativa de σ^{18R-6R} vs. temperatura, es demasiado pequeño para poder sacar conclusiones en relación a la pendiente de σ^{18R-6R} vs. temperatura. Los valores obtenidos para la tensión aplicada de deformación plástica de la fase 6R ${}^{6R}\sigma_{pd}$ son 295 y 290 MPa para 303 y 333 K, respectivamente. Considerando que σ^{18R-6R} es el límite superior de ${}^{6R}\sigma_{pd}$ en muestras sin precipitados, la presencia de los

precipitados aumenta la tensión aplicada de deformación plástica en, por lo menos, ${}^6R\sigma_{pd} - \sigma^{18R-6R} = 40 \text{ MPa}$ a $T=333 \text{ K}$; un aumento de aproximadamente la misma magnitud es obtenido a partir de los ensayos con las mismas muestras a $T = 303 \text{ K}$. El rango de temperaturas es demasiado pequeño para obtener información precisa acerca de la influencia de este parámetro en la tensión de deformación plástica de la fase 6R.

También se hizo un experimento adicional, presentado en la Fig. 3.5. Fueron realizados ciclos completos β -18R-6R con la muestra C, aumentando la deformación máxima a cada ciclo. No se observó deformación plástica. Un punto interesante aquí es que, pese a la reducción en la tensión de transformación 18R-6R con los ciclos realizados, su impacto en la histéresis es una reducción del 9%, lo que es un comportamiento interesante si se consideran potenciales usos para esta transformación. Además, hay que destacar que es posible obtener ciclos pseudoelásticos con una deformación pseudoelástica total superior al 20% (ver también la Fig. 3.4b), lo que puede ser interesante para algunas aplicaciones.

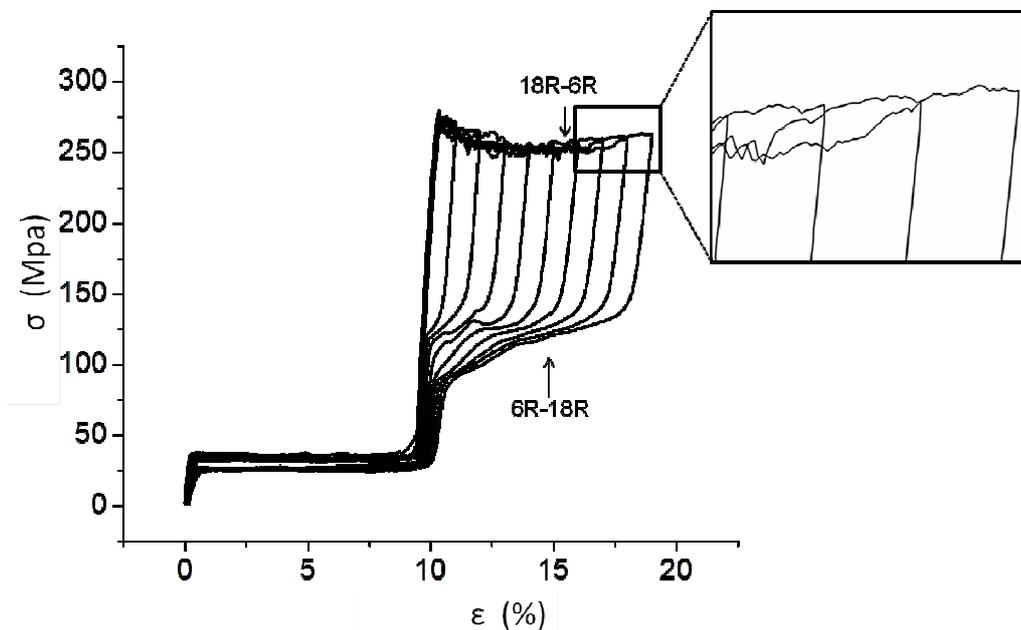


Figura 3.5: ciclos tensión vs. deformación para la muestra C, con mayor fracción transformada a 6R en ciclos sucesivos. La carga fue completamente removida al final de cada ciclo, siendo la temperatura del ensayo igual a 303 K. La ampliación a la derecha muestra la reducción en la tensión de transformación 18R-6R que ocurre en los primeros ciclos.

Como se mencionó arriba, los precipitados γ poseen una influencia en las tensiones críticas de transformación de β a 18R y de retransformación 18R a β . Se realizó un experimento adicional para minimizar una posible superposición de las transformaciones β -18R en los efectos aquí reportados. Monocristales de martensita 18R fueron obtenidos a partir de la fase β , mediante la aplicación de tensiones mecánicas de tracción. Estos cristales fueron entonces enfriados hasta 253 K bajo carga constante. Cuando la carga fue removida a esa temperatura, la probeta permaneció en la estructura 18R, lo que permitió realizar el ciclado 18R-6R desde tensión cero. Las muestras E (libre de precipitados) y F (con precipitados) fueron usadas. De esta forma, una sola transformación β -18R fue inducida en cada muestra. Posteriormente, se realizó un ciclado entre 18R y 6R. La deformación fue aumentada en 0,5 % en cada ciclo. Los resultados están graficados en la Fig. 3.6, donde las siguientes características pueden ser claramente observadas: a) la deformación retenida aumenta con el número de ciclos en la muestra E (libre de precipitados), mientras que no se observa deformación retenida en la muestra F (muestra con precipitados); b) no se detecta una variación en σ^{18R-6R} durante los ciclos realizados en la muestra E, mientras que, en la muestra F, se observa una reducción en esa tensión crítica – de alrededor de 10 MPa – durante la transformación entre el primer y el segundo ciclo. No se observan posteriores reducciones significativas de tensión en los ciclos siguientes, a diferencia de lo observado en la Fig.3.5. Sin embargo, como estas probetas pertenecen a distintos monocristales, pequeños cambios en la composición pueden superponerse a la pequeña diferencia en tensiones observada en la Fig. 3.5.

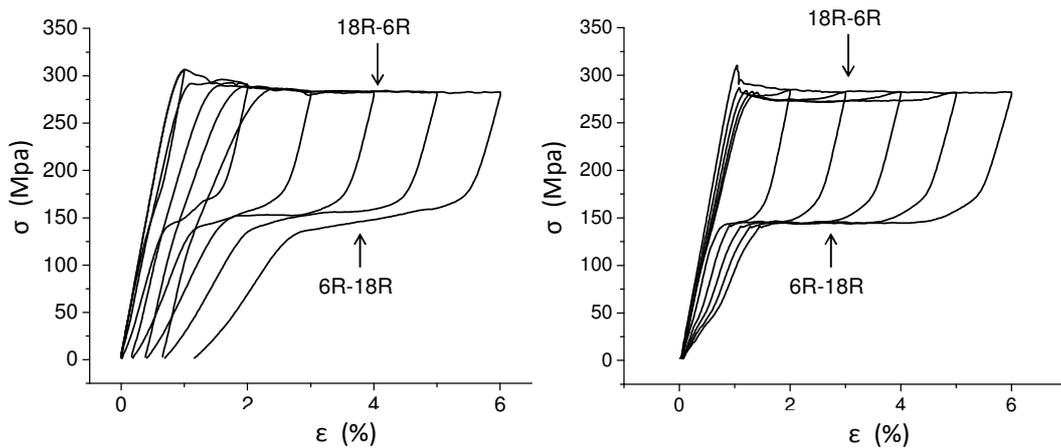


Figura 3.6: ciclos tensión vs. deformación 18R-6R a 253 K. Los monocristales de 18R fueron obtenidos traccionando la fase β a temperatura ambiente y luego enfriando a 253 K bajo carga constante. En la muestra E (izquierda), sin precipitados, la deformación permanente aumenta en cada ciclo. La muestra F (derecha), con precipitados, vuelve en todos los ciclos realizados a su longitud original, sin deformación residual.

La muestra D, sometida al mismo TT de formación de precipitados que las muestras ensayadas mecánicamente, fue observada en TEM en una condición de dos haces (Fig. 3.7). El espesor de la muestra fue determinado usando la técnica de difracción de haz convergente de electrones, como se muestra en el detalle de la Fig. 3.7, según el procedimiento usual [58].

La densidad de precipitados, promediada en tres puntos distintos, es $\rho = (7 \pm 3) \times 10^{-7} \text{ nm}^{-3}$. El radio promedio del precipitado es $r = (11 \pm 2) \text{ nm}$. Los precipitados son coherentes con la matriz β .

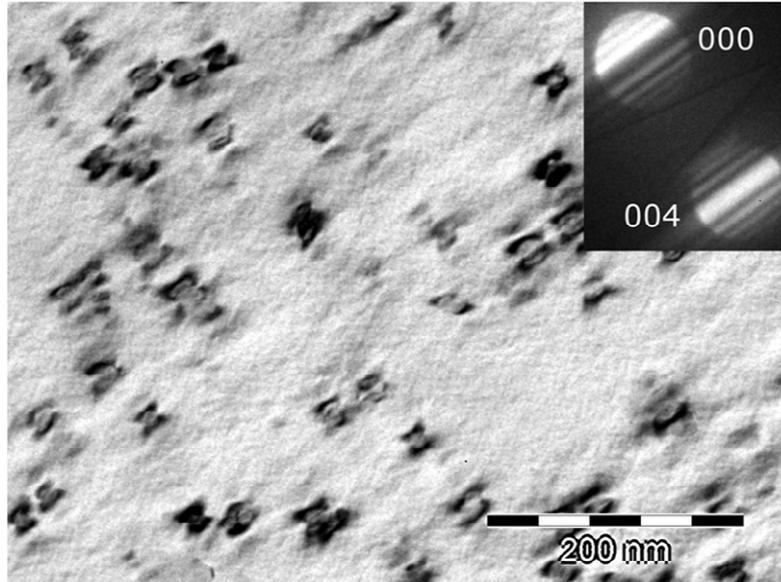


Figura 3.7: muestra D, observada por TEM en la fase β , en condición de dos haces y eje de zona cercano a $[100]_{\beta}$. Las zonas oscuras corresponden al campo de tensiones elásticas alrededor de los precipitados. El patrón de difracción de haz convergente usado para calcular el espesor de la muestra está mostrado arriba, a la derecha.

La línea de cero contraste perpendicular al vector de difracción 004 puede ser observada en la Fig. 3.7. La fase γ es un compuesto intermetálico que es más duro que la matriz β y las martensitas. Por lo tanto, los precipitados permanecen indeformables durante la transformación y quedan incoherentes cuando se encuentran en la fase martensítica 18R, debido al cambio de la estructura cristalina y al cambio de forma asociado a la formación de la martensita a partir de la matriz β [23]. Es razonable esperar un comportamiento similar asociado a los precipitados en la fase 6R.

Por ende, se considerará que el mecanismo de Orowan será el mecanismo predominante en el endurecimiento de la fase 6R debido a la presencia de precipitados nanométricos de fase γ .

El aumento en la tensión resuelta de deformación plástica de la martensita 6R fue calculado de acuerdo a la expresión presentada en [56], que considera las distintas interacciones en el mecanismo de Orowan:

$$\Delta\tau = 0,9 \frac{\left[\ln\left(\frac{3r_s}{b}\right) \right]^{\frac{3}{2}}}{\left[\ln\left(\frac{L}{b}\right) \right]^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{K}{b(L-2r_s)} \right) \quad (3.1)$$

Donde r_s es el radio medio de una sección circular del precipitado en cualquier plano y está dado más abajo en (3.3), b es el módulo del vector de Burgers, L es el espaciado entre precipitados considerado de centro a centro de estos y considerando que los precipitados conforman una red cuadrada, dado por (3.4), y K es el factor prelogarítmico de tensión de línea para una dislocación de borde inicialmente recta en un dado material anisotrópico. Dado que las constantes elásticas de la fase β son desconocidas, consideraremos una aproximación isotrópica como una primera aproximación del endurecimiento por deformación. Así, el término K se escribe como:

$$K = \frac{\mu \cdot b^2}{4\pi(1-\nu)} \quad (3.2)$$

Donde ν es el módulo de Poisson del material y μ es su módulo de cizalladura. r_s está definido a partir del radio promedio r del precipitado como:

$$r_s = \left(\frac{\pi}{4} \right) r \quad (3.3)$$

y

$$L = r \left(\frac{2\pi}{3f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Donde f es la fracción volumétrica de precipitados, que puede ser fácilmente calculada si se aproxima por esferas la forma de los precipitados y ρ es la densidad de precipitados (detalles en el ítem 2.6):

$$f = \rho \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \quad (3.5)$$

El valor del vector de Burgers b puede ser obtenido de los parámetros de red de la estructura 6R reportados por Saule *et al.* [59] y considerando los sistemas de deslizamiento activados medidos en esta fase [20]. Se obtiene un valor de $b = 0,262$ nm. Las constantes elásticas de la martensita 6R en aleaciones CuZnAl no son conocidas. Sin embargo, como primera aproximación, podemos usar las constantes elásticas de la martensita 18R en esta aleación. Para utilizar la aproximación isotrópica, podríamos considerar la constante $C_{44}^{18R} = 54$ GPa obtenida por Rodriguez *et al.* [60]. Esta constante elástica corresponde a una deformación por cizalladura en el plano basal a lo largo de la dirección $[010]_{18R}$, que es una dirección compacta. Como la estructura 6R hereda el mismo plano basal, podríamos asumir que la constante elástica dada arriba no debería cambiar de manera significativa. Por otro lado, podemos notar que las constantes elásticas de una solución sólida Cu-15 % at. Zn, con una estructura FCC, son $\mu^{CuZn} = 44$ GPa y $\nu^{CuZn} = 0,308$ para el módulo de cizalladura y módulo de Poisson, respectivamente [61]. Para Cu-10 % at. Al α , las constantes elásticas son $\mu^{CuAl} = 46$ GPa y $\nu^{CuAl} = 0,325$ [61]. Como primera aproximación, tomaremos un valor promedio para el módulo de cizalladura (incluyendo C_{44}^{18R}) en (2): $\mu = 48$ GPa y $\nu = 0,316$ para el módulo de Poisson. Usando (3.1) esto lleva a:

$$\Delta\tau = (28 \pm 11) \text{ MPa} \quad (3.6)$$

Para la orientación del eje de tracción usado en este capítulo, se obtiene un factor de Schmid de $\mu_{SF} = 0,4$ para los sistemas de deslizamiento que son normalmente activados en la fase 6R, llevando a un aumento en la tensión aplicada de deformación plástica de

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\tau}{\mu_{SF}} = (70 \pm 30) \text{ MPa} \quad (3.7)$$

Este valor está de acuerdo con las curvas en la Fig. 3.4 y permite realizar una estimación de la tensión de deformación plástica de la fase 6R sin precipitados en la muestra E: 235 MPa, que es inferior a la tensión de transformación 18R-6R (por arriba de 275 MPa en la Fig. 3.6, izquierda) y explica por qué la muestra E correspondiente a esa figura sufre deformación plástica durante la transformación 18R-6R, mientras que la muestra F en la Fig. 3.6 (derecha) está libre de deformación plástica.

3.4 Discusión

Se introdujo una distribución de precipitados tipo γ pequeños y se muestra que estos precipitados tienen un efecto significativo en la deformación plástica de la fase 6R. Un punto relevante a ser considerado es que estudios anteriores y experimentos adicionales realizados en este estudio muestran que, en muestras sin precipitados, la martensita 6R se deforma plásticamente durante su formación [19, 20]. Este hecho claramente muestra que la tensión crítica para deformar plásticamente la martensita 6R es menor o igual a la tensión aplicada para obtener esta estructura, haciendo que sea difícil considerar potenciales aplicaciones de la transformación de fase 18R-6R. Este capítulo demuestra que un tratamiento térmico que introduce precipitados tipo γ afecta, de manera distinta, la tensión crítica para inducir la martensita 6R y la tensión de deformación plástica para deformar esta estructura plásticamente. De esta manera, un ciclo completo, reversible, es obtenido, empezando de la fase β y resultando en aproximadamente 20% de deformación pseudoelástica total en aproximadamente 10% de deformación pseudoelástica si se acota el ciclo a la transformación 18R-6R

Como se observa en la Fig. 3.2, la tensión aplicada crítica para inducir la transición 18R-6R en una muestra con precipitados γ , o sea, σ^{18R-6R} , aumentó su valor en 20 MPa a $T = 333 \text{ K}$ respecto al material libre de precipitados. Roqueta *et al.* mostraron que los precipitados γ , dependiendo de su tamaño, contienen más Zn o Al que la matriz, llevando a

una reducción en la concentración electrónica de la estructura austenítica [52]. Por lo tanto, debido a esto y al efecto reportado de la composición en la tensión para la transformación de fases, una reducción en la tensión crítica para obtener la fase 6R debería ser observada como una consecuencia de la variación en la composición química de la matriz [62, 63]. Por ende, también se puede deducir que el aumento en σ^{18R-6R} proviene de la interacción entre el frente de transformación y los precipitados introducidos.

Se observa un efecto más fuerte si se considera la tensión de deformación plástica de la martensita 6R. Para analizar este punto, es extremadamente útil considerar que la fase β , con una estructura ordenada tipo $L2_1$, resultante de temprar a la fase BCC estable a temperaturas altas, puede ser tratada como una estructura FCT desde la cual la fase 6R podría ser obtenida por una expansión en la dirección $[001]_{BCC}$ y una contracción en las direcciones $[100]_{BCC}$ y $[010]_{BCC}$. Esta estructura FCT tiene sus direcciones $[001]_{FCT}$, $[100]_{FCT}$ y $[010]_{FCT}$ paralelas a $[001]_{BCC}$, $[110]_{BCC}$ y $[\bar{1}10]_{BCC}$, respectivamente. Una distorsión tetragonal ha sido introducida como $\psi = (c/a)_{FCT}$, lo que se puede relacionar con los parámetros de la celda del plano basal de las estructuras martensíticas, tanto de la martensita 18R como de la 6R [20, 59, 63]. Hay poca información disponible acerca del comportamiento mecánico de la transformación 18R-6R en aleaciones CuZnAl. Un trabajo [20] encontró que, en monocristales de CuZnAl sin precipitados, la transformación 18R-6R inducida por tensión es acompañada por la deformación plástica de la fase 6R recién formada. De hecho, estos autores encontraron varios sistemas de deformación activados durante la formación de la estructura 6R, después de ensayar muestras con concentración electrónica 1,48 y 1,41. A los efectos de la comparación, consideraremos sus resultados en muestras con $e/a = 1,48$, que es la misma concentración electrónica usada en este trabajo. Los autores mencionados reportan líneas de deslizamiento correspondientes a los planos $\{111\}_{FCT}$ y direcciones $\langle 110 \rangle_{FCT}$ y también trazas paralelas al plano basal de la fase 18R y la dirección $[010]_o$, donde el subíndice 'o' indica índices ortorrómbicos.

Suponiendo que la tensión de deformación plástica de la fase 6R tiene un valor máximo que coincide con la tensión para inducir la fase 6R, ellos obtienen, para $e/a=1,48$, una tensión de cizalladura resuelta crítica menor o igual a 114 MPa para el deslizamiento

en el sistema $\{111\}_{\text{FCT}} <110>_{\text{FCT}}$. Este sistema en particular fue considerado porque tiene el factor de Schmid máximo. Considerando la orientación que los autores muestran, la tensión aplicada para transformar a la fase 6R en su ensayo fue obtenida: 270 MPa, muy cercana a la $\sigma^{18\text{R}-6\text{R}}$ obtenida en las muestras de este capítulo, con la orientación del eje de tracción semejante. La tensión aplicada para deformar plásticamente las muestras con precipitados γ obtenidos aquí llega a, por lo menos, 290 MPa y es suficientemente alta para separar la transformación de la deformación plástica. Considerando los resultados mostrados en la Fig. 3.5, la tensión de deformación plástica de la fase 6R es superior a la tensión crítica para inducir la fase 6R en aproximadamente 40 MPa; de hecho, el valor también aumenta si es comparado con una muestra libre de precipitados. Los precipitados parecen ser suficientemente eficientes para introducir un efecto de endurecimiento en la estructura 6R, sin un aumento significativo de la tensión de transformación 18R-6R.

Resultados preliminares de los estadios iniciales del ciclado pseudoelástico 18R-6R en muestras con precipitados γ muestran que el cambio más importante ocurre entre el primer y el segundo ciclo, con una reducción en $\sigma^{18\text{R}-6\text{R}}$. Pese a que se supone que los cambios microestructurales son los responsables por este efecto, es interesante considerar que la caída correspondiente en la histéresis es pequeña (aproximadamente un 10%), lo que justifica la profundización del estudio de la estrategia de introducción de precipitados γ para aplicaciones que requieren alta amortiguación mecánica.

El endurecimiento por el mecanismo de Orowan descrito en la expresión (3.7) es consistente con el endurecimiento observado en nuestros ensayos mecánicos. Sin embargo, debido a las varias aproximaciones utilizadas en los cálculos, este valor debe ser considerado como una primera estimación del endurecimiento por precipitación de la martensita 6R. Además de los mecanismos de Orowan, otros fenómenos pueden estar contribuyendo al endurecimiento. Por ejemplo, el pequeño cambio en la composición de la matriz debido a la precipitación y el grado de ordenamiento atómico que depende del tratamiento térmico pueden afectar el trepado de dislocaciones en la fase 6R, respecto a la fase libre de precipitados. Sin embargo, estas contribuciones son de difícil evaluación y no serán consideradas en este trabajo.

La transformación 18R-6R en CuZnAl debe ser estudiada en detalle antes de su implementación en aplicaciones de ingeniería. Sin embargo, la posibilidad de introducir una transformación 18R-6R parcial, o incluso total en monocristales de CuZnAl con $e/a=1,48$, sin deformación plástica, abre un interesante abanico de nuevas opciones.

3.5 Conclusiones

Pese al relativamente escaso interés mostrado en la literatura por aleaciones CuZnAl con efecto memoria en los últimos años, aún queda mucho por entender, particularmente en lo que se refiere a los fenómenos asociados a la transformación 18R-6R. Este trabajo mostró que la tensión de deformación plástica de la fase 6R puede ser aumentada en aproximadamente 40 MPa por encima de la tensión de transformación, por medio de la introducción de pequeños precipitados de fase γ . De este modo, se logró obtener ciclos mecánicos pseudoelásticos 18R-6R y también β -18R-6R, con deformación plástica despreciable, en monocristales de aleaciones con efecto memoria de CuZnAl con $e/a=1,48$. También se logró identificar el comportamiento elástico en la fase 6R, seguido por deformación plástica, *necking* y fractura, lo que sugiere que el tratamiento térmico de precipitación utilizado es un método efectivo para aislar la transformación martensítica 18R-6R de la deformación plástica de la fase 6R. El mecanismo de Orowan fue usado para estimar el endurecimiento por precipitación. Utilizando distintas aproximaciones, se obtuvo un endurecimiento de (70 ± 30) MPa, lo que es consistente con el endurecimiento observado en relación a la tensión de transformación.

Estos descubrimientos justifican más investigación acerca de la transformación 18R-6R para aplicaciones específicas de amortiguación mecánica u otros usos, aprovechando sus buenas propiedades, como la gran histéresis (alrededor de 150 MPa en tensión aplicada), gran deformación pseudoelástica recuperable (alrededor de 10%) y, particularmente, una pequeña dependencia de la tensión de transformación con la temperatura (aproximadamente $-0,42$ MPa/K, tensión aplicada).

Capítulo 4 - Ciclado pseudoelástico a través de la Transformación Martensítica 18R-6R en aleaciones CuZnAl con Nanoprecipitados

4.1 Introducción del Capítulo

El objetivo de este capítulo es estudiar el comportamiento de la transformación 18R-6R en aleaciones CuZnAl con nanoprecipitados sometidas a ciclado mecánico. El comportamiento mecánico de estas aleaciones en condiciones dinámicas puede ser muy distinto de su comportamiento en las condiciones cuasiestáticas estudiadas en el capítulo 3. Por lo tanto, es necesario realizar un estudio específico en condiciones más cercanas a las condiciones esperadas en las posibles aplicaciones de ingeniería de estos materiales.

El ciclo mecánico β -18R-6R puede ser restringido a la transformación 18R-6R, que muestra dos diferencias principales en relación a los ciclos pseudoelásticos β -18R:

i) Las tensiones de transformación y retransformación muestran una dependencia débil de la temperatura; $d\sigma/dT$ en la transformación 18R - 6R tiene signo negativo y su módulo puede alcanzar valores menores a 0,42 MPa/K, dependiendo de la orientación cristalina [19, 64-66]. Por otro lado, un valor de $\frac{d\sigma}{dT} \geq 2$ MPa/K es obtenido para la transición $\beta - 18R$ en aleaciones base Cu con efecto memoria, dependiendo el valor exacto de la orientación del eje cristalino [38]. Esta ventaja se vuelve aún más evidente cuando se compara con el valor de $\frac{d\sigma}{dT} = 6,3$ MPa/K reportado en aleaciones NiTi [38]. Esta es una propiedad muy importante para aplicaciones en las que la temperatura de operación puede cambiar en varias decenas de grados.

ii) La mayor histéresis en el ciclo 18R - 6R, con deformación recuperable de un 10%, también puede ser una ventaja importante para algunas aplicaciones, tales como dispositivos de amortiguación para estructuras civiles, como edificios y puentes, donde se presentan fuertes daños por las oscilaciones producidas por sismos, vientos, etc.. Este tema ha sido objeto de un creciente interés en las últimas décadas [62, 63, 67].

Una de las dificultades presentes al momento de considerar la transformación martensítica 18R-6R en aleaciones CuZnAl es la deformación plástica reportada de la martensita 6R, que ocurre a aproximadamente el mismo nivel de tensión aplicada que la transformación martensítica que la origina [20]. Una primera aproximación para resolver este problema fue presentada en [68] y fue discutida detalladamente en el capítulo 3 de esta tesis. Se encontró que los nanoprecipitados introducidos en la fase β mediante tratamientos térmicos adecuados, debido al endurecimiento por precipitación, pueden mejorar notablemente el comportamiento mecánico de los monocristales de CuZnAl adecuadamente orientados. La deformación plástica de la fase 6R durante la transición es minimizada o completamente eliminada. Se puede, entonces, considerar una nueva alternativa, contemplando el hecho que la transición de fase 18R-6R en aleaciones base Cu presenta determinadas características que son ventajosas para potenciales aplicaciones, como, por ejemplo, histéresis ancha y muy débil dependencia de las tensiones de transformación con la temperatura.

Otro fenómeno a considerar para aplicaciones de la transición 18R-6R en aleaciones base Cu con efecto memoria es el efecto de la estabilización de la martensita. Normalmente, se describe la estabilización de la martensita como el aumento en las temperaturas críticas de transformación o, equivalentemente, la disminución en las tensiones críticas si la transición es inducida mecánicamente [69-76].

Queda claro que la estabilización puede afectar a cualquier dispositivo basado en aleaciones con efecto memoria, si no es controlada o bien considerada en la vida útil de una aplicación. De manera muy resumida, las explicaciones de la estabilización martensítica pueden ser clasificadas en dos tipos distintos: aquellos que consideran los cambios en la configuración atómica de la martensita después del envejecimiento y aquellos que justifican los cambios en las temperaturas o tensiones críticas como una consecuencia del fenómeno de *pinning* [70, 77-79]. De hecho, una cantidad significativa de resultados ha sido reportada en las últimas décadas relacionados al efecto del envejecimiento en la estructura martensítica. Distintos fenómenos han sido considerados; la estabilización de la martensita y el efecto goma (*rubber-like effect*) fueron el principal

foco de estos estudios. Un abordaje interesante y general para el problema fue presentado por Otsuka *et al.* [80, 81]. La propuesta de estos autores, llamada SC-SRO (por el nombre en idioma inglés *Symmetry Conforming-Short Range Order*), de forma resumida, considera que, en el estado de equilibrio, la probabilidad de encontrar un segundo defecto puntual alrededor de un primer defecto posee la misma simetría que la simetría del cristal. De esta manera, si ocurre una transición martensítica y se permite difusión en la estructura martensítica, una evolución del orden de corto alcance ocurrirá para alcanzar una configuración atómica estable conforme a la simetría de la martensita. Este modelo permite comprender el fenómeno de la estabilización tanto en estructuras martensíticas en equilibrio cuanto en estructuras fuera del equilibrio. Los mismos autores consideran que las aleaciones CuZnAl constituyen un ejemplo de transiciones martensíticas que llevan a estructuras martensíticas fuera del equilibrio, que pueden bajar su energía libre por una contribución significativa de la evolución del orden de largo alcance, además del mecanismo sugerido. Particularmente, la estabilización de la martensita 18R en CuZnAl ha sido detenidamente analizada por Abu Arab *et al.* [72]. Estos autores explican la estabilización observada en monocristales martensíticos inducidos por tensión a través de un intercambio de pares entre átomos de Cu y Zn que, de hecho, disminuye la energía libre de la martensita, resultando en una estructura más estable. Este mecanismo, que requiere difusión para ser activado y usa los datos disponibles de las energías de intercambio de pares, claramente explica los efectos observados en este sistema. Además, un aumento en el grado de desorden durante el envejecimiento de la martensita ha sido experimentalmente medido en aleaciones CuZnAl por Hashiguchi *et al.*, usando un difractómetro de cuatro círculos [82]. Debido a los hechos mencionados arriba, tomando en consideración que la martensita en estas aleaciones no es una fase en equilibrio cuando es inducida térmicamente o por tensión y considerando el excelente acuerdo entre los resultados experimentales relacionados tanto a la cinética como a la magnitud de estabilización y el modelo de intercambio de pares en Cu-Zn, en el presente capítulo se considerará el mecanismo sugerido por Abu Arab *et al.* como la principal contribución para el efecto de estabilización.

