

**Estudio microestructural de una aleación con memoria de forma Cu-Al-Ni-Co, elaborada
mediante fundición.**

Brandon Stev Riaño Riberos

Harold Gusseppy Duarte Quintero

trabajo De grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Metalúrgico

Director

Andrés Giovanni González Hernández

Ph.D. en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales

Bucaramanga

2020

Agradecimientos

Agradezco a mis padres Ramiro Riaño y Yecnis Riberos ante todas las cosas por su confianza y apoyo a lo largo de toda mi vida universitaria.

A los profesores Andrés Gonzales, Mauricio Rincón, Fernando Rincón, Elcy Córdoba y Alfredo Gualdrón por ser una guía e incentivar el desarrollo de este proyecto y mi crecimiento profesional.

A los técnicos Juan Domingo, Ambrosio Carrillo y Sergio Gonzales por su amabilidad y colaboración durante toda la carrera.

A mis compañeros Harold Duarte y Héctor Rueda, por acompañarme y apoyarme a lo largo del desarrollo de este proyecto y mi vida universitaria.

Brandon Stev Riaño Riberos

Agradecimientos

Agradezco a mis padres Yanett Quintero y Tobías Duarte, mis abuelos Álvaro Quintero y Olga Pimiento, mi hermana, mis primas y mi familia en general por su apoyo incondicional durante toda mi vida y carrera universitaria.

A Lilian Chacón por su amor, paciencia y compañía en momentos de necesidad.

A los profesores Andrés González, Mauricio Rincón, Fernando Rincón, Elcy Cordoba y Alfredo Gualdrón por su confianza, y orientación durante el desarrollo de este proyecto de grado.

A los técnicos Juan Domingo, Ambrosio Carrillo, Sergio González por su disposición y colaboración durante mi carrera universitaria.

A mis compañeros Stev Riaño, José Jiménez, Nicolás Cabrera, Edwin Villamizar, Andres Quintana, Stiven Duran, Larry Muños, Carlos Figueroa, Juan José Sánchez, Mario González y a mis compañeras Carolina Solano, María Angélica Mantilla, María Fernanda Pereira, María José Orosco, Mayer Díaz, Catalina Cañas, Diana Montaña y Carolina Martínez por acompañarme y apoyarme a lo largo del desarrollo de mi vida universitaria.

A mi banda de rock Machine, Oskar Gomez, Ivan Orejuela y Juan Diego Herrera por su apoyo y amistad.

Harold Gusseppy Duarte Quintero

Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Marco Teórico y Antecedentes	15
1.1 Aleaciones con memoria de forma	15
1.2. Tipos de aleaciones (SMA).....	15
1.3. Transformación martensítica	16
1.4. Mecanismo de transformación.....	17
1.5. Métodos de fabricación.....	18
2. Objetivos.....	20
2.1 Objetivo General.....	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3. Metodología	21
3.1 Materias Primas	21
3.2 Preparación de las aleaciones.....	21
3.3 Fabricación de las aleaciones.....	21
3.4 Proceso de forja y tratamiento térmico de temple	22
3.5 Caracterización química y microestructural	22
3.6 Ensayo de dureza	23
3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	24

3.8 Difracción de Rayos X (DRX).....	24
3.9 Espectroscopía de impedancia electroquímica	24
4. Resultados y Análisis.....	25
4.1 Análisis Microestructural.....	25
4.1.1 Análisis microestructural de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni (aleación madre).	25
4.1.2 Análisis microestructural de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-0,5%Co.....	26
4.1.3 Análisis microestructural de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-1%Co.....	27
4.1.4 Análisis microestructural de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-3%Co.....	28
4.2 Análisis de difracción de rayos X.....	28
4.3. Análisis de composición química elemental.....	30
4.4 Análisis de dureza.....	30
4.5 Análisis de temperaturas de transformación.....	31
4.6 Análisis de resistencia a la corrosión.....	33
5. Conclusiones.....	37
6. Recomendaciones	38
Referencias Bibliográficas	39
Apéndices.....	41

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Composición química de las SMA realizadas mediante espectroscopia de emisión atómica (AES)</i>	30
Tabla 2. <i>Resultados de la prueba de dureza para la aleación Cu-Al-Ni-Co</i>	31
Tabla 3. <i>Resultados de la prueba de DSC para la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni con %Co de 0.5%, 1% y 3%</i>	32
Tabla 4. <i>Parámetros electroquímicos para la resistencia a la corrosión de las aleaciones Cu-Al-Ni-xCo</i>	36
Tabla 5. <i>Velocidad de corrosión para las aleaciones Cu-Al-Ni-xCo</i>	36

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Ilustración esquemática de la deformación y recuperación de forma de una SMA.	18
<i>Figura 2.</i> Micrografías de la aleación Cu-13%Al-3.5%Ni tomada por (2a) Microscopia óptica a 200X y (2b) Microscopia electrónica de barrido a 2000X.	26
<i>Figura 3.</i> Micrografías de la aleación Cu-13%Al-3.5%Ni-0,5%Co tomada por (3a) Microscopia óptica a 200X y (3b) Microscopia electrónica de barrido a 2000X.....	27
<i>Figura 4.</i> Micrografías de la aleación Cu-13%Al-3.5%Ni-1%Co tomada por (4a) Microscopia óptica a 200X y (4b) Microscopia electrónica de barrido a 2000X.....	27
<i>Figura 5.</i> Micrografías de la aleación Cu-13%Al-3.5%Ni-3%Co tomada por (5a) Microscopia óptica a 200X y (5b) Microscopia electrónica de barrido a 2000X.....	28
<i>Figura 6.</i> Patron de DRX de la SMA Cu-Al-Ni de los especímenes (a) Madre, (b) Cu-13Al-3.5Ni-0.5Co, (c) Cu-13Al-3.5Ni-1Co, (d)Cu-13Al-3.5Ni-3Co.....	29
<i>Figura 7.</i> Curvas de temperatura de transformación As-Af y Ms-Mf obtenidas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).	33
<i>Figura 8.</i> Curvas de Tafel de las aleaciones Cu-13%Al-3,5%Ni-xCo.....	34
<i>Figura 9.</i> Curva Nyquist de las aleaciones Cu-13%Al-3,5%Ni-xCo.....	35

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Balance de cargas para la fundición de las SMA Cu-Al-Ni-xCo.	41
Apéndice B. Determinación del tamaño de grano según la norma ASTM E112.	43
Apéndice C. Gráfica de cálculo de la determinación de la resistencia a la transferencia de carga en la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-xCo mediante el programa EC-Lab V 10.19.	45
Apéndice D: Diagrama de equilibrio de las aleaciones CU-AL y CU-AL-NI con 4% NI.	46
Apéndice E: Diagrama de fases ternario de la aleación Cu-Al-Ni para diferentes temperaturas.	47

