

CORROSIÓN DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA DE LOS
SISTEMAS Cu-Al-Ni Y Cu-Zn-Al: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA

BRAYAN EDUARDO ORDOÑEZ ANAYA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2018

CORROSIÓN DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA DE LOS
SISTEMAS Cu-Al-Ni Y Cu-Zn-Al: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA

BRAYAN EDUARDO ORDOÑEZ ANAYA

Trabajo de grado: proyecto de investigación para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

ERIC MARCHEZINI MAZER

PhD. En Ciencias e ingeniería de Materiales

Codirector

SANDRA JUDITH GARCIA VERGARA

PhD. En Ciencia de la Corrosión de Aleaciones Ligeras

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

A Dios que me ha guiado por este camino y permitirme culminar esta etapa tan importante en mi vida.

A mis padres María Eugenia Anaya y Alvaro Ordoñez, que son el mayor apoyo en mi vida, que cada día a mi lado han dado todo su esfuerzo para ayudarme a cumplir mis sueños.

A mis hermanos Clara, Cesar y Sandra por estar siempre dispuestos a dar sus buenos consejos de salir adelante.

A mis familiares y amigos que estuvieron presentes en este camino de vida ofreciendo su apoyo y creyendo en mí.

A todas aquellas personas que de alguna manera me ayudaron para cumplir este nuevo logro.

Brayan Eduardo Ordoñez Anaya.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander (UIS), por brindarme grandes conocimientos, elementos para mi formación, ofrecer acogimiento importante como estudiante en estos años de estadía y permitirme realizar un intercambio académico que enriqueció muchos aspectos de mi vida.

A la Universidad federal de Minas Gerais (UFMG), por permitir realizar un intercambio académico expandiendo mis conocimientos y ofrecerme la oportunidad de conocer un nuevo lenguaje y una bella cultura como lo es la brasilera, haciéndome sentir parte de su institución.

Al Ph.D. Eric Marchesini Mazer el cual me ofreció su gran apoyo y conocimiento como director de proyecto en la UFMG, aportando su idea para iniciar este proyecto.

A la Ph.D. Sandra Judith García, que fue una gran profesora y a mi regreso a la UIS me recibió cordialmente para continuar mi proyecto, aportando su conocimiento y estando siempre atenta a inquietudes para culminar de gran forma este proyecto.

A todos docentes de la escuela de ingeniería metalúrgica por su dedicación y disposición de compartir sus conocimientos para formarme íntegramente como persona y profesional.

A cada uno de los laboratoristas y técnicos, quienes siempre estuvieron dispuestos a ayudar y compartir tanto experiencia como parte de su tiempo.

A todos mis compañeros de carrera, con los cuales compartí experiencias y conocimientos, siendo una segunda familia.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS	18
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
2.1 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA	19
2.2 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE	21
2.2.1 Aleaciones Cu-Al-Ni con memoria de forma	22
2.2.2 Aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma.	24
2.3 APLICACIONES DE LAS ALEACIONES BASE COBRE CON MEMORIA DE FORMA	26
2.3.1 Aplicaciones de las aleaciones Cu-Zn-Al.	26
2.3.2 Aplicaciones de las aleaciones Cu-Al-Ni.	27
2.4 CORROSIÓN EN LAS ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA	28
2.4.1 Corrosión en las aleaciones Cu-Al-Ni.	29
2.4.1.1 Corrosión de Cu-Al-Ni con memoria de forma en medio neutro y básico libre de cloruros.	29

2.4.1.2 Corrosión de Cu-Al-Ni con memoria de forma con influencia de NaCl.	37
2.4.2 Corrosión en las aleaciones Cu-Zn-Al.	40
2.4.2.1 Corrosión de la aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma en ambientes corporales: con presencia de cloruros y ácido cítrico.	41
2.4.2.3 Corrosión de las aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma en solución de borato.	48
2.5 DISCUSIÓN	52
3. CONCLUSIONES	55
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	56
BIBLIOGRAFÍA	62

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición química de los electrodos de trabajo usados por Badawy et al [34].	30
Tabla 2. Parámetros de polarización y velocidades de corrosión de las diferentes aleaciones de Cu-Al-Ni en soluciones neutrales aireadas naturalmente sin cloruro, a 25 °C [34].	32
Tabla 3. Composición química de los electrodos de trabajo usados por Badawy et al [34].	33
Tabla 4. Parámetros de polarización y tasas de corrosión de aleaciones de Cu-Al-Ni en soluciones de NaOH aireadas naturalmente de pH 12.0 a 25 ° C. Fuente: [37].	35
Tabla 5. Parámetros de corrosión de las mediciones de polarización [39].	39
Tabla 6. Composición del fluido uterino simulado (g/L). Tomado de [20].	41
Tabla 7. Velocidad de corrosión para el Cu y Cu-Zn-Al (SMA) en fluido intrauterino simulado. Fuente: [20].	46
Tabla 8. Composición química de la aleación sumergida en ácido cítrico. (% en peso). Fuente: [45].	47
Tabla 9. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización de la aleación de cobre sumergida en solución de ácido cítrico. Fuente: [45].	48

Tabla 10. Valores de los parámetros de EEC obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales para Cu-16% Zn-6.5% aleación de Al enfriada usando el EEC de la Fig. 3b. Fuente [43].51

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Curva de transformación de las aleaciones con memoria de forma. Fuente: [5].....	20
Figura 2. Transformación martensítica en las aleaciones con memoria de forma. Fuente: [6].....	21
Figura 3. Diagrama de equilibrio para las aleaciones Cu-Al y Cu-Al-Ni con 4% en peso de níquel. Fuente: [1].	23
Figura 4. Diagrama de equilibrio para la aleación Cu-Zn-Al con 6% en peso de aluminio. Fuente: [1].	24
Figura 5. Variación del potencial de circuito abierto de las diferentes aleaciones Cu-Al-Ni con el tiempo en soluciones acuosas libres de cloruro natural de pH 7,0 a 25 °C. Tomada de [34].....	31
Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica de las diferentes aleaciones de Cu-Al-Ni en soluciones acuosas aireadas naturalmente sin cloruro de pH 7.0 a 25 °C y velocidad de barrido de 5 mV s ⁻¹ . Figura tomada de la referencia [34].	31
Figura 7. Variación del potencial de circuito abierto de las diferentes aleaciones Cu-Al-Ni con el tiempo, en soluciones acuosas libres de cloruro natural de pH 12,0 a 25 °C. Fuente: [37].....	34

Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámica de aleaciones de Cu-Al-Ni en soluciones acuosas de NaOH acuosas de pH 12.0, velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Fuente: [37].	35
Figura 9. Diagramas de Pourbaix del (a) cobre, (b) aluminio y (c) níquel. Fuente [38].	36
Figura 10. Curva de potencial a circuito abierto vs tiempo de la aleación Cu-Al-Ni con SMA, en una solución 0,5 M de NaCl. Tomada de [39].	38
Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Cu-Al-Ni, en una solución 0,5 M de NaCl. Tomada y adaptada de [39].	39
Figura 12. Ensayo de potencial a circuito abierto variando pH, para el Cu (A) y Cu-Zn-Al SMA (B), sumergidas en fluido intrauterino simulado. Tomado de [20].	42
Figura 13. Curva de polarización para cobre es estado puro y Cu-Zn-Al SMA sumergidas en fluido intrauterino simulado de pH 7,2 a una temperatura de 37°C . Tomado de [20].	44
Figura 14. Impedancia del cobre y Cu-Zn-Al SMA en fluido intrauterino simulado con pH 7,2 a una temperatura de 37°C . Tomado de [20].	45
Figura 15. Curvas de polarización potencioestáticas de la aleación de cobre sumergida en ácido cítrico. Fuente: [45].	47
Figura 16. Potencial a circuito abierto para cobre puro, zinc, aluminio y aleación Cu-16% Zn-6.5% Al, sumergida solución buffer de borato a pH 8.4 y 25°C . Tomada de [43].	49
Figura 17. (a) Diagrama Nyquist de la aleación Cu-16% Zn-6.5% Al, en solución buffer de borato a pH 8.4 y 25°C . A distintos tiempos: (1) 100 min, (2)	

110 min, (3) 200 min. (b) Circuito eléctrico equivalente (EEC), ajustado a los datos de impedancia. Tomada de [43].....50

RESUMEN

TÍTULO: CORROSIÓN DE ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA DE LOS SISTEMAS Cu-Al-Ni Y Cu- Zn-Al: UN ESTUDIO BASADO EN LA LITERATURA*

AUTORES: Ordoñez Anaya, Brayan Eduardo**

PALABRAS CLAVES: COBRE, ALEACIONES, ELASTICIDAD, METALÚRGICA, MEMORIA DE FORMA, CORROSIÓN.

DESCRIPCIÓN:

En el siguiente proyecto se pretende realizar una revisión bibliográfica del efecto de la corrosión en las aleaciones con memoria de forma base cobre. Las aleaciones estudiadas son los sistemas Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al, las cuales tienen un gran potencial de aplicación en componentes funcionales de diversos sectores. Para el desarrollo del proyecto se hizo inicialmente una revisión de los conceptos fundamentales de las aleaciones con memoria de forma y el fenómeno de superelasticidad, analizando principales efectos ocurridos en las aleaciones con estas características. Posteriormente, las aleaciones de cobre estudiadas (Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al) fueron abordadas de una manera general en la revisión bibliográfica, con la intención de contextualizar sus principales características como microestructura, métodos de fabricación, propiedades de memoria de forma, ventajas y desventajas en la utilización de estas y aplicaciones en ingeniería, entre otras. Una vez entendidas las características de estas aleaciones, se planteó un análisis crítico de la influencia que tiene la corrosión en la microestructura y las propiedades de la aleación en distintos ambientes a los que pueda llegar a ser expuesta, para tener una mayor claridad de que ambientes pueden ser adecuados para su utilización. Este análisis se hizo con base a resultados reportados en la literatura, presentando una discusión sobre los diferentes resultados obtenidos en cada uno de los diferentes casos para cada aleación de cobre con memoria de forma. Finalmente, fueron planteadas las conclusiones, elaborando de esta manera el informe final.

* Proyecto de grado: proyecto de investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Eric Marchesini Mazer. Codirector: Ph.D. Sandra Judith García Vergara.

ABSTRACT

TITLE: CORROSION OF SHAPE MEMORY ALLOYS OF THE Cu-Al-Ni AND Cu-Zn-Al SYSTEMS: A STUDY BASED ON LITERATURE*

AUTHOR: Brayan Eduardo Ordoñez Anaya**

KEYWORDS: COPPER, ALLOYS, ELASTICITY, METALLURGIC, SHAPE MEMORY, CORROSION.

DESCRIPTION:

The following project intends to carry out a literature review of the effect of corrosion on shape memory alloys copper-based. Studied alloys are the Cu-Al-Ni and Cu-Zn-Al systems, which have great potential for application in functional components of various sectors. The development of the project was initially a bibliographic review of the fundamental concepts of shape memory alloys and superelasticity phenomenon, analyzing main effects occurred in alloys with these characteristics. Later, copper alloys studied (Cu-Al-Ni and Cu-Zn-Al) were addressed in a general way in the bibliographic review, with the intention of contextualizing its main characteristics such as microstructure, manufacturing methods, shape memory properties, advantages and disadvantages in the use of these applications in engineering, among others. Once understood the characteristics of these alloys, raised a critical analysis of the influence that has corrosion on the microstructure and properties of the alloy in different environments that might be exposed, to have a greater clarity of what environments may be suitable for their use. This analysis was done based on results reported in the literature, presenting a discussion on the different results obtained in each of the different cases for each alloy of copper with memory. Finally, were raised the conclusions, thus preparing the final report.

* Degree project: research project

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Eric Marchesini Mazer. Codirector: Ph.D. Sandra Judith Garcia Vergara

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria o SMA* (por sus siglas en inglés), son aleaciones relativamente nuevas, las cuales tiene un amplio rango de aplicación en la industria moderna debido a su capacidad de sufrir una deformación severa de manera plástica y por medio de la aplicación de calor puede ser devuelto a su forma original [1]. Las SMA se descubrieron hace casi 90 años, con la primera aleación elaborada de Au-Cd en la década de 1930 y se consolidó con la aleación Ni-Ti (Nitinol) en la década de 1960, como una aleación con aplicaciones importantes para fines mecánicos, acomodando deformaciones reversibles extremadamente significativas, de alrededor del 6-7% [1]. A través de los años su rango de aplicación se ha extendido a industrias importantes como la aeronáutica y la medicina [2].