Como el presente capítulo está enfocado en la transformación 18R-6R inducida por tensión, es necesario analizar el efecto de la estabilización de la fase 6R en el

comportamiento mecánico asociado a esta transición. En primera aproximación, consideraciones similares pueden ser realizadas para analizar el fenómeno de envejecimiento en las martensitas 18R y 6R. Por un lado, ni la martensita 18R ni la 6R son fases estables cuando son inducidas y se espera que suceda una evolución de la energía libre de la estructura 6R si se permite que la difusión ocurra. Por otra parte, la estructura cristalina es suficientemente distinta si comparamos las dos martensitas. Solo una pequeña cantidad de trabajos vinculados a la estabilización de 6R han sido publicados y algunos resultados serán brevemente comentados a continuación.

Saule *et al.* [59, 63, 83] estudió la estabilización de fases martensíticas en aleaciones CuZnAl y encontró que la estabilización de la fase 6R es más rápida que la estabilización de la fase 18R en condiciones estáticas. La principal diferencia entre la estabilización de las martensitas 18R y 6R es generada por la mayor simetría de la estructura 6R, que se acerca a una estructura FCC si no se toma en consideración al orden. Esta diferencia hace que el intercambio de los átomos de Cu y Zn sea posible en mayor cantidad de planos en la fase 6R habida cuenta que esta estructura presenta planos adicionales con la misma simetría del plano basal en comparación con la fase 18R [15, 63]. Este fenómeno es potencialmente problemático si se desea evitar completamente la estabilización de la fase 6R, por lo cual, el tiempo que el material permanezca en 6R debe ser minimizado.

Sin embargo, hay que resaltar que la mayoría de los resultados reportados acerca de la estabilización de la martensita fueron obtenidos bajo condiciones experimentales muy distintas de aquellas que son esperables en eventos sísmicos. Como ejemplo, podemos mencionar que la mayoría de los resultados presentados por Abu Arab *et al.* [72] y por Saule *et al.* [59, 63, 83,] fueron obtenidos en condiciones cuasiestáticas mediante la transformación inducida mecánicamente a un monocristal de martensita 18R o 6R, permitiendo a continuación el envejecimiento de la martensita formada, bajo tensión, a temperatura constante, para distintos tiempos. La cantidad de estabilización en estos monocristales martensíticos ha sido determinada para la fase 18R, principalmente por mediciones de la disminución de la tensión crítica para obtener la retransformación a

austenita. Para obtener la magnitud de estabilización de la fase 6R se midió la disminución de la tensión crítica de retransformación de esta martensita a la fase 18R.

Un estudio anterior [84] ha encontrado que la cinética de la estabilización dinámica de la martensita 18R, observada en el ciclado mecánico β -18R en aleaciones CuZnAl no puede ser satisfactoriamente descrita por los modelos de estabilización estática. Varios fenómenos físicos están involucrados en la estabilización dinámica de la martensita durante el ciclado transformación - retransformación, lo que hace que sea considerablemente más complejo que la estabilización estática [84, 85, 86]. Como ejemplo, se puede mencionar que el ciclado pseudoelástico entre la fase austenítica $L2_1$ y la estructura 18R a temperaturas superiores a temperatura ambiente puede ser bien explicado por la consideración de sólo dos fenómenos: la estabilización de martensita y la recuperación del orden de la estructura austenítica [84]. Yawny *et al.* han reportado que la cinética de ambos fenómenos difusivos medida bajo condiciones cuasiestáticas no explica de manera satisfactoria la evolución del comportamiento mecánico del material [84]. La explicación satisfactoria de los resultados reportados se logró proponiendo que la cinética de la estabilización de la martensita 18R se incrementa en condiciones dinámicas en comparación a la que se obtiene en condiciones cuasiestáticas. Por lo tanto, uno no debería esperar que la cinética de la estabilización de la martensita 6R, obtenida en condiciones dinámicas, se equipare a la estabilización estática y uno de los objetivos del presente estudio es profundizar la comprensión de este tema.

Por último, hay que resaltar que los eventos sísmicos o incluso otro fenómeno ondulatorio, normalmente requieren un buen desempeño del material en lo que concierne al ciclado mecánico. Además, de acuerdo a los requisitos del evento considerado, hay que considerar frecuencias específicas. Para que se pueda establecer si el ciclo pseudoelástico 18R-6R en monocristales de CuZnAl con efecto memoria sería útil para distintas aplicaciones como en actuadores, robótica, dispositivos de amortiguación, etc., se requiere de más conocimiento del comportamiento de esta transformación bajo distintas condiciones de ciclado mecánico.

El foco de este capítulo es el comportamiento mecánico de la transformación 18R-6R en monocristales de CuZnAl con nanoprecipitados, sometido al ciclado mecánico, con especial atención a las aplicaciones de ingeniería sísmica. Diferentes frecuencias son consideradas y el efecto de la estabilización de la martensita 6R es analizado.

4.2 Procedimiento Experimental

Varios monocristales cilíndricos con composición Cu-14,78% at Zn-16,61% at Al (Cu- 16,743 Zn- 7,762 Al, % en peso) fueron crecidos por el método descrito en el capítulo 2, todos con concentración electrónica $e/a=1,48$ y temperatura nominal de transformación martensítica $M_s=273$ K. La temperatura M_s de la aleación fue elegida de modo de permitir un amplio rango de temperaturas de operación en dispositivos sismorresistentes: a temperaturas superiores a M_s , ambas transformaciones β -18R y 18R-6R pueden ser potencialmente empleadas en un dispositivo amortiguador. A temperaturas inferiores a M_s , la transformación 18R-6R puede ser usada.

Una semilla fue utilizada para que todos los cristales tuvieran la misma orientación, idéntica a la orientación de los cristales 2 y 3 de la Fig. 3.1. Todas las muestras fueron sometidas al tratamiento térmico de precipitación de acuerdo a los procedimientos descritos en el capítulo 2 de esta tesis.

Ha sido demostrado por Lovey *et al.* [87], que estos pequeños precipitados corresponden a precipitados tipo Cu_5Zn_8 de latón γ , pertenecientes al grupo espacial $\bar{I}43m$, con una estructura cúbica con 52 átomos por celda unitaria, acorde a la determinación realizada anteriormente por Bradley y Jones [88].

Después del tratamiento térmico, las muestras fueron lijadas con lija 600 y pulidas electroquímicamente con una solución de 15% de ácido nítrico en metanol. Mayores detalles de la preparación de las muestras pueden ser encontrados en los capítulos 2 y 3 de esta tesis. La tabla 4.1 presenta las muestras usadas y las condiciones de los ensayos.

Muestra	Cristal	Orientación cristalográfica aproximada	Frecuencia (Hz)
A	1	[20 2 1]	$1,9 \times 10^{-2}$
B	2	[20 2 1]	0,147
C	3	[20 2 1]	1,0
D	4	[20 2 1]	$8,35 \times 10^{-2}$
E	5	[20 2 1]	Estab. Cuasiestática
F	5	[20 2 1]	Estab. Cuasiestática

Tabla 4.1: muestras y frecuencias usadas. Las muestras A, B, C y D fueron sometidas al ciclado pseudoelástico a la frecuencia mencionada. Las muestras E y F fueron usadas para determinar la estabilización cuasiestática de la martensita 6R. Los detalles se encuentran en el texto.

Varias muestras de tracción fueron preparadas y cicladas a distintas frecuencias. La tabla 4.1 presenta las muestras utilizadas, el monocristal a partir del cual fueron obtenidas y el tipo de experimento realizado. A frecuencias de ciclado inferiores a 0,2 Hz, una máquina Instron 5567 (o Instron 1123, actualizada al modelo 5567) fue usada para los ensayos. A 1 Hz, una máquina servohidráulica MTS 810 fue usada. Algunas curvas fueron obtenidas con un extensómetro Instron modelo 2620-602 y otras a partir del desplazamiento del travesaño. El método específico usado para la medición de la deformación está descrito individualmente para cada curva. La deformación obtenida a partir de los datos del extensómetro será llamada ϵ_e y la deformación obtenida a partir del desplazamiento del travesaño será llamada ϵ_c . Se tomó la longitud inicial de la fase β como la referencia de cero deformación en todas las curvas, excepto cuando se menciona lo contrario. Los límites del ciclado fueron definidos en términos del desplazamiento del travesaño. La frecuencia de ciclado utilizada está indicada en la tabla 4.1.

Distintas velocidades del travesaño fueron usadas para evaluar los efectos de la estabilización de las martensitas 18R y 6R. La máxima frecuencia usada es 1 Hz,

correspondiente al orden de magnitud de las frecuencias de oscilación observadas en un sismo [89].

Durante el ciclado a frecuencia constante, es posible cuantificar el cambio en las tensiones críticas de transformación para una dada deformación ε como la diferencia entre la tensión de transformación en el ciclo de referencia, $\sigma_r(\varepsilon)$, y en el ciclo n , $\sigma_n(\varepsilon)$, o sea, $\Delta\sigma = \sigma_r(\varepsilon) - \sigma_n(\varepsilon)$. Este método puede ser usado para describir el cambio de tensión causado por la estabilización de la martensita 6R y es válido para la transformación 18R-6R y también para la retransformación 6R-18R; un subíndice será usado cuando sea necesario. La segunda transformación 18R-6R es utilizada en el presente trabajo como la transformación de referencia en la que se determina $\sigma_r(\varepsilon)$, pues la primera transformación, en algunos casos, presenta anomalías (*artifacts*) que dificultan la determinación precisa de los valores de tensión. Sin embargo, en algunos casos, las variaciones en la tensión crítica se toman desde la primera transformación 18R-6R, lo que se indicará específicamente. Un $\Delta\sigma$ positivo indicará entonces una disminución en la tensión crítica para obtener la fase 6R por cargas de tracción en la muestra, o para obtener la martensita 18R durante la descarga.

Para considerar la contribución de la deformación elástica, la variación de las tensiones correspondientes a cantidades fijas de transformación fue medida trazando una recta paralela al rango elástico de deformación de la fase 18R y tomando el valor correspondiente a la intersección de dicha recta y la curva σ - ε en el estadio de transformación.

Experimentos adicionales han sido realizados para mejorar la comprensión del comportamiento cuasiestático del efecto de la estabilización de la fase 6R para una concentración de vacancias cercana a, o algo menor que, la concentración usada para las pruebas dinámicas. En estos experimentos cuasiestáticos, transformaciones parciales 18R-6R fueron obtenidas y la deformación (cantidad de 6R formada) fue mantenida fija por intervalos de tiempo seleccionados en distintos porcentajes de transformación 18R-6R y, al final, retransformada a 18R. A partir del cambio de las tensiones de retransformación a la fase 18R, y tomando como referencia a los valores originales, fue posible determinar la

estabilización de la martensita 6R y la cinética correspondiente, como fuera realizado por Saule *et al.* [63, 83] para la misma martensita y por Abu Arab *et al.* para la martensita 18R [72].

4.3 Resultados Experimentales

4.3.1 El comportamiento bajo ciclado mecánico a distintas frecuencias y temperaturas

El comportamiento dinámico del material fue primeramente analizado estudiando el ciclado pseudoelástico en condiciones de baja velocidad a 303 K. En este ensayo, la muestra fue sometida solamente a una transformación β -18R. La fase 18R fue deformada y la muestra fue ciclada mecánicamente a través de la transformación 18R-6R a 303 K. El primer ciclo así obtenido se puede ver en la figura 4.1a, comenzando la transformación 18R-6R a una tensión mecánica de 292 MPa. Una transformación 18R-6R parcial (42%) fue inducida entre ϵ_0 y ϵ_{\max} , como está indicado en las Figs. 4.1a y 4.1b. El punto de inicio del ciclado está mostrado con la letra A en la curva (Fig. 4.1a). La velocidad del travesaño usada hasta alcanzar al punto A es de 0,3 mm/min. Después de llegar al punto A, la velocidad del travesaño fue aumentada a 2,052 mm/min y se empezó el ciclado a $1,9 \times 10^{-2}$ Hz. Al inicio del experimento de ciclado, el ciclo completo 18R-6R se ubica a tensiones superiores a la tensión de transformación β -18R, como se observa claramente en la Fig.4.1a. En la descarga observada en el ciclo 200 en la Fig. 4.2b, la muestra retransformó de 6R a 18R hasta que la tensión bajó a un valor igual a la tensión de retransformación 18R- β . Esta retransformación incompleta, que también ocurre en el ciclo 100 pero es más evidente en el ciclo 200, fue reportada en [68] y fue tentativamente atribuida a finas placas de 6R retenidas en la martensita 18R. Las tensiones de transformación y retransformación 18R-6R bajan en cada ciclo y la pendiente de la curva de tensión-deformación en la etapa de transformación aumenta. Después de un cierto número de ciclos, la tensión de retransformación 6R-18R en parte de la muestra disminuye hasta alcanzar el valor de la tensión de retransformación 18R- β . Esta parte de la muestra queda en 6R y no vuelve a retransformarse a 18R en cada ciclo, pues la retransformación 18R- β empieza a ocurrir en otra zona de la muestra, limitando aún más las caídas de tensión. Este fenómeno puede ser observado en la Fig.4.1b.

La tensión de transformación 18R-6R para distintos valores de deformación fue medida en cada ciclo. La elasticidad del sistema ha sido considerada y corregida en el proceso de medición. La variación de las tensiones de transformación $\Delta\sigma$ de la transición 18R-6R, tal como se definió en la sección de Procedimiento Experimental, fue determinada y graficada en función del número de ciclos (Fig. 4.1c) y en función del intervalo de tiempo acumulado que la porción correspondiente de la muestra queda en 6R (Fig.4.1d). Diferentes porciones de la muestra son identificadas por la cantidad de transformación 18R-6R dada en % (ver flechas P1 a P4 en la Fig.4.1b). Algunas pequeñas diferencias en las curvas de estabilización vs. tiempo acumulado en la fase 6R son observadas en la Fig 4.1d., para las distintas regiones transformadas de la muestra. Las razones de las diferencias no están claras todavía, pero pueden estar relacionadas a pequeños cambios en las secuencias de las finas placas de 6R, o en la manera en que la transformación 18R-6R tiene lugar.

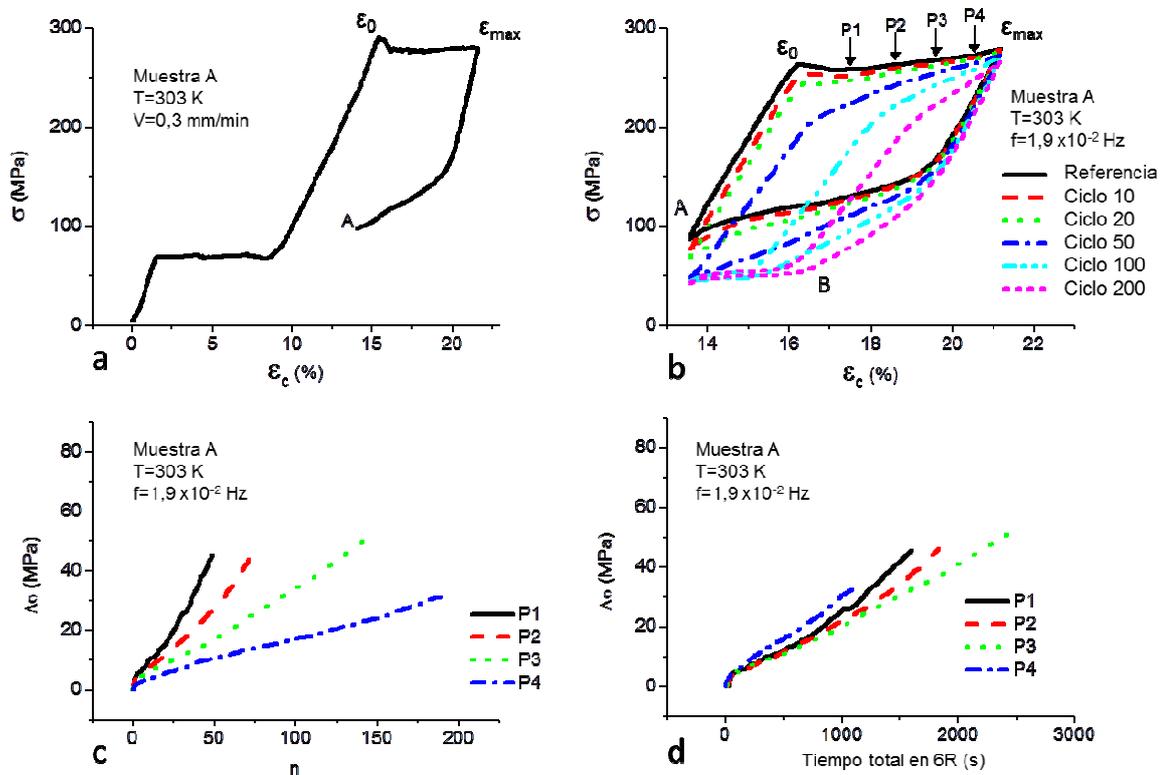


Figura 4.1: muestra A. a: Primera aplicación de la carga y retransformación hasta el punto A. b: ciclos 18R-6R a baja velocidad, empezando desde el punto A (indicado también en la

Fig.4.1a), el punto B indica el inicio de la retransformación 18R- β en el ciclo 200. c: tensión de transformación 18R-6R vs. número de ciclos 18R-6R para distintos valores de deformación. d: tensión de transformación 18R-6R vs. tiempo acumulado en 6R.

Una muestra obtenida del mismo cristal fue entonces sometida a un ciclado a una frecuencia más alta (0,147 Hz, hasta 36% de formación de 6R), a 300 K. Los resultados están mostrados en la Fig. 4.2. La primera curva de transformación obtenida con velocidad de travesaño igual a 0,3 mm/min está presentada en la Fig. 4.2a. El punto 'A' marca el inicio del ciclado. La velocidad del travesaño fue aumentada hasta 15 mm/min (frecuencia=0,147 Hz) cuando este punto fue alcanzado y esta velocidad se mantuvo constante durante el ciclado. Un resultado interesante aquí es que el cambio observado en las tensiones críticas de transformación es menor y la tasa con que estas tensiones disminuyen con el número de ciclos es mucho más baja a esta frecuencia, en comparación con el experimento realizado a menor velocidad. De hecho, es posible llegar a 1000 ciclos con relativamente poca diferencia en las tensiones de transformación y retransformación 18R-6R, como se puede ver en la Fig. 4.2b.

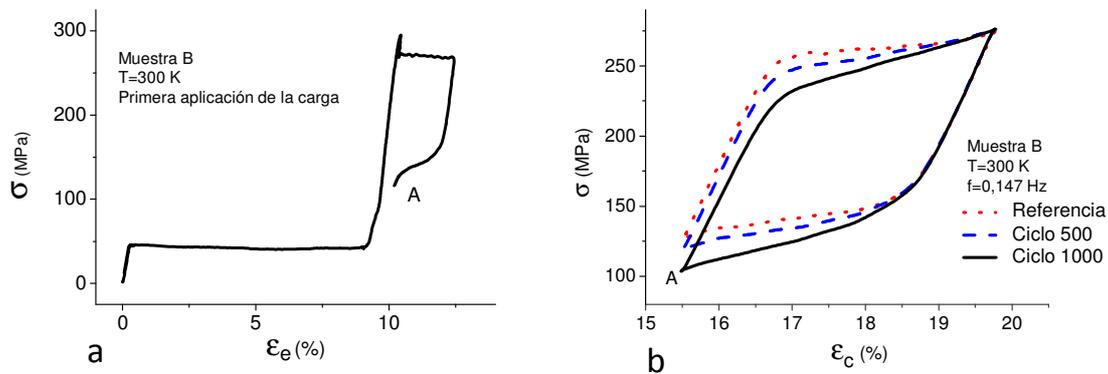


Figura 4.2: a) primera aplicación de la carga con velocidad del travesaño = 0,3 mm/min (con extensómetro), b) ciclado a 0,147 Hz (velocidad del travesaño = 15 mm/min).

Un punto importante en los experimentos a frecuencias bajas e intermedias, presentado en las figuras 4.1 y 4.2, es que la tensión para transformar a 6R disminuye con el número de ciclos y la caída es siempre superior cuando es medida a deformaciones más bajas, o sea, a la izquierda de la curva del ciclado, resultando en una pendiente positiva de la curva tensión vs. deformación en la zona correspondiente a la transformación 18R-6R.

Esto puede explicarse si la estabilización de la martensita 6R tiene un rol significativo durante el ciclado. Asumiendo que la secuencia de transformación es la misma en todos los ciclos, las zonas que corresponden a los valores más bajos de deformación– a la izquierda de la curva – permanecen en 6R durante una fracción más larga del ciclo que las zonas que corresponden a valores de deformación más altos, es decir, a la derecha de la curva. A mayor tiempo en 6R, se observa más estabilización y la caída de tensión es más pronunciada. Esto es observado en los dos ensayos presentados (ver figs. 4.1 y 4.2), donde las curvas muestran caídas superiores de tensión para menores cantidades de material transformado, para un mismo número de ciclos. La explicación de las variaciones observadas en las curvas tensión-deformación mediante el fenómeno de estabilización inhomogénea implica aceptar que la secuencia de transformación es constante y se repite en cada ciclo. Esto es razonable dado que las regiones de la muestra que sufrieron más estabilización, transformarán a tensiones críticas más bajas en los ciclos siguientes.

Pese a la disminución mencionada en las tensiones de transformación, la amplitud de variación de la histéresis se mantiene a un valor inferior a 3 MPa a 0,147 Hz. En otras palabras, la muestra fue capaz de mantener una gran histéresis, de 120 MPa durante 1000 ciclos, dentro de una variación de tensión de solamente $\pm 2\%$. Este comportamiento es único y puede ser empleado en aplicaciones de amortiguación mecánica.

A 0,147 Hz, el comportamiento del material es claramente superior si se lo compara con el observado a $1,9 \times 10^{-2}$ Hz. Sin embargo, 0,147 Hz es considerablemente inferior a la principal frecuencia observada en eventos sísmicos (alrededor de 1 Hz) [89]. Para evaluar el comportamiento del material en condiciones más cercanas a la vida real, una muestra nueva, con la misma orientación cristalográfica, fue sometida al ciclado pseudoelástico a 1 Hz en una máquina servo-hidráulica MTS. Los resultados están presentados en la Fig. 4.3:

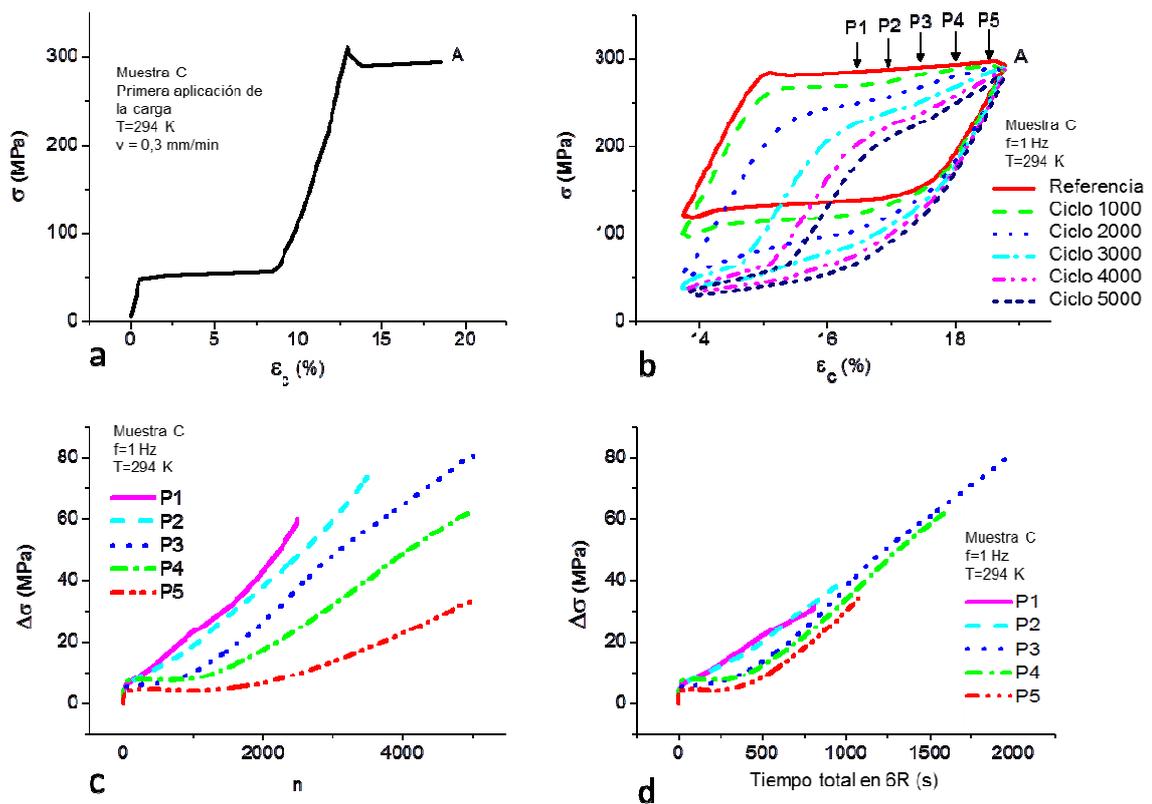


Figura 4.3: ciclado pseudoelástico con la muestra C. a: Primera aplicación de la carga. b: ciclado a 294 K, 1 Hz. c: variación de la tensión de transformación 18R-6R vs. el número de ciclos para distintos valores de deformación. d: variación de la tensión de transformación 18R-6R vs. el tiempo acumulado en 6R. El desplazamiento del travesañ fue usado para calcular ϵ en todas las curvas.

A 1 Hz, la cantidad de estabilización obtenida hasta alrededor de 1000 ciclos es inferior a aquella observada a 0,147 Hz. Sin embargo, la diferencia en la estabilización no es proporcional a la diferencia en la frecuencia. Para verificar el efecto de un posible autocalentamiento de la muestra debido al trabajo mecánico disipado en los ciclos de histéresis, se soldó una termocupla a la muestra. Se observó un aumento asintótico de temperatura de 6 K en la muestra, al ser ciclada a 1 Hz. Según la ecuación de Clausius-Clapeyron para la transformación 18R-6R, el calentamiento observado puede producir una disminución de alrededor de 2,5 MPa en las tensiones de transformación, lo que es muy pequeño comparado a los valores de estabilización medidos en la Fig. 4.3c. A frecuencias más bajas, se espera que el calentamiento de la muestra sea aún menor.

También se puede observar en la Fig. 4.3b que, después de más de 2000 ciclos a 1 Hz, las curvas se degeneran de manera significativa (ver la discusión de este capítulo para más detalles). Pese a esta importante disminución de la histéresis, se puede destacar que la muestra llegó a 5000 ciclos sin fractura total. El comportamiento del material hasta alrededor de 1000 ciclos a 1 Hz es excelente, lo que justifica más estudios sobre sus posibles usos en aplicaciones de ingeniería.

Está bien determinado, a partir de los resultados en la literatura [83, 63], que la estabilización de la fase 6R es un efecto difusivo y que es posible notar la difusión en aleaciones de CuZnAl a temperatura ambiente. Por lo tanto, es interesante analizar el efecto del ciclado 18R-6R en condiciones suficientemente libres de difusión, lo que permitiría separar el efecto que genera la presencia de los precipitados. Con este objetivo y para aislar la transformación 18R-6R de la transformación β -18R, la muestra fue completamente transformada a 18R por tracción mecánica a 303 K (ver Fig. 4.4a), llegando a la tensión marcada por el punto A en la curva. Luego, la muestra fue enfriada a 243 K bajo tensión. Cuando la temperatura se estabilizó a 243 K, la carga fue removida pero no se observó retransformación a β , dado que la temperatura del ensayo es inferior a la temperatura de inicio de la retransformación a austenita (A_S). La muestra fue entonces sometida a 1000 ciclos mecánicos a $8,35 \times 10^{-2}$ Hz, limitados por el desplazamiento del travesaño, de modo que la fracción de 6R transformada corresponde a aproximadamente 30% de la transformación total. Las curvas tensión vs. deformación muestran una variación muy pequeña después de algunos cientos de ciclos (ver Fig. 4.4b). Considerando que no se observó una pendiente en el estado de transformación después del ciclado, es posible afirmar que, si se minimiza la estabilización, el comportamiento mecánico durante el ciclado 18R-6R con precipitados es muy estable (ver Fig. 4.4b).

Más información puede ser obtenida a partir del ensayo mostrado en la Fig. 4.4 si las tensiones de transformación crítica para transformar a 6R y retransformar a 18R son obtenidas para distintas cantidades de 6R transformada. Esto se ha hecho y los cambios correspondientes en estas tensiones, es decir, $\Delta\sigma = \sigma_r - \sigma_n$ para las tensiones de transformación y retransformación también fueron obtenidos. Los resultados serán brevemente comentados a continuación: σ^{18R-6R} disminuye ligeramente pero de manera

muy rápida durante los primeros ciclos y, luego, la disminución ocurre más lentamente. Por otro lado, las tensiones de retransformación (σ^{6R-18R}) aumentan durante los primeros 40 ciclos y luego disminuyen durante el resto del ciclado. Ambos resultados sugieren que la pequeña disminución en la histéresis observada durante el primer estadio del ciclado puede ser atribuida al efecto de los precipitados. Además, un pequeño efecto de estabilización dinámica puede también estar presente en un estadio posterior del ciclado, pese a que no es suficientemente fuerte como para inducir una pendiente clara en la transformación durante el ciclado. Por último, luego de 1000 ciclos, la histéresis a esta temperatura bajó menos de 3%, lo que significa que, si la estabilización es minimizada, es posible obtener una estabilidad mecánica muy buena.