Resumen

TÍTULO: ESTUDIO MICROESTRUCTURAL DE UNA ALEACIÓN CON MEMORIA DE FORMA Cu-Al-Ni-Co, ELABORADA MEDIANTE FUNDICIÓN*

AUTOR: Riaño Riberos, Brandon Stev
Duarte Quintero, Harold Gusseppe**

PALABRAS CLAVES: Aleaciones con memoria de forma, Cu-Al-Ni-Co, transformación martensítica, deformación plástica, microestructura y fundición.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se estudió las características microestructurales de una aleación con memoria de forma Cu-Al-Ni con adición de 0.5%, 1% y 3% de Co, las cuales son elaboradas mediante fundición convencional en un horno de inducción eléctrico. Una vez obtenidas las muestras se les realizó el Tratamiento Térmico (TT) de temple. La dureza de las aleaciones elaboradas fueron medidas con un durómetro. La microestructura de las aleaciones fue analizada mediante Microscopía óptica y Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS) junto con una sonda de electrones de energía dispersiva, con el fin de analizar la variación del tamaño de grano en las diferentes muestras y su composición química. Para la verificación de la composición química se realizaron ensayos de Espectroscopía de Emisión Óptica (AES) y Difracción de Rayos x (DRX). Con respecto al cambio de fase austenita-martensita (Transformación martensítica) se realizó una prueba de Calorimetría Diferencial de Barrido para determinar de manera cuantitativa la temperatura a la cual se lleva a cabo el cambio de fase para generar el efecto de memoria de forma. Por último, se utilizó una Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en solución de NaCl al 3,5 % en peso para determinar la resistencia de la aleación estudiada ante la corrosión. Todas las muestras presentaron una estructura martensítica y se pueden catalogar como aleaciones con memoria de forma. El tamaño de grano se redujo con la adición de cobalto y esto se mostró reflejado en el aumento de la dureza de las aleaciones con respecto a la aleación base de Cu-Al-Ni. Se presentó un cambio en la temperatura de transformación martensítica con respecto a la variación del contenido de cobalto.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: PhD. Andrés Giovanni González Hernández

Abstract

TITLE: MICROSTRUCTURAL STUDY OF AN ALLOY WITH MEMORY OF FORM Cu-Al-Ni-Co, ELABORATED BY FOUNDRY*

AUTHOR: Riaño Riberos, Brandon Stev
Duarte Quintero, Harold Gusseppy**

KEYWORDS: Alloys with shape memory, Cu-Al-Ni-Co, martensitic transformation, plastic deformation, microstructure and casting.

DESCRIPTION:

In this work, was study the microstructural characteristics of a Cu-Al-Ni memory alloy with 0.5%, 1% and 3% Co supplements, which are made by conventional melting in an electric induction furnace. Once the samples were obtained, the Heat Treatment (TT) of quenching is performed. The hardness of the elaborated alloys was measured with a durometer. The microstructure of the alloys was analyzed by Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM / EDS) together with a dispersive energy electron probe, to analyze the grain size variation in the different samples and their chemical composition. For the verification of the chemical composition are measurements of Optics Emission Spectroscopy (AES) and X-ray Diffraction (DRX). Concerning the austenite-martensite phase change (Martensitic transformation) a Differential Scanning Calorimetry test was performed to quantitatively determine the temperature at which the phase change is carried out to generate the shape memory effect. Finally, Electrochemical Impedance Spectroscopy was used out in 3.5% NaCl solution by weight to determine the resistance of the alloy studied against corrosion. All samples included a martensitic structure and can be classified as shape memory alloys. The grain size is reduced with the cobalt addition and this is reflected in the increase of the hardness for the Cu-Al-Ni alloy base. There is a change in the temperature of martensitic transformation with respect to the variation in cobalt content.

* Degree Project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: PhD. Andrés Giovanni González Hernández

Introducción

La industria está incursionando en el estudio de materiales novedosos con características y propiedades especiales para ser utilizados en la creación de productos que satisfagan las necesidades requeridas en diferentes campos tales como el sector biomédico, aeronáutico, aeroespacial y electrónico. He de ahí el surgimiento de las aleaciones con memoria de forma también conocidas como SMA (Shape Memory Alloy) las cuales se caracterizan por ser capaces de deformarse plásticamente ante la aplicación de un esfuerzo externo y volver a su forma original al someterlas a un calentamiento. Este tipo de material ofrece variedad de aplicaciones que exigen resistencia mecánica, estabilidad térmica y diseño de componentes.

Existen diversos tipos de aleaciones con memoria de forma, entre los principales está el sistema Ni-Ti (Nitinol) usado en la industria biomédica para implantes y prótesis médicas por su biocompatibilidad. La principal desventaja que presentan es su elevado costo en materias primas y sus procesos de producción. Ante esto surgen alternativas más económicas como las aleaciones base cobre específicamente el sistema Cu-Al-Ni que presenta una mayor estabilidad térmica (Safaa, N. Saud, et al 2016). El principal problema de las aleaciones Cu-Al-Ni es la fragilidad que presenta debido al tamaño de grano grueso en su microestructura al ser fabricadas por fundición convencional por horno de inducción por su anisotropía elástica. Otro factor que influye en la fragilidad del material es la variación limitada de composición de aluminio en la aleación (Suru, M., et al. 2016).

El presente proyecto tuvo como propósito buscar abrir nuevos estudios en las aleaciones de memoria de forma Cu-Al-Ni incluyendo como cuarto elemento de aleación Cobalto elaborada por fundición convencional usando un horno de inducción. A la aleación obtenida se le realizó un estudio microestructural, de composición química, pruebas de dureza, resistencia a la corrosión, DSC y DRX con el fin de analizar la influencia del cobalto en el desempeño de esta.

1. Marco Teórico y Antecedentes

1.1 Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma o SMA (Shape Memory Alloy) son aquellas capaces de recuperar su forma original cuando sufren una deformación plástica, al aumentar la temperatura. Debido a un comportamiento conocido como transformación martensítica termoelástica (Agrawal, A. R.K. Dube, 2018).

1.2. Tipos de aleaciones (SMA)

Los principales elementos que conforman las aleaciones SMA son Ti, Cu, Fe, poseen las mayores tasas de recuperación de deformación, de las cuales las más usadas a nivel comercial son las aleaciones Ni-Ti (Nitinol) y las base Cu (Flor López, S. 2005).

- **SMA Ni-Ti (Nitinol):** Son aleaciones estables térmicamente, que presentan la mayor capacidad de memoria, aproximadamente un 8%. Tienen excelentes propiedades como resistencia a la corrosión, facilidad de extrusión, biocompatibilidad y disponen de un rango de solubilidad que permite que el Nitinol se combine con elementos ternarios.
- **SMA Base Cu:** Son aleaciones de cobre, las cuales se caracterizan por formar una fase Inter metálica (β) la cual ayuda a manifestar el efecto de memoria de forma. Este tipo de aleaciones se dividen en aleaciones de Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al.
- **Las aleaciones Cu-Al-Ni:** Se caracterizan por tener unas propiedades similares a las Ni-Ti, con una tasa de recuperación entre el 4-5%. Poseen una mayor temperatura de transformación martensítica aproximadamente de 200°C al compararlas con las Ni-Ti y Cu-Zn-Al de tan solo 100 °C. El principal defecto de este tipo de SMA es la fragilización que se presenta por el elevado tamaño de grano, por lo cual se busca reducir este factor mediante la adición de elementos aleantes que permiten refinar el grano mejorando la resistencia.

1.3. Transformación martensítica

Es una fase distorsionada que se forma, a partir de una fase austenítica al disminuir la temperatura rápidamente. Hereda la composición y ordenamiento atómico de la fase madre (austenita) en ausencia de difusión, generado por un mecanismo desplazativo, mediante la deformación de la red. El tipo de desplazamiento que permite la SMA es el maclado, en el cual cada celda tiene nueva estructura martensítica, pero con la forma de la austenita original; siendo este un cambio que puede ser reversible. La acomodación por deslizamiento necesita que los enlaces entre los átomos se

rompan, por el contrario, los del maclaje permanecen intactos. Las fronteras de maclado al tener planos especulares tienen poca energía y buena movilidad, ya que al aplicarle una tensión a la estructura se mueve con facilidad y la estabilidad de la martensita no se ve afectada (Flor López, S. 2005).