Sin embargo, el costo de las aleaciones Ni-Ti ha sido un limitante para poder ser utilizadas y estudiadas de manera más amplia en industrias como la automotriz o aprovechadas de mejor manera en la medicina. Debido a que el costo depende principalmente de los procesos termomecánicos, utilizados para fabricar las piezas, además, del valor agregado que tiene el titanio [2]. Por estos motivos se ha estudiado el uso de otras aleaciones con memoria de forma que aporten características similares a las de Ni-Ti, con un menor costo. Entre las alternativas más importantes se encuentran las aleaciones a base de cobre con memoria de forma, ya que son mucho más económicas en su fabricación. Los estudios han demostrado que estas aleaciones pueden llegar a tener propiedades cercanas a las que ofrece la aleación Ni-Ti en un rango de temperaturas muy amplio, además de contar con un desempeño mecánico adecuado dependiendo del ambiente y la temperatura, con la capacidad de ser deformadas hasta un 4-5 % y volver a su forma original [1,3]. Por estos motivos se ha incentivado el estudio de las aleaciones de

* SMA (Shape Memory Alloys)

cobre con memoria de forma, como una nueva alternativa para diversas aplicaciones. Por consiguiente, el principal propósito de este proyecto es recopilar información de las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al con memoria de forma, particularmente su comportamiento frente a la corrosión en diferentes medios. Lo anterior para tener un análisis más claro de cómo pueden llegar a ser aprovechadas adecuadamente, sin llegar a sufrir una degradación y pérdida de propiedades durante su uso.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar una revisión bibliográfica de las aleaciones de cobre con memoria de forma (Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al), con énfasis específico en las propiedades de memoria de forma y de resistencia a la corrosión.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar las fuentes bibliográficas más confiables que presenten el tema del fenómeno de memoria de forma de las aleaciones base cobre, de los sistemas Cu-Al-Ni y Cu- Zn-Al.
- Enfocar la búsqueda bibliográfica a la resistencia a la corrosión de las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al en diversos ambientes agresivos.
- Realizar un análisis crítico de la influencia de la corrosión sobre la microestructura y cómo esta puede llegar a afectar las propiedades de las aleaciones estudiadas.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA

Las aleaciones con memoria de forma o SMA (Shape Memory Alloys), son aleaciones metálicas con dos, tres o incluso cuatro componentes con ciertas composiciones específicas. Su nombre se atribuye a que estos materiales tienen la capacidad de “recordar” los tratamientos de deformación a los que fueron sometidos (tracción, torsión, flexión, etc.) y después de un estímulo térmico vuelven a su forma geométrica original [1].

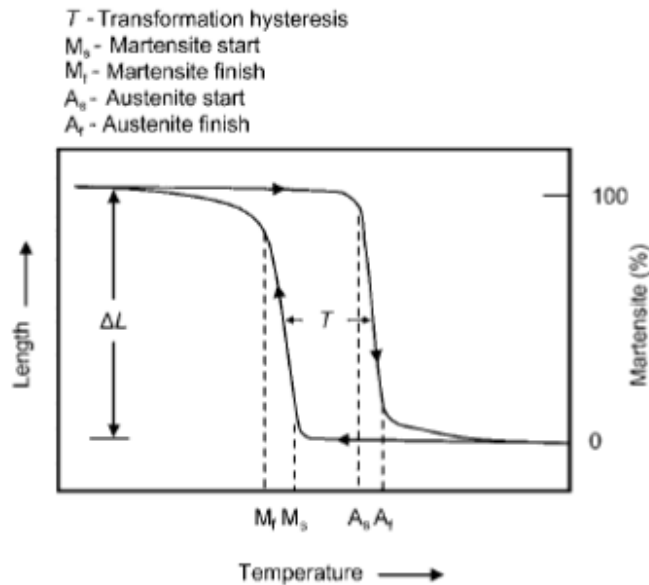
El mecanismo de recuperación de las SMA se debe a que experimentan una transformación martensítica termoelástica (MT), que es una transformación de fase sólida-sólida entre una fase austenítica de alta temperatura y una fase martensítica de baja temperatura [1]. Durante el enfriamiento, la fase austenítica de alta temperatura (A) se transforma en una fase martensítica a baja temperatura (M). Esta transición $A \rightarrow M$ comienza a una temperatura designada como M_s y termina a una temperatura inferior, denominada M_f . Al aumentar la temperatura, la transformación inversa $A \leftarrow M$ de martensita a austenita comienza en una temperatura A_s y termina en una temperatura A_f . Por estas transformaciones ocurridas en estos rangos de temperatura, cuando una SMA se enfría a un estado martensítico, la martensita puede ser deformada y la forma original se recupera al ser calentada por encima de A_f , a esto se denomina efecto de memoria de forma [4].

La transformación que ocurre produce una martensita termoelástica, sin embargo, es raro que una aleación con memoria de forma adquiera esta capacidad en el mismo instante de su fabricación, pues comúnmente para crear este efecto es necesario un tratamiento térmico posterior que por lo general es un envejecimiento [1]. Esta transformación se da en una gama de temperaturas que varía con la

composición de cada aleación. La forma de caracterizar en general la transformación ocurrida y nombrar cada punto en el ciclo se muestra en la Fig 1. En ella también se puede observar que la mayor parte de la transformación se produce en un rango de temperaturas relativamente limitado, aunque el comienzo y final de la transformación durante el calentamiento o enfriamiento se presenta en un intervalo de temperatura mayor. Esta transformación presenta una histéresis, puesto que la transformación durante el enfriamiento y calentamiento no se superpone. Esta histéresis también varía dependiendo de cada aleación [5].

Figura 1. Curva de transformación de las aleaciones con memoria de forma.

Fuente: [5].

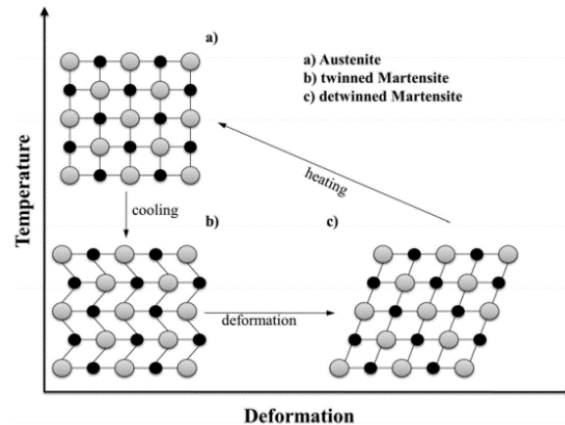


La característica principal de las SMA, es que en su transformación no existe una difusión a baja temperatura (transformación a martensita) ni a alta temperatura (transformación a austenita). Es decir que, durante las transformaciones, ni la composición química de la aleación, ni la colocación de los átomos cambian, sólo

se distorsiona la red, sin causar una migración de átomos a largo plazo como se observa en la Fig 2 [6,7].

Figura 2. Transformación martensítica en las aleaciones con memoria de forma.

Fuente: [6].



Lexcellent y Valencia coinciden que entre las aleaciones más representativas y utilizadas con memoria de forma se encuentran las aleaciones Níquel- Titanio- X (donde X es un elemento presente en pequeñas proporciones) – Ni-Ti (Fe, Cu, Co, etc.) y las aleaciones base cobre como, Cu-Al - (Zn, Ni, Be, etc.) o Cu-Zn-Al [1,8].

2.2 ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE COBRE

Según Otsuka y Xiaobing, las aleaciones con memoria de forma base cobre son muy utilizadas debido a su bajo costo y su buena maquinabilidad, algunas incluso tienen el comportamiento similar al caucho después del envejecimiento en un estado martensítico [9].

Las aleaciones de cobre, Cu-Al y Cu-Zn, se caracterizan por tener una fase intermetálica cúbica centrada (β), que presenta una transformación martensítica, lo cual contribuye a exhibir la propiedad de memoria de forma, pero en un rango de temperaturas de transformación muy limitado, por esto es necesario la adición de

un tercer componente que por lo general es aluminio para la aleación Cu-Zn y níquel o berilio para la aleación Cu-Al. La presencia de estos elementos de aleación favorece la transformación en una amplia gama de temperaturas variando la concentración de los aleantes [1].

De acuerdo con los textos [10,11], la transformación martensítica también se ve afectada por el estado microestructural y por el tamaño de grano. Por ello, se han desarrollado estudios como los expuestos por Montecinos, en los cuales por medio de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas de estabilidad de la fase β en aleaciones Cu-Al-Be y Cu-Zn-Al se estudió la influencia que tiene la temperatura en el crecimiento del tamaño de grano [3]. Se concluyó que la cinética del crecimiento de grano depende fuertemente de la temperatura en la aleación Cu-Zn-Al y débilmente en la aleación Cu-Al-Be, esto se debe principalmente a que las aleaciones Cu-Zn-Al a altas temperaturas no tienen un equilibrio termodinámico [1,3].

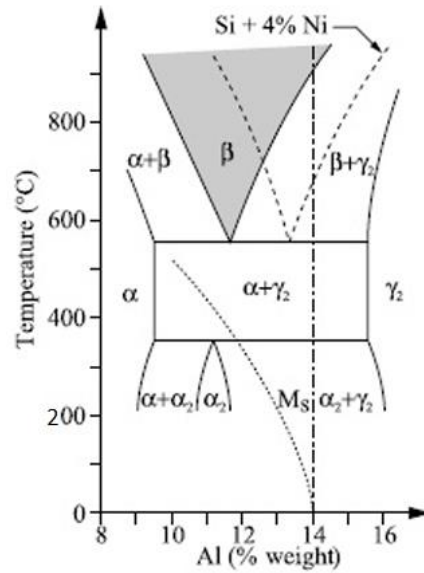
Las aleaciones con memoria de forma, que presentan un tamaño de grano grande, requieren mayores valores de tensión asociados a la transformación. Esta distorsión genera variantes en la martensita, que a su vez es soportada por los límites de grano, a partir de esto se presentará un agrietamiento intergranular que llevará a la desintegración del material. Este fenómeno se observa principalmente en las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al, lo cual limita sus aplicaciones [3,12].

2.2.1 Aleaciones Cu-Al-Ni con memoria de forma. Este tipo de aleaciones base cobre se destacan por presentar transformaciones martensíticas en una amplia gama de temperaturas útiles y pequeña histéresis térmica [13]. Las aleaciones Cu-Al presentan por defecto una fase β , la cual ofrece una transformación martensítica termoelástica como se observa en la Fig 3 (zona sombreada). La curva de inicio de la transformación martensítica denominada "Ms" (línea punteada) indica la capacidad de memoria de forma para composiciones de 10% hasta 14% en peso

de aluminio. En este diagrama se logra distinguir que es posible obtener un inicio de martensita a temperatura ambiente, pero la aleación correspondiente debe tener una composición de 14% en peso de aluminio que resulta ser muy frágil, además de llegar a una zona inestable de la fase β . En términos prácticos, sólo se puede utilizar aleaciones con concentraciones bajas de aluminio, con una temperatura de inicio de martensita entre 200 y 500°C, para que logre ser estable en la fase β , es decir un rango de temperaturas muy limitado para que ocurra la transformación. Por esto es necesario la adición de níquel que provoca un cambio en el dominio de estabilidad de la fase β , desplazándola a la derecha en relación con la curva de temperatura de transformación, sin cambiar notablemente el resto del diagrama.

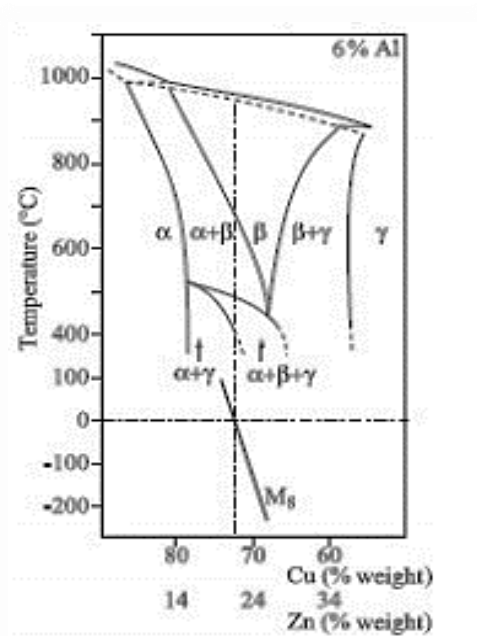
La adición de níquel causa que se puedan obtener aleaciones con un contenido aproximado de 13% en peso de aluminio con una temperatura de inicio de transformación martensítica de 150°C, que se encuentra en un dominio donde la fase β es más estable (composición eutectoide). De acuerdo con esto, es posible aumentar el contenido de aluminio hasta un 14% en peso con el fin de disminuir la temperatura M_s a 50°C. Este es el límite de contenido de aluminio, para evitar la fragilización de la aleación, además de poder disminuir el contenido de aluminio con referencia al diagrama ternario Cu-Al-Ni para obtener temperaturas de transformación más altas [1,14].

Figura 3. Diagrama de equilibrio para las aleaciones Cu-Al y Cu-Al-Ni con 4% en peso de níquel. Fuente: [1].