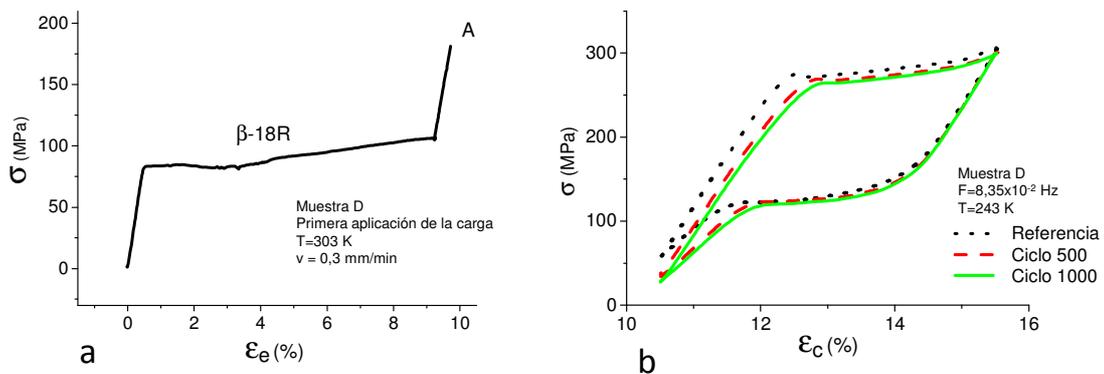


Figura 4.4: a) primera aplicación de la carga (con extensómetro) a 303 K; se forma 18R, que se deforma elásticamente hasta el punto A. b) curvas de ciclado a $8,35 \times 10^{-2}$ Hz (travesaño), $T = 243$ K.

4.3.2 Estudio de la estabilización cuasiestática de la fase 6R

Los resultados de la estabilización de la fase 6R en condiciones cuasiestáticas, relacionados tanto a la caída de tensión como a aquellos aspectos cinéticos, han sido reportados para tratamientos térmicos distintos de aquel que fue usado en este capítulo para introducir precipitados. Además, el intervalo entre el tratamiento térmico y los ensayos mecánicos también afecta la concentración de vacancias al inicio de los ensayos dinámicos [75, 90]. Para tener una referencia en condiciones estáticas para la cinética de la estabilización, a una concentración de vacancias cercana a aquella usada en el ciclado de muestras en este capítulo, una muestra fue preparada para obtener información parcial

acerca de la magnitud de estabilización y la correspondiente cinética, con el mismo tratamiento térmico usado en todas las probetas. Después del tratamiento térmico de introducción de precipitados, la muestra fue mantenida a temperatura ambiente (alrededor de 295 K) por 2 días y luego ensayada en tracción a una velocidad de travesaño baja (0,3 mm/min), a una temperatura de ensayo igual a 303 K. Se realizó un primer ciclo β -18R-6R completo y un segundo ciclo 18R-6R fue interrumpido en el estadio de la transformación 18R-6R, en tres puntos distintos, de modo que distintas partes de la muestra fueron mantenidas en 6R por distintos intervalos de tiempo (Fig. 4.5). Los puntos donde el ciclo fue interrumpido durante la segunda transformación están indicados con flechas en la Fig.4.5a, donde solamente la parte correspondiente a la transformación 18R-6R de la curva σ - ϵ está graficada. La parte de la muestra que corresponde a la izquierda del primer punto fue mantenida en 6R por un total de $9,36 \times 10^4$ s. Entre el primer y el segundo punto, la muestra fue mantenida en 6R por $1,8 \times 10^4$ s. Entre los puntos dos y tres, la muestra fue mantenida en 6R por $3,6 \times 10^3$ s. La parte de la muestra que corresponde a la derecha del punto 3 fue mantenida en 6R por un tiempo muy corto, menos que 60 s. Después de este tratamiento de estabilización diferencial, se completó el ciclo y la muestra fue descargada, siendo sometida a 2 ciclos adicionales. El ciclo de referencia (primer ciclo) y el ciclo posterior a la estabilización (tercer ciclo) están graficados en la fig. 4.5a. Los efectos de la estabilización están mostrados en la Fig. 4.5b.

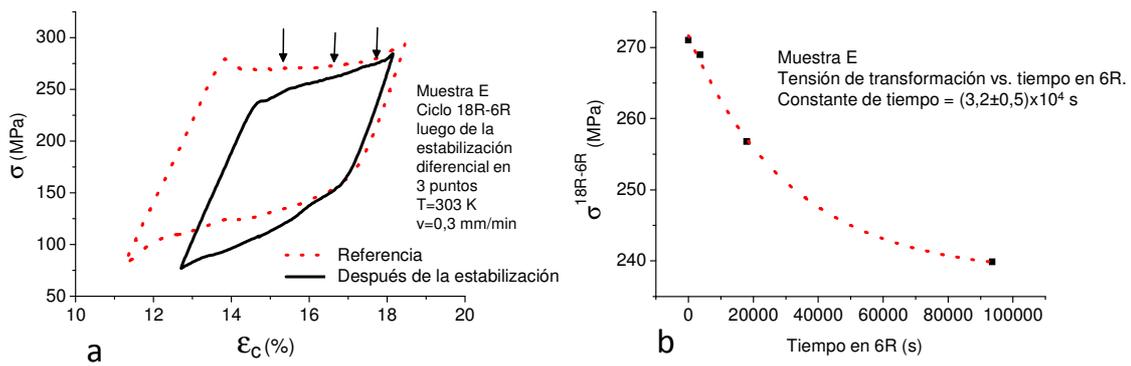


Figura 4.5: a) ciclos 18R-6R anterior (referencia) y posterior al de la estabilización de la fase 6R. Las flechas separan las regiones de la muestra sometidas a distintos intervalos de tiempo en 6R (ver el texto); (b) tensión de transformación 18R-6R (σ^{18R-6R}) vs. tiempo en 6R (t_{6R}). La constante de tiempo obtenida, considerando una variación exponencial, es $(3,2 \pm 0,5) \times 10^4$ s. La temperatura del ensayo es 303 K.

La carga fue entonces completamente removida de la muestra, pero la parte de la muestra que sufrió la estabilización más fuerte de la martensita, es decir, la parte que permaneció en 6R por el tiempo más largo, no se retransformó a β y quedó como martensita retenida en la muestra. Después de $9,72 \times 10^4$ s, la muestra fue sometida a un ciclo adicional (Fig. 4.6a). Se observa una pendiente en la transformación 18R-6R, que es muy similar a la pendiente observada antes de remover la carga. Este resultado sugiere que la recuperación de la fase 6R no es significativa mientras la aleación se encuentra en la fase 18R. Después de este ciclo, la muestra fue calentada hasta 333 K en la cámara de temperaturas de la máquina de ensayos sin aplicación de carga y se retransformó térmicamente a β . Después de $1,08 \times 10^4$ s a 333 K, la muestra fue sometida a un nuevo ciclo (Fig. 4.6b). Hay una clara diferencia en la pendiente de transformación 18R-6R, que ahora ocurre básicamente a tensión constante. Este resultado confirma que tanto la tensión mecánica para formar la martensita 18R como la necesaria para inducir la 6R, se recuperan muy rápidamente cuando la aleación se encuentra en la fase β .

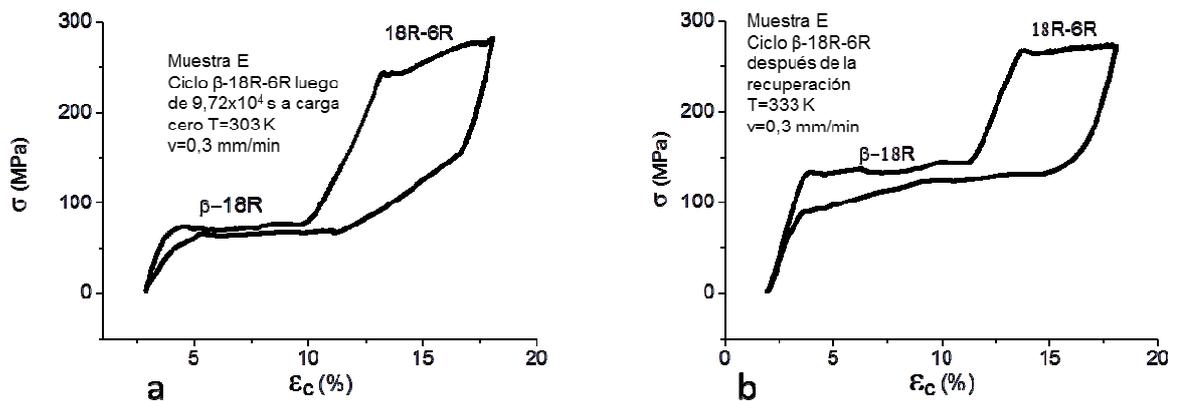


Figura 4.6: a) ciclo β -18R-6R después de $9,72 \times 10^4$ s a cero carga, obtenido para la muestra E a 303 K (parte de la muestra no había retransformado previamente a β y se observa poca o ninguna recuperación); b) ciclo β -18R-6R después de $1,08 \times 10^4$ s a 333 K (la muestra había retransformado completamente a β y se observa recuperación completa en el estadio 18R-6R).

Los resultados obtenidos en el experimento cuasiestático mencionado sugieren fuertemente que, después de la estabilización de la fase 6R, no se observa una recuperación de las tensiones críticas 18R-6R si el material permanece en martensita 18R. Para confirmar este punto relevante, un experimento adicional fue realizado después del mismo

tratamiento térmico y usando el mismo período de tiempo antes de someter la muestra a tracción. De esta manera, la concentración inicial de vacancias debería acercarse a la concentración anterior. Un ciclo de referencia β -18R-6R, que será llamado ciclo 1 ($N=1$), fue realizado a $T = 303 \text{ K}$ y, después de la segunda transformación hasta 32% de formación de 6R (punto "A" indicado en la curva, Fig. 4.7), la deformación fue mantenida constante durante $1,73 \times 10^5 \text{ s}$. La muestra fue entonces descargada hasta el punto B (martensita 18R). Luego, un tercer ciclo 18R-6R (B-A-B), $N=3$, claramente mostró estabilización (ver Fig. 4.7). Se midió la estabilización y se encontró que el valor máximo es igual a 48 MPa. Luego, se mantuvo la muestra en el punto B (martensita 18R) durante $1,73 \times 10^5 \text{ s}$ y se realizó el ciclo siguiente, $N=4$ (B-A-B). Las curvas tensión-deformación obtenidas correspondientes a los ciclos 3 y 4, es decir, después de la estabilización de la fase 6R en el punto A y después de mantener la deformación fija en el punto B, respectivamente, muestran una superposición casi exacta. Este resultado claramente demuestra que, si se estabiliza la martensita 6R, no se obtiene una recuperación a la condición anterior si el material es mantenido en martensita 18R. Este resultado sugiere que la recuperación cinética de la fase 6R, mientras el material se encuentra en 18R, es extremadamente lenta o no ocurre en absoluto.

Para eliminar esta ambigüedad, es necesario realizar otros experimentos. Si realmente ocurre algo de recuperación después de un largo tiempo en 18R, entonces, potencialmente, se podría llegar a restaurar el ciclo original 18R-6R, lo que podría ser ventajoso para la amortiguación sísmica, pues el ciclo 18R-6R original podría ser restaurado entre un sismo de gran magnitud y sus réplicas. Sin embargo, si la recuperación no tuviera lugar, nuestros resultados muestran que el material podría ser sometido a alrededor de 2000 ciclos antes de que la estabilización dinámica de la fase 6R comprometa la capacidad de amortiguación de manera significativa, en el rango de frecuencias esperado durante un sismo. Este número de ciclos es más que suficiente para un sismo de gran magnitud y sus réplicas.

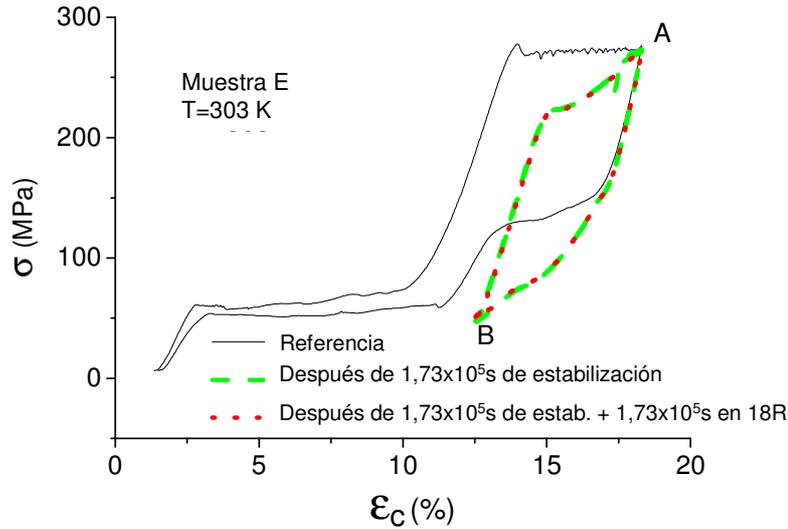


Figura 4.7: ciclo de referencia β -18R-6R (ciclo 1) y ciclos 18R-6R después de la estabilización. $T=303$ K, velocidad del travesaño = 0,3 mm/min. El punto A indica la deformación máxima alcanzada durante los ciclos 1 y 2. En el ciclo 2, la deformación fue mantenida fija en el punto A durante $1,73 \times 10^5$ s y la muestra fue descargada hasta el punto B. El siguiente ciclo ($N=3$) muestra los efectos de la estabilización. El punto B muestra la posición donde el ciclo 18R-6R fue interrumpido durante $1,73 \times 10^5$ s adicionales, manteniendo la muestra en 18R. Un ciclo final ($N=4$) muestra que la recuperación de la fase 6R mientras la muestra se encuentra en la fase 18R es despreciable, aun después de $1,73 \times 10^5$ s.

Finalmente y para obtener una referencia adicional para la cinética de la estabilización bajo condiciones estáticas a una concentración de vacancias menor que aquella correspondiente a las muestras de ciclado presentadas hasta ahora, se preparó una muestra con el mismo tratamiento térmico usado en todas las muestras para la introducción de precipitados. Luego del tratamiento térmico, la muestra fue mantenida a temperatura ambiente (alrededor de 295 K) durante $6,05 \times 10^5$ s y traccionada utilizando una velocidad de travesaño baja (0,3 mm/min), a una temperatura de 303 K. La muestra fue sometida a un ciclo de referencia hasta aproximadamente 48% de la transformación 6R completa (Fig. 4.8a) y luego descargada hasta el punto A. Se hizo un nuevo ciclo 18R-6R, empezando desde el punto A, que fue interrumpido a aproximadamente 21% de la transformación 18R-6R completa (la flecha en la Fig. 4.8b indica el punto de interrupción). Solamente se muestran los ciclos 18R-6R en la figura 4.8b. Después de $9,0 \times 10^4$ s, el ciclo 18R-6R fue completado y otro ciclo 18R-6R fue realizado para la medición de la estabilización. A

continuación, se empezó otro ciclo 18R-6R, que fue interrumpido en el mismo punto exacto (alrededor de 21% de la transformación 6R completa) por otros $2,376 \times 10^5$ s. La parte estabilizada de la muestra permaneció en 6R por un tiempo total de $3,276 \times 10^5$ s. Un ciclo 18R-6R fue entonces realizado para la medición de la estabilización acumulada y luego la carga fue completamente removida (Fig. 4.8c). Las tensiones críticas para obtener 6R (σ^{18R-6R}) están graficadas en función del tiempo en la Fig. 4.8d.

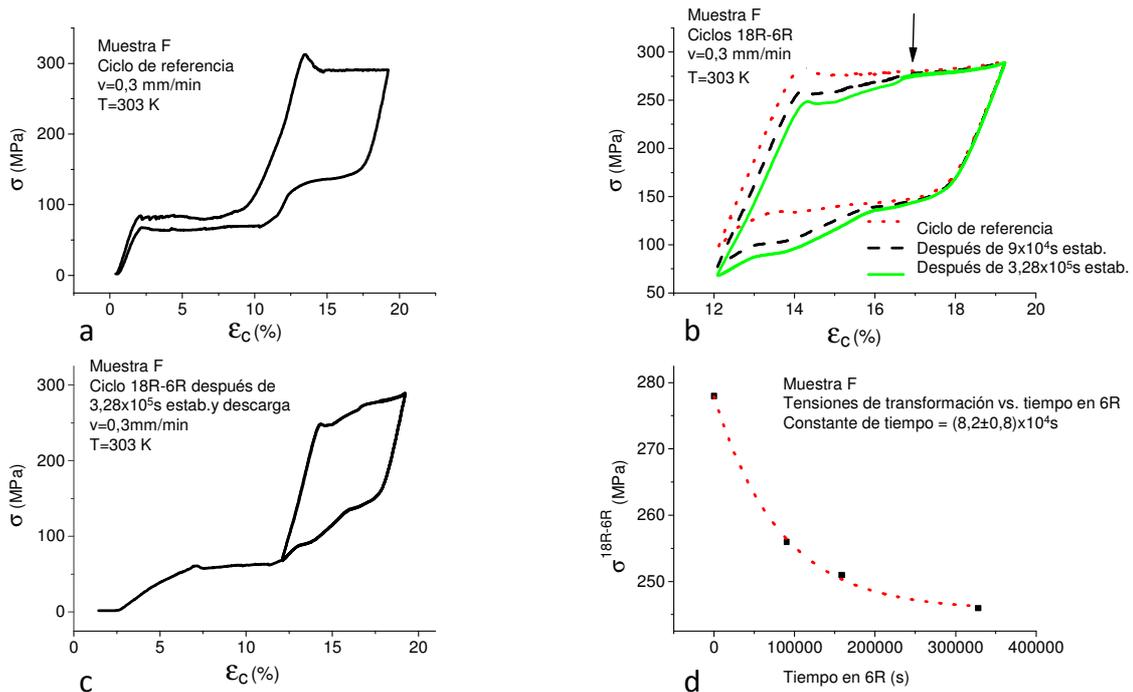


Figura 4.8 - a) ciclo de referencia β -18R-6R, b) ciclos 18R-6R después de la estabilización, c) descarga. Todos los ciclos fueron realizados a 303 K y la velocidad del travesaño usada fue 0,3 mm/min y d) tensión de transformación σ^{18R-6R} vs. tiempo en 6R (t_{6R}), de donde se obtiene la constante de tiempo $(8,2 \pm 0,8) \times 10^4$ s.

4.4 Discusión

Los resultados obtenidos indican que el ciclado 18R-6R a bajas frecuencias se caracteriza por presentar un comportamiento tensión-deformación inhomogéneo, en que las tensiones críticas para la formación de la martensita 6R disminuyen en una magnitud superior en aquellas regiones de la muestra que primero se transforman a 6R. Este

comportamiento puede ser comprendido si se considera la estabilización de la fase 6R. Varios autores han analizado distintos aspectos de esta estabilización y aquí se mencionarán brevemente algunos puntos significativos relacionados a este efecto, principalmente los puntos presentados por Saule *et al.* [59, 63, 83]: a) La tensión crítica para la formación de la fase 6R es independiente de la estabilización anterior de la fase 18R, b) Es posible obtener más estabilización de 6R aun cuando la 18R está totalmente estabilizada y c) Se encontró una correspondencia entre la tetragonalidad FCT y la cantidad de estabilización de la 18R mientras que la fase 6R puede ser descrita como una fase casi cúbica con una pequeña tetragonalidad, que no es afectada por la estabilización de la fase. Además, como ya fue mencionado en la introducción de este capítulo, se ha aceptado que la difusión en la martensita 18R da lugar al proceso de estabilización, que puede ser bien explicada por el intercambio entre átomos de Cu y Zn, lo que es claramente un efecto térmicamente activado, siendo más significativo si la cantidad de vacancias aumenta [15, 75, 91].

Aunque la martensita 18R sea previamente estabilizada hasta su saturación, la fase 6R puede seguir estabilizándose. Esto se debe a que la estructura 6R es una estructura más simétrica si se la compara con la martensita 18R y tiene más planos útiles para el intercambio atómico [83]. Para más información, la Fig.1 en el paper de F. Saule *et al.* [63], reproducida abajo (Fig. 4.9), presenta la celda unidad de una martensita FCT con los lugares I-IV de la subred heredados de la fase β . En esa figura, se muestra un plano basal tipo (111), así como los índices de Miller correspondientes a la celda FCT y a la estructura ortorrómbica. Se ha reportado que la principal contribución para la estabilización de la martensita en estas aleaciones es la pérdida del ordenamiento de los átomos de Cu y Zn entre los lugares correspondiente a las subredes I, II, III y IV, respectivamente. De hecho, el intercambio ocurre entre los átomos de Cu y Zn que ocupan lugares vecinos que, en realidad, pertenecen a planos vecinos (001) de la red FCT básica [63].

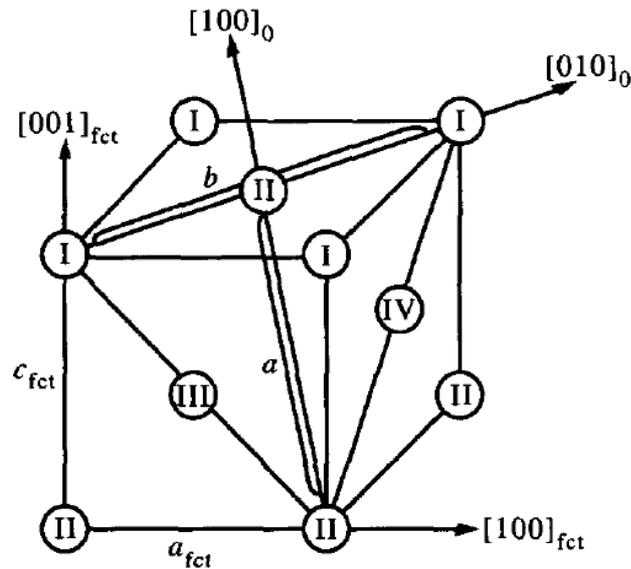


Figura 4.9: la celda unitaria de una martensita FCT con los lugares I-IV de la subred heredados de la fase β . Se muestra un plano basal tipo (111), juntamente con un sistema de ejes ortorrómbicos $[100]_o$ y $[010]_o$. Reproducción de [63].

La evolución de las curvas tensión vs. deformación en la Fig. 4.2 puede ser entendida si la estructura 6R sufre estabilización durante el ciclado, siendo la magnitud de la estabilización dependiente del intervalo de tiempo que cada parte de la muestra permanece en 6R. Además, las Figs. 4.1d y 4.3d muestran que la estabilización de cada parte de la muestra, medida como el valor absoluto de la disminución de la tensión crítica para transformar a 6R puede ser descrita por un comportamiento lineal como una función del intervalo de tiempo en que el volumen de material considerado queda en esta estructura. El punto principal para destacar aquí es que un mecanismo físico, es decir, la estabilización de la fase 6R, juega el rol más significativo en la evolución mecánica durante el ciclado pseudoelástico. La cantidad de estabilización de la fase 6R en experimentos cuasiestáticos [83] depende de la temperatura y de la concentración inicial de vacancias. De hecho, Saule *et al.* han reportado que después del tratamiento de *step-quenching* a 573 K no fue posible medir la retransformación de 6R a 18R. Los mismos autores reportaron que una estabilización máxima de la fase 6R de alrededor de 60 MPa (tensión crítica resuelta) fue obtenida para muestras *step quenched* a 473 K y ensayadas después de la estabilización hasta la saturación de la 18R y para muestras *step quenched* a 373 K e inmediatamente transformadas a 6R. La concentración de vacancias es un parámetro relevante en este tipo de experimentos y no se puede esperar que sea igual en

muestras cicladas en el presente trabajo y en aquellas reportadas en la literatura. Debido a este hecho es necesario comparar la cantidad de estabilización obtenida después del ciclado (por ejemplo, en la Fig. 4.1) y en las pruebas cuasiestáticas correspondientes a una concentración de vacancias cercana a aquella usada en los ensayos dinámicos (Figs. 4.5, 4.6 y 4.7). En el experimento de la Fig. 4.5, la deformación fue mantenida fija a distintas cantidades de 6R transformada, resultando en intervalos de tiempo en 6R bien definidos para cada parte de la muestra, es decir, $3,6 \times 10^3$ s, $1,8 \times 10^4$ s y $9,36 \times 10^4$ s respectivamente. Un ajuste exponencial simple produce una constante de tiempo igual a $(3,2 \pm 0,5) \times 10^4$ s y la cantidad de estabilización llega a 30 MPa luego de $9,36 \times 10^4$ s. Un punto interesante aquí es que, durante la descarga, se obtiene una pendiente durante la retransformación 6R-18R, en lugar de escalones bien definidos. Este comportamiento es algo inesperado y no está de acuerdo con los experimentos similares de estabilización de la estructura 18R realizados, donde aparecen escalones claros en la tensión de retransformación, relacionando a los “plateaus” de cada parte de la curva [72]. Aunque más investigación es necesaria para comprender mejor este resultado, observaciones *in situ* preliminares han mostrado que el frente de retransformación 6R-18R tiene una longitud considerable, que lleva a una tensión de retransformación que muestra contribuciones desde regiones vecinas estabilizadas durante distintos intervalos de tiempo. Esta hipótesis también es apoyada por el resultado del ensayo de estabilización cuasiestática realizado después de mantener la muestra un tiempo más largo en la fase β antes de transformar a martensita (Fig. 4.8).

A partir de los experimentos cuasiestáticos realizados para evaluar la cantidad y cinética de la estabilización con una concentración de vacancias cercana a aquella presente al inicio de los ensayos dinámicos, se puede observar que la magnitud de estabilización llega a 30 MPa después de $9,36 \times 10^4$ s y, como es de esperar, a menores valores para intervalos de tiempo más cortos. Estos valores son considerablemente inferiores a la magnitud de la estabilización que se obtiene después del ciclado, a intervalos de tiempo similares en 6R (ver Figs. 4.1d y 4.3d).

La fuerte diferencia en la cinética de estabilización entre los experimentos cuasiestáticos y dinámicos también ha sido encontrada después del análisis del ciclado pseudoelástico entre la fase β y la martensita 18R [84]. En el último caso, fue posible

predecir el comportamiento mecánico considerando una mayor cinética de estabilización de la fase 18R bajo condiciones dinámicas en comparación con la obtenida en condiciones cuasiestáticas. El origen de esta mayor cinética fue atribuido a la creación de defectos puntuales durante el ciclado. La aniquilación de dislocaciones fue el mecanismo propuesto.

Pese a que no hay datos suficientes relacionados a la evolución de la microestructura durante el ciclado 18R-6R, ambas estructuras martensíticas difieren principalmente en las fallas de apilamiento. La estructura 6R es una estructura más simétrica que la 18R y su tetragonalidad se acerca a 1. Este hecho permite que consideremos, en primera aproximación, que la fase 6R es cúbica [59]. Es razonable aceptar que el mismo mecanismo que se observa en el ciclado β -18R es el origen de una cantidad extra de vacancias durante el ciclado a través de la transición 18R-6R. Resultados relacionados a la creación de vacancias durante el ciclado en Cu han sido inicialmente reportados por Polak [92] y, además, Malarría *et al.* [85, 86] reportaron resultados experimentales obtenidos después del ciclado pseudoelástico β -18R a bajas temperaturas, que indican que una cantidad extra de vacancias es agregada a la cantidad inicial.

Adicionalmente, en este trabajo se considera que el rápido movimiento de interfaces durante el ciclado β -18R acelera los procesos difusivos, como la estabilización de la martensita 18R debida a la diferencia en la concentración de vacancias entre β y 18R [93]. Pese a que se espera que el movimiento de interfaces tenga un efecto en las vacancias presentes en el material, el ciclado entre 18R y 6R involucra estructuras martensíticas que solamente difieren en el apilamiento de planos basales, dado que la distancia entre átomos primeros y segundos vecinos es la misma o muy similar en ambas estructuras. Por lo tanto, no se debería esperar una diferencia significativa en la concentración de vacancias entre ambas martensitas. Por lo expuesto, la generación de vacancias parece ser el mecanismo plausible más importante para explicar el fuerte aumento en la estabilización de la estructura 6R durante los ensayos dinámicos en comparación con las pruebas de estabilización cuasiestáticas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa una analogía interesante si consideramos tanto el ciclado pseudoelástico rápido entre la austenita y la martensita 18R

como el ciclado entre las dos martensitas, 18R y 6R. En ambos casos, la evolución de las curvas tensión vs. deformación puede ser racionalizada tomándose en consideración el mecanismo físico bien comprendido bajo condiciones cuasiestáticas, la estabilización de la 18R o 6R, respectivamente, pese a la distinta cinética según se compare el ciclado lento o rápido. Sin embargo, existe una diferencia significativa entre las dos situaciones.

Ha sido demostrado que la predicción de la evolución mecánica durante el ciclado β -18R puede ser bien explicada por la presencia de dos mecanismos físicos, como la estabilización de la martensita 18R y la recuperación de la fase β a su orden original [84]. Además, la difusión en β es claramente más fácil que en 18R, principalmente por la diferencia en la concentración de equilibrio de vacancias. Por otro lado, si se considera el ciclado entre 18R y 6R, la estabilización de 6R modifica las tensiones críticas de transformación involucradas, trasladando el ciclo completo a tensiones inferiores.

Sin embargo, cuando el material se encuentra en la fase 18R, por los resultados presentados en este capítulo, un mecanismo similar al de la recuperación de β no debería ocurrir. Este hecho conduce a diferencias relevantes entre el comportamiento mecánico en el ciclado β -18R y 18R-6R. Asimismo sería también esperable una diferencia en el comportamiento asociado al ciclado hasta la formación de 6R, según se empiece desde β o desde 18R.

