

TESIS
CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**EFFECTOS DE LA DIFUSIÓN EN
CRISTALES MARTENSÍTICOS
DE Cu-Zn-Al**

Pierre Arneodo Larochette

Manfred Ahlers
DIRECTOR

Pierre Arneodo Larochette
DOCTORANDO

Diciembre de 2003

Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo

República Argentina

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecerle a Manfred por haberme dejado trabajar con él y por la manera en que lo hizo, dándome libertad para desarrollar mi propio modo de trabajo, pero con la seguridad de un respaldo tanto humano como científico.

Debo agradecerle a Adriana, porque se dio cuenta del problema y me ayudó a entenderlo (creo).

Al Flaco, por su paciencia y disposición para transmitir su experiencia.

A Popi Gómez, porque me hizo las muestras cuando (yo) quería.

Al Pájaro Talauer, por su buena voluntad con la máquina y por la bobina.

A Pablito Riquelme, Raúl Stuke y Teresa Carrasco por estar siempre dispuestos a ayudar en el laboratorio. Y a Marta Carrizo por lo mismo, pero en el piso de arriba.

A Pablo Engañarás y Ernesto Scerbo por las cuestiones informáticas.

A los vidrieros Quique y Tuco, porque soportaron mi presión en los momentos de apuro.

A los personajes del taller Pedro, Eugenia, Maestro, Sergio, Gabriel (por la espera), Cacho y, bueno, al Pentke también, por las horas pasadas (más de mil, en una cuenta rápida). Y a los que se fueron (aunque no por esta razón): Fabiana, Graciela, Matías.

A los compañeros de la división Alfý, Marcos, Pancho, Ada, Ernesto, Misio, Horacio, Christian y a Armando y sus alumnos, Sonia, Beto, Gonzalo y Pablo. Gracias a todos por compartir estos años.

A Lina, por el brillo.

A Charly Ayala y Ernesto Aranda por la ayuda con el horno de arco.

Al personal del Instituto Balseiro, por su falta de formalidad y buena disposición.

A la CNEA y a la Fundación Antorchas por las becas.

Y a todos los que contribuyen diariamente para que mi vida sea mejor:

Los amigos; no los voy a poner a todos porque seguro que me olvido de alguno, pero quisiera en particular recordar a Pablo y a Koltona.

Muchas gracias Gaby y Seba por todo, y especialmente por el Retoño.

La cátedra de electrónica: Pablo, Roger y Enzo, y los alumnos.

Los habitantes del edificio de Materiales y de la oficina 514, en especial a las nuevas adquisiciones: Gastón, Juan Pablo, Valeria y Rubén.

Los amigos del fútbol, de la Banda Atómica y de la Camauita.

Mi familia: Tita, Marta y especialmente Joël.

Walter gracias por cederme el director, la aleación y los genes, y Jeannette, gracias por todo lo demás.

Y, finalmente, Fabiana y Luli a quienes quiero agradecerles por los años que hemos pasado juntos y que casualmente coinciden con los de esta tesis, y por todo lo que me dan. Espero que sean muchos más (pero sin tesis).

Resumen

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos en la investigación, mediante técnicas experimentales, de dos procesos asociados a la transformación martensítica y la difusión atómica en aleaciones de Cu-Zn-Al.

La transformación martensítica es una transformación de primer orden en el estado sólido, cuya característica principal, a los efectos de esta tesis, es su condición de no difusiva. Es decir que el producto de la transformación hereda el ordenamiento atómico de la fase de partida (la fase *bcc* β en las aleaciones estudiadas). En el estado martensítico este orden no es necesariamente favorable energéticamente, de manera que si se permite la difusión se produce un reordenamiento que tiene como consecuencia una reducción de la energía de la martensita en relación a la de la fase β . Este proceso se denomina estabilización de la martensita. Como consecuencia de esta estabilización, se observa un aumento de la temperatura de retransformación de la fase martensítica a la fase β .

Después de un envejecimiento de la fase *2H* (una de las fases martensíticas), bajo determinadas condiciones se observa un aumento de la temperatura de retransformación a la fase β de más de 300°C. Esto constituye un fenómeno anormal en relación al comportamiento de otras fases martensíticas. Este tema fue investigado mediante técnicas dilatométricas, ensayos mecánicos y observaciones de microscopía electrónica de transmisión. Los resultados, que se presentan en los capítulos 3, 4 y 5 indican que la causa de este gran aumento de la temperatura de retransformación a la fase β se debe fundamentalmente a la contribución de la energía de orden. Se encontró que para que este proceso ocurra es necesario realizar un envejecimiento bajo carga que tiene como resultado una modificación en los parámetros de red de la estructura *2H*.

La segunda parte de esta tesis, los capítulos 6 y 7, fue dedicada al estudio del efecto doble memoria de forma (TWME) en policristales de Cu-Zn-Al. El TWME se refiere a un cambio de forma reversible que se observa durante una transformación martensítica. En este caso se involucran la fase β y la martensita *18R*. De estudios previos con monocristales se sabe que es posible inducir el TWME mediante un método que se basa en la estabilización de la martensita. En este trabajo se muestra que también es posible utilizar este método con materiales policristalinos. La capacidad de realizar trabajo de policristales con TWME inducido por estabilización de la martensita fue medida y comparada con resultados obtenidos por diversos métodos.

Abstract

In this thesis work experimental results are reported on the influence of diffusional processes on the martensitic transformation.

The martensitic transformation is a first order phase transition in the solid state, that is characterized by being diffusionless. It implies that the martensite inherits the ordered atom distribution from the matrix phase, the *bcc* based β phase in the alloys studied here. This atom distribution is not necessarily the most favorable energetically; if atom redistributions by diffusion are permitted, it leads to a lowering of the free energy of the martensite with respect to the β phase and is observed to shift the retransformation temperature to the β phase to higher temperatures. For this reason it is called stabilization of the martensite. In this work the influence of diffusion on the $2H$ martensite and on the two way shape memory effect (TWME) in polycrystals of $18R$ martensite is studied.

After aging the $2H$ martensite an increase in the retransformation temperature by more than 300°C is observed, a much larger change than in the other, the $18R$ martensite. This effect has been studied by using dilatometry, mechanical tests and transmission electron microscopy (TEM). The results are presented in chapters 3, 4 and 5. They show that the main reason for the large temperature shift is the change in long-range order during diffusion. For it to be complete it is necessary to age under an applied stress which results in the modification of the lattice parameters of $2H$.

The TWME has been studied for polycrystals of $18R$ martensite in Cu-Zn-Al alloys. The results are described in chapters 6 and 7. From previous studies it is known that in single crystals a perfect TWME can be obtained simply by aging the martensite in the desired shape. In the present work it is shown that it is possible to use this method also for polycrystals, and that work against an opposing force can be done. A detailed evaluation assesses how the TWME can be manipulated by different methods.

Contenidos

1	Introducción	5
1.1	La transformación martensítica	6
1.1.1	Características generales	6
1.2	El sistema Cu-Zn-Al	7
1.2.1	La fase martensítica $18R$	11
1.2.2	La fase martensítica $2H$	14
1.3	Los procesos difusivos en Cu-Zn-Al	17
1.3.1	La estabilización de la fase martensítica $2H$	18
1.3.2	El efecto doble memoria de forma	19
1.4	Objetivos de este trabajo	20
2	Generalidades del método experimental	23
2.1	Fabricación de las muestras	23
2.2	Caracterización de las muestras	29
2.3	Detalles de los equipos experimentales	33
2.3.1	Tratamientos térmicos	33
2.3.2	Ensayos mecánicos	33
2.3.3	Mediciones de dilatometría	34
2.3.4	Microscopía óptica y electrónica de transmisión	35
3	La fase martensítica $2H$	37
3.1	La transformación directa $\beta \rightarrow 2H$	38
3.1.1	Cristalografía	38
3.1.2	Estabilización de la martensita $2H$ obtenida por transformación directa	43
3.2	La transformación indirecta $\beta \rightarrow 18R \rightarrow 2H$	55
3.2.1	Estabilización de la martensita $2H$ obtenida por transformación indirecta	58
3.3	Discusión y conclusiones	64
4	La transformación martensítica $2H \leftrightarrow 18R_2$ y la distorsión ortorrómbica de la fase $2H$	67
4.1	El ciclo pseudoelástico $2H \leftrightarrow 18R_2$	68
4.1.1	Martensita $2H$ inducida por el método indirecto de transformación	68

4.1.2	Martensita $2H$ inducida por el método directo de transformación	73
4.1.3	La relación entre el valor de σ_{T1} y la forma del ciclo . . .	75
4.1.4	Posibles aplicaciones	77
4.2	La tensión σ_{T1} y su relación con la distorsión ortorrómbica de la fase $2H$	78
4.3	Conclusiones	83
5	La estabilidad de la fase $2H$: influencia del orden atómico y de la distorsión ortorrómbica	85
5.1	La evolución de σ_{T1} durante el envejecimiento	86
5.1.1	Martensita $2H$ inducida por el método indirecto de transformación	87
5.1.2	Martensita $2H$ inducida por el método directo de transformación	91
5.1.3	La elongación asociada a la reducción de la distorsión ortorrómbica	94
5.2	La relación entre la disminución de σ_{T1} y la estabilización de la fase $2H$	95
5.2.1	Transformación bajo carga	97
5.3	Discusión sobre la estabilidad relativa entre las fases β y $2H$.	101
5.4	Conclusiones	110
6	El efecto doble memoria de forma en muestras policristalinas de Cu-Zn-Al	111
6.1	El TWME en muestras con tamaño de grano pequeño	111
6.1.1	Envejecimiento a alta temperatura	112
6.1.2	La deformación plástica	126
6.1.3	Ensayos a baja temperatura	128
6.2	El TWME en muestras con tamaño de grano grande	130
6.2.1	Ensayos en compresión	131
6.2.2	Ensayos en tracción	135
6.3	Discusión y conclusiones	138
7	El TWME y su capacidad de realizar trabajo	141
7.1	Policristales de grano grande	142
7.2	Policristales de grano pequeño	147
7.3	Comparación entre los distintos tamaños de grano y tratamientos	149
7.4	Discusión y conclusiones	152
8	Conclusiones y propuestas para futuras investigaciones	155
8.1	La estabilidad de la fase $2H$	155
8.1.1	Propuestas de investigación	157
8.2	El efecto doble memoria de forma	159
8.2.1	Propuestas de investigación	160

8.3 Conclusiones generales	160
A Tablas de valores	163
B Publicaciones relacionadas con esta tesis	165

Capítulo 1

Introducción

La difusión en cristales martensíticos es en realidad un campo de investigación muy amplio, que puede ser abordado desde diferentes puntos de vista y con técnicas experimentales de lo más variadas. En particular, en este trabajo de tesis se presenta el resultado del estudio de dos problemas asociados con los procesos difusivos en aleaciones de Cu-Zn-Al.

En la primera parte se investiga la influencia de tratamientos de envejecimiento sobre la estabilidad de la fase martensítica $2H$ en monocristales de Cu-Zn-Al.

En segundo lugar y relacionado con las aplicaciones de estos materiales, se estudia el efecto doble memoria de forma (TWME) inducido mediante el envejecimiento de la martensita $18R$, analizando principalmente la influencia del tamaño de grano en aleaciones policristalinas de Cu-Zn-Al obtenidas por distintos procesos de fabricación.

Organización de la tesis. En este primer capítulo se presenta una breve descripción de algunos aspectos relacionados con la transformación martensítica y luego una introducción al sistema Cu-Zn-Al. También se trata la influencia de los procesos difusivos sobre las propiedades de la martensita; se incluye un resumen de los antecedentes que se encuentran en la literatura con referencia a las dos líneas de investigación mencionadas.

El capítulo 2 está dedicado a la descripción de los procesos de fabricación, caracterización y medición de las muestras, y de los equipos utilizados en cada etapa.

El problema de la estabilidad de la martensita $2H$ se trata en los capítulos 3, 4 y 5, donde también se presentan algunos resultados relacionados con la transformación $2H \leftrightarrow 18R_2$ (otra de las fases martensíticas).

En los capítulos 6 y 7 se analizan el efecto doble memoria de forma obtenido por envejecimiento de la martensita $18R$ y la capacidad del mismo de realizar trabajo, respectivamente.

Finalmente, en el capítulo 8 se presentan las conclusiones de este trabajo.

1.1 La transformación martensítica

Esta tesis está basada fundamentalmente en las transformaciones martensíticas, utilizadas como medio para obtener las fases y como herramienta para estudiarlas; por esta razón en esta primera sección se presenta una descripción más detallada de sus propiedades.

1.1.1 Características generales

Las transformaciones martensíticas son transformaciones de fase en el estado sólido que forman parte de las denominadas transformaciones no difusivas. Según una clasificación de Cohen et al. de 1979 [1] las transformaciones no difusivas pueden describirse mediante una deformación homogénea de la red de Bravais, o mediante *shuffles* o una combinación de ambos. Un *shuffle* es un movimiento coordinado de átomos cuyo resultado es un desplazamiento relativo dentro de la celda, pero sin modificar la red de Bravais. Las transformaciones no difusivas se dividen, entonces, en aquéllas donde la cinética y la morfología están dominadas por los *shuffles* y aquéllas en las que la deformación de la red tiene mayor importancia. Este segundo grupo, a su vez, se divide según la magnitud relativa de las dos componentes que definen una deformación homogénea: la dilatación y la cizalladura. Las transformaciones martensíticas y cuasimartensíticas pertenecen a este último subgrupo. En el caso de las martensíticas la cinética está dominada por la energía de la deformación, mientras que en las cuasimartensíticas es determinante la energía vibracional de la red.

La fase de partida, o de alta temperatura, en una transformación martensítica se denomina matriz o austenita y el producto, martensita. Como consecuencia de la transformación no difusiva, la martensita hereda la composición, el orden configuracional y los defectos de la fase matriz.

Las martensíticas son transformaciones de primer orden, que se desarrollan a través del mecanismo de nucleación de placas y posterior crecimiento de las mismas. La interfase que separa la fase matriz de la martensítica es un plano sin distorsión que pertenece simultáneamente a ambas estructuras. Es el denominado plano de hábito y su orientación cristalográfica depende de las estructuras que se relacionan a través de la transformación. Habitualmente se encuentran dos maneras de acomodar estas estructuras: modificando la martensita mediante la introducción de cizalladuras o mediante la formación de maclas (ver [2]). Las maclas relacionan dos estructuras a través de una operación de simetría que puede ser una reflexión en un plano o una rotación de 180° sobre un eje.

Para inducir la fase martensítica por temperatura a partir de la fase matriz es necesario producir un enfriamiento. La transformación comienza a una temperatura denominada M_S (Martensite start) y termina a una temperatura M_F (Martensite finish). En la retransformación a la fase matriz, inducida mediante un calentamiento, se definen dos temperaturas, A_S (Austenite

start) de comienzo y A_F (Austenite finish) de finalización. La diferencia entre A_F y M_S determina la histéresis del ciclo completo de transformación y retransformación.

Debido a la relación cristalográfica bien definida entre las fases involucradas, y dependiendo del grado de simetría de la fase matriz, existen varias maneras equivalentes de formar la martensita durante la transformación. Como resultado se obtienen las denominadas variantes martensíticas, que tienen todas la misma estructura. En principio estas variantes son energéticamente equivalentes y sólo difieren en su orientación. Estas variantes forman grupos de autoacomodo, que reciben este nombre porque los cambios de forma se compensan cuando están presentes todas las variantes de un mismo grupo. Como consecuencia de la equivalencia energética de las mismas, durante una transformación inducida por temperatura, se nuclean varias variantes de manera de minimizar el cambio de forma.

1.2 El sistema Cu-Zn-Al

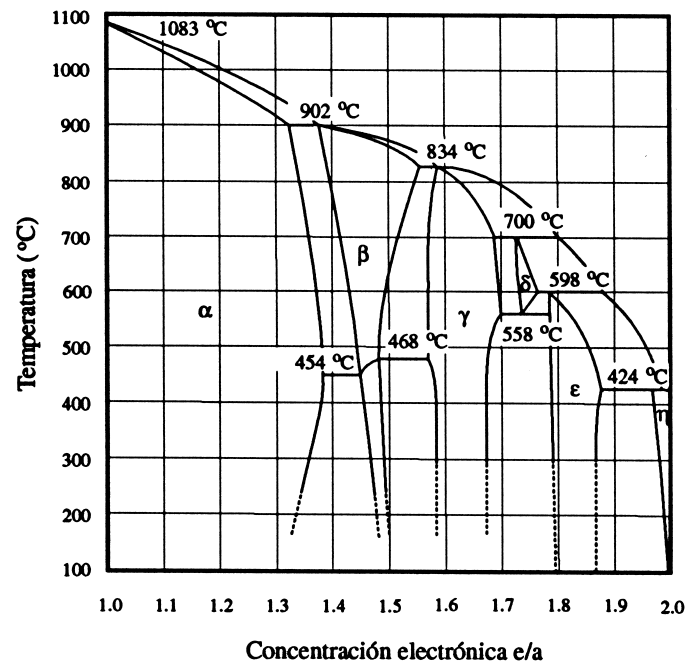


Figura 1.1: *Diagrama de fases estables de la aleación Cu-Zn en función del parámetro e/a y la temperatura [3].*

El diagrama de fases estables de estas aleaciones está gobernado principalmente por la concentración electrónica y la temperatura, como ocurre con todo el grupo de aleaciones de Hume-Rothery al que pertenecen [4]. La concentración electrónica e/a es un parámetro que mide la cantidad de electrones de conducción por átomo y es función de la composición atómica del material. Los metales nobles en los que están basados las aleaciones de

Hume-Rothery (Ag, Au o Cu) proporcionan un electrón de conducción por átomo, mientras que la contribución de los aleantes puede ser de dos (Be, Cd o Zn), tres (Al, Ga o In) o incluso cuatro (Ge, Si o Sn) electrones por átomo. De esta manera, al fabricar una aleación de Cu y Zn, por ejemplo, se puede obtener un valor de e/a comprendido entre 1 y 2, correspondiendo al Cu o Zn puros respectivamente. En la figura 1.1 [3] se presenta el diagrama de fases estables de esta aleación binaria. La secuencia de fases de equilibrio que se observa en general en las aleaciones de Hume-Rothery cuando se aumenta e/a comienza en una fase fcc α , y siguen una bcc β , una fase cúbica compleja γ y estructuras hexagonales [4].

En la figura 1.2 se pueden apreciar la superficie de *liquidus* y algunos cortes isotérmicos del diagrama de fases estables de la aleación ternaria Cu-Zn-Al [5]. Si bien los campos de estabilidad de las fases son más complejos, se observa que, comenzando desde la esquina rica en Cu de los diagramas, la secuencia de fases es aproximadamente la misma. Es decir, primero la fase α (correspondiente al Cu puro), luego β y posteriormente γ .

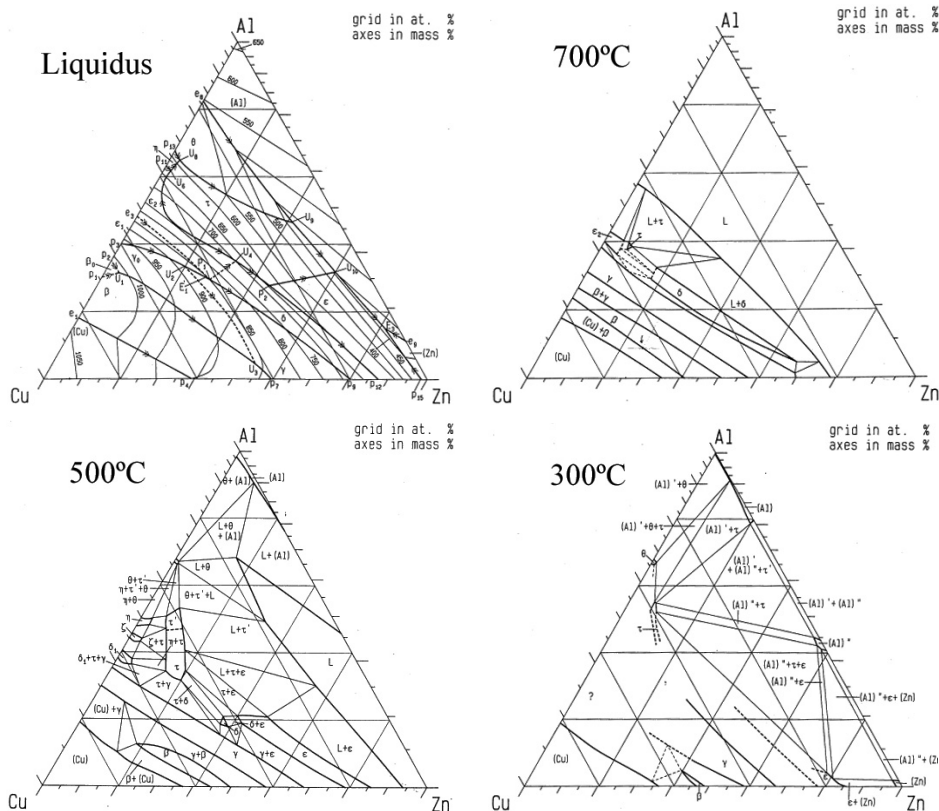


Figura 1.2: Superficie de liquidus y cortes isotérmicos a 700, 500 y 300°C del diagrama de fases de la aleación ternaria Cu-Zn-Al [5].

De especial interés para los propósitos de este trabajo de tesis es la fase β , estable sólo a temperaturas elevadas y concentraciones electrónicas cer-

canas a 1.48. Como se muestra en la figura 1.1 su campo de estabilidad aumenta al elevar la temperatura. Esto es consecuencia de su alta entropía vibracional y es una característica recurrente de la fase β en las aleaciones de Hume-Rothery. Dependiendo de la composición, si la fase β es enfriada lentamente, permitiendo la difusión atómica, se produce una descomposición en las fases de equilibrio. Por el contrario, si se la enfría rápidamente (mediante un templado en agua, por ejemplo) puede ser retenida en forma metaestable. Durante el enfriamiento la estructura sufre un ordenamiento $B2$ a primeros vecinos a una temperatura de aproximadamente 530°C [6]. A una temperatura más baja, que varía fuertemente con la composición, se obtiene también orden $L2_1$ a segundos vecinos. Estos dos tipos de ordenamiento pueden ser descritos en la fase β en base a cuatro subredes fcc (subredes I a IV) superpuestas en la manera que se muestra en la figura 1.3, con una cierta probabilidad de ocupación P_A del elemento A en cada una de ellas [7]. La celda que se muestra está formada por ocho celdas bcc .

Cuando la estructura es desordenada, como en el caso de la fase β a alta temperatura, la probabilidad de ocupación es la misma en todas las subredes e igual a la concentración atómica C_A del elemento. Es decir,

$$P_A^I = P_A^{II} = P_A^{III} = P_A^{IV} = C_A$$

Si el orden es $B2$

$$P_A^I = P_A^{II} \neq P_A^{III} = P_A^{IV}$$

Y en el caso del ordenamiento $L2_1$

$$P_A^I = P_A^{II} \neq P_A^{III} \neq P_A^{IV} \neq P_A^I$$

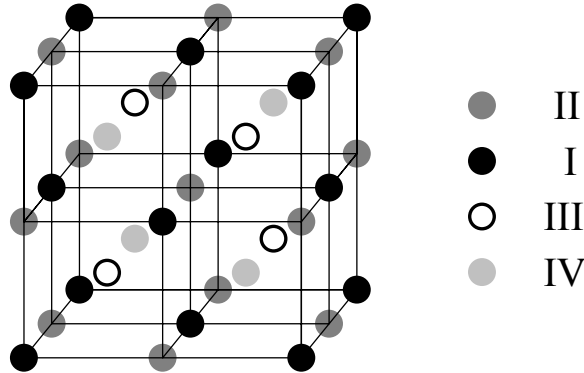


Figura 1.3: Definición de las subredes fcc I, II, III y IV en la estructura bcc correspondiente a la fase β .

A partir de la fase β retenida a bajas temperaturas, alrededor de la temperatura ambiente, se puede obtener un nuevo conjunto de fases metaestables a

través de transformaciones martensíticas. En general estas fases martensíticas se pueden describir como apilamientos de planos compactos con diferentes secuencias. Un plano compacto está formado por átomos colocados en los sitios A (oscuros) de la figura 1.4 a. A estos planos también se los denomina basales y, en el caso particular de las estructuras martensíticas de las aleaciones de Cu-Zn-Al, derivan de planos tipo $\{110\}$ de la fase β . En la figura 1.4 a se indica la subred a la que pertenece cada posición atómica, en correspondencia con la figura 1.3.

Cuando la fase matriz posee orden B2 las subredes I y II son equivalentes, al igual que las subredes III y IV. Por lo tanto, existen dos maneras de colocar un segundo plano para formar un apilamiento que resulte también compacto en la dimensión vertical: en las posiciones B o C (y las equivalentes), que se encuentran en el centro de triángulos definidos por las posiciones A (ver figura 1.4 a).

Si la estructura posee orden $L2_1$ de largo alcance las subredes III y IV dejan de ser equivalentes y por lo tanto el número de posibilidades se incrementa, con el agregado de las posiciones B' y C' que se indican en la figura 1.4 b. En la formación de un apilamiento compacto se deben superponer posiciones correspondientes a letras distintas, alternando entre sitios que tienen prima (') y los que no la tienen.

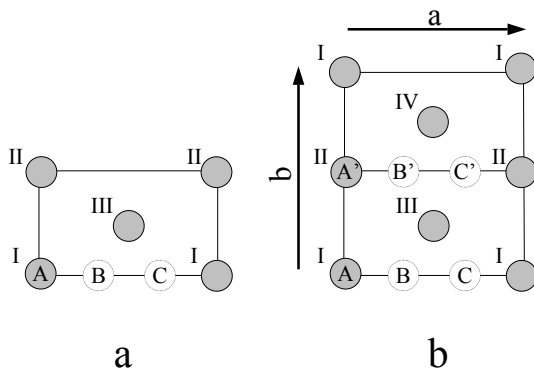


Figura 1.4: Planos compactos en la martensita. En ambas figuras los átomos colocados en los sitios oscuros forman planos compactos. a) Se indican las posiciones B y C, no equivalentes cuando se hereda orden B2. b) Esquema correspondiente cuando se hereda orden $L2_1$; ahora las posiciones A', B' y C' tampoco son equivalentes. Se indican los ejes a y b (pertenecientes al plano basal).

Esta manera esquemática de modelar las fases martensíticas no es estrictamente correcta debido a que, por lo general, se observan distorsiones respecto de las posiciones ideales cuando existe un ordenamiento de los átomos según su especie. Comparando las características del plano basal y de los planos $\{110\}$ de la fase β de los que deriva, se puede ver que en el primer caso la relación ideal entre las distancias a y b (de la figura 1.4 b) es igual a

$$\frac{a}{b} = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (1.1)$$

mientras que en la fase β la relación correspondiente vale

$$\frac{a}{b} = \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (1.2)$$

Para caracterizar situaciones intermedias se define el parámetro Ψ , que se relaciona con a y b según la ecuación

$$\frac{a}{b} = \frac{1}{2}\sqrt{1 + 2\Psi^2} \quad (1.3)$$

Si $\Psi = 1$, la relación entre los parámetros a y b corresponde a la de una estructura hexagonal. Si $\Psi \neq 1$, la relación entre los parámetros a y b se modifica y el plano basal sufre una leve distorsión ortorrómbica. En lo que sigue de este trabajo se identificará como una estructura sin distorsión ortorrómbica a aquella que tenga $\Psi = 1$. En caso contrario se dirá que tiene distorsión ortorrómbica. Como se verá más adelante, estas diferencias pueden llegar a definir el campo de estabilidad de las fases.

En la figura 1.5 se presenta un resumen de las estructuras martensíticas de interés en esta tesis. La fase que se forma mediante el enfriamiento de la fase β en el rango inferior de e/a es la *fcc* ordenada si $\Psi = 1$ ($3R$ cuando se hereda el orden $B2$, o $6R$ cuando se hereda el orden $L2_1$), en el rango superior de e/a es hexagonal ($2H$), con distorsión ortorrómbica si $\Psi \neq 1$, y en la región intermedia es $9R$ o $18R$ (también dependiendo del tipo de orden). La fase $18R_2$ es una variación del apilamiento $18R$ que se encuentra cuando la transformación se induce a partir de la martensita $2H$ en algunos casos particulares que serán descriptos en el capítulo 4.

1.2.1 La fase martensítica $18R$

Esta fase es la que se forma por enfriamiento a partir de la fase β en el rango intermedio de e/a , es decir alrededor de 1.48. Como se muestra en la figura 1.5 su estructura consiste en un apilamiento de 18 planos compactos cuando la fase β original posee orden $L2_1$. En caso de tener orden $B2$, en su lugar se forma un apilamiento de 9 planos denominado $9R$. En la transformación $\beta \rightarrow 18R$ se pueden generar 24 variantes martensíticas, distribuidas en seis grupos de autoacomodo.

La histéresis de esta transformación es pequeña, del orden de 5°C , por lo que se puede estimar con bastante precisión la temperatura T_0 que corresponde al equilibrio termodinámico entre las fases como $T_0 = (A_F + M_S)/2$.

La transformación $\beta \rightarrow 18R$ puede ser también inducida mediante la aplicación de una tensión mecánica a una temperatura superior a M_S . Suponiendo que no se introducen deformaciones adicionales (plásticas, por ejemplo) por la aplicación de esta tensión, se obtiene una relación entre la tensión resuelta

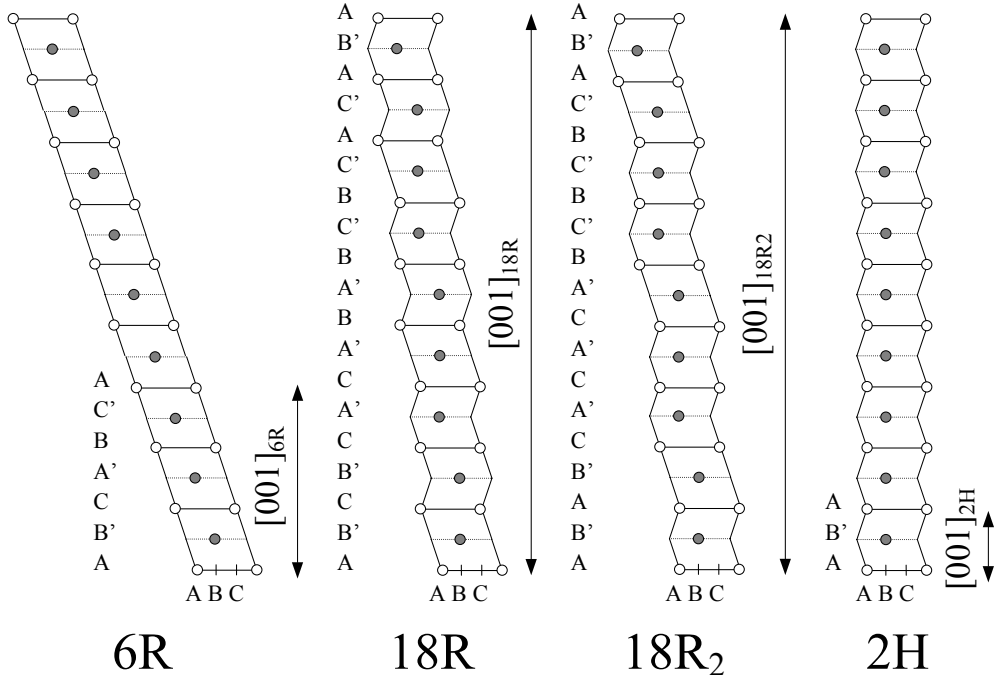


Figura 1.5: Las estructuras martensíticas descritas como apilamientos de planos compactos.

τ_M y la temperatura T dada por una extensión de la ecuación de Clausius-Clapeyron (ver [7])

$$\frac{d\tau_M}{dT} = \frac{\Delta S(T)}{V\gamma_0} \quad (1.4)$$

donde $\Delta S(T)$ es el cambio de entropía entre las fases, V el volumen (que es aproximadamente igual para ambas fases) y γ_0 la magnitud de la deformación por cizalladura.

La tensión resuelta τ permite independizarse de la orientación del eje tensil, y su relación con la tensión mecánica aplicada σ está dada por

$$\tau = \mu\sigma \quad (1.5)$$

donde μ es el factor de Schmid, y se calcula en base a la orientación cristalográfica del eje tensil (sobre el que se aplica la carga) según la ecuación

$$\mu = \cos \phi \cos \lambda \quad (1.6)$$

donde ϕ y λ son los ángulos comprendidos entre el eje tensil y el plano de hábito, y entre el eje tensil y la dirección de cizalladura respectivamente.

En el caso de los latones, ΔS es aproximadamente independiente de la temperatura para $T > 50K$, por lo que la relación entre τ_M y T resulta lineal, como se muestra en el diagrama de fases de la figura 1.6.

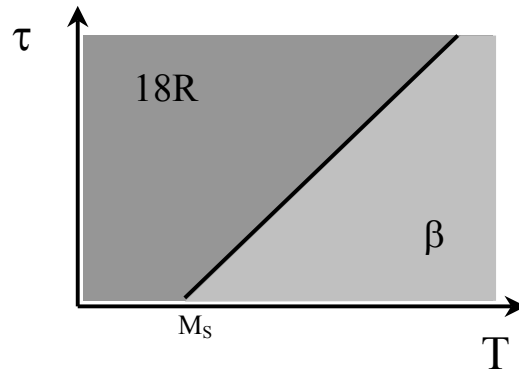


Figura 1.6: Diagrama de fases metaestables de una aleación de Cu-Zn-Al con e/a alrededor de 1.48 en función de la temperatura y la tensión resuelta. A la temperatura M_S se produce la transformación espontánea entre las fases β y 18R.

En la figura 1.7 se presenta una curva de tensión mecánica en función de la deformación del material, registrada durante un ciclo de transformación y retransformación entre las fases β y 18R a una temperatura superior a M_S .

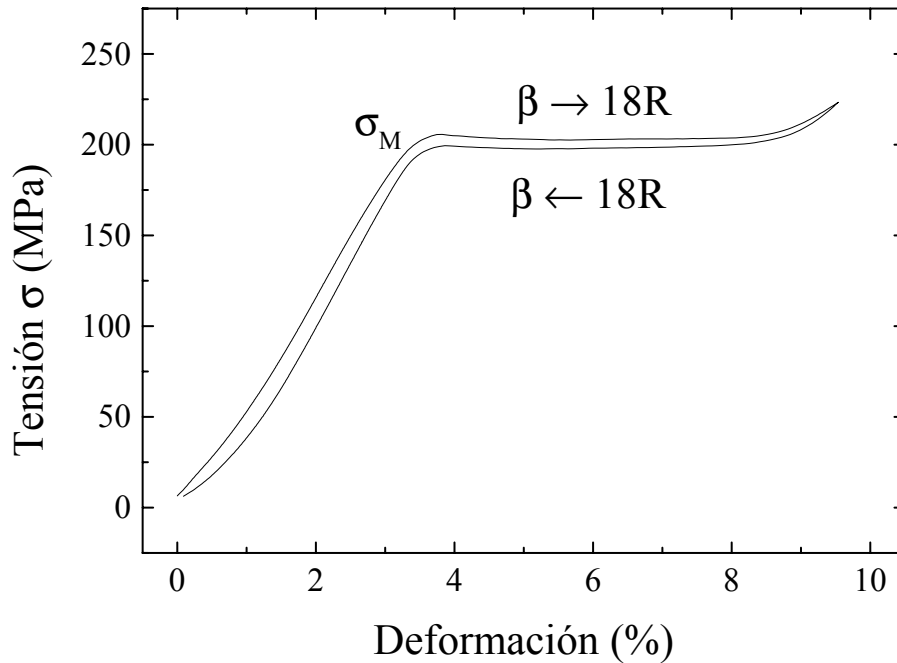


Figura 1.7: Un ciclo pseudoelástico medido durante la transformación $\beta \leftrightarrow 18R$, a una temperatura superior a M_S (Gentileza de J. L. Pelegrina).

Al aplicar una tensión creciente desde cero se distinguen tres etapas: en un principio el material en fase β se deforma elásticamente, de la misma manera en que lo haría si no existiera la transformación. Al llegar a una tensión σ_M comienza la transformación a la fase 18R, que se desarrolla a tensión

aproximadamente constante hasta que la totalidad del material cambia a fase martensítica. Cuando termina la transformación, sigue un comportamiento elástico pero con constantes correspondientes a la fase martensítica. Siempre y cuando no se llegue a la tensión de fluencia, al descargar se recupera la forma en fase matriz. Por esta razón se denomina pseudoelástico a este tipo de ciclo.

A diferencia de lo que ocurre en transformaciones por temperatura, en este caso sólo se induce la variante que permite la máxima deformación en la dirección de aplicación de la tensión.

1.2.2 La fase martensítica $2H$

Como ya se mencionó, cuando la transformación martensítica es inducida por enfriamiento en una aleación de Cu-Zn-Al con concentración electrónica e/a alta, se forma la estructura $2H$ (hexagonal con distorsión ortorrómbica).

La relación cristalográfica entre las fases β y $2H$ determina la existencia de las seis variantes martensíticas que se presentan en la figura 1.8, en proyecciones estereográficas correspondientes a la dirección $[001]$ de la fase cúbica β [8]. La orientación de cada una de ellas respecto de la fase β está definida por las orientaciones de sus ejes (a y b , definidos en la figura 1.4, y c , la normal). En estas figuras se introduce también el concepto de triángulo unidad de la fase β (dibujado en cada una de las proyecciones). Dado que la fase β es cúbica, cualquier orientación en la proyección estereográfica se corresponde con una orientación dentro del triángulo a través de una operación de simetría. Por esta razón, en el caso de la fase β alcanza con una descripción referida a las orientaciones incluidas dentro de este triángulo.

De la misma manera que con la fase $18R$, es posible inducir la transformación martensítica a la fase $2H$ mediante la aplicación de una tensión mecánica. En la figura 1.9 se presenta esquemáticamente el diagrama de fases tensión (τ) - temperatura (T) correspondiente a las aleaciones de Cu-Zn-Al con $e/a \approx 1.53$. Se observa que también es posible inducir transformaciones por tensión mecánica entre las dos fases martensíticas.

Existen, en la literatura, estudios realizados sobre la martensita $2H$ obtenida por dos métodos diferentes: El primero es el método directo desde la fase β , aplicando una tensión mecánica a una temperatura entre M_S y $M_S + 25^\circ C$. A diferencia de lo que ocurre con la martensita $18R$, en este caso no se observa un ciclo pseudoelástico. A causa de la mayor histéresis de la transformación, la estructura $2H$ queda retenida al descargar.

El segundo método, denominado indirecto, consiste en inducir primero la fase $18R$ por tensión a una temperatura por encima de $M_S + 25^\circ C$ (figura 1.9), luego enfriar a carga constante hasta una temperatura menor que M_S y, finalmente, descargar. A continuación se presenta un resumen de resultados hallados en la literatura en relación a la aplicación del método directo [9, 10] y del indirecto [11].