2.2.2 Aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma. Las aleaciones de Cu-Zn-Al presentan excelentes propiedades de memoria de forma y pseudo-elasticidad. Se han fabricado industrialmente con composiciones que oscilan entre 19 y 30% en peso de zinc y entre 4 y 8% en peso de aluminio [15]. Gracias a la adición del aluminio es posible ajustar las temperaturas de transformación dentro de un rango muy amplio, entre 0 y 150°C para el enfriamiento y entre 690 y 950°C aproximadamente para el calentamiento, con un contenido de hasta 6% en peso de aluminio, siendo las de mayor aplicación (Fig 4). Estas aleaciones por lo general tienen una recuperación de deformación relativamente más alta comparadas con otras aleaciones de cobre. Sin embargo, son propensas a fallas frágiles, además de una baja resistencia a la fractura y a la fatiga [1,16].

Figura 4. Diagrama de equilibrio para la aleación Cu-Zn-Al con 6% en peso de aluminio. Fuente: [1].



En los intervalos normalmente manejados de concentración entre 3 y 8% en peso de aluminio, existe transformación de la martensita que es termoelástica, con ligera histéresis y ligera dispersión, lo cual es compatible con las buenas propiedades de efecto memoria de forma y superelasticidad. Para altas concentraciones de aluminio la martensita tiene una transformación no termoelástica y con histéresis mayor, lo cual no aporta las propiedades necesarias de una SMA [1].

Las SMA del sistema Cu-Zn-Al generalmente son utilizadas para detección y conducción de la temperatura. Por lo cual cumplen un efecto de memoria de forma repetida, que puede presentar una fatiga térmica que varía las temperaturas de transformación martensítica. Además de ir acompañada por la variación de hystéresis térmica y la formación de nuevas fases orientadas, como efecto de la difusión que degrada la propiedad de memoria de forma [15,17]. En el sector industrial no es recomendado trabajar a temperaturas muy altas puesto que, en estas aleaciones, la cinética del tamaño de grano depende de la temperatura y a tamaños de granos muy grandes hay una fragilización de la SMA y pérdida de las propiedades [1,3]. Actualmente se estudia el uso micro-aleantes como B, Ti, V, Ce,

Fe, Co, Be, Zr para el refinamiento de grano a altas temperaturas. Estos elementos muestran una influencia sobre la microestructura de la aleación Cu-Zn-Al, mejorando las propiedades mecánicas y de memoria de forma, extendiendo los sectores de aplicación de estas aleaciones [16].

2.3 APLICACIONES DE LAS ALEACIONES BASE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

Las SMA en general pertenecen a la categoría de materiales denominados "adaptativos" [18]. Las aleaciones de cobre con memoria de forma no sólo son útiles como elementos estructurales, por sus altas propiedades mecánicas tales como tenacidad, sino que también son capaces de cumplir funciones tales como la de un sensor o un actuador, lo cual significa que puede servir como un dispositivo que realiza un trabajo mecánico en respuesta a un estímulo externo, es decir, una corriente eléctrica (actuador eléctrico) o un cambio de temperatura (actuador térmico) [19]. Son muy utilizados en ámbitos con alto valor añadido financiero, por ejemplo, la industria biomédica las usa para implantes, prótesis o endoprotesis [20]. En la industria aeronáutica se utilizan para la disminución de ruido y en la industria aeroespacial en el despliegue de antenas y resortes, entre otras [1].

2.3.1 Aplicaciones de las aleaciones Cu-Zn-Al. Las aleaciones Cu-Zn-Al son las aleaciones de cobre más estudiadas debido a su costo relativamente bajo, buena conductividad eléctrica y térmica, además de una alta ductilidad [12]. Han sido usadas para aplicaciones tales como sujetadores, resortes, acoplamientos y actuadores térmicos [21]. Debido a que este tipo de aleaciones no son recomendadas para trabajar a altas temperaturas para evitar la fragilización por el crecimiento de grano de grano y la posible difusión de los átomos [3], son utilizadas como mecanismos de monitoreo en cámaras de refrigeración, protección contra incendios, amortiguadores antisísmicos, dispositivos médicos, entre otras aplicaciones [17].

2.3.2 Aplicaciones de las aleaciones Cu-Al-Ni. Las aleaciones Cu-Al-Ni en ciertas composiciones químicas requieren trabajar a altas temperaturas para que ocurra una transformación martensítica que confiera la capacidad de memoria de forma [1]. Estas transformaciones se dan en temperaturas alrededor de 200°C, que es una temperatura de trabajo muy alta en comparación a otras aleaciones representativas con memoria de forma como es el caso de las aleaciones Cu-Zn-Al y Ni-Ti, cuyas temperaturas máximas de transformación se dan aproximadamente a 100°C [22]. De acuerdo con el buen desempeño a altas temperaturas han sido denominadas HTSMA (High Temperature Shape Memory Alloys). Por consiguiente, estas aleaciones pueden ser utilizadas como actuadores, sensores, sujetadores y amortiguadores de vibraciones en entornos de temperatura elevada, en aviones y motores de automóviles, equipos de perforación de petróleo y gas, industria química de alta temperatura para el control de procesos y algunas aplicaciones aeroespaciales [6,23]. Sin embargo, las SMA Cu-Al-Ni obtenidas por fundición, sufren problemas de fragilidad severa debido al crecimiento de grano que causa fractura intergranular. Este crecimiento dificulta la relajación de la concentración de esfuerzos en los límites de grano conduciendo a la fractura del material [23]. Para inhibir este comportamiento se utilizó la posibilidad de agregar un cuarto componente a la aleación como, por ejemplo, Ti, Zr, Mn, B, Co y algunas tierras raras, y lograr un refinamiento de grano. Aunque se logró una mejora en la resistencia y ductilidad del material, la característica aportada por este cuarto elemento no era suficiente para evitar un crecimiento de grano. Por lo tanto, se comenzó a estudiar el proceso de colada, que por lo general conduce a un cambio en las temperaturas de transformación. Se desarrollaron estudios en ruta de la metalurgia de polvos, que proporcionaron un mayor control sobre la composición y el tamaño de grano, abriendo una nueva iniciativa para mejorar y utilizar las aleaciones con SMA del sistema Cu-Al-Ni [22,23,24].

2.4 CORROSIÓN EN LAS ALEACIONES DE COBRE CON MEMORIA DE FORMA

El cobre y sus aleaciones son especialmente resistentes a la corrosión en comparación a otros metales de uso común, lo que las hace aleaciones ideales para ser utilizadas en medios agresivos [25]. La corrosión en el cobre y sus aleaciones se presenta debido a la interacción de la atmósfera y el material, por lo general en aplicaciones industriales se da una corrosión química, en la cual la aleación de cobre se disuelve en un medio con contacto líquido corrosivo, ya sea ácido, salino o básico, hasta llevar progresivamente a la degradación del material y pérdida de las propiedades [26].

En el proceso de corrosión química la celda funciona de la siguiente manera, el ánodo es la aleación de cobre, el electrolito es el medio corrosivo y el cátodo puede ser parte de la misma superficie metálica u otra que se encuentre en contacto. En la corrosión de las aleaciones de cobre por lo general el efecto de la oxidación genera una capa llamada "pátina" que tiene estructura dúplex que varía su composición química según la atmósfera expuesta, por ejemplo, en ambientes no contaminados la pátina está formada por una capa interna de cuprita (Cu_2O) y una capa externa de tenorita (CuO) [27]. Esta capa formada en la superficie de la aleación influye directamente en la resistencia a la corrosión en ambientes como agua dulce o marino. Dependiendo de la capa de óxido que se forma en la superficie, la corrosión avanza cuando el oxígeno difunde a través de la capa porosa. Por lo general las aleaciones de cobre con más del 15% en peso de zinc presentan velocidades de corrosión más altas [28].

En el caso de las SMA base cobre, la corrosión es más perjudicial al concentrarse en los límites de grano, ya que apoya el agrietamiento intergranular causado por la concentración de esfuerzos provenientes del aumento de tamaño grano que se da en estas aleaciones, acelerando el proceso de degradación del material, generando

la pérdida de propiedades, como la memoria de forma [3,12]. Debido a su menor coste comparadas con otras SMAs, las aleaciones de cobre con memoria de forma se destacan como las más atractivas para aplicaciones prácticas, como amortiguación, aplicaciones estructurales e inclusive médicas [29]. Por ello se ha intensificado los estudios para evitar la fragilidad ya sea a través de refinamiento de grano por procesos termomecánicos o adición de elementos aleantes [29,30]. Sin embargo, es importante conocer el comportamiento de la corrosión en diferentes ambientes ya sean salinos, ácidos y básicos, para luego poder seleccionar las mejores estrategias para su control.

2.4.1 Corrosión en las aleaciones Cu-Al-Ni. En las aleaciones Cu-Al-Ni se ha estudiado que la adición de ciertos elementos aleantes aumenta las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. La presencia de precipitados de Al/Ni-X (donde X es un elemento de aleación) provoca la pasividad de estas aleaciones aumentando la resistencia a la corrosión [31]. Esta protección se da principalmente por la formación de una capa de alúmina (Al_2O_3) que se acumula rápidamente sobre la superficie al entrar en contacto con el entorno corrosivo [32]. Esta pasivación en la aleación Cu-Al-Ni se da especialmente por el hecho de que el aluminio tiene una mayor afinidad por el oxígeno en comparación con el cobre. Además, la alúmina tiene una mayor estabilidad en comparación con el óxido de cobre (Cu_2O) aportando una mayor protección [33]. De esta manera la presencia de aluminio aumenta la resistencia a la corrosión de la aleación a altas temperaturas y en contacto con agua marina, ácido sulfúrico y soluciones salinas [34]. Por otra parte, el aluminio proporciona además buenas propiedades de desgaste [35].

2.4.1.1 Corrosión de Cu-Al-Ni con memoria de forma en medio neutro y básico libre de cloruros. Los estudios realizados sobre la corrosión en ambientes neutros y básicos de las aleaciones Cu-Al-Ni con memoria de forma, se han hecho con base a la composición de níquel, ya que este elemento de aleación es aquel que

interactúa con la capa de óxido de cobre y de aluminio, en la formación de una barrera protectora contra la corrosión [34].

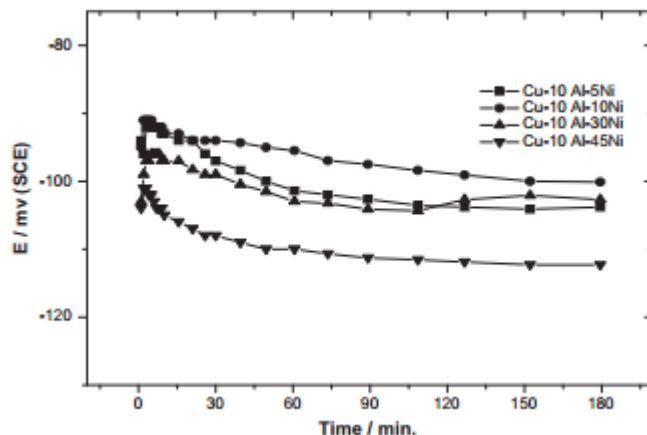
Para examinar la velocidad de corrosión de las aleaciones Cu-Al-Ni en soluciones neutras se analizaron los estudios realizados por Badawy et al [34]. Usaron una celda electroquímica con electrodos de trabajo de la aleación Cu-Al-Ni con composiciones de 5, 10, 30 y 45% en peso de níquel (Tabla 1), con un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia saturado de calomelanos, (SCE), en una solución buffer con pH 7 libre de cloruro.

Tabla 1. Composición química de los electrodos de trabajo usados por Badawy et al [34].

<i>Muestra</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Sn</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Mg</i>	<i>Ti</i>
<i>Cu-Al-05Ni</i>	81,16	11,15	4,98	0,110	0,017	0,14	2,22	0,210	0,008	0,005
<i>Cu-Al-10Ni</i>	76,00	11,28	9,95	0,096	0,017	0,11	2,26	0,240	0,009	0,008
<i>Cu-Al-30Ni</i>	60,02	9,32	29,017	0,083	0,013	0,11	1,11	0,158	0,008	0,008
<i>Cu-Al-45Ni</i>	43,31	9,56	46,01	0,001	0,001	0,04	0,72	0,354	-	0,014

De acuerdo con las composiciones dadas, se realizaron pruebas de polarización potenciodinámica. Como resultado de las mediciones de potencial a circuito abierto (OCP), por 180 min, se obtuvieron las curvas que se muestran en la Fig 5. Se observa que el potencial de las muestras con diferentes composiciones se desplaza hacia valores negativos en el periodo de medición y el valor más negativo se presentó con la aleación con contenido de 45% en peso de níquel.

Figura 5. Variación del potencial de circuito abierto de las diferentes aleaciones Cu-Al-Ni con el tiempo en soluciones acuosas libres de cloruro natural de pH 7,0 a 25 °C. Tomada de [34].