1.4. Mecanismo de transformación

Los principios de funcionamiento de las SMA no presentan la capacidad de recordar su forma de manera intrínseca, esta cualidad es adquirida al obtener una estructura cristalina martensítica que almacena “Tensión elástica” debido a la alteración inicial, lo que favorece la transformación inversa.

La formación de placas de martensita obedece a un equilibrio térmico y elástico, lo que puede permitir su reversión al enfriarse o calentarse, ya que presenta un cambio en la estructura ordenada sin ser destruida mediante mecanismo de deslizamiento pequeño de los átomos conservando la misma estructura, pero con diferente orientación, este fenómeno es conocido como twinning o hermanamiento, tal como se observa en la figura 1 (Flor López, S. 2005).

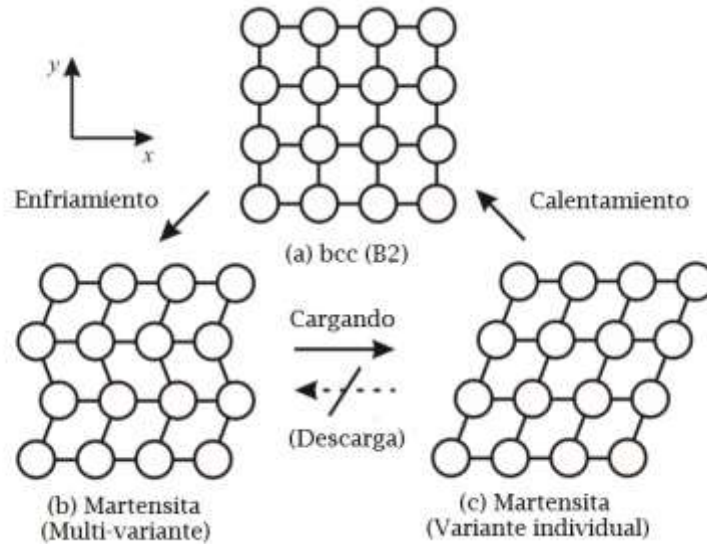


Figura 1. Ilustración esquemática de la deformación y recuperación de forma de una SMA.

Tomado de: Cismasiu, Corneliu. (2010) Shape Memory Alloys, Published by Sciyo. pág.10

1.5. Métodos de fabricación

Las aleaciones con memoria son fabricadas principalmente mediante los siguientes métodos:

FUNDICIÓN: La fundición es uno de los métodos más comúnmente utilizados para la fabricación de las SMA, este proceso requiere el uso de una ruta de fundición convencional en donde se usan diversos materiales como el Cu, Al, Ni de alta pureza para fundirlos en un horno de inducción eléctrica con una atmosfera controlada, una vez fundidos los elementos se realiza la colada en moldes, y una posterior homogenización y los tratamientos térmicos y mecánicos necesarios para su finalidad. Esta técnica de fabricación tiene un problema que es la generación de un elevado tamaño de grano lo que provoca fragilidad y originan falla intergranular.

PULVIMETALÚRGIA: Este tipo de proceso de metalurgia en polvo o aleación en polvo compactada usando procesos de Sinterización, es una alternativa a la ruta de fundición

convencional que presenta un mejor control en cuanto a la composición del material y el tamaño de grano refinado, su alto costo hace que este procedimiento sea un impedimento para su implementación al nivel comercial(Agrawal, A. R.K. Dube, 2018).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Estudiar las características microestructurales de una aleación con memoria de forma Cu-Al-Ni-Co elaborada mediante fundición.

2.2 Objetivos Específicos

Elaborar la aleación SMA con adición de 0.5%, 1%, 3% de Co.

Analizar el cambio en la microestructura de la aleación con memoria de forma con respecto al porcentaje de cobalto al aplicarle un tratamiento térmico de temple en un medio de enfriamiento rápido (agua con hielo).

Evaluar las transformaciones de fase de las aleaciones elaboradas en función de la temperatura y el contenido de cobalto (0.5%, 1% y 3% de Co) mediante el proceso de calorimetría diferencial de barrido.

3. Metodología

3.1 Materias Primas

Para la realización de este proyecto de grado se utilizaron las siguientes materias primas: Cobre granular, aluminio en cubos de 6 mm³, níquel en polvo y cobalto en hojuelas. Todos los elementos se consiguieron con una pureza del 99%.

3.2 Preparación de las aleaciones

Al obtener las materias primas se procede a realizar un balance de cargas de las aleaciones a trabajar usando como base una aleación madre de Cu-Al-Ni, con los siguientes porcentajes: Cu-13%, Al-4%, Ni3.5%, donde se agrega un cuarto elemento de aleación, el cual es cobalto en las siguientes proporciones: 0.5%, 1% y 3%. Esta preparación se basa en un balance de masa (Ver Anexo A)

3.3 Fabricación de las aleaciones

Se determinó que para fabricar las SMA, cada muestra debería tener un peso de 40 gramos con el fin de no sobrepasar la capacidad del crisol de grafito, el cual tenía por dimensiones 1,2 centímetros de diámetro y 4 centímetros de altura.

Para llevar a cabo la fabricación se procedió a preparar las cargas de las 4 aleaciones con memoria de forma establecidas, definidas previamente en la preparación. Se depositó la carga de la muestra a fundir en el crisol del horno de inducción eléctrica FORNAX T modelo 26302, donde es llevada a una temperatura de 1550°C aproximadamente por 15 minutos, pasado este tiempo se dejó solidificar en el crisol. Se repitió dicho proceso con las 4 muestras, fundiendo dos veces cada una con el fin de consolidar la homogenización.

3.4 Proceso de forja y tratamiento térmico de temple

Una vez fundidas las 4 muestras se realizó el proceso de forja en caliente a 500 °C para eliminar porosidades y permitir su caracterización y análisis metalográfico. Después se calentaron las muestras en un horno mufla Serie 641 de 3,6 Litros hasta una temperatura de 900°C, manteniéndolas a esta temperatura durante 1 hora en una atmosfera de aire. Finalmente, se les aplicó un tratamiento térmico de temple a cada una ejecutando un enfriamiento rápido en agua con hielo con el fin de obtener la estructura martensítica(Agrawal, A. R.K. Dube, 2018).

3.5 Caracterización química y microestructural

El análisis microestructural fue realizado de la siguiente manera: Las muestras fueron desbastadas manualmente en desbastadoras metalográficas modelo Surfmet I marca Buehler, utilizando lijas de diferentes granulometrías desde 80 hasta 1500. Después se pulieron mecánicamente utilizando una pulidora/desbastadora metalográfica de dos platos Metkon Forcipol 2v usando paños con alúmina de 1 μm y 0,05 μm respectivamente. Para el revelado de las microestructuras se les realizó

un ataque químico con cloruro férrico al 5%. La preparación metalográfica se rigió bajo la norma ASTM E3-11(2017) (ASTM E3-11,2017) . Las probetas fueron analizadas microestructuralmente con la técnica de microscopia óptica utilizando un microscopio óptico metalúrgico invertido OLIMPUS GX 41 usando aumentos desde 100x hasta 1500x.

Con el fin de corroborar el análisis microestructural, las muestras se prepararon metalográficamente (desbaste y pulido) y se analizaron usando un microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650 bajo los siguientes parámetros: Alto vacío, voltaje de aceleración de 15 Kv, electrones secundarios característicos para observar morfología y electrones retrodispersados para observar variaciones de composición.