El rol de la fase 18R en el ciclado pseudoelástico 18R-6R es distinto del rol de la fase β en el ciclado β -18R. Los experimentos cuasiestáticos presentados en las Figs. 4.5 y 4.7, realizados con la misma cantidad de vacancias que las pruebas dinámicas muestran que, después de la estabilización de la fase 6R, si la muestra es mantenida en la fase 18R, no se observan cambios en las tensiones críticas para obtener 6R. Este hecho había sido observado por Saule *et al.* en experimentos cuasiestáticos con distintas cantidades de vacancias [83]. La estabilización de la fase 18R no afecta las tensiones críticas para obtener la fase 6R pero la estabilización de la fase 6R también estabiliza la fase 18R. Se puede comprender este hecho si el mismo tipo de intercambio de pares atómicos juega el rol principal en ambos mecanismos de estabilización. La influencia asimétrica es sólo una

consecuencia del hecho que la 6R tiene más planos disponibles para realizar los intercambios de pares atómicos (incluyendo a algunos planos no paralelos al plano basal), en comparación con la estructura 18R.

Queda claro, a partir de los resultados obtenidos aquí, que la evolución mecánica durante el ciclado 18R-6R puede ser explicada por la estabilización de la estructura 6R. La estabilización se incrementa por el ciclado rápido cuando el mismo intervalo de tiempo que el material queda en 6R es considerado para una determinada región de la muestra. Se puede considerar que esta estabilización rápida está relacionada al número de ciclos, es decir, al número de veces que la interfase cruza la región considerada. Resultados reportados en la literatura, obtenidos a partir de pruebas cuasiestáticas, muestran que normalmente se llega a la saturación después de la estabilización de la martensita 6R, pese a que, en algunos casos no se observa este efecto (ver Fig. 3 en [83]). Las curvas de estabilización obtenidas en el presente capítulo bajo condiciones dinámicas no han mostrado el fenómeno de saturación de manera clara. La estabilización de la fase 6R observada durante las pruebas dinámicas puede ser un obstáculo para las aplicaciones. Sin embargo, si se aumenta la frecuencia de ciclado a valores cercanos a las frecuencias reportadas en eventos sísmicos, el intervalo de tiempo que el material queda en 6R disminuye notablemente, lo que resulta en pequeñas variaciones en las curvas tensión-deformación (ver Fig. 4.3) durante el tiempo de operación requerido, lo que es un resultado extremadamente interesante.

Dado que la estabilización es un fenómeno difusivo, es posible minimizar este mecanismo por medio de la reducción de la temperatura, en cuyo caso el efecto de los precipitados en el comportamiento mecánico durante el ciclado queda evidenciado. Los resultados presentados en este capítulo (Fig. 4.4) muestran que no se observa una cantidad significativa de estabilización después del ciclado a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente ($T = 243$ K). El resultado obtenido también indica que una pequeña disminución homogénea en las tensiones críticas para transformar a 6R es, de hecho, observada después del ciclado. La tensión para retransformar a 18R aumenta un poco con el número de ciclos, resultando en una disminución del ancho de histéresis entre la tensión de transformación y retransformación de, solamente, un 6% después de 1000 ciclos a una

frecuencia de 1 Hz. Este resultado indica que, si la estabilización es minimizada por utilizar frecuencias superiores, el comportamiento tensión vs. deformación es considerablemente estable si se introducen nanoprecipitados.

Es conveniente enfatizar que el principal rol de los precipitados es el endurecimiento frente a la deformación plástica de la martensita 6R, de acuerdo a lo presentado en el capítulo 3. De esta manera, una cantidad superior de deformación reversible es alcanzada en cada ciclo. Sin embargo, considerando el efecto de la estabilización de la fase 6R en la evolución mecánica, es válido cuestionar si la introducción de nanoprecipitados tiene alguna consecuencia adicional en la cantidad de estabilización. No hay resultados publicados relacionados al efecto de los precipitados sobre la estabilización de la fase 6R. Sin embargo, un interesante resultado fue reportado por García *et al.* [94] relacionado al efecto de los precipitados γ en la estabilización de la martensita 18R en aleaciones CuZnAl de composición muy cercana a la usada en este capítulo. Los autores encontraron una pequeña disminución en la cantidad de estabilización para muestras en las que los precipitados habían sido introducidos. Esta inhibición del efecto de la estabilización fue atribuida a la disminución de la cantidad de vacancias, lo que puede ocurrir debido a las vacancias estructurales presentes en los precipitados y a las dislocaciones formadas alrededor de ellos, que actúan como sumideros de vacancias. Más investigación es necesaria para verificar si estos mecanismos también son válidos cuando se considera la estabilización de la fase 6R, pese a que es razonable esperar un efecto similar si consideramos que las vacancias facilitan, de manera significativa, el intercambio de pares atómicos Cu y Zn tanto en la estabilización de la fase 18R como en la correspondiente a la estructura 6R.

Por último, si se consideran potenciales aplicaciones usando la transición de fases 18R-6R amerita preguntarse si es conveniente considerar el ciclado 18R-6R o si el ciclado desde la fase austenítica β puede brindar mejores resultados. Una de las consecuencias del ciclado 18R-6R puede ser la superposición entre la tensión de retransformación σ^{6R-18R} y la tensión crítica $\sigma^{18R-\beta}$ requerida para retransformar la fase 18R no transformada, como se observa en los últimos ciclos de la Fig.4.3b. Esto lleva a la disminución de la histéresis. Los resultados presentados indican fuertemente que, si la frecuencia es suficientemente

alta, la estabilización de la fase 6R, pese a tener el rol principal en la evolución mecánica, no tiene tiempo suficiente para ser una contribución significativa. Sin embargo, si la frecuencia no es suficientemente alta (inferior a alrededor de 10^{-2} Hz) como para usar solamente la transformación 18R-6R, el ciclo completo β -18R-6R puede ser utilizado, lo que activa el ordenamiento de la fase β mientras el material está en la fase austenítica, contribuyendo a un mecanismo de recentrado de la aplicación. Esto además permitiría duplicar la deformación obtenida, medida en el material.

4.5 Conclusiones

El efecto del ciclado pseudoelástico a través de la transición martensita-martensita 18R-6R en monocristales de CuZnAl con nanoprecipitados ha sido presentado. Las variaciones en las tensiones críticas de transformación y en la histéresis 18R-6R han sido explicadas principalmente por el efecto de la estabilización de la fase 6R. Los resultados indican que la recuperación de la fase 18R no ocurre durante el ciclado 18R-6R.

El fenómeno de estabilización bajo condiciones dinámicas es complejo y no puede ser fácilmente descrito por los modelos existentes. El comportamiento mecánico asociado a la estabilización de la fase 6R bajo condiciones dinámicas puede ser muy distinto del comportamiento bajo condiciones estáticas, como fue reportado por Yawny *et al.* [84] para el ciclado β -18R en monocristales de CuZnAl con efecto memoria.

Pese a que las propiedades del material cambian en función del intervalo de tiempo que permanece en martensita, las condiciones específicas encontradas en un evento sísmico único no deberían resultar en cambios significativos en las propiedades mecánicas. Esto ocurre por las siguientes razones: 1. La tasa en la que las propiedades del material cambian es suficientemente baja para permitir posibles usos en amortiguación sísmica. Dado el número esperado de ciclos en un evento sísmico y la frecuencia fundamental de estructuras civiles comunes, el tiempo total que se espera que el material quede en martensita es relativamente bajo. 2. El número total de ciclos esperado en un evento sísmico, incluyendo a las réplicas, no debería ser superior a algunos cientos de ciclos.

Comparando con aleaciones de NiTi, la segunda transformación martensítica en monocristales de CuZnAl tiene una histéresis muy superior, lo que debería implicar una amortiguación superior, resultando en dispositivos con mejor desempeño.

Capítulo 5 – Transformaciones Martensíticas Inducidas por Tensión y Estabilidad de Fases en Monocristales de CuAlBe con Efecto Memoria

5.1 Introducción

Los capítulos anteriores al presente se focalizaron en la transición 18R-6R en monocristales de CuZnAl, con especial énfasis en el problema asociado a la deformación plástica de la fase 6R y la correspondiente solución incorporando nanoprecipitados a la matriz. En este capítulo se extiende el análisis a otras potenciales aleaciones que también presentan la transformación a la fase 6R, focalizando el estudio en aleaciones de CuAlBe como se detalla más abajo.

Entre las aleaciones base Cu con efecto memoria de forma, las aleaciones CuAlBe exhiben un comportamiento distinto relacionado a las transiciones martensíticas inducidas por tensión. Varios trabajos muestran que, después de solicitar en tracción un monocristal de β , se forma un monocristal de 18R [95-97]. Sin embargo, más recientemente se ha mostrado que la transición β -18R exhibe un aumento en la histéresis mecánica y en la deformación asociada a medida que se incrementa la temperatura del ensayo [98]. También se ha observado una desviación del comportamiento lineal en la dependencia de las tensiones críticas de transformación con la temperatura, en la transformación y retransformación [98]. Estas tendencias permiten aseverar que el comportamiento de CuAlBe sea considerado anómalo en relación a otros sistemas base Cu. Las peculiaridades mencionadas arriba han sido observadas en monocristales de CuAlBe [98] y explicadas por la presencia de una distorsión estructural de la martensita inducida en la fase 18R mediante la aplicación de tensiones mecánicas de tracción. Su ocurrencia ha sido experimentalmente determinada en un amplio rango de temperaturas. Se encontró que la distorsión tiene lugar en un rango de tensiones extendido, de manera parecida a la transformación a la fase R inducida por tensión en aleaciones NiTi con efecto memoria [99]. Las tensiones críticas de la distorsión de la fase 18R exhiben una dependencia positiva con la temperatura (aproximadamente un quinto del valor de la dependencia de tensiones críticas con la temperatura para la transformación β a 18R), no posee histéresis y presenta una deformación máxima asociada de aproximadamente 1 %. Un cambio en los parámetros de

la celda unitaria en el plano basal, similares a lo que ha sido reportado para la martensita 2H en monocristales de CuZnAl [100], fue sugerido para explicar la distorsión de la estructura 18R [98]. Por lo tanto, en el sistema CuAlBe, la estructura 6R es inducida por tensión desde la fase 18R distorsionada, a la que se llamará 18R' en este capítulo. Además, los resultados preliminares muestran que la histéresis presente en monocristales CuAlBe también es alta y que no ocurre deformación plástica durante la transformación.

Considerando estas atractivas propiedades, la formación de la martensita 6R puede tener un rol interesante desde el punto de vista de las aplicaciones en dispositivos de amortiguación. Sin embargo, se necesita mejorar la comprensión para entender las propiedades mecánicas asociadas a las transiciones inducidas por tensión en este sistema ternario, considerando las diferencias significativas reportadas en comparación con las aleaciones CuAlNi y CuZnAl. En particular, se presentará en este capítulo el diagrama de transformaciones de fases metaestables del sistema CuAlBe, para monocristales de orientación cercana a $\langle 100 \rangle$ de la fase austenítica. Las transiciones inducidas por tensión en tracción son analizadas en detalle en este capítulo.

5.2 Detalles Experimentales

Dos monocristales de CuAlBe con composición nominal Cu-11,4% en peso Al-0,53% en peso Be (Cu-22,63 % at. Al, 3,15 % at. Be) provistos por la empresa Nimesis (Francia) como alambres de 1,3 mm de diámetro y 200 mm de longitud total fueron usados en los experimentos reportados en este capítulo. Los cristales serán denominados Cristal A y Cristal B. La orientación de los ejes de los monocristales fue determinada por rayos X, usando el método de Laue y es aproximadamente [810]. Los índices cristalográficos de Miller serán referenciados en relación a la estructura austenítica β , salvo excepción específicamente mencionada. Probetas con distintas longitudes, 60 mm para los ensayos mecánicos y de 10 a 20 mm para las mediciones de resistividad eléctrica, fueron obtenidas a partir de los monocristales utilizando una cortadora de disco de baja velocidad.

Las probetas del cristal A fueron tratadas térmicamente de la siguiente manera: 900 s (15 min) a 1110 K y luego templadas en agua a 373 K. Después de 3600 s (60 min) a esta

temperatura, las muestras fueron enfriadas al aire y luego pasaron por un pulido mecánico y electrolítico (7 capas, 9 V en una solución de 15 % de ácido nítrico en metanol). Las muestras del cristal B fueron tratadas térmicamente de la siguiente manera: 600 s (10 min) a 1173 K, luego templadas en agua a 303 K, mantenidas a 373 K por cuatro horas y enfriadas al aire. Las probetas fueron identificadas por el nombre del cristal seguido de un número, es decir, muestra A1, etc. Ambos tratamientos térmicos permiten obtener la estructura austenítica β a temperaturas superiores a la ambiente y reducir la concentración de vacancias [98].

Las temperaturas de transformación martensítica para la condición tratada térmicamente fueron determinadas por mediciones de resistividad eléctrica (ER) por el método de las cuatro puntas. Las siguientes temperaturas características fueron obtenidas: $M_S = 296$ K, $M_F = 246$ K, $A_S = 270$ K y $A_F = 302$ K y $M_S = 314$ K, $M_F = 220$ K, $A_S = 268$ K y $A_F = 318$ K, para las probetas A1 y B1, respectivamente (Tabla 5.1).

Los ensayos mecánicos fueron realizados con una máquina electromecánica Instron 5567 equipada con una cámara de temperatura Instron 3119-005, lo que permitió ensayar en el rango de temperaturas de 203 K a 523 K. Probetas de 60 mm de longitud fueron cortadas a partir de los cristales originales de 200 mm, usándose una longitud libre entre mordazas de 40 mm. La deformación fue medida con un extensómetro MTS 632.13F-20 con una longitud entre cuchillas de 10 mm, montado en la porción central de la muestra. Los ensayos fueron realizados con una velocidad de travesaño igual o menor que 0,3 mm/min, adecuada para evitar los efectos térmicos asociados al calor latente de la transformación (ver capítulo 3 de esta tesis). Esta velocidad corresponde a una tasa de deformación media de $1,25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($v=0,3$ mm/min, distancia entre mordazas = 40 mm). La carga fue medida por una celda de carga Instron 2525-810 con ± 1 kN de carga máxima.

Las temperaturas de los ensayos fueron medidas por termocuplas tipo K fijadas en una de las mordazas, cerca de la muestra. Las distintas probetas usadas en los ensayos reportados en este capítulo y los detalles específicos de cada uno de ellos se encuentran en la Tabla 5.1.

Se realizaron varios ensayos a distintas temperaturas para obtener la tensión crítica de transformación a martensita 6R. Para lograrlo, probetas en la estructura β fueron solicitadas en tracción mas allá de la tensión necesaria para obtener una pequeña fracción de la fase 6R. Estos experimentos permitieron obtener los distintos valores de las tensiones críticas aplicadas: es decir, la tensión necesaria para inducir la estructura 18R, la tensión para distorsionarla según resultados anteriores [98] y la tensión para transformar desde la fase distorsionada estructuralmente ($18R'$) a la fase 6R (transición $18R'-6R$). Las tensiones críticas para retransformar desde 6R también fueron obtenidas. Adicionalmente, se realizaron experimentos en los que la cantidad de martensita 6R inducida por tensión fue progresivamente aumentada en ciclos consecutivos.

Muestra	RE	Rango de temperatura de los ensayos	Transición de fases analizada
A1	x		
B1	x		
A2		303 K a 393 K	β -18R 18R-18R' 18R'-6R
A3		303 K a 393 K	β -18R 18R-18R'
A4		203 K a 293 K	β -18R 18R-18R'
A5		243 K a 353 K	β -18R 18R-18R' 18R'-6R
B2		373 K	β -18R 18R-18R' 18R'-6R

Tabla 5.1: muestras usadas en este capítulo y el tipo de ensayos y mediciones realizadas. A y B identifican los monocristales, el número que sigue identifica distintas muestras obtenidas de cada cristal. RE indica mediciones de resistividad eléctrica (ver temperaturas críticas de transformación en el texto).

5.3 Resultados Experimentales.

La Fig. 5.1 presenta la respuesta tensión vs. deformación a tres temperaturas distintas para la aleación CuAlBe estudiada en este capítulo. Empezando a partir de la fase β descargada, la martensita 18R es primeramente inducida por el aumento de la deformación en las tres situaciones representadas. El primer “plateau” indicado como $\beta \rightarrow 18R$ corresponde a esta transición. Aumentando la deformación, la martensita 6R será inducida y un segundo *plateau*, denominado $18R' \rightarrow 6R$, se hace visible. Como puede ser observado en las figuras, ambos niveles de *plateau* tienden a igualarse con el aumento de la temperatura. Esto se debe a la mayor dependencia con la temperatura de la tensión crítica de la transformación $\beta \rightarrow 18R$. De hecho, resultados anteriores mostraron que, para el mismo material y composición, 393 K es la temperatura más alta a la que es posible evitar la superposición entre las sucesivas transformaciones inducidas por tensión $\beta \rightarrow 18R$ y $18R' \rightarrow 6R$ [98].

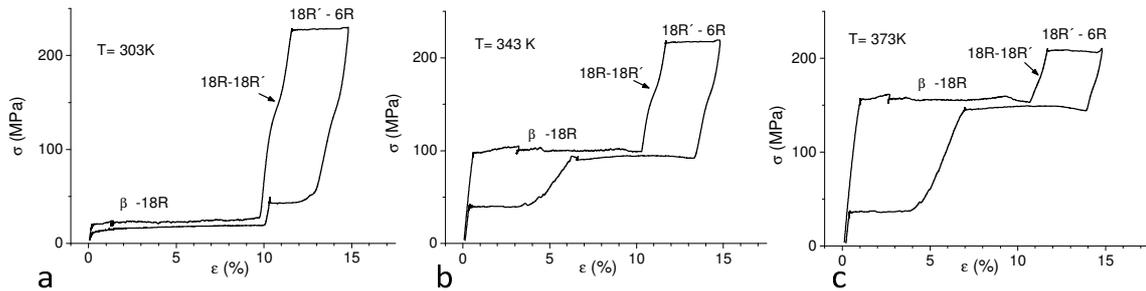


Figura 5.1: curvas tensión vs. deformación obtenidas a distintas temperaturas para la muestra A2 , alcanzando la formación de 6R en parte de la probeta. a) T= 303 K, b) T=343 K y c) T = 373 K.

En los tres experimentos mostrados en la Fig. 5.1, solamente una fracción de cada una de las probetas fue transformada a martensita 6R y ésta es la razón para la longitud reducida del *plateau* correspondiente, de casi 3% de deformación, observada en esta transformación. Entre los dos *plateaus* distintos mencionados más arriba, tiene lugar la distorsión inducida por tensión de la fase 18R. Como puede ser visto en las tres curvas mostradas en la Fig. 5.1, esta transición ocurre en un rango extendido de tensiones,

resultando en la curva característica con forma de S, llamada 18R–18R'. Las tensiones asociadas a la distorsión 18R–18R' posee una dependencia lineal bien definida de 0,4 MPa/K con la temperatura, como fuera determinado en [98]. Este valor es aproximadamente un quinto del valor de la pendiente correspondiente para la transformación β -18R. Consecuentemente, se observa una creciente superposición entre la transición β -18R y la distorsión 18R-18R' con el aumento de la temperatura. Esto puede ser observado comparando las curvas σ - ϵ obtenidas a 343 y 373 K, mostradas en las Figs. 5.1b y 5.1c, respectivamente. Sin embargo, tanto la transformación β -18R como la distorsión 18R-18R' quedan claramente por debajo de la tensión crítica para obtener la fase 6R en todo el rango de temperaturas analizado. En consecuencia, la fase que puede transformar a 6R es, de hecho, la fase 18R', no la fase 18R originalmente formada desde la estructura β .

Las tensiones críticas para obtener la martensita 6R han sido determinadas, así como las tensiones requeridas para obtener 18R y para distorsionarla. Esto se hizo con varias muestras (ver Tabla 5.1, las muestras A2, A3, A4 y A5 fueron usadas para ello). Los valores de las tensiones críticas para obtener 18R desde β y para distorsionar la 18R a 18R' fueron previamente reportados [98], para una menor cantidad de muestras. Los nuevos datos, particularmente las tensiones críticas para obtener la estructura 6R, permiten presentar el diagrama de transformación de fases metaestables σ -T de este sistema, al que la distorsión 18R-18R' agrega una interesante diferencia en comparación con otros sistemas base Cu. Esto se hará más adelante en el presente capítulo, pues es conveniente presentar resultados adicionales antes de discutir el diagrama de transformaciones de fases.

Un análisis más detallado de las curvas presentadas en la Fig. 5.1 permite identificar dos situaciones distintas. En el primer caso, correspondiente a la curva mostrada en la Fig. 5.1a, las transformaciones β -18R y 18R'-6R inducidas por tensión ocurren de manera secuencial, es decir, la transformación y la retransformación β -18R y 18R'-6R no se superponen (la transformación a 6R y la retransformación a 18R ocurren a tensiones superiores a aquellas correspondientes al ciclo inducido por tensión β -18R). La Fig 5.1a también permite observar la notable diferencia entre la histéresis asociada a ambas

transformaciones inducidas por tensión. Valores de 5-10 MPa caracterizan la histéresis en tensión aplicada para la transformación β -18R, mientras que valores de histéresis del orden de 200 MPa son típicos de la transición 18R-6R. En el segundo caso, representado por las curvas mostradas en las Figs. 5.1b y 5.1c, la retransformación de 6R a 18R ocurre a una tensión menor que aquella requerida para retransformar de 18R a β , observándose también la retransformación de aquella región del material que no ha sido transformada a 6R. Esta última retransforma de 18R a β a su tensión habitual. La composición de la aleación y la orientación del cristal y de las probetas utilizadas favorecen el segundo tipo de comportamiento en el rango de temperaturas estudiado en este capítulo.

La Fig. 5.2 muestra curvas tensión vs. deformación obtenidas de un ensayo de la muestra B2 a $T = 323$ K. El ensayo se realizó de manera que la cantidad de muestra transformada a 6R aumentaba en cada ciclo. La Fig. 5.2a muestra dos curvas superpuestas obtenidas antes de la transformación a 6R, donde es posible observar la transición β -18R y la distorsión 18R-18R'. La superposición entre las curvas indica que el material se encuentra en un estado de referencia bien definido a la temperatura del ensayo y las curvas graficadas dan una referencia del comportamiento inicial asociado a las transiciones β -18R-18R'. La Fig. 5.2b muestra una curva de transformación donde una transformación parcial a 6R es obtenida a una tensión aplicada bien definida. Una deformación del 3 % corresponde a la transición 18R'-6R. En la descarga, la retransformación desde 6R ocurre a la misma tensión requerida para retransformar de 18R a β (51 MPa). El *plateau* observado a esta tensión corresponde a la retransformación 18R- β desde la 18R que no se transformó previamente a 6R y a la retransformación de 6R a 18R. Finalmente, la tensión disminuye permitiendo la retransformación completa 18R- β , correspondiente a la porción de la muestra que se transformó previamente a 6R durante la aplicación de carga en la probeta. Un punto interesante aquí es la estabilización resultante de la fase 18R en aquella porción del material previamente transformada a 6R. La transformación a 6R baja la tensión 18R- β y este efecto también es claramente observado en la Fig. 5.2c, donde se muestran varias curvas tensión-deformación para distintas cantidades de 6R. En cada caso, la retransformación de 18R a β ocurre a tensiones menores para la parte de la muestra que se transformó previamente a 6R, lo que es claramente visible si se comparan las curvas

mencionadas con el ciclo de referencia de la Fig. 5.2a. Un punto a destacar es que la temperatura usada en los ensayos mostrados en la Fig. 5.2 puede ser considerada una temperatura crítica que separa las distintas situaciones consideradas arriba: temperaturas más bajas resultan en ciclos β -18R y 18R'-6R claramente separados el uno del otro y temperaturas superiores resultan en tensiones de retransformación de 6R a 18R menores que la tensión para retransformar de 18R a β . La secuencia de retransformación puede ser bien evaluada, pues la cantidad de material que transforma a 6R corresponde precisamente a la cantidad de 18R que retransforma a β a tensiones inferiores a aquellas obtenidas en la condición de referencia mostrada en la Fig.5.2a. Esto ha sido verificado graficando $\epsilon^{18R'-6R}$ vs. $\epsilon^{18R'-\beta}$. Una correspondencia lineal entre estos valores ha sido obtenida (Fig. 2e), lo que apoya la secuencia de retransformación sugerida.

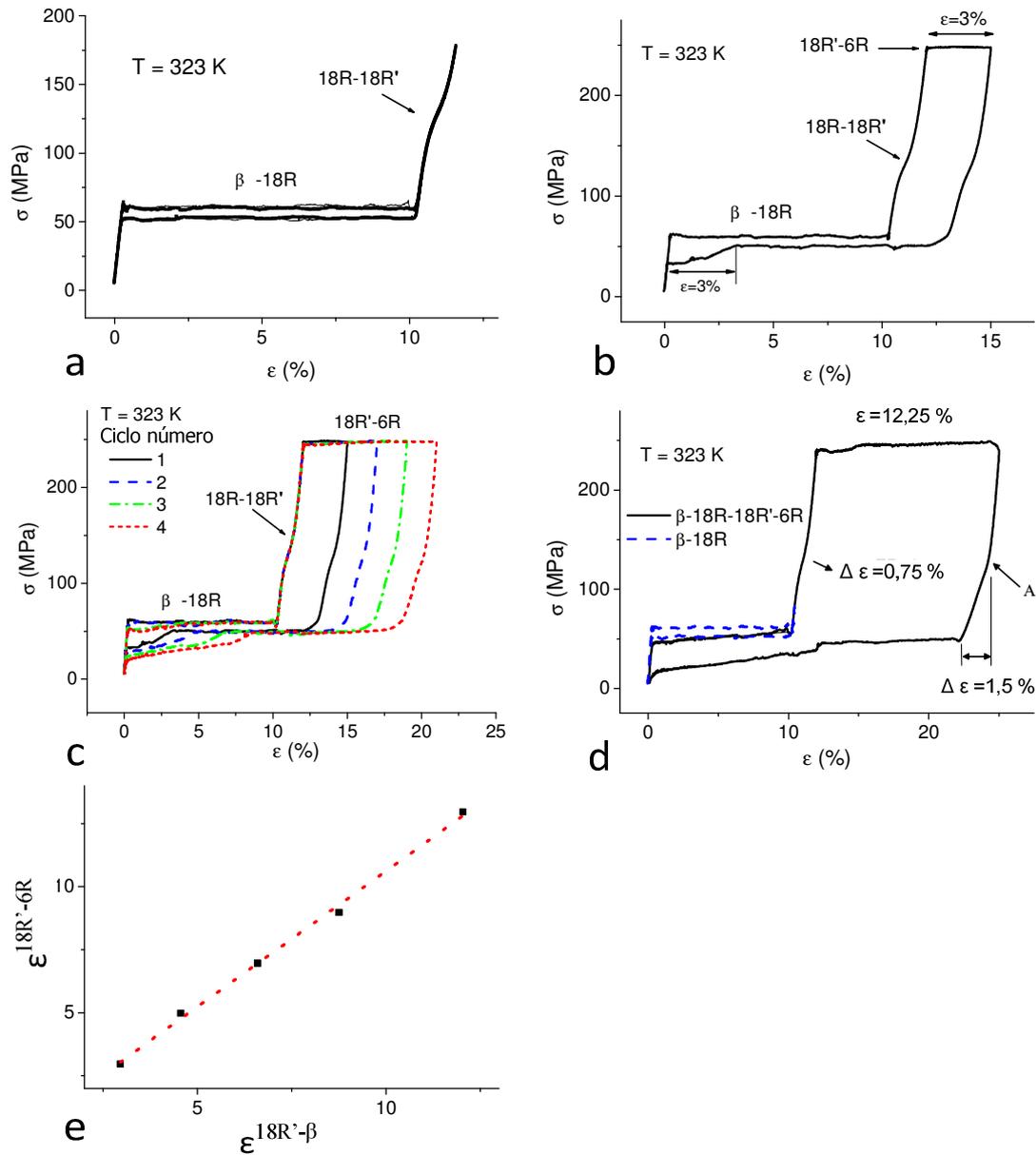


Figura 5.2: curvas tensión vs. deformación obtenidas a T = 323 K para la muestra B2. Al inicio, se observa la condición $\sigma^{6R-18R} = \sigma^{18R-\beta}$. a) 2 ciclos superpuestos β -18R incluyendo la distorsión 18R-18R', b) un ciclo pseudoelástico incluyendo la transformación parcial a 6R, c) varios ciclos aumentando la cantidad de martensita 6R formada y d) el ciclo final, hasta la transformación completa a 6R, donde se observa la correlación entre $\Delta\epsilon=0,75\%$ y $\Delta\epsilon=1,5\%$ en la carga y la descarga, respectivamente. El ciclo σ - ϵ inicial también está graficado para facilitar la comparación. Velocidad del travesaño = 0,3 mm/min, e) correlación lineal entre $\epsilon^{18R'-6R}$ y $\epsilon^{18R'-\beta}$.

A partir de este ensayo realizado a una temperatura en la que las tensiones críticas para retransformar de 6R a 18R y para retransformar a la fase β en el ciclo de referencia se encuentran extremadamente cercanas, varias características interesantes deben ser notadas. Por un lado, no se observa deformación remanente en cualquiera de los experimentos. Esto significa que la deformación plástica está ausente en todo el rango de deformaciones considerado. Esto es distinto de los resultados experimentales obtenidos con monocristales de CuZnAl, donde la formación de 6R normalmente ocurre simultáneamente con su deformación plástica, como se mencionó en el capítulo 3 [20].

Una interesante consecuencia de la ausencia de deformación plástica es que la distorsión de la fase 18R observada en monocristales de CuAlBe debe desaparecer durante la retransformación, para que se pueda recuperar la fase β original. La morfología de las curvas durante la carga de la estructura 18R es estrictamente la misma, lo que puede ser claramente comprendido pues, en cada caso, el punto de inicio de cada curva de tracción corresponde al monocristal β y también porque la distorsión ocurre en un rango de tensiones bien definido, que depende de la temperatura del ensayo, que es mantenida constante durante los ciclos consecutivos.