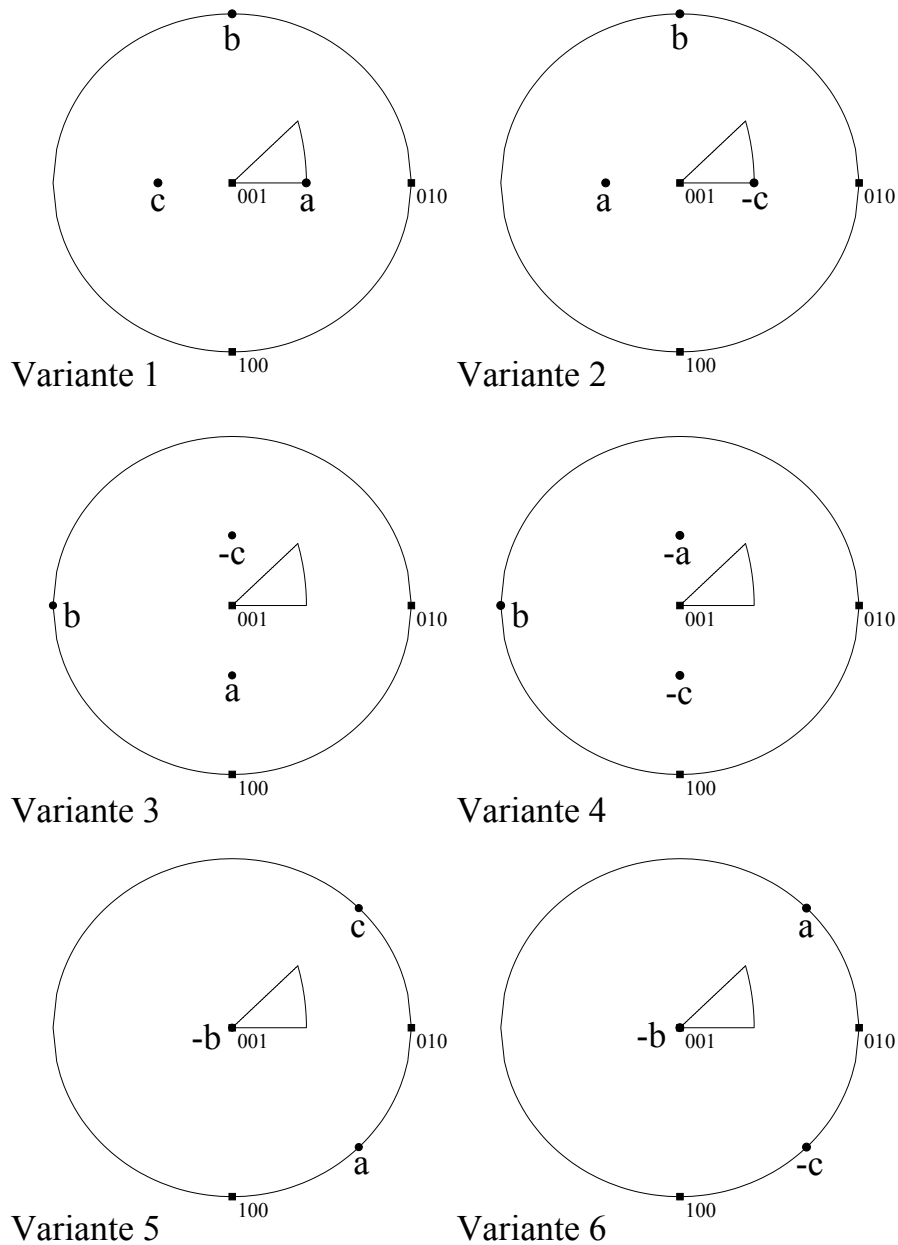


Figura 1.8: *Proyecciones estereográficas correspondientes a las variantes martensíticas de la fase 2H [8].*

Fase 2H obtenida por el método directo. Dependiendo de la orientación del eje tensil, Pelegrina y Ahlers [9] obtuvieron dos tipos de transformación. En un caso, correspondiente al eje A de la figura 1.10, observaron primero la nucleación de placas de martensita 18R (con plano de hábito H_{18R}^A) y luego la aparición de una nueva interfase entre la mezcla de fases $\beta + 18R$ y la martensita 2H (el plano indicado como H_{2H}^A en la figura 1.10). Esta situación corresponde a la figura 1.11 a.

En el segundo caso, el del eje B, también se observó al principio una

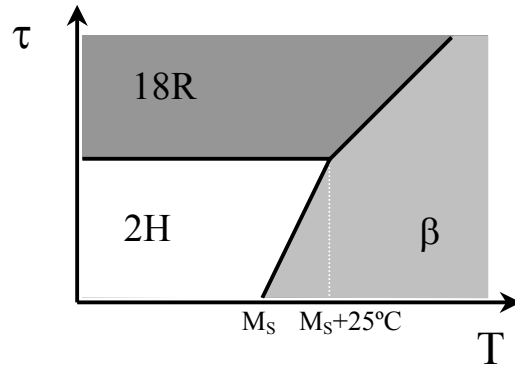


Figura 1.9: Diagrama tensión (τ) - temperatura (T) de fases metaestables de una aleación de Cu-Zn-Al con e/a alrededor de 1.53. A la temperatura M_S se produce la transformación espontánea entre las fases β y $2H$.

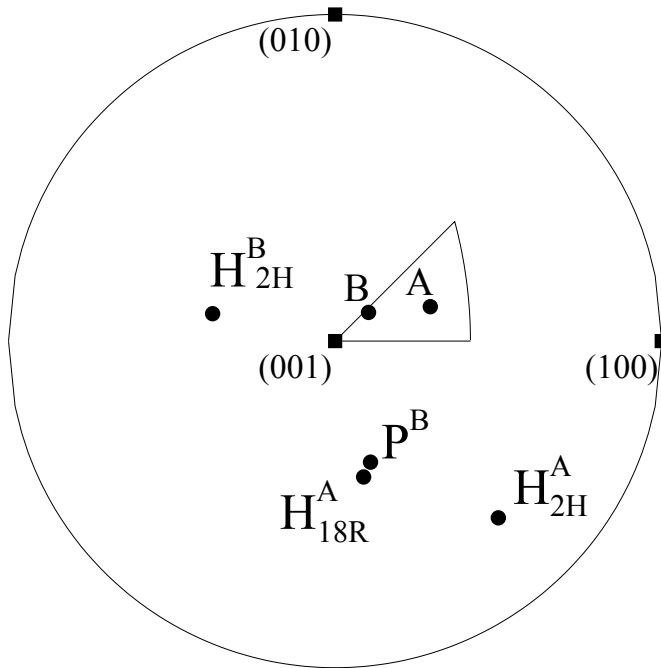


Figura 1.10: Proyección estereográfica de los planos de hábito observados durante la transformación directa $\beta \rightarrow 2H$ con muestras con ejes A y B [9].

estructura de placas finas (P^B en la figura 1.10), pero que desaparecían cuando se formaba, con plano de hábito H_{2H}^B , la martensita $2H$ en el interior de la fase β . Las orientaciones correspondientes se presentan en la figura 1.10, mientras que el aspecto de la transformación se muestra en el esquema de la figura 1.11 b.

Fase $2H$ obtenida por el método indirecto: Según las observaciones de Bidaux y Ahlers [11], el tipo de transformación es, en este caso, independiente de la orientación del eje tensil. La primera etapa, la transformación

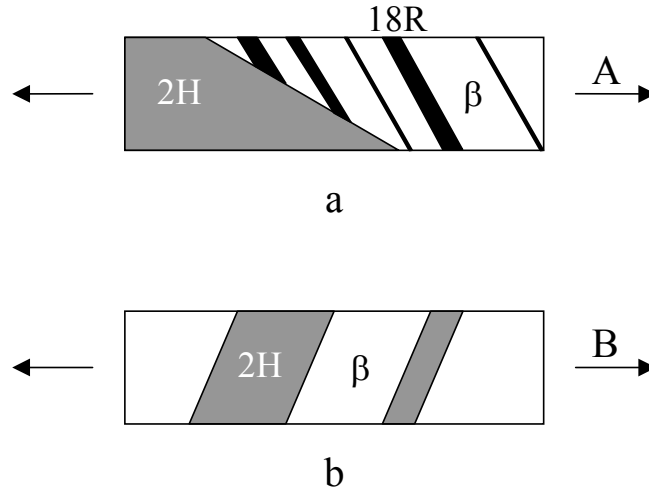


Figura 1.11: Los dos tipos de transformación directa $\beta \rightarrow 2H$ observados en muestras con ejes tensiles A y B[9].

$\beta \rightarrow 18R$ por tensión mecánica, se desarrolla mediante la formación de placas finas que luego crecen hasta completar un monocristal de martensita $18R$. Después de enfriar a tensión constante hasta una temperatura inferior a M_S , se induce la transformación $18R \rightarrow 2H$ al descargar. En este proceso se observa primero la nucleación de placas de martensita $2H$, compuestas principalmente por variante V2 con maclas finas de variante V1. El plano de interfase entre esta martensita y la $18R$ coincide aproximadamente con el que se calcula para la interfase entre la variante V2 y la martensita $18R$. Al continuar la descarga la fracción de volumen de la variante V1 aumenta, mientras que la variante V2 tiende a desaparecer. Finalmente al reducir la tensión a cero queda mayoritariamente la variante V1 con algunas maclas finas de la variante V2 (ambas variantes definidas en la figura 1.8).

1.3 Los procesos difusivos en Cu-Zn-Al

Se mencionó anteriormente que las transformaciones martensíticas son no difusivas y que, en consecuencia, el orden atómico de la fase matriz es heredado por la martensita después de la transformación. El orden había sido originado en la fase matriz como una manera de reducir su energía libre, pero en la nueva fase puede ser energéticamente desfavorable. Por esta razón, si se permite la difusión en la martensita se activa un proceso de reducción de su energía libre que habitualmente se denomina estabilización. Esta modificación produce un cambio en la energía relativa entre las fases que se traduce en cambios de las temperaturas y tensiones características de la transformación. En particular, al realizar el envejecimiento de las fases martensíticas, se observa que las temperaturas de retransformación a la fase matriz A_S y A_F aumentan. Los efectos de la difusión comienzan a ser rele-

vantes en las aleaciones de Cu-Zn-Al a temperaturas alrededor de la temperatura ambiente y, como se trata de un proceso térmicamente activado, su eficiencia se incrementa con la temperatura.

La estabilización por difusión fue estudiada en los distintos tipos de martensita que se pueden inducir en las aleaciones de Cu-Zn-Al. En particular, en el Grupo Física de Metales del Centro Atómico Bariloche existe una larga tradición en este campo. A modo de ejemplo de los resultados publicados se pueden mencionar los trabajos realizados en martensita $18R$ por Abu Arab y Ahlers [12] y, más recientemente, por Pelegrina y Ahlers [13, 14]. La estabilización de la fase $6R$ fue estudiada por Saule et al. [15], mientras que algunos resultados preliminares fueron obtenidos por Bidaux y Ahlers [16] con la fase $2H$ (ver sección 1.3.1).

El corrimiento de las temperaturas de transformación es un efecto negativo desde un punto de vista tecnológico, por lo que habitualmente se ha intentado inhibir la estabilización de la martensita. Sin embargo, se ha encontrado que algunos efectos interesantes se originan por la estabilización en condiciones particulares: Por ejemplo, mediante la estabilización de una variante martensítica respecto de las otras se induce el *efecto goma* (ver [17]), que podría describirse como un efecto pseudoelástico entre variantes. La inducción del efecto doble memoria de forma por estabilización de la martensita es otro tema que fue estudiado en detalle en monocristales de aleaciones base Cu (ver sección 1.3.2). En la segunda parte de esta tesis, capítulos 6 y 7, se presenta la continuación de esta línea de investigación con la extensión a materiales policristalinos.

Por tratarse de un proceso difusivo, la estabilización de las fases martensíticas está gobernada fundamentalmente por tres factores: el tiempo, la temperatura y la concentración de vacancias. Los primeros dos son fácilmente controlables en los experimentos, mientras que la concentración de vacancias es un parámetro que requiere un poco más de atención. Sobre este tema también existe una gran cantidad de información disponible. Por medio de la técnica de aniquilación de positrones, Romero et al. [18] determinaron que la concentración de vacancias que quedan retenidas después de un templado desde una temperatura T_Q tiene un máximo en $T_Q \approx 300^\circ C$. Es decir, que cuando se busca maximizar los efectos de la difusión es conveniente realizar un templado desde esta temperatura.

1.3.1 La estabilización de la fase martensítica $2H$

Los efectos de la difusión fueron también estudiados por Bidaux y Ahlers [16] en martensita $2H$ inducida por el método indirecto mediante envejecimientos en diferentes condiciones de tiempo, carga y temperatura.

Dependiendo del procedimiento utilizado en la estabilización de la fase $2H$, obtuvieron aumentos en A_S que van de unos $50^\circ C$ en algunos casos (valores comparables a los obtenidos en otras fases martensíticas de este tipo de aleaciones [12]), hasta más de $380^\circ C$ en otros.

En particular, encontraron el cambio de comportamiento en una misma muestra envejecida durante tiempos y a temperaturas iguales. La diferencia estaba dada por la tensión aplicada durante el envejecimiento: La estabilización era baja para una tensión igual a cero y alta para $\tau=170$ MPa.

Por otro lado, cuando la orientación del eje tensil de la muestra era cercana a la dirección $[001]_{\beta}$ la estabilización era baja aunque se aplicara una tensión durante el envejecimiento.

Se sugirió que las diferencias en el grado de estabilización se debían a la presencia o no de maclas en la martensita. Estas maclas pueden ser eliminadas por la aplicación de una tensión en tracción, cuya magnitud depende de la orientación del eje tensil. Se argumentó que, por problemas de coexistencia, la martensita maclada es más difícil de estabilizar que la martensita monovariante.

Por otro lado, Saule et al. [19] encontraron una relación entre el grado de estabilización de la martensita $2H$ y el parámetro Ψ definido en la sección 1.2. Cuando la martensita está altamente estabilizada el valor de Ψ se aproxima a uno, mientras que cuando su grado de estabilización es bajo, Ψ es menor (~ 0.92).

1.3.2 El efecto doble memoria de forma

El efecto doble memoria de forma (TWME, *two way shape memory effect* en inglés) se obtiene al combinar el efecto memoria de forma (SME, *shape memory effect*) y algún tipo de tratamiento termomecánico, denominado *entrenamiento*. Como resultado, una muestra con TWME presenta un cambio de forma macroscópico y reversible durante una transformación martensítica inducida por temperatura. En esta tesis se analiza el TWME asociado a la transformación entre las fases β y $18R$.

El efecto memoria de forma es consecuencia de las propiedades de la transformación $\beta \leftrightarrow 18R$. Como ya se explicó, a partir de la fase β se pueden inducir 24 variantes martensíticas. En general, durante una transformación por temperatura (sin carga aplicada) aparece una gran cantidad de estas variantes a fin de minimizar el cambio de forma. Si se aplica una tensión mecánica en este estado martensítico se propicia el crecimiento de alguna de ellas a expensas de las otras, modificando la forma macroscópica. Debido a la equivalencia energética de las variantes, el material mantiene esta nueva forma aún si se lo libera de la tensión que la generó. El SME se evidencia al inducir la retransformación por temperatura a la fase β ; la forma original se recupera ya que la variante presente también proviene de la misma estructura cúbica.

Para obtener un TWME es necesario introducir alguna asimetría en la fase β de manera de favorecer el crecimiento de una sola variante durante una transformación por temperatura a la fase $18R$.

Existen métodos tradicionales para inducir el TWME que consisten en ciclados térmicos bajo carga, ciclados mecánicos o combinaciones de ambos.

Estos métodos fueron estudiados en detalle en muestras policristalinas [20, 21].

También se demostró que se puede obtener un TWME prácticamente perfecto por medio de la estabilización de la variante martensítica deseada en monocristales de aleaciones base Cu [22, 23, 24]. Una muy buena descripción de este tipo de procedimientos, con el análisis de los resultados obtenidos y un resumen de antecedentes puede encontrarse en la tesis doctoral de E. Cingolani [25].

Estudios preliminares del TWME inducido por estabilización de la martensita $18R$ fueron también realizados en muestras policristalinas de Cu-Zn-Al [26, 27]. Se encontró que el método es aplicable a estos materiales, pero que los cambios de forma que se obtienen son menores a los que se miden con muestras monocristalinas.

En los capítulos 6 y 7 de este trabajo se presentan nuevas mediciones del TWME inducido por estabilización de la martensita en muestras policristalinas con distintos tamaños de grano; evaluando también la respuesta frente a un ciclado térmico y la capacidad de realizar trabajo mecánico al inducir la transformación bajo carga.

1.4 Objetivos de este trabajo

Se mencionó que esta tesis está dividida en dos partes independientes, relacionadas a través de la difusión atómica y sus efectos.

La primera de ellas es el estudio de cómo se modifica la estabilidad de la fase martensítica $2H$ mediante procesos difusivos. La comprensión de este fenómeno no sólo brinda información acerca de la estabilidad relativa entre la fase $2H$ y el resto de las fases metaestables que se inducen a través de transformaciones martensíticas, sino que puede servir para avanzar en la descripción del problema más general de la estabilidad de las fases estables en las aleaciones de Hume-Rothery por dos razones: en primer lugar, la estabilización de la fase $2H$ permitiría obtener una estructura hexagonal en regiones del diagrama de fases donde habitualmente no se las encuentra. En segundo lugar, las transformaciones martensíticas en estas aleaciones son una herramienta con la que se puede determinar diferencias de energía entre las fases en juego con bastante precisión debido a su pequeña histéresis.

En los antecedentes publicados se muestra que existe un comportamiento anómalo en la estabilización por envejecimiento de la fase $2H$, pero no se presenta una explicación acabada del fenómeno. Dado que la estructura de maclas de la martensita influiría sobre el mecanismo de estabilización, al comienzo de este trabajo se analiza esta posibilidad. Posteriormente se estudia la distorsión ortorrómbica de la martensita $2H$ y su relación con la estabilidad de la misma.

En la segunda parte de esta tesis se presenta el estudio del efecto doble memoria de forma inducido por envejecimiento de la martensita $18R$ en poli-

cristales de Cu-Zn-Al. La motivación de estas investigaciones tiene un origen, si se quiere, más tecnológico. Se sabe que el método de la estabilización de una variante preferencial de la martensita $18R$ en monocristales es muy apropiado para inducir el TWME. Hasta qué punto es esto posible también en policristales, con los que se fabrican la mayoría de los dispositivos, es una pregunta que queda por responder. A tal fin, en esta tesis se presenta un estudio sistemático de la influencia de la estabilización de la martensita $18R$ sobre el TWME, en policristales de tamaño de grano pequeño (del orden de las décimas de milímetro de diámetro) y grande (de más de un milímetro). Finalmente, y para completar su caracterización, se analiza la capacidad de realizar trabajo de muestras con TWME inducido por el método descrito.

Capítulo 2

Generalidades del método experimental

En este capítulo se describe el equipamiento utilizado tanto en la fabricación y caracterización de las muestras, como en los estudios propiamente dichos. Dado que, en general, los métodos que se siguieron en las dos partes de este trabajo de tesis son similares, se incluyen las técnicas y aparatos correspondientes a ambas.

2.1 Fabricación de las muestras

Como primer paso se debe determinar la concentración de cada uno de los aleantes en base a algún parámetro prefijado; en nuestro caso, la temperatura M_S y la concentración electrónica e/a . Como ya se explicó, para el caso de una aleación de Cu, Zn y Al, e/a está dada por [4]

$$e/a = 1 + C_{Zn} + 2C_{Al} \quad (2.1)$$

Donde C_X es la concentración atómica del elemento X (un valor entre cero y uno). La temperatura M_S es también una función de la concentración de cada elemento, aunque existen discrepancias en su determinación. En este trabajo se utilizó la relación (ver [28])

$$M_S[K] = 1902 - 5200C_{Zn} - 5500C_{Al} \quad (2.2)$$

para concentraciones electrónicas cercanas a 1.53; y para e/a 1.48 [29]

$$M_S[K] = 2686 - 6400C_{Zn} - 9000C_{Al} \quad (2.3)$$

Completando con la condición

$$C_{Cu} + C_{Zn} + C_{Al} = 1 \quad (2.4)$$

se obtiene un sistema de ecuaciones con resultado, para $e/a = 1.53$

$$C_{Cu} = (3157 + M_S)/4900$$

$$C_{Zn} = (889 - 2M_S)/4900$$

$$C_{Al} = (864 + M_S)/4900$$

y para $e/a = 1.48$

$$C_{Cu} = (2362 + M_S)/3800$$

$$C_{Zn} = (1052 - 2M_S)/3800$$

$$C_{Al} = (386 + M_S)/3800$$

Al momento de pesar los aleantes es necesario conocer la concentración en peso $C_X(\text{wt.}\%)$ de cada elemento. Dados los pesos atómicos [30]: $P_{Cu} = 63.55$, $P_{Zn} = 65.38$ y $P_{Al} = 26.98$ se obtienen relaciones de transformación de concentración atómica a concentración en peso

$$C_X(\text{wt.}\%) = \frac{100C_X P_X}{C_{Cu}P_{Cu} + C_{Zn}P_{Zn} + C_{Al}P_{Al}} \quad (2.5)$$

De las ecuaciones (2.2) y (2.3) se deduce que pequeñas variaciones en composición se traducen en grandes diferencias en M_S . Por esta razón es de mucha importancia tener algunos cuidados durante la preparación de las aleaciones: en primer lugar, los materiales deben ser de alta pureza. Se utilizaron metales de pureza igual o superior al 99.99% (salvo algún caso particular que será indicado más adelante). Como segunda medida es necesario pesar los metales con mucha precisión: 1 mg fue la tolerancia aceptada para todas las aleaciones. En general se prepararon lingotes de 50 g o 100 g, por lo que el error en el pesado de cada aleante resulta menor al 0.05%. Paralelamente al proceso de pesado se realizó la limpieza de los materiales mediante un pulido químico en las mezclas que se detallan a continuación para cada metal

Cu: 50% ácido nítrico (al 65%) - 50% agua

Zn: 60% ácido nítrico (al 65%) - 40% agua

Al: 60% agua - 30% ácido clorhídrico (al 37%) - 10% ácido fluorhídrico (al 48%)

De esta manera se tienen los aleantes en condiciones de ser fundidos. A tal fin se los coloca en una cápsula de cuarzo, con argón en su interior, y se los calienta a una temperatura por encima del punto de fusión de cada uno de ellos. Al terminar este proceso se obtiene un lingote como el que se muestra en la figura 2.1. Antes y después de todos los procesos que involucran fundiciones se realiza un pesado del material, como una forma de verificar que no existan variaciones significativas en la composición.



Figura 2.1: *Resultado de la primera fundición de los elementos puros.*

De cada uno de estos lingotes en forma de botones se cortan verticalmente dos o cuatro pedazos de 25 g (dependiendo de la masa del lingote), para compensar posibles variaciones en la composición. Cada uno de estos pedazos se funde nuevamente para obtener lo que denominamos un clavo de aleación. Es en este momento que se diferencian los procesos de fabricación de policristales y monocristales.

La fundición de policristales es la más sencilla: Simplemente se coloca la fracción de 25 g del lingote, previamente pulida químicamente, en una cápsula conectada a un molde cilíndrico en su parte inferior (ambos de cuarzo), como se muestra en la figura 2.2. El conjunto se coloca en forma vertical en un horno resistivo a una temperatura apenas superior a la de fusión de la aleación de manera que el material en estado pastoso fluya dentro del molde cilíndrico. Las dimensiones típicas de estos moldes son 5 ó 6 mm de diámetro interior y 12 a 17 cm de longitud. Es importante que la temperatura no sea muy elevada para evitar la formación de poros. Dependiendo del tamaño de grano que se busque, se pueden realizar distintos enfriamientos a partir del material en estado pastoso. Para tamaños de grano grandes (de más de 1 mm de diámetro) conviene permitir la solidificación en forma lenta. Esto se logra mediante un procedimiento que consiste en enfriar al aire el molde con el material, y al alcanzar una cierta temperatura templar en agua para evitar la descomposición en fases de equilibrio. Si se prefiere un tamaño de grano pequeño (de décimas de milímetro de diámetro) es necesario producir un enfriamiento brusco desde el estado líquido mediante un templado en agua o en agua con sal, que puede ser optimizado con la rotura, en simultáneo, del molde de cuarzo.

Existe una forma más eficaz de controlar el tamaño de grano [31], sobre todo cuando se buscan dimensiones pequeñas, y es el uso de algún refinador, que en este caso se agregaría como un cuarto aleante en la fundición del lingote. En una primera etapa de la investigación desarrollada se estudió la posibilidad de inducir el TWME por estabilización de la martensita en policristales de grano pequeño, por lo que se intentó reducir el tamaño de grano mediante la adición de Co. Dado que el punto de fusión del Co (1495°C)

es bastante más alto que el del Cu (1083°C) es necesario fundir previamente una aleación madre de Co y Cu; con un contenido de Co que sea aproximadamente el buscado para la aleación Cu-Zn-Al-Co y cuyo punto de fusión sea comparable al del Cu. Este proceso se realizó en un horno de arco bajo atmósfera de argón.

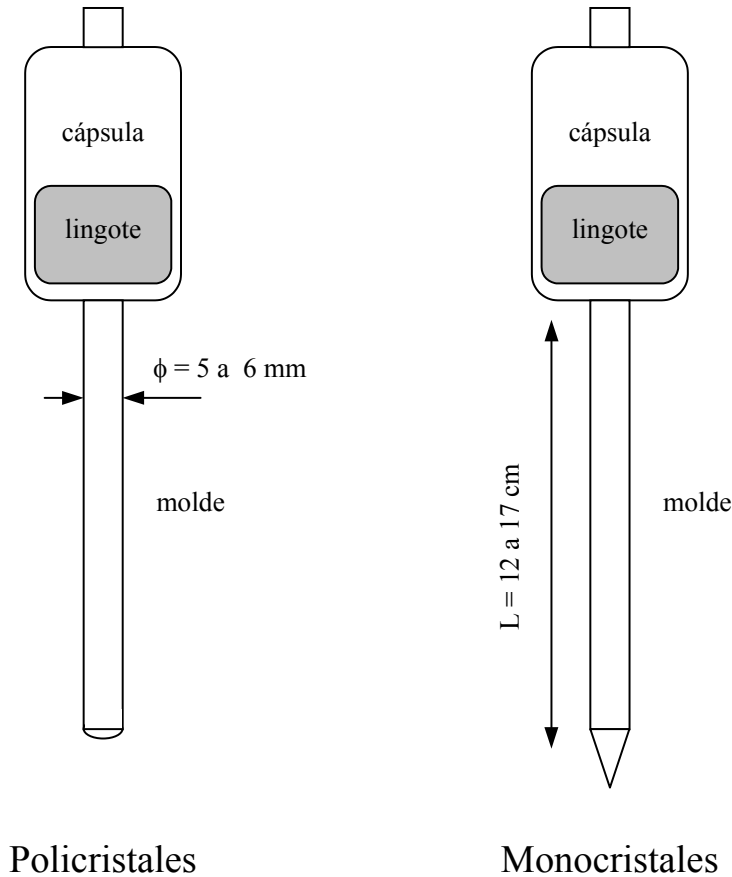


Figura 2.2: Esquemas de los moldes utilizados en la fabricación de muestras policristalinas y monocristalinas.

Para el crecimiento de monocristales se utilizó la técnica de Bridgman, debido a que es la que se domina en el Grupo Física de Metales del CAB. Este método es similar al descrito anteriormente para policristales en cuanto a la preparación de la aleación y la forma de disponer la misma para la fundición final, con la diferencia que el molde cilíndrico debe terminar en punta (ver figura 2.2). La idea es que una vez que el material en estado pastoso llena dicho molde, se comienza el enfriamiento por la punta, a fin de permitir la nucleación de un solo cristal que luego crecerá a lo largo de todo el molde. Esto se logra moviendo el conjunto a través de un gradiente de temperatura de unos $8^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ a una velocidad de entre 2 y 4 cm/h. El proceso dura entre 6 y 8 horas, dependiendo del largo del cristal y de la velocidad seleccionada. Es importante que una vez solidificado el material, se efectúe un templeado desde alta temperatura para evitar la descomposición en fases de equilibrio cuando

se trabaja con e/a distintas de 1.48. Un detalle importante que hay que tener en cuenta es que, debido al proceso de crecimiento, se generan gradientes de concentración en la punta y en la cola del clavo. Según mediciones de M. Sade conviene eliminar 2 cm de cada extremo. En la figura 2.3 se muestra un monocristal de Cu-Zn-Al en fase β con $e/a = 1.53$.

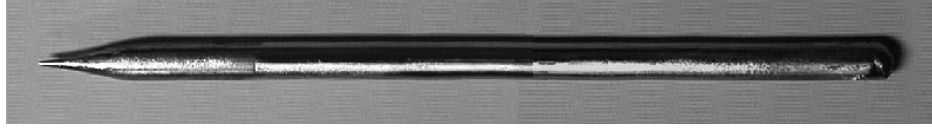


Figura 2.3: *Monocristal de Cu-Zn-Al, de aproximadamente 12 cm de longitud y 6 mm de diámetro, obtenido por el método de Bridgman.*

En ocasiones los clavos resultan defectuosos, por lo que es necesario refundirlos. En tal caso se repite el proceso luego de un pulido químico e invirtiendo el clavo, de manera que comience la nucleación por lo que era la cola. A continuación se presenta una tabla con las aleaciones fabricadas y sus características.

Aleación	Tipo	C_{Cu}	C_{Zn}	C_{Al}	e/a	Tamaño de grano
A	policristal	66.54	18.91	14.55	1.48	300 μm
B	policristal	68.53	14.94	16.53	1.48	1 a 3 mm
C	policristal	69.39	13.94	16.67	1.473	240 μm
D	policristal	68.23	17.99	13.78	1.456	300 a 800 μm
U	monocristal					
V	monocristal	70.27	6.45	23.28	1.53	
W	monocristal					
Z	monocristal					

Tabla 2.1: *Composición en porcentajes atómicos, concentración electrónica y tamaño de grano de las aleaciones fabricadas. La aleación C contiene además un 0.4 at.% de Co, que no fue incluido en el cálculo de e/a (suponiendo despreciable su solubilidad).*

De cada clavo, ya sea policristalino o monocristalino, se tornearon y cortaron típicamente 3 ó 4 muestras de tracción como la de la figura 2.4. Estas muestras tienen un diámetro menor de aproximadamente 3 mm y una longitud, en la parte central, que puede medir desde unos 15 mm hasta más de 70 mm. En algunos casos particulares también se tornearon muestras cilíndricas para ensayos mecánicos en compresión, de 3 mm de diámetro y aproximadamente 10 mm de longitud.

El torneado fue realizado, en todos los casos, por electroerosión en una máquina Servomet de Metals Research y los cortes con disco diamantado en aparatos Isomet de Buehler o Model 650 de South Bay Technology. Este instrumental es necesario para minimizar los daños durante el maquinado.

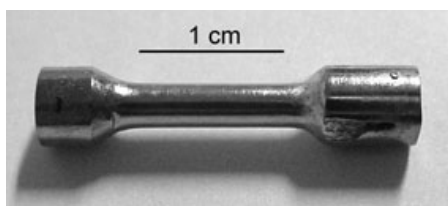


Figura 2.4: *Muestra de tracción.*

El código utilizado para la identificación de las aleaciones, clavos y muestras es el siguiente: a las aleaciones, es decir a cada lingote, se le asigna una letra. Para las aleaciones con $e/a = 1.48$, con las que generalmente se fabricaron policristales, se comenzó por el principio del abecedario, mientras que a las de $e/a = 1.53$ (utilizadas en el crecimiento de monocristales) se le asociaron letras del final del abecedario. Para identificar los clavos provenientes de estas aleaciones se agrega un número; que también se modifica si el clavo es refundido. Finalmente, a cada muestra se le asigna, además, una letra seguida de un número. La letra puede ser T o C, según sea para tracción o compresión, y el número sólo indica la posición original en el clavo del que fue cortada. De esta manera la muestra W3T2, por ejemplo, es una muestra de tracción, torneada del clavo W3 que fue crecido a partir del tercer pedazo del lingote de la aleación W.

En general, después de finalizada la etapa de preparación de la muestra, se le efectuaba un pulido químico con una mezcla de 50 % ácido nítrico y 50 % agua o, en caso de ser necesaria una observación por microscopía óptica, un pulido electroquímico en un electrolito con la siguiente composición [28]

Ácido nítrico (al 65%) 46% - ácido acético 27% - ácido fosfórico (al 85%) 27%

Este electrolito resultó particularmente efectivo para aleaciones con $e/a = 1.53$, y un dato significativo es que mejoró su calidad a través del tiempo y del uso (diría que se encuentra en su mejor momento, 4 años después de su preparación).

Sobre el final del trabajo de tesis se encontró que el electrolito usualmente utilizado para pulir electroquímicamente aleaciones de Cu-Zn-Al con $e/a = 1.48$ (ácido nítrico 15% - alcohol metílico 85%) también resulta muy eficaz para realizar pulidos en la fase $2H$ y, con un poco más de cuidado, en la fase β . Existen diferencias en la técnica que debe ser aplicada en cada caso: cuando se utiliza el primer electrolito la tensión entre ánodo y cátodo debe ser la mínima que produzca algo que podría describirse como ondas de burbujas. En la práctica se encontró que este valor es de unos 2.5 V, pero que es necesario comenzar el proceso con tensiones superiores (unos 5 V). Con el segundo electrolito el método consiste en formar una capa de óxido que se desprende y cae al reducir la tensión a cero. En este caso conviene aplicar tensiones levemente superiores (por encima de 5 V).

2.2 Caracterización de las muestras

Las muestras poseen características que se podrían denominar macroscópicas y microscópicas. Entre las macroscópicas se encuentran las dimensiones, fácilmente medibles por métodos usuales (calibre o micrómetro) y el tamaño de grano en materiales policristalinos, o lo que es similar, la ausencia de granos en los monocristalinos. Por lo general con un pulido químico alcanza para poner en evidencia la estructura de granos y en el peor de los casos es necesario un microscopio óptico para verlos o asegurarse de que no existen.

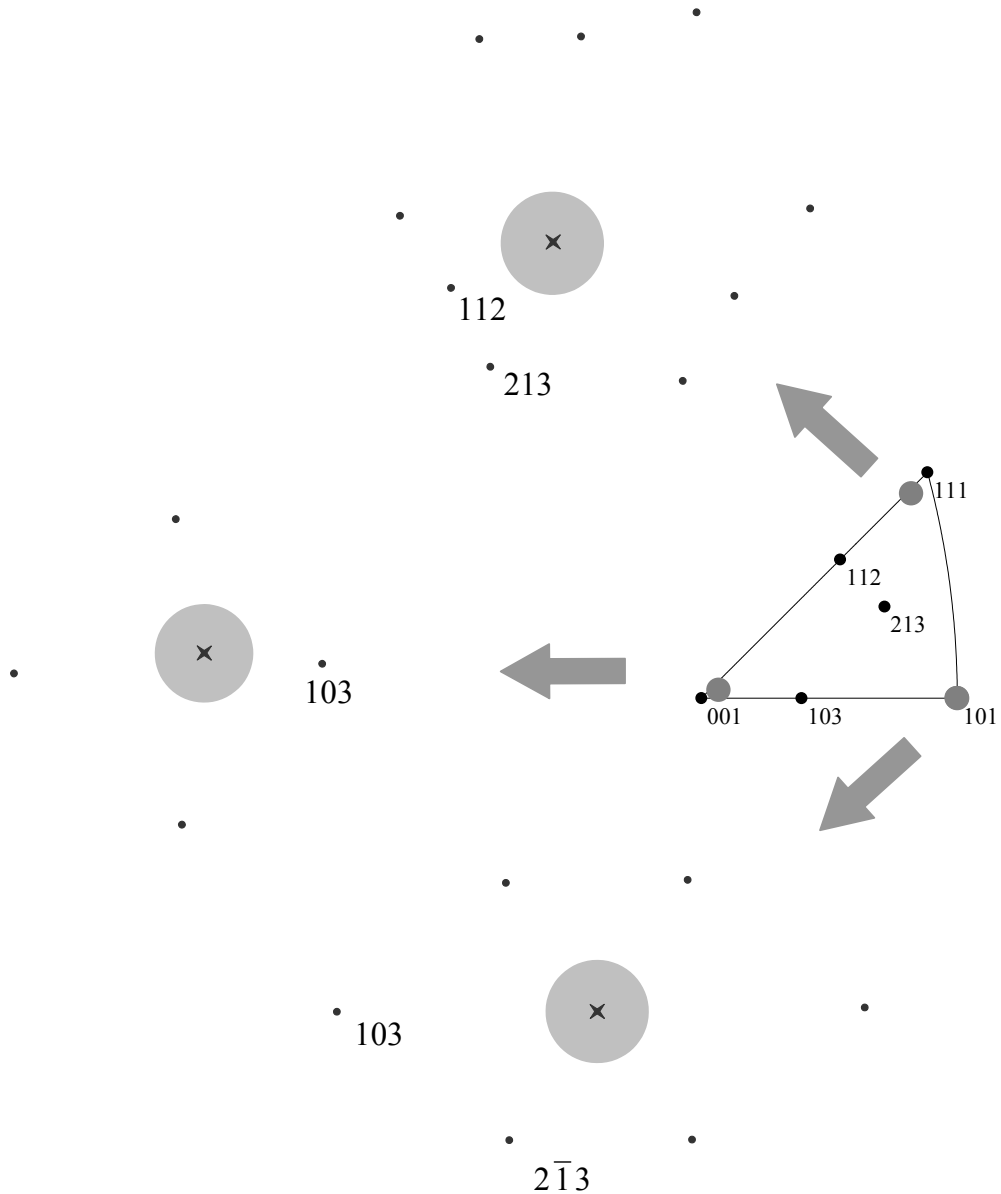


Figura 2.5: *Patrones de difracción de rayos X para algunos ejes con alta simetría de la fase β . La cruz indica el centro del patrón.*

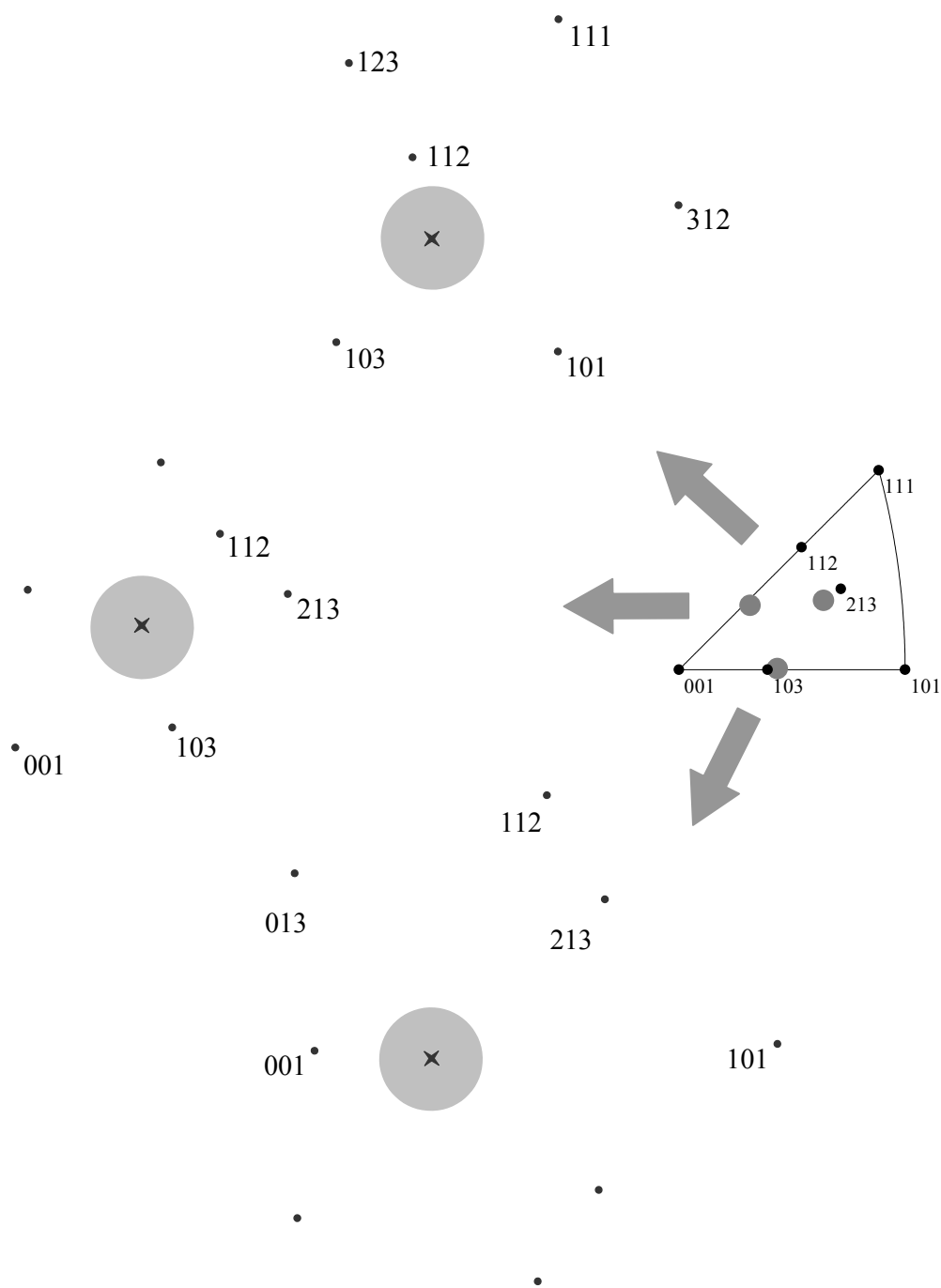


Figura 2.6: *Patrones de difracción de rayos X para algunos ejes con baja simetría de la fase β .*

Las características microscópicas son, obviamente, más difíciles de determinar y en muchos casos son sólo observables al final del proceso de medición de una muestra cuando es llevada al microscopio electrónico de transmisión. Sin embargo, en el caso de los monocristales es importante determinar la orientación relativa del eje tensil de la muestra respecto de la estructura

cristalográfica de la misma. Esta orientación se determina por el método de Laue [32], con el que se obtienen patrones de difracción de rayos X como los de la figura 2.5, que deben ser indexados. En las figuras 2.5 y 2.6 se presentan patrones de difracción indexados, correspondientes a distintas zonas del triángulo unidad y obtenidos con monocristales en fase β .