Para el análisis químico EDS, se utilizó un voltaje de aceleración de 15Kv, un detector EDAX APOLO X con resolución de 126,1 Ev, como también el Software EDX Génesis que proporciona información semi-cuantitativa de los elementos químicos. Para corroborar los resultados de la composición química se realizó una prueba de Espectroscopia de Emisión óptica por excitación por chispa usando el equipo Magellan Q8 marca Bruker.

3.6 Ensayo de dureza

Las probetas fueron sometidas a cinco mediciones de dureza en escalas HRC utilizando un indentador de cono de diamante con una carga de 150kg en un durómetro Rockwell modelo 4TT. Esta prueba se rigió bajo la norma ASTM E 18-19 (ASTM E18-19).

3.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para la prueba de calorimetría diferencial de barrido (DSC) previamente se cortaron 2 probetas de cada una de las muestras en una microcortadora Buehler Isomet 1000 precisión saw manual con unas dimensiones de 4 mm² para no superar la capacidad del crisol de 100 ml. Posteriormente las 8 probetas fueron llevadas al Thermal analyzer setsys evolution TGA and TMA 16/18 easy fit donde se les aplicó a 4 un calentamiento de 10°C/min hasta 500°C y luego un enfriamiento a 10°C/min (Wee, Y. C.; Abubakar, T.; Hamzah, E.; Safaa N. Saud. 2015).

3.8 Difracción de Rayos X (DRX)

Se utilizaron muestras con dimensiones de 1 cm² analizadas mediante el uso de un difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci con un registro de datos en el rango de 2° a 70° y un tiempo por paso de 0,6 s.

3.9 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se utilizaron muestras con dimensiones de 1 cm² que fueron soldadas a un alambre Cu calibre 20, las cuales se les realizó un montaje en resina epoxíca, fueron desbastadas con lija N.º 80, 120, 220, 360, 400 y 600 , para luego ser puestas en una solución de NaCl al 3.5% con un tiempo de exposición de 1 día, las pruebas fueron realizadas con un potencióstato GAMRY interface 1000 acoplado a una celda electroquímica conformada por la aleación (electrodo de trabajo), un contra electrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) (ASTM G102–89).

4. Resultados y Análisis.

4.1 Análisis Microestructural

En esta sección se mostrarán las microestructuras de la aleación de Cu-Al-Ni junto con las aleaciones de Cu-Al-Ni con adiciones de 0.5%, 1% y 3% de Co.

4.1.1 Análisis microestructural de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni (aleación madre). En la figura 2 se logra apreciar la microestructura de una aleación madre Cu-13%Al-3,5%Ni, donde se ve una estructura de agujas de martensita correspondientes a la fase β' (a). Con la técnica de SEM a mayores aumentos se logran ver orientaciones preferenciales de las agujas, por otra parte, se obtuvo un tamaño de grano aparente calculado mediante la norma ASTM E112, resultando en un $N=2$ (Ver Anexo B) (ASTM E112)

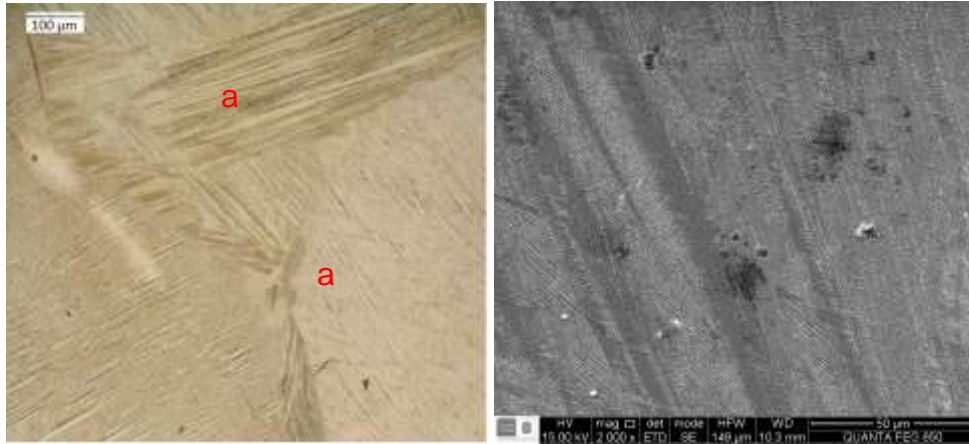


Figura 2. Micrografías de la aleación Cu-13%Al-3.5%Ni tomada por (2a) Microscopia óptica a 200X y (2b) Microscopia electrónica de barrido a 2000X.

4.1.2 Análisis microestructural de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-0,5%Co. En la figura 3 se muestra la microestructura de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-0,5%Co se observa un refinamiento de la estructura martensítica respecto a la aleación madre, la cual está compuesta por la fase anteriormente mencionada β' (a) y la presencia de una fase martensítica más oscura asociada al cobalto (b) en menor cantidad. Mediante el uso del SEM se observa que las agujas de martensita adquieren un comportamiento de mayor dispersión a lo largo de la microestructura. Consecuentemente se ve una disminución en el tamaño de grano aparente con un valor de $N=3$.

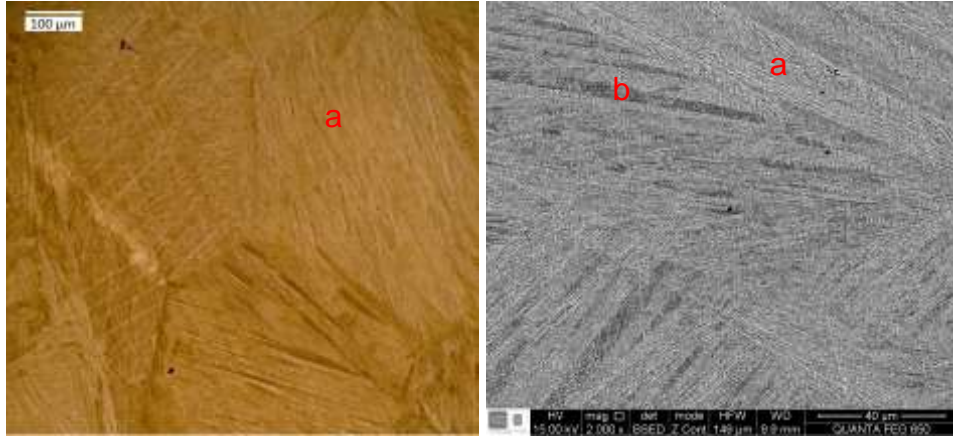


Figura 3. Micrografías de la aleación Cu-13%Al-3.5%Ni-0,5%Co tomada por (3a) Microscopía óptica a 200X y (3b) Microscopía electrónica de barrido a 2000X.

4.1.3 Análisis microestructural de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-1%Co. En la figura 4 se logra evidenciar la microestructura de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-1%Co, la cual mantiene la fase martensítica β' (a) y una segunda fase martensítica en menor proporción asociada con el cobalto (b), con un refinamiento de las agujas de la fase β' , resulta más evidente la delimitación y orientación de las fases presentes debido al aumento del cobalto. Al analizar el tamaño de grano aparente se puede ver una refinación similar a la probeta de 0,5%Co, dando un valor de $N=3$.