Al realizar las curvas de polarización (Fig 6), se obtuvieron los valores de densidad de corriente (i_{corr}) y potencial de corriente (E_{corr}), que se muestran en la Tabla 2.

Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica de las diferentes aleaciones de Cu-Al-Ni en soluciones acuosas aireadas naturalmente sin cloruro de pH 7.0 a 25 °C y velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹. Figura tomada de la referencia [34].

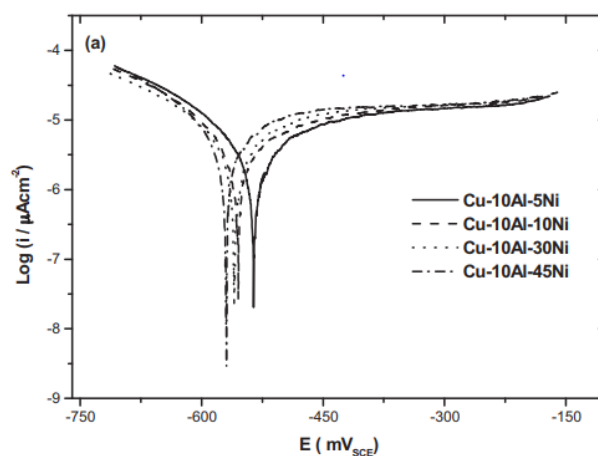


Tabla 2. Parámetros de polarización y velocidades de corrosión de las diferentes aleaciones de Cu-Al-Ni en soluciones neutrales aireadas naturalmente sin cloruro, a 25 °C [34].

Muestra	E_{corr}/mV	i_{corr} $/\mu Acm^{-2}$	β_a/mV	β_c/mV	Velocidad de Corrosión/ $\mu m Y^{-1}$
Cu-Al-05Ni	-535	2,1	126	-80	24
Cu-Al-10Ni	-554	2,2	126	-73	25
Cu-Al-30Ni	-559	2,9	140	-94	33
Cu-Al-45Ni	-569	3,5	95	-87	38

Al analizar los datos se indica que a menor contenido de níquel el potencial electroquímico tiende a ser menos negativo, lo cual se ve directamente reflejado en la velocidad de corrosión. De esta manera la aleación Cu-10Al-5Ni que es la única de las estudiadas por W.A Badawy que está dentro del rango de composición para exhibir la propiedad de memoria de forma, es la más resistente a la corrosión. Esta mayor resistencia se debe principalmente a que aleación tiene un gran contenido de aluminio, por lo tanto, debido a la mayor afinidad del aluminio por el oxígeno que el cobre, se produce una capa pasiva sin que interfieran grandes cantidades de níquel para su formación [33]. De esta manera, lo que ocurre en la aleación Cu-10Al-5Ni es que la oxidación térmica se basa en una producción inicial rápida de Cu_2O partir de la cual se logra Al_2O_3 en la interfaz aleación/óxido debido al agotamiento de cobre [36]. Posteriormente, la alúmina se forma como un óxido protector que es altamente impermeable y al encontrarse en la interfaz aleación/óxido impide el paso de cationes cuprosos que ya no pueden llegar a la capa más externa de óxido cuproso. Cuanto mayor es el contenido de aluminio en la aleación, mayor es la resistencia a la corrosión, debido a la película protectora de alúmina, evitando una mayor disolución del cobre [34,36].

El efecto del níquel a grandes proporciones se ve reflejado ya que, si se mantiene el porcentaje de aluminio constante y se aumenta la proporción de níquel, el comportamiento cambia, debido al enriquecimiento de níquel en la superficie metálica interfiriendo con la formación de alúmina [34].

Con la realización de los ensayos efectuados por Badawy y su equipo se pudo concluir que la aleación Cu-Al-Ni al estar sumergida en el electrolito neutro presenta buena resistencia a la corrosión debido a la formación de una película adherente gruesa de óxido en su superficie y a medida que aumenta el espesor de la capa de óxido aumenta la resistencia a la corrosión [34].

En el caso del comportamiento frente a la corrosión de estas aleaciones para soluciones básicas, el estudio también fue realizado por W.A Badawy et al [37]. Usando una celda electroquímica muy similar a la utilizada para la solución neutra, y las mismas composiciones de aleación (Tabla 3). Se usaron electrodos del mismo tipo, siendo esta vez sumergidos en soluciones de NaOH con pH 12. En el estudio se usaron técnicas electroquímicas para medir el potencial de circuito abierto y técnicas de polarización.

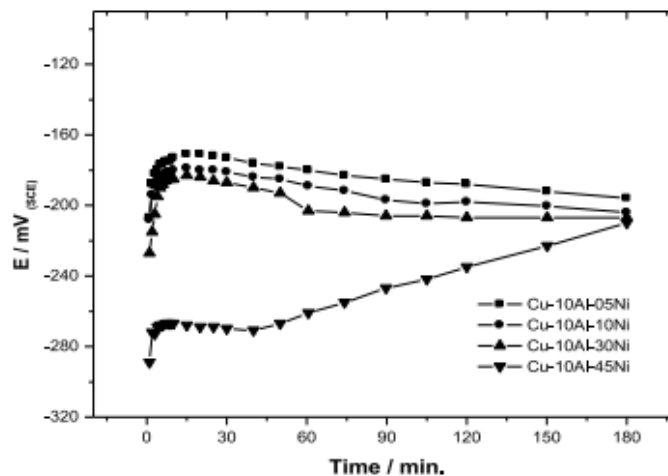
Tabla 3. Composición química de los electrodos de trabajo usados por Badawy et al [34].

Aleación	Cu	Al	Ni	Zn	Mn	Sn	Fe	Si	Mg	Ti
Cu-Al-05Ni	81,16	11,15	4,98	0,11	0,02	0,14	2,22	0,21	0,01	-
Cu-Al-10Ni	76,00	11,38	9,95	0,10	0,02	0,14	2,26	0,24	0,01	-
Cu-Al-30Ni	60,02	9,32	29,17	0,08	0,01	0,13	1,10	0,16	0,01	-
Cu-Al-45Ni	43,31	9,56	46,01	-	-	0,04	0,72	0,35	-	-

Los resultados de potencial a circuito abierto (OCP) (Fig 7), en un intervalo de tiempo de 180 min, muestran la estabilización de las aleaciones con la composición

más baja de níquel (5, 10,30 % en peso) en un intervalo de -210 a -180 mV de potencial, sin presentar mayor variación desde el inicio del ensayo. Por otra parte, se nota una tendencia de estabilización más crítica por parte de la aleación Cu-10Al-45Ni, presentando un cambio significativo de potencial, partiendo de un potencial muy negativo hacia valores menos negativos, aproximándose a los resultados obtenidos por las demás aleaciones en el mismo intervalo de tiempo. A diferencia de los resultados obtenidos en ambientes neutros, a mayor contenido de níquel se promueve una mejor pasivación.

Figura 7. Variación del potencial de circuito abierto de las diferentes aleaciones Cu-Al-Ni con el tiempo, en soluciones acuosas libres de cloruro natural de pH 12,0 a 25 °C. Fuente: [37].



De las curvas de polarización potenciodinámica (Fig 8), se calcularon los parámetros de corrosión como, densidad de corriente (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), pendientes Tafel, β_a y β_c , y la tasa de corrosión (Tabla 4).

Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámica de aleaciones de Cu-Al-Ni en soluciones acuosas de NaOH a pH 12.0. Velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fuente: [37].

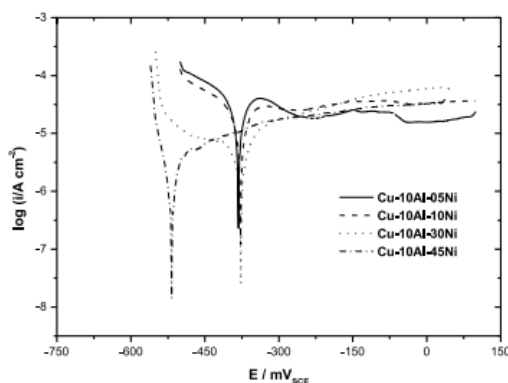


Tabla 4. Parámetros de polarización y tasas de corrosión de aleaciones de Cu-Al-Ni en soluciones de NaOH aireadas naturalmente de pH 12.0 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Fuente:

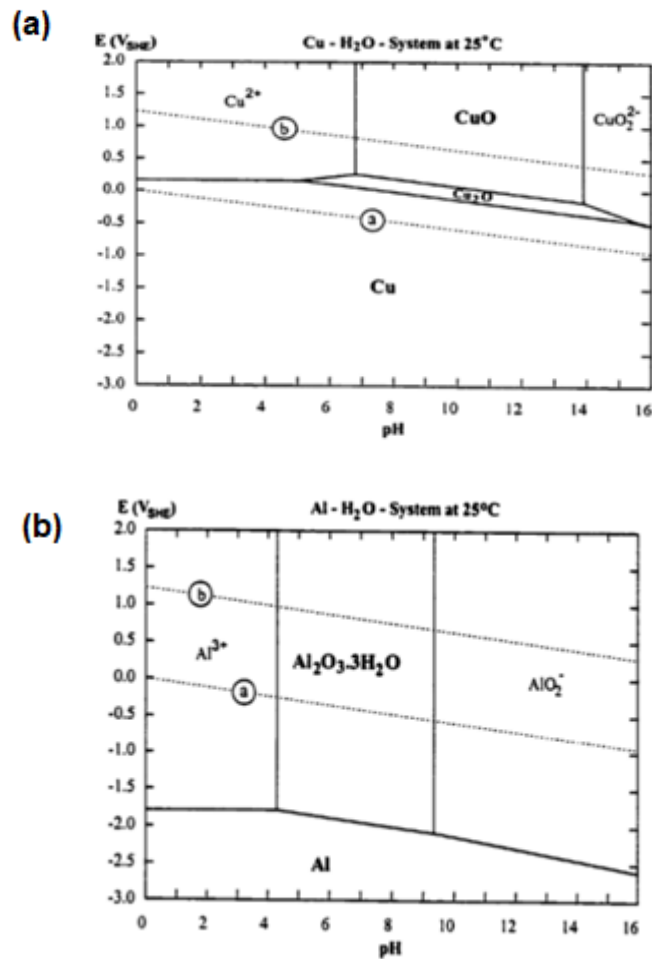
[37].

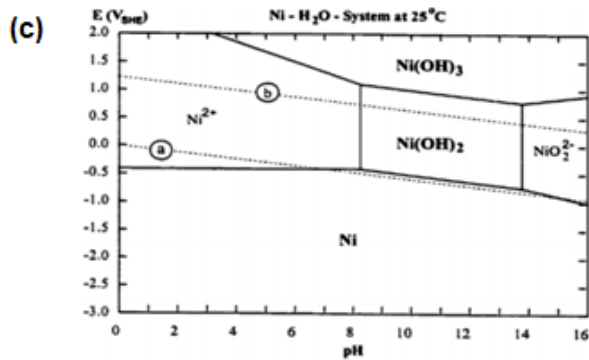
Muestra	E_{corr}/mV	i_{corr} $/\mu Acm^{-2}$	β_a/mV	β_c/mV	Velocidad de Corrosión/ $\mu m Y^{-1}$
Cu-Al-05Ni	-380	21,2	129	-93	245,5
Cu-Al-10Ni	-376	15,0	133	-100	174,1
Cu-Al-30Ni	-369	1,8	127	-68	21,0
Cu-Al-45Ni	-515	0,8	71	-27	8,9

Con los datos obtenidos por ensayo de polarización se pudo corroborar que, a mayor contenido de níquel, la velocidad de corrosión disminuye considerablemente. Lo cual demuestra un comportamiento muy distinto al que se presentó en soluciones neutras. Esto se puede explicar gracias a los diagramas de Pourbaix, los cuales permiten conocer el tipo de especies que se pueden formar en la aleación variando el potencial y el pH a una determinada temperatura. El diagrama de Pourbaix del Cu, del Al y del Ni a 25°C se presenta en la Fig 9 (a-c). Mientras que el cobre y el níquel forman la especie más estable en las soluciones básicas ($\text{pH} \geq 12$), el

aluminio se encuentra activo a $\text{pH} \geq 9.5$, lo que explica porque el aluminio predomina en el comportamiento pasivo de las aleaciones Cu-Al-Ni en soluciones neutras. Por lo tanto, el aumento del contenido de níquel disminuye la velocidad de corrosión de las aleaciones en soluciones básicas debido a que se promueve el enriquecimiento de la capa de barrera por $\text{Ni}(\text{OH})_2$ o NiO que son más estables a esos valores de pH .

Figura 9. Diagramas de Pourbaix del (a) cobre, (b) aluminio y (c) níquel. Fuente [38].