A la temperatura del ensayo de la Fig. 5.2, la distorsión 18R-18R' empieza a una tensión superior a aquella requerida para que toda la muestra se transforme a un monocristal 18R inducido por tensión. Esto no ocurre a temperaturas superiores, como fue mostrado en un trabajo anterior [98]. Por otro lado, la morfología de la curva tensión deformación durante la descarga desde la fase 6R a tensiones superiores a la tensión crítica para retransformar a 18R es muy similar a la curva de carga cuando la cantidad de 6R formada es pequeña, pero cambia sistemáticamente con el aumento de la cantidad de martensita 6R, hasta el 100 % de transformación. Esto puede ser comprendido considerando que, para cantidades menores de 6R formada, la morfología de la curva de retransformación está determinada principalmente por la transición 18R'-18R de la parte de la muestra que no se transformó a 6R. Si la muestra completa transforma a 6R, la curva de descarga en la región de tensiones entre $\sigma^{18R'-6R}$ y σ^{6R-18R} muestra un comportamiento lineal con un cambio en la pendiente a una tensión bien definida, 136 MPa (punto "A" en la Fig. 5.2d). Esto será analizado en la sección de discusión de este capítulo y se presentará

una relación entre el comportamiento mecánico mencionado y los cambios estructurales, en la dirección opuesta del cambio reportado para la distorsión 18R-18R'.

El último punto a considerar aquí es la pendiente de la curva durante la retransformación de 18R a β . Todas las curvas muestran que la tensión para retransformar de 18R a β disminuye para la parte de la muestra que se transformó previamente a 6R. Esto puede ser observado en la Fig.5.2b y también en la Fig. 5.2c, donde el rango de deformaciones de la curva inclinada 18R- β es casi el mismo que la deformación correspondiente a la transición 18R'-6R. Esto también se observa para mayores fracciones de 6R formada y, particularmente, el último ciclo obtenido a 323 K muestra una pendiente tanto durante la transformación como durante la retransformación entre β y 18R, con mayor histéresis si se compara con el ciclo de referencia (ver Fig.5.2d, donde el ciclo β -18R inicial también está graficado para fines de comparación). Este resultado parece ser la consecuencia de un efecto de estabilización, magnificado por la transformación a la fase 6R. Este punto será analizado con más detalle en la sección de discusión de este capítulo. Un ensayo de tracción a una temperatura superior (353 K) muestra una clara disminución en la pendiente de las curvas durante la transformación β -18R (ver Fig. 5.3). En la curva tensión-deformación mostrada en esta figura, la cantidad de 6R formada es levemente inferior al máximo que puede ser obtenido y, consecuentemente, una pequeña fracción de la muestra retransforma de 18R a β , a aproximadamente 101 MPa, es decir, al valor crítico de la retransformación 18R- β cuando no ocurre transformación a 6R. La mayor parte de la muestra se transformó a 6R y retransformó a 18R y a β a $\sigma = 40$ MPa, indicando que la tensión crítica para retransformar de 6R a 18R también afecta la tensión para retransformar a β . Este hecho también puede ser entendido como una estabilización de la fase 18R, sin duda determinado por la retransformación a partir de la estructura 6R.

Experimentos adicionales a temperaturas inferiores a M_s han sido realizados y sugieren fuertemente la formación de la martensita hexagonal 2H durante la descarga desde la fase 6R hacia β (Fig. 5.4). Esta fase, que no se forma fácilmente en la composición estudiada de CuZnAl, aumenta mucho la complejidad del comportamiento mecánico del monocristal, que pasa a no reproducir los ciclos β -18R-18R'-6R presentados

en este capítulo. Por esta razón, *a priori*, este material no resultaría apto para los propósitos de esta tesis. Se requieren estudios más detallados, principalmente en condiciones dinámicas, para poder sacar conclusiones acerca de la factibilidad de la utilización de este material.

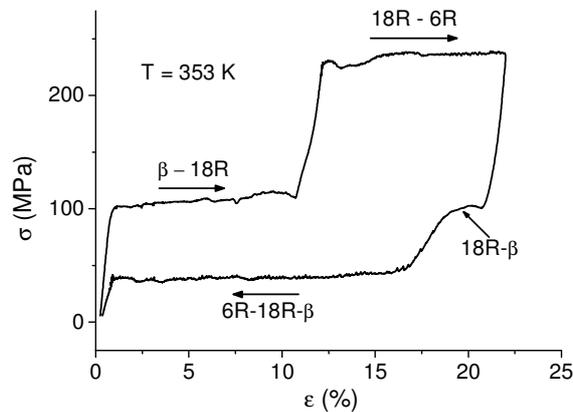


Figura 5.3: curva tensión vs. deformación para un ciclo obtenido a $T = 353$ K. Se usó la muestra B2. Se hizo una transformación parcial a 6R. Dos *plateaus* bien definidos de tensión son observados durante la retransformación: uno a mayor tensión correspondiente a la parte de la muestra que no transformó a 6R, y el otro a menor la tensión de retransformación, correspondiente a la porción de la muestra previamente transformada a 6R.

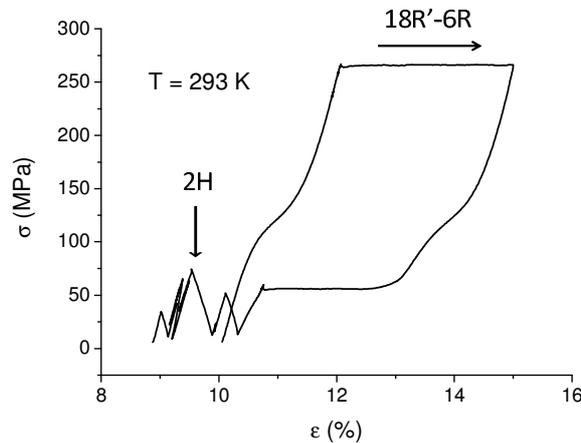


Figura 5.4: curva tensión vs. deformación para un ciclo obtenido a una temperatura inferior a M_S ($T = 293$ K), a partir de un monocristal de 18R. Se hizo una transformación parcial a 6R. La oscilación de la tensión durante la descarga sugiere la formación de la martensita hexagonal 2H.

A partir de los experimentos realizados, las tensiones críticas para las transformaciones involucradas fueron obtenidas y graficadas en un diagrama de transformaciones de fases σ -T. La Fig. 5.5 muestra datos obtenidos para la muestra A2. El intervalo de temperaturas considerado va desde una temperatura cercana a A_F hasta la máxima temperatura en que las transformaciones β -18R y 18R'-6R no se superponen. En este rango de temperaturas se obtiene la máxima deformación pseudoelástica posible, considerando β como el punto inicial y un cristal completamente transformado a la fase 6R como la condición final.

Se harán algunas consideraciones relacionadas a estos diagramas de transformaciones de fases metaestables. Por un lado, las tensiones críticas $\sigma^{\beta-18R}$, $\sigma^{18R-\beta}$, y $\sigma^{18R-18R'}$ han sido parcialmente reportadas [98]. Se ha mostrado que la distorsión de la estructura 18R no presenta un *plateau* de tensión sino que la tensión aumenta continuamente dentro de un rango de tensiones bien definido. Otra diferencia entre esta distorsión y las transiciones martensíticas β -18R y 18R'-6R es que no hay una histéresis mensurable asociada a la distorsión 18R-18R'. Para insertar estos datos en los diagramas de transformaciones de fases de la Fig. 5.5, el punto de inflexión de la curva tensión-deformación durante la transición 18R-18R' fue determinado y la tensión crítica obtenida para dicho punto fue graficada para identificar este cambio estructural. Además, las tensiones de inicio y fin de esta transición también están mostradas en la figura.

Un ajuste lineal de los puntos de inflexión determinados en función de la temperatura del ensayo resulta en una pendiente igual a 0,415 MPa/K para esta muestra. Valores ligeramente distintos han sido obtenidos para otras muestras (0,417 MPa/K, 0,384 MPa/K, 0,373 MPa/K para las muestras A3, A4 y A5, respectivamente). Sin embargo, esta variación no es substancial, pues la distorsión 18R-18R' ocurre dentro de un rango de tensiones, no presenta un *plateau* de tensión y el punto de inflexión de la curva σ - ϵ ha sido elegido como el punto de referencia para determinar su variación con la temperatura. A partir de las tensiones críticas para obtener la fase 6R, un ajuste lineal con una excelente correlación pudo ser obtenido, resultando en una pendiente $d\sigma^{18R'-6R}/dT$ igual a -0,286 MPa/K (muestra A2 en la Tabla 5.I). No hay dudas relacionadas al signo negativo de la

dependencia tensión vs. temperatura y al pequeño efecto que la temperatura tiene en la tensión crítica para obtener la fase 6R. También se ha encontrado una dependencia lineal para la variación de σ^{6R-18R} , aunque con una pendiente lineal levemente menor que aquella obtenida para la transformación directa.

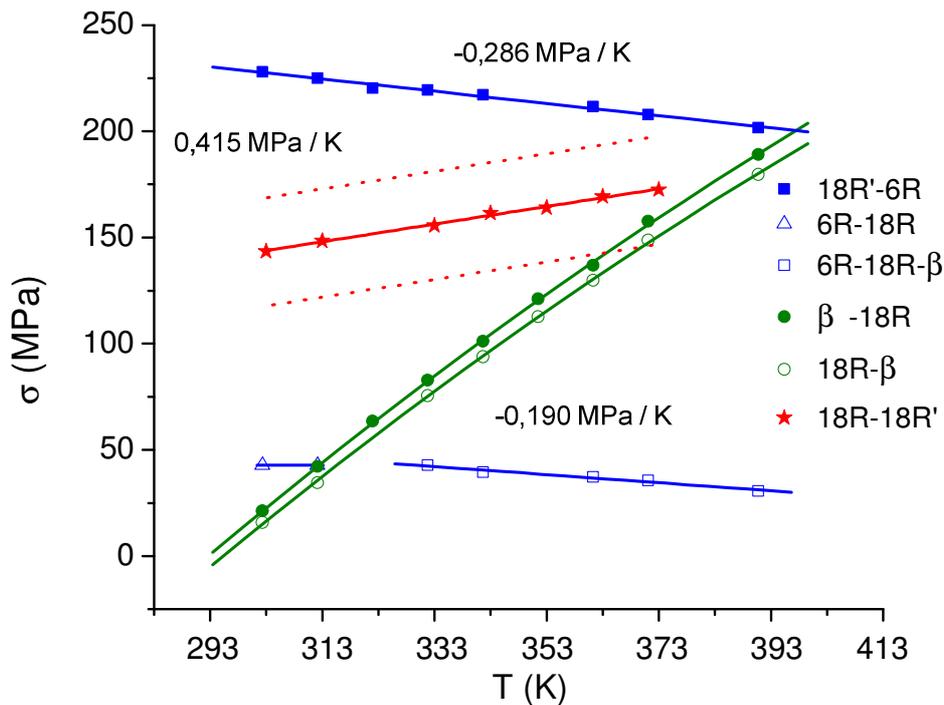


Figura 5.5: diagrama tensión vs. temperatura de transformaciones de fases metaestables para la muestra A2. Las líneas de puntos indican el rango de tensiones en que ocurre la distorsión 18R-18R'.

5.4. Discusión

5.4.1 Acerca de la cuasi-reversibilidad de las transformaciones martensíticas

Varios resultados experimentales han sido presentados en este capítulo para aclarar el comportamiento mecánico asociado a las transiciones de fases inducidas por tracción en monocristales de CuAlBe a temperaturas superiores a A_F . Particularmente, la formación de la estructura 6R ha sido considerada y las tensiones críticas para obtener esta estructura han

sido determinadas para un amplio rango de temperaturas, que va desde A_F hasta la temperatura más alta en la que no ocurre superposición entre ambas transiciones martensíticas. Considerando la formación de la estructura 6R, varios aspectos deben ser analizados. El primer punto a enfatizar se refiere a la reversibilidad mostrada por el ciclo mecánico pseudoelástico que involucra ambas transiciones, es decir, la β -18R y la formación de la estructura 6R. De hecho, resulta claro de los experimentos realizados, que no se detecta deformación permanente después de la retransformación a la estructura austenítica. Es interesante comparar este comportamiento con aquel encontrado en aleaciones CuZnAl. En monocristales de CuZnAl, los datos reportados indican que la tensión crítica para deformar plásticamente la estructura 6R se encuentra por debajo de la tensión aplicada requerida para obtener la martensita 6R, lo que conduce a la deformación plástica del material a la misma tensión en que esta martensita se forma [20]. Uno de los usos potenciales de la alta histéresis involucrada en la formación de la martensita 6R es la disipación de energía durante eventos ondulatorios tales como sismos, como se discutió en los capítulos anteriores de esta tesis. La deformación retenida, sea por la plasticidad real de una o de varias de las estructuras involucradas o por la estabilización de la martensita, disminuirá la cantidad de energía absorbida si se realizan varios ciclos, lo que es un efecto no deseado [19, 63].

Un primer abordaje para resolver este problema en monocristales de CuZnAl ha sido presentado en el capítulo 3 de esta tesis y considera la introducción de nanoprecipitados γ en la matriz austenítica. Estos precipitados aumentan la tensión crítica requerida para deformar plásticamente la martensita 6R, separando claramente la formación de esta martensita de su deformación plástica. De hecho, ha sido posible observar el comportamiento elástico y la subsecuente deformación plástica de la estructura 6R después de la introducción de precipitados cúbicos de 20 nm de arista [68]. Resultados previamente reportados en monocristales de CuAlBe también han mostrado que transformaciones secuenciales, involucrando la formación de 6R a $T > A_F$, no resultan en deformación plástica permanente [101, 102]. Si se requiere reversibilidad de forma completa, los monocristales de CuAlBe tienen una interesante ventaja cuando se los compara con los monocristales de CuZnAl, debido a la superior resistencia mecánica de la martensita 6R correspondiente. Las propiedades mecánicas de esta estructura relacionadas

a la deformación plástica aún no fueron estudiadas y es necesario realizar más experimentos para determinar el comportamiento de la estabilización de esta martensita y así evaluar la estabilidad de la transformación 18R-6R bajo requerimientos cíclicos. Sin embargo, los resultados presentados en este capítulo son alentadores debido a la reversibilidad mecánica después de una deformación por tracción superior al 20 %. Además, los resultados reportados acerca de la formación de la martensita 6R en aleaciones CuAlNi también muestran curvas tensión deformación en las que no hay deformación permanente [103]. Sin embargo, la fragilidad de este sistema es aún una desventaja cuando se consideran posibles aplicaciones [104].

La aparición de la fase 2H durante la descarga del material después de la transformación a 6R a temperaturas inferiores a M_s (Fig. 5.4) genera problemas para su utilización en aplicaciones prácticas de ingeniería. Estudios más detallados son necesarios para mejorar la comprensión de este fenómeno pero, por el momento, se descartará la utilización de la transformación a la fase 6R de este material en aplicaciones de amortiguación mecánica.

5.4.2 Morfología de las curvas σ - ϵ

Varios puntos deben ser mencionados aquí. Por un lado, dos comportamientos mecánicos distintos pueden ser claramente identificados: a) el ciclo completo 18R-6R-18R ocurre a tensiones superiores a las del ciclo β -18R y b) la tensión crítica para retransformar a 18R desde 6R es inferior a la tensión crítica para retransformar a la estructura austenítica. Para la composición usada, la temperatura del ensayo determinará la forma de las curvas obtenidas. Como se ha mencionado más arriba, la mayoría de las curvas tensión vs. deformación obtenidas no presentan deformación remanente, lo que indica mejores propiedades mecánicas de las fases involucradas si se compara con el comportamiento de monocristales de CuZnAl, al menos, en ausencia de precipitados (ver capítulo 3 de esta tesis). Además, las curvas σ - ϵ son distintas de aquellas obtenidas en aleaciones CuZnAl debido a la presencia de la distorsión 18R-18R'. Esto se observa claramente si la tensión crítica para obtener 18R es suficientemente baja. Si se aumenta la temperatura, se obtiene una superposición entre las transiciones β -18R y 18R-18R', lo que conduce a una mayor

deformación y a una histéresis pseudoelástica más ancha. Esto ya ha sido reportado previamente [98].

Un interesante resultado ha sido presentado en la Fig. 5.2. La temperatura del ensayo coincide con el valor crítico que separa ambos comportamientos mencionados más arriba. A temperaturas más bajas que ésta, se obtienen ciclos tensión vs. deformación bien separados (Fig. 5.1a), mientras que, a temperaturas más altas, se obtiene un comportamiento mecánico más complejo durante el estadio de retransformación (Figs 5.1b y 5.1c). Las curvas obtenidas muestran que la fase 18R que retransformó desde la estructura 6R se encuentra en una condición estabilizada en comparación con su condición inicial, lo que se refleja en una tensión de retransformación a austenita disminuida. Este caso merece atención, considerando la relevancia de la estabilización de la martensita en aleaciones base Cu. Pese a que no se discutirá este punto detenidamente aquí, amerita mencionarse que el efecto de la estabilización de la fase 6R ha sido analizado en varios trabajos en monocristales de CuZnAl, pero no hay información disponible acerca de CuAlBe [83, 105]. Adicionalmente, se ha reportado que, en aleaciones CuZnAl, la estabilización de la fase 6R es favorecida si se la compara con la estabilización de la martensita 18R, lo que se explica por la presencia de planos adicionales, disponibles para el intercambio de átomos responsable por la estabilización en este sistema, según resultados reportados [63]. Por el momento, no hay un acuerdo en la literatura en relación al origen de la estabilización de la fase 18R en CuAlBe, pese a que varias publicaciones han reportado la existencia de una estabilización normal y de una hiperestabilización de esta martensita, principalmente en condiciones donde una gran concentración de vacancias está presente [106].

En los experimentos presentados en este capítulo, se espera que la cantidad de vacancias sea muy cercana a la condición de equilibrio y, de hecho, la estabilización de la fase 18R es bastante pequeña en los experimentos cuasiestáticos. Una situación distinta ocurre si se realizan pruebas dinámicas; en este caso, la martensita 18R sufre una estabilización significativa, por lo menos un orden de magnitud mayor que la estabilización cuasiestática, a la misma temperatura de ensayo [107]. Los resultados mostrados en la Fig. 5.2 indican una menor tensión de retransformación de 18R a β para la

parte del material previamente transformada a martensita 6R. Esto puede ser explicado por la interacción entre el frente de retransformación y las bandas de 6R. Sin embargo, este efecto de estabilización no es homogéneo, lo que puede indicar la contribución de algún fenómeno difusivo que facilita una estabilización diferente según el intervalo de tiempo que cada parte de la muestra queda en martensita 6R. Por el momento, la causa más plausible de este efecto de estabilización parece ser una mezcla de efectos de *pinning* y difusión. Sin embargo, se necesitan más datos para entender este comportamiento y para proponer un mecanismo atómico para explicar la estabilización de ambas martensitas en este sistema.

Otro fenómeno interesante que merece nuestra atención puede ser observado en la Fig. 5.2. Se muestra en las Figs. 5.2c y 5.2d que, después de la transformación a martensita 6R, no solamente hay una disminución en la tensión $\sigma^{18R-\beta}$, como se mencionó más arriba, sino que también ocurre una disminución en $\sigma^{\beta-18R}$, claramente observada en el ciclo siguiente. Pese a que este punto no es el principal foco de interés de este capítulo, es interesante llamar la atención sobre la lenta recuperación de la estructura austenítica formada a partir de la 18R estabilizada. De hecho, la pendiente pseudoelástica es la misma durante los estadios β -18R y el 18R- β del ciclo, después de que la estructura 18R ha sido estabilizada. Esto es normalmente explicado considerando una disminución en la energía libre de la martensita, que es la responsable por el cambio en la temperatura de equilibrio entre ambas fases.

La recuperación de la fase β es claramente un problema cinético, fuertemente relacionado a las propiedades difusivas de las estructuras involucradas. Un interesante ejemplo puede ser encontrado en monocristales de CuZnAl, donde se ha mostrado que la recuperación austenítica después de la estabilización martensítica es muy rápida. Este hecho llevó, en primeras aproximaciones al problema, a considerar insignificantes a los intervalos de tiempo requeridos para la recuperación de la austenita. Sin embargo, experimentos detallados han mostrado que la recuperación de la estructura β después de la estabilización del monocristal 18R inducido por tensión a 333 K puede ser bien ajustada por una función de decaimiento exponencial con una constante de tiempo de, aproximadamente, 900 s [84]. Esta constante de tiempo es aproximadamente un orden de

magnitud menor que la constante de tiempo de la estabilización de la martensita a la misma temperatura (9600 s). Resultados detallados similares, relacionados a la cinética de la recuperación austenítica en monocristales CuAlBe a una concentración de vacancias próxima al equilibrio no han sido presentados hasta el momento. Sin embargo, los resultados de esta recuperación después de la estabilización dinámica de la martensita han mostrado que la difusión en CuAlBe es de hecho más lenta que en CuZnAl. Como ejemplo, después de la estabilización de la fase 18R obtenida por el ciclado pseudoelástico de monocristales de CuAlBe a 353 K, la estructura austenítica muestra solamente una recuperación parcial después de 2 días a la misma temperatura [107], lo que sugiere fuertemente que la difusión en β requiere temperaturas superiores para inducir una recuperación rápida.

Finalmente, se resalta que, después de la retransformación de 6R a 18R, una muestra más larga es obtenida si se la compara con el monocristal de fase 18R obtenido mediante tracción de la estructura austenítica. Este comportamiento, que también es observado en CuAlNi [108] y en monocristales de CuZnAl [68], ha sido atribuido en [68] a la presencia de algunas bandas de fase 6R que no retransformaron, presentes en el monocristal de 18R. Por el momento, se puede hacer la misma hipótesis aquí, pese a que pruebas de tracción *in situ* deben ser realizadas para confirmarla.

5.4.3 El diagrama de transformación de fases metaestables

En el presente capítulo, se presenta un diagrama de transformaciones de fases metaestables para una composición específica del sistema CuAlBe, con una orientación cercana a [100]. El rango de temperaturas ha sido seleccionado para que sea posible obtener un efecto pseudoelástico para la transformación austenita-18R y para evitar la superposición entre esta transición y la formación de 6R. Diagramas de transformación de fases metaestables han sido reportados para varias aleaciones base Cu. Particularmente, las aleaciones CuZnAl y CuAlNi han sido analizadas detenidamente [62, 108, 109]. Se ha puesto menos atención al sistema CuAlBe, pese a que se han reportado algunos resultados relacionados a las transformaciones martensita-martensita [102]. Además, un diagrama de transformación de fases martensíticas ha sido presentado, que incluye la formación de la

estructura 6R [101]. Los resultados reportados en [102] fueron obtenidos para una composición más rica en Be que aquella usada en este capítulo y muestran la presencia de tres transformaciones de fase; dos de ellas parecen ser las transiciones de fase martensíticas austenita-18R y 18R-6R. La tercera ocurre a tensiones aun más altas y muestra histéresis ancha, con alrededor de 7% de deformación. Debido a la mayor cantidad de Be, la temperatura M_S de las aleaciones usadas en dicho trabajo ($M_S=176$ K) es considerablemente más baja que la de los resultados presentados en este capítulo. Los efectos de la composición de la aleación sobre la distorsión estructural de la estructura 18R determinada en [98] son todavía desconocidos. Sin embargo, las características de la tercera transformación observada en [102] son completamente distintas si se consideran la histéresis y la deformación, lo que nos permite desconsiderar, por el momento, una correlación entre ambos mecanismos.

Por otro lado, el diagrama de transformaciones de fases presentado en [101] corresponde a una composición muy parecida a aquella usada en el presente capítulo. En este capítulo, se compara solamente la parte del diagrama correspondiente a temperaturas superiores a A_F y a la vez menores a la temperatura crítica en la que la formación de las martensitas 18R y 6R se superponen. Hay varias diferencias notables entre el diagrama de transformaciones aquí presentado y los reportados previamente, siendo la principal de ellas la existencia de la distorsión estructural de la estructura 18R. Esta distorsión tiene interesantes consecuencias en la morfología del diagrama de transformaciones de fases. Por un lado, el efecto de la temperatura sobre el rango de tensiones para obtener esta distorsión es más débil que la correspondiente a la relación de Clausius-Clapeyron obtenida para la transición austenita-18R. Esto es claramente observado en el diagrama de la Fig. 5.5 y una consecuencia de esto es que hay un aumento de la deformación si la temperatura del ensayo aumenta, además de una histéresis más ancha. Ambas características han sido recientemente analizadas [98]. Otra diferencia que puede ser notada en el diagrama presentado en la Fig. 5.5, comparado con el diagrama reportado en [101] e incluso si se extiende la comparación a aleaciones CuZnAl y CuAlNi, es que la estructura 6R no se forma directamente desde la martensita 18R inducida por tensión; solamente se forma después de que la 18R se ha distorsionado a 18R'. Esto puede ser claramente observado en la Fig. 5.5 para todo el rango de temperaturas analizado. Las

tensiones críticas para formar 6R muestran una pendiente negativa bien definida, con una correlación extremadamente buena ($d\sigma^{18R-6R}/dT = -0,286$ MPa/K para la muestra A2 en la Fig.5.5). Un valor absoluto inferior fue obtenido para la pendiente $d\sigma^{6R-18R}/dT$, igual a $-0,190$ MPa/K en el mismo rango de temperaturas y para la misma muestra. Más datos experimentales son necesarios para comprender las diferencias en las pendientes obtenidas. Sin embargo, un primer abordaje permite que consideremos al promedio de ambos valores un valor razonable para la pendiente correspondiente a la tensión de equilibrio entre 18R y 6R. Este valor permite que estimemos el cambio de entropía entre la estructura 18R y la martensita 6R, obteniendo $0,214$ J/mol K. En relación a este punto, es interesante considerar que el cambio de entropía entre 18R y 6R es la suma de ambos términos $\Delta S^{18R-18R'}$ y $\Delta S^{18R'-6R}$. Sin embargo, el primer término puede despreciarse, según [98], lo que implica la posibilidad de estimar al cambio de entropía entre 18R y 6R aproximadamente igual al cambio correspondiente entre 18R' y 6R.

Finalmente, es interesante notar que distintos valores de cambio de entropía entre estructuras martensíticas han sido reportados tanto en aleaciones CuAlNi como en CuZnAl [62, 110, 111]. Es razonable considerar que la contribución para estos cambios de entropía debería ser principalmente vibracional, siendo extremadamente pequeña en algunos casos [62]. Sin embargo, la correlación extremadamente buena entre las tensiones críticas presentadas en este capítulo indica que un cambio de entropía sin duda existe entre las martensitas 18R y 6R y que no depende de la temperatura en el rango de temperaturas considerado en este capítulo.

El análisis de la cristalografía de las transiciones martensíticas en CuAlBe presentadas en este capítulo se encuentra en el Apéndice A.

5.5. Conclusiones

El comportamiento en tracción de monocristales CuAlBe para una orientación del eje tensil cercana a [100] ha sido estudiado. Los monocristales fueron ciclados a través de la transformación martensítica β -18R, la distorsión estructural 18R-18R' y la transformación martensítica 18R'-6R, a distintas temperaturas. Se demostró que la

martensita 6R se forma desde una estructura 18R distorsionada, llamada 18R'. Dicha distorsión ocurre dentro de un rango de tensiones bien definido, que presenta una dependencia lineal con la temperatura.

Se presentó un diagrama de transformaciones de fases metaestables para $T > A_F$. El diagrama presenta las tensiones críticas de las transformaciones en función de la temperatura. Para la distorsión estructural de la fase 18R, se presenta el rango aproximado de tensiones en el cual este fenómeno ocurre.

A diferencia de las aleaciones de CuZnAl presentadas en los capítulos 3 y 4, esta aleación de CuAlBe presenta una inesperada transformación a una fase 2H durante la retransformación desde la fase 6R (Fig. 5.4). Esta nueva fase complica el comportamiento en los ciclos posteriores, de manera que se requieren mayores estudios para evaluar las posibilidades de aplicación de la transformación a 6R de esta aleación.

Capítulo 7 – Conclusiones

7.1 Comentarios generales acerca del trabajo

La utilización de aleaciones con efecto memoria en situaciones prácticas sigue siendo limitada, pese al esfuerzo de investigación para mejorar la comprensión de los fenómenos presentes en estos materiales. La utilización de la pseudoelasticidad en las AMF CuZnAl y CuAlBe para amortiguar vibraciones mecánicas es prometedora, especialmente cuando se considera la transición martensita 18R - martensita 6R, cuya histéresis es muy grande. En este caso, es posible desarrollar dispositivos que trabajen utilizando el ciclo completo β -18R-6R o solamente la transición 18R-6R.

Una de las principales dificultades asociadas a la utilización de la transición 18R-6R en CuZnAl con $e/a=1,48$ es la deformación plástica que ocurre de manera simultánea a la formación de la fase 6R. El resultado de esta deformación es que, al remover la carga, el material no vuelve a su longitud inicial y los ciclos tensión vs. deformación quedan “abiertos”. La manera encontrada para mejorar este comportamiento del material es la introducción de nanoprecipitados por medio del tratamiento térmico descrito en el capítulo 2. Los nanoprecipitados aumentan la tensión necesaria para la deformación plástica de la fase 6R, evitando que esta fase se deforme durante o inmediatamente después de su formación. Otro efecto de los precipitados en la transición 18R-6R es el aumento de la tensión de transformación y la reducción de la tensión de retransformación, cuya consecuencia directa es el aumento en la histéresis. Además, los precipitados cambian el comportamiento mecánico de la aleación durante la retransformación, cambiando la morfología de la curva tensión vs. deformación, posiblemente como consecuencia de diferencias en la nucleación y propagación de los frentes de retransformación martensítica (capítulo 3).