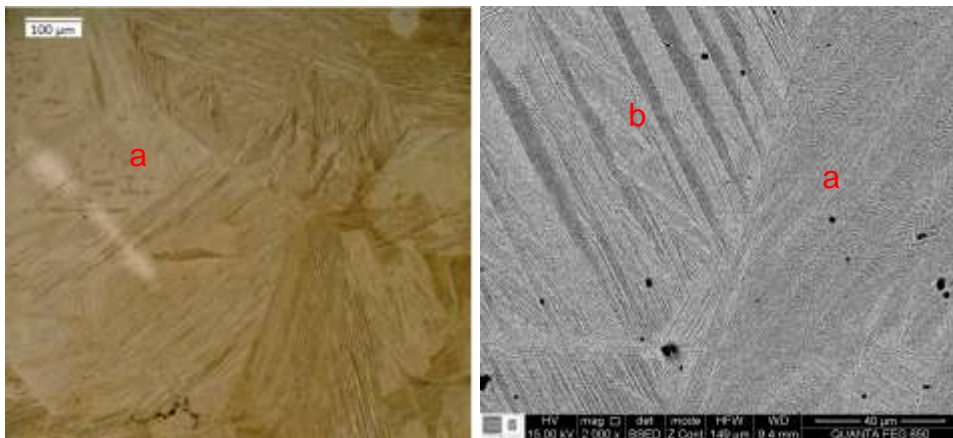


Figura 4. Micrografías de la aleación Cu-13%Al-3.5%Ni-1%Co tomada por (4a) Microscopía óptica a 200X y (4b) Microscopía electrónica de barrido a 2000X.

4.1.4 Análisis microestructural de la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-3%Co. En la figura 5 se muestra la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-3%Co donde se evidencia la formación mínima de martensita β' (a) dentro de los granos, junto con diferentes zonas ricas en Cu debido a la falta de homogeneidad en la probeta al momento de la fabricación. El tamaño de grano aparente fue el más refinado debido al 3% de Co y de las fases que se formaron a lo largo de la aleación, ya que esta presentó una falta de fusión, obteniendo un $N=4$.

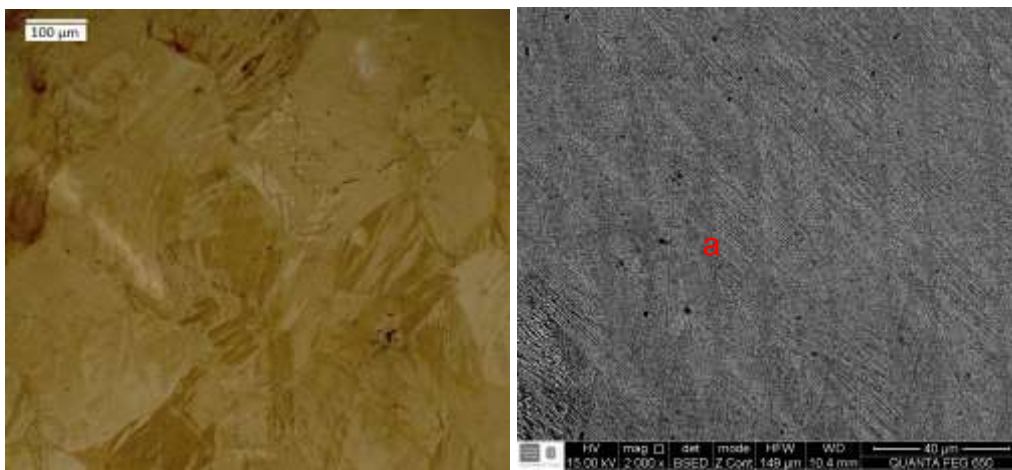


Figura 5. Micrografías de la aleación Cu-13%Al-3.5%Ni-3%Co tomada por (5a) Microscopía óptica a 200X y (5b) Microscopía electrónica de barrido a 2000X.

4.2 Análisis de difracción de rayos X

En la figura 6 se evidencia que los picos obtenidos (1), (2) y (5) presentan un patrón similar con una variación en su intensidad, estos picos indican la presencia de la fase martensítica β' identificada con una composición de AlCu_3 . Se aprecia que la aleación madre se diferencia de las que contienen cobalto puesto que tiene una intensidad inferior, debido a un menor contenido de

agujas de martensita en solución junto con la presencia de un pico adicional (7) correspondiente a Al_3Ni_2 .

Por otra parte, el pico (4) se asocia a la formación de una fase martensítica rica en cobalto $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$, como se observa en las figuras b, c y d. La imagen 6d presenta una fase adicional correspondiente a una fase rica en cobre resultado de la falta de fusión de la muestra indicada en los picos (3) y (6).

Las fases obtenidas en la prueba de DRX confirman el análisis microestructural de las muestras al encontrar la presencia de fases martensíticas en la aleación.

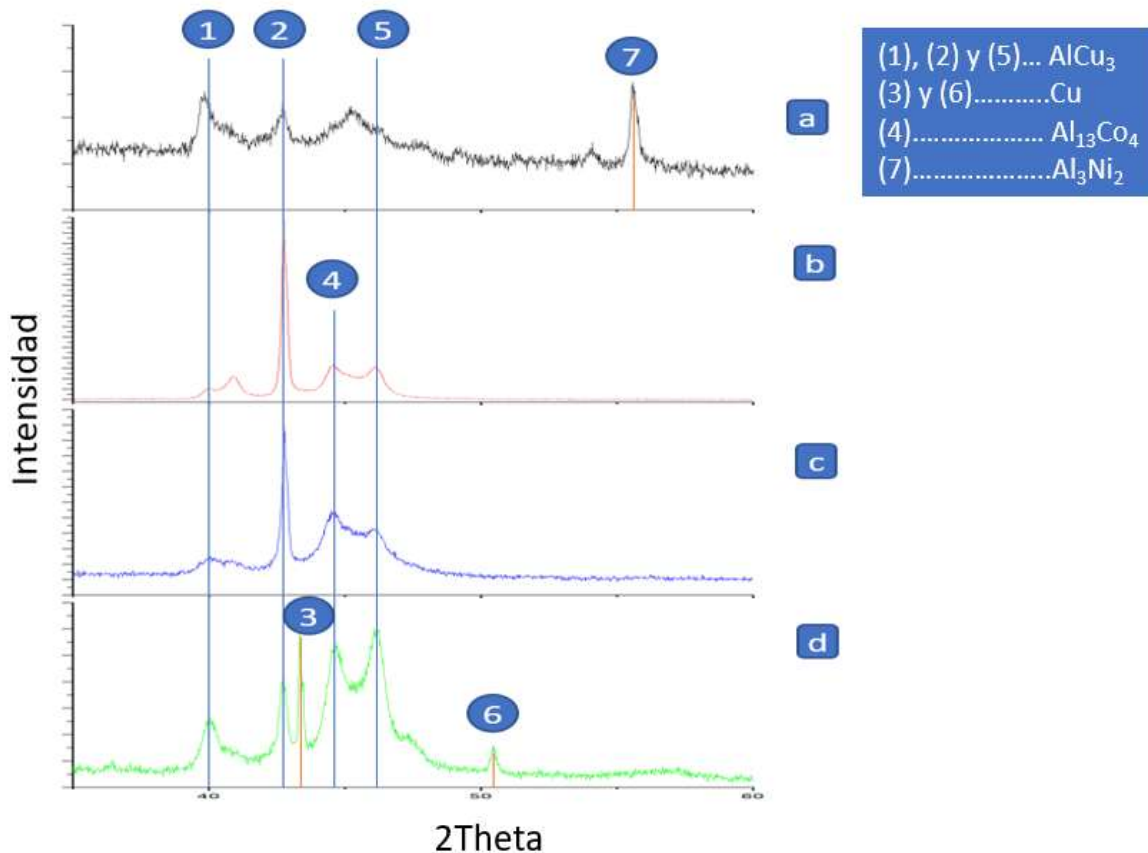


Figura 6. Patrón de DRX de la SMA Cu-Al-Ni de los especímenes (a) Madre, (b) Cu-13Al-3.5Ni-0.5Co, (c) Cu-13Al-3.5Ni-1Co, (d)Cu-13Al-3.5Ni-3Co.