De acuerdo a lo anterior, se pudo concluir que la velocidad de corrosión de la aleación de Cu-Al-Ni en soluciones básicas disminuye a composiciones altas de níquel, ya que se promueve la formación de óxidos de níquel, pasivando y por ende protegiendo la aleación. Las aleaciones con memoria de forma Cu-Al-Ni que contienen en su composición una cantidad que no supera el 6% en peso de níquel, no son recomendables para ser usadas en ambientes básicos ya que la velocidad de corrosión es alta, comparada con las aleaciones con mayores contenido de níquel. Por el contrario, en ambientes neutros la composición de la aleación Cu-Al-Ni con memoria de forma, es ideal pues demostró una cierta resistencia a la corrosión debido a la capa pasiva que se forma por la presencia de aluminio.

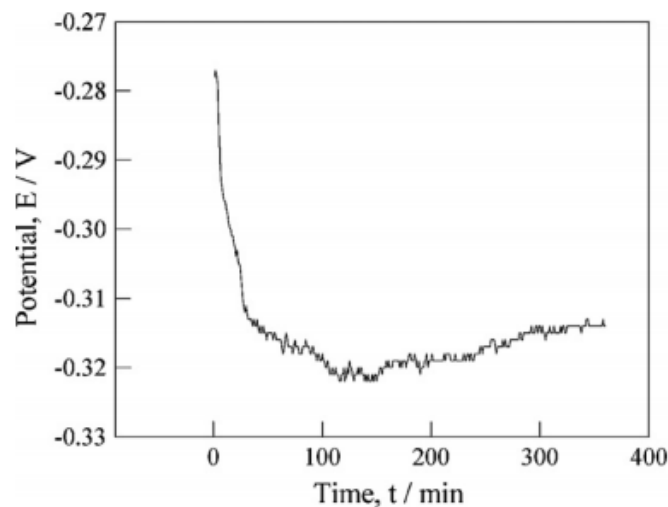
2.4.1.2 Corrosión de Cu-Al-Ni con memoria de forma con influencia de NaCl.

Para el análisis del comportamiento de la corrosión en NaCl se tomó como referencia el estudio efectuado por Gojic y su equipo [39]. Usaron una aleación Cu-Al-Ni con memoria de forma con una composición de 83.04% en peso de cobre, 12.62% en peso de aluminio y 4.34% en peso de níquel. Aplicaron diferentes métodos electroquímicos para observar el comportamiento frente a la corrosión de la aleación, en una solución 0,5 M de NaCl a 20°C. Se midió el potencial a circuito abierto y se usó polarización potenciodinámica.

Para las mediciones de potencial a circuito abierto se tomó un tiempo de 360 min de inmersión, los resultados se muestran en la Fig 10. Se observa una decadencia

de potencial significativa en los primeros minutos y al haber pasado aproximadamente una hora, se aprecia una estabilización en un potencial alrededor de -0,315 V. El comportamiento que se observa se debe principalmente a la adsorción de iones cloruro, los cuales rompen la capa pasiva, lo que conlleva a la lixiviación de los productos activos en la superficie [39].

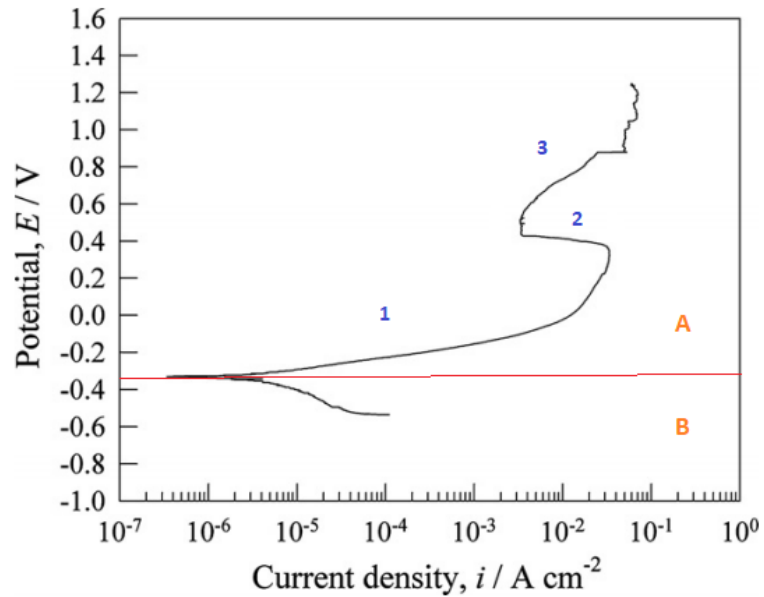
Figura 10. Curva de potencial a circuito abierto vs tiempo de la aleación Cu-Al-Ni con SMA, en una solución 0,5 M de NaCl. Tomada de [39].



Se llevó a cabo una prueba de polarización lineal en la zona de estabilización teniendo en cuenta una variación de ± 15 mV con una velocidad de barrido de $0,2$ mV s^{-1} para conocer el valor de la resistencia a la polarización. Además, también fue realizada una medición de polarización potenciodinámica (Fig 11). Se observa la rama anódica en función de la disolución de la aleación (A) y en la parte inferior del potencial a circuito abierto, se encuentra la rama catódica que representa la evolución del hidrógeno (B). En la rama anódica se pueden distinguir algunas zonas específicas, como lo son, la zona de disolución general (zona 1), una zona donde existe una tendencia del electrodo a pasivarse (zona 2) y una última zona donde la

densidad de corriente aumenta de nuevo por el rompimiento de la capa pasiva (zona 3).

Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámica de la aleación Cu-Al-Ni, en una solución 0,5 M de NaCl. Tomada y adaptada de [39].



Con los datos que ofrecen las curvas de polarización se pudieron calcular las pendientes de Tafel tanto para la rama anódica como para la catódica, la densidad de corriente (i_{corr}), además del valor de resistencia de polarización obtenida a partir de la medición de polarización lineal (Tabla 5).

Tabla 5. Parámetros de corrosión de las mediciones de polarización [39].

E_{corr}/mV	i_{corr}			$R_p/$
	μAcm^{-2}	β_a/mV	β_c/mV	$k\Omega cm^{-2}$
-329	2,75	65,42	132,5	4,923

En la región anódica se puede explicar la primera zona como una disolución general del cobre como un complejo de cloruro cuproso soluble CuCl^2 [40], ya a valores de potencial más positivos, se observa que la densidad de corriente disminuye debido a la formación de productos de corrosión en la superficie del electrodo, que ofrecen un efecto protector y reducen la disolución activa de los metales de la superficie [39]. Lo anterior se puede explicar de mejor manera, como un fenómeno que da paso a la formación de cloruro cuproso (CuCl) y óxido cuproso (Cu_2O) y precipitados adsorbidos en la superficie [40,41,42], pero también puede atribuirse a la formación de una capa de óxido de aluminio como se da comúnmente en aleaciones Cu-Al [32]. Este caso también lo respaldan las pruebas de EDX efectuadas por Gojic, los cuales revelaron la presencia de una cantidad relativamente alta de aluminio en la superficie, que puede indicar la formación de capas superficiales de óxido de aluminio o hidróxido [39]. Al seguir aumentando el potencial la densidad de corriente vuelve a aumentar, indicando un rompimiento de la capa, mostrando la incapacidad de protección de la capa formada anteriormente, llevando así a la disolución de especies de cobre, provocando una corrosión inminente.

2.4.2 Corrosión en las aleaciones Cu-Zn-Al. Las aleaciones Cu-Zn-Al están sujetas a corrosión por medio del proceso de descincificación. En la aleación Cu-Zn, el zinc tiende a lixiviarse al entrar en contacto con sustancias con cloruros o químicamente activas que contengan aniones como NO_2^- , NO_3^- y SO_4^{2-} [43]. Esta lixiviación provoca que la superficie de la aleación sea disuelta y los constituyentes de cobre que están en el medio se redepositan en el material de forma porosa. Esta corrosión se concentra principalmente en los límites de grano, lo que hace a estas aleaciones más susceptibles en un estado de tensión provocando una fractura intergranular y posteriormente la pérdida de propiedades como la memoria de forma [44]. Las aleaciones Cu-Zn-Al al tener buenas propiedades a temperaturas no tan altas y poseer un bajo costo, son un potencial candidato para la investigación biomédica, inclusive llegaron a ser estudiadas para dispositivos anticonceptivos intrauterinos e implantes bucales [20,45].

2.4.2.1 Corrosión de la aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma en ambientes corporales: con presencia de cloruros y ácido cítrico. Este tipo de aleaciones se han presentado como gran candidato a ser utilizadas en la industria biomédica por sus buenas propiedades a temperaturas no muy altas, además de contar con un bajo costo. Por estos motivos, Chen et al [20], estudiaron dispositivos anticonceptivos intrauterinos (IUDs) fabricados con la aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma, como una nueva alternativa para reemplazar dispositivos hechos a base de Ni-Ti. La aleación de cobre presenta un bajo costo y un efecto anticonceptivo otorgado por el ion de cobre [46]. Por otra parte, Vaz et al [45], analizaron el comportamiento corrosivo que puede llegar a presentar la aleación Cu-Zn-Al con y sin tratamiento térmico, al entrar en contacto con un ambiente agresivo bucal, para posteriormente ser utilizada en componentes odontológicos.

Para el primer estudio efectuado por Chen en una solución de líquido intrauterino simulado, se realizaron pruebas de inmersión química, métodos electroquímicos y espectrometría de absorción atómica. Se logró analizar el efecto de la corrosión en las aleaciones Cu-Zn-Al SMA a diferentes valores de pH. Simulando de esta manera las distintas condiciones del fluido intrauterino, estudiaron el efecto del pH sobre la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión. Para el debido análisis, los materiales ensayados fueron, cobre puro con composición de 99,97% peso y una aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma, con una composición de 70% en peso Cu, 26% en peso de Zn y 4% en peso de Al. Estos materiales fueron sumergidos en un electrolito cuya composición química se presenta en la Tabla 6.

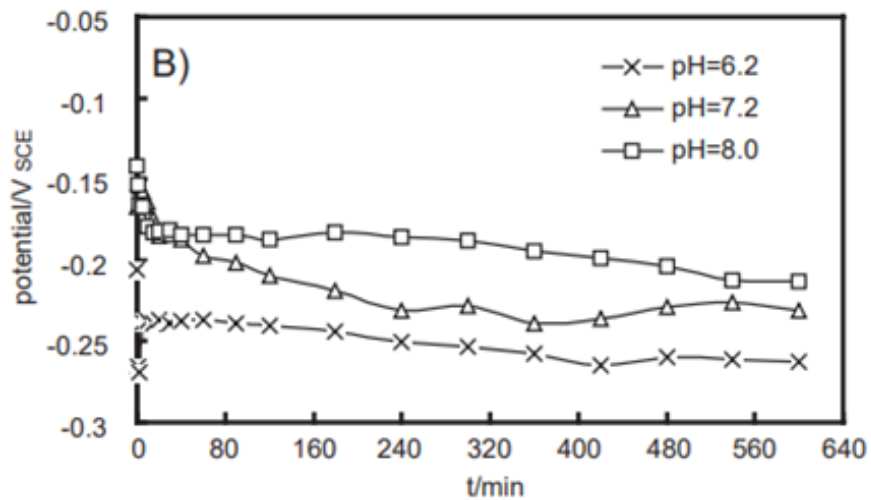
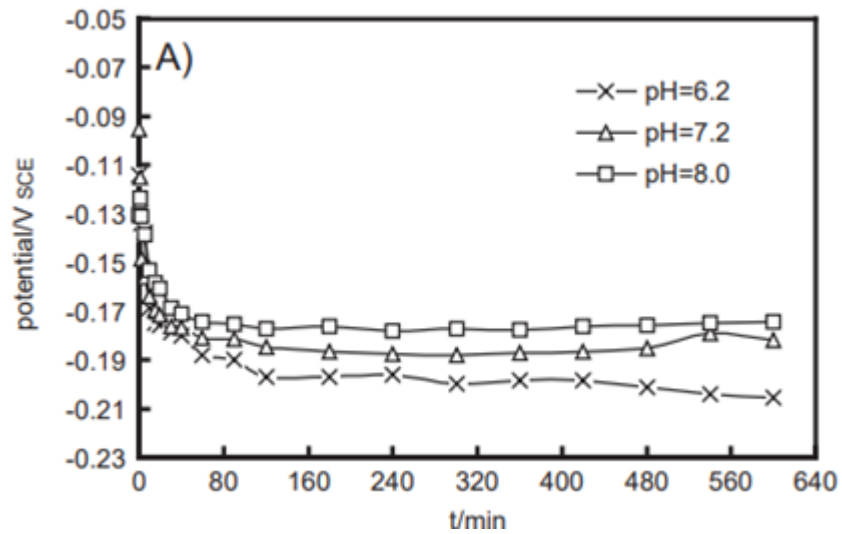
Tabla 6. Composición del fluido uterino simulado (g/L). Tomado de [20].