La figura 2.7 es un compendio de las orientaciones de los ejes tensiles de los clavos fabricados con las aleaciones con $e/a = 1.53$. Se puede observar que no hay puntos alrededor de la dirección $[101]_{\beta}$. En la tabla 2.2 se presentan, en el sistema de la fase β , los índices aproximados de los ejes de estas muestras.

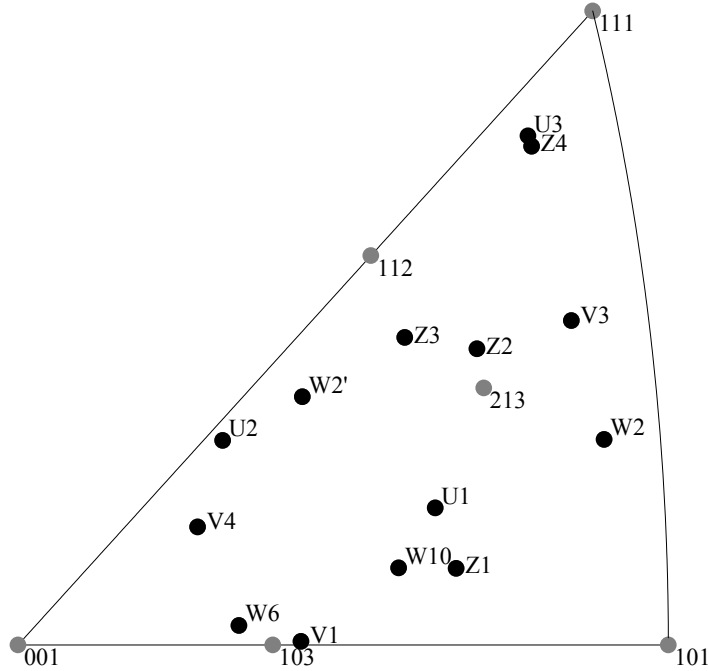


Figura 2.7: Orientación cristalográfica de los ejes tensiles de las muestras con $e/a = 1.53$ en fase β .

U1 = (7 2 12)	W2' = (5 4 13)
U2 = (1 1 4)	W3 = (1 0 4)
U3 = (9 8 11)	W10 = (5 1 10)
V1 = (3 0 8)	Z1 = (7 1 11)
V3 = (6 3 7)	Z2 = (5 3 8)
V4 = (5 3 21)	Z3 = (5 4 9)
W2 = (13 4 15)	Z4 = (7 6 9)

Tabla 2.2: Orientación en fase β de los ejes tensiles de las muestras fabricadas.

Un parámetro de mucha importancia es la temperatura M_S de transformación espontánea a la fase martensítica (ya sea $2H$ o $18R$). Para su

determinación se utilizó generalmente un método calorimétrico, que consiste en medir la temperatura de la muestra durante un enfriamiento en vapor de nitrógeno. Si se grafica la velocidad de enfriamiento como función de la temperatura en un material que no presenta una transformación de fase, se observan rectas de pendientes independientes de la velocidad inicial. Como la fuente fría es constante, la velocidad de enfriamiento se reduce a medida que la temperatura disminuye. Al producirse una transformación martensítica se libera calor, la transformación es exotérmica, y por lo tanto la velocidad de enfriamiento se modifica. En el rango de temperatura superior de la figura 2.8 se pueden observar las curvas de enfriamiento, con dos velocidades iniciales distintas, para una muestra policristalina con M_S alrededor de 70°C (transformación entre las fases β y $18R$). En el rango de temperatura más bajo se presenta otro ejemplo: la transformación entre las fases β y $2H$ en una muestra monocristalina con una concentración electrónica de 1.53 y una M_S alrededor de -10°C . Con las muestras policristalinas por lo general se miden picos más anchos. La temperatura A_S puede determinarse de la misma manera en mediciones con temperatura creciente.

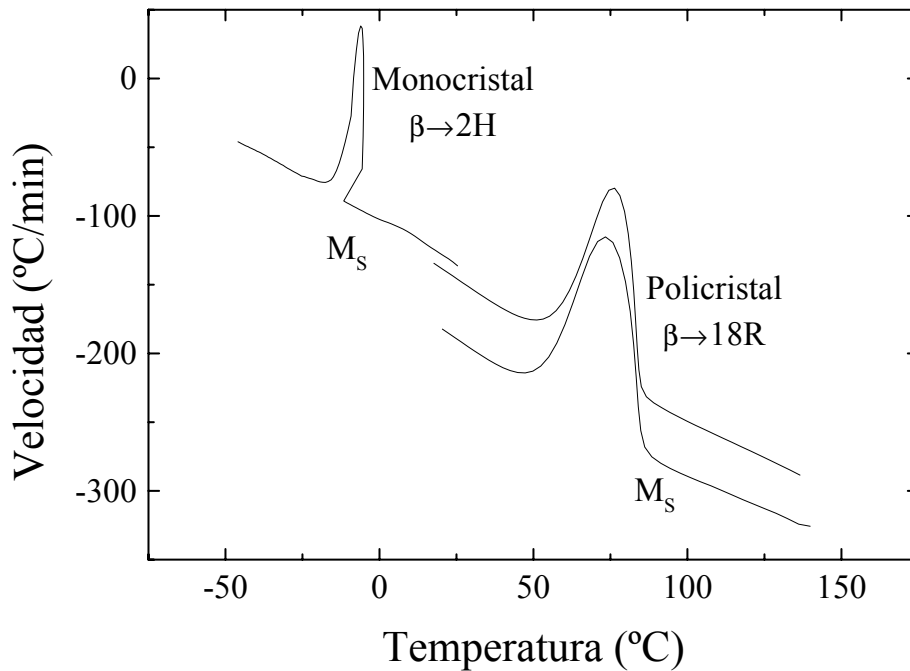


Figura 2.8: Variación de la velocidad de enfriamiento como consecuencia de dos transformaciones martensíticas diferentes: entre las fases β y $2H$ en un monocristal con M_S alrededor de -10°C en un caso, y entre las fases β y $18R$ en un policristal con M_S cercana a 70°C en el otro.

Dado que la temperatura M_S está relacionada con la composición del material (ecuaciones 2.2 y 2.3), su medición también brinda información sobre el grado de homogeneidad de la muestra. A modo de ensayo de calidad siempre se verificó que no existieran grandes diferencias en las M_S medidas

en los extremos de los clavos. Otra forma de determinar la temperatura M_S es a través de curvas de dilatometría. La manera en que se realizan las mediciones será detallada en secciones siguientes de este capítulo, al igual que la descripción del instrumental.

2.3 Detalles de los equipos experimentales

Durante este trabajo de tesis se siguió básicamente un esquema de trabajo estándar, tanto en los ensayos con policristales como en los correspondientes a los monocristales. Los estudios comienzan con un tratamiento térmico sobre las muestras, seguido, en general, por ensayos mecánicos y finalmente análisis por dilatometría o algún tipo de microscopía (óptica o electrónica de transmisión).

2.3.1 Tratamientos térmicos

Tres tipos de tratamientos térmicos fueron utilizados a lo largo de este trabajo; y en todos los casos se los iniciaba con un período de homogeneizado durante 15 ó 30 minutos a alta temperatura (800°C) en un horno resistivo. La temperatura sobre la muestra fue medida en algunos casos con una termocupla soldada a la misma, pero en general simplemente se la colocó en la posición en el horno correspondiente a la temperatura deseada. Posteriormente al proceso de homogeneizado la muestra era enfriada de alguna de las maneras que se describen a continuación: 1) Enfriada al aire hasta la temperatura ambiente. 2) Enfriada al aire hasta una temperatura T_Q y luego templada en agua a temperatura ambiente (en este caso la temperatura debe ser necesariamente medida con termocupla). 3) Templada directamente en agua a temperatura ambiente.

2.3.2 Ensayos mecánicos

En el laboratorio se cuenta con tres máquinas de ensayos mecánicos: dos máquinas Instron accionadas a tornillo, modelos 5567 y 1123, y una máquina servohidráulica MTS 810. Las tres cuentan con cámaras de temperatura que permiten tanto calentar como enfriar respecto de la temperatura ambiente. A continuación se describen algunas de las ventajas de cada una de ellas.

Instron 1123. Este aparato es el de más sencilla operación de los que se dispone. Conviene utilizarlo en los casos en los que no se conoce exactamente la respuesta bajo carga de una muestra, dado que es muy fácil modificar el ensayo sobre la marcha. En el programa de adquisición se ha agregado la posibilidad de medir la temperatura de la muestra, a través de un multímetro y una termocupla tipo K. En los dos modelos de Instron se han utilizado, cuando el experimento lo requería, extensómetros fijados directamente a la muestra. Para los ensayos en compresión se cuenta con un dispositivo que

transforma cargas en tensión a compresión, diseñado y construido en los talleres del CAB.

Instron 5567. Esta máquina es muy útil cuando se la utiliza como complemento de la Instron 1123, debido a que permite sistematizar los ensayos gracias a una computadora conectada a la misma. El control del travesaño de la máquina de ensayos se realiza a través de esta computadora por lo que se puede programar una secuencia de lo más variada de ciclos y rampas en tensión, combinados con tiempos de espera. Presenta una ventaja técnica de mucha utilidad que es la posibilidad del control de carga. Como contrapartida, el mismo sistema de control a través de la computadora hace difícil el manejo en condiciones de ensayo desconocidas.

MTS 810. El sistema de control de esta máquina de ensayos mecánicos no es tan simple como los descritos anteriormente, por lo que sólo fue utilizada una vez con la ayuda de A. Yawny y R. Stuke en un ensayo de baja temperatura con policristales. Posee un crióstato y un conjunto de mordazas diseñados por J. A. Giampaoli, que fue utilizado en el ensayo mencionado. Su sistema servohidráulico es muy útil para realizar ciclados muy prolongados a alta frecuencia.

2.3.3 Mediciones de dilatometría

El concepto de una medición dilatométrica es muy simple: se mide la variación en la longitud de una muestra como función de la temperatura. En los laboratorios del Grupo Física de Metales del CAB se cuenta con una serie de dilatómetros, de diseño propio y comerciales, con los que se pueden realizar mediciones en distintas condiciones. En general las variaciones de longitud son registradas por un LVDT acoplado de alguna manera a la muestra y la temperatura es medida a través de una termocupla tipo K soldada a la misma. A continuación se describen los dilatómetros utilizados en este trabajo (el nombre es arbitrario y sirve sólo de referencia para esta tesis).

Dilatómetro 1. En este aparato, construido en el CAB, la temperatura se controla por medio de un flujo de vapor de nitrógeno que puede ser calentado en su trayecto hacia la muestra. Por medio de un controlador PID, programado en la computadora que también realiza la adquisición de datos, se modifica la potencia entregada al calefactor y de esta manera se genera la rampa de temperatura deseada. El flujo de vapor de nitrógeno es producido por una resistencia sumergida en nitrógeno líquido; la potencia que se le suministra es también un parámetro ajustable. El acople entre la muestra y el sensor de desplazamiento (LVDT) se efectúa mediante una varilla de cuarzo. Como resultado se obtiene un dilatómetro operable entre -20°C y 140°C aproximadamente, con rampas de calentamiento y enfriamiento muy estables. Este aparato fue utilizado en ensayos a bajas velocidades de calen-

tamiento (alrededor de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Dilatómetro bajo carga. Tal como lo indica su nombre, la principal característica de este dilatómetro es la posibilidad de aplicar cargas sobre la muestra durante el ensayo. Esta carga, de hasta 5 Kg, se ejerce verticalmente sobre la muestra a través del eje que transmite el desplazamiento al LVDT. El sistema de control de temperatura fue modificado a lo largo de los años: al principio se utilizó un controlador de efecto Peltier refrigerado con aire, con un rango de variación entre unos 10°C y 80°C . Posteriormente se reemplazó el refrigerante por agua con hielo, con lo que se desplazó el rango de temperatura unos grados hacia abajo. Por último se sustituyó este sistema por una combinación de refrigeración por vapor de nitrógeno y calentamiento por un alambre de *kanthal* arrollado alrededor de la muestra. Con esta modificación se gana en velocidad de calentamiento y enfriamiento, pero se pierde en la precisión de las rampas. Este dilatómetro, en su versión original, fue diseñado por A. Yawny y E. Cingolani y construido en los talleres del CAB.

Dilatómetro Adamel LK-02. El control de temperatura de este dilatómetro de tipo comercial se realiza por medio de lámparas y espejos, con lo que se obtienen velocidades de calentamiento muy altas (en nuestro caso se utilizaron hasta $600^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y temperaturas elevadas (más de 1000°C). Gracias a una adaptación realizada en el CAB se pueden programar las rampas de temperatura y adquirir los datos por una computadora. Una varilla de cuarzo funciona como acople mecánico entre la muestra y el sensor de desplazamiento. El alojamiento para la muestra también fue modificado, en el taller de Vidrios del CAB, para poder insertar muestras de tracción de hasta 35 mm.

2.3.4 Microscopía óptica y electrónica de transmisión

Estas dos técnicas fueron utilizadas para la caracterización de las muestras, la determinación de los planos de hábito de las transformaciones y para el análisis de la microestructura, principalmente en los estudios de la martensita $2H$. Todas las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron realizadas en colaboración con A. M. Condó. En esta sección sólo se describen brevemente los equipos, mientras que para una lectura con más detalle de las técnicas utilizadas se recomienda la referencia [33].

Microscopio Óptico Leika DMR. Este aparato fue habitualmente utilizado en modo reflectivo y con la configuración de lente objetivo 10X y ocular 2.5X. Para poder visualizar las diferentes fases durante las transformaciones se recurrió al método de luz polarizada, que consiste en intercalar un polarizador entre la fuente de luz y la muestra y observar la reflexión a través de otro polarizador (analizador). Algunas observaciones de transformaciones martensíticas fueron realizadas *in situ* con la ayuda de una pequeña máquina

de ensayos mecánicos adaptada para tal fin por C. Damiani y P. Riquelme. Las imágenes generadas por este microscopio pueden ser capturadas en forma digital a través de una cámara CCD.

Microscopios Electrónicos de Transmisión Philips EM300 y Philips CM200. Estos microscopios pueden ser operados a tensiones máximas de 100 y 200 kV respectivamente. Se identificaron algunas fases y sus orientaciones a través de los patrones de difracción de electrones. También se analizaron distintas situaciones mediante observaciones tanto en campo claro como oscuro. Las muestras de microscopía fueron preparadas por medio de la técnica de *doble jet* empleando una solución de ácido fosfórico, etanol, propanol, agua y urea, a 12V y 0°C. En algunos casos fue necesario un pulido electroquímico posterior con una solución saturada de trióxido cromo en ácido fosfórico.

Capítulo 3

La fase martensítica $2H$

En el capítulo introductorio se mencionó que, según el diagrama de fases metaestables, es posible obtener la fase martensítica $2H$ de diferentes maneras a partir de la fase β . Una de las formas directas de producir la transformación $\beta \rightarrow 2H$ es mediante un enfriamiento en ausencia de tensiones mecánicas; como resultado se obtiene una microestructura con un gran número de variantes martensíticas. El análisis de este tipo de martensita no es conveniente por su complejidad, por lo que se prefirió inducir la transformación por tensión, a fin de reducir el número de variantes en juego. En este trabajo se estudiaron dos tipos de transformación $\beta \rightarrow 2H$ inducidas por tensión, denominadas directa e indirecta.

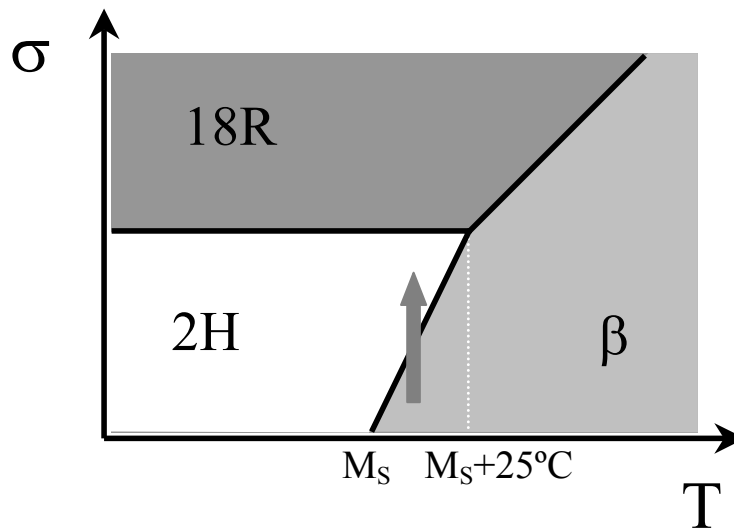


Figura 3.1: Diagrama tensión - temperatura de fases metaestables de Cu-Zn-Al con e/a alrededor de 1.53. Se indica esquemáticamente la transformación martensítica directa entre las fases β y $2H$.

La transformación $\beta \rightarrow 2H$ directa, que se esquematiza en el diagrama de fases de la figura 3.1, se produce al aplicar una tensión mecánica sobre la muestra a una temperatura no muy superior a M_S . Según estudios anteriores [28], el rango de temperatura en el que ocurre esta transformación

está delimitado por M_S y $M_S + 25^\circ\text{C}$ para $e/a=1.534$, y se reduce al disminuir e/a .

A una temperatura más alta que $M_S + 25^\circ\text{C}$ se induce la fase $18R$, también a través de una transformación martensítica. Como se puede observar en el diagrama de fases metaestables de la figura 3.2, si una muestra en estas condiciones es enfriada por debajo de M_S (manteniendo constante la tensión) y luego descargada, también se obtiene la martensita $2H$. Esta transformación $\beta \rightarrow 18R \rightarrow 2H$ se denomina indirecta.

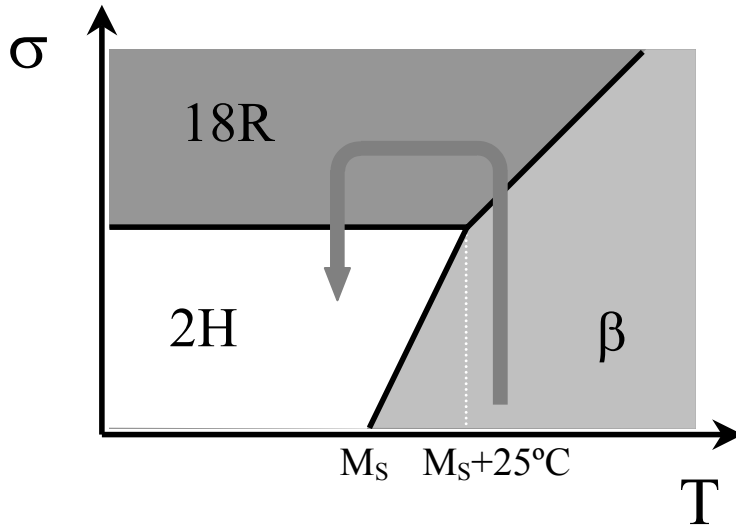


Figura 3.2: La transformación indirecta $\beta \rightarrow 18R \rightarrow 2H$.

La fase $2H$ presenta una microestructura que depende del tipo de transformación y de la orientación cristalográfica del eje tensil. De estudios previos [11, 28], se conocen la cristalografía de la transformación y la microestructura de la martensita $2H$ asociada, observada por microscopía óptica para una serie de situaciones particulares. Para completar la información sobre este tema, se presenta al comienzo de este capítulo un estudio de la cristalografía de la transformación directa para diferentes orientaciones del eje tensil. Posteriormente se analiza el efecto, sobre la transformación y la microestructura del material, del envejecimiento de la martensita $2H$ en diferentes situaciones. Se realizaron observaciones por microscopía óptica y electrónica de transmisión con la colaboración de A. M. Condó.

3.1 La transformación directa $\beta \rightarrow 2H$

3.1.1 Cristalografía

Según los resultados presentados en la introducción, dependiendo de la orientación del eje tensil se pueden obtener distintos modos de transformación. Para completar la caracterización de este comportamiento se estudiaron las muestras Z1T2, Z3T2 y W3T1, con los ejes que se muestran en la figura 3.3.

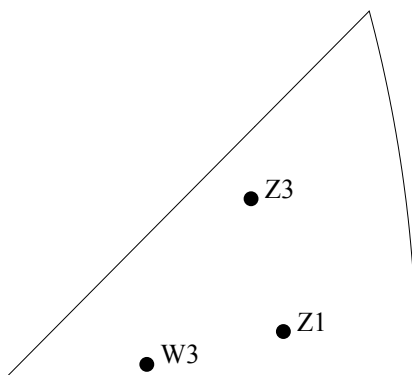


Figura 3.3: Direcciones en fase β de los ejes tensiles de las muestras utilizadas en el estudio de la transformación directa mediante observaciones *in situ* en el microscopio óptico.

Utilizando una máquina de tracción que, por sus dimensiones, se puede instalar en el microscopio óptico, se indujo la transformación $\beta \rightarrow 2H$ en cada una de las muestras. La temperatura se mantuvo en todos los casos alrededor de 15°C , esto es aproximadamente 15°C por encima de la temperatura M_S .

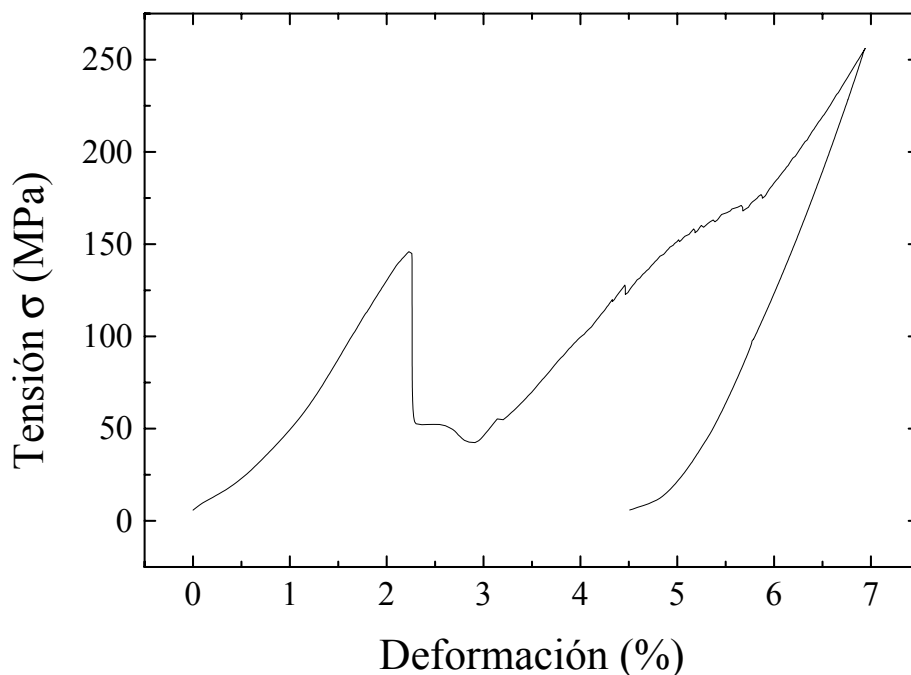


Figura 3.4: Muestra Z3T1. Inducción de la fase martensítica $2H$ por tracción, a una temperatura 15°C por encima de M_S . Se observa que es necesaria una tensión elevada para nuclear la fase $2H$.

En general, las curvas de tensión en función de la deformación que se obtienen en este tipo de transformaciones tienen todas la misma apariencia, independientemente de la orientación del eje tensil de la muestra. En la figura 3.4 se presenta un ejemplo de la transformación $\beta \rightarrow 2H$ inducida en forma

directa con la muestra Z3T1. La irregularidad de estas curvas está determinada fundamentalmente por las dificultades que presenta la nucleación de la fase $2H$. En particular, se observa que para dar comienzo a la transformación es necesario aplicar una tensión elevada (de unos 150 MPa, en este caso), que fue asociada por Pelegrina y Ahlers [9] con la tensión correspondiente a la transformación $\beta \rightarrow 18R$. Es decir, que para la nucleación de la fase $2H$ sería necesaria la formación previa de placas de martensita $18R$. Avanzando en la transformación se observan, a veces, otros picos de tensiones altas que indicarían que núcleos de martensita se están formando en alguna otra región de la muestra. Una vez finalizada la transformación, y como consecuencia de la histéresis de la misma, la martensita queda retenida al descargar.

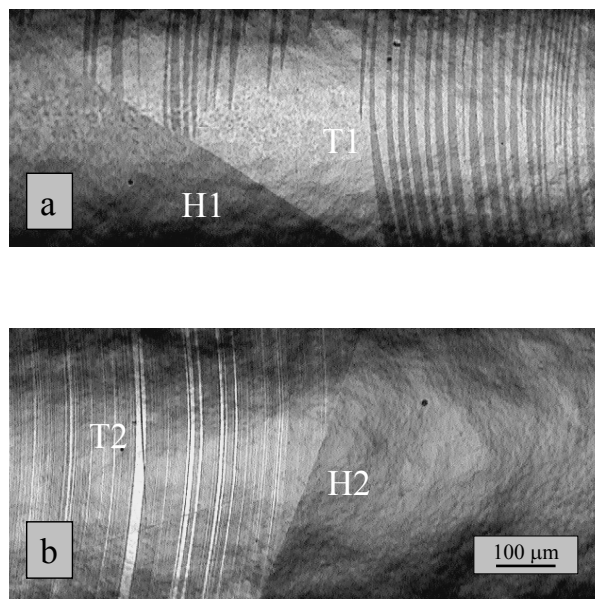


Figura 3.5: Muestra Z3T2. $H1$ y $H2$ son los planos de hábito, y $T1$ y $T2$ los planos entre variantes martensíticas de la fase $2H$ que se observaron en dos experimentos realizados en las mismas condiciones. La zona más oscura y homogénea corresponde a la fase β en ambas fotografías.

Muestra Z3T2. Al realizar la transformación, en dos experimentos consecutivos en las mismas condiciones, se observaron dos comportamientos macroscópicos distintos: en los dos casos estudiados, en la región de martensita cercana al plano de hábito con la fase β se formaban placas de alguna otra variante de $2H$, pero con orientaciones diferentes. Los planos de hábito ($H1$ y $H2$) y los planos entre variantes de la martensita $2H$ ($T1$ y $T2$) se muestran en la figura 3.5; la zona oscura y homogénea corresponde a la fase β , mientras que las regiones más claras y con una estructura interna de placas corresponden a la martensita $2H$ y sus variantes. Se observó, al aumentar la carga aplicada, que la transformación se desarrollaba mediante el avance continuo del plano de hábito en los dos casos. En algunas regiones de la martensita $2H$ la estructura de variantes desaparecía por efecto de la

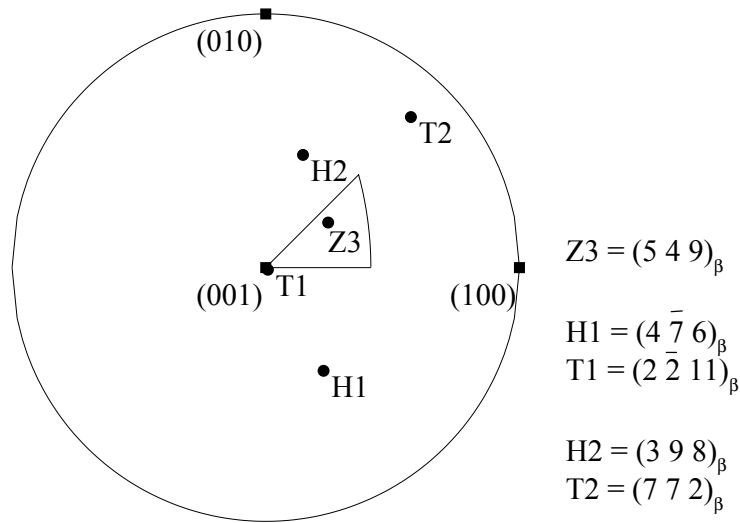


Figura 3.6: Planos de hábito ($H1$ y $H2$), planos entre variantes martensíticas ($T1$ y $T2$) y dirección del eje tensil para la muestra $Z3T2$, correspondientes a los dos casos que se muestran en la figura 3.5.

tensión, observándose un contraste uniforme. Las orientaciones de los planos fueron determinadas mediante análisis de trazas y se representan en la figura 3.6.

Como se verá más adelante, en los estudios de microscopía electrónica de transmisión de la sección 3.1.2, al inducir la martensita $2H$ en forma directa desde la fase β (y en una muestra con el mismo eje), se obtiene una estructura de maclas de variantes $V1$ y $V4$ en una relación de 2 a 1. El tamaño característico de estas maclas es de unos 70 nm, por lo que no se resolverían con el microscopio óptico.

Muestra Z1T2. El aspecto de la interfase observado durante la transformación es totalmente distinto al de la muestra $Z3T2$. También en este caso se presentaron dos situaciones diferentes en experimentos bajo las mismas condiciones, pero en ambas la interfase entre β y $2H$ estaba formada por dos planos cruzados, como se puede ver en las figuras 3.7 y 3.8. En la figura 3.7 se presenta una serie de fotografías de la interfase correspondientes al primer experimento y a distintos ángulos de rotación de la muestra. Los ángulos de rotación se indican en cada caso y fueron medidos desde la posición que corresponde a la fotografía central. En este caso la transformación se desarrolla por el avance continuo de los planos cruzados. Cada plano presenta una morfología similar a la descrita por Pelegrina et al. [9], caracterizada por la formación de placas de martensita (aparentemente $18R$) en la fase β . Las orientaciones de los planos de hábito que aquí se presentan coinciden aproximadamente con los publicados por estos autores si se considera $P1$ como el plano entre β y $18R$, y $H1$ como el plano entre la martensita $2H$ y la mezcla $\beta + 18R$ (ver sección 1.2.2).

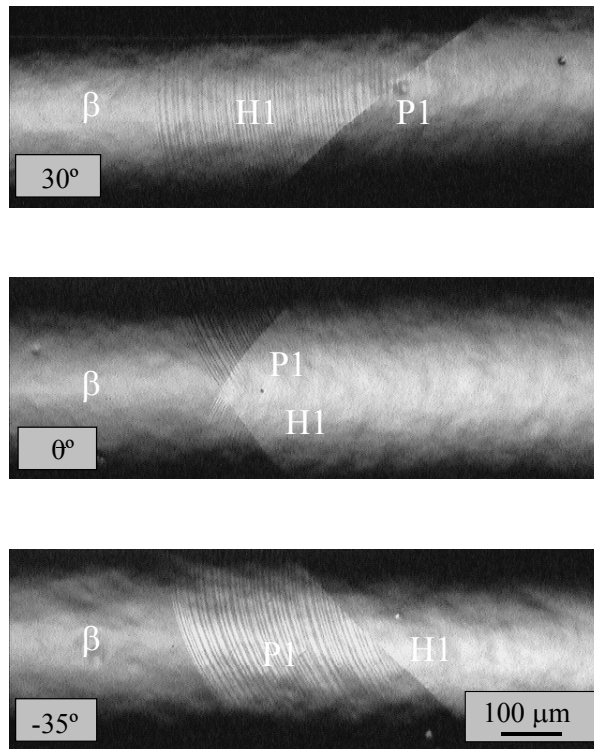


Figura 3.7: Muestra Z1T2 (primer caso). Se observa, según distintas orientaciones, una interfase formada por dos planos cruzados (H1 y P1). El plano de hábito se ajusta por la presencia de placas de martensita (aparentemente 18R) en la fase β .

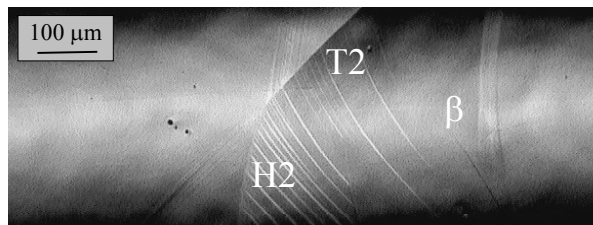


Figura 3.8: Muestra Z1T2 (segundo caso). También se observan dos planos cruzados durante la transformación (H2 y T2) pero con una morfología diferente al caso de la figura 3.7.

En el segundo experimento, que corresponde a la figura 3.8, también se observaron dos planos que se intersecan, pero con una morfología distinta a la del primero. En este caso cada plano se ajusta por lo que aparentemente son maclas o variantes de la martensita $2H$, que desaparecen a medida que avanza la transformación. En la intersección también aparecen pequeñas placas en una tercera orientación que no fue determinada debido su escasa longitud.

Como resultado de la transformación en ambas situaciones se obtuvo una martensita $2H$ que no presenta maclas, con la resolución del microscopio

óptico.

En la figura 3.9 se muestra la representación en proyección estereográfica de los planos indicados en las figuras anteriores.

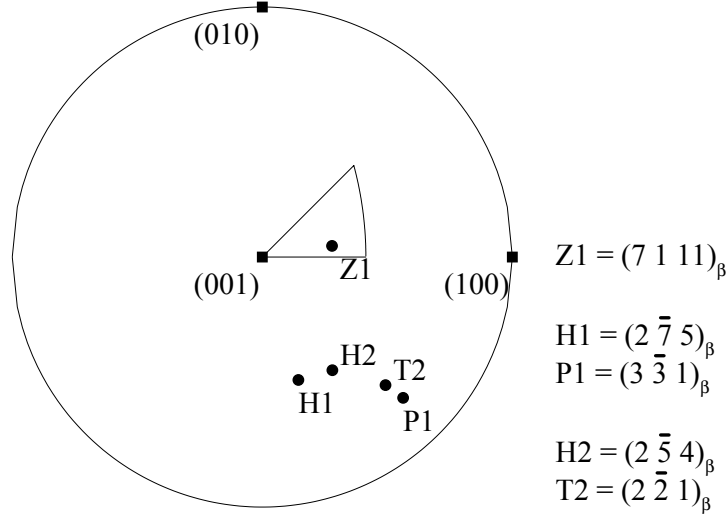


Figura 3.9: Planos de hábito, $H1$ y $P1$ (en el primer caso), y $H2$ y $T2$ (en el segundo) y dirección del eje tensil correspondientes a la muestra $Z1T2$.

Por la relación entre estos resultados y los de Pelegrina et al. [9] esta martensita sería monovariante. Esta suposición se basa también en las observaciones de TEM que se presentarán más adelante.

Muestra W3T1. La transformación, en este caso, tiene como resultado una martensita con una estructura de variantes bastante complicada, como se observa en la figura 3.10 a. Esto se debe probablemente a la cercanía del eje tensil con uno de los bordes del triángulo unidad. De todas maneras se observa un plano de hábito bien definido (ver figura 3.10 b), cuya orientación se presenta en la figura 3.11.

En general se observa que para poder satisfacer la condición de plano de hábito durante la transformación directa $\beta \rightarrow 2H$ es necesario generar algún tipo de microestructura adicional, que además implica un aumento en la tensión de transformación. En algunos casos el mecanismo es la formación de maclas, como en la muestra $Z3T2$, por ejemplo. En otros pareciera que la formación de otro tipo de martensita es el camino elegido. Aparentemente esto es lo que ocurre con la muestra $Z1T2$, con una orientación del eje tensil más cercana a la dirección $[101]_\beta$.

3.1.2 Estabilización de la martensita $2H$ obtenida por transformación directa

El estudio de la estabilización de la martensita $2H$ es uno de los puntos importantes de esta tesis. Se sabe, de los resultados de Bidaux et al. [16],

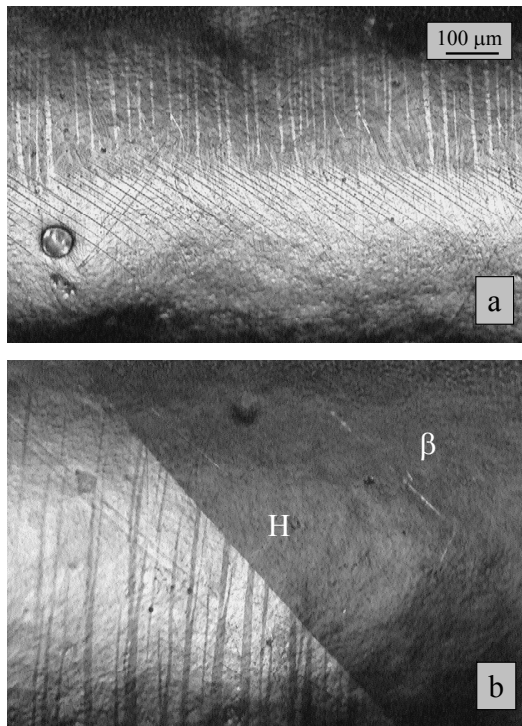


Figura 3.10: Muestra W3T1. a) Martensita 2H obtenida por una transformación directa, se observa una configuración complicada de variantes. b) Plano de hábito (H).

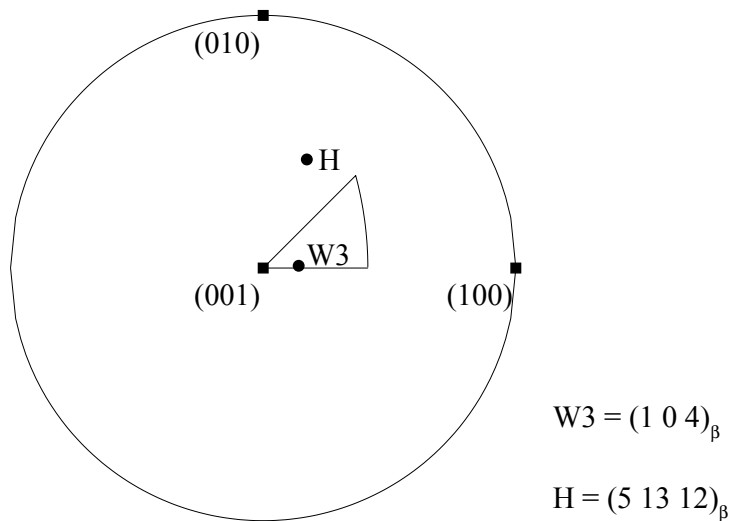


Figura 3.11: Plano de hábito (H) y dirección del eje tensil para la muestra W3T1.

que la carga aplicada sobre la martensita tiene algún rol relevante, de manera que se realizaron ensayos bajo diferentes condiciones de carga. El valor de las tensiones fue elegido en base a los resultados de Bidaux, quien aplicó una tensión resuelta τ de 170 MPa durante los envejecimientos.

Los resultados de esta sección se presentan divididos en dos grupos según la orientación del eje tensil de las muestras en estudio. Por un lado, las muestras con una orientación del eje tensil cercana a la línea que une las direcciones [001] y [111] del triángulo unidad: como se verá, la martensita que se induce por el método directo en este caso presenta una estructura de maclas finas. Por el otro, las muestras con ejes tensiles alejados de dicha línea, más cercanos a la dirección [101]. En estos casos la martensita que resulta de una transformación directa $\beta \rightarrow 2H$ es aparentemente monovariante, como se mostró en la subsección anterior (muestra Z1T2).

Para los ensayos mecánicos se utilizó la máquina Instron 5567 con control de carga y para las mediciones dilatométricas el aparato Adamel LK 02. Las observaciones TEM fueron realizadas en el microscopio Philips EM 300 operado a 100 kV.

Ejes cercanos a la línea que une las direcciones [001] y [111]

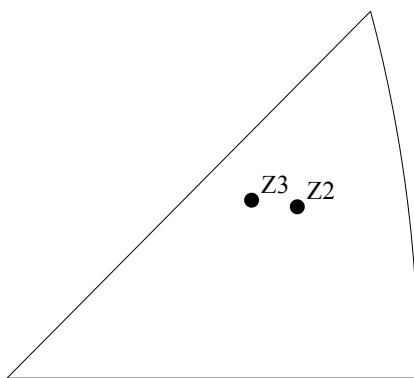


Figura 3.12: Orientación cristalográfica en fase β de los ejes tensiles de las cristales Z2 y Z3.

Para esta parte del trabajo se utilizaron las muestras de tracción Z2T1, Z3T1 y Z3T2 (ver figura 3.12), con longitudes en la zona más delgada de 21.5 mm en el primer caso y 16.5 mm en los otros. La M_S de estas muestras rondaba los 0°C .

Los ensayos se realizaron según el siguiente esquema:

Tratamiento térmico. Homogeneizado durante 30 minutos a 800°C y templado en agua a temperatura ambiente. Posteriormente las muestras fueron mantenidas a temperatura ambiente durante 20 minutos y en los 10 minutos siguientes enfriadas hasta 15°C (temperatura a la que se realizarían los ensayos mecánicos).