Otra variable importante que debe ser considerada para la implementación exitosa de la transición 18R-6R en las AMF de CuZnAl y CuAlBe es la estabilización dinámica de la martensita 6R. Con el aumento del número de ciclos, la estabilización dinámica de la martensita cambia la morfología de la curva tensión vs. deformación, de modo que tanto la

tensión de transformación como la tensión de retransformación bajan de manera diferencial. Como resultado, las transiciones martensíticas que antes ocurrían a tensiones prácticamente constantes pasan a ocurrir en un rango de tensiones y el *plateau* de tensión observado en las transformaciones se inclina. Otro efecto de la estabilización dinámica de la martensita 6R como resultado del ciclado es la reducción de la histéresis de la transformación, que tiene como consecuencia la reducción de la energía disipada en cada ciclo, bajando la eficacia del dispositivo amortiguador. La estabilización de la martensita 6R es, por lo tanto, perjudicial para la *performance* de la aleación como amortiguador de oscilaciones mecánicas.

Pese a los efectos perjudiciales de la estabilización de la 6R, que juegan un rol importante durante el ciclado mecánico, la *performance* de los monocristales de CuZnAl estudiados en la amortiguación de vibraciones mecánicas es muy buena para una cantidad limitada de ciclos, que dependerá de la frecuencia del ciclado (capítulo 4). La estabilización dinámica de la martensita 6R depende de la frecuencia del ciclado y, en el rango de frecuencias estudiado, disminuye al aumentar la frecuencia y es muy pequeña a frecuencias cercanas a 1 Hz. No se realizó un estudio detallado a mayores frecuencias, pero el ajuste entre la curva simulada y el amortiguamiento medido en el pórtico con AMF (Fig. 6.14) indica que la histéresis en la transformación 18R-6R se conserva hasta frecuencias del orden de 14 Hz, al menos para los primeros ciclos. Se observó que a 1 Hz es posible llegar a más de 2000 ciclos con poca estabilización. Esta cantidad de ciclos es superior a la esperada en un sismo de gran magnitud, aun considerando las réplicas. Por lo tanto, el material podría ser empleado como amortiguador en estructuras sismorresistentes, siendo necesaria su substitución luego de un sismo importante. Además del ciclo completo β -18R-6R, es posible restringir el ciclado a la transformación 18R-6R, que presenta una histéresis muy grande.

Otro posible candidato a aplicaciones de amortiguación de oscilaciones mecánicas son los monocristales de CuAlBe con efecto memoria (capítulo 5). En estos materiales, la transformación martensítica 18R-6R ocurre sin la deformación plástica simultánea de la fase 6R, como es el caso del CuZnAl monocristalino, sin precipitados y con $e/a=1,48$. Sin embargo, resultados preliminares sugieren que la estabilización dinámica de la martensita

en CuAlBe es mucho más rápida que en CuZnAl, lo que complica la utilización de CuAlBe en aplicaciones que requieren una cantidad razonable de ciclos.

Se presentó el diagrama de transformaciones de fases metaestables de la aleación CuAlBe estudiada, con énfasis en la distorsión estructural que ocurre en la fase 18R antes de su transformación a 6R. Además, se observó la formación de martensita 2H en ese sistema durante la descarga desde la fase 6R, lo que afecta el comportamiento mecánico en los ciclos posteriores. Es necesario realizar estudios más detallados para evaluar la factibilidad de utilizar la transformación a 6R de esta aleación en dispositivos de amortiguamiento.

Los resultados experimentales obtenidos con el pórtico en oscilaciones libres, luego de un desplazamiento inicial (capítulo 6) indican que la introducción de tensores que incluyen probetas de CuZnAl monocristalino brinda una amortiguación muy grande al sistema. Se observó que las oscilaciones del pórtico se detienen en menos de un segundo. Se presentó un modelo numérico con un grado de libertad que logró aproximar la disipación de energía observada en los experimentos con el pórtico, pese a las limitaciones impuestas por las simplificaciones incorporadas al modelo. Las simulaciones numéricas dinámicas del comportamiento de un sistema con un grado de libertad, con y sin AMF, demuestran la eficiencia de los monocristales de CuZnAl en la amortiguación de las oscilaciones mecánicas, aumentando considerablemente la disipación de energía y cambiando la respuesta dinámica del sistema.

La utilización del ciclo completo β -18R-6R permite deformaciones pseudoelásticas superiores a 20% en la AMF, con gran disipación de energía en cada ciclo. Se obtiene un dispositivo con una amortiguación que depende de la amplitud de oscilación: para pequeños desplazamientos, la amortiguación proviene solamente de la transformación β -18R, con histéresis relativamente pequeña. Para grandes desplazamientos, la transición martensítica 18R-6R de gran histéresis empieza a ocurrir en la aleación, sumándose a la amortiguación provista por la transformación β -18R. También es posible restringir el ciclo a la transformación 18R-6R: en este caso, la deformación pseudoelástica queda restringida

a valores cercanos a 10%, pero la amortiguación es muy alta aun para pequeños desplazamientos, lo que puede ser interesante dependiendo de la aplicación.

La introducción controlada de defectos estructurales (nanoprecipitados) en monocristales de CuZnAl adecuadamente orientados y con $e/a=1,48$, hace que sea posible utilizar la transformación martensítica de alta histéresis 18R-6R en la disipación de oscilaciones mecánicas en estructuras sismorresistentes. La principal ventaja de la utilización de esta aleación es la gran disipación de energía en cada ciclo pseudoelástico y la principal desventaja es la necesidad de reemplazar el componente luego de un sismo de gran magnitud. Los resultados también sugieren la posibilidad de utilizar esta aleación en otras aplicaciones que requieren alta disipación mecánica en una cantidad limitada de ciclos, pero estudios específicos son necesarios para poder concluir acerca de la factibilidad de cada caso.

7.2 Sugerencias para trabajos futuros

Los resultados obtenidos en esta tesis señalan que los monocristales de CuZnAl con efecto memoria podrían ser utilizados con éxito en la amortiguación de oscilaciones mecánicas. Sin embargo, en futuros trabajos pueden ser abordadas algunas cuestiones que quedaron pendientes, descritas a continuación:

Se estudió el efecto de los precipitados en la transformación 18R-6R utilizando un tratamiento térmico (descrito en el Capítulo 2) que induce el menor tamaño y la mayor densidad de precipitados posible, lo que, en teoría, debería resultar en el máximo endurecimiento de la fase 6R. Sin embargo, distintas distribuciones de precipitados pueden ser obtenidas cambiando los parámetros del tratamiento térmico, lo que puede tener un efecto diferente en las propiedades mecánicas de la aleación. El estudio del efecto de distintas distribuciones de precipitados en la transformación 18R-6R queda como una sugerencia para trabajos futuros. Además, las causas de la diferencia en la morfología de las curvas tensión vs. transformación entre las aleaciones con y sin precipitados no están totalmente comprendidas; posiblemente, un estudio *in situ* de la transformación permitiría mejorar la comprensión de este fenómeno.

El límite superior del rango de frecuencias en el ciclado mecánico estudiado en el Capítulo 4 es 1 Hz. Sería interesante conocer el comportamiento del sistema a frecuencias más altas, lo que ocurre en determinadas situaciones que requieren amortiguación mecánica como, por ejemplo, en el lanzamiento de satélites. Otra sugerencia relacionada al tema es el estudio de la fatiga pseudoelástica en la transformación 18R-6R, lo que permitiría establecer un límite a la cantidad de ciclos que puede ser obtenida en esta transformación.

En el capítulo 5, los ciclos mecánicos fueron obtenidos a una velocidad de travesaño baja. Para una evaluación completa del comportamiento de los monocristales de CuAlBe en la amortiguación de oscilaciones mecánicas, es importante conocer el comportamiento del material a distintas frecuencias. Otra sugerencia es profundizar el estudio de la formación de la fase 2H, que aparece durante la descarga desde 6R, en determinadas condiciones.

Finalmente, en el capítulo 6 se evaluó la capacidad de amortiguación de la aleación en un prototipo en oscilaciones libres, luego de un desplazamiento inicial. Sería interesante realizar pruebas del sistema en una mesa vibratoria, que permite trabajar en condiciones mucho más controladas.

Apéndice A - Acerca de la cristalografía de las transiciones martensíticas en CuAlBe

A.1. La distorsión β -18R-18R'

Los monocristales CuAlBe presentan una distorsión del monocristal 18R cuando son sometidos a tensiones en el modo de tracción, lo que significa que la estructura 6R se forma a partir de esta estructura distorsionada (aquí llamada 18R') en vez de formarse directamente a partir de la estructura 18R. Esta distorsión, que ha sido presentada por primera vez en [98], ocurre en un rango de tensiones que muestra una leve dependencia con la temperatura, con signo positivo, de aproximadamente 0,4 MPa/K, y no presenta un *plateau* de tensión como la mayoría de las transformaciones martensíticas inducidas por tensión en aleaciones base Cu. Además, esta distorsión tiene asociada una deformación que crece a medida que la distorsión ocurre, llegando a un valor muy cercano al 1 % cuando la distorsión finaliza. Ejemplos de esta distorsión y su deformación concomitante pueden ser observados en varias figuras (ver, por ejemplo, la Fig.5.1a) a tensiones inferiores a aquellas requeridas para inducir la fase 6R.

Para obtener una evaluación de la cristalografía involucrada en el ciclo de transformaciones β_1 - 18R -18R' – 6R, además de los cambios en los parámetros de red, los cambios en la cizalladura de red invariante serán tomados en consideración, cuando sea necesario. Lovey [114] notó que, cuando hay un cambio en los parámetros de red, modificando la deformación ψ de los planos basales, la magnitud del vector que produce la cizalladura de red invariante, también queda dependiente de ψ .

Para mayor claridad, los arreglos atómicos en los planos basales de las martensitas compactas en aleaciones CuAlBe están reproducidos en la fig.A.1:

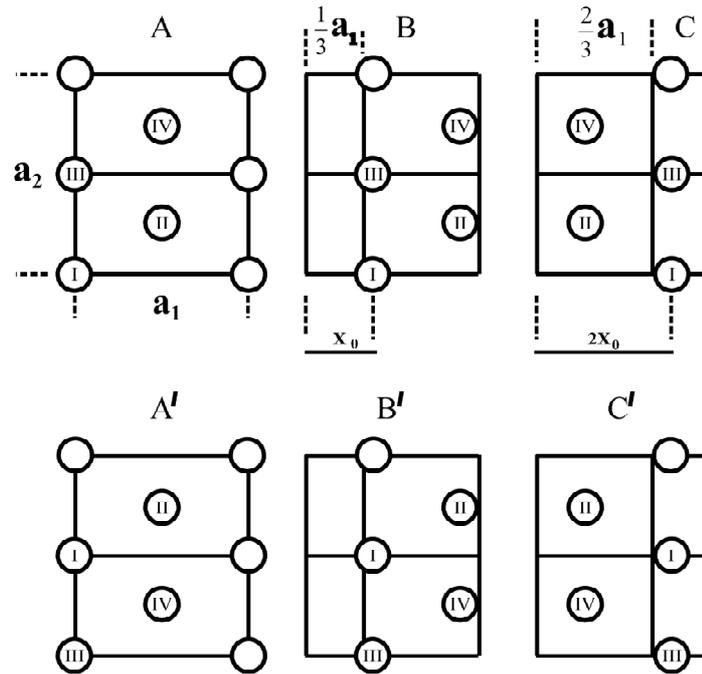


Figura A.1: sitios de red en los posibles planos basales en martensitas compactas en CuAlBe. Los planos B y C están formados a partir del plano A mediante el desplazamiento de todos los átomos en este plano una distancia x_0 y $2x_0$ hacia la derecha, respectivamente. Los planos A' , B' y C' son obtenidos a partir de los planos A, B y C correspondientes después de un desplazamiento de $\pm \frac{1}{2}a_2$ (hacia arriba o abajo). La distancia x_0 depende de ψ .

En la Fig. A.1, los sitios I, II y III están ocupados por átomos de Cu en igual proporción. El sitio IV está ocupado por átomos de Al y Be, hasta un 100% de ocupación para este sitio. El remanente de Be está homogéneamente distribuido por los sitios I, II y III hasta completar, junto con el Cu, el 100% de ocupación en cada sitio.

En la Fig. A.1, a_1 y a_2 son los parámetros de red a lo largo de las direcciones $[100]_{18R}$ y $[010]_{18R}$ en el plano basal, respectivamente. Sus valores fueron obtenidos en [98] y son iguales a:

$$a_1 = (0,456 \pm 0,001) \text{ nm}, \quad a_2 = (0,534 \pm 0,001) \text{ nm} \quad (\text{A.1})$$

Los parámetros de red de la martensita 18R pueden ser expresados en terminos de ψ y a_f [114], donde a_f es el parámetro de red de la estructura FCT hipotética que puede ser formada por los planos basales en la Fig. A.1. Como el volumen es conservado durante la transformación de la fase β a la martensita 18R [114], $a_f = a_\beta \left(\frac{2}{\psi} \right)^{1/3}$, donde a_β es el parámetro de red de la estructura BCC fundamental de la fase que la originó (desconsiderando el ordenamiento):

$$a_1 = \frac{a_f}{\sqrt{2}} \sqrt{(1 + 2\psi^2)} \quad (\text{A.2})$$

$$a_2 = \frac{2a_f}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.3})$$

$$d_3 = \frac{a_f \psi}{\sqrt{(1 + 2\psi^2)}} \quad (\text{A.4})$$

Donde d_3 es la distancia interplanar normal para los planos basales. De (A.1), (A.2) y (A.3), el valor de a_f obtenido, para este caso particular, es $a_f = (0,377 \pm 0,001)$ nm.

La deformación ψ de los planos basales está definida como

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{2} \left[\left(\frac{2a_1}{a_2} \right)^2 - 1 \right]} \quad (\text{A.5})$$

Reemplazando (A.1) en (A.5), obtenemos

$$\psi = 0,979 \pm 0,006 \quad (\text{A.6})$$

El valor de x_0 en la Fig. A.1 puede ser obtenido a partir de [114]

$$x_0 = \frac{1}{3} a_1 + x \quad (\text{A.7})$$

$$\text{Donde } x = \frac{\sqrt{2}}{3} a_f \frac{(1-\psi^2)}{\sqrt{1+2\psi^2}} \quad (\text{A.8})$$

La martensita 18R se obtiene mediante el apilamiento de planos basales compactos, dado en Fig. A.1, siguiendo la secuencia: $AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'$. Se muestran las estructuras 18R para $\psi = 0,98$ y $\psi = 1$ en las Fig. A.2a y A.2b, respectivamente. En las aleaciones de CuZnAl, mientras el valor de la deformación del plano basal puede alcanzar un valor de $\psi = 1,02$ en la martensita 2H [100], la martensita 6R parece para ser más estable con $\psi = 1$ [83]. Como se considera aquí la transformación $18R' - 6R$ en el sistema Cu-Al-Be, se aceptará como valor máximo $\psi = 1$.

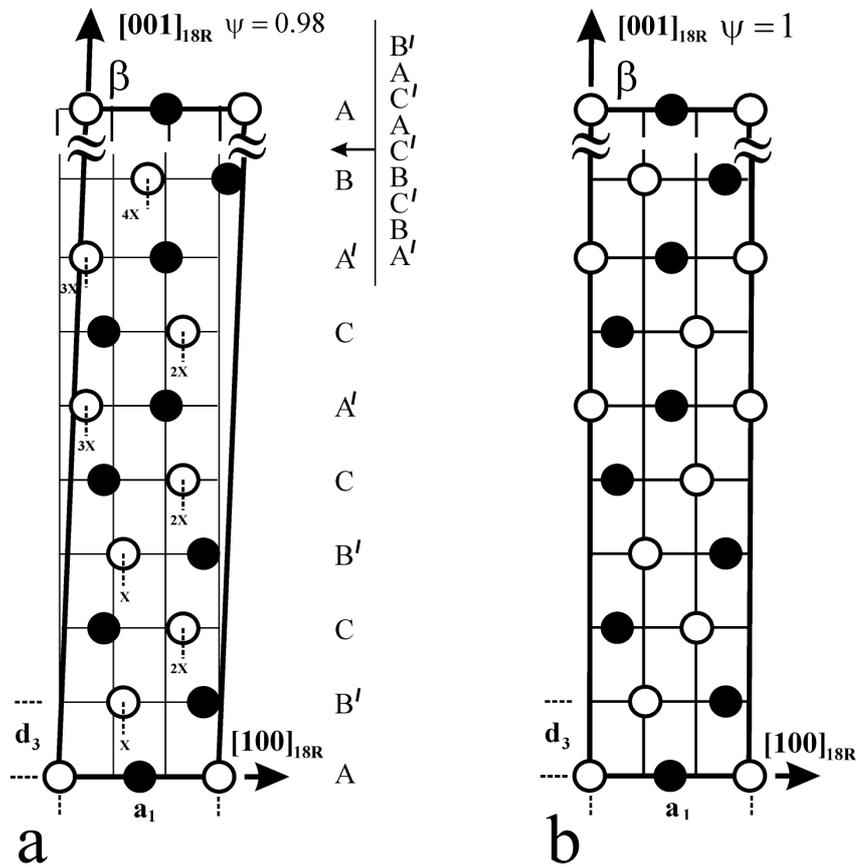


Figura A.2: a) estructura 18R modificada

$$\left(\psi = 0,98, \tan(\pi - \beta) = \frac{\sqrt{2}}{9} \frac{(1-\psi^2)}{\psi} \text{ y } \beta = 89,6^\circ \right).$$

b) Estructura 18R normal ($\psi = 1$ y $\beta = 90^\circ$).

Para calcular la diferencia en alargamiento entre las martensitas 18R y 18R' en un abordaje más preciso (comparado a [98]), se considerará el trabajo de De Vos et al. [115]. Hay que recordar que las martensitas 9R y 18R sólo difieren en el ordenamiento atómico, que no es importante para la teoría cristalográfica. Estos autores dan la deformación por cizalladura S de la transformación BCC – 9R como una función de ψ para un pequeño cambio de volumen ($\Delta V = 0,02\%$). Por interpolación, se obtiene:

$$S_{\beta-18R}^{\psi=0,98} = 0,218 \pm 0,004 \quad (\text{A.9})$$

y

$$S_{\beta-18R}^{\psi=1} = 0,232 \quad (\text{A.10})$$

Hay que resaltar que, cuando la fase β transforma a la estructura 18R, una cierta cantidad de fallas es creada por la cizalladura invariante de red para obtener un plano de hábito libre de distorsión, dependiendo la cantidad de fallas de la deformación ψ .

Por ejemplo, en la Fig.A.2, la cizalladura de la transformación de β a 18R con $\psi = 0,98$ y $\psi = 1$ está dada por (A.9) y (A.10), respectivamente. Una vez formadas estas dos estructuras durante la transformación, mostrarán al final distintas cantidades de fallas de apilamiento de plano basal adicionales con distribución aleatoria, y una orientación levemente distinta del plano de hábito. Por lo tanto, cambiando los parámetros de red en este estadio, por ejemplo, yendo de $\psi = 0,98$ a $\psi = 1$, no se producirá la deformación por cizalladura dada en (A.10), y vice versa; pues las fallas extra aleatorias permanecerán en las estructuras. Sin embargo, la diferencia en la cantidad de fallas de apilamiento extra es muy pequeña [114] y se puede considerar como una buena aproximación el valor de la cizalladura dado en (A.10) para calcular la elongación de la martensita 18R' ($\psi = 1$) en relación a la martensita 18R ($\psi = 0,98$), tomando la diferencia entre (A.9) y (A.10).

La deformación por elongación en la transformación está definida como

$$\varepsilon_{tr} = \frac{(\ell - \ell_0)}{\ell_0} \quad (\text{A.11})$$

Donde ℓ_0 y ℓ son la longitud de la muestra antes y después de la transformación.

Según la referencia [116], la deformación por elongación ideal puede ser calculada como:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{S_{tr} \cos \varphi_0 + \cos \lambda_0}{\cos \lambda} - 1 \quad (\text{A.12})$$

$$\varepsilon_{tr} = \frac{\text{sen} \lambda_0}{\text{sen} \lambda} - 1 \quad (\text{A.13})$$

Donde φ_0 y λ_0 son los ángulos entre el eje tensil y la normal al plano de deslizamiento y la dirección de cizalladura, respectivamente. S_{tr} es la deformación de la transformación, como se indicara en las ecuaciones (A.9) y (A.10).

$$\text{En el presente caso: } \varphi_0 = 42^\circ \text{ y } \lambda_0 = 48,6^\circ \quad (\text{A.14})$$

El conjunto de ecuaciones (A.12) y (A.13) da la deformación por elongación ε_{tr} y el nuevo ángulo λ como soluciones, pues la dirección de cizalladura rota hacia el eje tensil.

ψ	$S_{\beta-18R}^\psi$	$\varepsilon_{\beta-18R}^\psi$	$\lambda_{\beta-18R}^\psi$
0,98	0,218±0,004	0,114±0,002	42°
1	0,232	0,121	41,8°

Tabla A.1: deformación por elongación, $\varepsilon_{\beta-18R}^\psi$, y el ángulo correspondiente, $\lambda_{\beta-18R}^\psi$, entre la dirección de cizalladura y el eje tensil, a partir de las ecuaciones (A.12) y (A.13), en función de ψ .

A partir de la tabla A.1, se obtiene

$$\Delta \varepsilon_{18R-18R'} = \varepsilon_{\beta-18R}^{\psi=1} - \varepsilon_{\beta-18R}^{\psi=0.98} = (7 \pm 2) \times 10^{-3} \quad (\text{A.15})$$

Este valor está de acuerdo con el valor experimental reportado en [98] y encontrado en la muestra B2 de la tabla A.1. La deformación de la muestra en la transformación de $\beta-18R$ a $\psi = 0,98$ es $0,114 \pm 0,002$, levemente superior al resultado experimental en la Fig. 5.2d, donde se obtiene $0,100 \pm 0,001$. La pequeña diferencia entre los valores experimental y calculado puede ser explicada considerando las restricciones impuestas por las mordazas a la muestra, mientras el cálculo considera que el eje tensil se encuentra libre para rotar hacia la dirección de cizalladura.

A.2 La transformación 18R'-6R

Ahora se considerará la transformación 18R'-6R. Se asume aquí que la martensita 18R' al inicio de la transformación a la fase 6R incluye toda la deformación del plano basal $\psi = 1$, y que la fase 6R hereda esta configuración del plano basal. El vector de la transformación está esquematizado en la Fig. A.3a. La magnitud del vector de translación por cizalladura es

$$\mathbf{t}_{18R'-6R}^{\psi=1} = \frac{1}{3} \mathbf{a}_1 \quad (\text{A.16})$$

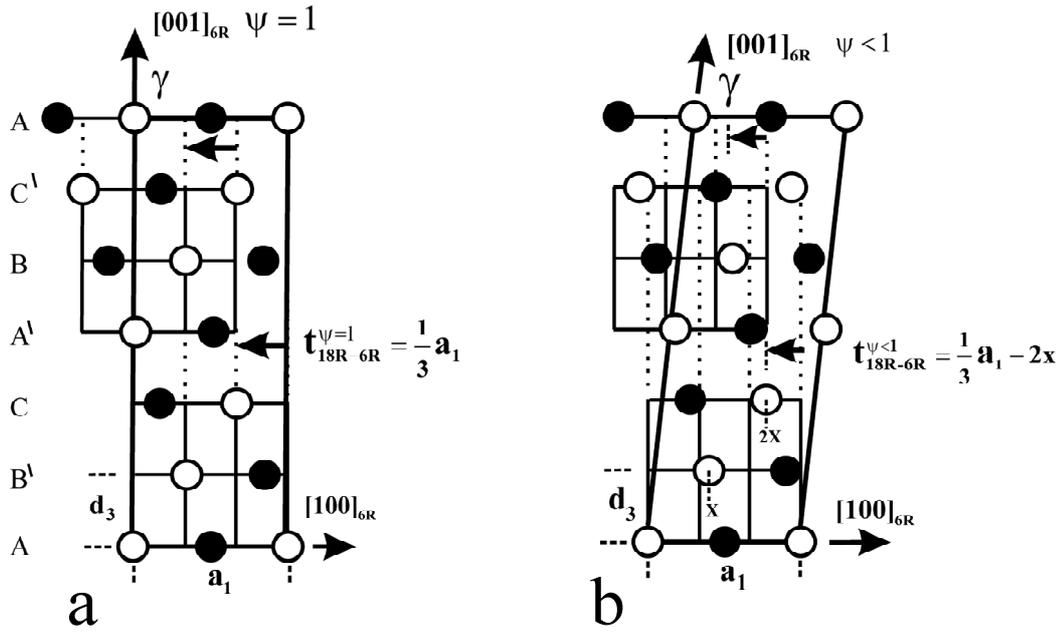


Figura A.3: la estructura 6R es obtenida a partir de la estructura 18R' por la aplicación del vector de cizalladura indicado una vez hacia la izquierda, cada tercer plano basal. a) corresponde a $\psi = 1$ mientras que b) corresponde a $\psi < 1$.

En la Fig. A.3a. el ángulo $\gamma = 90^\circ$. La deformación por cizalladura correspondiente puede ser obtenida de las ecuaciones (A.2) y (A.4), para $\psi = 1$:

$$S_{18R'-6R}^{\psi=1} = \frac{1/3 a_1}{3d_c} = \frac{\sqrt{2}}{6} \quad (\text{A.17})$$

Usando la ecuación (A.17) en el conjunto de ecuaciones (A.12) y (A.13), con $\varphi_0 = 52^\circ$ y $\lambda_0 = 36^\circ$, se obtiene:

$$\varepsilon_{18R'-6R}^{\psi=1} = 0,121 \text{ y } \lambda_{18R'-6R}^{\psi=1} = 31,6^\circ \quad (\text{A.18})$$

Esta deformación es levemente mayor que el valor experimental obtenido en este capítulo ($0,112 \pm 0,002$ para la muestra B2 en la Fig. 5.2d) y la pequeña diferencia puede ser comprendida si se consideran las restricciones impuestas por las mordazas.

A.3 La retransformación 6R-18R

En la descarga, después de haber completado la transformación 18R'-6R en la Fig. 5.2d, se nota claramente un cambio en la pendiente a una tensión de alrededor de 130 MPa en la curva tensión-deformación, y un acortamiento de la muestra, que es mayor que la descarga elástica correspondiente a la estructura 6R. Cuando la retransformación a la fase 18R empieza, a alrededor de 27 MPa, el acortamiento total de la muestra es de, aproximadamente, $\Delta\varepsilon_2 = 1,5\% = 0,015$ (en relación al ℓ_0 original de la fase 18R).

Para explicar este acortamiento, se asume que los cambios en los parámetros de red desde $\psi = 0,98$ hasta $\psi = 1$ que ocurrieron al incrementar la carga en la estructura 18R (en la transformación de 18R a 18R'), se revierten ahora de $\psi = 1$ a $\psi = 0,98$ en la descarga de la fase 6R de 130 MPa a 27 MPa. (Esto se muestra en la Fig.A.3b). Esta hipótesis es razonable pues el cambio en la pendiente de la curva σ - ε ocurre a una tensión muy próxima al valor obtenido durante la distorsión 18R-18R' y, además, ambas martensitas 18R y 6R comparten el mismo plano basal. Hay dos contribuciones para este acortamiento. Por un lado, el cambio en los parámetros de red producirán un cambio en el vector de cizalladura en la transformación y, por otro lado, el cambio en el mismo parámetro de red contribuirá al acortamiento. Se considerará primero los cambios en la cizalladura durante la transformación.

El vector de cizalladura en la transformación es ahora

$$\mathbf{t}_{18R-6R}^{\psi < 1} = 1/3 \mathbf{a}_1 - 2\mathbf{x} \quad (\text{A.19})$$

Donde \mathbf{a}_1 y \mathbf{x} están dados en las ecuaciones (A.2) y (A.8) respectivamente.

De (A.2), (A.4) y (A.8), la cizalladura en la transformación es

$$S_{18R-6R}^{\psi < 1} = \frac{t_{18R-6R}^{\psi < 1}}{3d_c} = \frac{\sqrt{2}}{6} \frac{(2\psi^2 - 1)}{\psi} \quad (\text{A.20})$$

Los ángulos entre la dirección de cizalladura, la dirección \mathbf{a}_2 y la normal al plano basal, con el eje tensil, respectivamente, son:

$$\lambda_0 = 36^\circ, \text{ y } \chi_0 = 89,9^\circ \text{ y } \varphi_0 = 52^\circ \quad (\text{A.21})$$

Se usa aquí el conjunto de ecuaciones (A.12) y (A.13) para obtener la solución para la deformación por elongación ε_{tr} y el nuevo ángulo λ , pues la dirección de cizalladura rota hacia el eje tensil. Se obtiene:

$$\varepsilon_{18R-6R}^{\psi=0,98} = 0,114 \text{ y } \lambda_{18R-6R}^{\psi=0,98} = 32^\circ \quad (\text{A.22})$$

Usando las ecuaciones (A.18) y (A.21), se obtiene el acortamiento de la muestra debido al acomodamiento del vector de cizalladura en la translación dado en la ecuación (A.19). La muestra se acortará en

$$\Delta\varepsilon_{\text{Shear def}}^{6R} = \varepsilon_{18R-6R}^{\psi=0,98} - \varepsilon_{18R-6R}^{\psi=1} = -7 \times 10^3 \quad (\text{A.23})$$

En relación al efecto de los parámetros de red, se procederá a continuación con un formalismo similar al presentado en el trabajo de Arneodo et al [100]. Estos autores han mostrado que la deformación por elongación debida al cambio en los parámetros de red de la martensita puede ser calculada de la siguiente forma:

$$\varepsilon_j = \frac{a_j(\Psi_f) - a_j(\Psi_i)}{a_j(\Psi_i)} \quad (\text{A.24})$$

en términos de los parámetros de red dados en las ecuaciones (A.2) y (A.4) y donde Ψ_i y Ψ_f son los valores inicial y final de la distorsión ortorrómbica, respectivamente.