NaCl	KCl	CaCl ₂	NaHCO ₃	Glucosa	NaH ₂ PO ₄ · 2H ₂ O
4,97	0,224	0,167	0,25	0,50	0,072

Para realizar el ajuste de la variación de pH en el electrolito, se empleó una solución 1 mol/L de HCl o NaOH, según corresponda. Para los ensayos de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) el pH utilizado fue 7,2 y en los ensayos de potencial a circuito abierto se trabajó con una variación de pH de 6.2, 7.2 y 8.0, a una temperatura de $37\pm 1^{\circ}\text{C}$, en una celda electroquímica.

En el ensayo de potencial a circuito abierto efectuado sobre el cobre puro y la aleación Cu-Zn-Al SMA a diferentes valores de pH (6.2, 7.2, 8.0), se registraron las curvas observadas en la Fig 12. Se logra identificar que a valores de pH más altos el potencial tiende a estabilizarse en valores más positivos. Este comportamiento se observó tanto para el cobre en estado puro como para la aleación con memoria de forma, con la diferencia que a mismos valores de pH el cobre en estado puro logró valores de potencial más positivos que los obtenidos por la aleación Cu-Zn-Al con SMA. Los análisis indican que este comportamiento se debe a que los resultados obedecen a una muestra de estabilidad térmica al estar en contacto con el fluido, en la cual, el cobre demostró una mayor estabilidad térmica comparado con la aleación con memoria de forma.

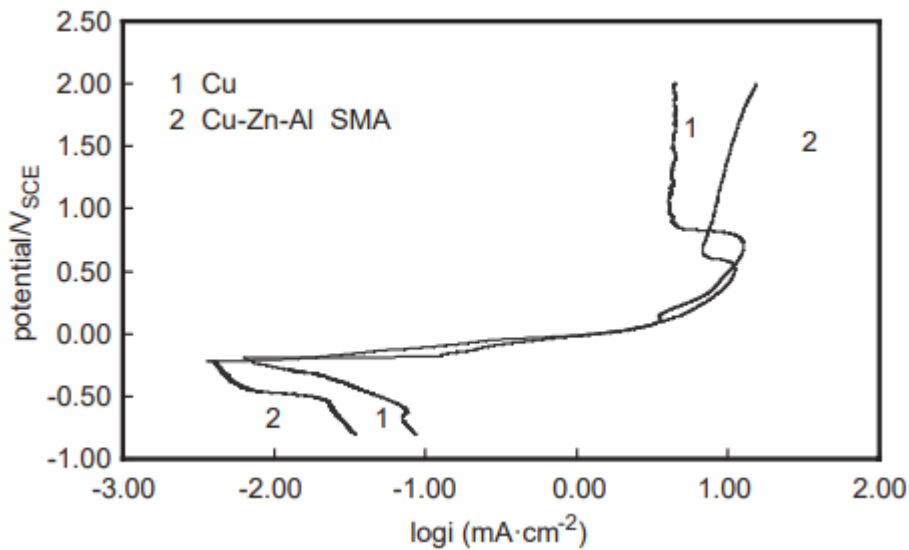
Figura 12. Ensayo de potencial a circuito abierto variando pH, para el Cu (A) y Cu-Zn-Al SMA (B), sumergidas en fluido intrauterino simulado. Tomado de [20].



Al ejecutar las pruebas de polarización, el barrido fue realizado a una velocidad de 30 mv min^{-1} , en una solución con pH constante de 7,2. Las curvas obtenidas en dicho ensayo se observan en la Fig 13. Se observa un efecto de pasivación muy marcado en la rama anódica del cobre puro a potenciales mayores a 1 V, se observa una tendencia de estabilización a una densidad de corriente de 4 mA cm^{-2} , es decir, un crecimiento de óxido sin que se afecte la capa pasiva. Este comportamiento de pasivación también se observa en la aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma a un potencial aproximado de 0,7 V, pero a mayores valores de potencial. La densidad

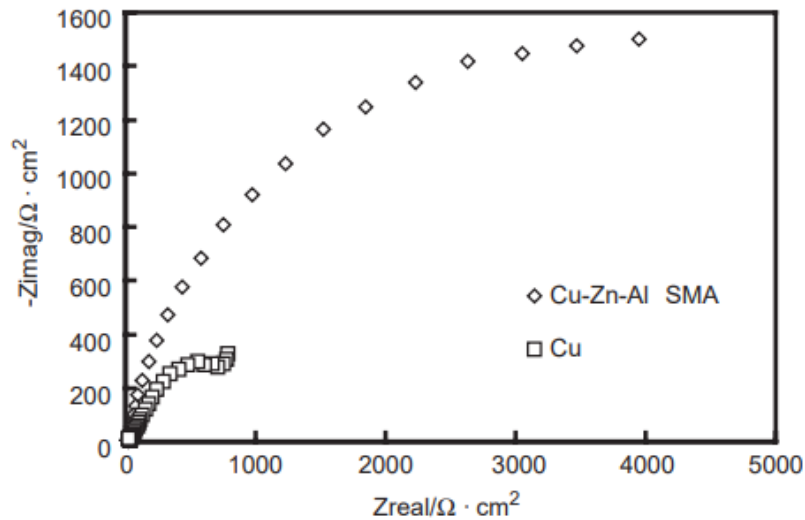
de corriente tiene una tendencia a aumentar progresivamente, lo cual se puede entender como una disolución de los iones de zinc y aluminio. De igual forma se puede observar que las densidades de corriente para la rama catódica fueron mayores para la aleación de cobre, con lo cual se demuestra que la adición de los elementos aleantes como zinc y aluminio, en estas condiciones de fluido, disminuye la tendencia de la polarización anódica al tiempo que mejoraba el rendimiento de polarización catódica.

Figura 13. Curva de polarización para cobre es estado puro y Cu-Zn-Al SMA sumergidas en fluido intrauterino simulado de pH 7,2 a una temperatura de 37°C. Tomado de [20].



Para estudiar la pasivación del cobre y de la aleación Cu-Zn-Al SMA, se realizó un análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) a un pH de 7,2 y a 37°C [20] (Fig 14).

Figura 14. Impedancia del cobre y Cu-Zn-Al SMA en fluido intrauterino simulado con pH 7,2 a una temperatura de 37°C. Tomado de [20].



Los resultados de resistencia a la polarización alcanzada por el cobre puro y la aleación Cu-Zn-Al SMA fueron de 1000 y 8000 $\Omega \text{ cm}^2$ respectivamente, datos que fueron respaldados por una prueba de inmersión química, la cual, arrojó la velocidad de corrosión en cada uno de los materiales (Tabla 7). Corroborando de esta forma que a un pH de 7,2 la velocidad de corrosión fue casi ocho veces mayor en el cobre en estado puro en comparación a la aleación con memoria de forma. La misma diferencia que se presentó en la resistencia a la polarización por parte de la aleación Cu-Zn-Al SMA frente al cobre puro. Además de esto, se pudo analizar por la prueba de inmersión química, que para los distintos valores de pH utilizados, en la aleación con memoria de forma existe una disminución en la velocidad de corrosión al aumentar el pH, pero no de manera significativa, como si se observa en el caso del cobre en estado puro.

Tabla 7. Velocidad de corrosión para el Cu y Cu-Zn-Al (SMA) en fluido intrauterino simulado. Fuente: [20].

Velocidad de corrosión (ug / día)	pH	pH	pH
	6,2	7,2	8,0
Cu	127,96	66,42	28,14
Cu-Zn-Al	7,89	7,21	6,88

Para explicar la gran variación de la resistencia a la polarización y de la velocidad de corrosión que se presentó en cada uno de los materiales ensayados, se analizó que las reacciones electroquímicas estuvieron controladas principalmente por la reducción catódica del oxígeno. Por lo tanto, como se pudo observar en las curvas de polarización, la aleación Cu-Zn-Al SMA ostentó un mayor comportamiento catódico comparado al del cobre en estado puro. En esta aleación con memoria de forma se atribuyó la resistencia a la corrosión a una mayor ionización del aluminio frente al zinc, debido a que estos elementos tienen una actividad mayor comparada a la del cobre, que formó una capa pasiva resistente de alúmina que impidió la continua reducción catódica por parte del oxígeno, disminuyendo de esta forma la velocidad de corrosión en la aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma [20]. Esto complementado con los resultados obtenidos de las curvas de polarización, donde se observa que a potenciales por encima de 0,8 V aproximadamente, se percibe una tendencia de disolución del óxido, en este caso alúmina, por lo cual se entendería que en las aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma, la corrosión se da por una desaluminización que es promovida por los cloruros existentes en la solución.

Ahora bien, en el estudio realizado por Vaz simulando un ambiente agresivo bucal de un ser humano [45], se obtuvieron curvas de polarización potencioestáticas, para la aleación cuya composición se presenta en la Tabla 8. Se hizo una comparación

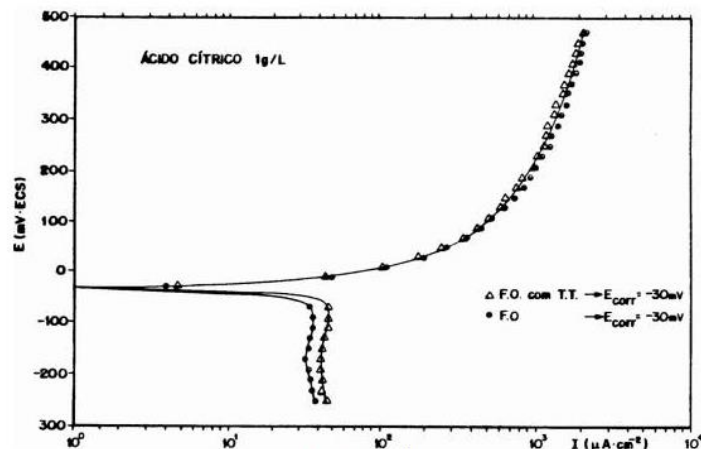
de la aleación cuando esta posee o no un tratamiento térmico, haciendo un enfoque en los cambios de distribución microestructural de la aleación.

Tabla 8. Composición química de la aleación sumergida en ácido cítrico. (% en peso). Fuente: [45].

Cu	Zn	Al	Ni	Mn+Si+Sn+P+Be
77,5	12,7	5,6	2,9	1,3

Los estudios de corrosión se realizaron en una solución acuosa de ácido cítrico 1gr/L a temperatura ambiente. Las curvas de polarización potencioestática se muestran en la Fig 15.

Figura 15. Curvas de polarización potencioestáticas de la aleación de cobre sumergida en ácido cítrico. Fuente: [45].



De la curva de polarización se logra apreciar que no existen fenómenos de pasivación que puedan representar una cierta resistencia a la corrosión, es decir, al entrar en contacto con la solución se va a producir una constante disolución de iones que conlleva a una degradación del material. A partir de las curvas de polarización se calculó la densidad de corriente (i_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) (Tabla 9). No se identifica ninguna variación en los resultados de velocidad de corrosión entre

la aleación con o sin tratamiento térmico, lo que significa que no hay una afectación directa por el cambio de microestructural que se pueda presentar por un posterior tratamiento térmico.

Tabla 9. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización de la aleación de cobre sumergida en solución de ácido cítrico. Fuente: [45].

Muestra	E_{corr}/mV	$i_{corr}/\mu Acm^{-2}$
Aleación sin T. térmico	-30	9,0
Aleación con T. térmico	-30	9,0

2.4.2.3 Corrosión de las aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma en solución de borato. La aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma, al presentar buenas propiedades y resistencia a bajas temperaturas [3], puede llegar a ser trabajada en ambientes perjudiciales con presencia de cloruros. Por este motivo, Blanco et al [43], expandieron el estudio sobre la corrosión de la aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma a soluciones con borato, puesto que otros estudios han demostrado que los electrodos en solución buffer de borato pueden producir capas de óxido más compactas en la superficie [43].