Envejecimiento de la martensita. En todos los casos (muestras Z2T1, Z3T1 y Z3T2) se realizó una transformación directa entre las fases β y $2H$, es decir, aplicando una tensión en el rango de temperaturas entre M_S y

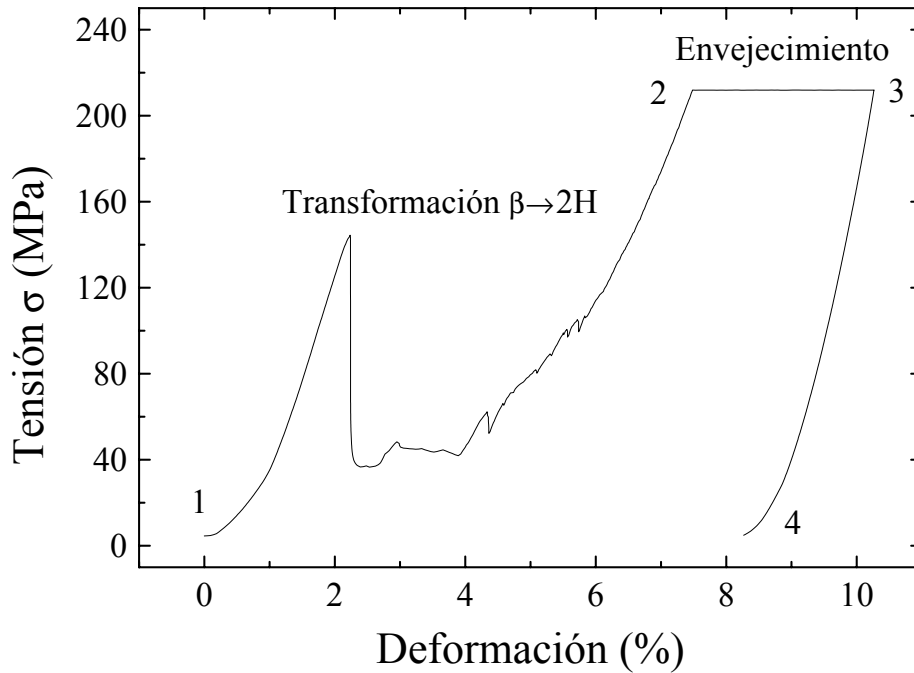


Figura 3.13: *Transformación directa $\beta \rightarrow 2H$ con la muestra Z2T1, a una temperatura de $15^\circ C$ (entre los puntos 1 y 2). Calentamiento y envejecimiento de la martensita durante 690 minutos a $40^\circ C$ y bajo una tensión constante de 211 MPa (entre 2 y 3). Descarga y enfriamiento a temperatura ambiente (3 a 4).*

$M_S + 25^\circ C$ (ver el diagrama de fases de la figura 3.1). La fase martensítica $2H$ fue inducida y envejecida en la máquina de ensayos mecánicos. Las figuras 3.13 y 3.14 muestran el procedimiento seguido con todas las muestras. Las muestras Z2T1 y Z3T2 fueron envejecidas bajo tensiones σ elevadas, de 211 MPa y 255 MPa respectivamente, mientras que con la muestra Z3T1 se llegó a una tensión máxima de 255 MPa, a fin de completar la transformación, pero el envejecimiento fue realizado a una tensión más baja, de $\sigma=128$ MPa, con la intención de identificar alguna dependencia de los resultados con la tensión aplicada. Todas fueron envejecidas durante 690 minutos a $40^\circ C$.

Durante la etapa de envejecimiento (figuras 3.13 y 3.14) se observa un gran aumento de la longitud que no debe ser asociado exclusivamente a la muestra. En ambas figuras los valores correspondientes al eje de las abscisas fueron medidos siguiendo la posición del travesaño de la máquina de ensayos mecánicos. Por lo tanto, cualquier variación en la temperatura de la máquina se evidencia en los gráficos. Como ya se explicó, en estos ensayos se efectuó un calentamiento desde $15^\circ C$ hasta $40^\circ C$ al comienzo de la etapa de envejecimiento (que corresponde al punto 2 en la figura 3.13). Luego, en el capítulo 5, se estudiará en detalle cómo influye el tipo de envejecimiento sobre la longitud de la muestra y cuáles son sus consecuencias.

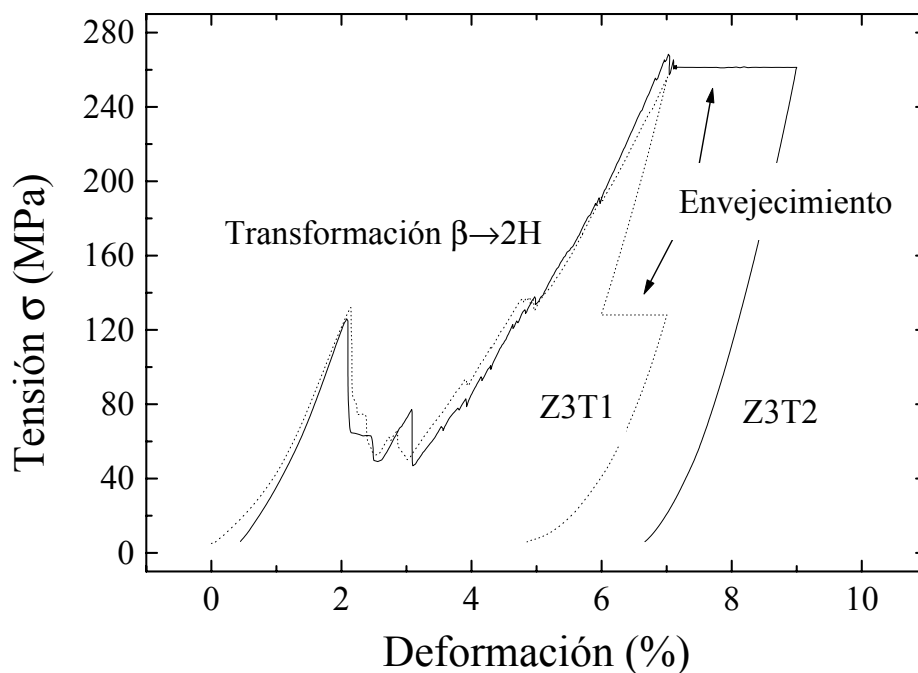


Figura 3.14: Transformación directa y envejecimiento de la martensita $2H$ con las muestras $Z3T1$ y $Z3T2$. La secuencia fue similar a la seguida con la muestra $Z2T1$, sólo se modificó la tensión mantenida durante el envejecimiento: 128 MPa con $Z3T1$ y 255 MPa con $Z3T2$.

Medición del grado de estabilización por dilatometría. Como se observa en la figura 3.13, al descargar queda prácticamente toda la martensita retenida; lo que hace imposible la determinación del grado de estabilización de la misma por variaciones en la tensión de retransformación de $2H$ a β (el método utilizado en la medición de la estabilización de la fase $18R$ [12]). Como alternativa se utilizó una técnica dilatométrica: se midió la longitud de una fracción de las muestras como función de la temperatura durante un calentamiento hasta 400°C a una velocidad de 1°C/s . Para este fin se cortaron, de la parte central de las muestras, cilindros de aproximadamente 3 mm de largo.

En las figuras 3.15 y 3.16 se presentan los resultados obtenidos con fracciones de todas las muestras, después de los procesos de envejecimiento. Se observa claramente que la temperatura de retransformación A_S es mucho mayor en las muestras $Z2T1$ y $Z3T2$ (la escala de temperatura es la misma en ambos gráficos).

Estos resultados muestran que para producir un aumento de más de 300°C en la temperatura de retransformación A_S es necesario realizar un envejecimiento bajo carga en la martensita $2H$. El valor de la tensión mínima requerida, o los tiempos y temperaturas necesarias no están aún determinados, lo que se puede afirmar es que la tensión aplicada es fundamental. Es importante mencionar que no es suficiente con alcanzar una tensión durante el experimento, como se puede deducir de los resultados obtenidos con la

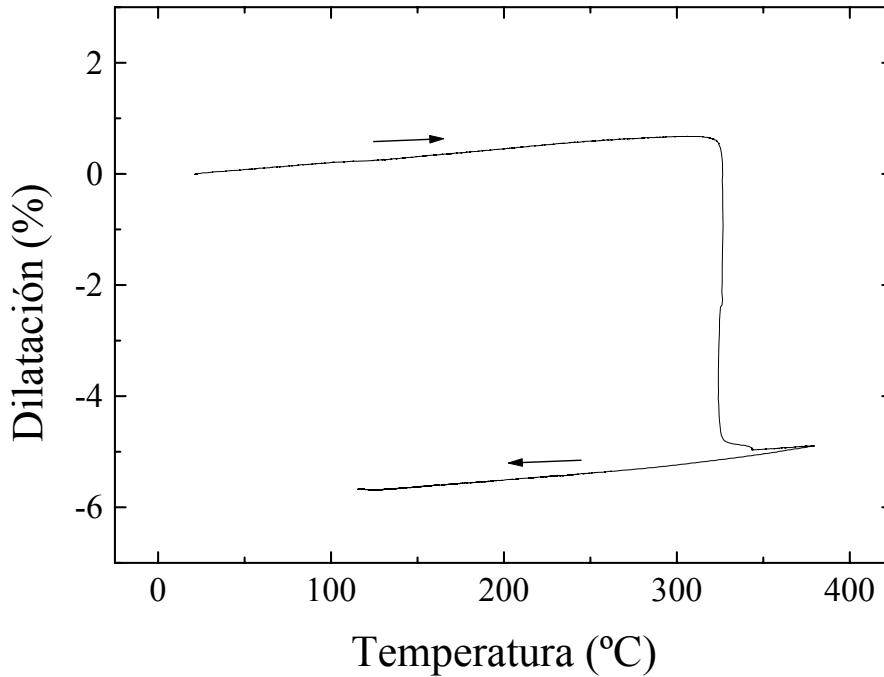


Figura 3.15: Medición de la temperatura de retransformación A_S por dilatometría. Variación porcentual de la longitud como función de la temperatura en el caso de la muestra Z2T1, envejecida durante 690 minutos a 40°C bajo 211 MPa de tensión.

muestra Z3T1; el tiempo y la temperatura son también necesarios.

Observación por medio de microscopía electrónica de transmisión. Es importante resaltar que en ningún caso, luego de los envejecimientos bajo carga, se observaron variantes como las de la figura 3.5, por ejemplo. Las tres muestras, observadas con el microscopio óptico, presentaban un contraste uniforme. Con el fin de analizar la microestructura de las muestras (con comportamientos tan distintos) se realizaron observaciones de TEM. Las variantes martensíticas se identificaron combinando las técnicas de TEM y rayos X (el método de Laue). Los resultados se pueden resumir en las figuras 3.17 a 3.19.

En las micrografías de las figuras 3.17 y 3.18 se presentan las características de las muestras Z2T1 y Z3T1 (respectivamente) después del proceso de envejecimiento. La orientación de las muestras es cercana al eje tensil. En el caso de la muestra Z2T1 (martensita estabilizada más de 300°C) se observan muy pocas maclas, la muestra está casi en su totalidad en la variante denominada V1 [8]. Sin embargo, existe una gran cantidad de fallas, algunas de plano basal (SF, en inglés *stacking fault*) y otras no-basales (NBF, *non basal fault*) alineadas en forma paralela a las pocas maclas que se encuentran. Estas fallas alineadas están espaciadas unos 70 nm en promedio. Una descripción a nivel microscópico de los distintos tipos de fallas puede encontrarse, por ejemplo, en una revisión de Condó y Lovey [34].

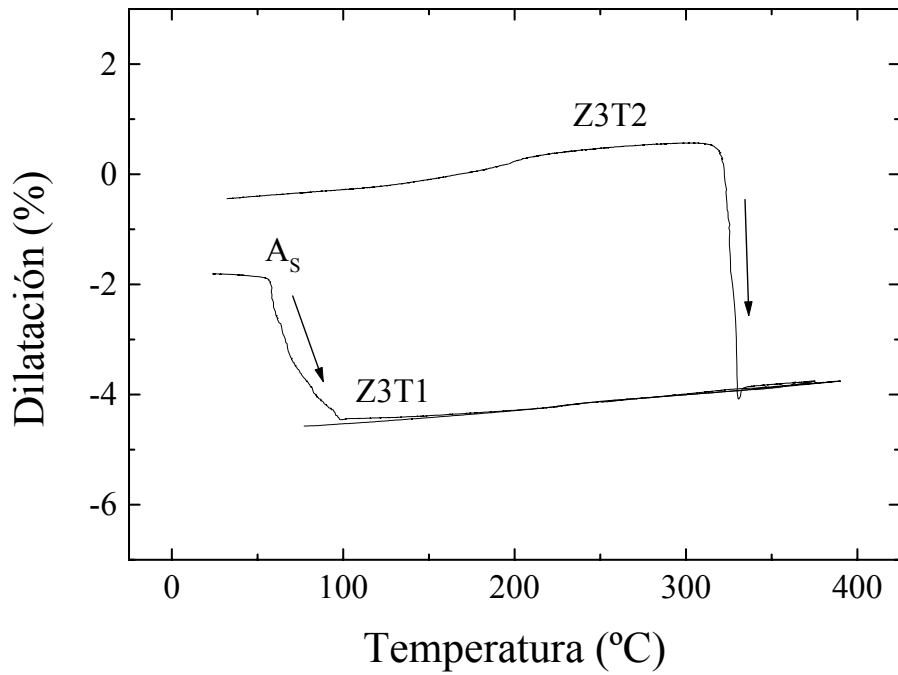


Figura 3.16: Curvas de dilatometría correspondientes a las muestras Z3T1 y Z3T2, envejecidas durante 690 minutos a 40°C bajo 128 MPa y 255 MPa de tensión respectivamente.

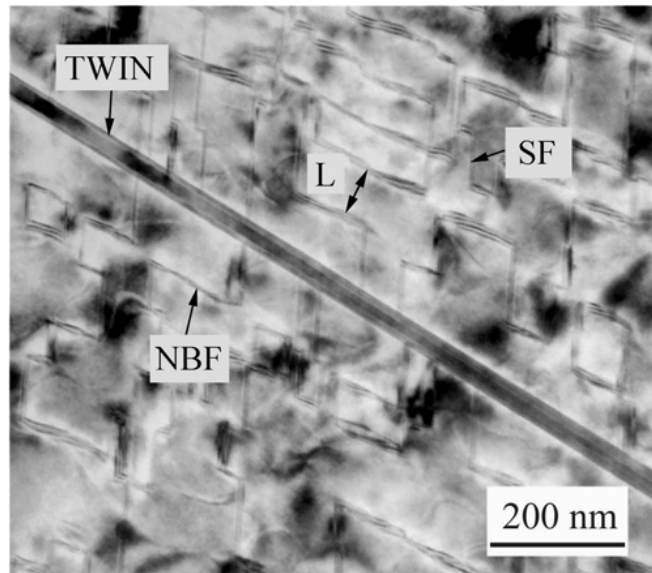


Figura 3.17: Muestra Z2T1: imagen TEM de la martensita estabilizada más de 300°C mediante un envejecimiento bajo $\sigma=211$ MPa. Se observa una alta densidad de fallas basales (SF) y no basales (NBF), y una macla (TWIN) en la misma dirección que las fallas no basales. El espaciado promedio entre fallas no basales es $L \approx 70$ nm.

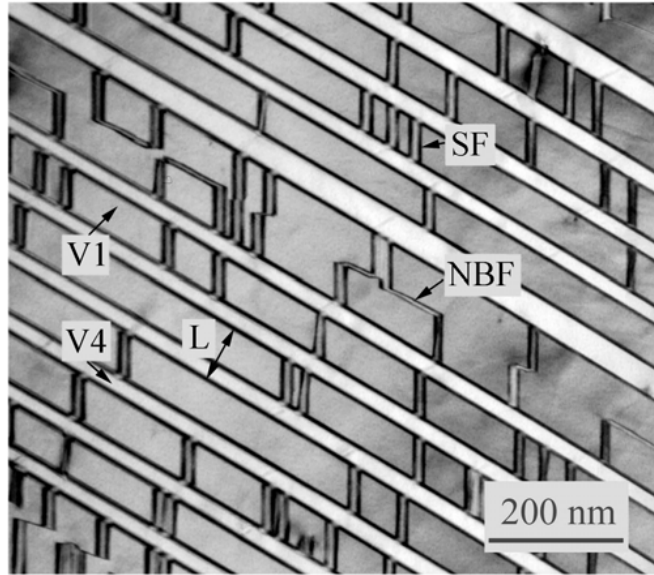


Figura 3.18: Muestra Z3T1: imagen TEM de la martensita envejecida bajo una tensión de 128 MPa. Se observa la variante V1 con maclas de variante V4, fallas de plano basal (SF) y algunas fallas (NBF) en la dirección de las maclas. El período L de la secuencia de maclas es de unos 70 nm.

En cambio, la muestra Z3T1, con un grado de estabilización mucho más bajo ($\sim 70^\circ\text{C}$), presenta una martensita maclada. Se observa mayoritariamente la variante V1, con la variante V4 en una relación de dos a uno (en fracción de volumen). Esta relación coincide con la calculada por Otsuka y Shimizu [35] para la formación de un plano de hábito en la transformación espontánea entre las fases β y $2H$. Los planos basales de las dos variantes forman un ángulo de 60° y el plano de interfase es un plano $(121)_{2H}$ común a ambas.

En la figura 3.18 también se puede ver que cuando la periodicidad del maclado se interrumpe, aparecen fallas no basales (NBF) alineadas en la misma dirección que las maclas. La figura 3.19 es una comparación entre las martensitas de las muestras Z2T1 y Z3T1, en relación a la periodicidad de las fallas en un caso y las maclas en el otro. El acuerdo en la periodicidad es notable, teniendo en cuenta además que se trata de dos muestras distintas. Se deduce que las fallas no basales resultan de la desaparición de las maclas.

La muestra Z3T2 presenta características similares a las de la muestra Z2T1 (figura 3.17), aunque existen algunas regiones con maclas de variante V4, pero más espaciadas que en el caso de la muestra Z3T1 (figura 3.18). Como ya se mencionó, estas maclas son tan pequeñas que no se resolverían con el microscopio óptico.

Una de las razones por las que la martensita podría estar altamente estabilizada sería por modificaciones en su ordenamiento atómico. Para producir una variación tan significativa en la temperatura de retransformación A_S

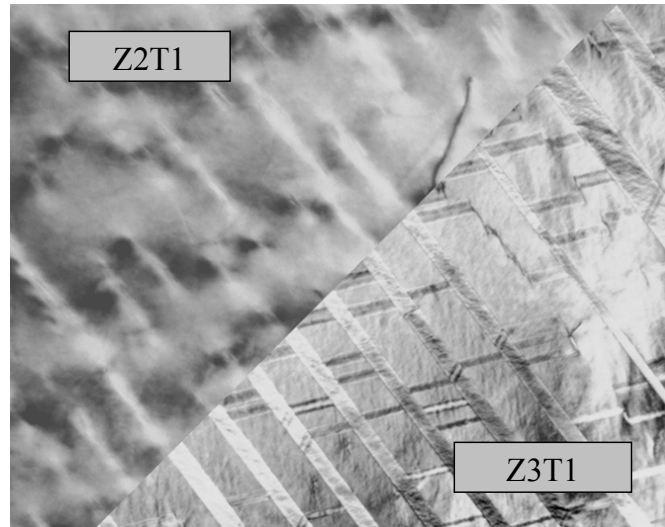


Figura 3.19: Montaje fotográfico. Las fallas no basales en la muestra Z2T1 (envejecida bajo $\sigma=211$ MPa) y las maclas en la muestra Z3T1 (envejecida bajo $\sigma=128$ MPa) presentan la misma periodicidad.

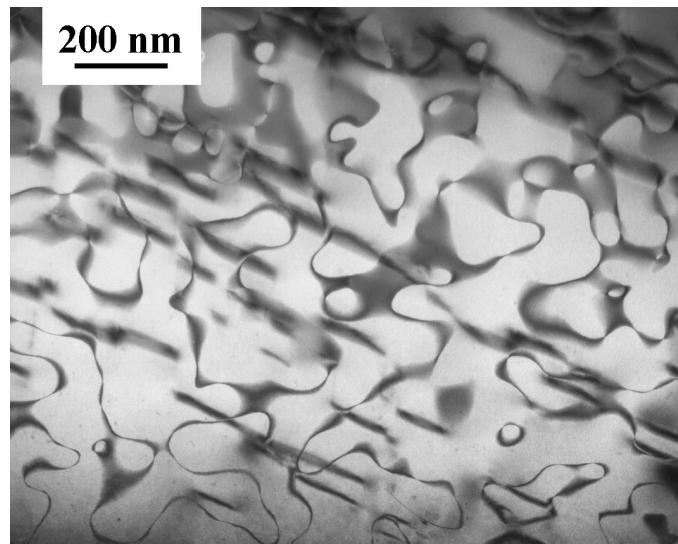


Figura 3.20: Dominios de orden $L2_1$ en la muestra Z2T1 con alto grado de estabilidad. Campo oscuro correspondiente a una reflexión tipo 011, desde el eje de zona $[100]_{2H}$.

el grado de orden tendría que estar muy reducido. Una de las formas de evaluar hasta qué punto esto sucede, es observando las reflexiones originadas por el orden de largo alcance en los patrones de difracción de electrones y las imágenes de campo oscuro que con ellos se obtienen. En la micrografía de la figura 3.20 se presenta la imagen de campo oscuro de la muestra Z2T1 (después del proceso de estabilización mediante un envejecimiento bajo carga) correspondiente a una reflexión tipo 011 de $2H$ que es causada por el

orden $L2_1$. Se puede apreciar claramente que los dominios de orden están aún presentes.

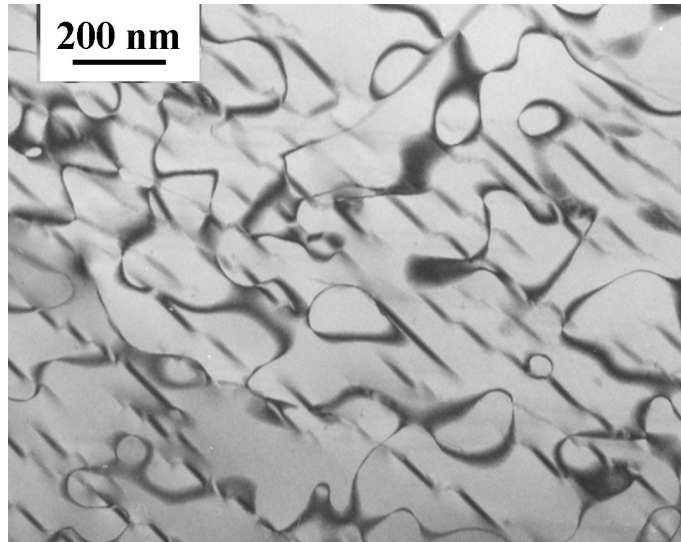


Figura 3.21: *Dominios de orden $L2_1$ en la muestra Z2T1 con alto grado de estabilidad y después de un calentamiento hasta 295°C . Campo oscuro correspondiente a una reflexión tipo $0\bar{1}1$ desde el eje de zona $[011]_{2H}$.*

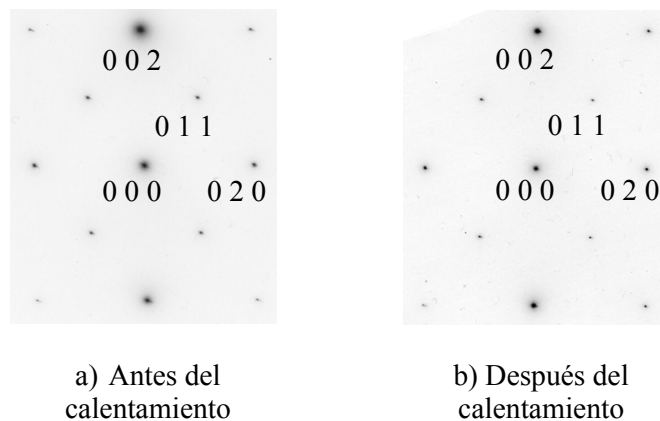


Figura 3.22: *Patrones de difracción obtenidos antes y después de un calentamiento hasta 295°C con la muestra Z2T1. El eje de zona es en ambos casos el $[100]$. Se observan las reflexiones 011 y 020 , correspondientes al orden $L2_1$ y $B2$ respectivamente.*

La figura 3.21 muestra una micrografía similar obtenida luego de un calentamiento hasta 295°C a una velocidad aproximada de 1°C/s (simulando las condiciones del dilatómetro), seguido de un templado en agua a temperatura ambiente. El propósito de este experimento es identificar algún proceso de desordenamiento o de formación de alguna otra estructura que fuera el

causante de la estabilización de la martensita durante los calentamientos realizados para medir A_S por dilatometría. Como resultado se encontró que la muestra sigue estando en fase $2H$, con los dominios de orden presentes. Las líneas oscuras en forma de segmentos en las figuras 3.20 y 3.21 se deben al contraste producido por las fallas no basales.

Comparando las dos micrografías se puede concluir que el tamaño de los dominios de orden no se ven mayormente afectados con el calentamiento. En este punto conviene aclarar que existe otro ordenamiento que presenta un patrón de difracción muy similar al del $L2_1$, y es el denominado orden DO_3 . En este caso, y a diferencia del orden $L2_1$, las subredes I, II y III definidas en la figura 1.3 son equivalentes. En la martensita, el orden heredado del DO_3 recibe el nombre de DO_{19} [36]. Para simplificar la escritura, en lo que sigue de la tesis se hará referencia a los ordenamientos $L2_1$ o DO_3 independientemente del estado del material, es decir, en fase β o en martensita. En la figura 3.22 se presentan los patrones de difracción correspondientes a la muestra antes y después del calentamiento. En ambos casos se observan las reflexiones 011 y 020, correspondientes a los ordenamientos $L2_1$ y DO_3 la primera, y al orden $B2$ la segunda.

Ejes alejados de la línea que une las direcciones [001] y [111]

En los estudios de esta sección se utilizaron las muestras Z1T1 y W2T1, cuyas orientaciones de los ejes tensiles se presentan en la proyección estereográfica de la figura 3.23. La M_S de estas muestras rondaba también los 0°C .

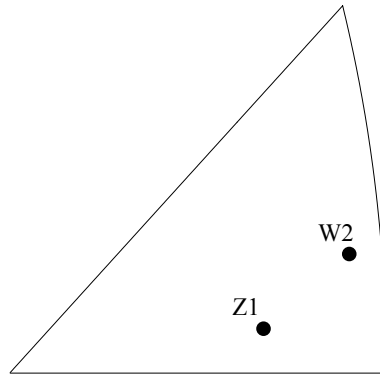


Figura 3.23: Orientación cristalográfica en fase β de los ejes tensiles de los cristales Z1 y W2.

Con la muestra Z1T1 se analizó la microestructura del material después del calentamiento hasta 400°C de las mediciones de dilatometría. Los pasos previos realizados para inducir y estabilizar la martensita fueron los siguientes: en primer lugar, se llevó a cabo un recocido a 800°C durante 30 minutos, seguido de un templado en agua a temperatura ambiente. Luego de media hora, y a esta misma temperatura, se indujo la transformación $\beta \rightarrow 2H$ mediante una carga hasta 247 MPa. La martensita así obtenida fue

envejecida durante 690 minutos a 40°C manteniendo la tensión de 247 MPa constante.

Una fracción de 3 mm, cortada del centro de la muestra Z1T1, fue luego calentada en el dilatómetro hasta una temperatura de 400°C . La curva obtenida es similar a las presentadas anteriormente en los casos con martensita muy estabilizada. De la misma manera que en las figuras 3.15 (muestra Z2T1) y 3.16 (muestra Z3T2), se observa una contracción brusca al alcanzar una temperatura cercana a los 320°C .

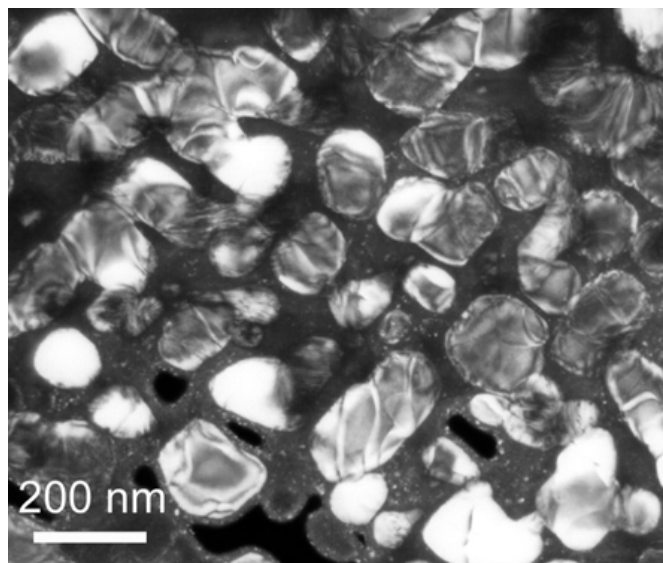


Figura 3.24: *Microestructura que resulta de un calentamiento hasta 400°C de una muestra con martensita altamente estabilizada. Campo oscuro con reflexión de fase γ .*

Para determinar la causa de esta contracción se realizaron observaciones de TEM en una fracción de este material. El resultado se presenta en la figura 3.24. Se observa un alto grado de descomposición (en las fases de equilibrio), lo que indica que probablemente el cambio abrupto en la longitud de la muestra no sea consecuencia de una transformación martensítica, sino del proceso de descomposición. Esta micrografía corresponde al campo oscuro con reflexión de fase γ .

Esta descomposición no debería depender de la orientación del eje tensil, lo que se verifica por el hecho de que la contracción a 320°C se observa en todas las orientaciones estudiadas cuando la martensita está muy estabilizada.

Con la muestra W2T1 se realizó un experimento de envejecimiento bajo una tensión menor a las utilizadas hasta el momento. La finalidad de este experimento es identificar la importancia de las maclas, que aquí no estarían presentes, en el proceso de estabilización. Luego del tratamiento de homogeneizado a 800°C , la martensita 2H fue inducida a 15°C por el método directo alcanzando una tensión de 162 MPa. La tensión fue entonces reducida a 81

MPa y mantenida en ese valor durante 690 minutos, mientras que la temperatura era aumentada hasta los 40°C. Finalmente la muestra fue descargada y enfriada a temperatura ambiente.

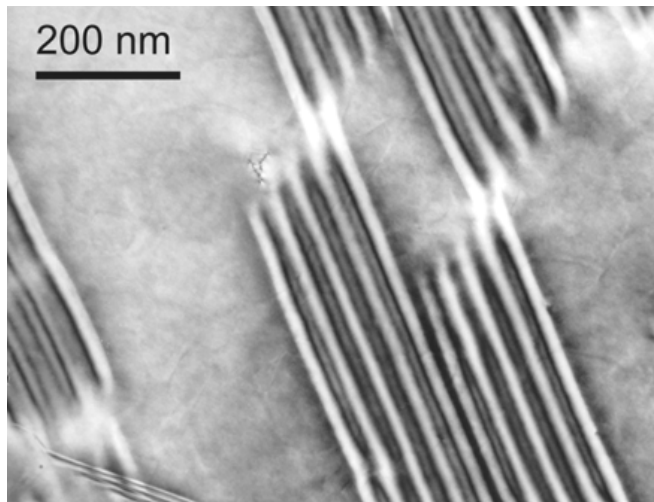


Figura 3.25: *Martensita con alto grado de estabilización obtenida luego de un envejecimiento bajo 81 MPa, a 40°C y durante 690 minutos en la muestra W2T1. Se observan fallas no basales.*

Siguiendo la metodología habitual, se cortó una muestra de 3 mm de longitud para dilatometría y en paralelo se prepararon muestras para TEM. En el dilatómetro, con la muestra de 3 mm, se observó un salto abrupto a una temperatura cercana a 320°C, lo cual indica un alto grado de estabilización. En este resultado se presenta la primera diferencia respecto de los experimentos realizados con muestras con otras orientaciones del eje tensil (la muestra Z3T1, por ejemplo). A pesar de que la tensión aplicada durante el envejecimiento es baja en relación a los ensayos anteriores, el grado de estabilización de la martensita es alto. Los estudios de microscopía también revelan diferencias entre estas muestras: mientras que la muestra Z3T1 presenta una martensita mayormente maclada, en este caso (W2T1) sólo se encuentra la variante V1 con una densidad elevada de fallas no basales (NBF) en su interior (ver figura 3.25). Las fallas no basales de mayor longitud que se observan en la muestra se encuentran en un plano diferente al de las fallas de la figura 3.17. Por esta razón presentan un ancho mucho mayor a la misma escala.

3.2 La transformación indirecta



Según Bidaux et al. [11] la cristalografía de la transformación indirecta $\beta \rightarrow 18R \rightarrow 2H$ es independiente de la orientación del eje tensil. En todos los

casos se obtiene como resultado una martensita $2H$ compuesta mayormente por la variante $V1$ con maclas finas de variante $V2$.

Este método presenta una complicación experimental: una vez finalizada la transformación $\beta \rightarrow 18R$, es necesario enfriar a la muestra a una temperatura por debajo de M_S manteniéndose dentro del campo de estabilidad de esta última fase. La manera obvia de mantener esta condición es mediante un enfriamiento a carga constante, como está indicado en la figura 3.2, pero en la práctica esto no es tan sencillo si no se cuenta con una máquina de ensayos mecánicos con control de carga. Como los primeros ensayos se realizaron con la máquina Instron 1123, que no cuenta con estas características, se realizaron enfriamientos a deformación constante con los que se obtuvo un resultado muy interesante que se describe en la sección siguiente.

Enfriamiento a deformación constante

Las curvas tensión vs. deformación de la figura 3.26 corresponden a transformaciones martensíticas, del tipo $\beta \rightarrow 18R$ en estas aleaciones, realizadas a distintas temperaturas. Supongamos que una transformación a temperatura T_1 es detenida antes de su finalización en el punto 1 y, manteniendo la deformación constante, la temperatura es disminuida hasta T_2 ; la nueva condición de equilibrio se dará en el punto 2. De la misma manera el punto 3 corresponderá a la temperatura T_3 y en general la relación se mantendrá para cualquier temperatura.

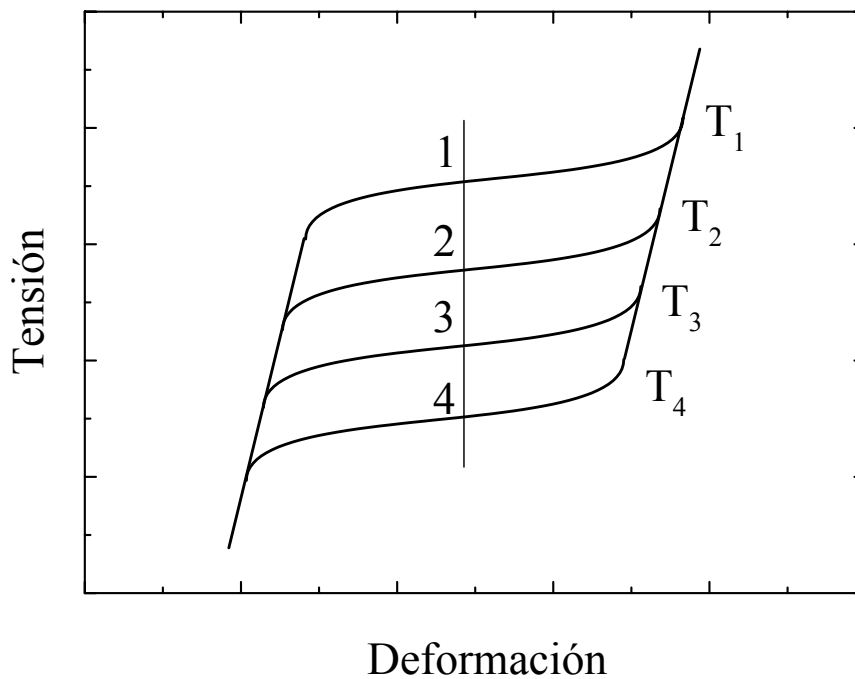


Figura 3.26: Curvas de tensión como función de la deformación correspondientes a transformaciones a diferentes temperaturas.

Si se grafica entonces la tensión como función de la temperatura a defor-

mación constante, y si las curvas de transformación se desarrollan a tensión aproximadamente constante, se obtiene una recta cuya pendiente $d\tau/dT$ está dada por la relación de Clausius-Clapeyron, que es una función del cambio de entropía ΔS entre las fases en juego. Esta recta habitualmente se determina tomando cada punto por separado, es decir, midiendo la tensión de transformación a diferentes temperaturas.

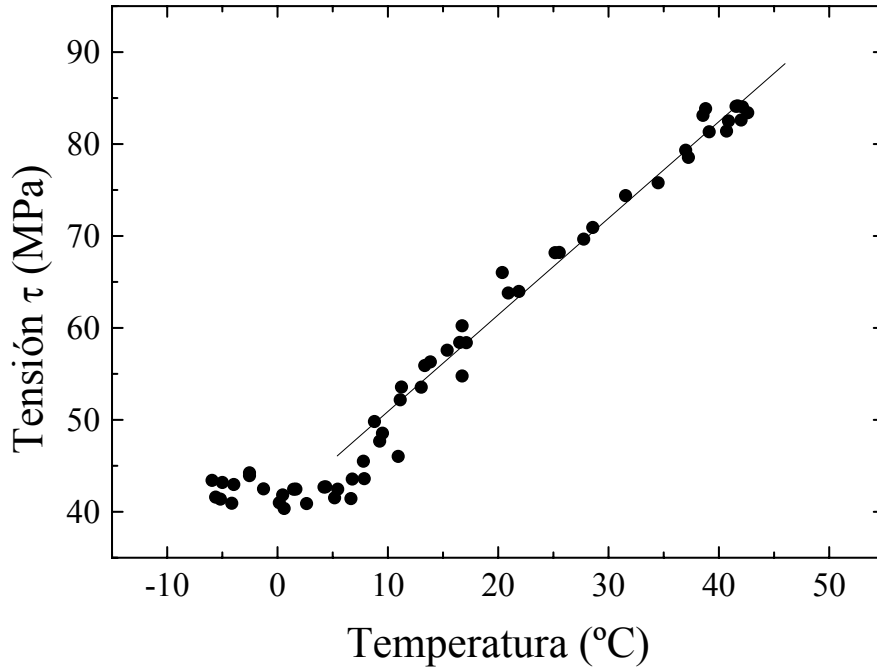


Figura 3.27: *Tensión en función de la temperatura, medida durante enfriamientos de la fase 18R a deformación constante.*

En la figura 3.27 se presentan algunos resultados preliminares obtenidos con la muestra Z2T2 (con $e/a = 1.53$) en seis experimentos de enfriamiento a deformación constante. La pendiente que se mide en la zona de temperaturas más altas es de (1.05 ± 0.05) MPa/°C, en un muy buen acuerdo con el valor esperado para la transformación $\beta \rightarrow 18R$ [7, 37]. También se observa un quiebre a bajas temperaturas que podría estar asociado a la transformación $18R \rightarrow 2H$. Los resultados de la figura 3.27 corresponden a situaciones en las que la transformación había sido prácticamente terminada, es decir que la deformación es mayor que la que se presenta en la figura 3.26. Con esta gráfica sólo se pretende mostrar que el método podría ser aplicable, teniendo en cuenta los siguientes cuidados: en primer lugar es importante asegurarse que la temperatura sea homogénea durante el experimento y que la longitud de la zona estudiada no varíe. Para mantener la temperatura uniforme a lo largo de la muestra lo más razonable es producir variaciones lentas de la misma, lo que limita el método a temperaturas por debajo de ambiente (a fin de evitar la estabilización de la martensita). En segundo lugar, la longitud de la muestra puede ser medida con mucha precisión con un extensómetro,

teniendo la precaución de realizar una calibración del mismo para distintas temperaturas.

Este método sería de especial utilidad en la determinación con una precisión mayor de la diferencia de entropía ΔS entre las fases $18R$ y $2H$, que según Ahlers y Pelegrina [38] es igual a cero dentro de los errores de medición.

3.2.1 Estabilización de la martensita $2H$ obtenida por transformación indirecta

Los resultados que se presentan en esta sección fueron obtenidos en colaboración con F. Donati.

Las muestras W3T1 y W3T2, empleadas para esta serie de experimentos, tienen una M_S de -1°C y una temperatura de retransformación A_S de 30°C . En el gráfico de la figura 3.28 se muestra la dirección del eje tensil correspondiente al monocristal en fase β .

Para los ensayos mecánicos se utilizó la máquina Instron 5567 con control de carga y para las mediciones de la temperatura de retransformación un dilatómetro Adamel LK 02 programado a una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{s}$.