Cuando la martensita cambia de $\psi = 1$ a $\psi = 0,98$, los valores de las deformaciones definidas en la ecuación (A.24) son:

$$\varepsilon_{a_1} = -6,62 \times 10^{-3}, \varepsilon_{a_2} = 6,75 \times 10^{-3}, \varepsilon_{a_3} = -0,09 \times 10^{-3} \quad (\text{A.25})$$

El acortamiento de la muestra, $\Delta\varepsilon_{\text{Lattice}}^{6R}$, debido a los cambios en los parámetros de red, cuando ψ cambia de ψ_i a ψ_f , está dado en [100]:

$$\varepsilon_{\text{Lattice}}^{6R} = \varepsilon_{a_1} \cos^2 \lambda_0 + \varepsilon_{a_2} \cos^2 \chi_0 + \varepsilon_{a_3} \cos^2 \varphi_0 \quad (\text{A.26})$$

Donde λ_0 , χ_0 y φ_0 son los ángulos dados en la ecuación (A.21).

Por lo tanto, usando las ecuaciones (A.21) y (A.25) en (A.26), se obtiene, para el acortamiento relativo de la muestra:

$$\Delta\varepsilon_{\text{Red}}^{6R} = -5,4 \times 10^{-3} \quad (\text{A.27})$$

El acortamiento total, cuando la fase 6R es descargada desde alrededor de 130 MPa hasta alrededor de 27 MPa es:

$$\Delta\varepsilon_{\text{Total short}}^{6R} = \Delta\varepsilon_{\text{Shear def}}^{6R} + \Delta\varepsilon_{\text{Lattice}}^{6R} = -12,4 \times 10^{-3} \quad (\text{A.28})$$

Este valor es muy cercano al observado experimentalmente (ver Fig. 5.2d) donde se obtiene $\Delta\varepsilon_2 = \mathbf{0.015}$

La fase 6R con $\psi = 0,98$ retransforma a la martensita 18R también con $\psi = 0,98$.

Apéndice B – El código utilizado para las simulaciones presentadas en el Capítulo 6

```
*****
# Programa de simulación de un sistema con 1 grado de libertad con SMA
# Parte de la tesis doctoral de Franco de Castro Bubani, 2014
# Autor: Franco de Castro Bubani
# Lenguaje: Python 3.4
*****
import math
import csv
import random
import datetime

version=1.0

#código de inicialización de variables
initializecode="""
#copia de variables globales a variables locales y cálculo de constantes
c1=c
am981 = am98
f2pi1 = f2pi
fant=0.0
smodulus1 = smodulus * 1000000000.0
f18r6r1 = f18R6R
f6r18r1 = f6R18R
f18rbeta1 = f18Rbeta
fbeta18r1 = fbeta18R
cforce1 = cforce
tt1 = tt
lastrecorded1 = lastrecorded
recordfreqcorr1 = recordfreqcorr + lastrecorded1
vv1 = vv
forcee1 = forcee
aa1 = aa
k1 = k
xx1 = xx
m1 = m
stepp1 = stepp
vv1 = vv
increment1 = increment
aaant = aa1
stepp1 = stepp
stepp05 = stepp1 * 0.5
stepp12 = 0.25 * stepp1 ** 2
increment1 = increment
tot1=tot
kequivcablesma = (kequivcable ** -1 + kequivsma ** -1) ** -1
x3 = f18R6R / kequivcablesma + (x2 - x1)
x4 = f18Rbeta / kequivcablesma
x5 = f6R18R / kequivcablesma + (x2 - x1)
x6 = x4 + (x2 - x1)

```

```

x6r1 = f18R6R / kequivcablesma
x6r2 = f6R18R / kequivcablesma
spamwriter = csv.writer(archivo, delimiter=',')
spamwriter.writerow(["Increment1", "tt1", "xx1", "vv1", "aa1", "smaforce1", "cforce1", "potentialenergy", "kinenergy", "totenergy"])
"""

```

#código base del loop principal con cables y SMA

```
SMAcode="""
```

```
#insertar codigo de carga
```

```
smaforce1=0
```

```
smaforce=0
```

```
while (tt1 < tot1):
```

```
    while (tt1 < recordfreqcorr1):
```

```
        if xx1 > 0 :
```

```
            if fant > 0 :
```

```
                fant = 0
```

```
            elif fant < 0 :
```

```
                fant = 0
```

```
        #insertar codigo 2 de carga
```

```
        #Primer cálculo, con dependencia explicita de la fuerza de amortiguación
```

```
        cforce1 = -c1 * vv1
```

```
        if xx1 > 0 :
```

```
            if vv1 > 0 :
```

```
                if xx1 < x1 :
```

```
                    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 - kequivcablesma *
```

```
xx1
```

```
                    smaforce1 = -kequivcablesma * xx1
```

```
                elif xx1 < x2 :
```

```
                    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 - fbeta18r1
```

```
                    smaforce1 = -fbeta18r1
```

```
                elif xx1 < x3 :
```

```
                    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 - kequivcablesma *
```

```
(xx1 - (x2 - x1))
```

```
                    smaforce1 = -kequivcablesma * (xx1 - (x2 - x1))
```

```
                else:
```

```
                    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 - f18r6r1
```

```
                    smaforce1 = -f18r6r1
```

```
            else:
```

```
                if xx1 < x4 :
```

```
                    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 - kequivcablesma *
```

```
xx1
```

```
                    smaforce1 = -kequivcablesma * xx1
```

```
                elif xx1 < x6 :
```

```
                    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 - f18rbeta1
```

```
                    smaforce1 = -f18Rbeta
```

```
                elif xx1 < x5 :
```

```
                    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 - kequivcablesma *
```

```
(xx1 - (x2 - x1))
```

```

        smaforce1 = -kequivcablesma * (xx1 - (x2 - x1))
    else:
        forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 - f6r18r1
        smaforce1 = -f6r18r1
else:
    if vv1 > 0 :
        absxx1=math.fabs(xx1)
        if absxx1 < x4 :
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 + kequivcablesma *
absxx1
            smaforce1 = +kequivcablesma * absxx1
        elif absxx1 < x6 :
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 + f18rbeta1
            smaforce1 = f18rbeta1
        elif absxx1 < x5 :
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 + kequivcablesma *
(absxx1 - (x2 - x1))
            smaforce1 = +kequivcablesma * (absxx1 - (x2 - x1))
        else:
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 + f6r18r1
            smaforce1 = f6r18r1

    else:
        absxx1=math.fabs(xx1)
        if absxx1 < x1 :
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 + kequivcablesma *
absxx1
            smaforce1 = kequivcablesma * absxx1
        elif absxx1 < x2 :
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 + fbeta18r1
            smaforce1 = fbeta18r1
        elif absxx1 < x3 :
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 + kequivcablesma *
(absxx1 - (x2 - x1))
            smaforce1 = kequivcablesma * (absxx1 + (x2 - x1))
        else:
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1 + f18r6r1
            smaforce1 = f18r6r1

aait = forcee1 / m1
aaant2 = aait
xxi1 = xx1
xxit = xx1 + vv1 * stepp1 + (aait + aaant) * stepp12 #vv1=v(n); aal=a(n+1); aaant=a(n)
deltax = xxit - xx1
deltafmax = math.fabs(kequivcablesma * deltax)
if math.fabs(fant - smaforce1) > deltax :
    if smaforce1 < fant :
        deltax = -deltax

forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + fant + deltax

smaforce1 = fant + deltax

```

```

aait = forcee1 / m1
aaant2 = aait
xxi1 = xx1
xxit = xx1 + vv1 * stepp1 + (aait + aaant) * stepp12 #vv1=v(n); aal=a(n+1); aaant=a(n)

vvit = vv1 + (aait + aaant) * stepp05
numint = 0

#Ajuste de la fuerza al valor medio y segundo cálculo
while ((math.fabs(xxit - xxi1) > convcriteria) and numint < maxint):
    numint = numint + 1
    cforce1 = -c1 * vvit
    if xxit > 0 :
        if vvit > 0 :
            if xxit < x1 :
                forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 - kequivcablesma *
xxit
                smaforce1 = -kequivcablesma * xxit
            elif xxit < x2 :
                forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 - fbeta18r1
                smaforce1 = -fbeta18r1
            elif xxit < x3 :
                forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 - kequivcablesma *
(xxit - (x2 - x1))
                smaforce1 = -kequivcablesma * (xxit - (x2 - x1))
            else:
                forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 - f18r6r1
                smaforce1 = -f18r6r1

        else:
            if xxit < x4 :
                forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 - kequivcablesma *
xxit
                smaforce1 = -kequivcablesma * xxit
            elif xxit < x6 :
                forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 - f18rbeta1
                smaforce1 = -f18rbeta1
            elif xxit < x5 :
                forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 - kequivcablesma *
(xxit - (x2 - x1))
                smaforce1 = -kequivcablesma * (xxit - (x2 - x1))
            else:
                forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 - f6r18r1
                smaforce1 = -f6r18r1

        else:
            if vvit > 0 :
                absxxit=math.fabs(xxit)
                if absxxit < x4 :
                    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + kequivcablesma *
absxxit
                    smaforce1 = kequivcablesma * absxxit

```

```

elif absxxit < x6 :
    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + f18rbeta1
    smaforce1 = f18rbeta1
elif absxxit < x5 :
    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + kequivcablesma *
(absxxit - (x2 - x1))
    smaforce1 = +kequivcablesma * (absxxit - (x2 - x1))
else:
    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + f6r18r1
    smaforce1 = f6r18r1

else:
    absxxit=math.fabs(xxit)
    if absxxit < x1 :
        forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + kequivcablesma *
absxxit
        smaforce1 = kequivcablesma * absxxit
    elif absxxit < x2 :
        forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + fbeta18r1
        smaforce1 = fbeta18r1
    elif absxxit < x3 :
        forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + kequivcablesma *
(absxxit - (x2 - x1))
        smaforce1 = kequivcablesma * (absxxit - (x2 - x1))
    else:
        forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + f18r6r1
        smaforce1 = f18r6r1

deltax = xxit - xx1
deltafmax = math.fabs(kequivcablesma * deltax)
if math.fabs(fant - smaforce1) > deltafmax :
    if smaforce1 < fant :
        deltafmax = -deltafmax
    forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1 + fant + deltafmax
    smaforce1 = fant + deltafmax
aait = forcee1 / m1
xxi1 = xxit
xxit = xx1 + vv1 * stepp1 + (aait + aaant) * stepp12 #vv1=v(n); aa1=a(n+1); aaant=a(n)
vvit = vv1 + (aait + aaant) * stepp05

fant = smaforce1
vvant = vvit
aaant = aait
increment1 = increment1 + 1
tt1 = tt1 + stepp1
vv1 = vvit
xx1 = xxit
aa1 = aait
smaforce = smaforce1

potentialenergy = k1 * xx1 ** 2 / 2
kinenergy = m1 * vv1 ** 2 / 2

```

```

totenergy = potentialenergy + kinenergy
lastrecorded1=tt1
recordfreqcorr1 = recordfreqcorr + lastrecorded1
#codigo para guardar archivo""

#código para guardar el archivo .csv con coma
comacode="""texto=str([increment1,tt1,xx1,vv1,aa1,smaforce1,cforce1,potentialenergy,kinenergy,t
otenergy])[1:-1]
    texto=texto.replace(",",";")
    texto=texto.replace(".",",")
    spamwriter.writerow(texto.split(";"))
    """

#código para guardar el archivo .csv con punto decimal
pointcode="""spamwriter.writerow([increment1,tt1,xx1,vv1,aa1,smaforce1,cforce1,potentialenergy
,kinenergy,totenergy])
    """

#código para cargar la tabla de carga externa vs. tiempo
loadcode=r"""with open(nombrearchivo4, newline="") as csvfile:
    texto=csvfile.read()
    texto=texto.replace("\r", "")
    texto=texto.replace(",",".")
    table=texto.split("\n")
    tabla2=[row.split(";") for row in table][:-1]
    # utilizando dos vectores (dimension 1). Mas eficiente que una matriz de dimension 2
    tablatiempo=[float(row[0]) for row in tabla2]
    tablacarga=[float(row[1]) for row in tabla2]
    if len(tablatiempo)<len(tablacarga):
        ltabla=len(tablatiempo)-3
    else:
        ltabla=len(tablacarga)-3
    indice=0
    saccel=0
    # primer interpolacion lineal
    st0 = tablatiempo[indice]
    st1 = tablatiempo[indice + 1]
    sl0 = tablacarga[indice]
    sl1 = tablacarga[indice + 1]
    derivcarga=((sl1 - sl0) / (st1 - st0))"""

#código para interpolar los valores de carga externa vs. tiempo
loadcodepart2="""
    if (indice>ltabla):
        indice=ltabla
        st1=9e20
        sl0=0
        sl1=0
        saccel=0
        derivcarga=0
    elif tt1 > st1:
        indice = indice + 1

```

```

st0 = tablatiempo[indice]
st1 = tablatiempo[indice + 1]
sl0 = tablacarga[indice]
sl1 = tablacarga[indice + 1]
derivcarga=((sl1 - sl0) / (st1 - st0))
saccel = sl0 + derivcarga * (tt1 - st0)"""

```

#código base del loop principal sin SMA y sin cables

```
simplecode="""
```

```
#insertar codigo de carga
```

```
while (tt1 < tot1):
```

```
    while (tt1 < recordfreqcorr1):
```

```
        #insertar codigo 2 de carga
```

```
        #Primer cálculo, con dependencia explicita de la fuerza de amortiguación
```

```
        cforce1 = -c1 * vv1
```

```
        forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xx1 + cforce1
```

```
        aait = forcee1 / m1
```

```
        xxit = xx1 + vv1 * stepp1 + (aait + aaant) * stepp12 #vv1=v(n); aa1=a(n+1); aaant=a(n)
```

```
        vv1 = vv1 + (aait + aaant) * stepp05
```

```
        numint = 0
```

```
        xx1=xx1
```

```
        #Ajuste de la fuerza al valor medio y segundo cálculo
```

```
        while ((math.fabs(xxit - xx1) > convcriteria) and numint < maxint):
```

```
            numint = numint + 1
```

```
            cforce1 = -c1 * vv1
```

```
            forcee1 = am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) - k1 * xxit + cforce1
```

```
            aait = forcee1 / m1
```

```
            xx1=xxit
```

```
            xxit = xx1 + vv1 * stepp1 + (aait + aaant) * stepp12 #vv1=v(n); aa1=a(n+1); aaant=a(n)
```

```
            vv1 = vv1 + (aait + aaant) * stepp05
```

```
        increment1 = increment1 + 1
```

```
        tt1 = tt1 + stepp1
```

```
        vv1 = vv1
```

```
        xx1 = xx1
```

```
        aa1 = aait
```

```
        aaant=aait
```

```
        vvant=vv1
```

```
potentialenergy = k1 * xx1 ** 2 / 2
```

```
kinenergy = m1 * vv1 ** 2 / 2
```

```
totenergy = potentialenergy + kinenergy
```

```
lastrecorded1=tt1
```

```
recordfreqcorr1 = recordfreqcorr + lastrecorded1
```

```
#codigo para guardar archivo"""
```

```

def generarrutina():

    #rutina que simula el ensayo del portico. El código del loop es polimórfico para optimizar la
    velocidad de ejecución
    # y minimizar la cantidad de líneas del programa. Hay solo dos modelos básicos de loop para
    todas las condiciones de la simulación.
    # El código es elegido y modificado dinámicamente, dependiendo de las condiciones específicas
    de cada simulación.
    # Además, solo se utilizan variables locales en el loop para maximizar la velocidad de ejecución.

    global loadincrement,k,m,fundfreq,c,f,a,stepp,tot,x0,recordfreq,xx
    global sbeta18R,s18Rbeta,s18R6R,s6R18R,smodulus,cablediam,cablelength
    global convcriteria,maxint,smamodulus,sma0,c,sdiam,sarea,forcee,comilla
    global kequivcable,kequivsma,fbeta18R,f18Rbeta,f18R6R, f6R18R,increment
    global fbeta18R, recordfreqcorr, numpoints, recordedpoints, am98,archivo,funcioncode
    global f2pi,vv,aa,cforce,tt,progress,lastrecorded,xx,rownum,increment,numpoints
    global pointcode,comacode,loadcode,SMAcode,simplecode,debug,initializecode
    global nombearchivo4,cargaext,multcarga,multiempo,sma,noisecode

    #cálculo de variables necesarias para la optimización polimórfica
    kequivcablesma = (kequivcable ** -1 + kequivsma ** -1) ** -1
    x1 = fbeta18R / kequivcablesma
    x2 = x1 + 0.1 * sma0

    #*****
    #Optimización polimórfica dinámica del algoritmo de la simulación **
    #*****

    #1.Código comun de inicialización de variables y apertura del archivo de salida
    funcioncode=initializecode

    #2.Se agrega el código base del loop principal
    if SMA:
        funcioncode+=SMAcode #con amortiguación con SMA y cables
    else:
        funcioncode+=simplecode #sin SMA y sin cables

    #3.Remove el cálculo de la amortiguación viscosa del algoritmo cuando c==0
    if(c==0) :
        funcioncode=funcioncode.replace("+ cforce1","")
        funcioncode=funcioncode.replace("cforce1 = -c1 * vv1","")
        funcioncode=funcioncode.replace("cforce1 = -c1 * vv1t","")

    #4.Calcular una sola vez el valor de (x2 - x1) y reemplazar en el código
    funcioncode=funcioncode.replace("x2 - x1",str(x2-x1))

    #5.Remove el cálculo de la excitación armónica cuando am981==0 (ocurre cuando a==0) o
    f==0
    if (am98==0) or f2pi==0:
        funcioncode=funcioncode.replace("am981 * math.cos(f2pi1 * tt1) ","")

```

#6.Insertar el código específico para guardar el archivo con coma o punto decimal
if comilla:

```
funcioncode=funcioncode.replace("#codigo para guardar archivo",comacode)
else:
funcioncode=funcioncode.replace("#codigo para guardar archivo",pointcode)
```

#7.Insertar el código de carga externa

if cargaext and multcarga !=0 and multtiempo !=0:

```
funcioncode=funcioncode.replace("#insertar codigo de carga",loadcode) #7.1.lectura del
archivo y generación de la tabla de cargas vs. tiempo
```

```
funcioncode=funcioncode.replace("#insertar codigo 2 de carga",loadcodepart2)
```

#7.2.interpolación lineal de la carga en cada paso de integración

```
funcioncode=funcioncode.replace("aait = forcee1 / m1","aait = forcee1 / m1 + saccel")
```

#7.3.sumar carga externa a la aceleración calculada

if multcarga != 1.0: #7.4.insertar multiplicación del valor de la carga por multcarga

```
funcioncode=funcioncode.replace("float(row[1])","float(row[1])*"+str(multcarga))
```

if multtiempo != 1.0: #7.5.insertar multiplicación del valor del tiempo por multtiempo

```
funcioncode=funcioncode.replace("float(row[0])","float(row[0])*"+str(multtiempo))
```

#7.6.Insertar una columna adicional en el archivo de salida de datos para saccel

```
funcioncode=funcioncode.replace(["Increment1","tt1","xx1","vv1","aa1","smaforce1","cforce1","
potentialenergy","kinenergy","totenergy"],["Increment1","tt1","xx1","vv1","aa1","smaforce1","cf
orce1","potentialenergy","kinenergy","totenergy","saccel"])
```

```
funcioncode=funcioncode.replace(['increment1,tt1,xx1,vv1,aa1,smaforce1,cforce1,potentialenergy,
kinenergy,totenergy'],['increment1,tt1,xx1,vv1,aa1,smaforce1,cforce1,potentialenergy,kinenergy,tot
energy,saccel'])
```

#8.Remove variable smaforce1 inexistente en código base simplecode

if not SMA:

```
funcioncode=funcioncode.replace("smaforce1",",")
```

```
funcioncode=funcioncode.replace('smaforce1,','')
```

#9.Guarda el código generado en el archivo de salida

if debug:

```
print(funcioncode)
```

try:

```
funcioncode=funcioncode.replace("\n","\r\n")
```

```
archivo2.write("\r\n\r\nfuncioncode="+"'"+funcioncode+"'")
```

except:

```
print("Error al guardar código de debug en el archivo de salida")
```

#10.compilar y ejecutar el código generado dinámicamente

try:

```
compilado=compile(funcioncode,'<string>','exec',optimize=2) #compilación dinámica con
optimización máxima
```

```
exec(compilado)
```

except Exception as erro:

```
print("Error en la ejecución del código polimórfico: "+str(erro))
```

```
archivo2.write("\r\n\r\nError en la ejecución del código polimórfico: '+str(erro))
```

```
return
```

```
*****
#Main El programa arranca aqui          ***
#*****
```

```
nombreamchivo="salida.csv"
nombreamchivo2="condiciones.txt"
nombreamchivo3="entrada.txt"
nombreamchivo4="carga.csv"
debug=False
SMA=True
cargaext=False
multcarga=1.0
multtiempo=1.0
comilla=True
loadincrement = 0
k=58000.0
m=30.0
c=50.0
f=7.0
a=0.0
stepp=5e-4
tot=2.0
x0=0.0115
recordfreq=1e-3
sbeta18R=95.0
s18Rbeta=80.0
s18R6R=300.0
s6R18R=150.0
smodulus=200.0
cablediam=2e-3
cablelength=0.7
convcriteria=0.0
maxint=100
smamodulus=120.0
smal0=2e-2
c=50.0
sdiam=2.5e-3
```

```
#Intenta cargar los valores del archivo de entrada
#Los valores cargados reemplazan los valores definidos arriba
```

```
try:
    archivo3=open(nombreamchivo3)
    entrada=archivo3.read()
    archivo3.close()
    if debug:
        print("valores cargados: ",entrada)
except:
    print("Error al intentar cargar las variables del archivo de entrada")
    print("Usando valores predefinidos para la simulación")
```

```

try:
    exec(entrada,globals(),locals())
    print("valores aplicados con éxito")
except Exception as erro:
    print("error al aplicar los valores. Verifique el archivo: "+str(erro))

#Cálculo de valores constantes que pueden ser sacados del loop de integración
#incluye la inicialización de variables
fundfreq = ((k / m) ** 0.5) / (2 * math.pi)
sarea=math.pi * sdiam ** 2 / 4
kequivcable = smodulus * 1000000000.0 * (1 / cablelength) * (cablediam / 2) ** 2 * math.pi
kequivsma = smamodulus * 1000000000.0 * (1 / smal0) * sarea
fbeta18R = sarea * sbeta18R * 1000000.0
f18Rbeta = sarea * s18Rbeta * 1000000.0
f18R6R = sarea * s18R6R * 1000000.0
f6R18R = sarea * s6R18R * 1000000.0
fbeta18R = sarea * sbeta18R * 1000000.0
recordfreqcorr = recordfreq - 0.00000000001
numpoints = (tot / stepp) + 1
recordedpoints = (tot / recordfreq) + 1
am98 = a * m * 9.8
f2pi = math.pi * 2 * f
vv = 0.0
aa = 0.0
cforce = 0.0
tt = 0.0
progress = 0.0
lastrecorded = -1
xx = x0
rownum = -1
increment = 0
numpoints = 0
forcee=0
try:
    archivo=open(nombreamchivo,'w',newline=")
except:
    print("Error al crear el archivo de datos:",nombreamchivo)
    exit(1)
try:
    archivo2=open(nombreamchivo2,'w',newline=")
except:
    print("Error al crear el archivo de condiciones:",nombreamchivo2)
    exit(1)

#metacódigo para generar archivo de salida de variables en formato de código Python
#el archivo de salida puede ser usado sin modificaciones como archivo de entrada de variables
#para repetir las mismas condiciones de la simulación. Solo hay que cambiar el nombre del
archivo.

condiciones="\r\n\r\n\r\n# Variables utilizadas en la simulación. Los valores pueden ser
modificados y guardados con el nombre del archivo de entrada de variables.\r\n"

```

```

condiciones+=" # Cualquier expresión válida en Python puede ser utilizada en este archivo. Ej.:
f=fundfreq*1.01 (excitación cerca de la frec. fundamental).\r\n"
condiciones+=" # Usar math.<funcion> para funciones matemáticas.
Ej.:math.sin(),math.cos(),math.exp(),etc\r\n"
condiciones+=" # Fecha y hora: "+str(datetime.datetime.now())+"\r\n"
condiciones+=" # Versión del programa: "+str(version)+"\r\n\r\n"
condiciones+=" debug="+str(debug)+"\t\t#True: guarda el código del loop en el archivo de salida
de variables. False: No guarda el código del loop SMA\r\n"
condiciones+=" nombrearchivo="+nombrearchivo+"\t\t#archivo .csv de salida de datos\r\n"
condiciones+=" nombrearchivo2="+nombrearchivo2+"\t\t#archivo .txt de salida de variables\r\n"
condiciones+=" nombrearchivo3="+nombrearchivo3+"\t\t#archivo .txt de entrada de variables\r\n"
condiciones+=" nombrearchivo4="+nombrearchivo4+"\t\t#archivo .csv de entrada de valores de
carga\r\n"
condiciones+=" SMA="+str(SMA)+"\t\t#True: simulación con amortiguador con cables y SMA.
False: sistema sin cables y sin SMA\r\n"
condiciones+=" cargaext="+str(cargaext)+"\t\t#True: usar carga externa definida en archivo4 en
función del tiempo. False: no usar carga externa\r\n"
condiciones+=" multicarga="+str(multicarga)+"\t\t#Multiplicador de los valores de carga
externa\r\n"
condiciones+=" multtiempo="+str(multtiempo)+"\t\t#Multiplicador de los valores de tiempo en el
archivo de carga externa\r\n"
condiciones+=" comilla="+str(comilla)+"\t\t#True: usar coma. False: usar punto decimal\r\n"
condiciones+=" k="+str(k)+"\t\t#Constante elástica [N/m]\r\n"
condiciones+=" m="+str(m)+"\t\t#Masa [kg]\r\n"
condiciones+=" fundfreq="+str(fundfreq)+"\t\t#Frecuencia fundamental [s**(-1)]\r\n"
condiciones+=" c="+str(c)+"\t\t#Amortiguación viscosa [Ns/m]\r\n"
condiciones+=" f="+str(f)+"\t\t#Frecuencia de excitación armónica [Hz]\r\n"
condiciones+=" a="+str(a)+"\t\t#Amplitud de excitación armónica [m/s**2]\r\n"
condiciones+=" stepp="+str(stepp)+"\t\t#Paso de integración [s]\r\n"
condiciones+=" tot="+str(tot)+"\t\t#Tiempo total de la simulación [s]\r\n"
condiciones+=" x0="+str(x0)+"\t\t#Desplazamiento inicial [m]\r\n"
condiciones+=" recordfreq="+str(recordfreq)+"\t\t#Intervalo entre los valores en el archivo de
salida [s]\r\n"
condiciones+=" sbeta18R="+str(sbeta18R)+"\t\t#Tensión beta-18R [MPa]\r\n"
condiciones+=" s18Rbeta="+str(s18Rbeta)+"\t\t#Tensión 18R-beta [MPa]\r\n"
condiciones+=" s18R6R="+str(s18R6R)+"\t\t#Tensión 18R-6R [MPa]\r\n"
condiciones+=" s6R18R="+str(s6R18R)+"\t\t#Tensión 6R-18R [MPa]\r\n"
condiciones+=" smodulus="+str(smodulus)+"\t\t#Módulo de young del acero [GPa]\r\n"
condiciones+=" cablediam="+str(cablediam)+"\t\t#Diámetro del cable [m]\r\n"
condiciones+=" cablelength="+str(cablelength)+"\t\t#Longitud del cable [m]\r\n"
condiciones+=" convcriterio="+str(convcriterio)+"\t\t#Criterio de convergencia de la posición
[m]\r\n"
condiciones+=" maxint="+str(maxint)+"\t\t#Límite máximo de iteraciones por paso de
integración\r\n"
condiciones+=" smamodulus="+str(smamodulus)+"\t\t#Módulo de Young de la aleación SMA
[GPa]\r\n"
condiciones+=" smal0="+str(smal0)+"\t\t#Longitud inicial de la aleación SMA[m]\r\n"
condiciones+=" sdiam="+str(sdiam)+"\t\t#Diámetro de la aleación SMA[m]\r\n"
condiciones+="\r\n\r\n#kequivcable="+str(kequivcable)+"\t\t#k equivalente del cable (siempre
calculado automaticamente por el programa)[N/m]\r\n"
condiciones+=" #kequivsma="+str(kequivsma)+"\t\t#k equivalente de la aleación SMA (siempre
calculado automaticamente por el programa)[N/m]\r\n"

```

```
archivo2.write(condiciones)

#generación y ejecución dinámica del código
generarutina()

archivo.close()
archivo2.close()
print("Simulación concluida con éxito")
```

Agradecimientos

Tuve la suerte de poder contar con la ayuda de mucha gente a lo largo de mi doctorado. Son tantas las personas que me ayudaron que no voy a tratar de nombrarlas una a una para no correr el riesgo de olvidarme de alguien. Ustedes saben quiénes son. ¡Gracias!

Agradezco a los integrantes de la Div. Física de Metales: investigadores, técnicos y becarios. Tuve el privilegio de compartir 5 años de mi vida con ustedes y me llevo un poco de cada uno: conocimiento, experiencia, consejos, charlas, tortas, mates, cafés y buenos momentos. En especial agradezco a los Dres. Marcos Sade y Francisco Lovey por la dirección y la oportunidad y a la Dra. Graciela Bertolino por dedicar su tiempo a revisar esta tesis y proponer valiosas sugerencias. También agradezco al personal administrativo del CAB/IB y a los integrantes de los otros grupos del CAB con los que tuve contacto. Agradezco al Dr. Paulo Cetlin del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, y a su grupo por el aporte al desarrollo del algoritmo utilizado en las simulaciones numéricas.