4.3. Análisis de composición química elemental

Para el análisis químico de las 4 probetas se usó la técnica de Espectroscopía de emisión atómica con el objetivo de corroborar la composición química propuesta para cada aleación, como se observa en la tabla 1.

Tabla 1.

Composición química de las SMA realizadas mediante espectroscopia de emisión atómica (AES)

%Co	% ELEMENTOS			
	Cu	Al	Ni	Co
0	82,66	13,75	3,58	-
0,5	81,98	13,88	3,467	0,67
1	80,75	13,77	3,978	0,912
3	76,32	12,46	10,04	0,705

4.4 Análisis de dureza

Los valores de la prueba de dureza que se presentan en la tabla 2 se obtuvieron en escalas HRB, HRC Y HRA, las cuales se realizaron en un durómetro Wilson Rockwell con las siguientes cargas: Una carga de 100 kg e indentador de bola para HRB, carga de 150 kg e indentador de cono de diamante para HRC, y carga de 60 kg e indentador de cono de diamante para RHA. los datos de las probetas sin cobalto y con 3% de Co se indicaron en la escala HRC para analizar y comparar con las demás probetas.

Tabla 2.

Resultados de la prueba de dureza para la aleación Cu-Al-Ni-Co

%Co	ENSAYO DE DUREZA					
	Toma 1	Toma 2	Toma 3	Toma 4	Toma 5	Promedio
0	13	4	11	6	11	9,4 HRC
0,5	27	27	27	28	27	27,2 HRC
1	28	31	29	32	29	29,8 HRC
3	25	25	19	19	21	21,8 RHC

Durante la prueba se encontró que la muestra con el mínimo valor de dureza fue la probeta de Cu-13%Al-3,5%Ni con un valor de 90,4 HRC y la de mayor dureza fue la muestra de Cu-13%Al-3,5%Ni-1%Co con un valor de 29,8 RHC.

Las aleaciones evidencian un aumento en el valor de dureza conforme aumenta el contenido del cuarto elemento aleante cobalto, teniendo en cuenta que el valor de la probeta de 3%Co no es relevante ya que dicha muestra presenta defectos de fabricación, al presentar zonas con falta de fusión.

4.5 Análisis de temperaturas de transformación

Estos análisis muestran que la aleación presenta posiblemente la transformación martensítica, necesaria para presentar el efecto de memoria de forma, puesto que los picos mostrados en la figura 7 se observan en el rango de los 200 °C, dichos picos corresponden al inicio de la transformación martensítica (M_s) y su finalización (M_f), junto a el inicio de la transformación austenítica (A_s) y su finalización (A_f). En el enfriamiento los cambios de fase no presentan un cambio significativo en la temperatura de transformación martensítica, conforme se incrementa el contenido de cobalto,

esto cambia al alcanzar el 1% de Co donde se observa una disminución en los valores de esta temperatura, tal como se observa en la tabla 3, dicho fenómeno se asocia al incremento en la distorsión de la red martensítica al incrementar la cantidad de elemento aleante (Saud, Safaa & Hamzah, Esah & Abubakar, Tuty & Bekheshishi, Hamid. 2014).

Tabla 3.

Resultados de la prueba de DSC para la aleación Cu-13%Al-3,5%Ni con %Co de 0.5%, 1% y 3%.

%Co	Temperatura de Transformación (°C)					
	M _s	M _f	A _s	A _f	A _s -A _f	M _s -M _f
0	230,5	193,04	173,52	200,93	27,41	37,46
0,5	220,73	172,61	175,05	204,78	29,73	48,12
1	172,65	128,4	218,08	247,88	29,8	44,25
3	-	-	-	-	-	-

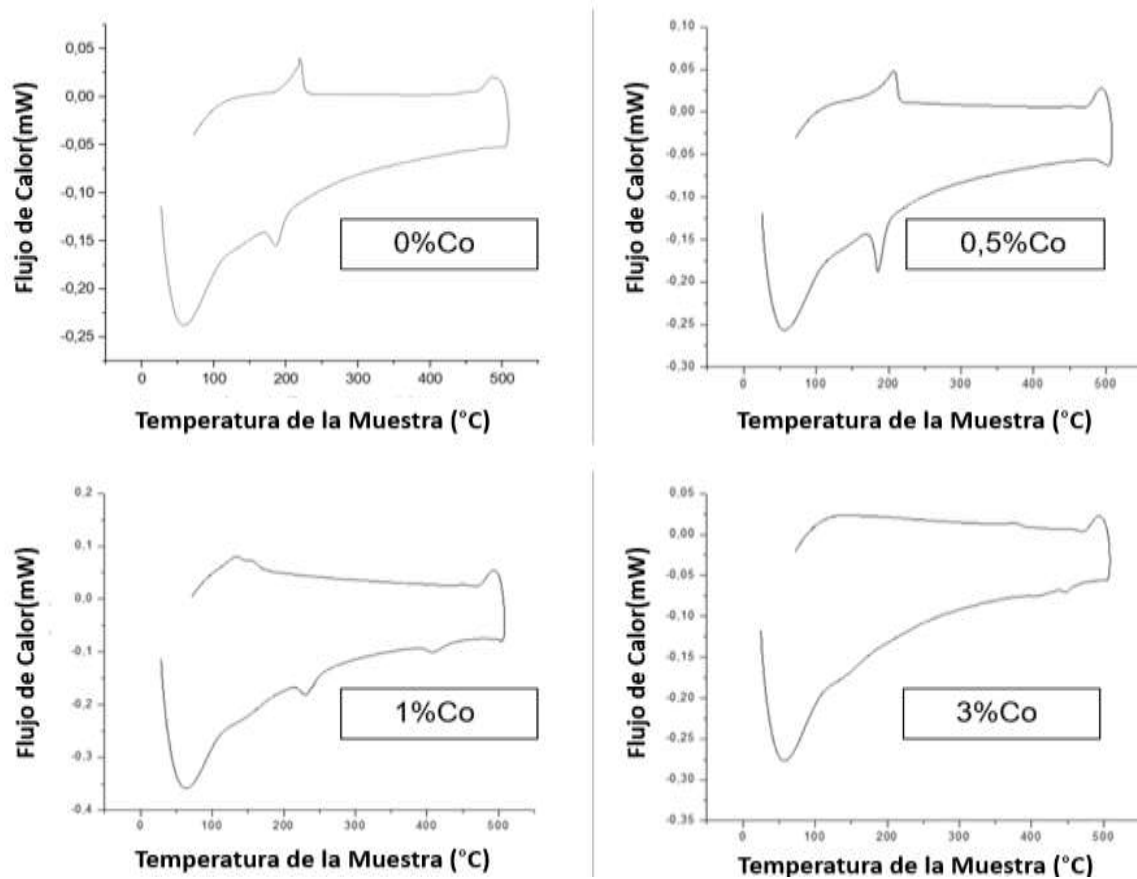


Figura 7. Curvas de temperatura de transformación As-Af y Ms-Mf obtenidas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

4.6 Análisis de resistencia a la corrosión

Se analizó la resistencia a la corrosión mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS), curvas de polarización siguiendo el método de extrapolación de pendientes Tafel y Resistencia de Polarización Lineal (LPR).