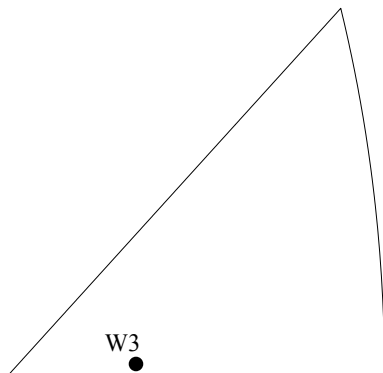


Figura 3.28: Orientación en fase β del eje tensil del monocristal W3.

Luego de un proceso de homogeneizado a 800°C durante 30 minutos y templado en agua a temperatura ambiente, la martensita $2H$ fue obtenida de la manera siguiente (ver figura 3.29):

Transformación $\beta \rightarrow 18R$. 15 minutos después del templado se calentó la muestra hasta una temperatura de 50°C y se la traccionó hasta completar la transformación (etapa a-c de la figura 3.29).

Enfriamiento a carga constante. Utilizando vapor de nitrógeno se enfrió la muestra hasta una temperatura de 13°C (etapa c-d). El estiramiento que se observa es una combinación de la relajación debida a la estabilización de la martensita $18R$ y la contracción, de la muestra y de la máquina de ensayos mecánicos, producida por el enfriamiento.

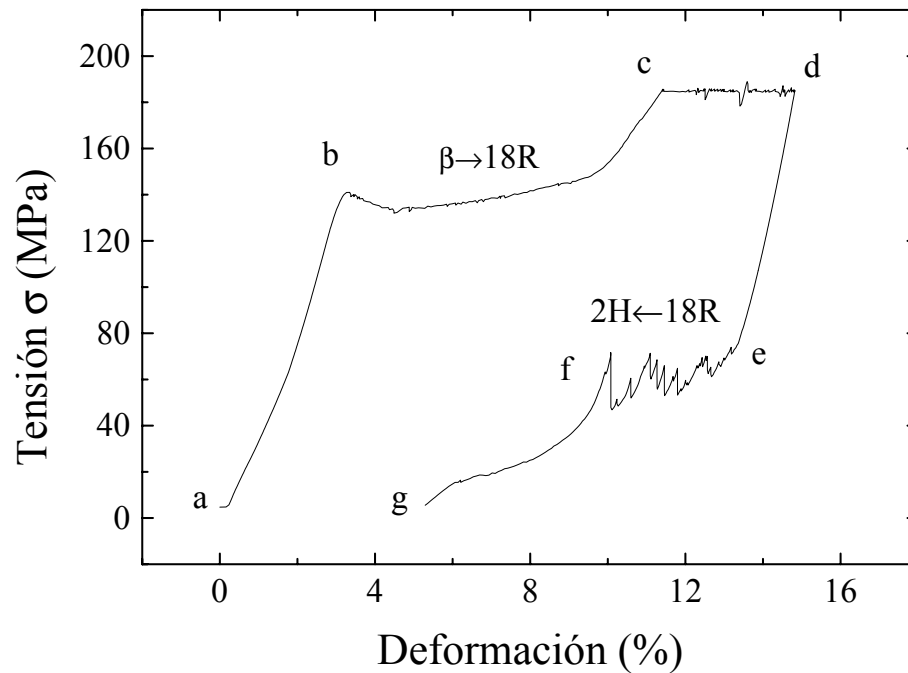


Figura 3.29: Curva de la transformación indirecta, obtenida en la máquina de ensayos mecánicos: de b a c, transformación $\beta \rightarrow 18R$ a $50^\circ C$; de c a d, enfriamiento hasta $13^\circ C$ a carga constante; y de e a f, transformación $18R \rightarrow 2H$.

Transformación $18R \rightarrow 2H$. A temperatura constante se descargó totalmente la muestra (etapa d-g), obteniéndose la martensita $2H$, de acuerdo con el diagrama de fases de la figura 3.2. En dicho diagrama está indicada la línea que representa la transformación $\beta \rightarrow 2H$; para la retransformación $2H \rightarrow \beta$ hay que tomar una línea paralela pero corrida unos $30^\circ C$ hacia temperaturas más altas por la histéresis. De esta manera es posible retener la fase $2H$ a una temperatura de $13^\circ C$.

Obtenida la martensita $2H$ se analizó la relación entre la microestructura y la temperatura de retransformación en tres situaciones diferentes: sin envejecimiento, con envejecimiento y con envejecimiento bajo carga. A continuación se describe cada una de las situaciones estudiadas:

Martensita sin envejecimiento

Con la muestra W3T1 se realizó solamente el tratamiento detallado más arriba, que corresponde al gráfico de la figura 3.29, y como resultado se obtuvo una martensita $2H$ que presentaba una variante mayoritaria y maclas de una segunda variante distribuidas irregularmente (observadas por microscopía óptica). De la misma muestra se cortó y preparó una muestra para TEM (corte 1) y una para dilatometría (corte 2, de un largo de 2 mm). Estos cortes son adyacentes y corresponden a una zona sin maclas. En la

figura 3.30 se presenta una micrografía obtenida por TEM del corte 1. La martensita no presenta un maclado fino.

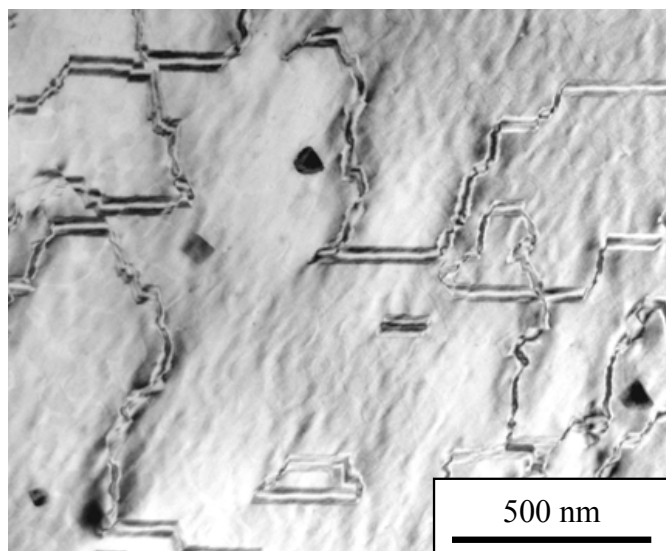


Figura 3.30: *Micrografía TEM de martensita obtenida por el método indirecto y sin envejecimiento. Se observa que es monovariante con fallas.*

La figura 3.31 corresponde a la curva dilatométrica realizada con el corte 2 a fin de medir la temperatura de retransformación a la fase β de esta martensita sin envejecimiento. A pesar de que no se le realizó ningún tratamiento de envejecimiento, A_S aumentó hasta aproximadamente 100°C . Se observa que la retransformación es abrupta, lo que indicaría que existen problemas de nucleación de la fase β en la martensita $2H$.

Martensita envejecida sin carga aplicada

Con una segunda muestra de tracción (W3T2) se realizaron los experimentos que se describen en esta sección y la siguiente.

En primer lugar es de interés averiguar hasta qué punto se puede estabilizar la martensita $2H$ sin carga aplicada. Se realizaron dos experimentos consecutivos. En un caso se midió la temperatura A_S después del ciclo termomecánico de obtención de la fase $2H$ en forma indirecta (como el de la figura 3.29), y en otro se le efectuó un envejecimiento adicional de 16 horas a 50°C . Los resultados se presentan en la figura 3.32 y, como puede observarse, existe un corrimiento de A_S , pero relativamente pequeño. Incrementos de esta magnitud son los que se obtienen al estabilizar la martensita $18R$. Por otro lado si se comparan estas curvas con la de la figura 3.31, se observa que la transformación está mucho más extendida en temperatura y que las temperaturas A_S y A_F son menores. Estas diferencias pueden deberse a que en los casos presentados en la figura 3.32 existe una interfase con β , ya

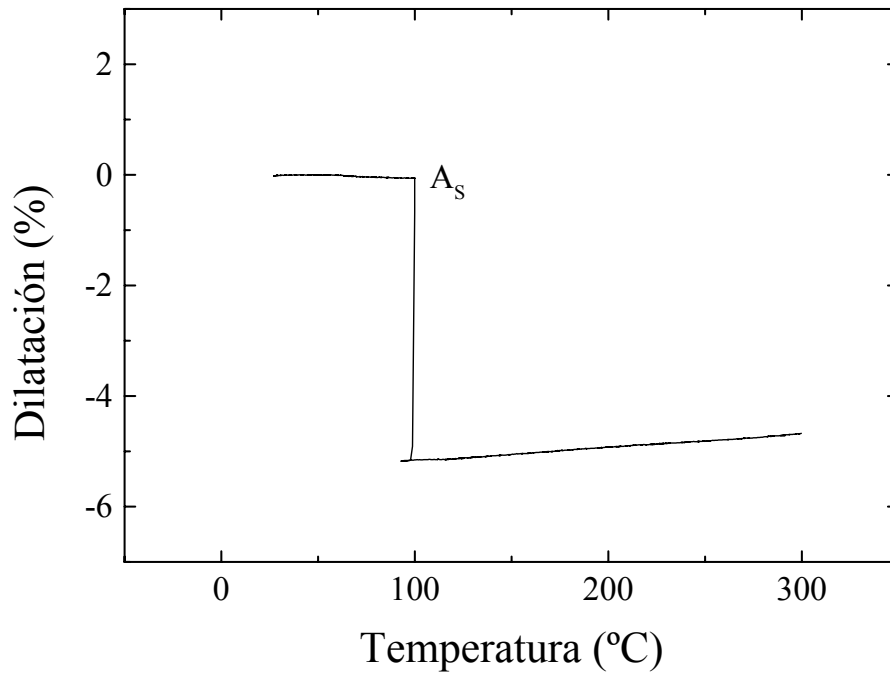


Figura 3.31: Medición de la temperatura A_s a partir de la curva de dilatación como función de la temperatura en una martensita sin maclas, ni tratamiento de envejecimiento, obtenida por el método indirecto.

que las mediciones de dilatometría se realizaron con las muestras de tracción completas (con las cabezas en fase β).

Martensita envejecida bajo carga

Con la misma muestra W3T2 se realizaron distintos tratamientos de envejecimiento bajo carga de martensita $2H$. En la figura 3.33 se muestra una curva representativa de dichos tratamientos, obtenida en la máquina de ensayos mecánicos. Entre los puntos a y g el procedimiento fue igual al descrito en secciones anteriores, luego se realizó el envejecimiento bajo carga; para esto se aumentó nuevamente la tensión hasta el valor deseado (punto h en la figura 3.33) y se calentó la muestra hasta una temperatura de 50°C . Durante el calentamiento y envejecimiento también se mantuvo la tensión constante, como se puede observar entre los puntos h e i de la figura 3.33. En cada experimento la martensita fue envejecida por distintos tiempos y cargas. Finalmente la muestra fue descargada y enfriada a temperatura ambiente.

En la figura 3.34 se presenta un resumen de los resultados obtenidos por dilatometría después de envejecimientos durante los tiempos y bajo las cargas que se indican.

Se puede observar que la temperatura A_s ya no es un parámetro que defina en forma clara el grado de estabilización. Diferentes zonas de la muestra transforman a diferentes temperaturas. En la figura 3.34 se observa que en todos los casos excepto uno hay un salto alrededor de 320°C que se debe a

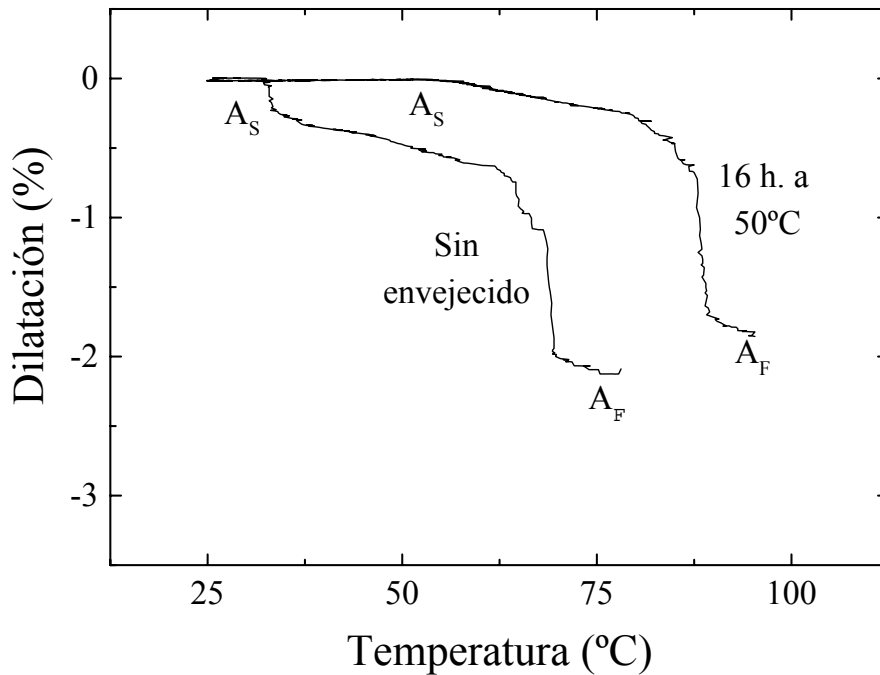


Figura 3.32: Dilatación como función de la temperatura en muestras de martensita $2H$ inducida por el método indirecto: la primera sin envejecimiento y la segunda envejecida sin carga durante 16 horas. El aumento de A_S fue de $20^\circ C$.

la descomposición de la aleación en las fases de equilibrio. Este salto no se observa si la muestra se encuentra completamente en fase β . Por lo tanto la presencia de este salto indica que parte de la martensita quedó retenida hasta esa temperatura. Cuanto mayor es el salto mayor es la cantidad de martensita retenida. Se observa que, salvo en alguna excepción, cuanto mayor es el tiempo de envejecimiento, para la misma carga, mayor es la cantidad de martensita retenida.

En estos experimentos no siempre se encontró un comportamiento sistemático en relación a los tiempos y tensiones utilizadas. Por ejemplo, en la figura 3.34 se puede ver que el resultado obtenido fue diferente al repetir el experimento a 96 MPa y 15 minutos. En un caso la muestra retransformó y en otro gran parte se mantuvo en martensita hasta la descomposición. Esta diferencia podría estar asociada al problema de la nucleación, que es un proceso menos predecible que los relacionados con la difusión, combinado con la estabilización de la martensita. Por otro lado, al inducir la transformación por el método indirecto no se tiene un buen control sobre las características iniciales de la martensita $2H$ debido a las variaciones que existen durante la etapa de enfriamiento a tensión constante. Resulta muy difícil reproducir la velocidad de enfriamiento, sobre todo al comienzo del mismo. En particular, las diferencias en la concentración de vacancias también podrían ser las causantes de la dispersión en los resultados.

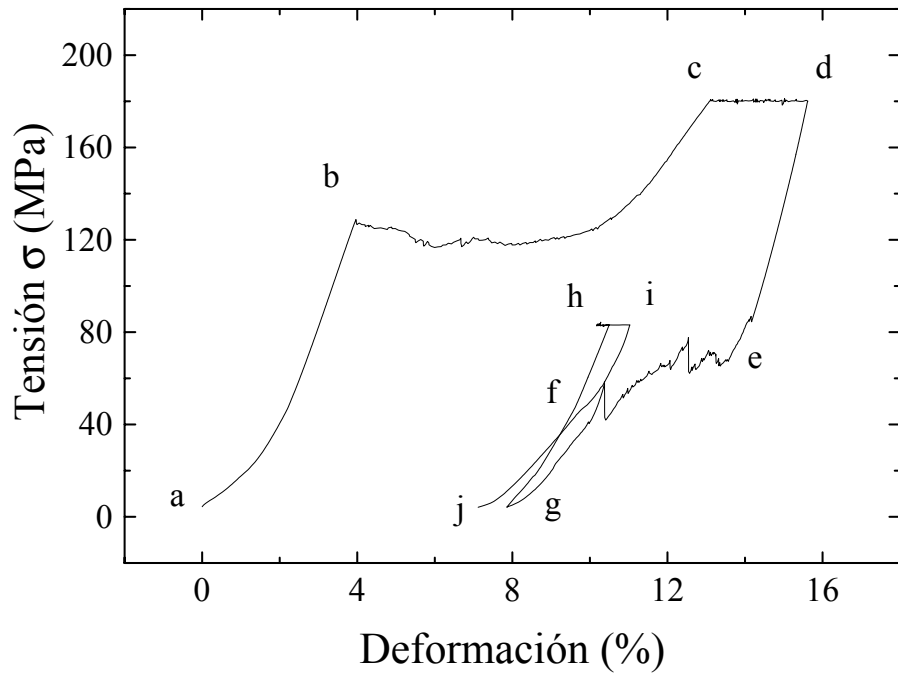


Figura 3.33: *Martensita 2H* obtenida por el método indirecto, en forma similar al procedimiento descrito en la figura 3.29. Se agrega el ciclo *g-h-i-j*, que incluye el envejecimiento bajo carga (*h-i*).

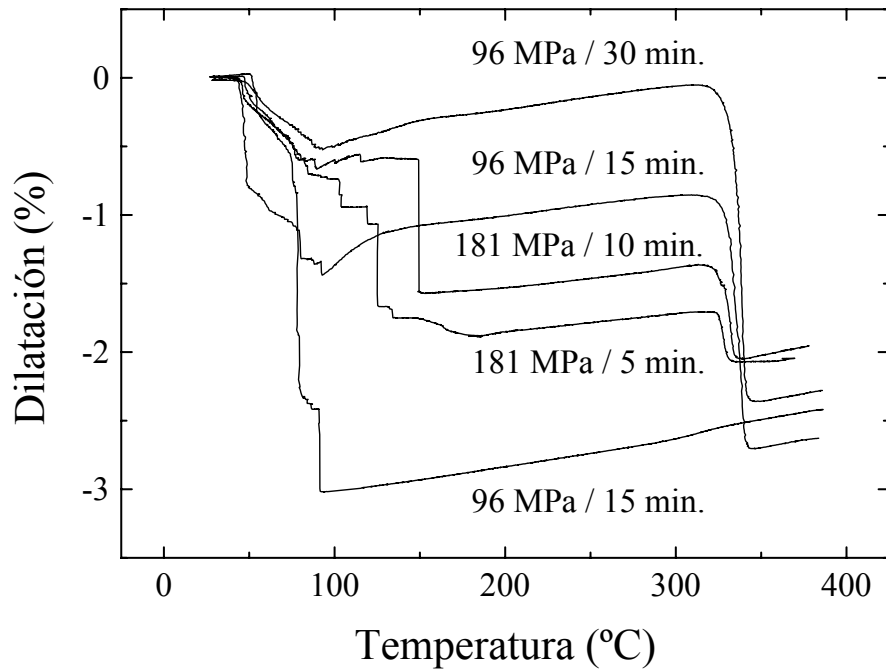


Figura 3.34: *Curvas de dilatometría* obtenidas luego de distintos envejecimientos bajo carga. Se observan grandes diferencias en la cantidad de martensita retenida según el tipo de envejecimiento realizado.

3.3 Discusión y conclusiones

En este capítulo se presentó un estudio de la martensita $2H$ obtenida por dos métodos diferentes, denominados directo e indirecto.

En primer lugar se realizaron observaciones de la transformación directa en muestras con tres orientaciones del eje tensil distintas. En todos los casos se observó que para nuclear la fase $2H$ es necesario aplicar una tensión superior a la que corresponde a la transformación; es decir, que una vez nucleada la martensita a una tensión elevada, la transformación se desarrolla a una tensión menor. Este comportamiento va acompañado por las aparición de distintas estructuras en las cercanías de la interfase $\beta/2H$; en ningún caso se observó un plano de hábito entre la fase β y una martensita $2H$ monovariante.

La manera de acomodar la interfase no es siempre la misma, incluso en dos experimentos equivalentes como los realizados con la muestra Z3T2, donde se observaron planos de hábito y variantes martensíticas distintas. El resultado obtenido en las transformaciones *in situ* con la muestra Z1T2, con un eje tensil más cercano a la dirección [101], es otro ejemplo de esta falta de reproducibilidad.

Una vez nucleada la fase $2H$, y con el avance de la transformación, la morfología de la martensita parece depender sólo de la orientación del eje tensil, como se desprende de las observaciones de TEM. Cuando la orientación del eje se aproxima a la línea que une las direcciones [001] y [111] la martensita presenta una estructura fina de maclas de variantes V1 y V4. Cuando la orientación del eje tensil está alejada de dicha línea, la martensita es aparentemente monovariante (en concordancia con las mediciones de Pelegrina y Ahlers [9]). En rigor, para verificar este último punto habría que observar una martensita $2H$ obtenida por el método directo, pero sin envejecimiento.

En el caso de la transformación indirecta se encontró la situación descrita por Bidaux y Ahlers [11]: como resultado se obtiene mayormente la variante V1, con algunas maclas de variante V2. A diferencia de lo que ocurre en la transformación directa, estas maclas son visibles por medio de microscopía óptica.

Analizando los resultados de este capítulo se podría pensar que existe una relación directa entre el grado de estabilización de la martensita $2H$ y su microestructura. En general se observa, tanto en la martensita inducida por el método directo como por el indirecto, que la martensita muy estabilizada no presenta una estructura de maclas. Sin embargo, se verá en el capítulo 5 que el factor que determina la estabilidad de la fase $2H$ es otro y que la presencia o la ausencia de maclas en esta martensita es una consecuencia secundaria de la tensión aplicada durante el envejecimiento.

Es importante resaltar que el gran aumento en la estabilidad de la fase $2H$, hasta una temperatura superior a 320°C , sólo ocurre cuando se realiza un envejecimiento bajo carga. Si la martensita $2H$ con estas características es calentada por encima de los 320°C se observa una descomposición en fases

de equilibrio.

En cambio, si el envejecimiento es realizado sin la aplicación de una tensión, o no se realiza envejecimiento alguno, la martensita retransforma a la fase β a una temperatura inferior a los 100°C.

En resumen, el grado de estabilización de la martensita depende fuertemente de la tensión aplicada durante el envejecimiento; pero es un fenómeno que sólo ocurre si se permite la difusión.

Capítulo 4

La transformación martensítica $2H \leftrightarrow 18R_2$ y la distorsión ortorrómbica de la fase $2H$

Según el diagrama de fases metaestables presentado anteriormente (ver figura 1.9), una vez obtenida la fase $2H$, es posible inducir la transformación por tensión mecánica a la fase $18R$. Mediante el estudio de esta transformación se puede completar el panorama que se tiene de la fase $2H$ y los procesos de estabilización. Por otro lado, según resultados publicados por Ahlers y Pelegrina [38], las tensiones de transformación y retransformación entre las fases $2H$ y $18R$ no dependen de la temperatura a la que se realiza el experimento. Esta propiedad será investigada en la primera sección de este capítulo.

Este tipo de transformación también fue estudiado en aleaciones de Cu-Al-Ni [39] en diversas condiciones: en particular, mediante la técnica de difracción de neutrones se encontró que cuando la transformación se induce por tensión mecánica a partir de la martensita $2H$ la fase resultante no es la $18R$ tradicional, en su lugar se obtiene otra fase martensítica denominada $18R_2$. Esta fase es también un apilamiento de 18 planos compactos pero con la secuencia AB'AB'AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC' (ver figura 1.5). Las curvas de tensión en función de la deformación publicadas por estos autores son similares a las observadas en este trabajo en Cu-Zn-Al; la tensión de transformación entre las fases $2H$ y $18R_2$ está bien definida y es aproximadamente constante, mientras que en la retransformación resulta muy difícil asignar un valor representativo. En base a esta similitud, en lo que sigue se denominará $18R_2$ a la fase obtenida a partir de la martensita $2H$.

En este capítulo se presenta un estudio de la influencia del proceso de envejecimiento de la fase $2H$ sobre la transformación $2H \leftrightarrow 18R_2$. Se analiza la forma del ciclo pseudoelástico y su dependencia con la temperatura.

4.1 El ciclo pseudoelástico $2H \leftrightarrow 18R_2$

Para los experimentos que se describen en esta sección se utilizaron las muestras V1T2, V4T2, V4T3, U1T3 y U2T1 con una única composición dada por (en porcentaje atómico): Cu - 6.45%Zn - 23.28%Al. De esta manera se obtiene una concentración electrónica de 1.53 y una temperatura M_S de transformación entre las fases β y $2H$ de 0°C . Se analizan los resultados medidos a partir de una martensita $2H$ inducida tanto por el método directo como el indirecto.

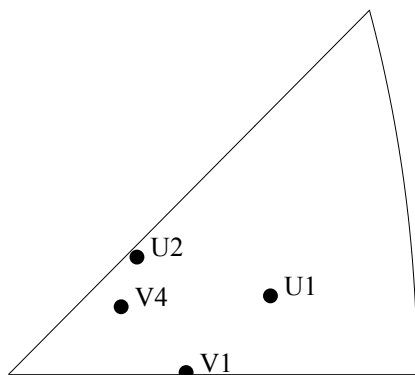


Figura 4.1: *Orientación cristalográfica de los ejes tensiles de los monocristales estudiados en esta sección.*

Los ensayos mecánicos fueron realizados en una máquina Instron 5567. Se indicarán con la letra σ las tensiones aplicadas sobre la muestra y con la letra τ las tensiones resueltas. El cálculo del factor de Schmid correspondiente a la transformación $2H \leftrightarrow 18R_2$ se realizó en base a las orientaciones cristalográficas de los ejes tensiles de la figura 4.1 y el sistema de plano de hábito y dirección de cizalladura publicados en [41].

4.1.1 Martensita $2H$ inducida por el método indirecto de transformación

En esta sección se describe en detalle cada uno de los pasos realizados con la muestra V4T2 a fin de obtener la martensita $2H$ por el método indirecto y medir las características de la transformación a la fase $18R_2$. Primero, un tratamiento térmico de homogeneizado a 800°C durante 30 minutos seguido de un templado en agua a temperatura ambiente (en fase β). Luego se mantuvo esta temperatura por 15 minutos y en los 15 minutos siguientes se la aumentó hasta 50°C . A esta última temperatura se comenzó el ensayo mecánico, aumentando la carga hasta completar la transformación entre las fases β y $18R$ ($\sigma=370$ MPa en este caso). Manteniendo constante la tensión durante 30 minutos se procedió a enfriar la muestra a una temperatura por debajo de M_S . La transformación a la fase $2H$ se indujo con la descarga final.

Una vez obtenida la fase $2H$ se efectuaron los experimentos de transformación a la fase $18R_2$. En la curva de la figura 4.2, en trazo continuo, se muestra el primer ciclo, realizado a una temperatura de -1°C . La elongación fue medida con un extensómetro sobre una longitud inicial de 10 mm. Se pueden diferenciar tres tensiones asociadas a transformaciones en el material. La primera de ellas, indicada como σ_{T1} , será analizada más adelante. Al aumentar la tensión aplicada sobre la muestra se induce la transformación a la fase $18R_2$, que comienza al alcanzar $\sigma_{2H \rightarrow 18R_2}$. Finalmente, al descargar se recupera la estructura $2H$. Esta última transformación comienza a la tensión $\sigma_{18R_2 \rightarrow 2H}$ y se desarrolla en un rango bastante extendido de tensiones, como puede observarse.

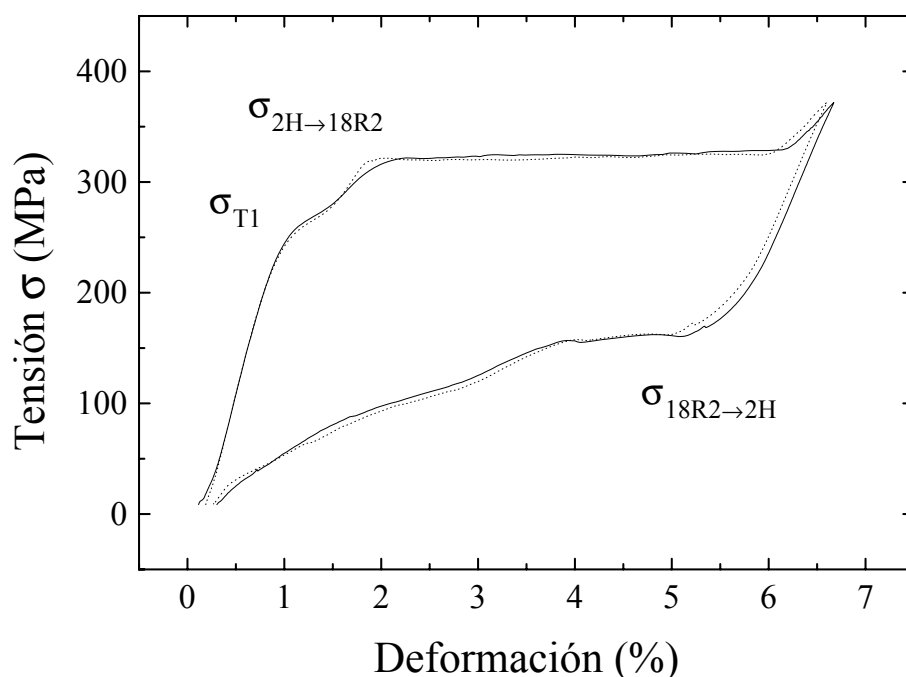


Figura 4.2: Ciclos pseudoelásticos medidos en la transformación $2H \leftrightarrow 18R_2$ a -1°C . Se indican las tensiones características σ_{T1} , $\sigma_{2H \rightarrow 18R_2}$ y $\sigma_{18R_2 \rightarrow 2H}$. La línea continua corresponde al primer ciclo y la de puntos al segundo.

Si se repite el ensayo (el ciclo $2H \leftrightarrow 18R_2$) la curva correspondiente (que se presenta en línea de puntos) no presenta variaciones respecto de la graficada en línea continua en la figura 4.2. Incluso en la retransformación, que es la etapa más irregular, la segunda curva sigue con todo detalle a la primera.

Un fenómeno importante (que no se muestra en la figura) es que si se descarga la muestra una vez superada esta tensión σ_{T1} y antes de alcanzar la tensión $\sigma_{2H \rightarrow 18R_2}$, se recupera el valor de longitud inicial en un ciclo sin histéresis.

En experimentos anteriores se observó que luego de envejecimientos bajo carga en la fase $2H$ la curva de retransformación se desarrollaba a tensión

constante. Con esta motivación, y a continuación del ensayo recientemente descrito, se realizó un envejecimiento sin carga de 180 minutos a 50°C en la fase 2H (en realidad, los primeros 30 minutos fueron necesarios para un calentamiento lento entre -1°C y 50°C, de manera de estabilizar la fase 2H y evitar la retransformación a la fase β). Al final de este proceso y en los 30 minutos siguientes se enfrió nuevamente la muestra hasta unos 2°C. Por último se volvió a inducir la transformación a la fase 18R₂ por tracción.

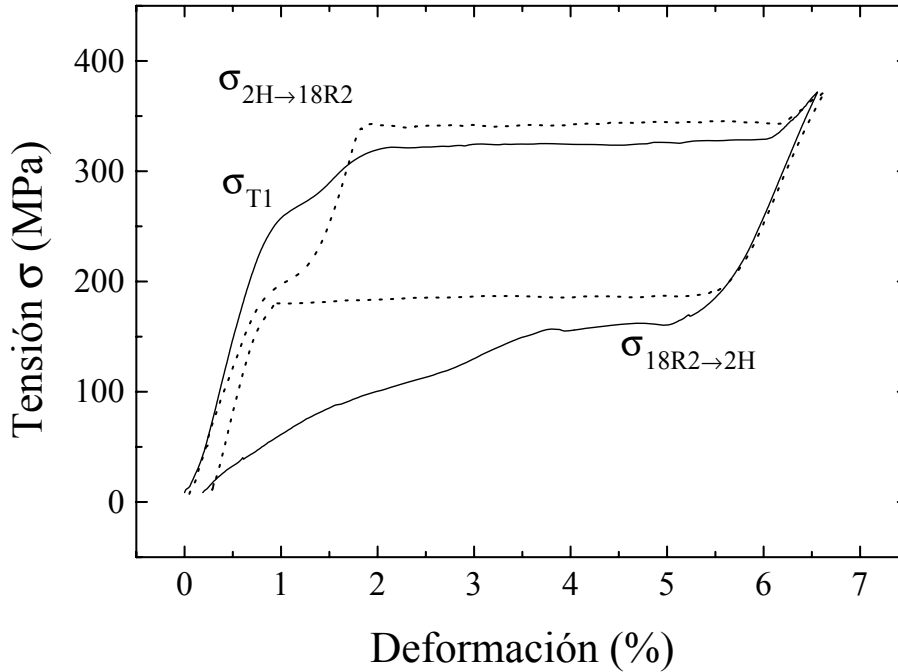


Figura 4.3: *El efecto del envejecimiento sobre la forma del ciclo pseudoelástico. En línea continua se grafica el ciclo medido antes del envejecimiento. Luego de un envejecimiento sin carga (180 minutos a 50°C en la fase 2H) se obtiene el ciclo dibujado en línea de puntos.*

La curva correspondiente al ciclo pseudoelástico obtenido en este nuevo ensayo se presenta en la figura 4.3 con línea de puntos (la línea continua corresponde al experimento realizado antes del envejecimiento). Avanzando sobre la curva tensión vs. deformación desde el principio aparece un primer resultado relevante: la tensión σ_{T1} se reduce considerablemente como consecuencia del tratamiento (unos 70 MPa en este caso). En segundo lugar se observa un pequeño aumento en la tensión $\sigma_{2H \rightarrow 18R_2}$ de transformación a la fase 18R₂, debida a una modificación en la estabilidad relativa entre las fases 2H y 18R₂. También se deduce del gráfico de la figura 4.3 que la histéresis del ciclo 2H \leftrightarrow 18R₂ es prácticamente la misma antes y después del envejecimiento a 50°C, si se consideran las tensiones al comienzo de la transformación y de la retransformación. En la retransformación a la fase 2H ocurre el cambio más notorio: una vez nucleada la martensita 2H, prácticamente no existe una variación de la tensión al aumentar la fracción

retransformada. Se encontró que ciclos con esta forma se logran cuando el valor de σ_{T1} es reducido por debajo de $\sigma_{18R2 \rightarrow 2H}$ mediante el envejecimiento.

Con este nuevo tipo de ciclo se midió la dependencia con la temperatura de las tensiones involucradas, $\tau_{2H \rightarrow 18R2}$, $\tau_{18R2 \rightarrow 2H}$ y σ_{T1} .

Resultados publicados por Ahlers y Pelegrina [38] indican que dentro del error experimental las tensiones $\tau_{2H \rightarrow 18R2}$ y $\tau_{18R2 \rightarrow 2H}$ no dependen de la temperatura. En principio, el objetivo de repetir estos experimentos es aprovechar que con el tipo de ciclo pseudoelástico ahora obtenido se reduciría considerablemente el error en la determinación de la tensión $\tau_{18R2 \rightarrow 2H}$.

La misma muestra V4T2 fue utilizada para esta nueva serie de ensayos. La inducción por el método indirecto de la martensita $2H$ se realizó según los pasos descritos al comienzo de esta sección. Posteriormente se efectuó un ciclo pseudoelástico, cargando hasta unos 400 MPa a una temperatura de 0°C ; de acuerdo a lo esperado, se obtuvo una curva con las características de las que se muestran en la figura 4.2. Durante los 45 minutos siguientes se calentó la muestra hasta 50°C , siempre en fase $2H$ y sin tensión aplicada.

A continuación se comenzó con los ensayos a diferentes temperaturas, con ciclos pseudoelásticos completos a intervalos de aproximadamente 20 minutos y a una velocidad de deformación de aproximadamente $1.5\%/min$. Para evitar los efectos de una estabilización adicional de la martensita $2H$, la temperatura fue en un principio disminuida. El primer ciclo fue realizado a 0°C y en los subsiguientes se redujo la temperatura en 5°C por ciclo. Luego de alcanzar la temperatura mínima de -45°C , se procedió en sentido inverso.

En la figura 4.4 se presentan los resultados obtenidos. Con símbolos llenos se grafican los valores medidos en temperaturas ascendentes y con símbolos vacíos los medidos en temperaturas descendentes. Si se analiza en detalle la curva correspondiente a $\sigma_{2H \rightarrow 18R2}$ se encuentra que, cuando la medición fue realizada más de una vez (por ejemplo, los cuadrados a -5°C), los valores presentan alguna dispersión. Estas diferencias podrían estar relacionadas con la estabilización de alguna de las fases involucradas. El cálculo del promedio entre las pendientes medidas en temperaturas ascendentes y descendentes es una forma de eliminar esta contribución. Los resultados se resumen en la tabla 4.1.

La figura 4.5 es una secuencia fotográfica tomada en el microscopio óptico durante la retransformación $18R_2 \rightarrow 2H$ después del proceso de envejecimiento, es decir, en una retransformación a tensión constante. Se observa que la fase $2H$ (la región más clara en las fotografías) se forma como una gran cantidad de placas muy finas dentro de la estructura $18R_2$ (la zona oscura). El plano de hábito es paralelo al plano basal de la martensita tanto en la transformación como en la retransformación, cuando la fase $2H$ fue previamente envejecida.

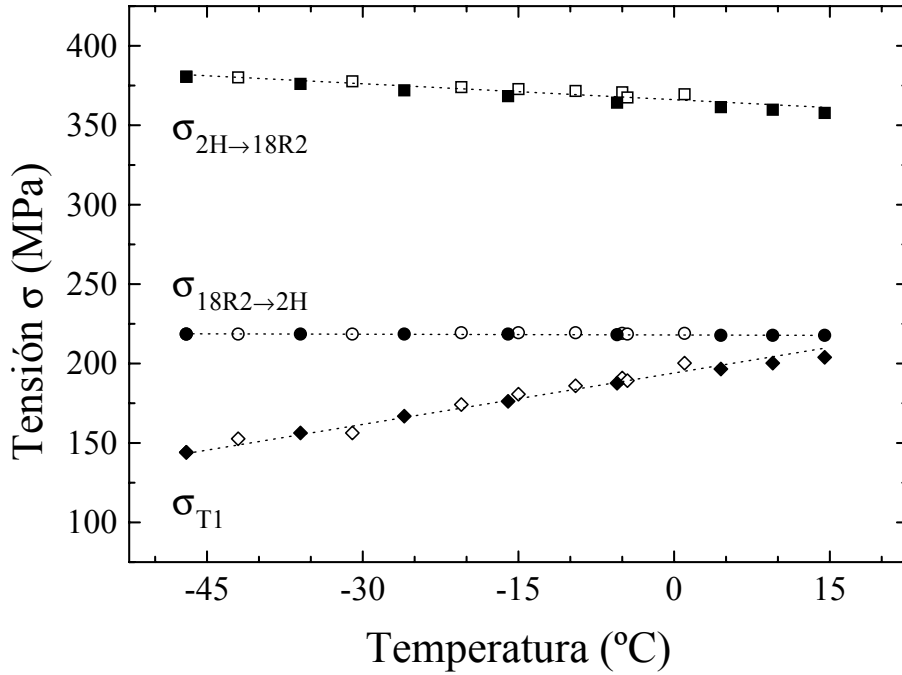


Figura 4.4: Tensiones σ características como función de la temperatura en el caso de martensita $2H$ inducida en forma indirecta y envejecida sin carga durante 45 minutos a $50^\circ C$. Los símbolos oscuros corresponden a temperaturas en ascenso y los vacíos a temperaturas en descenso.

Muestra		$d\tau_{2H \rightarrow 18R2}/dT$ (MPa/K)	$d\tau_{18R2 \rightarrow 2H}/dT$ (MPa/K)	$d\sigma_{T1}/dT$ (MPa/K)	$\Delta\tau$ (MPa)	$\mu_{2H \rightarrow 18R2}$
V4T2	T desc.	-0.12 ± 0.01	0.005 ± 0.003	1.12 ± 0.06	66	0.453
	T asc.	-0.165 ± 0.003	-0.007 ± 0.002	0.98 ± 0.02		
	Prom.	-0.14 ± 0.01	-0.001 ± 0.003	1.05 ± 0.06		
U2T1	T desc.	-0.108 ± 0.004	-0.008 ± 0.002	1.23 ± 0.04	100	0.431
	T asc.	-0.146 ± 0.004	-0.002 ± 0.008	1.14 ± 0.06		
	Prom.	-0.127 ± 0.006	-0.005 ± 0.008	1.19 ± 0.07		

Tabla 4.1: Resumen de los resultados obtenidos en esta sección y en la anterior con las muestras V4T2 (método indirecto) y U2T1 (método directo). Dependencia de las tensiones resueltas $\tau_{2H \rightarrow 18R2}$ y $\tau_{18R2 \rightarrow 2H}$ con la temperatura. Se agrega la magnitud de la histerénesis $\Delta\tau$ medida en cada caso (a $0^\circ C$) y el factor de Schmid $\mu_{2H \rightarrow 18R2}$ utilizado en el cálculo de las tensiones.