Agradezco al CONICET por las becas internas doctorales tipo 1 y tipo 2, al CAB-CNEA y al IB, que se convirtieron en mi casa.

También agradezco a todas las personas que no están directamente relacionadas al ámbito académico pero que de algún modo me apoyaron en esta etapa de mi vida. La gran mayoría vive en Bariloche pero también hay algunas personas muy especiales en Brasil que me apoyaron incondicionalmente.

Referencias

1. Ghosh, S. K., Fanella, D. A. Seismic and Wind Design of Concrete Buildings. Country Club Hills, IL, EEUU: International Code Council, 2004.
2. Martelli, A. Modern Seismic Protection Systems for Civil and Industrial Structures. En: Structural Assessment, Monitoring and Control Network Final Report 2006 – F11 Selected Papers. Dübendorf, Switzerland: SAMCO, 2006.
3. Soong, T.T. Dargush, G.F. Passive Energy Dissipation and Active Control. En: Wai-Fah, C. (Ed.) Structural Engineering Handbook. Boca Raton: CRC Press LLC, 1999.
4. Renlund, M. *Seismic footings* [en línea], sin cambios. Disponible en <http://www.flickr.com/photos/deltamike/2423266991>. [consulta: 04 de septiembre de 2014]. Licencia: Creative Commons Attribution 2.0 Generic license, disponible en <https://creativecommons.org/licenses/by/2.0/legalcode> [consulta: 04 de septiembre de 2014].
5. Utah State Capitol in October 2010 [en línea], sin cambios. Disponible en: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Utah_State_Capitol_in_October_2010.JPG. [consulta: 04 de septiembre de 2014]. GNU Free Documentation License Version 1.2.
6. Torra, V. Isalgue, A. Martorell, F. Terriault, P. Lovey, F.C. Built in dampers for family homes via SMA: An ANSYS computation scheme based on mesoscopic and microscopic experimental analyses. *Engineering Structures*, **29**, 1889–1902, 2007.
7. Ciampi, V. De Angelis, M. Paolacci, F. Design of yielding or friction-based dissipative bracings for seismic protection of buildings. *Engineering Structures*, **17**, 381-391, 1995.

8. Ibrahim, Y. E. Finley, J. M. Charney, A. A visco-plastic device for seismic protection of structures, *Journal of Constructional Steel Research*, **63**, 1515–1528, 2007.
9. Motaharia, S. A. Ghassemieha, M. Abolmaalib, S. A. Implementation of shape memory alloy dampers for passive control of structures subjected to seismic excitations, *Journal of Constructional Steel Research*, **63**, 1570-1579, 2007.
10. Dolce, M. Cardone, D. Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 1. Martensite and austenite NiTi bars subjected to torsion. *International Journal of Mechanical Sciences*, **43**, 2631–2656, 2001.
11. Dolce, M. Cardone, D. Mechanical behaviour of shape memory alloys for seismic applications 2. Austenite NiTi wires subjected to tension. *International Journal of Mechanical Sciences*, **43**, 2657–2677, 2001.
12. Song, G. Ma, N. Li, H. N. Applications of shape memory alloys in civil structures. *Engineering Structures*, **28**, 1266–1274, 2006.
13. Korkmaz, S. A review of active structural control: challenges for engineering informatics. *Computers and Structures*, **89**, 2113–2132, 2011.
14. Tyler, D. E. Black, W. T. Introduction to Copper and Copper Alloys. En: ASM International. ASM Metals Handbook Volume 2. 9th ed. Metals Park, Ohio, EEUU: ASM International, 1990. pp. 759-839.
15. Ahlers, M. Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys. *Progress in Materials Science*, **30**, 135-186, 1986.
16. Sade, M. Rapacioli, R. Lovey, F.C. Ahlers, M. An 18R to hexagonal transformation in Cu-Zn-Al. *Journal de Physique*, **C4-43**, 647-652, 1982.

17. Sade, M. Lovey, F.C. The structure of the modified 2H martensite in Cu-Zn-Al. *Scripta Metallurgica*, **17**, 333-338, 1983.
18. Tolley, A. Ríos Jara, D. Lovey, F.C. 18R to 2H transformations in Cu-Zn-Al alloys. *Acta Metallurgica*, **37**, 1099-1108, 1989.
19. Barceló, G. Ahlers, M. Rapacioli, R. The stress induced phase transformation in martensitic single crystal of CuZnAl alloys. *Zeitschrift für Metallkunde*, **70**, 732-738, 1979.
20. Cuniberti, A. Romero, R. Slip systems in Cu-Zn-Al martensitic phases. *Materials Science and Engineering A*, **273-275**, 362-365, 1999.
21. Damiani, C. Fatiga pseudoelástica en aleaciones Cu-Zn-Al: Consecuencias mecánicas y microestructurales. Tesis (Doctorado en Física). Bariloche, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 2003. 209 p.
22. Ashby, M. Jones, D. Engineering Materials 1. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1996.
23. Roqueta, D. Lovey, F.C. Sade, M. The hysteresis in the martensitic transformations due to the interaction with precipitates in Cu-Zn-Al alloys. *Scripta Materialia*, **34**, 1747-1752, 1996.
24. Tanaka, Y. Himuro, Y. Kainuma, R. Sutou, Y. Omori, T. Ishida, K. Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity. *Science*, **327**, 1488-1490, 2010.
25. Omori, T. Ando, K. Okano, M. Xu, X. Tanaka, Y. Ohnuma, I. et al. Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys. *Science*, **333**, 68-71, 2011.

26. Krooß, P. Niendorf, T. Karaman, I. Chumlyakov, Y. Maier, H. J. Cyclic Deformation Behavior of Aged FeNiCoAlTa Single Crystals. *Functional Materials Letters*, **5**, art. no. 1250045, 2012.
27. Ben Mekki, O. Auricchio, F. Performance evaluation of shape-memory-alloy superelastic behavior to control a stay cable in cable-stayed bridges. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, **46**, 470-477, 2011.
28. Torra, V. Isalgue, A. Auguet, C. Carreras, G. Lovey, F. C. Terriault, P. et al. SMA in mitigation of extreme loads in civil engineering: Damping actions in stayed cables. *Applied Mechanics and Materials*, **82**, 539-544, 2011.
29. Sharabash, A. M. Andrawes, B.O. Application of shape-memory alloy dampers in the seismic control of cable-stayed bridges. *Engineering Structures*, **31**, 607-616, 2009.
30. Casciati, S. Faravelli, L. Structural Components in Shape-memory Alloy for Localized Energy Dissipation. *Computers & Structures*, **86**, 330-339, 2008.
31. Zhang, Y. Zhu, S. Seismic Response Control of Building Structures with Superelastic Shape-memory Alloy Wire Dampers. *Journal of Engineering Mechanics* **134**, 240-251, 2008.
32. Alam, M.S. Youssef, M.A. Nehdi, M. Utilizing shape-memory alloys to enhance the performance and safety of civil infrastructure: a review. *Canadian Journal of Civil Engineering*, **34**, 1075-1086, 2007.
33. Auguet, C. Isalgué, A. Lovey, F. C. Martorell, F. Torra, V. Metastable effects on martensitic transformation in sma part 4. thermomechanical properties of CuAlBe and NiTi observations for dampers in family houses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **88**, 537-548, 2007.

34. DesRoches, R. Smith, B. Shape-memory alloys in seismic resistant design and retrofit: a critical review of their potential and limitations. *Journal of Earthquake Engineering*, **8**, 415-429, 2004.
35. DesRoches, R. McCormick, J. Delemont, M. Cyclic properties of superelastic shape-memory alloy wires and bars. *Journal of Structural Engineering*, **130**, 38-46, 2004.
36. Yawny, A. Sade, M. Eggeler, G. Pseudoelastic cycling of ultra-fine-grained NiTi shape-memory wires. *Zeitschrift für Metallkunde*, **96**, 608-618, 2005.
37. Yawny, A. Olbricht, J. Sade, M. Eggeler, G. Pseudoelastic cycling and ageing effects at ambient temperature in nanocrystalline Ni-rich NiTi wire. *Materials Science and Engineering A*, **481-482**, 86-90, 2008.
38. Isalgue, A. Torra, V. Yawny, A. Lovey, F. C. Metastable effects on martensitic transformation. Part VI. The Clausius-Clapeyron relationship. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91**, 991-998, 2008.
39. Saburi, T. Ti-Ni shape-memory alloys. En: Otsuka, K Wayman, C.M. (eds.). *Shape Memory Materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. pp 49-96.
40. Olbricht, J. Yawny, A. Condó, A. M. Lovey, F. C. Eggeler, G. The influence of temperature on the evolution of functional properties during pseudoelastic cycling of ultra fine grained NiTi. *Materials Science and Engineering A*, **481-482**, 142-145, 2008
41. Beltran, J. F. Cruz, C. Herrera, R. Moroni, O. Shape-memory alloy CuAlBe strands subjected to cyclic axial loads. *Engineering Structures*, **33**, 2910-2918, 2011.
42. Montecinos, S. Cuniberti, A. Thermomechanical behavior of a CuAlBe shape-memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **457**, 332-336, 2008.

43. Montecinos, S. Cuniberti, A. Sepúlveda, A. Grain size and pseudoelastic behaviour of a Cu–Al–Be alloy. *Materials Characterization*, **59**, 117-123, 2008.
44. Chang, S.H. Influence of chemical composition on the damping characteristics of Cu–Al–Ni shape-memory alloys. *Materials Chemistry and Physics*, **125**, 358-363, 2011.
45. Barrado, M. López, G.A. Nó, M. L. San Juan, J. Composites with ultra high damping capacity based on powder metallurgy shape-memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, **521-522**, 363-367, 2009.
46. Mallik, U. S. Sampath, V. Effect of composition and ageing on damping characteristics of Cu–Al–Mn shape-memory alloys. *Materials Science and Engineering A*, **478**, 48-55, 2008.
47. Cullity, B.D. Elements of X-ray diffraction. 2nd ed. Reading, Mass., EEUU: Addison-Wesley, 1978.
48. Cotes, S. Estabilidad de fases y transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Si. (Doctorado en Física). Bariloche, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 1992. 256p.
49. Lovey, F. C. Cesari, E. On the microstructural characteristics of non-equilibrium γ precipitates in Cu-Zn-Al alloys. *Materials Science and Engineering A*, **129**, 127-133, 1990.
50. Pons, J. Sade, M. Lovey, F. C. Cesari, E. Pseudoelastic cycling and two-way shape memory effect in β Cu-Zn-Al alloys with γ -precipitates. *Materials Transactions JIM*, **34**, 888-894, 1993.
51. Roqueta, D. Lovey, F.C. Sade, M. Hysteresis evolution in the martensitic transformation cycling in β -Cu-Zn-Al samples with γ -phase precipitates. *Scripta Materialia*, **36**, 385-391, 1997.

52. Roqueta, D. Lovey, F.C. Sade, M. Martensite-austenite stability shifts due to the presence of γ -phase precipitates in Cu-Zn-Al alloys. *Scripta Materialia*, **40**, 1359-1365, 1999.
53. Sade, M. Damiani, C. Gastien, R. Lovey, F. C. Malarría, J. Yawny, A. *Smart Materials and Structures*, **16**, S126-S136, 2007.
54. Malarría, J. Lovey, F.C. Sade, M. Two way shape memory effect in CuZnAl single crystals after pseudoelastic cycling at low temperatures. *Materials Science and Engineering A*, **517**, 118–124, 2009.
55. Lovey, F.C. Torra, V. Isalgué, A. Roqueta, D. Sade, M. Interaction of single variant martensitic transformation with small γ type precipitates in Cu-Zn-Al. *Acta Metallurgica et Materialia*, **42**, 453-460, 1994.
56. Reppich, B. Particle Strengthening. En: *Materials Science and Technology – A Comprehensive Treatment, Plastic Deformation and Fracture of Materials*, Vol. 6, Cahn, R.W., Haasen, P., and Kramer, E. J. (eds.). Weinheim: VCH, 1993. pp 312-355.
57. Lovey, F. C. Rapacioli, R. Chandrasekaran, M. Precipitates with an incommensurate structure in β -Cu-Zn-Al. *Physica Status Solidi A*, **68**, K105-K111, 1981.
58. Williams, D. Carter, C.B. *Transmission Electron Microscopy, II - Diffraction*. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1996.
59. Saule, F. Ahlers, M. Kropff, F. Rivero, E.B. The martensitic phases and their stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys. IV: The influence of lattice parameter changes and evaluation of phase stabilities. Overview No.101. *Acta Metallurgica et Materialia*, **40**, 3229-3238, 1992.

60. Rodriguez, P.L. Lovey, F.C. Guenin, G. Pelegrina, J.L. Sade, M. Morin, M. Elastic constants of the monoclinic 18R martensite of a Cu-Zn-Al alloy. *Acta Metallurgica et Materialia*, **41**, 3307-3310, 1993.
61. Robinson, P. Properties of Wrought Coppers and Copper Alloys. En: ASM International. ASM Metals Handbook Volume 2. 9th ed. Metals Park, Ohio, EEUU: ASM International, 1990. pp. 917-1150.
62. Ahlers, M. Pelegrina, J.L. The martensitic phases and their stability in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys. II: The transformation between the close packed martensitic phases. *Acta Metallurgica et Materialia*, **40**, 3213-3220, 1992.
63. Saule, F. Ahlers, M. Stability, stabilization and lattice parameters in Cu-Zn-Al martensites. *Acta Metallurgica et Materialia*, **43**, 2373-2384, 1995.
64. Saburi, Z. Inada, Y. Nenno, S. Hori, N. Stress-induced martensitic transformations in Cu-Zn-Al and Cu-Zn-Ga alloys. *Journal de Physique*, **43**, C4-633-638, 1982.
65. Delaey, L. Janssen, J. Van Humbeeck, J. Luyten, J. Deruyttere, A. Pseudoelastic Transformation and Reorientation in β 1-Cu-Zn-Al alloys. En: International Conference on Martensitic Transformations (1979, Cambridge, MA, EEUU). Proceedings. Cambridge, MA, EEUU: MIT, 1979. pp. 645-648.
66. Takezawa, K. Izumi, T. Chiba, H. Sato, S. Coherency of the transformation strain at the grain boundary and fracture in Cu-Zn-Al alloy. *Journal de Physique*, **43**, C4-819-824, 1982.
67. Torra, V. Auguet, C. Carreras, G. Dieng, L. Lovey, F. C. Terriault, P. The SMA: an effective damper in civil engineering that smoothes oscillations. *Materials Science Forum*, **706-709**, 2020-2025, 2012.

68. Bubani, F. Sade, M. Lovey, F. Improvements in the mechanical properties of the 18R-6R high-hysteresis martensitic transformation by nanoprecipitates in CuZnAl alloys. *Materials Science and Engineering A*, **543**, 88-95, 2012.
69. Janssen, J. Van Humbeeck, J. Chandrasekaran, M. Mwamba, N. Delaey, L. Stabilization of martensite in copper-zinc-aluminum alloys. *Journal de Physique*, **C4-43**, 715-720, 1982.
70. Scarsbrook, G. Cook, J. M. Stobbs, W.M. The stabilization of martensite in Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Metallurgical Transactions A*, **15**, 1977-1986, 1984.
71. Abu Arab, A. Chandrasekaran, M. Ahlers, M. Martensite ageing and its stabilisation in Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Scripta Metallurgica*, **18**, 709-714, 1984.
72. Abu Arab, A. Ahlers, M. The stabilization of martensite in Cu-Zn-Al alloys. *Acta Metallurgica*, **36**, 2627-2638, 1988.
73. Pelegrina, J.L. Ahlers, M. Vacancies and stabilisation in martensitic Cu-Zn-Al single crystals. *Materials Science and Engineering A*, **358**, 310-317, 2003.
74. Kustov, S. Pons, J. Cesari, E. Van Humbeeck, J. Chemical and mechanical stabilization of martensite. *Acta Materialia*, **52**, 4547-4559, 2004.
75. Stipcich, M. Romero, R. Vacancy influence on the stabilization of martensitic Cu-Zn-Al single crystals. *Materials Science and Engineering A*, **437**, 328-333, 2006.
76. Cuniberti, A. Romero, R. Stipcich, M. Stabilization kinetics and defects retained by quenching in 18R Cu-Zn-Al martensite. *Journal of Alloys and Compounds*, **472**, 162-165, 2009.

77. De Graef, M. Van Humbeeck, J. Andrade, M. Delaey, L. The stabilization of step- quenched copper-zinc-aluminium martensite. Part IV: changes in the microstructure. *Scripta Metallurgica*, **19**, 643-646, 1985.
78. Delaey, L. Suzuki, T. Van Humbeeck, J. The stabilisation of step- quenched copper- zinc-aluminum martensite part II : Crystal structure and reordering. *Scripta Metallurgica*, **18**, 899-903, 1984.
79. Suzuki, T. Kojima, R Fujii, Y. Nagasawa, A. Reverse transformation behaviour of the stabilized martensite in Cu-Zn-Al alloy. *Acta Metallurgica*, **37**, 163-168, 1989.
80. Otsuka, K. Ren, X. Mechanism of martensite aging effects and new aspects. *Materials Science and Engineering A*, **312**, 207-218, 2001.
81. Ren, X. Otsuka, K. Origin of rubber-like behaviour in metal alloys. *Nature*, **389**, 579-582, 1997.
82. Hashiguchi, Y. Higuchi, H. Matsui, I. Niitani, T. Tokunoh, H. Ikai, Y, The crystal structure and the change in long range order of thermoelastic martensite in a Cu-Zn-Al alloy. En: International Conference on Martensitic Transformations (1986, Nara, Japan). Proceedings. Nara, Japan: The Japan Institute of Metals, 1987, pp. 832-837.
83. Saule, F. Tolley, A. Ahlers, M. The stabilization of 6R martensite in Cu-Zn-Al single crystals. *Scripta Metallurgica et Materialia*, **24**, 363-368, 1990.
84. Yawny, A. Lovey, F.C. Sade, M. Pseudoelastic fatigue of Cu-Zn-Al single crystals: The effect of concomitant diffusional processes. *Materials Science and Engineering A*, **290**, 108-121, 2000.
85. Malarría, J. Sade, M. Lovey, F.C. Early stages of pseudoelastic fatigue in Cu-Zn-Al single-crystals cycled in the cryogenic range. *Zeitschrift für Metallkunde*, **87**, 953-962, 1996.

86. Sade, M. Malarría, J. Yawny, A. Lovey, F.C. Bulk and surface defects in fatigued Cu-Zn-Al single crystals. En: Conference on Applied Crystallography (18, Wisla, Polonia). Proceedings. Wisla, Polonia: World Scientific, 2000. pp.153-170.
87. Lovey, F. C. Van Tendeloo, G. Van Landuyt, J. Chandrasekaran, M. Amelinckx, S. The origin of the incommensurate electron diffraction patterns in γ -brass type precipitates in β -Cu-Zn-Al alloys. *Acta Metallurgica*, **32**, 879-886, 1984.
88. Bradley, A.J. Jones, P. J. An X-ray investigation of the copper-aluminium alloys. *Journal of the Institute of Metals*, **51**, 131-162, 1933.
89. Torra, V. Isalgue, A. Auguet, C. Carreras, G. Lovey, F.C. Soul, H. et al. Damping in Civil Engineering Using SMA. The Fatigue Behavior and Stability of CuAlBe and NiTi Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **18**, 738-745, 2009.
90. Salgueiro, W. Romero, R. Somoza, A. Ahlers, M. The post-quench vacancy behaviour in β -Cu-Zn-Al alloy. *Physica Status Solidi A*, **138**, 111-118, 1993.
91. Ahlers, M. The stabilization of martensite in Cu-Zn-Al alloys. En: International Conference on Martensitic Transformations (1986, Nara, Japan). Proceedings. Nara, Japan: The Japan Institute of Metals, 1987, pp. 786-793.
92. Polák, J. The effect of intermediate annealing on the electrical resistivity and shear stress of fatigued copper. *Scripta Metallurgica*, **4**, 761-764, 1970.
93. Pelegriña, J.L. Rodríguez de Rivera, M. Torra, V. Lovey, F.C. Hysteresis in Cu-Zn-Al SMA: From high resolution studies to the time dependent modelling and simulation. *Acta Metallurgica et Materialia*, **43**, 993-999, 1995.
94. García, J. Pons, J. Cesari, E. Effect of γ precipitates on the stabilization of martensite in Cu-Zn-Al alloys. *Materials Research Bulletin*, **31**, 709-715, 1996.

95. Siredey, N. Eberhardt, A. Fatigue behavior of Cu-Al-Be shape memory single crystals. *Materials Science and Engineering A*, **290**, 171–179, 2000.
96. Tidu, A. Eberhardt, A. Bolle, B. Moreau, F. Heizmann, J.J. Orthorhombic lattice deformation of CuAlBe shape-memory single crystals under cyclic strain. *Journal of Applied Crystallography*, **34**, 722-729, 2001.
97. González, C. H. De Araújo, C. J. Quadros, N. F. Guénin, G. Morin, M. Study of martensitic stabilisation under stress in Cu–Al–Be shape memory alloy single cristal. *Materials Science and Engineering A*, **378**, 253-256, 2004.
98. Sade, M. Yawny, A. Lovey, F.C. Torra. V. Pseudoelasticity of Cu–Al–Be single crystals: Unexpected mechanical behavior. *Materials Science and Engineering A*, **528**, 7871-7877, 2011.
99. Olbricht, J. Yawny, A. Pelegrina, J.L. Dlouhy, A. Eggeler, G. On the Stress Induced Formation of R-phase in Ultra Fine Grained Ni-rich NiTi Shape Memory Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **42**, 2556-2574, 2011.
100. Arneodo, P. Condó, A. M. Ahlers, M. Stability and Stabilisation of 2H martensite in Cu-Zn-Al single crystals. *Philosophical Magazine*, **85**, 2491-2525, 2005.
101. Hautcoeur, A. Eberhardt, A. Patoor, E. Berveiller, M. Thermomechanical Behaviour of Monocrystalline Cu-Al-Be Shape Memory Alloys and Determination of the Metastable Phase Diagram. *Journal de Physique*, C2-5, 459-464, 1995.
102. Amireche, R. Morin, M. A new stress-induced martensitic transformation in a Cu-Al-Be shape memory single crystal. En: International Conference on Martensitic Transformations (2008, Santa Fe, New Mexico, EEUU). Proceedings. Warrendale, EEUU: TMS, 2009. pp. 577-580.

103. K.Otsuka, C.M.Wayman. Mechanism of shape memory effect and superelasticity. En: Otsuka, K. Wayman, C. M. (eds.). Shape Memory Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. pp.27-48.
104. Van Humbeeck, J. Delaey, L. A comparative review of the (potential) shape-memory alloys. En: E. Hornbogen, N. Jost (Eds.), The Martensitic Transformation in Science and Technology, Oberursel, Alemania: DGM, 1989. pp. 15–25.
105. De Castro Bubani, F. Sade, M. Lovey, F. C. Mechanical behavior under cyclic loading of the 18R-6R high-hysteresis martensitic transformation in Cu-Zn-Al alloys with nanoprecipitates. *Materials Science and Engineering A*, **577**, 147-157, 2013.
106. Kustov, S. Pons, J. Cesari, E. Morin, M. Two-stage reverse transformation in hyperstabilized $\beta 1'$ martensite. *Scripta Materialia*, **46**, 817-822, 2002.
107. Sade, M. Lovey, F.C. Torra, V. Yawny, A. Pseudoelastic cycling in Cu-Al-Be single crystals: Interaction with diffusive phenomena. En: European Symposium on Martensitic Transformations (8th, Prague, Czech Republic, 2009). Proceedings. Prague, Czech Republic: EDP Sciences, 2009.
108. Otsuka, K. Sakamoto, H. Shimizu, K. Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys. *Acta Metallurgica*, **27**, 585-601, 1979.
109. Pelegrina, J.L. Ahlers, M.. The stability of the martensitic phases in Cu-Zn-Al at an electron concentration of 1.534. *Acta Metallurgica et Materialia*, **38**, 293-299, 1990.
110. Wollants, P. Ross, J.R. Delaey, L. Thermally- and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics. *Progress in Materials Science*, **37**, 227-288, 1993.

111. Otsuka, K. Sakamoto, H. Shimizu, K. Successive stress-induced martensitic transformations and associated transformation pseudoelasticity in Cu-Al-Ni alloys. *Acta Metallurgica*, **27**, 585-601, 1979.
112. Soul, H. Aleaciones con memoria de forma, propiedades mecánicas y microestructura. Desarrollo de sistemas de amortiguamiento basados en el efecto superelástico. Tesis (Doctorado en Ciencias de la Ingeniería). Bariloche, Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, 2011. 297 p.
113. Newmark, N. M. A Method for Structural Dynamics, *Journal of the Engineering Mechanics Division*, **85**, 67-94, 1959.
114. Lovey, F.C. The fault density in 9R type martensites: A comparison between experimental and calculated results. *Acta Metallurgica*, **35**, 1103-1108, 1987.
115. De Vos, J. Aernoudt, E. Delay, L. Crystallography of martensitic-transformation of BCC into 9R - Generalized mathematical-model. *Zeitschrift für Metallkunde*, **69**, 438-444, 1978.
116. Kelly, A. Groves, G.W. Crystallography and cristal defects. London: Longman, 1970.

Listado de publicaciones

1. Artículos publicados en revistas científicas con referato

- 1.1 De Castro Bubani, F. Sade, M. Torra, V. Lovey, F. Yawny, A. Stress induced martensitic transformations and phases stability in Cu-Al-Be shape-memory single crystals. *Materials Science & Engineering A*, **583**, 129-139, 2013.
- 1.2 De Castro Bubani, F. Sade, M. Lovey, F. C. Mechanical behavior under cyclic loading of the 18R-6R high-hysteresis martensitic transformation in Cu-Zn-Al alloys with nanoprecipitates. *Materials Science and Engineering A*, **577**, 147-157, 2013.
- 1.3 De Castro Bubani, F. Sade, M. Lovey, F. Improvements in the mechanical properties of the 18R-6R high-hysteresis martensitic transformation by nanoprecipitates in CuZnAl alloys. *Materials Science and Engineering A*, **543**, 88-95, 2012.

2. Artículos de divulgación científica

- 2.1 De Castro Bubani, F. Sade, M., Lovey, F. Materiales Memoriosos. *Desde la Patagonia*, **10**, 28-35, 2013.

3. Trabajos enviados a congresos científicos

- 3.1 De Castro Bubani, F. Sade, M. Lovey, F. Mechanical Damping with High Hysteresis Cu-base Shape-Memory Alloys. En: ABM International Annual Congress (69, San Pablo, Brasil, 2014). Proceedings. San Pablo, Brasil: ABM, 2014.
- 3.2 De Castro Bubani, F. Sade, M. Lovey, F. Efecto del ciclado en la transformación 18R-6R en monocristales de CuZnAl. En: Congreso Internacional en Ciencia y

- Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM - CONAMET, (13, Puerto Iguazú, Argentina). Resúmenes del Congreso. Puerto Iguazú, Argentina: SAM, 2013.
- 3.3 Sade, M. De Castro Bubani, F. Torra, V. Lovey, F. Yawny, A. Formación de la estructura martensítica 6R en monocristales de CuAlBe. En: Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM - CONAMET, (13, Puerto Iguazú, Argentina). Resúmenes del Congreso. Puerto Iguazú, Argentina: SAM, 2013.
- 3.4 De Castro Bubani, F. Sade, M. Torra, V. Lovey, F. Yawny, A. El efecto de la temperatura en las transformaciones martensíticas inducidas por tensión en CuAlBe. En: Reunión Nacional de Física (98, Bariloche, Argentina, 2013). Resúmenes del Congreso. Bariloche, Argentina: AFA, 2013.
- 3.5 Sade, M. Lovey, F. De Castro Bubani, F. Torra, V. Evolución Mecánica Asociada a Transformaciones de Fase Martensíticas en Aleaciones de CuAlBe con Distintos Tamaños de Grano. En: Reunión Nacional de Física (98, Bariloche, Argentina, 2013). Resúmenes del Congreso. Bariloche, Argentina: AFA, 2013.
- 3.6 Sade, M. De Castro Bubani, F. Yawny, A. Lovey, F. Torra, V. Stress-Induced Martensitic Transitions in CuAlBe Single Crystals. En: Brazilian MRS Meeting (11, Florianópolis, SC, Brasil, 2012). Proceedings. Florianópolis, SC, Brasil: Brazilian MRS, 2012.
- 3.7 De Castro Bubani, F. Lovey, F. Sade, M. Martensite-martensite pseudoelastic cycles in CuZnAl - a novel approach to superelasticity. En: Brazilian MRS Meeting (11, Florianópolis, SC, Brasil, 2012). Proceedings. Florianópolis, SC, Brasil: Brazilian MRS, 2012.
- 3.8 De Castro Bubani, F. Sade, M. Lovey, F. Rol de nanoprecipitados en el mejoramiento de las propiedades mecánicas en materiales con memoria de forma.

En: Reunión Nacional de Física (97, Villa Carlos Paz, Argentina, 2012).
Proceedings. Villa Carlos Paz, Argentina: AFA, 2012.

3.9 Sade, M. De Castro Bubani, F. Yawny, A. Lovey, F. Transformaciones Martensíticas Inducidas Mecánicamente en Monocristales de CuAlBe. En: Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2011, (11, 2011, Rosario, Argentina). Resúmenes del Congreso. Rosario, Argentina: SAM, 2011.

3.10 De Castro Bubani, F. Sade, M. Lovey, F. Influencia de Precipitados en las Transformaciones Martensíticas en Aleaciones de Cu-Zn-Al con Efecto Memoria de Forma. En: Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM/CONAMET 2011, (11, 2011, Rosario, Argentina). Resúmenes del Congreso. Rosario, Argentina: SAM, 2011.