Las figuras 8 y 9 muestran las curvas de polarización experimentales de las aleaciones dadas y los diagramas de Nyquist, evidenciándose en la figura 9 un desplazamiento positivo en el potencial de corrosión (E_{corr}) de las curvas de polarización a medida que se incrementa el contenido de cobalto, lo cual es muestra de una mejora en las propiedades termodinámicas del

material, mostrando que conforme se adiciona cobalto la aleación presenta un comportamiento más resistente ante la corrosión, pero no un aumento directo frente a la velocidad de corrosión, puesto que no presenta un desplazamiento significativo en el eje de densidad de corriente.

Teniendo en cuenta la elevada pendiente catódica (tendiente a infinito) se tiene en cuenta únicamente la rama anódica para determinar las diferentes variables de corrosión requeridas.

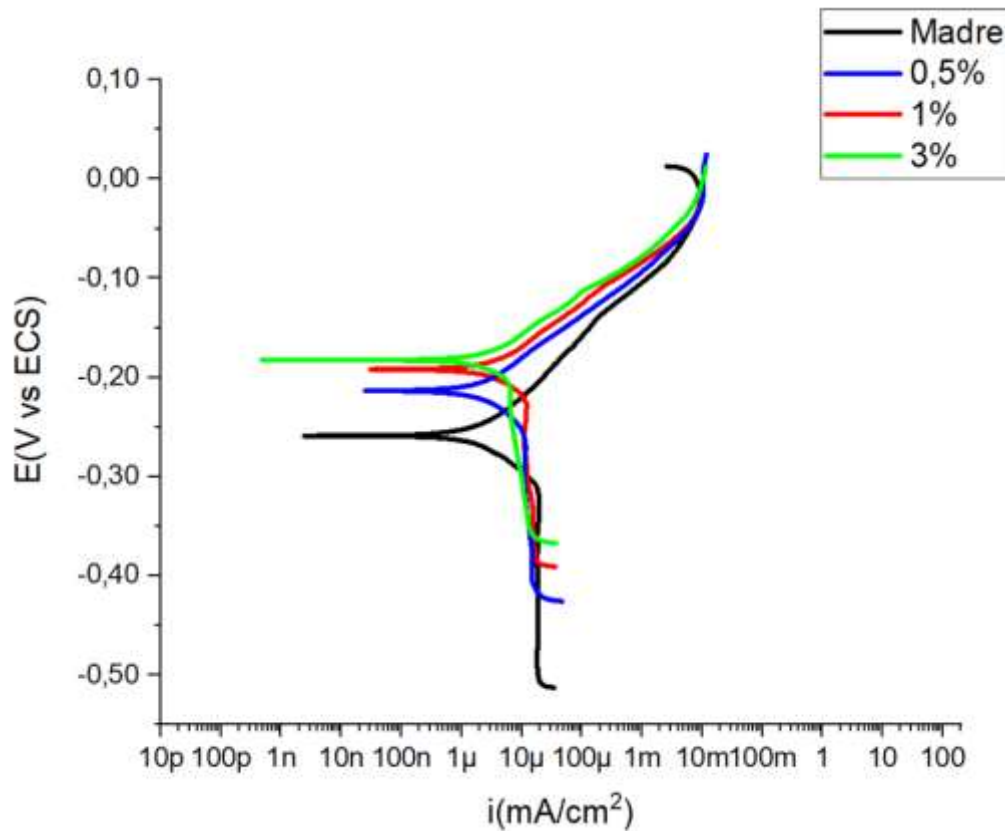


Figura 8. Curvas de Tafel de las aleaciones Cu-13%Al-3,5%Ni-xCo

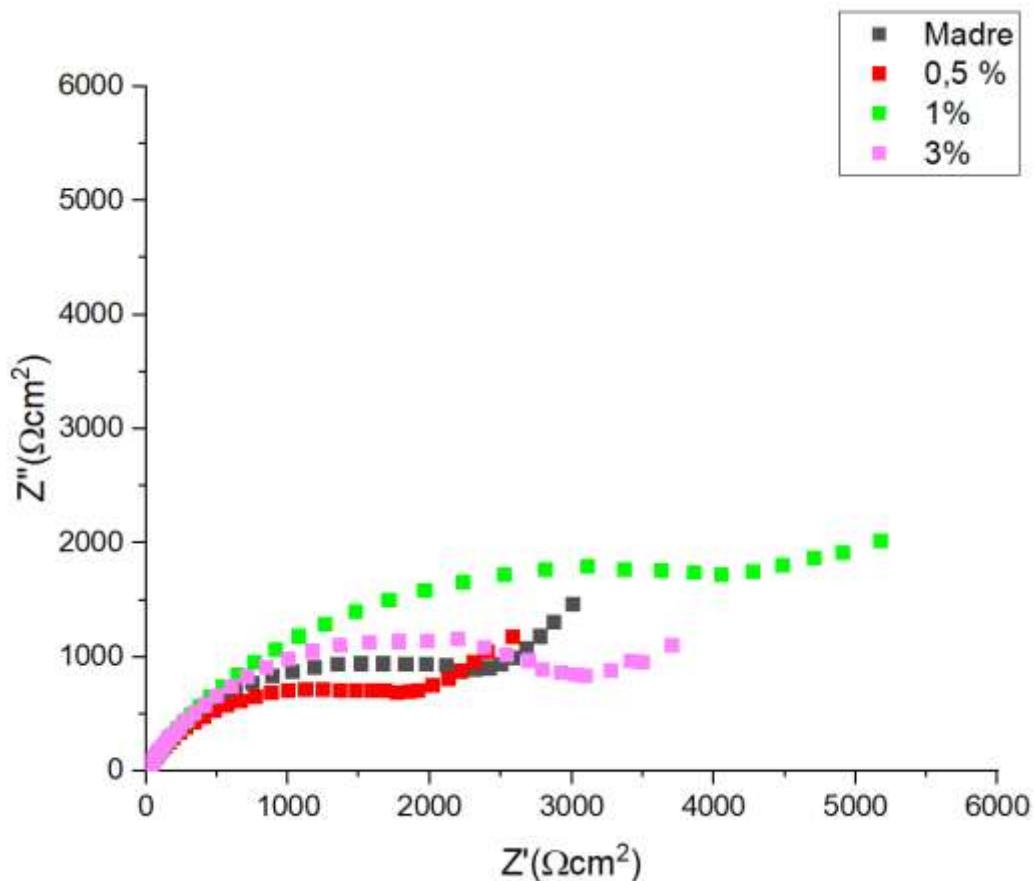


Figura 9. Curva Nyquist de las aleaciones Cu-13%Al-3,5%Ni-xCo

En la tabla 4 se muestra los coeficientes de Tafel, calculados mediante el método de extrapolación de pendientes Tafel y la resistencia de transferencia de carga con EIS, mediante el corte con el eje real de una regresión circular a los datos, todo el procedimiento llevado a cabo mediante el uso del programa EC-Lab (Ver anexo C).

En esta tabla se observa un incremento de la resistencia a la transferencia de carga por la técnica de EIS lo cual indica una mejora en la resistencia a la corrosión, dicho cambio es prácticamente despreciable con bajas adiciones de cobalto como se observa al adicionar 0,5%Co y resulta más eficiente conforme se eleva el contenido del elemento aleante, con un claro incremento en el rango de 1%Co.

La velocidad de corrosión calculada mediante el uso del programa EC-Lab que se enuncia en la tabla 5 indica una magnitud similar entre cada una de las muestras de aleación analizadas, por lo cual pese a realizar un incremento en el contenido de elemento aleante (Co), este no presenta una influencia significativa en la velocidad de corrosión.