El análisis cristalográfico de la transformación $2H \rightarrow 18R_2$ coincide con los resultados obtenidos en Cu-Al-Ni [39], el plano de hábito es paralelo al plano basal de la martensita. Durante la retransformación $18R_2 \rightarrow 2H$, estos autores observaron la reaparición de la estructura de maclas, lo que correspondería a la situación de un ciclo de la figura 4.2. El efecto del envejecimiento es, entonces, la modificación del mecanismo de la transformación, de un proceso que involucra la formación de maclas a otro que se desarrolla

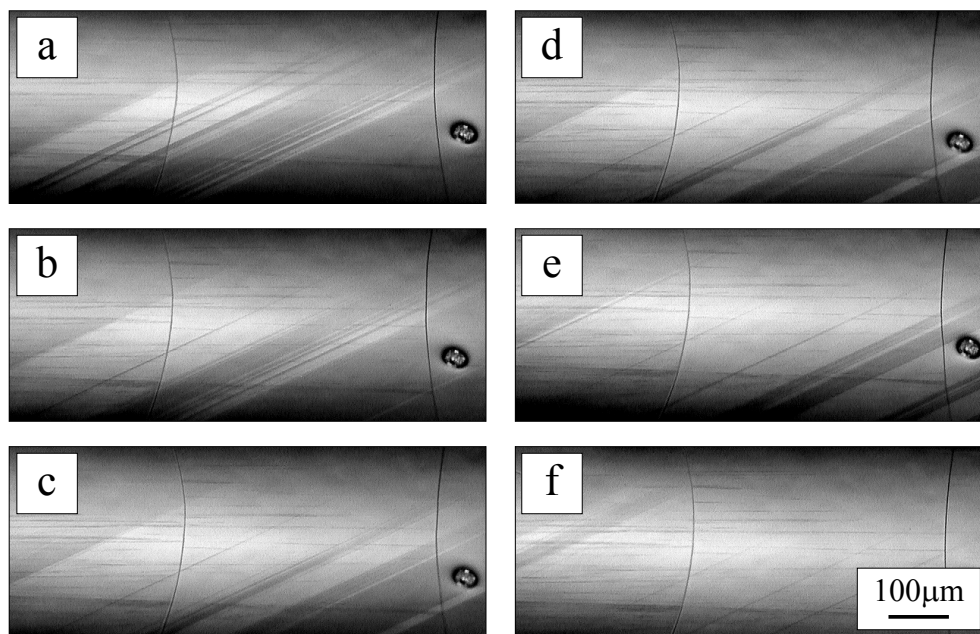


Figura 4.5: *Secuencia fotográfica correspondiente a la retransformación $18R_2 \rightarrow 2H$ a tensión constante. Las zonas oscuras corresponden a la martensita $18R_2$, mientras que las claras a la martensita $2H$. Las líneas horizontales son consecuencia del pulido mecánico.*

mediante la nucleación de placas paralelas al plano basal.

Se intentó reproducir estos resultados con muestras policristalinas de la misma aleación, pero en todos los casos se producía la rotura antes de la transformación $\beta \rightarrow 18R$. Sería posible solucionar este problema reduciendo el tamaño de grano mediante el agregado de un refinador en la aleación.

4.1.2 Martensita $2H$ inducida por el método directo de transformación

Con la muestra U2T1 también se realizó un tratamiento de homogeneizado a 800°C durante 30 minutos, seguido de un templado en agua. Luego de 15 minutos a temperatura ambiente y 15 minutos a 0°C se indujo la transformación $\beta \rightarrow 2H$ por tensión. Posteriormente se realizaron envejecimientos bajo carga, a temperaturas entre 15 y 25°C , con el objetivo de reducir el valor de σ_{T1} más rápidamente (en relación a los experimentos de la sección anterior) y finalmente medir los valores de $\sigma_{2H \rightarrow 18R2}$, $\sigma_{18R2 \rightarrow 2H}$ y σ_{T1} como función de la temperatura para esta martensita $2H$. Los resultados se presentan en la figura 4.6.

En este caso las tensiones fueron medidas en ciclos hasta temperaturas superiores a las alcanzadas con la martensita inducida por el método indirecto. Se puede ver que las tres tensiones medidas tienen un comportamiento lineal en el rango inferior de temperaturas, que se modifica al superar la tempe-

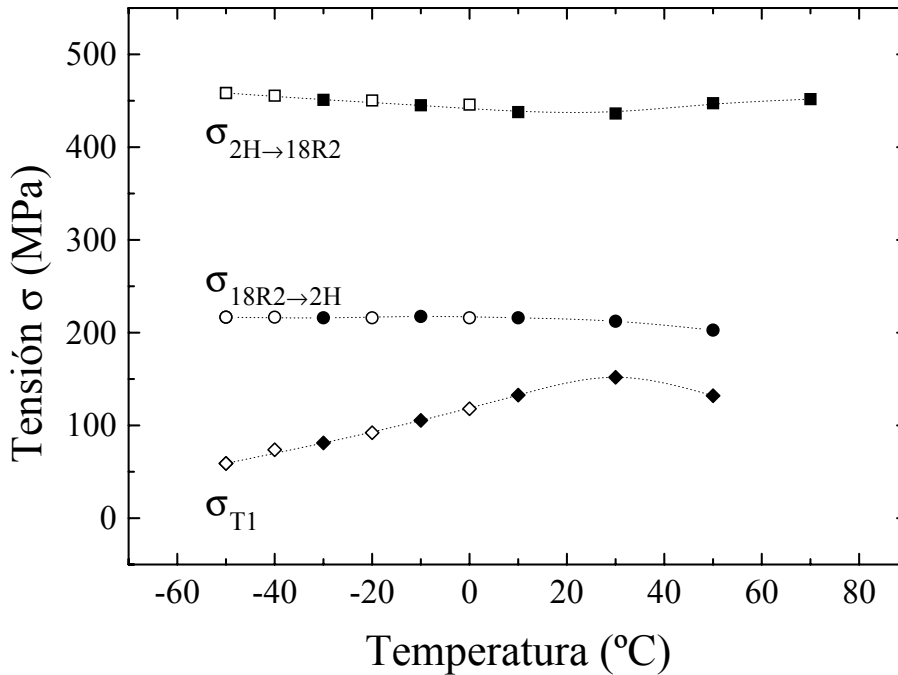


Figura 4.6: Tensiones σ características como función de la temperatura en el caso de martensita $2H$ inducida en forma directa. Los símbolos vacíos corresponden a temperaturas en descenso y los oscuros a temperaturas en ascenso.

ratura ambiente. La causa de este fenómeno es nuevamente la difusión, que comienza a ser relevante a las temperaturas más altas. Por un lado, debido a la estabilización de la fase $2H$ en el tiempo de espera entre los ciclos pseudoelásticos, se observa un incremento en la tensión $\sigma_{2H \rightarrow 18R2}$. Por el otro, la tensión σ_{T1} disminuye fuertemente, también como consecuencia del (indeseado) envejecimiento. Este último problema será abordado en capítulo siguiente.

De todas maneras, las tensiones asociadas a la transformación $2H \leftrightarrow 18R2$ se mantienen aproximadamente constantes en todo el rango de temperatura estudiado (entre -50°C y 70°C).

En la figura 4.7 se muestran en conjunto las tensiones resueltas $\tau_{2H \rightarrow 18R2}$ y $\tau_{18R2 \rightarrow 2H}$, medidas como función de la temperatura a partir de martensita $2H$ inducida por los dos métodos descriptos. El rango de temperatura fue restringido a la zona donde la difusión no es importante.

Las pendientes que se deducen de las gráficas de la figura 4.7, y que se presentan en la tabla 4.1, son similares en los dos casos estudiados. Se observa una pequeña pendiente negativa durante la transformación, mientras que en la retransformación es nula dentro del error experimental.

Con estas pendientes es posible calcular una cota máxima de la diferencia de entropía ΔS (que corresponde al caso en que no hay fricción durante la transformación) entre las fases $2H$ y $18R2$. Según [7] su valor está dado por

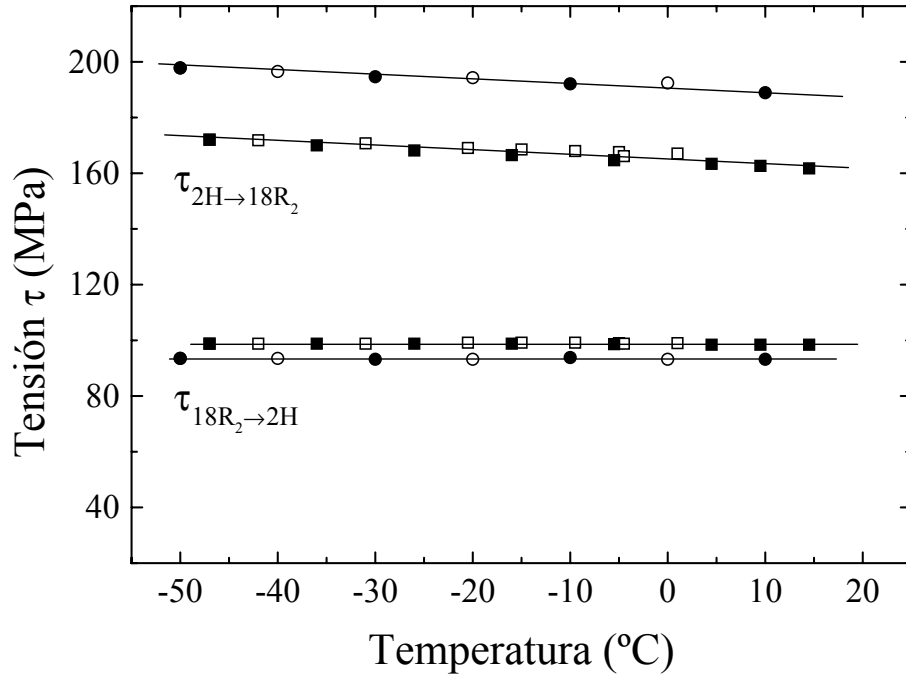


Figura 4.7: Tensiones resueltas τ como función de la temperatura. Los cuadrados fueron medidos con la muestra V4T2 (método indirecto) y los círculos con la muestra U2T1 (método directo). Como en las figuras anteriores, los símbolos vacíos corresponden a temperaturas en descenso y los oscuros a temperaturas en ascenso.

$$\Delta S = \frac{d\tau}{dT} V \gamma_0 \quad (4.1)$$

donde V es el volumen atómico y γ_0 es la magnitud de la cizalladura durante la transformación, que se puede calcular en base a la densidad de fallas de apilamiento α en las estructuras involucradas y el parámetro Ψ [38]

$$\gamma_0 = \left(\sqrt{2}\Psi - \frac{1}{\sqrt{2}\Psi} \right) (\alpha_{2H} - \alpha_{18R_2}) \quad (4.2)$$

Entonces, utilizando un valor promedio de (0.135 ± 0.013) MPa/K para la pendiente $d\tau_{2H \rightarrow 18R_2}/dT$, $\alpha_{2H} = 1/2$, $\alpha_{18R_2} = 1/3$, $\Psi = 1.014$ [42] y $V = 7.546 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [43], se obtiene un γ_0 de 0.123 y un valor máximo de ΔS de $-(0.13 \pm 0.01)$ J/Kmol.

4.1.3 La relación entre el valor de σ_{T1} y la forma del ciclo

Aparentemente, el valor de la tensión σ_{T1} en relación a la tensión de retransformación $\sigma_{18R_2 \rightarrow 2H}$ es el que determina las características de los ciclos pseudoelásticos obtenidos a partir de martensita $2H$ inducida tanto por el método

directo como el indirecto. Un estudio del cambio de forma del ciclo y su relación con σ_{T1} fue realizado con la muestra U2T1.

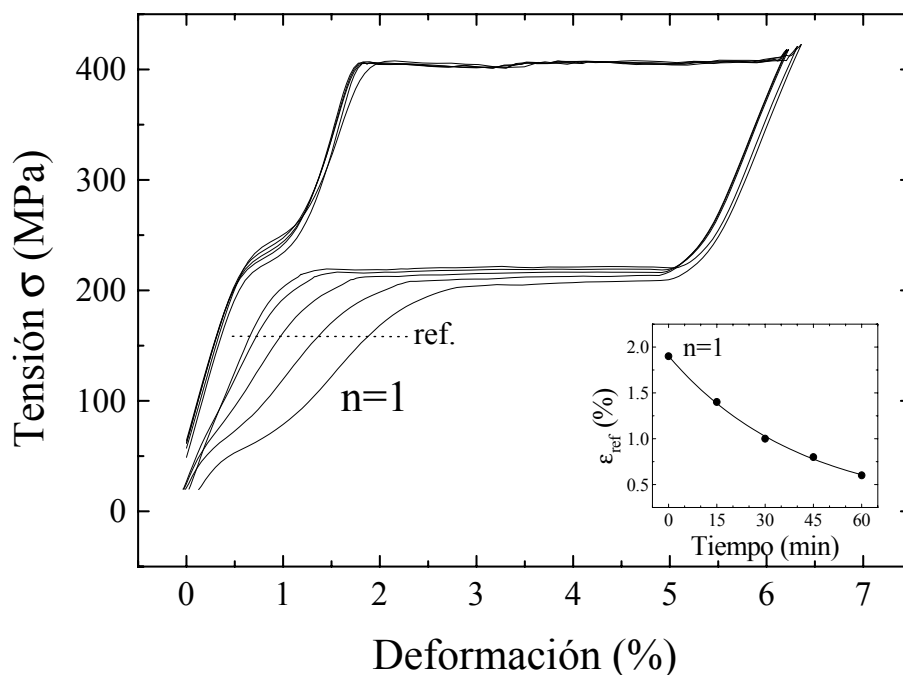


Figura 4.8: *Modificación de la forma del ciclo pseudoelástico con el envejecimiento. En este caso entre cada ciclo se realizó un envejecimiento de 15 minutos a 10°C. En el gráfico interior se presenta la deformación (medida a la tensión de referencia indicada con la línea de puntos) como función del tiempo acumulado en el experimento.*

El tratamiento térmico previo fue el habitual, 30 minutos de homogeneizado a 800°C y templado en agua a temperatura ambiente. Luego de 15 minutos, en los que la muestra fue calentada de temperatura ambiente a 50°C, la martensita 2H fue inducida por el método indirecto de transformación.

Se realizó un primer ciclo a una temperatura de aproximadamente 1°C a fin de identificar las tensiones características. Posteriormente, a una temperatura de 10°C y a intervalos de 15 minutos se efectuaron 5 ciclos pseudoelásticos. Los resultados se presentan en la figura 4.8.

La forma del ciclo sufre una modificación continua al reducir el valor de σ_{T1} , lo que estaría indicando que en alguna situación coexisten dos mecanismos durante la retransformación. Aparentemente en un principio la retransformación se desarrolla con un plano de hábito paralelo al plano basal, para luego dar lugar al proceso similar al descrito por Otsuka et al. [39], es decir, la aparición de maclas.

En el gráfico más pequeño se muestra el valor de deformación, registrado a la tensión indicada con la línea de puntos (ref.), como función del tiempo acumulado en el experimento. La línea de ajuste corresponde a un decaimiento exponencial con una constante de tiempo de alrededor de 40 minutos.

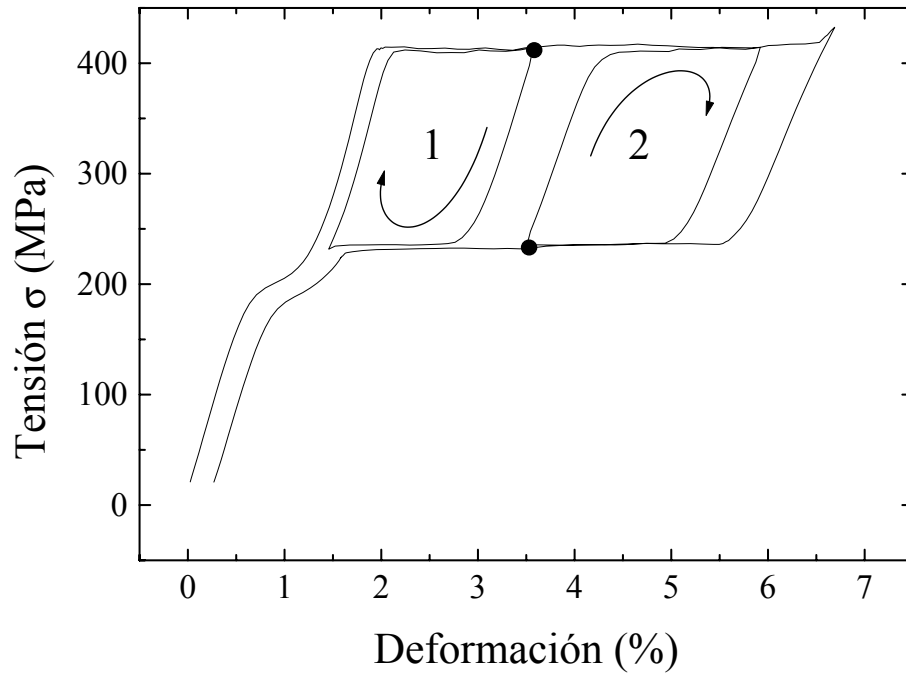


Figura 4.9: Ciclos parciales realizados a una temperatura de 20°C .

Finalmente, y aprovechando que ya se había obtenido un ciclo bien definido, se aumentó la temperatura a 20°C y se realizó un nuevo experimento con ciclos parciales. La idea es verificar que el ancho de histéresis es el que realmente corresponde a la transformación. El resultado de esta medición se muestra en la figura 4.9. El primer ciclo parcial (el número 1 en la figura) corresponde a una descarga antes de completar la transformación, mientras que el segundo es una interrupción en la retransformación. En ambos casos el ancho de histéresis se mantiene invariable, lo que, sumado a las observaciones de microscopía óptica, sugeriría que el mecanismo principal de la transformación es la nucleación de nuevas placas y no el crecimiento de las mismas. Este comportamiento fue también observado por Otsuka et al. [39] durante sus estudios de la transformación $2H \rightarrow 18R_2$ en aleaciones de Cu-Al-Ni.

Otra manera de estudiar la relación entre la forma del ciclo y el valor de σ_{T1} es mediante variaciones en la temperatura a la que se realiza el ensayo mecánico. Como se muestra en las figuras 4.4 y 4.6, σ_{T1} aumenta con la temperatura; por lo que sería posible obtener un ciclo con una tensión de retransformación bien definida efectuando el experimento a baja temperatura. Esta propuesta no fue investigada, pero presenta la ventaja de que se podría alternar entre los dos tipos de ciclos a voluntad.

4.1.4 Posibles aplicaciones

Algunas de las aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma (SMA) están basadas en el efecto pseudoelástico que éstas presentan durante la transformación martensítica. La característica más importante de este efecto es

que al retransformar se recupera la forma inicial, de la misma manera que en una deformación elástica. Desde un punto de vista tecnológico son además fundamentales otras dos propiedades: 1) La transformación se desarrolla a tensión constante y el cambio de longitud asociado es órdenes de magnitud mayor que el que se obtiene en una deformación elástica. A modo de ejemplo, en la transformación entre las fases β y $18R$ en aleaciones de Cu-Zn-Al se puede producir una elongación cercana al 9%.

2) Dependiendo del tipo de fases involucradas, el ciclo pseudoelástico puede presentar histéresis de diferentes magnitudes y como consecuencia será necesario entregar cantidades de energía también diferentes para completarlo. Esta es la base de una de las aplicaciones más difundidas [40], el uso de SMA como amortiguadores mecánicos (por ejemplo, en la construcción de estructuras antisísmicas).

La tensión σ_M a la que comienza la transformación es una función de la temperatura debido a que por lo general existe una diferencia de entropía ΔS entre las fases en juego [7], lo que en algunos casos puede resultar inconveniente. Existen, sin embargo, algunos casos en los que ΔS es casi cero y por lo tanto σ_M no presenta una variación apreciable con la temperatura. Como se mostró en este capítulo, la transformación entre las fases martensíticas $2H$ y $18R_2$ en aleaciones de Cu-Zn-Al presenta estas características. Esta propiedad, sumada a la gran histéresis que se observa en el ciclo de transformación y retransformación, la hace interesante en función de las aplicaciones.

Se encontró que, luego de un tratamiento de envejecimiento adecuado, las tensiones de transformación y retransformación entre las fases $2H$ y $18R_2$ son aproximadamente constantes e independientes de la temperatura en el rango de -50°C a 70°C (ver figura 4.6). En el caso de las estructuras antisísmicas, por ejemplo, este tipo de transformación se podría utilizar sin que las variaciones estacionales de temperatura resulten un problema. En el caso que se presenta en la figura 4.6 se puede apreciar que a las temperaturas más altas la estabilización de las martensitas (tanto $2H$ como $18R_2$) produce variaciones en las tensiones de transformación. Este problema podría eliminarse con un envejecimiento más prolongado en la fase $2H$, de manera de alcanzar un estado de saturación.

Obviamente, el uso de monocristales es inviable en una estructura antisísmica. Un estudio similar fue iniciado utilizando materiales policristalinos con el agregado de refinadores de grano para evitar el problema de la baja tensión de rotura. Existe otra posibilidad no investigada hasta el momento, que es producir la transformación en compresión.

4.2 La tensión σ_{T1} y su relación con la distorsión ortorrómbica de la fase $2H$

Existe una clara relación entre la forma del ciclo y el valor de la tensión denominada σ_{T1} , por lo que un análisis de lo que ocurre en esta transfor-

mación (a σ_{T1}) es necesario. Se sabe que la martensita $2H$ obtenida tanto por el método directo como el indirecto presenta una estructura de maclas, de variantes V1 y V4 (ver capítulo anterior) en el primer caso, y V1 y V2 [11] en el otro. La dilatación observada a la tensión σ_{T1} podría entonces asociarse a la desaparición de las maclas en cualquiera de los dos casos. Sin embargo, se midió en martensita $2H$ inducida por el método indirecto que la eliminación de las maclas ocurre a una tensión mucho menor. Estos resultados fueron verificados por microscopía óptica.

Estudios complementarios, que se presentarán en el capítulo 5, indican que cuando la estructura que existe a tensiones superiores a σ_{T1} es retenida por medio de un envejecimiento, se produce un corrimiento en la temperatura de retransformación a la fase β de más de 300°C . Por microscopía electrónica de transmisión (TEM) se determinó que esta estructura es la misma fase $2H$ que existe por debajo de σ_{T1} , pero con una distorsión ortorrómbica mucho menor. Entonces se podría especular que lo que sucede cuando se llega a la tensión σ_{T1} es simplemente un cambio en la distorsión ortorrómbica de la fase $2H$.

Existen mediciones de los parámetros de red de la estructura $2H$: Saule et al. [19] determinaron por difracción de rayos X estos parámetros en martensita $2H$ obtenida por el método indirecto en dos muestras distintas. En un caso la martensita fue envejecida (y en consecuencia estabilizada) bajo carga durante 17 horas a 47°C y en el otro durante 20 horas a 60°C , pero sin carga aplicada. El valor de Ψ medido en cada caso era de 0.997 y de 0.922 respectivamente. Desafortunadamente, la composición atómica de las muestras utilizadas en sendos experimentos no es la misma y por lo tanto una comparación directa de los parámetros de red no es correcta. Por otro lado, mediante la técnica de Difracción de Electrones en Haz Convergente (CBED), Condó et al. [42] completaron la información con la medición de los parámetros de red de la martensita $2H$ altamente estabilizada en un monocristal con la misma composición que el utilizado por Saule et al. sin estabilización. En la tabla 4.2 se presenta un resumen de estos resultados, se puede apreciar que, como consecuencia del proceso de estabilización, el parámetro a_{2H} aumenta un 3.6% mientras que los parámetros b_{2H} y c_{2H} disminuyen 2.6% y 1.3% respectivamente.

Referencia	Ψ	a_{2H} (\AA)	b_{2H} (\AA)	c_{2H} (\AA)	V (\AA^3)
Saule et al.[19]	0.922 ± 0.003	4.410 ± 0.008	5.367 ± 0.002	4.307 ± 0.002	101.9 ± 0.2
Condó et al.[42]	1.014 ± 0.002	4.57 ± 0.02	5.23 ± 0.02	4.25 ± 0.01	101.5 ± 0.9

Tabla 4.2: *Distorsión ortorrómbica Ψ y parámetros de red de la martensita $2H$ medidos luego de un envejecimiento sin carga aplicada en el primer caso [19] y bajo carga en el segundo [42]. En la última columna se presenta el volumen de la celda calculado con estos parámetros.*

En la figura 4.10 se puede ver que las direcciones de los ejes tensiles de las muestras estudiadas son próximas a la orientación del eje a_{2H} de la

variante V1 de la martensita $2H$. Hay que recordar que esta variante es mayoritaria cuando la martensita es obtenida tanto por el método directo como el indirecto debido a que es la favorable bajo tensión. Entonces, si el aumento de longitud observado al alcanzar la tensión σ_{T1} es una consecuencia de la reducción de la distorsión ortorrómbica de la estructura, éste tendría que ser mayor cuanto más se aproximen las orientaciones del eje tensil y de a_{2H} .

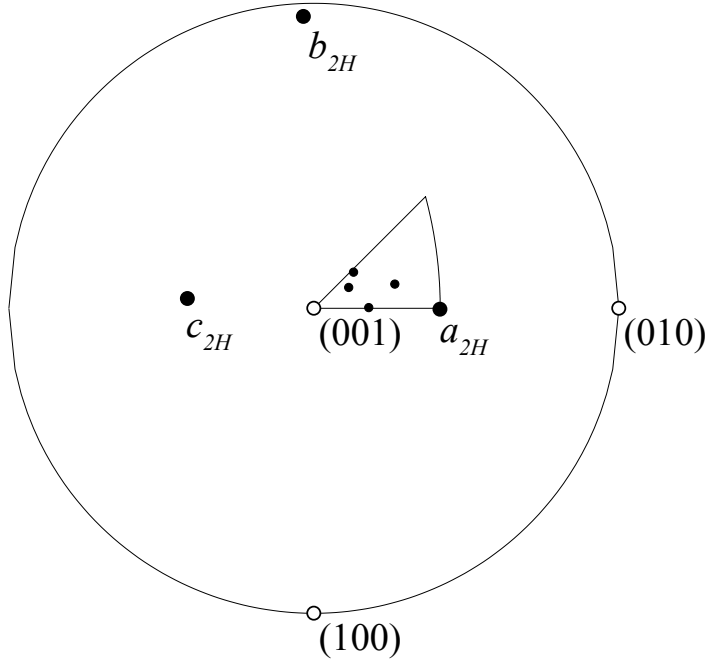


Figura 4.10: Orientación cristalográfica de los ejes a_{2H} , b_{2H} y c_{2H} de la variante V1 de la martensita $2H$ y de los ejes tensiles de los monocristales estudiados. La proyección estereográfica corresponde al sistema cúbico de la fase β .

Para calcular la magnitud del cambio de longitud que corresponde a cada orientación del eje tensil en base a los resultados de la tabla 4.2, se debe, en primer lugar, expresar estas orientaciones en el sistema de coordenadas de la martensita $2H$. Las orientaciones de los ejes a_{2H} , b_{2H} y c_{2H} en el sistema cúbico de la fase β (que se presentan en el estereograma de la figura 4.10) fueron calculadas por A. M. Condó utilizando los parámetros medidos por Saule et al. [19] con los resultados siguientes (en \AA)

$$\begin{aligned} a_{2H} &= (0.024, 3.115, 3.122)_{\beta} \\ b_{2H} &= (-5.358, -0.192, 0.233)_{\beta} \\ c_{2H} &= (0.241, -3.045, 3.037)_{\beta} \end{aligned}$$

La matriz de transformación de coordenadas entre el sistema de la martensita $2H$ y el correspondiente a la fase β es entonces

$$\begin{pmatrix} 0.024 & -5.358 & 0.241 \\ 3.115 & -0.192 & -3.045 \\ 3.122 & 0.233 & 3.037 \end{pmatrix}$$

Y la matriz inversa, que es la que se necesita para los cálculos de esta sección, resulta

$$\begin{pmatrix} 0.0012 & 0.1602 & 0.1605 \\ -0.1860 & -0.0067 & 0.0081 \\ 0.0130 & -0.1641 & 0.1637 \end{pmatrix}$$

Multiplicando esta última matriz por un vector expresado en el sistema de la fase β , se obtiene el mismo vector pero en el sistema de la martensita $2H$ con distorsión ortorrómbica. Cada una de sus componentes se ve afectada por un factor cuando la distorsión es reducida. Según los resultados de la tabla 4.2 estos factores valen $1.036 = 4.57 \text{ \AA}/4.410 \text{ \AA}$, 0.974 y 0.987 para la primera, segunda y tercera componente respectivamente. La diferencia porcentual entre los módulos calculados antes y después de esta transformación es una medida del cambio de longitud que tendría que observarse en la dirección del vector original. En la tabla siguiente se presenta una comparación entre los valores calculados de esta manera y los medidos en cada muestra (entre paréntesis se indica el método seguido para la obtención de la martensita $2H$: I indirecto y D directo). La elongación correspondiente a cada muestra es el promedio (con su dispersión estadística) de valores recopilados de diferentes mediciones que se realizaron a lo largo de este trabajo.

Muestra	ε_m (%)	ε_c (%)
U1T3 (I)	0.84 ± 0.04	3.2 ± 0.4
U1T3 (D)	0.80 ± 0.03	3.2 ± 0.4
U2T1 (I)	0.62 ± 0.02	2.1 ± 0.3
U2T1 (D)	0.53 ± 0.09	2.1 ± 0.3
V1T2 (I)	0.76 ± 0.09	2.8 ± 0.3
V4T2 (I)	0.56 ± 0.04	2.2 ± 0.3
V4T3 (I)	0.62 ± 0.05	2.2 ± 0.3

Tabla 4.3: Comparación entre el valor de elongación medido ε_m y el calculado ε_c con cada muestra. La letra entre paréntesis indica el tipo de martensita $2H$ de partida: I, inducida por el método indirecto y D, por el directo.

En general se verifica la tendencia esperada, las elongaciones son mayores a medida que la orientación del eje tensil se aproxima a la orientación del eje a_{2H} , aunque los valores calculados son del orden de cuatro veces más grandes. Esto también se puede ver en la figura 4.11, donde se grafica ε_m (%) como función de ε_c (%). Sobre el final de la sección 5.1.2 se retomará el análisis de esta aparente discrepancia.

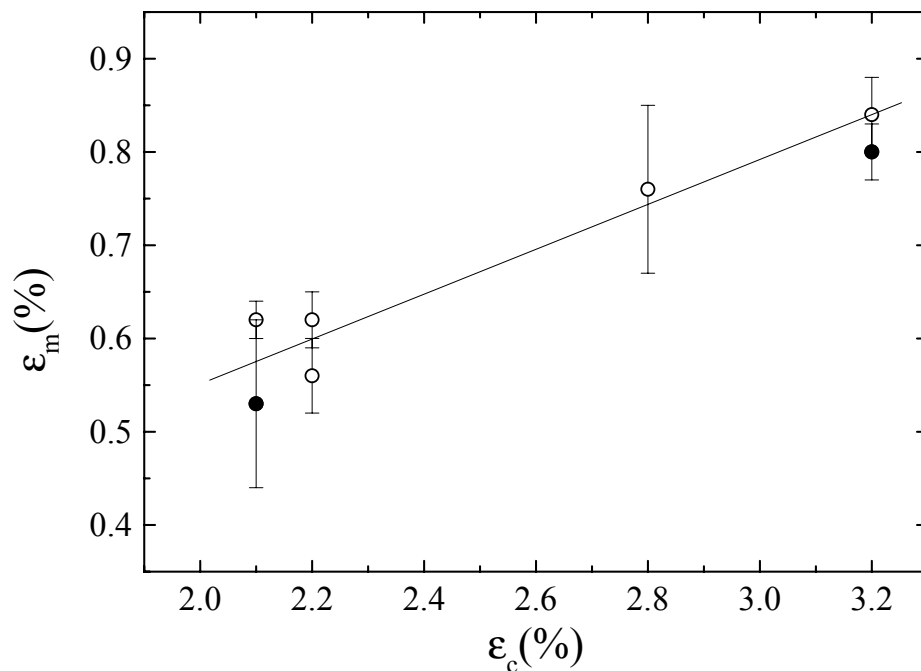


Figura 4.11: Comparación entre los valores de elongación calculados y medidos.

Cuando la martensita es inducida por el método directo (los símbolos oscuros en la figura), las magnitudes que se miden son inferiores a las que corresponden al método indirecto (aunque las bandas de error se solapan). La explicación de este fenómeno podría estar asociada a la presencia de maclas en el primer caso. Las elongaciones calculadas corresponden a la variante V1, mientras que para las otras variantes los valores son menores.

Un análisis de la dependencia de σ_{T1} con la temperatura puede realizarse considerando las vibraciones de los átomos en torno a sus posiciones de equilibrio. Una estimación de la amplitud de dicha vibración expresada como una fracción de la distancia interatómica está dada por (ver [44])

$$x = x_m \sqrt{\frac{T}{T_m}} \quad (4.3)$$

donde T es la temperatura y x_m la amplitud correspondiente a la temperatura de fusión del material T_m , que en la mayoría de los sólidos es un valor entre 0.2 y 0.25 [44]. Para una temperatura cercana a la temperatura ambiente el valor de x es de un 10% para la aleación de Cu-Zn-Al. Estas oscilaciones son mayores cuando se aumenta la temperatura y, dado que su valor absoluto no es para nada despreciable, dificultarían la formación de la nueva estructura con distorsión ortorrómbica más reducida.

La histéresis del ciclo es otro punto que debe ser analizado. Las magnitudes que se miden, unos 66 MPa para el caso de la transformación indirecta y 100 MPa para la directa, son mucho mayores a las que se observan, por ejemplo, en la transformación $\beta \rightarrow 18R$. El origen podría encontrarse en la

gran cantidad de fallas no basales que la fase $18R_2$ debe atravesar al nuclearse. Nuevamente las diferencias que existen entre los resultados medidos a partir de martensita $2H$ inducida por el método directo y por el indirecto pueden explicarse en base a la presencia de maclas (o de las fallas que éstas dejan al desaparecer) en el primer caso.

4.3 Conclusiones

Se demostró que es posible obtener un ciclo pseudoelástico bien definido mediante un envejecimiento en la fase $2H$ (con o sin carga). También se estudió la dependencia de las tensiones de transformación entre las fases $2H$ y $18R_2$ con la temperatura. Se verificó que la pendiente de la tensión de retransformación es cero dentro del error experimental, pero que tiene un valor negativo (aunque pequeño) cuando se mide la transformación. La diferencia de entropía ΔS que se mide en este último caso entre las fases $2H$ y $18R_2$ es de $-(0.13 \pm 0.01)$ J/Kmol.

Se identificó el parámetro σ_{T1} que determina el cambio de forma del ciclo pseudoelástico y se propuso un modelo que explica su relación con la variación de los parámetros de red de la fase $2H$.

Capítulo 5

La estabilidad de la fase $2H$: influencia del orden atómico y de la distorsión ortorrómbica

En el capítulo anterior se mostró de qué manera se modifican las características de una transformación como consecuencia de una variación en los parámetros de red del material. La relación entre los parámetros de red a y b de la martensita $2H$, que determina la distorsión ortorrómbica Ψ , definía en ese caso el tipo de ciclo que se observaba durante una transformación a la fase $18R_2$.

Se podría pensar que no sólo la forma del ciclo se ve afectada por la distorsión ortorrómbica, y que el campo de estabilidad de la fase $2H$ es también una función del parámetro Ψ .

La base de esta hipótesis se encuentra en las observaciones realizadas sobre las fases estables de algunas aleaciones de Hume-Rothery. En la recopilación de resultados de Massalski y King [45] se presenta la evolución de la relación c/a de las estructuras hexagonales como función de la concentración electrónica e/a . Al aumentar el tamaño de la superficie de Fermi, como consecuencia de un incremento en la densidad e/a de electrones de conducción, se produce una interacción con una de las zonas de Brillouin que trae aparejada una reducción de la relación c/a de los parámetros de red. Con un razonamiento inverso, en el caso de la martensita $2H$ se podría asociar el alto grado de estabilidad de esta fase con la reducción de la distorsión ortorrómbica inducida por la aplicación de una tensión mecánica y retenida por medio del envejecimiento.

En este capítulo se investiga esta posibilidad, mediante el estudio de la influencia de los tratamientos de envejecimiento sobre algunas transformaciones que se inducen a partir de la fase $2H$. En particular, se analiza la transformación que ocurre a la tensión σ_{T1} (relacionada con el cambio de la distorsión ortorrómbica), la transformación a la fase $18R_2$ y la retransformación de la martensita $2H$ a la fase matriz β .

5.1 La evolución de σ_{T1} durante el envejecimiento

Dado que el valor de σ_{T1} es el que determina el tipo de ciclo pseudoelástico que se mide en la transformación $2H \leftrightarrow 18R_2$, se justifica un estudio más detallado de su evolución en función de los parámetros más importantes del envejecimiento: la carga, el tiempo y la temperatura. En primer lugar se presentará una serie de experimentos realizados con el objetivo de evaluar la importancia de la tensión aplicada durante los envejecimientos y posteriormente se analizará la influencia del tiempo y la temperatura en forma cuantitativa, es decir, se calculará la energía de activación del proceso.

Durante los ensayos del capítulo anterior se observó que la reducción del valor de σ_{T1} es más rápida cuando el envejecimiento es efectuado a una tensión por encima de la misma, aunque el proceso también ocurre en ausencia de tensión aplicada. Este fenómeno podría explicarse de dos maneras: la primera es que la velocidad en la reducción de σ_{T1} depende de la distorsión ortorrómbica del material y la segunda es que el proceso es una función de la tensión. Para discriminar cuál de estos modelos es válido, se realizaron experimentos de envejecimiento en tres situaciones distintas con la muestra UIT3: sin tensión aplicada, bajo una tensión superior a σ_{T1} y bajo una tensión intermedia, por debajo de σ_{T1} .

La martensita $2H$ de partida fue inducida en los tres casos por el método directo a una temperatura de 10°C , luego de un templado desde 800°C . En sendos experimentos, la martensita fue envejecida durante 2000 segundos a una temperatura de 10°C bajo las siguientes tensiones: 0 MPa, 120 MPa y 240 MPa. Los resultados se muestran en la figura 5.1: en los tres casos se grafica también la medición de referencia realizada a continuación del tratamiento térmico; el valor correspondiente de σ_{T1} es de alrededor de 200 MPa. Es importante remarcar que, dentro del error experimental, el ciclo no presenta histéresis.

Cuando el envejecimiento es realizado a una tensión superior a σ_{T1} se observa una reducción $\Delta\sigma_{T1}$ de unos 125 MPa, mucho mayor que los aproximadamente 20 MPa que se miden en los otros dos experimentos. Prácticamente no existen diferencias entre los ciclos medidos después de envejecimientos sin carga aplicada y a una tensión por debajo de σ_{T1} . Esto es una clara indicación de que la cinética de este proceso no depende directamente de la tensión aplicada sino a través del grado de distorsión ortorrómbica de la martensita. Es decir, el proceso es más rápido cuando la martensita tiene una distorsión ortorrómbica baja.

En las subsecciones siguientes se presenta un estudio de la reducción de la tensión σ_{T1} durante el envejecimiento.

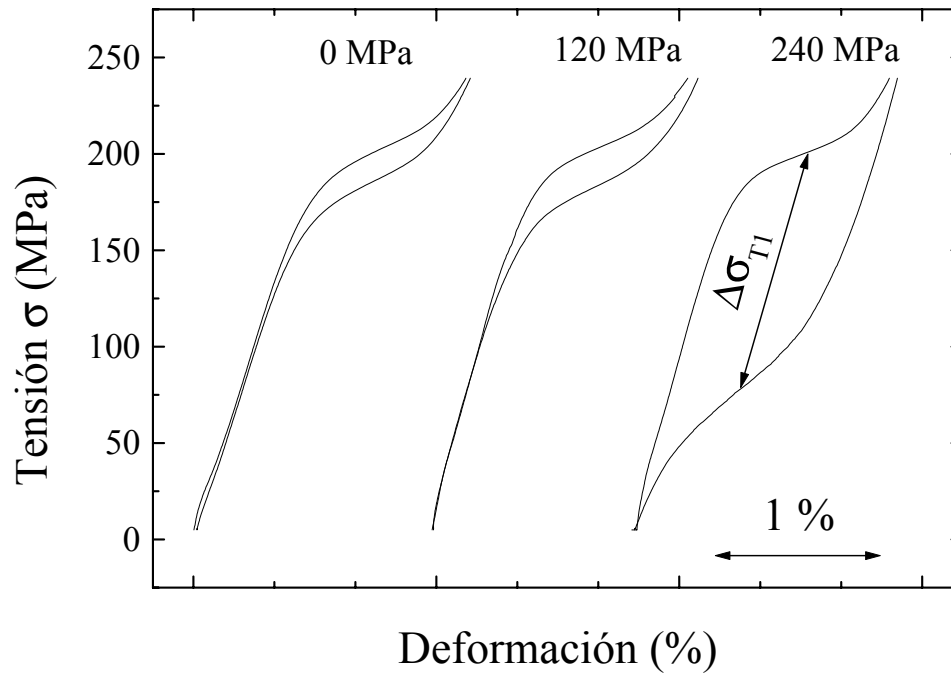


Figura 5.1: Efecto sobre σ_{T1} de la tensión aplicada durante el envejecimiento. Resultados medidos en envejecimientos de 2000 segundos a 10°C bajo las tensiones que se indican. En cada caso, la curva superior corresponde a la medición de referencia.