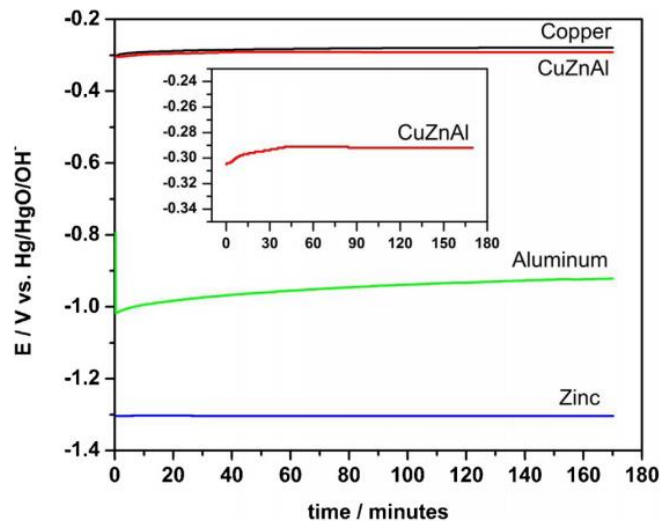
Para observar el efecto de la corrosión de la aleación Cu-Zn-Al SMA en contacto con una solución buffer de borato, Blanco y su grupo [43], fabricaron una aleación de composición 77.5% en peso cobre, 16% peso zinc y 6.5% en peso aluminio. Con el propósito de caracterizar electroquímicamente la aleación, se aplicaron técnicas de medición de potencial de circuito abierto y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Para el montaje de la celda electroquímica, la solución utilizada fue, una solución buffer de borato con pH 8,4 y temperatura de 25°C desaireada, que contiene $0.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ y $0.075 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Asimismo,

fue utilizado un electrodo de referencia Hg / HgO/OH⁻, junto con un contraelectrodo de platino y el electrodo de trabajo hecho a base de la aleación de cobre.

Las curvas de potencial a circuito abierto para el Cu, el Zn, el Al y la aleación Cu-Zn-Al SMA se presenta en la Fig 16. El potencial a circuito abierto de la aleación se estabiliza en -0.29 V después de transcurridos aproximados 40 min, muy similar al del cobre en estado puro. También se puede observar el aumento de potencial en el aluminio al aumentar el tiempo sugiriendo una formación óxidos de aluminio. Mientras que el potencial para el cobre y el zinc se estabiliza después de 10 min,

Figura 16. Potencial a circuito abierto para cobre puro, zinc, aluminio y aleación Cu-16% Zn-6.5% Al, sumergida solución buffer de borato a pH 8.4 y 25°C.

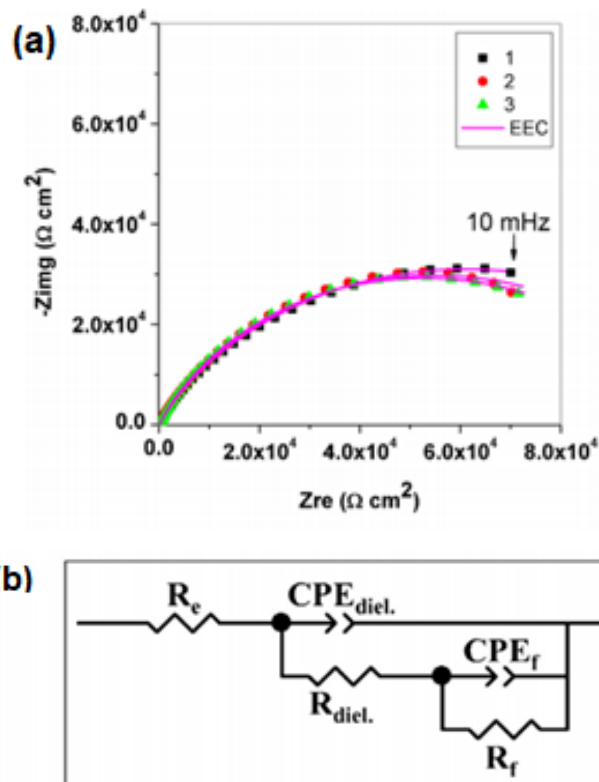
Tomada de [43].



Para determinar la composición de la capa que se forma en la aleación al entrar en contacto con la solución buffer de borato a pH 8.4 se usó XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) y AES (Auger electron spectroscopic). La capa estaba compuesta por ZnO-Al₂O₃ / Cu₂O-CuO, en la siguiente cantidad: Cu₂O > ZnO > Al₂O₃ > CuO. Según estos resultados y relacionando las curvas de potencial a circuito abierto, se observa una mayor formación de óxido sobre la superficie debido a que el cobre en

soluciones débilmente alcalinas se pasiva [47,48], e inhibe el proceso de corrosión. Ahora bien, para analizar la resistencia a la corrosión que ofrece esta capa protectora desarrollada en la aleación Cu-Zn-Al SMA, se analizaron los diagramas experimentales de Nyquist obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) (Fig 17). Se observa un semicírculo muy similar para los diferentes valores de tiempo, por ello se utilizó el circuito equivalente eléctrico (EEC) visto en la Fig 17-b, utilizado para ajustar los datos de impedancia y poder dar un mejor análisis de manera más simple.

Figura 17. (a) Diagrama Nyquist de la aleación Cu-16% Zn-6.5% Al, en solución buffer de borato a pH 8.4 y 25°C. A distintos tiempos: (1) 100 min, (2) 110 min, (3) 200 min. (b) Circuito eléctrico equivalente (EEC), ajustado a los datos de impedancia. Tomada de [43].



Como resultados del diagrama, ajustados a un circuito equivalente, se obtuvo una resistencia del electrolito de $175 \Omega \text{cm}^2$, la cual, es relativamente alta en comparación

con otros electrolitos, según los estudios en 0,5 M de NaCl a pH 3, la resistencia del electrolito fue de $3 \pm 2 \Omega\text{cm}^2$ [49,50]. Siguiendo con el análisis, la capacitancia del dieléctrico y la resistencia del dieléctrico (CPE_{diel} , R_{diel}) observadas en el circuito eléctrico equivalente registraron valores de 13,9 $\mu\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$ y 3,8 K Ωcm^2 respectivamente, que corresponden en este caso a la frecuencia más alta relacionada con las propiedades dieléctricas de la película de óxido, posiblemente una capa compleja de $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3 / \text{Cu}_2\text{O-CuO}$. Y la segunda parte del circuito (CPE_f , R_f) está asociada a las propiedades de transmisión de la capa de óxido, CPE_f corresponde al elemento de fase constante relacionado con la capacitancia de la película de óxido y R_f es la resistencia de la capa de óxido mixto, arrojando valores de 22 $\mu\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2}$ y 115 K Ωcm^2 , respectivamente. Cada uno de los resultados a diferentes tiempos de inmersión se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de los parámetros de EEC obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales para Cu-16% Zn-6.5% aleación de Al enfriada usando el EEC de la Fig. 3b. Fuente [43].

Tiempo de inmersión (min)	$R_e (\Omega\text{cm}^2)$	$CPE_{\text{diel}} (\mu\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2})$	n_1	$R_{\text{diel}} (x10^3\Omega\text{cm}^2)$	$CPE_f (\mu\text{Fs}^{n-1}\text{cm}^{-2})$	n_2	$R_f (x10^3\Omega\text{cm}^2)$
30	175	14,5	0,84	2,77	24,3	0,50	1,25
110	176	13,9	0,85	3,94	21,3	0,53	1,11
200	175	13,5	0,85	3,82	20,7	0,54	1,06

En la Tabla 8, se presentan los valores de resistencia del electrolito, resistencia y capacitancia del dieléctrico más externo, n_1 que corresponde a la rugosidad o heterogeneidad de la superficie del electrodo, también se registra la capacitancia de la película de óxido y la resistencia de la capa de óxido mixto, y n_2 que se asocia al transporte de especies, como iones o aniones dentro de la película. Con estos datos Blanco y su equipo et al [44], pudieron calcular valores como la capacitancia total

de la capa de óxido, la cual fue de $114 \mu\text{Fcm}^2$, un valor ligeramente más alto que el registrado en la literatura para el cobre [51]. También se logró calcular el espesor de la capa de óxido en 8 nm, lo que significa que es muy delgada y hace muy difícil su caracterización. Pero con la técnica de XPS se pudieron extraer y confirmar la existencia de Cu_2O , ZnO y Al_2O_3 sin la presencia de CuO , que probablemente se debe a su bajo contenido en la película de óxido.

Con los estudios y los análisis expuestos se puede concluir que el potencial a circuito abierto de la aleación Cu-Zn-Al con memoria de forma en solución buffer de borato a pH 8.4 y a 35°C fue de -0.29 V , un comportamiento muy similar al que presenta el cobre en estado puro, por lo cual los procesos que se presentan en la superficie están controlados principalmente por el cobre y complementados por la acción del zinc y del aluminio generando una capa de óxido más compacta. Además, la presencia del aluminio en la aleación disminuye la descincificación, que es uno de los mayores problemas en las aleaciones de cobre con alto contenido de zinc. Con el estudio de impedancia se pudo observar el buen comportamiento dieléctrico de la capa formada a partir de los óxidos en la superficie, demostrando así una buena resistencia a la corrosión en este medio.

2.5 DISCUSIÓN

El análisis efectuado sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones de cobre (Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni) con memoria de forma, permitió comprobar el carácter pasivo de la superficie de cada una de las aleaciones revisadas, por la formación de óxidos. Se observa una menor resistencia a la corrosión en soluciones con presencia de cloruros y a pH bajos, lo cual provoca un daño en la capa pasiva, llevando a una progresiva corrosión del material, atacando los límites de grano y por ende disminuyendo el efecto de memoria de forma en cada una de las aleaciones.

Las aleaciones Cu-Al-Ni con memoria de forma son resistentes a la corrosión en medios neutros libres de cloruros. Lo anterior debido a que en estas soluciones se desarrolla una capa pasiva constituida en mayor proporción por alúmina, la cual actúa como una capa barrera, evitando la liberación constante de iones. Por otra parte, en soluciones básicas libres de cloruros este tipo de aleaciones también exhiben resistencia frente a la corrosión, atribuido en este caso, principalmente a la presencia de níquel en la aleación. Sin embargo, la cantidad de níquel debe ser lo suficientemente alta para garantizar la resistencia a la corrosión, ya que las aleaciones Cu-Al-Ni con memoria de forma que poseen un bajo contenido de níquel, no presentan buena resistencia a la corrosión. Finalmente, en ambientes salinos este grupo de aleaciones también forman una capa pasiva, pero no lo suficientemente fuerte para proteger la aleación, puesto que los iones cloruro intervienen en la formación de la capa protectora, disminuyendo por ende la resistencia a la corrosión de la aleación.

En las aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma, de acuerdo con los estudios revisados de la literatura, se identificó que la presencia iones de cloruros afecta la resistencia a la corrosión de estas aleaciones. Además, este grupo de aleaciones tiene el problema de la descincificación, debido a su alto contenido de zinc. En los estudios analizados, se examinó el comportamiento frente a la corrosión a diferentes valores de pH, en soluciones con presencia de cloruros. Se observó que la capa pasiva que se desarrolla en estos ambientes está principalmente influenciada por la formación de alúmina que aporta cierta protección. Con el transcurso del tiempo, los cloruros producen la degradación de la capa de alúmina, descomponiéndola, es decir causando una desaluminización. Por otra parte, las aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma tienen alta resistencia a la corrosión en soluciones de borato. Se observó la formación de una capa pasiva sobre la aleación, la cual presenta altos valores dieléctricos, principalmente compuesta por óxido de cobre y complementada por la acción del zinc y del aluminio. Además, se destaca la importancia que tiene la presencia de aluminio para disminuir la descincificación. Lo

que indica que las aleaciones Cu-Zn-Al son adecuadas para ser utilizadas en presencia de boratos sin presentar degradación y pérdida de la capacidad de memoria de forma a corto plazo.

3. CONCLUSIONES

A partir del estudio bibliográfico ejecutado se pudo concluir que:

- Se logró dar una definición clara y completa sobre el fenómeno de memoria de forma en las aleaciones metálicas. Explicando su proceso de transformación, así como principales aplicaciones en la industria.
- Se pudo identificar las grandes características que poseen las aleaciones de cobre con memoria de forma, dando una mayor perspectiva al gran potencial de aplicación de las aleaciones Cu-Al-Ni y Cu-Zn-Al con memoria de forma.
- Se logró conocer de manera amplia las propiedades que ofrece las aleaciones Cu-Zn-Al con memoria de forma, dentro de las cuales se destacan la alta recuperación de deformación a bajas temperaturas, presentando una corrosión causada por la desaluminización de la capa pasiva en presencia de cloruros y demostrando alta resistencia a la corrosión en soluciones de borato.
- Se adquirió la información necesaria para resaltar las buenas propiedades de la aleación Cu-Al-Ni con memoria de forma a altas temperaturas, Además de observar que a pH básicos se presenta una mayor velocidad de corrosión ya que esta aleación con memoria de forma contiene una baja cantidad de níquel y por los estudios analizados, el contenido de níquel es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión para ambientes básicos con presencia de cloruros. Ya en ambientes neutros la aleación Cu-Al-Ni con memoria de forma, maneja composiciones ideales para desarrollar una capa pasiva de alúmina que le confiere mayor resistencia a la corrosión.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. LEXCELLENT, C. Shape-Memory Alloys Handbook London: John Wiley & Sons, Incorporated; 2013.
- [2]. TOBUSHI, Hisaaky, *et al.* Mechanical Properties of Shape Memory Materials New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2013.
- [3]. MONTECINOS, S., *et al.* Grain size evolution in Cu-based shape memory alloys. Journal of Materials Science. 2015 June: p. 3994-4002.
- [4]. REGINALD, F. Hamilton; ASHEESH, Lanba y OSMAN, Ozbulut. Fracture, Fatigue, Failure and Damage Evolution, Volume 5: Proceedings of the 2014 Annual Conference on Experimental USA: Springer; 2015.
- [5]. CAMPBELL, F.C. Phase Diagrams International ASM, editor: academic corporate government; 2012.
- [6]. CZECHOWICZ, Alexander y LANGBEIN, Sven. Shape Memory Alloy Valves: Basics, Potentials, Desing Menden, Germany: Springer; 2015.
- [7]. STORK, A.H. Modellbildung und Regelung von Formgedächtnisaktorsystemen. Düsseldorf: VDI-Verlag; 1997.
- [8]. VALENCIA, A. Transformaciones de fase en metalurgia Medellin: Universidad de Antioquia ; 1998.
- [9]. HUANG, W. M., *et al.* Shape memory materials. Materialstoday. 2010;: p. 54-61.
- [10]. WANGA, Jian, *et al.* The effect of point defects on the martensitic phase transformation. Materials Science and Engineering: A. 2006 November 25: p. 102-108.
- [11]. SOMOZA, Alberto. Aging behavior in Cu-Al-Be shape memory alloy. Journal of Applied Physics. 1999 Ene 1: p. 130-133.