Para los cálculos requeridos se asumió una densidad de 8,96 g/cm² y unos pesos equivalentes de 38.43, 38.75, 39.34 y 41.63

Tabla 4.

Parámetros electroquímicos para la resistencia a la corrosión de las aleaciones Cu-Al-Ni-xCo.

Espécimen	I _{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	β_c ($\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$)	R _{tc} EIS ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
Cu-13Al-3.5Ni	5,08	88,5	275,8	3880,5
Cu-13Al-3.5Ni-0.5Co	4,666	68,7	343,3	3882
Cu-13Al-3.5Ni-1Co	3,338	65,5	267,1	7696
Cu-13Al-3.5Ni-3Co	3,537	68,8	375,8	6142

Tabla 5.

Velocidad de corrosión para las aleaciones Cu-Al-Ni-xCo.

Espécimen	Velocidad de corrosión mediante EC-Lab (mmpy)
Cu-13Al-3.5Ni	0,072
Cu-13Al-3.5Ni-0.5Co	0,066
Cu-13Al-3.5Ni-1Co	0,048
Cu-13Al-3.5Ni-3Co	0,054

5. Conclusiones

En este trabajo de grado se obtuvieron las siguientes conclusiones:

El proceso de fundición convencional por horno de inducción eléctrica permitió obtener la aleación con los parámetros requeridos para fabricar aleaciones con características de memoria de forma.

El medio de enfriamiento de agua con hielo usado en el tratamiento térmico permitió obtener la aleación con características de memoria de forma evidenciando el impacto al incrementar el contenido de cobalto en el aumento de la fase martensítica y la mejora en la dureza del material ligeramente.

La influencia del cobalto en una composición inferior al 1% no presentan una variación apreciable en las temperaturas de transformación martensítica, sin embargo, al superar este valor dicha temperatura disminuye, facilitando las aplicaciones que requieran una menor temperatura de operación.

Las aleaciones Cu-Al-Ni presentan elevada resistencia ante la corrosión debido a la formación de una capa pasiva, la adición de cobalto genera una mejora en las propiedades de estabilidad termodinámica y resistencia a la corrosión, al aumentar el potencial y adquirir un comportamiento más noble. Pese a esto el cobalto no influye significativamente en la velocidad de corrosión, ya que todas las aleaciones presentan valores similares en este parámetro.

6. Recomendaciones

Al momento de realizar las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica se recomienda elevar el rango de potencial de análisis a +1.2 V ECS.

Realizar el proceso de fundición a una temperatura superior a 1500 °C, teniendo en cuenta que a mayor contenido de Co se requiere a sí mismo una mayor temperatura.

Para evaluar la transformación de la fase martensítica es necesario realizar un análisis de DRX en función de la temperatura, para así establecer las fases resultantes.

Referencias Bibliográficas

Agrawal, A. Dube, R.K. (2018) Methods of fabricating Cu-Al-Ni shape memory alloys, Journal of Alloys and Compounds, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.390.

ASM HANDBOOK. (1992) Alloy phase diagrams. Volume 3. ASM international.

ASTM E112 (s. f.) Standard Test Methods for Determining Average Grain Size

ASTM E18-19 (s. f.) Standard test methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials.

ASTM E3-11 (2017) Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens,.

ASTM G102-89 (s. f.) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measuremen.

Cismasiu, C. (2010) Shape Memory Alloys, Published by Sciyo. pág.10.

Lexcellent, C. (2013) Shape-Memory Alloys Handbook London: John Wiley & Sons, Incorporated.

Safaa, N. Saud, et al (2016). Influence of Tin Additions on the Phase-Transformation Characteristics of Mechanical Alloyed Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloy. Metallurgical and Materials Transactions A. págs. 5242-5255.

Saud, Safaa & Hamzah, Esah & Abubakar, Tuty & Bekheshishi, Hamid. (2014). Thermal Aging Behavior in Cu-Al-Ni-xCo Shape Memory Alloys. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. pág.7

- Silvia de la Flor López. (2005) Simulación numérica y correlación experimental de las propiedades mecánicas en las aleaciones con memoria de forma. PhD thesis, Universitat Politècnica de Catalunya.
- Suru, M., et al. (2016), Precipitation Effects on the Martensitic Transformation in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. págs. 1562-1569.
- Wee, Y. C. Abubakar, T. Hamzah, E. Safaa N. Saud. (2015). Phase Transformation and Microstructure behaviour of cu-al-ni Shape Memory Alloys Incorporated with Cobalt Addition. Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia.

Apéndices

Apéndice A. Balance de cargas para la fundición de las SMA Cu-Al-Ni-xCo.

Para fabricar las aleaciones se tomó un valor de 40g como base de la carga ya que esta es la capacidad del crisol.

Aleación Madre Cu-13% Al-3,5% Ni:

$$\text{Cu} = 40\text{g} * 0,835 = 33,4\text{g}$$

$$\text{Al} = 40\text{g} * 0,13 = 5,2 \text{ g}$$

$$\text{Ni} = 40\text{g} * 0,035 = 1,4 \text{ g}$$

Aleación Cu-13% Al-3,5% Ni-0,5% Co:

$$\text{Cu} = 40\text{g} * 0,83 = 33,2 \text{ g}$$

$$\text{Al} = 40\text{g} * 0,13 = 5,2 \text{ g}$$

$$\text{Ni} = 40\text{g} * 0,035 = 1,4 \text{ g}$$

$$\text{Co} = 40\text{g} * 0,005 = 0,2 \text{ g}$$

Aleación Cu-13% Al-3,5% Ni-1% Co:

$$\text{Cu} = 40\text{g} * 0,825 = 33 \text{ g}$$

$$\text{Al} = 40\text{g} * 0,13 = 5,2 \text{ g}$$

$$\text{Ni} = 40\text{g} * 0,035 = 1,4 \text{ g}$$

$$\text{Co} = 40\text{g} * 0,01 = 0,4 \text{ g}$$

Aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-3%Co:

$$\text{Cu} = 40\text{g} * 0,805 = 32,2 \text{ g}$$

$$\text{Al} = 40\text{g} * 0,13 = 5,2 \text{ g}$$

$$\text{Ni} = 40\text{g} * 0,035 = 1,4 \text{ g}$$

$$\text{Co} = 40\text{g} * 0,03 = 1,2 \text{ g}$$

Apéndice B. Determinación del tamaño de grano según la norma ASTM E112.

Formula:

$$\ln N = (n-1) \ln 2$$

Despejando a n tenemos

$$n = (\ln (N) / \ln (2)) + 1$$

Donde:

N = número de granos por pulgada cuadrada.

n = tamaño de grano ASTM

Aleación Madre Cu-13%Al-3,5%Ni:

$$N=1,5$$

$$n = (\ln (1,5) / \ln (2)) + 1$$

$$n= 1,58 \approx 2$$

Aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-0,5%Co:

$$N=3$$

$$n = (\ln (3) / \ln (2)) + 1$$

$$n= 2,58 \approx 3$$

Aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-1%Co:

$$N=3,5$$

$$n = (\ln (3,5) / \ln (2)) + 1$$

$$n= 2,8 \approx 3$$

Aleación Cu-13%Al-3,5%Ni-3%Co:

N=10

$$n = (\ln (10) / \ln (2)) + 1$$

$$n = 4,32 \approx 4$$

Apéndice C. Grafica de calculo de la determinación de la resistencia a la transferencia de carga en la aleacion Cu-13%Al-3,5%Ni-xCo mediante el programa EC-Lab V 10.19.

Figura 10: Calculo de la R_{tc} mediante el método EIS en el programa EC-Lab.