5.1.1 Martensita 2H inducida por el método indirecto de transformación

Los experimentos de esta sección fueron realizados según la secuencia que se describe a continuación: como siempre, se comenzaba con un tratamiento térmico que, en este caso, consistía de un homogeneizado a 800°C durante 15 minutos que terminaba con un templado en agua a temperatura ambiente. Se esperaba 10 minutos a esta temperatura y luego se colocaba la muestra en la cámara de la máquina de ensayos mecánicos Instron 5567 a 35°C . La ubicación de la muestra y la instalación del extensómetro (para medir el cambio de longitud) insumía aproximadamente un minuto. A esta nueva temperatura de 35°C se esperaban otros 5 minutos antes de comenzar la transformación indirecta a la fase 2H. La primera etapa de esta transformación se realizaba a una velocidad de deformación constante de 3 %/min hasta una tensión $\sigma = 200$ MPa. La fase 18R inducida de esta manera era enfriada a una temperatura de aproximadamente -1°C a tensión constante durante los 20 minutos siguientes. Finalmente, la transformación entre las fases 18R y 2H se producía durante la descarga, realizada también a una velocidad de deformación constante de 3 %/min. La martensita 2H obtenida de esta manera tiene, según Bidaux et al. [11], una estructura de maclas de las variantes V1 y V2 observable con el microscopio óptico.

La muestra era entonces calentada o enfriada durante los 15 minutos

siguientes hasta una temperatura predeterminada; se realizaron experimentos a 5, 13.5, 15, 23 y 30°C. La figura 5.2 es un resumen de estas mediciones; en cada una de ellas se efectuó una serie de ciclos hasta una tensión superior a σ_{T1} , intercalando un envejecimiento de un tiempo t_{env} a la tensión máxima (aproximadamente 200 MPa) entre cada ciclo. El valor de t_{env} se fijó de manera que al calcular el tiempo acumulado, éste fuera duplicado en cada ciclo. En los experimentos realizados a 5 y 13.5°C el primer envejecimiento fue de 250 s, el segundo también y a partir del tercero se duplicó el anterior. El tiempo acumulado es entonces 250 s en el primer ciclo, 500 s en el segundo, 1000 s en el tercero y así sucesivamente. La variación $\Delta\sigma_{T1}$ en cada ciclo fue luego relacionada con este valor de tiempo acumulado. Para que esta asignación sea válida es necesario realizar algunas suposiciones, algunas de ellas basadas en la experiencia previa. En primer lugar, el ciclo no presenta histéresis, lo que permite definir $\Delta\sigma_{T1}$ respecto del valor de σ_{T1} medido al aumentar la carga en el primer ciclo. Por otro lado, se sabe que el proceso es mucho más lento a tensiones por debajo de σ_{T1} , por lo que se consideró como relevante sólo el tiempo de envejecimiento t_{env} . Esta suposición se confirma con los resultados medidos, sobre todo los de bajas temperaturas, donde se puede observar que la curva de descarga de un ciclo se superpone con la de carga del ciclo siguiente. En rigor, en el cálculo del tiempo acumulado se computó el tiempo transcurrido desde la mitad de la transformación del ciclo anterior hasta la mitad de la retransformación siguiente; de manera de promediar el efecto del envejecimiento sobre el estado intermedio que se tiene durante la transformación. Esta corrección es sólo importante para tiempos pequeños. Por último, las curvas medidas también sirven para verificar otra de las hipótesis implícitas, aparentemente el ciclado mecánico tampoco tiene un efecto relevante sobre el valor de la tensión σ_{T1} . En los experimentos que se muestran en la figura 5.2 el primer tiempo de envejecimiento es de 250 s para las temperaturas inferiores a 13.5°C y de 125 s para temperaturas mayores o iguales a 23°C. En la medición correspondiente a 15°C, se comenzó con un t_{env} de 1000 s, para luego continuar con una secuencia en aumento desde 125 s.

Al comienzo de las curvas de tensión en función de la deformación se aprecia, en algunos casos, una pequeña elongación (apenas superior al 0.5%) que podría estar relacionada con la eliminación de las maclas de la variante V2. Estudios complementarios de microscopía óptica confirman esta hipótesis. Si se analiza con un poco más de detalle este fenómeno se observa que la tensión necesaria para que esto ocurra aumenta con la temperatura, lo que se explica por una mayor estabilización de la estructura maclada. Probablemente por efecto del envejecimiento de la estructura sin maclas, al descargar no se observa una contracción que pueda asociarse a la reaparición de las maclas.

En base a los resultados de la figura 5.2, y con la metodología para determinar el tiempo y σ_{T1} descrita anteriormente, se construyó la gráfica de la figura 5.3. En ella se presentan los valores de $\Delta\sigma_{T1}$ medidos como función

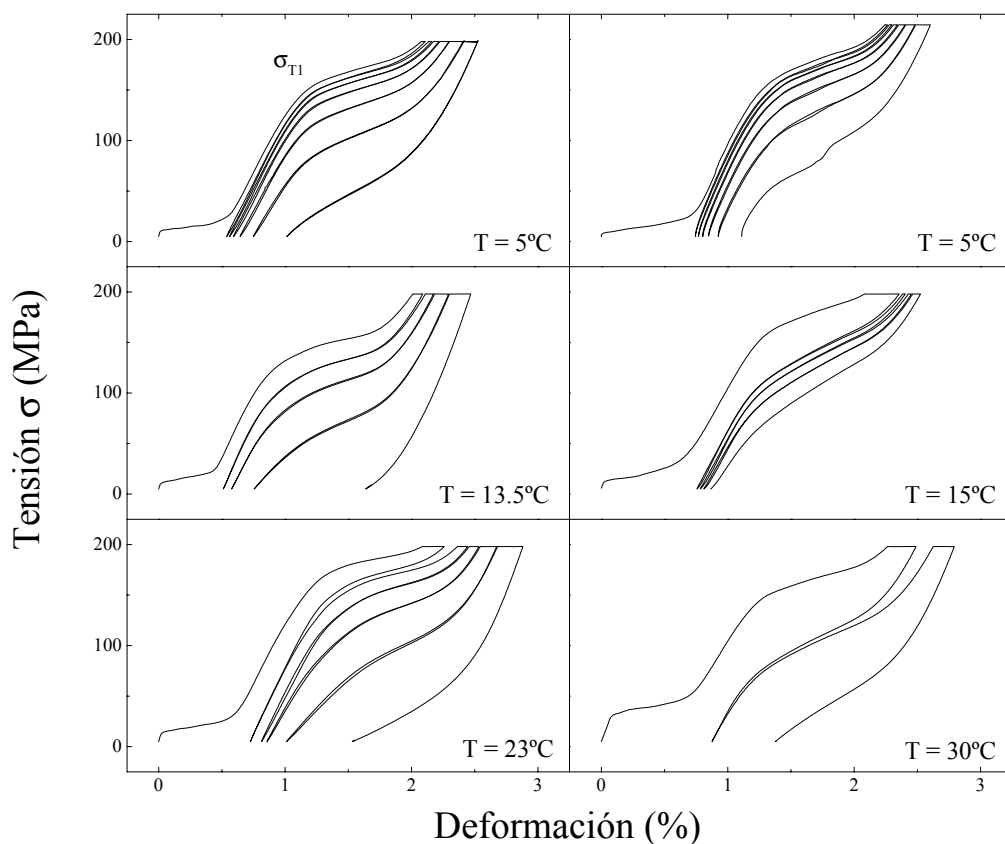


Figura 5.2: *Envejecimientos bajo carga a distintas temperaturas. La disminución de σ_{T1} es más rápida cuando la temperatura es mayor.*

del tiempo acumulado en los envejecimientos. La forma de la curva pierde definición a medida que el valor de σ_{T1} se reduce, por esta razón para la determinación de un $\Delta\sigma_{T1}$ representativo se utilizó el valor correspondiente al mínimo en la pendiente (calculando la derivada). Estos resultados también se presentan en forma de tabla en el Apéndice A.

En la figura 5.3 también se grafica el resultado de una medición realizada a una temperatura de 6°C , pero en una sola etapa de 4000 s. En algunos casos (los experimentos a 5°C , por ejemplo) se observa que las magnitudes medidas de $\Delta\sigma_{T1}$ no son las mismas, a pesar de que las temperaturas son similares. El origen de estas discrepancias podría encontrarse en el tratamiento previo al experimento, que incluye la transformación indirecta $\beta \rightarrow 18R \rightarrow 2H$. Si bien los tiempos prefijados para cada etapa del experimento eran idénticos, cuando se efectuaba un cambio de temperatura (por ejemplo, antes de la transformación $18R \rightarrow 2H$) era muy difícil controlar con la cámara de temperatura de la máquina de ensayos mecánicos que la velocidad fuera siempre la misma. En consecuencia, la martensita $2H$ con que se iniciaba cada experimento de envejecimiento podría tener una concentración de vacancias diferente, lo que ocasionaría que la cinética del proceso de reducción de σ_{T1} fuera también distinta. Una forma de minimizar este problema es mediante

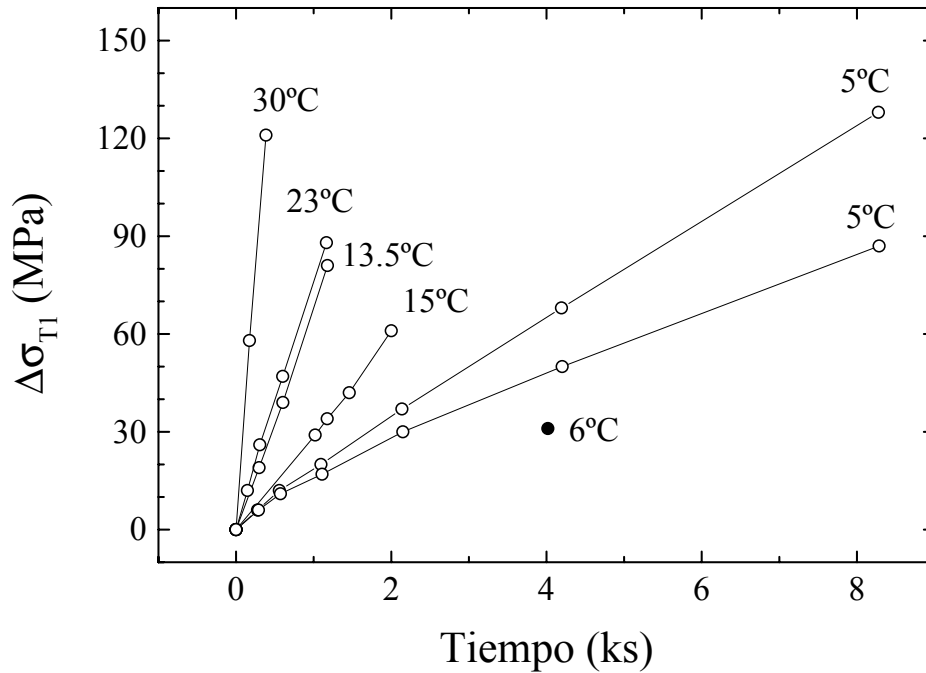


Figura 5.3: Disminución de la tensión σ_{T1} como función del tiempo de envejecimiento para distintas temperaturas. El valor correspondiente a la temperatura de 6°C fue medido después de un envejecimiento en una sola etapa.

el uso de la transformación directa, debido a que son necesarios menos cambios de temperatura. Este método será investigado en la subsección siguiente (5.1.2).

Suponiendo que el comportamiento de $\Delta\sigma_{T1}$ está controlado por la difusión atómica y alcanza un valor de saturación $\Delta\sigma_{T1}^s$, se puede aplicar un modelo dado por

$$\Delta\sigma_{T1} = \Delta\sigma_{T1}^s(1 - e^{-\alpha t}) \quad (5.1)$$

donde α es un coeficiente que depende de la temperatura T , la energía de activación E del proceso difusivo y la constante de Boltzmann k según la relación

$$\frac{1}{\alpha} \propto e^{\frac{E}{kT}} \quad (5.2)$$

Como se puede apreciar en la figura 5.3, la dependencia de $\Delta\sigma_{T1}$ con el tiempo es aproximadamente lineal, es decir que los tiempos medidos son pequeños en relación al tiempo característico del proceso (dado por $1/\alpha$). Desarrollando a primer orden la ecuación 5.1 se obtiene

$$\Delta\sigma_{T1} = \Delta\sigma_{T1}^s \alpha t = p t \quad (5.3)$$

donde p es la pendiente de la relación lineal.

Combinando las ecuaciones 5.2 y 5.3 se tiene que el logaritmo de la pendiente p es una función lineal de $1/T$, según la relación

$$\ln p = cte - \frac{E}{kT} \quad (5.4)$$

Entonces, calculando la pendiente de la gráfica de $\ln p$ en función de $1/T$ se puede determinar el valor de la energía de activación del proceso en estudio (figura 5.4).

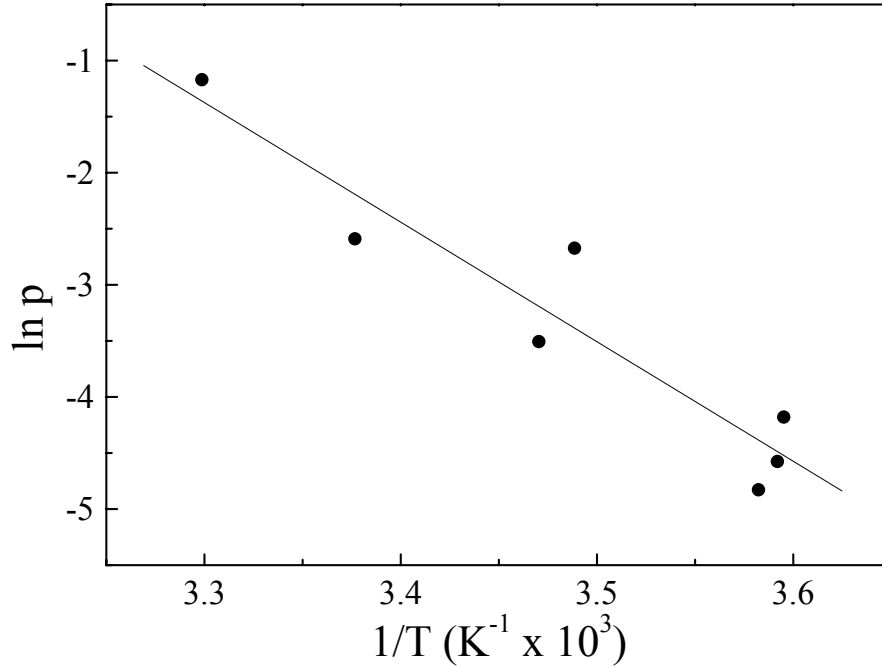


Figura 5.4: Logaritmo de las pendientes p de la figura 5.3 en función de la inversa de la temperatura.

La energía de activación que se deduce de estas mediciones es

$$E = (89 \pm 14) \text{ kJ/mol.}$$

Este valor es comparable al que se mide en el proceso de estabilización de la martensita $18R$ respecto de la fase β [12], aunque la dispersión de los datos de la literatura es grande.

5.1.2 Martensita $2H$ inducida por el método directo de transformación

Como se mencionó en la sección anterior, con esta manera de inducir la fase $2H$ se tendrían que obtener resultados más confiables dado que se tiene un mayor control sobre el estado inicial del material. Nuevamente, el proceso comenzaba con el tratamiento de homogeneizado durante 15 minutos a 800°C

y templado en agua a temperatura ambiente. Después de 10 minutos a temperatura ambiente se colocaba la muestra en la cámara a 10°C , donde se esperaban otros 5 minutos antes de inducir la transformación $\beta \rightarrow 2H$ por tensión mecánica. Una vez alcanzada una tensión máxima de 165 MPa, se reducía la carga a cero, con lo que se obtenía una martensita $2H$ con una microestructura de maclas de variantes V1 y V4.

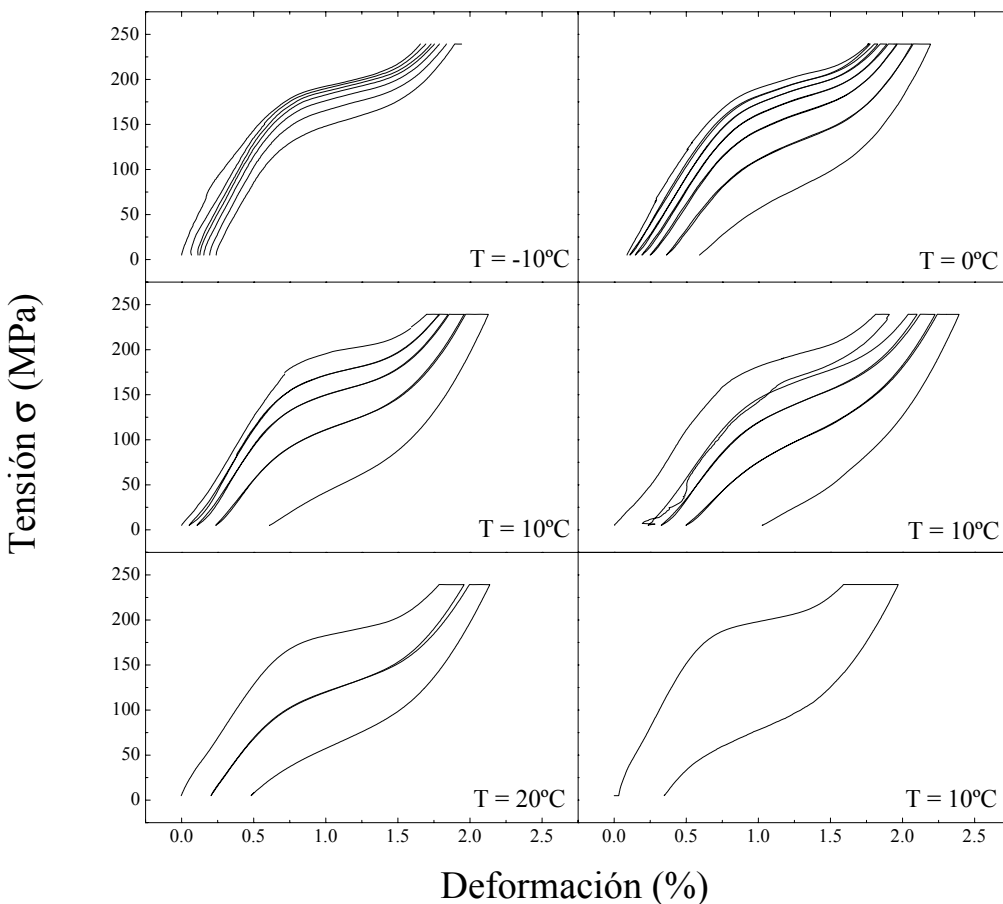


Figura 5.5: *Envejecimientos bajo carga a distintas temperaturas. Martensita $2H$ obtenida por el método directo. El último gráfico corresponde a un envejecimiento a 10°C en una sola etapa de 2000 s de duración.*

Los experimentos de envejecimiento bajo carga eran idénticos a los descritos en la sección correspondiente a la martensita $2H$ inducida por la transformación indirecta, con la única diferencia que en este caso la tensión máxima aplicada era de 240 MPa. En la figura 5.5 se presenta un resumen de estos nuevos resultados.

Siguiendo la metodología descrita anteriormente, se calcularon los tiempos acumulados de envejecimiento, se midieron las diferencias $\Delta\sigma_{T1}$ y se construyó el gráfico de la figura 5.6. Una tabla con los valores numéricos correspondientes también se presenta en el Apéndice A.

Se puede apreciar que en este caso el valor de $\Delta\sigma_{T1}$ medido en un ciclo

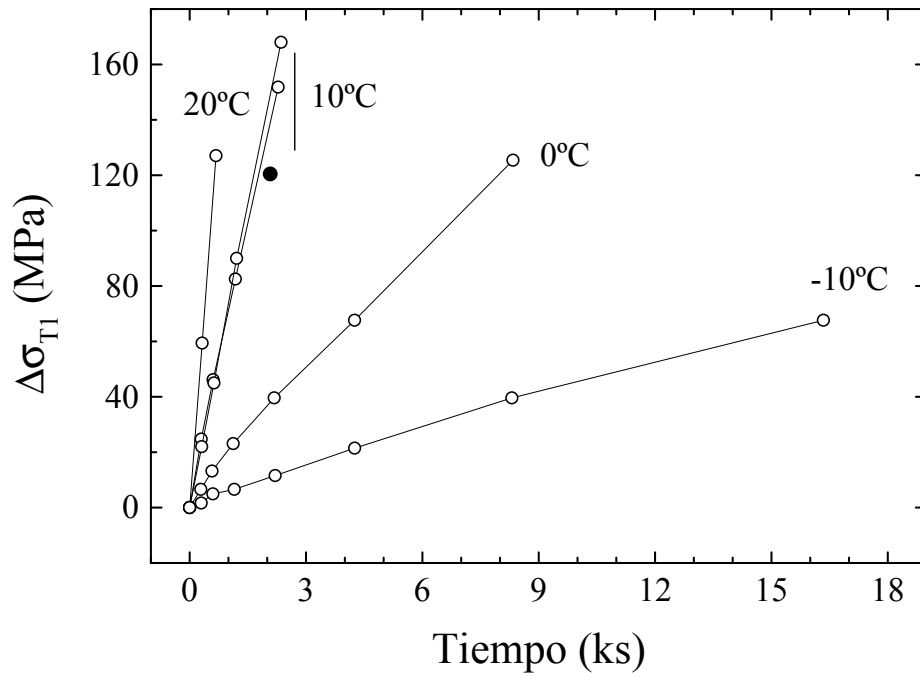


Figura 5.6: Disminución de la tensión σ_{T1} como función del tiempo de envejecimiento para distintas temperaturas. Con un símbolo oscuro se indica el valor correspondiente a la temperatura de 10°C, medido después de un envejecimiento en una sola etapa.

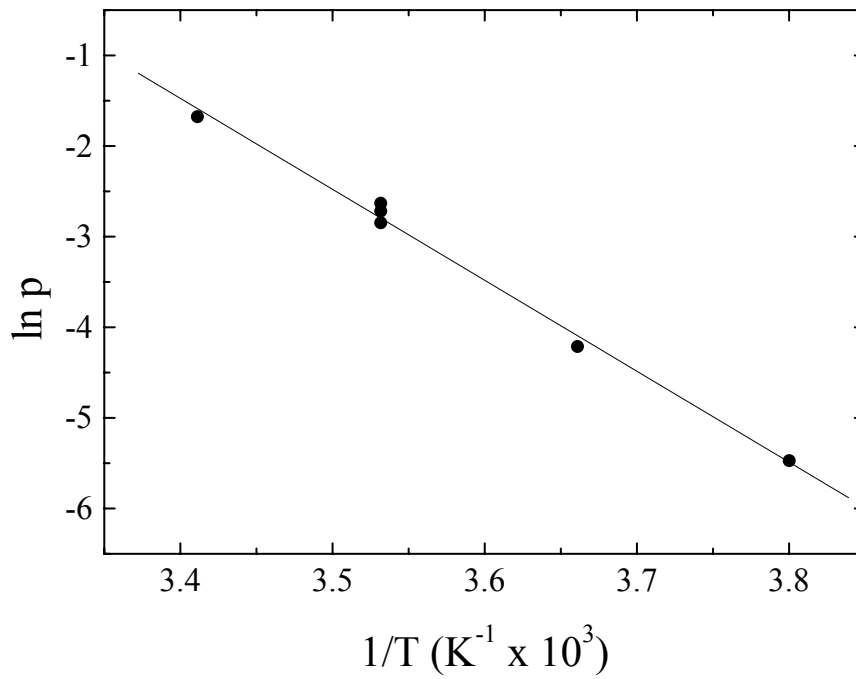


Figura 5.7: Logaritmo de las pendientes p de la figura 5.6 en función de la inversa de la temperatura.

de control 10°C, con un tiempo de envejecimiento de 2000 s e indicado con un punto oscuro en las curvas, se aproxima a la curva correspondiente. Esta es una indicación de que efectivamente el método directo de transformación proporciona resultados más confiables.

Los logaritmos de las pendientes de las rectas de la figura 5.6 se grafican, en la figura 5.7, como función de la inversa de la temperatura.

La energía de activación que se obtiene en este caso es

$$E = (83 \pm 3) \text{ kJ/mol.}$$

5.1.3 La elongación asociada a la reducción de la distorsión ortorrómbica

El problema de las diferencias entre los valores medidos y los calculados (de las elongaciones asociadas a la transformación que ocurre al alcanzar la tensión σ_{T1}) puede ser ahora analizado con nuevos elementos. En las curvas de las figuras 5.2 y 5.5 se aprecian cambios de longitud durante los envejecimientos a tensión constante, que son mayores en los experimentos a temperaturas más altas. Es decir que la distorsión ortorrómbica no es totalmente eliminada por la aplicación de una tensión mecánica superior a σ_{T1} ; es necesario un reordenamiento atómico (difusivo) para que esto ocurra.

Para verificar este modelo se realizó un experimento de envejecimiento bajo carga hasta alcanzar la saturación. Básicamente, se realizó con la muestra U1T3 un solo ciclo con un envejecimiento a una temperatura de 30°C durante 180 minutos. En este caso la martensita $2H$ fue inducida por el método directo. En la figura 5.8 se presenta la curva correspondiente de tensión en función de la deformación y en el gráfico pequeño se agrega la evolución de la deformación durante el envejecimiento (se puede comprobar que se alcanza una situación muy próxima a la saturación).

Como consecuencia del envejecimiento la estructura con baja distorsión queda retenida al reducir la tensión, con una elongación asociada ε igual a $(3.0 \pm 0.1)\%$. Comparando este valor con el calculado en la sección 4.2, de $(3.2 \pm 0.4)\%$, se puede concluir que al final del envejecimiento se tiene una martensita $2H$ sin distorsión ortorrómbica.

En experimentos del mismo tipo, realizados con las muestras V4T2 y V1T2, se midieron las elongaciones correspondientes a la saturación. Como se puede apreciar en la tabla 5.1 el acuerdo entre los valores medidos y los calculados es ahora mucho mejor.

Muestra	ε_m (%)	ε_c (%)
U1T3	3.0 ± 0.1	3.2 ± 0.4
V1T2	2.7 ± 0.2	2.8 ± 0.3
V4T2	2.4 ± 0.1	2.2 ± 0.3

Tabla 5.1: Comparación entre el valor de elongación calculado y el medido con cada muestra al alcanzar la saturación.

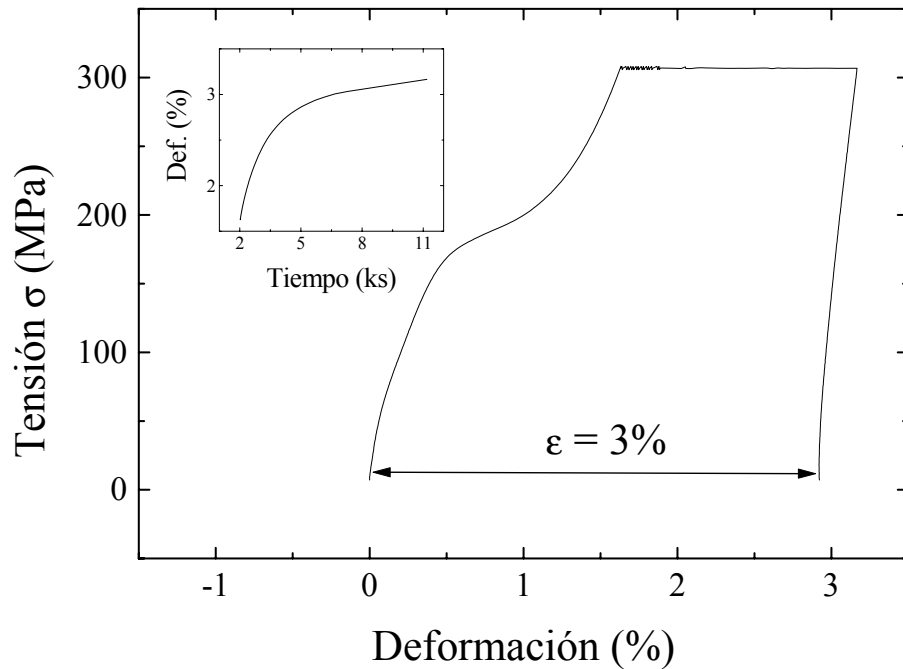


Figura 5.8: *Medición de la elongación de la muestra durante el proceso de envejecimiento. En el gráfico pequeño se presenta la evolución del proceso en función del tiempo.*

5.2 La relación entre la disminución de σ_{T1} y la estabilización de la fase $2H$

En los experimentos de envejecimiento bajo carga de la martensita $2H$ se observa por un lado un aumento muy grande de la temperatura de retransformación a la fase β y por el otro una disminución de la tensión σ_{T1} , asociada a la reducción de la distorsión ortorrómbica de esta estructura. Es entonces natural pensar que puede existir una relación entre ambos procesos. En esta sección se presenta un estudio realizado con las muestras V1T1 y V1T2 (del mismo monocristal) a fin de establecer esta relación.

Dado que, por limitaciones experimentales, no es posible utilizar la misma muestra en las mediciones dilatométricas y en los ensayos mecánicos con extensómetro, la estabilidad de la fase $2H$ fue medida con la muestra V1T1 mientras que la evolución de σ_{T1} fue seguida con la muestra V1T2.

Todos los experimentos comenzaban con un tratamiento térmico de homogeneizado a 800°C durante 30 minutos seguido de un templado en agua a temperatura ambiente. Luego, 15 minutos a temperatura ambiente y 15 minutos más a 40°C en la cámara de la máquina de ensayos mecánicos.

La martensita $2H$ era entonces inducida por el método indirecto, y sin carga aplicada se llevaba la temperatura al valor prefijado para el experimento de envejecimiento. En particular, los resultados que se presentarán corresponden a una temperatura de 20°C . En ambos casos (muestras V1T1

y V1T2) los envejecimientos eran realizados a una tensión constante apenas superior a σ_{T1} durante tiempos t_{env} . Con la muestra V1T2 se determinó que la estructura con alta distorsión ortorrómbica se recupera al descargar si el tiempo de envejecimiento es menor que unos 2000 s. Para lograr que la estructura con baja distorsión quede retenida es necesario un tiempo de envejecimiento superior a los 3000 s (para una temperatura de 20°C). Por otro lado, con la muestra V1T1, se realizaron ensayos de envejecimiento durante 500, 2000, 4000 y 8000 s. La temperatura de retransformación a la fase β fue luego medida por dilatometría en cada caso. Los resultados se presentan en la figura 5.9, donde también se grafica una curva obtenida siguiendo el mismo procedimiento pero con un tiempo de envejecimiento igual a cero. La longitud inicial de la muestra fue corregida teniendo en cuenta la elongación que se produce durante el envejecimiento a carga constante.

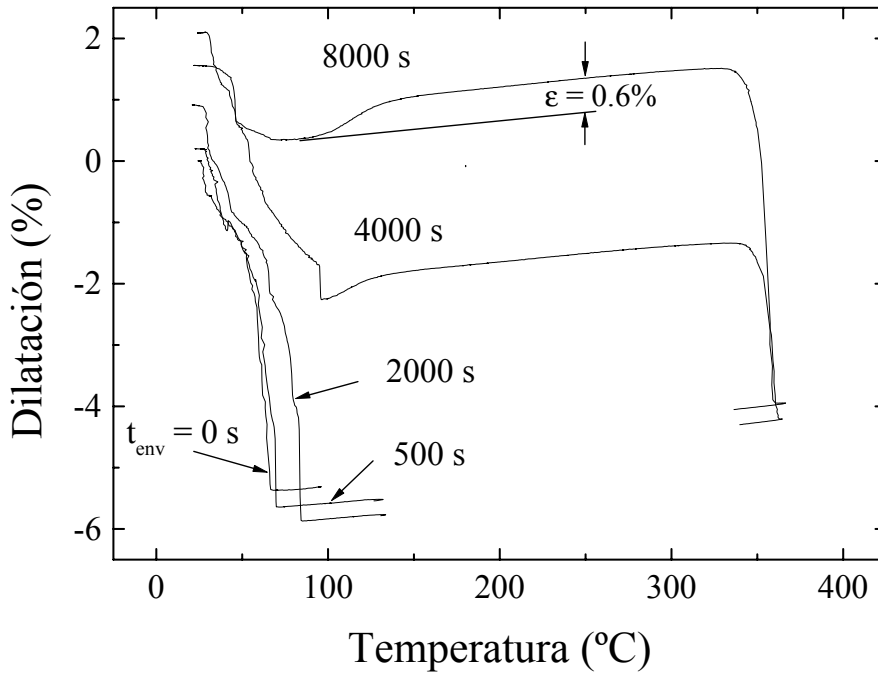


Figura 5.9: Mediciones de dilatometría realizadas después de envejecimientos bajo una tensión superior a σ_{T1} , a una temperatura de 20°C y durante los tiempos que se indican.

Se puede apreciar que existe un cambio de comportamiento en tiempos de envejecimiento alrededor de 4000 s. A tiempos más cortos el resultado es una estabilización moderada de la martensita, que se evidencia por un pequeño corrimiento en la temperatura de retransformación A_F (se tomó este parámetro porque es el que está mejor definido). El significado de *pequeño* se aplica en el contexto de esta tesis en relación al fenómeno de la estabilización de la martensita $2H$. En estudios realizados con martensita $18R$ un corrimiento de 20°C como el que aquí se observa sería calificado de otra manera. Cuando el tiempo de envejecimiento es grande (8000 s) la temperatura de

retransformación que se mide en el dilatómetro es superior a los 300°C.

En la curva correspondiente a 8000 s se observa un aumento en la longitud de aproximadamente 0.6% que podría estar asociado a la finalización del proceso de reducción de la distorsión ortorrómbica de la estructura hexagonal. Durante el experimento de envejecimiento previo se midió una elongación de 1.8%, que sumada a este 0.6% resulta de 2.4%; un valor comparable al 2.76% que fuera calculado anteriormente para la orientación del eje tensil de la muestra V1T1 (sección 4.2).

En resumen, si bien los resultados no son definitivos, se podría concluir que el gran aumento en la estabilidad de la fase $2H$ se produce cuando la estructura con baja distorsión ortorrómbica es retenida por medio del envejecimiento bajo carga. Existe una pequeña discrepancia entre los valores presentados, por un lado se encontró que son necesarios unos 3000 s para lograr retener la fase con baja distorsión y por el otro se observa en la figura 5.9 que luego de un envejecimiento de 4000 s (mayor), todavía no se llega al comportamiento extremo que se tiene a los 8000 s. Este comportamiento puede tener dos explicaciones: por un lado, se debe recordar que estos resultados fueron obtenidos con una martensita inducida por el método indirecto, que es la que presenta una mayor dispersión en experimentos gobernados por la difusión. Una forma de verificar la idea que se presenta en esta sección es repitiendo estos experimentos pero con martensita obtenida por el método directo. Por el otro, podría ocurrir que en realidad sea necesario un envejecimiento adicional una vez retenida la estructura con baja distorsión. Esta segunda opción será analizada en la discusión de la sección 5.3.

5.2.1 Transformación bajo carga

En el capítulo 3 se mostró que el grado de estabilización de la martensita depende de la tensión mecánica aplicada durante el envejecimiento. Se podría entonces pensar que como consecuencia de la aplicación de la tensión existe un cambio en la morfología del material que trae aparejada una variación de la estabilidad de la fase $2H$. Una forma de determinar si esto es correcto es intentar medir las temperaturas A_S y A_F para distintas tensiones en aumento. Este experimento presenta una serie de inconvenientes: el primero de ellos es una consecuencia directa del diagrama de fases metaestables (figura 3.1), la carga aplicada produce un aumento de la temperatura de equilibrio entre las fases $2H$ y β que, sumado a la histéresis de la transformación, puede conducir a una interpretación errónea de los resultados. Es decir, si la tensión aplicada es muy elevada, también lo será la temperatura de retransformación y puede confundirse con el valor medido después de un envejecimiento de la martensita $2H$.

Otros problemas surgen durante la realización del experimento. Obviamente no es posible medir estas temperaturas en un dilatómetro convencional y, dado que las tensiones deben ser aplicadas en tracción, tampoco se puede utilizar el dilatómetro bajo carga descrito en el capítulo 2. Como alterna-

tiva se utilizó la máquina de ensayos Instron 5567 en el modo de control de carga. Mediante un lazo de realimentación, la máquina era capaz de mantener la carga constante modificando la posición del travesaño, brindando en consecuencia una lectura de la longitud de la muestra. La variación de temperatura era producida por un flujo de aire caliente (con una pistola de aire caliente colocada a una distancia de entre 5 y 15 cm de la muestra) y registrada manualmente cada 5 segundos. La velocidad de calentamiento tendría que ser lo suficientemente alta como para no permitir una estabilización significativa de la martensita.

A modo de prueba del método se realizó una serie de mediciones de la temperatura de retransformación de la fase $18R$ a β bajo diferentes cargas. Es un resultado conocido [7] que la temperatura de equilibrio entre estas fases aumenta 1°C por cada MPa de incremento en la tensión resuelta. Para esta serie de experimentos se utilizó una muestra con $e/a=1.48$ y M_S alrededor de 15°C cedida por M. Sade. Antes de cada medición la muestra fue homogeneizada a 800°C durante 15 minutos y enfriada al aire en los 10 minutos siguientes.

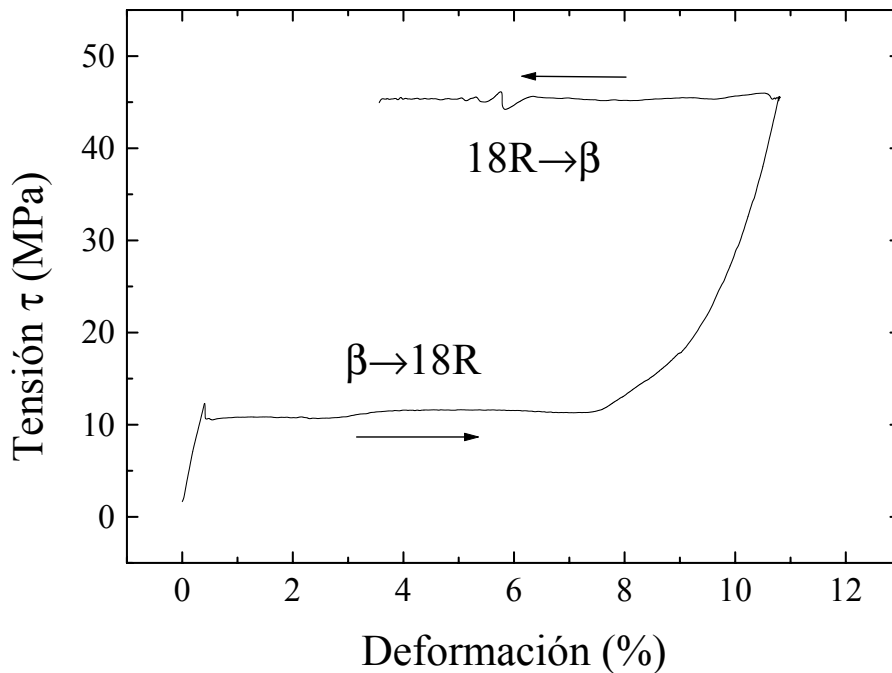


Figura 5.10: Curva de tensión en función de la deformación obtenida en un experimento de transformación bajo carga. Primero se indujo la transformación $\beta \rightarrow 18R$ por tensión y luego, a una tensión constante de 45 MPa se indujo la retransformación a la fase β mediante un calentamiento.

En la figura 5.10 se presenta una de las curvas tensión vs. deformación obtenida en la máquina de ensayos mecánicos durante uno de estos experimentos. La transformación $\beta \rightarrow 18R$ era inducida por tensión a una temperatura de 25°C , al igual que en los demás casos. Luego, a tensión constante,

la muestra era calentada hasta completar la retransformación, observándose en consecuencia la contracción al valor de longitud correspondiente a la fase β . La curva de temperatura en función del tiempo puede ajustarse bastante bien con una función exponencial. En el rango de temperaturas medidas la velocidad de calentamiento estaba comprendida entre unos 2.5°C/s al principio del experimento y aproximadamente 0.5°C/s sobre el final del mismo.