- [12]. OTSUKA, K. y WAYMAN, C. M. Shape Memory Materials: Cambridge University Press; 1999.
- [13]. PICORNELL, C.; PONS, J. y CESARI, E. Stabilisation of martensite by applying compressive stress in Cu-Al-Ni single crystals. *Acta Materialia*. 2001 December; 49(4221-4230).
- [14]. SURU, M., *et al.* Precipitation Effects on the Martensitic Transformation in a Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2016 April: p. 1562-1569.
- [15]. BAGHERPOUR, M., *et al.* Effect of severe plastic deformation on shape memory and mechanical properties of Cu-Zn-Al Alloy. In 2016 International Conference on Nanomaterials: Application & Properties (NAP) Nanomaterials; 2016; Tehran, Iran.
- [16]. KANAYO ALANEME, Kenneth; ANITA OKOTETE, Eloho y MALEDI, Nthabiseng. Phase characterisation and mechanical behaviour of Fe-B modified Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Journal of Materials Research and Technology*. 2017: p. 136-146.
- [17]. BUJOREANU, L. G., *et al.* Thermal Memory Degradation in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy During Thermal Cycling with Free Air Cooling. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2011 April : p. 468-475.
- [18]. WARRAN, T. Actuator Design Using Shape Memory Alloys. *Mondotronic*. 1996; 2.
- [19]. YAWNY, A.; SADE, M. y LOVEY, F.C. Conceptual design of actuator applications with Cu-Zn-Al single crystals. *Materials Science and Engineering*. 1999: p. 789-794.
- [20]. CHEN, Bangyi, *et al.* Corrosion behavior of Cu and the Cu-Zn-Al shape memory alloy in simulated uterine fluid. in *Contraception*. 2005 April: p. 221-224.
- [21]. ASANOVIĆ, Vanja; DELIJIĆ, Kemal y JAUKOVIĆ, Nada. A study of transformations of β -phase in Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Scripta Materialia*. 2008 April; 58(7): p. 599-601.

- [22]. SAFAA, N. Saud, *et al.* Influence of Tin Additions on the Phase-Transformation Characteristics of Mechanical Alloyed Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloy. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A. 2016 October: p. 5242-5255.
- [23]. VAJPAI, S.K. ; DUBE, R.K. y SANGAL, S. Application of rapid solidification powder metallurgy processing to prepare Cu–Al–Ni high temperature shape memory alloy strips with high strength and high ductility. Materials Science & Engineering A. 2013 February: p. 32-42.
- [24]. SHARMA, Mohit; KUMAR VAJPAI, Sanjay y KUMAR DUBE, Ravindra. Processing and Characterization of Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Strips Prepared from Elemental Powders via a Novel Powder Metallurgy Route. Metallurgical and Materials Transactions A. 2010 July: p. 2905-2913.
- [25]. GOMEZ, Roberto. CORROSIÓN EN LA INDUSTRIA QUÍMICA. In Alicante UdADdQF. CORROSIÓN.; 2006.
- [26]. OROZCO CRUZ, Ricardo, *et al.* Corrosion: fenomeno natural, visible, catastrofico. Revista de divulgacion cientifica y tecnologia de la universidad veracruzana. 2007 mayo; 20(2).
- [27]. NOTOYA, T. Localized corrosion in copper tubes and the effect of anti-tarnishing pretreatment. Journal of Materials Science Letters. 1991 January: p. 389-391.
- [28]. PEÑA ANDRÉS, Francisco Javier. Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas. Memoria de Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias (especialidad Química) por la Universitat Politècnica de cataluña. Barcelona: Universidad Politecnica de cataluña, cataluña ; 2000.
- [29]. MOGHADDAM, Ahmad Ostovari; KETABCHI, Mostafa y BAHRAMI, Reza. Kinetic grain growth, shape memory and corrosion behavior of two Cu-based shape memory alloys after thermomechanical treatment. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013 October : p. 2896-2904.

- [30]. MORRIS, M.A. y LIPE, T. Microstructural influence of Mn additions on thermoelastic and pseudoelastic properties of Cu–Al–Ni alloys. *Acta Metallurgica et Materialia*. 1994 May; 42(5): p. 1583-1594.
- [31]. SAUD, S. N., *et al.* Correlation of microstructural and corrosion characteristics of quaternary shape memory alloys Cu–Al–Ni–X (X=Mn or Ti). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2014 Jul: p. 1158-1170.
- [32]. BADAWEY, Waheed A.; EL-RABIEI, Mohammed M. y NADY, H. Synergistic effects of alloying elements in Cu-ternary alloys in chloride solutions. *Electrochimica Acta*. 2014 February; 120: p. 39-45.
- [33]. SCHÜSSLER, A. y EXNER, H.E. The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater—II. The corrosion mechanism in the presence of sulphide pollution. *Corrosion Science*. 1993 November; 34(11).
- [34]. BADAWEY, Waheed A.; EL-RABIEI, Mohammed M. y NADY, H. Effect of nickel content on the electrochemical behavior of Cu–Al–Ni alloys in chloride free neutral solutions. *Electrochimica Acta*. september 2010: p. 913-918.
- [35]. KEAR, G. Corrosion Behavior of Heat Treated Nickel-Aluminum Bronze Alloy in Artificial Seawater. *Appl. Electrochem*. 2004: p. 1235-1241.
- [36]. WHARTON, J.A, *et al.* The corrosion of nickel–aluminium bronze in seawater. *Corrosion Science*. 2005 Dec; 47: p. 3336-3367.
- [37]. BADAWEY, Waheed A., *et al.* Electrochemical Behavior and Stability of Cu–Al–Ni Alloys in NaOH Solutions. Oldenbourg Wissenschaftsverlag. 2012 November.
- [38]. ROINE, A. HSC Chemistry ® 5.0 Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database Finland; 2002.
- [39]. GOJIC, Mirko, *et al.* Electrochemical and microstructural study of Cu–Al–Ni shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011 October; 509(41): p. 9782–9790.
- [40]. ALFANTAZI, A.M; AHMED, T.M y TROMANS, D. Corrosion behavior of copper alloys in chloride media. *Materials and Design*. 2009 August; 30(7): p. 2425-2430.

- [41]. KEAR, G.; BARKER, B.D y WALSH, F.C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media: a critical review. *Corrosion Science*. 2004 Jan; 46(1): p. 109-135.
- [42]. GÓMEZ DE SALAZAR, J.M; SORIA, A. y BARRENA, M.I. Corrosion behaviour of Cu-based shape memory alloys, diffusion bonded. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005; 387(1): p. 109-114.
- [43]. BLANCO, M., *et al.* On the electrochemical behavior of Cu–16%Zn–6.5%Al alloy containing the beta phase (martensite) in borate buffer. *Electrochimica Acta*. 2013 September; 107: p. 238-247.
- [44]. CELIS, J.P.; ROOS, J.R. y TERWINGHE, F. Corrosion Behavior of Beta and Martensitic Aluminum Brasses. *Journal of the Electrochemical society*. 1983 July: p. 2314-2320.
- [45]. VAZ, Luís Geraldo; GUASTALDI, Antônio Carlos y MARQUES DE BRITO, Adriano. Corrosión en medio ácido cítrico de una aleación metálica de cobre aplicada en la odontología. *Acta Odontológica Venezolana*. 2007 Sep; 45(3).
- [46]. ZIPPER, Jaime A., *et al.* Metallic copper as an intrauterine contraceptive adjunct to the “T” device. *American journal of obstetrics gynecology*. 1969 December: p. 1274–1278.
- [47]. MARCHIANO, S. L.; ELSNER, C. I. y ARVIA, A. J. The anodic formation and cathodic reduction of cuprous oxide films on copper in sodium hydroxide solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1980 May: p. 365-377.
- [48]. GENNERO DE CHIALVO, M. R. ; MARCHIANO, S. L. y ARVÍA, A. J. The mechanism of oxidation of copper in alkaline solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1984 March: p. 165-175.
- [49]. AMBROSE, J.; BARRADAS, R.G. y SHOESMITH, D.W. Investigations of copper in aqueous alkaline solutions by cyclic voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1973 September: p. 47-64.
- [50]. MORALES, J., *et al.* A comparative study of the passivation and localized corrosion of α -brass and β -brass in borate buffer solutions containing sodium

chloride: III. The effect of temperature. *Corrosion Science*. 1998 February–March: p. 177-190.

- [51]. FOLQUER, M. E., *et al.* Study of Copper Dissolution and Passivation Processes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *CORROSION SCIENCE*. 2002 March; 58(3): p. 240-247.

BIBLIOGRAFÍA

BADAWY, Waheed A., *et al.* Electrochemical Behavior and Stability of Cu-Al-Ni Alloys in NaOH Solutions. Oldenbourg Wissenschaftsverlag. 2012 November.

BADAWY, Waheed A.; EL-RABIEI, Mohammed M. y NADY, H. Effect of nickel content on the electrochemical behavior of Cu–Al–Ni alloys in chloride free neutral solutions. *Electrochimica Acta*. september 2010: p. 913-918.

BADAWY, Waheed A.; EL-RABIEI, Mohammed M. y NADY, H. Synergistic effects of alloying elements in Cu-ternary alloys in chloride solutions. *Electrochimica Acta*. 2014 February; 120: p. 39-45.

BLANCO, M., *et al.* On the electrochemical behavior of Cu–16%Zn–6.5%Al alloy containing the beta phase (martensite) in borate buffer. *Electrochimica Acta*. 2013 September; 107: p. 238-247.

CAMPBELL, F.C. *Phase Diagrams International* ASM, editor: academic corporate government; 2012

CELIS, J.P.; ROOS, J.R. y TERWINGHE, F. Corrosion Behavior of Beta and Martensitic Aluminum Brasses. *Journal of the Electrochemical society*. 1983 July: p. 2314-2320.

CHEN, Bangyi, *et al.* Corrosion behavior of Cu and the Cu–Zn–Al shape memory alloy in simulated uterine fluid. in *Contraception*. 2005 April: p. 221-224.

GOJIC, Mirko, *et al.* Electrochemical and microstructural study of Cu–Al–Ni shape memory alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2011 October; 509(41): p. 9782–9790.

HUANG, W. M., *et al.* Shape memory materials. *Materialstoday*. 2010;: p. 54-61.

KEAR, G.; BARKER, B.D y WALSH, F.C. Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media:a critical review. *Corrosion Science*. 2004 Jan; 46(1): p. 109-135.

LEXCELLENT, C. *Shape-Memory Alloys Handbook* London: John Wiley & Sons, Incorporated; 2013.

MONTECINOS, S., *et al.* Grain size evolution in Cu-based shape memory alloys. *Journal of Materials Science*. 2015 June: p. 3994-4002.

OTSUKA, K. y WAYMAN, C. M. *Shape Memory Materials*: Cambridge University Press; 1999.

VALENCIA, A. *Transformaciones de fase en metalurgia* Medellin: Universidad de Antioquia ; 1998.

VAZ, Luís Geraldo; GUASTALDI, Antônio Carlos y MARQUES DE BRITO, Adriano. Corrosión en medio ácido cítrico de una aleacion metálica de cobre aplicada en la odontología. *Acta Odontológica Venezolana*. 2007 Sep; 45(3).

YAWNY, A.; SADE, M. y LOVEY, F.C. Conceptual design of actuator applications with Cu–Zn–Al single crystals. *Materials Science and Engineering*. 1999: p. 789-794.