En la figura 5.11 se presentan las curvas de dilatación en función de la temperatura medidas a diferentes tensiones entre 13 y 59 MPa.

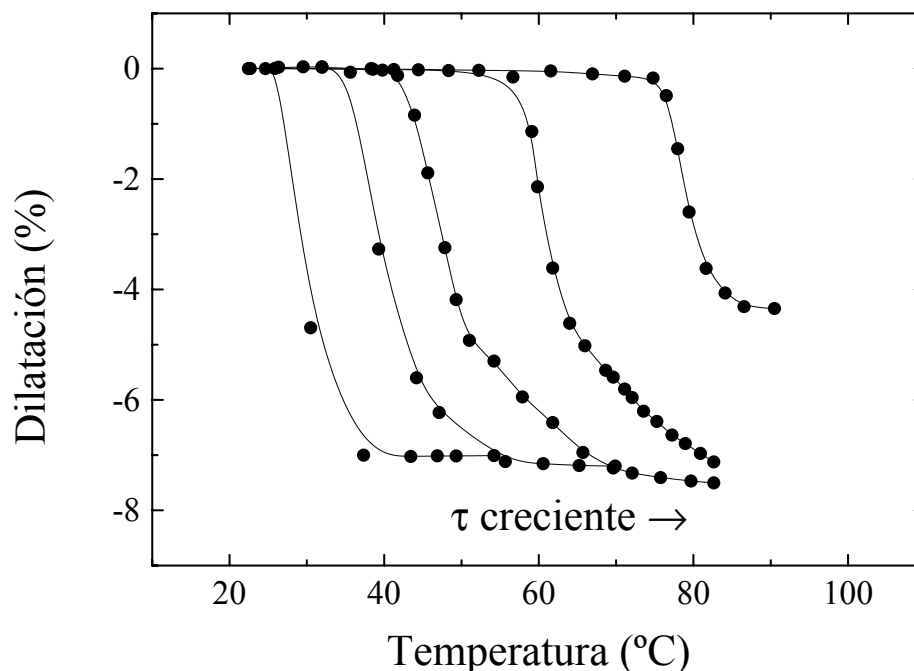


Figura 5.11: *Medición de la dilatación como función de la temperatura a distintas tensiones constantes entre 13 y 59 MPa.*

Las temperaturas de retransformación A_S obtenidas de esta manera se presentan en la figura 5.12 en función de la tensión aplicada. La relación $d\tau/dT$ medida es de (1.0 ± 0.1) MPa/ $^\circ\text{C}$.

En los ensayos de retransformación $2H \rightarrow \beta$ bajo carga, con la muestra U1T3, se realizó el siguiente tratamiento térmico: 15 minutos a 800°C , templado en agua a temperatura ambiente, 10 minutos a temperatura ambiente y 5 minutos a 10°C en la cámara de temperatura de la máquina Instron 5567.

Para la primera medición de A_S de la martensita $2H$ sin envejecimiento, la muestra fue cargada hasta 240 MPa a fin de completar la transformación y posteriormente descargada hasta 71 MPa. En esta primera parte del experimento también se encontró que el valor de σ_{T_1} correspondiente a esta temperatura ronda los 200 MPa. Luego, manteniendo constante la tensión de 71 MPa se realizó el calentamiento para inducir la retransformación. Luego se efectuó un segundo ensayo a una carga mayor, de 106 MPa y finalmente uno bajo 142 MPa. En todos los casos la velocidad al comienzo del calentamiento

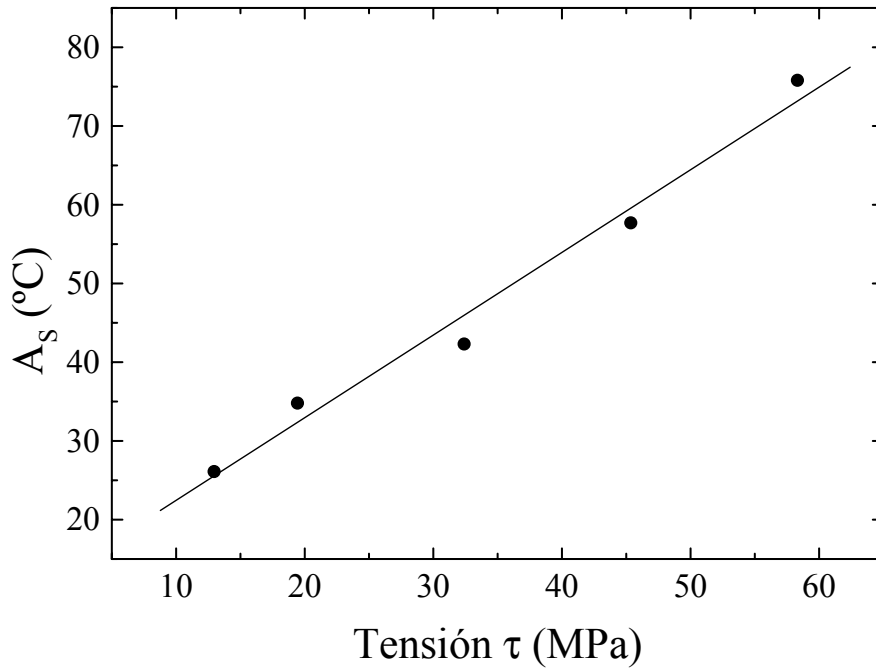


Figura 5.12: Temperatura de retransformación A_S en función de la tensión aplicada.

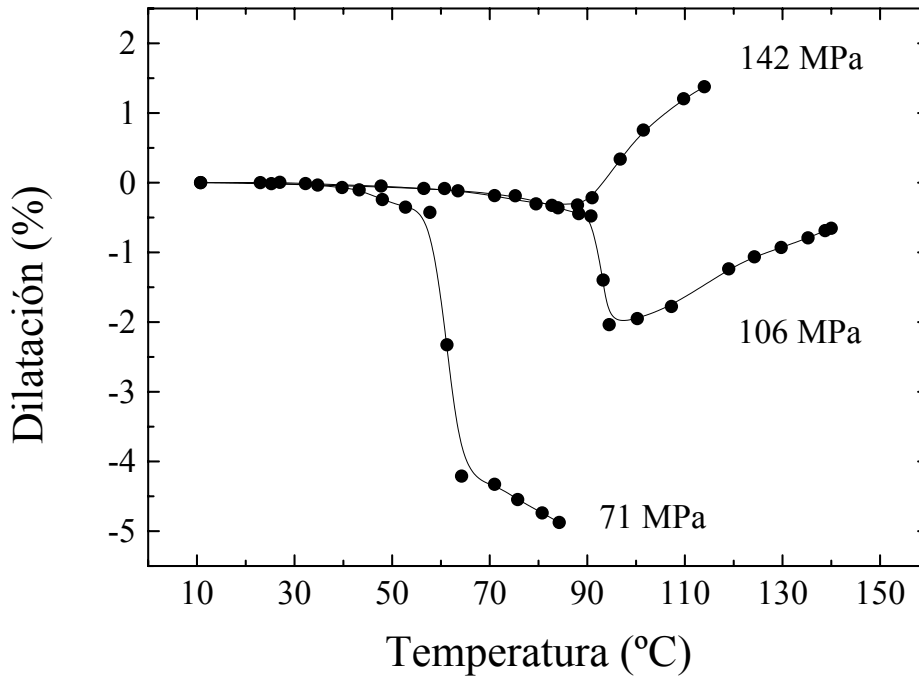


Figura 5.13: Experimentos de retransformación $2H \rightarrow \beta$ realizados bajo las tensiones que se indican.

era de unos 9°C/s . Los resultados se presentan en la figura 5.13; puede apreciarse que cuando la tensión es baja se produce la retransformación a la

fase β . A medida que se aumenta la tensión se observa un cambio en el comportamiento hacia una situación en que la muestra no sólo no retransforma a la fase β , sino que aumenta su longitud en un valor cercano al 2%. Tomando las dos curvas donde se aprecia la transformación $2H \rightarrow \beta$ se puede calcular una relación entre la temperatura A_S y la tensión σ aplicada de aproximadamente 1 MPa/°C. Los valores reportados para esta transformación indican que esta pendiente es de 2°C/MPa, considerando además tensiones resueltas. Si se tiene en cuenta que los factores de Schmid son menores que 0.5, la pendiente que se presenta en este trabajo es del orden de cuatro veces menor que la aceptada para la transformación. Esta discrepancia puede deberse a la estabilización de la martensita $2H$ y será analizada en la sección 5.3.

5.3 Discusión sobre la estabilidad relativa entre las fases β y $2H$

Finalmente, el problema que motivó el estudio de la fase $2H$ puede ser analizado en base a los resultados de este capítulo y del anterior. En esta sección se presenta un resumen de la evidencia experimental, remarcando los aspectos que parecen relevantes para la comprensión de los mecanismos de estabilización de la martensita $2H$. En primer se analizan, por separado, los factores que contribuyen al cambio de la energía relativa de la fase $2H$.

La relación entre el ordenamiento atómico y la energía relativa de la fase $2H$

En el capítulo 3 se mostró que, aparentemente, existe un ordenamiento heredado del $L2_1$ de β aun después de los tratamientos de envejecimiento bajo carga. La observación de este tipo de orden no es consistente con las mediciones de la distorsión ortorrómbica realizadas sobre martensita $2H$ sometida a envejecimientos similares. En principio, un ordenamiento tipo $L2_1$ estaría asociado a una distorsión ortorrómbica Ψ menor que uno. Sin embargo, como se mencionó en el capítulo 3, la reflexión utilizada para determinar la forma de los dominios también corresponde a un ordenamiento denominado DO_3 [36], es decir que no se pueden diferenciar sus patrones de difracción. Los puntos adicionales, generados en el patrón de difracción por este orden DO_3 , son los mismos que se originan por el orden $L2_1$. A diferencia de lo que ocurre con el orden derivado del $L2_1$, con el ordenamiento tipo DO_3 se mantiene la simetría hexagonal del plano basal debido a que las subredes I, II y III (definidas en la figura 1.3) son equivalentes. Entonces, sería de esperar que cuando la martensita está altamente estabilizada, con $\Psi \approx 1$, la estructura presente orden DO_{19} (el orden en martensita correspondiente al DO_3 de la fase β).

En base a esta suposición, y utilizando el modelo presentado por Ahlers y Pelegrina [14], se puede estimar cuál sería el aumento de la temperatura

de retransformación entre las fases $2H$ y β debido sólo al reordenamiento atómico.

El modelo propuesto por Ahlers y Pelegrina considera las interacciones a primeros y segundos vecinos, y permite calcular las energías de orden de las fases β y martensita (H^β y H^m) según las ecuaciones

$$H^\beta = (4w_{CuZn}^{(1)} - 3w_{CuZn}^{(2)})X_{Cu}X_{Zn} + (4w_{CuAl}^{(1)} - 3w_{CuAl}^{(2)})X_{Cu}X_{Al} + \frac{3}{2}(w_{CuZn}^{(2)}Z_{Cu}Z_{Zn} + w_{CuAl}^{(2)}Z_{Cu}Z_{Al}) \quad (5.5)$$

$$H^m = (2m_{CuZn}^{(1)} - 3m_{CuZn}^{(2)})X_{Cu}X_{Zn} + (2m_{CuAl}^{(1)} - 3m_{CuAl}^{(2)})X_{Cu}X_{Al} + (m_{CuZn}^{(1)} - \frac{1}{2}m_{CuZn}^{(2)})Z_{Cu}Z_{Zn} + (m_{CuAl}^{(1)} - \frac{1}{2}m_{CuAl}^{(2)})Z_{Cu}Z_{Al} \quad (5.6)$$

donde $w_{AB}^{(i)}$ y $m_{AB}^{(i)}$ son las energías de intercambio de pares de átomos de especies A y B en la fase β y martensita, respectivamente. El superíndice (i) indica el orden de la interacción (a primeros o segundos vecinos). Los valores de estas energías, que se presentan a continuación, fueron tomados de la misma referencia [14] y están expresados en unidades de la constante de Boltzmann k_B .

$$\begin{array}{llll} w_{CuZn}^{(1)} = 545 K & w_{CuZn}^{(2)} = 95 K & w_{CuAl}^{(1)} = 905 K & w_{CuAl}^{(2)} = 130 K \\ m_{CuZn}^{(1)} = 450 K & m_{CuZn}^{(2)} = -80 K & m_{CuAl}^{(1)} = 725 K & m_{CuAl}^{(2)} = -110 K \end{array}$$

Para cada elemento A se definen los parámetros de orden X_A y Z_A ; que en el caso del orden $L2_1$ pueden ser calculados en función de las concentraciones atómicas C_A y otro parámetro φ , según las expresiones

$$\begin{array}{lll} X_{Cu} = 1 - C_{Cu} - \varphi & X_{Zn} = -C_{Zn} + \varphi & X_{Al} = -C_{Al} \\ Z_{Cu} = 2C_{Cu} - 1 + \varphi & Z_{Zn} = 2(\frac{e}{a} - 1) - 1 - \varphi & Z_{Al} = -2C_{Al} \end{array}$$

El parámetro φ da cuenta de las variaciones respecto del orden $L2_1$ y se puede obtener del sistema de ecuaciones

$$\begin{array}{lll} P_{Cu}^I = P_{Cu}^{II} = 1 - \varphi & P_{Cu}^{III} = 4C_{Cu} - 2 + 2\varphi & P_{Cu}^{IV} = 0 \\ P_{Zn}^I = P_{Zn}^{II} = \varphi & P_{Zn}^{III} = 3 - 4C_{Cu} - 2\varphi & P_{Zn}^{IV} = 1 - 4C_{Al} \\ P_{Al}^I = P_{Al}^{II} = 0 & P_{Al}^{III} = 0 & P_{Al}^{IV} = 4C_{Al} \end{array}$$

donde P_A^J es la probabilidad de ocupación del elemento A en la subred J .

Cuando la estructura presenta orden $L2_1$, φ es igual a cero. Si el orden es DO_3 , $P_A^I = P_A^{II} = P_A^{III}$ y entonces se deduce

$$\varphi = 1 - \frac{4}{3}C_{Cu}$$

que, en el caso de las aleaciones utilizadas en este trabajo vale $\varphi = 0.063$.

Entonces, haciendo uso de las ecuaciones (5.5) y (5.6), se pueden calcular las energías de la fase β y de la martensita correspondientes a los dos tipos de ordenamiento: $L2_1$ (con $\varphi = 0$) y DO_3 (con $\varphi = 0.063$). En la tabla 5.2 se presentan los valores de H^β y H^m calculados de esta manera.

	H^β	H^m
$L2_1$	-293 K	-280 K
DO_3	-220 K	-268 K

Tabla 5.2: Energías de las fases β y martensita calculadas en base al modelo de Ahlers y Pelegrina [14] para ordenamientos $L2_1$ y DO_3 .

Se puede ver que como consecuencia de solamente un cambio de orden $L2_1$ a DO_3 se produciría un aumento de energía tanto en la fase β como en la martensita, de 73 y 12 K respectivamente. Se puede mostrar que el aumento del desorden en la martensita produce también un aumento de la entropía, de manera que la energía libre de Gibbs puede favorecer un cierto grado de desorden (como se demostró para la martensita $18R$). Sin embargo, de los resultados obtenidos con dicha martensita se sabe que el estado con baja distorsión no se alcanza y que es necesario algún otro factor para que esto ocurra.

Según los resultados presentados en la tabla 5.2, la diferencia de energía es mucho mayor en la fase β y por lo tanto, si se fuerza de alguna manera el ordenamiento DO_3 , se produce una ganancia de energía relativa de la fase martensita respecto de la matriz β . El gran aumento de la energía de orden de la fase β se debe a que al redistribuir los átomos en las subredes I, II y III se modifica el orden a primeros vecinos $B2$ (por la variación de la probabilidad de ocupación de la subred III).

En el caso en estudio, la ganancia de energía relativa entre las fases $2H$ y β sería de 61 K y se traduciría en un aumento en la temperatura de retransformación A_S de aproximadamente 320°C , si se tiene en cuenta que el cambio de entropía ΔS entre las fases β y $2H$ determinado por Pelegrina y Ahlers [10] es de $0.19 k_B$. En este cálculo está implícita la hipótesis que la fase $2H$ de partida presenta un orden perfecto $L2_1$ y que luego del envejecimiento se llega a un orden perfecto DO_3 .

La relación entre σ_{T1} y la estabilidad de la fase $2H$

Los resultados presentados en la sección 5.2 muestran que alcanzaría con retener la estructura sin distorsión para producir una gran estabilización de la martensita. Es entonces de interés evaluar cuál es la ganancia energética ΔH al eliminar la distorsión ortorrómbica de la fase $2H$. Una estimación de este valor se puede calcular en base a la tensión σ_{T1} y la elongación $\Delta\varepsilon$ asociada a la misma.

$$\Delta H = \sigma_{T1} \Delta \varepsilon \quad (5.7)$$

El valor de σ_{T1} es al principio positivo, lo que significa que la fase distorsionada es más estable que la no distorsionada. Como consecuencia del envejecimiento σ_{T1} se reduce hasta llegar a cero; en esta situación las dos estructuras son energéticamente equivalentes. Continuando con el envejecimiento la fase sin distorsión ortorrómbica comienza a ser la más estable, llegando a un valor máximo de ΔH al alcanzar la saturación. Para calcular este valor es necesario conocer cuánto valdría σ_{T1} en esta situación. Dado que la posibilidad de medir σ_{T1} desaparece al reducirse ésta a cero, se realizó una extrapolación en función de la elongación de la muestra, que sí se conoce. En la figura 5.14 se presenta la relación entre la variación de σ_{T1} (referida al valor que tiene al comienzo del envejecimiento) y la elongación de la muestra U1T3, correspondiente a la primera etapa de uno de los experimentos realizados a 10°C de la figura 5.5.

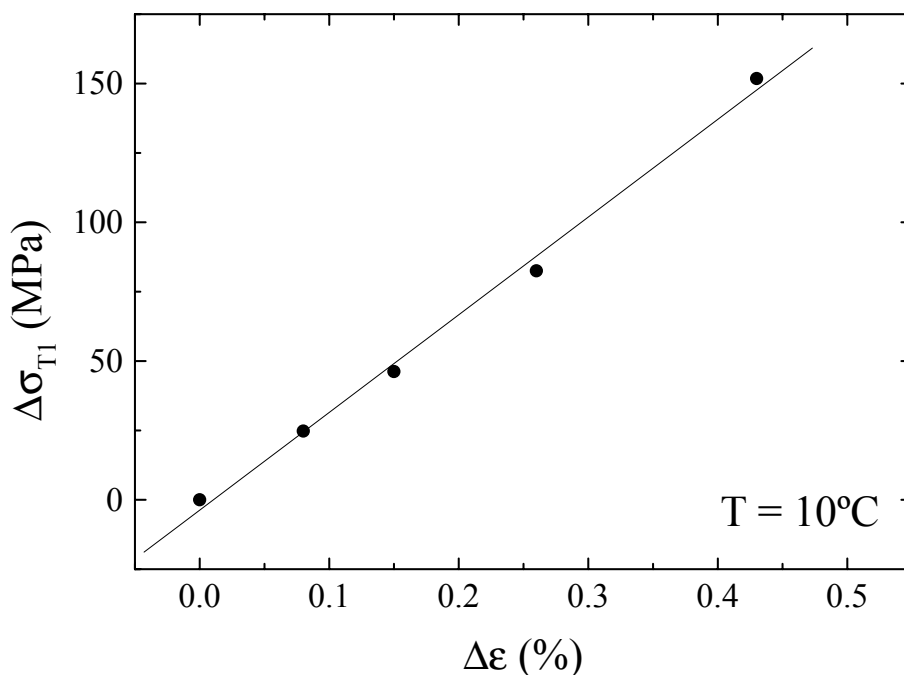


Figura 5.14: Variación de la tensión σ_{T1} medida como función de la elongación $\Delta \varepsilon$ de la muestra durante un envejecimiento a 10°C.

Se puede ver que una aproximación lineal con una pendiente de 350 MPa/% ajusta bastante bien los valores medidos. En este caso el valor de $\Delta \sigma_{T1}^s$ correspondiente a la saturación sería de unos 770 MPa. En el cálculo de $\Delta \varepsilon$ hay que restar la elongación que se mide al alcanzar la tensión σ_{T1} , con lo que el valor de saturación para la muestra U1T3 es de aproximadamente 2.2%. En la gráfica de la figura 5.14 se aprecia una leve curvatura que resultaría en un valor extrapolado de $\Delta \sigma_{T1}^s$ mayor; se podría tomar la variación calculada con la aproximación lineal como una cota mínima de $\Delta \sigma_{T1}^s$. Si se toma el conjunto de las mediciones realizadas con la muestra U1T3 (de la

figura 5.5) se obtiene un valor mínimo promedio de $\Delta\sigma_{T1}^s$ de 700 MPa, que multiplicado por $\Delta\varepsilon = 3\%$ resulta en un valor de ΔH de 21 MPa ó 0.16 kJ/mol.

Teniendo en cuenta que la diferencia de entropía ΔS entre las fases β y $2H$ es de 1.6 J/Kmol [10], esta ganancia en energía libre de 0.16 kJ/mol se traduciría en un incremento de aproximadamente 100°C en la temperatura de la retransformación $2H \rightarrow \beta$.

El aumento de la temperatura de retransformación estimado de esta manera es menor al determinado experimentalmente (de más de 300°C). Sin embargo, la ganancia energética que se produce mediante este mecanismo podría contribuir para contrarrestar el efecto desestabilizante de la energía de orden de la martensita $2H$ calculado en el punto anterior. El aumento de la energía de orden, que se deduce de la tabla 5.2, es de 12 K (en unidades de la constante de Boltzmann); lo que representaría una variación en temperatura de unos 63°C.

En resumen, combinando los resultados de esta sección, se podría asociar el fenómeno de la gran estabilización de la martensita $2H$ a la reducción de la energía relativa a la fase β causada por un cambio de orden en la estructura, pero que para que esto ocurra es necesaria una disminución de la distorsión ortorrómbica. Cuál es el efecto de la reducción de Ψ es un punto que queda por investigar. Por un lado, se mostró que esta modificación de los parámetros de red es energéticamente favorable, lo que podría asociarse a una interacción entre la superficie de Fermi y las zonas de Brillouin. Por el otro, se podría plantear que la reducción de la distorsión ortorrómbica sólo produce modificaciones en la cinética de los procesos difusivos, permitiendo de esta manera una evolución hacia el orden DO_3 .

Finalmente, se propone un modelo simple para explicar la existencia de una tensión σ_{T1} y su dependencia con la distorsión ortorrómbica. Como se ha visto, en principio existen dos procesos contrapuestos en la martensita $2H$.

Según Ahlers y Pelegrina [14], existe una dependencia aproximadamente lineal de la energía de orden con Ψ , de manera que se puede proponer una relación

$$\Delta H_{Ord} = A(\Psi - \Psi_0) \quad (5.8)$$

con $A = cte$ y Ψ_0 el valor inicial (menor que 1) de la distorsión ortorrómbica.

La segunda contribución, asociada en principio a la reducción de la energía por la disminución de la distorsión ortorrómbica, se podría modelar con una expresión cuadrática del tipo

$$\Delta H_{Dist} = -B(\Psi - \Psi_0)^2 \quad (5.9)$$

Agrupando las ecuaciones (5.8) y (5.9) se obtiene

$$\Delta H = \Delta H_{Ord} + \Delta H_{Dist} = A(\Psi - \Psi_0) - B(\Psi - \Psi_0)^2 \quad (5.10)$$

Y si se tiene en cuenta que la tensión σ se relaciona con la energía a través de la derivada de esta última respecto de las deformaciones (asociadas a Ψ) se tiene que

$$\sigma_{T1} = C \frac{\partial(\Delta H)}{\partial \Psi} = A' - B'(\Psi - \Psi_0) \quad (5.11)$$

con A' , B' y C constantes que satisfacen las siguientes relaciones

$$\begin{aligned} A' &= \sigma_{T1}(\Psi_0) \\ B' &= \frac{\Delta \sigma_{T1}^s}{1 - \Psi_0} \end{aligned}$$

con $\Delta \sigma_{T1}^s$ el valor correspondiente a la saturación.

La estabilidad relativa entre las fases $2H$ y $18R_2$

El estudio de la estabilidad relativa entre las fases $2H$ y $18R_2$, a través de la medición de las tensiones de transformación y retransformación, es otro de los aspectos que puede contribuir a la comprensión del fenómeno de la estabilización de la martensita $2H$.

Una aproximación a este problema se puede realizar en base a resultados ya presentados. En los experimentos del capítulo 4, relacionados con el cambio de forma del ciclo pseudoelástico de la transformación $2H \leftrightarrow 18R_2$ se observa un aumento en la tensión de transformación $\sigma_{2H \rightarrow 18R_2}$ como consecuencia del envejecimiento de la fase $2H$. En particular, en la figura 4.3 se puede comparar la disminución de la tensión σ_{T1} con el aumento de la tensión $\sigma_{2H \rightarrow 18R_2}$. Siguiendo la línea de razonamiento presentada en el punto anterior, estas variaciones en tensión pueden asociarse a cambios en la energía libre de las fases en juego si se tiene en cuenta también el valor de la elongación durante la transformación. En este caso, mediante el cálculo de las áreas comprendidas entre los dos valores de σ_{T1} , se estima una ganancia de energía libre de la fase $2H$ con baja distorsión ortorrómbica en relación a la fase con alta distorsión de aproximadamente 4.5 J/mol. Esta reducción de la energía libre de la martensita $2H$ con baja distorsión ortorrómbica es una consecuencia del tratamiento de envejecimiento. De la misma manera, esta martensita $2H$ reduce su energía libre en relación a la martensita $18R_2$ en aproximadamente 6 J/mol. Estos valores son pequeños y tienen asociado un error relativo considerable.

Los cálculos del cambio de la energía de orden son independientes del tipo de martensita, por lo que es de esperarse que la energía relativa entre las fases $2H$ y $18R_2$ no se modifique debido a esta contribución. En consecuencia, las variaciones medidas de la tensión de transformación deben tener otro origen. El hecho de que los valores calculados en el párrafo anterior sean similares de alguna manera estaría indicando que la reducción de la distorsión

ortorrómbica en la fase $2H$ no está acompañada por una disminución de la energía relativa de la fase $18R_2$.

Este es un resultado preliminar que debe ser verificado con mediciones donde las variaciones sean más notables. Hay que tener en cuenta que el parámetro σ_{T1} sólo puede ser medido en las etapas iniciales de los envejecimientos, antes de que se reduzca a cero.

Tampoco puede medirse la tensión de transformación a la fase $18R_2$ a partir de una martensita $2H$ estabilizada a saturación por la razón que al aumentar esta tensión alcanza un valor aproximadamente constante en el que se observa una deformación plástica de la muestra, combinada con lo que parecería una transformación a la fase martensítica $6R$.

Experimentos de envejecimiento bajo carga

En estudios realizados con martensita inducida tanto por el método directo como por el indirecto se encontró que la tensión aplicada durante el envejecimiento es la que determina el grado de estabilidad de la martensita al final del proceso. En un principio no se tenía una idea del valor de la tensión a la que se producía el cambio entre una estabilización similar a la que se mide con la fase $18R$ y una mucho mayor, de más de 300°C . Luego se pudo relacionar este cambio de comportamiento con la tensión σ_{T1} que, en base a los resultados de este capítulo y del anterior, está asociada a la reducción de la distorsión ortorrómbica de la martensita.

En los experimentos de estabilización de la martensita $2H$ obtenida por el método directo del capítulo 3, los correspondientes a las figuras 3.13 y 3.14, no se observa ningún cambio de longitud que se pueda asociar a una tensión σ_{T1} . Se podría pensar que tal elongación se ve enmascarada por la falta de precisión en las mediciones, debido a que no se utilizó un extensómetro. Sin embargo, en base a los cálculos y mediciones realizados posteriormente, se espera una elongación de alrededor de 0.5% que tendría que ser visible aún en esas condiciones. La explicación alternativa es que el valor de σ_{T1} es superior a la tensión máxima alcanzada en el experimento y que se reduce como consecuencia del envejecimiento. En los casos en los que luego se mide una gran estabilización, σ_{T1} disminuye primero lentamente hasta alcanzar el valor de la tensión a la que se realiza el envejecimiento σ_{env} . Cuando esto ocurre el proceso se acelera, obteniéndose como resultado una martensita con baja distorsión ortorrómbica. Si el valor de σ_{env} es muy inferior al de σ_{T1} , esta segunda etapa no se alcanza y al final del envejecimiento se obtiene una martensita con alta distorsión ortorrómbica. La dirección de máxima elongación asociada a la reducción de la distorsión ortorrómbica corresponde a la dirección $[101]_\beta$; por lo que se podría suponer que σ_{T1} aumenta cuando el eje tensil de la muestra se aleja de dicha dirección.

La influencia de las maclas en este proceso es otro punto que merece cierta atención. Por lo general cuando la martensita está muy estabilizada no se observa una estructura de maclas y viceversa, lo que induce a pensar

que de alguna manera las maclas inhiben la estabilización de la martensita. Una explicación de este tipo fue incluso propuesta en un artículo enviado para publicación [46]. Sin embargo, en base a resultados obtenidos posteriormente, se podría concluir que el papel de las maclas no es determinante y que la relación entre éstas y la estabilización es sólo consecuencia de las tensiones alcanzadas en los experimentos de envejecimiento. Es decir que tanto para eliminar las maclas en la martensita $2H$ inducida de manera directa como para producir una gran estabilización de la misma son necesarias tensiones altas, pero que ambos fenómenos no están mayormente relacionados. La presencia de algunas zonas macladas en martensita altamente estabilizada confirma de algún modo esta hipótesis. En el caso de la martensita inducida por el método indirecto las tensiones necesarias para eliminar las maclas son aparentemente menores y el hecho de que éstas no estén presentes tampoco es suficiente para producir una gran estabilización de la martensita.

También en el capítulo 3 se observó que con la muestra W2T1, con una orientación del eje tensil cercana a la dirección $[101]_{\beta}$, se obtenía una estabilización de más de 320°C aunque la tensión aplicada durante el envejecimiento era relativamente baja. Este resultado también indicaría que la tensión σ_{T1} depende de la orientación del eje tensil de la muestra. De hecho, en el gráfico correspondiente a la inducción de la martensita en el caso de la muestra W2T1 se observa un cambio de pendiente que podría estar asociado a la tensión σ_{T1} , a una tensión inferior a las medidas con muestras con otras orientaciones del eje tensil.

Experimentos de transformación bajo carga

Los resultados presentados en la sección 5.2.1 indican que la transformación $2H \rightarrow \beta$ bajo carga es posible cuando las tensiones son bajas en relación al valor de σ_{T1} . Aumentando la tensión, pero siempre por debajo de σ_{T1} , se llega a un punto en el que la martensita $2H$ no retransforma a la fase β y en cambio se produce un estiramiento durante el calentamiento. Este estiramiento, de aproximadamente 2%, es comparable a la elongación asociada a la reducción de la distorsión ortorrómbica.

También se encontró que la temperatura de retransformación A_S aumenta con la tensión aplicada con una pendiente mayor a la esperada en base a la diferencia de entropía entre las fases β y $2H$. Suponiendo que no existe un error asociado al método de medición, este fenómeno tendría que estar relacionado con la estabilización de la martensita $2H$.

Para tener una idea de la cinética de los procesos difusivos a las temperaturas que se alcanzan en los experimentos de transformación bajo carga, se puede recurrir a los resultados obtenidos durante los envejecimientos realizados a tensiones inferiores y superiores a σ_{T1} . En la figura 5.15 se presentan los mismos resultados de la figura 5.7, pero con una extrapolación hasta el valor de $1/T$ correspondiente a 90°C . Esta recta permite calcular la velocidad de reducción de σ_{T1} cuando el envejecimiento se realiza a una tensión

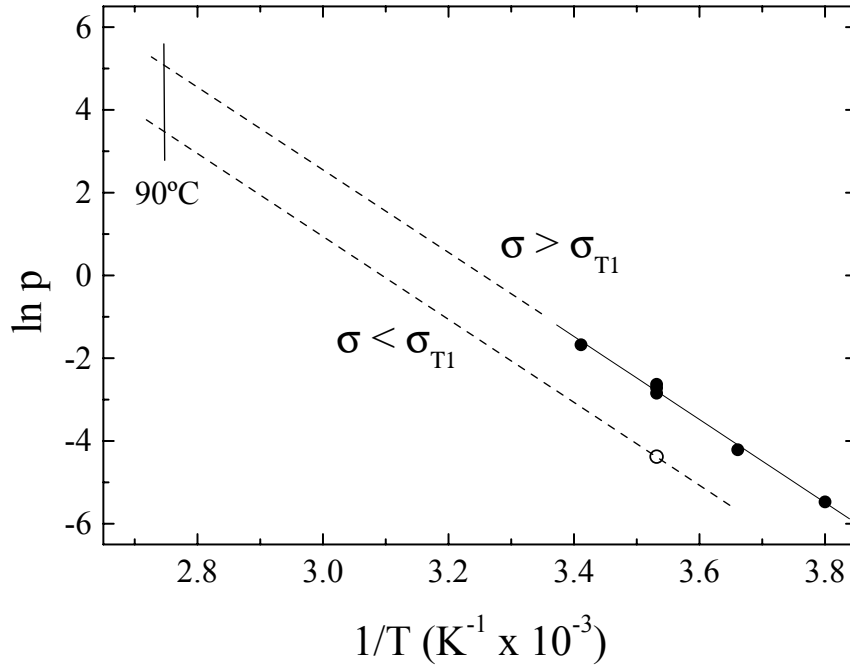


Figura 5.15: Logaritmo de la velocidad de reducción de σ_{T1} como función de la inversa de la temperatura en envejecimientos realizados a tensiones superiores (símbolos oscuros) o inferiores (símbolo vacío) a σ_{T1} .

superior a la misma. A modo de ejemplo, a una temperatura de 90°C , σ_{T1} se reduce a razón de 150 MPa/s, es decir que en un segundo la martensita $2H$ con baja distorsión ortorrómbica quedaría retenida al eliminar la tensión aplicada.

Dado que en los experimentos de transformación $2H \rightarrow \beta$ bajo carga la tensión era siempre menor a σ_{T1} , es necesario saber qué ocurre en estas condiciones. Si se supone que la energía de activación del proceso es similar al del caso recientemente expuesto, se puede hacer una extrapolación utilizando como referencia el valor de $\Delta\sigma_{T1}$ medido en el envejecimiento sin carga aplicada presentado en la figura 5.1. En la figura 5.15 se lo representa con un círculo vacío. En este caso la reducción de σ_{T1} ocurriría a razón de 30 MPa/s si la temperatura fuera de 90°C .

Con estos cálculos se pretende mostrar que las velocidades de reducción de σ_{T1} son elevadas cuando se aumenta la temperatura.

Volviendo a los experimentos de transformación bajo carga, se esperaría que el cambio de comportamiento ocurriera al superar la tensión σ_{T1} , y no por debajo de la misma. La explicación de este fenómeno se puede plantear recurriendo a los valores calculados en los párrafos anteriores. Al aumentar la tensión se produce un incremento en la temperatura de retransformación (dada por la relación de Clausius-Clapeyron), que permite una aceleración de los procesos difusivos. Como consecuencia σ_{T1} sería reducida por debajo de la tensión aplicada durante el calentamiento y entonces se produciría un

aumento aún mayor de la temperatura de retransformación por efecto de la disminución de la distorsión ortorrómbica de la martensita.

En definitiva, este tipo de experimento no permite discriminar la influencia de las energías asociadas a la reducción de la distorsión ortorrómbica y las correspondientes a un cambio de orden debido a que se alcanzan temperaturas demasiado elevadas, donde los dos procesos se combinan. Una solución no investigada de este problema sería fabricar una aleación con temperaturas de transformación menores. Se podrían realizar los experimentos de transformación bajo carga en un rango de temperatura donde la difusión no es importante y de esta manera identificar más claramente la relación entre la distorsión ortorrómbica y la temperatura de retransformación.

La estabilidad de la martensita $2H$ respecto de la fase β

Resumiendo, el modelo que se propone para explicar el gran aumento en la estabilidad de la fase $2H$ está basado en una reducción de la energía de esta martensita como consecuencia de una combinación de un cambio en el ordenamiento atómico y una reducción de la distorsión ortorrómbica de su plano basal.

En principio, la reducción de la distorsión ortorrómbica no alcanza por si sola para producir un incremento de más de 300°C en la temperatura de retransformación $2H \rightarrow \beta$, pero es necesaria para inducir el cambio de orden de $L2_1$ a DO_3 que trae aparejada una disminución considerable de la energía de la fase $2H$ en relación a la matriz β .

5.4 Conclusiones

La primera sección fue dedicada al estudio del efecto de envejecimientos bajo carga en el valor de σ_{T1} . Se encontró que los resultados se pueden ajustar razonablemente bien con un modelo difusivo con saturación, con energías de activación de (89 ± 14) kJ/mol y (83 ± 3) kJ/mol para martensita $2H$ obtenida por los métodos indirecto y directo respectivamente. Es importante rescatar de estos primeros resultados que la reducción de σ_{T1} es notablemente más rápida cuando el envejecimiento se realiza a una tensión superior a la misma.

Posteriormente se analizó la relación entre la distorsión ortorrómbica de la martensita $2H$ y su estabilidad. Se estimó un aumento de unos 100°C en la temperatura de retransformación entre las fases $2H$ y β debido a la reducción de la distorsión ortorrómbica de la primera.

Finalmente, se encontró que un cambio de orden $L2_1$ a DO_3 podría ser el causante del gran aumento en la temperatura de retransformación $2H \rightarrow \beta$.

Capítulo 6

El efecto doble memoria de forma en muestras policristalinas de Cu-Zn-Al

En este capítulo se presenta un estudio del efecto doble memoria de forma (TWME) en policristales de Cu-Zn-Al con e/a alrededor de 1.48. El método de inducción del TWME por medio del envejecimiento de la martensita $18R$ ya fue probado en policristales con resultados no del todo claros [26, 27]. Si bien los valores de dilatación asociados al TWME medidos son comparables a los obtenidos con otros métodos de inducción del efecto [20], no resulta evidente que estén relacionados directamente con la estabilización de la martensita, tal como ocurre con monocristales del mismo material. Por esta razón, en las primeras secciones de este capítulo se investiga de una manera más sistemática la relación entre la estabilización de la martensita y el TWME en muestras fabricadas en el laboratorio con tamaño de grano relativamente pequeño. Posteriormente se analiza la posibilidad de aumentar el tamaño de grano y su influencia sobre las propiedades del material, sobre todo las relativas al TWME.

En general, en las investigaciones que se describen en este capítulo, se siguió un método experimental de tres etapas: la primera, el tratamiento térmico que define el estado inicial del material. La segunda, la inducción del TWME, que incluye la transformación a la fase $18R$ por tensión mecánica y el envejecimiento bajo carga de la estructura así obtenida. Y la tercera, la medición por dilatometría del TWME inducido en la etapa anterior.

6.1 El TWME en muestras con tamaño de grano pequeño

Las características del TWME que se obtiene al envejecer la martensita $18R$ inducida por tensión mecánica son muy distintas según se trate de monocristales o policristales.

En los estudios previos con policristales de tipo comercial [27] se observa,

al aumentar la temperatura, una disminución monótona de la eficiencia del TWME, independiente de la velocidad de calentamiento. Dicho comportamiento no concuerda con el publicado para monocristales: en este último caso la disminución de la eficiencia se produce en forma abrupta a una temperatura superior a la que se realizó el envejecimiento [22] y además depende fuertemente de la velocidad de calentamiento [47].

Por otro lado, según [27] la tensión aplicada durante el envejecimiento influye sobre el TWME resultante, también en contradicción con los resultados obtenidos con monocristales. En base a estos indicios se podría especular que la estabilización (o la difusión) no tiene un papel importante en la inducción del TWME en policristales. Una forma de discriminar los procesos difusivos es a través de ensayos a distintas temperaturas: en este trabajo se realizaron experimentos de envejecimiento a temperaturas alrededor de 60°C, permitiendo la difusión, y a -80°C donde la difusión no es relevante.

6.1.1 Envejecimiento a alta temperatura

En una primera etapa se utilizó una muestra de tracción fabricada a partir de un clavo de la aleación C (ver capítulo 2). Estos policristales, de composición Cu - 15.79 wt.% Zn - 7.79 wt.% Al - 0.4 wt.% Co, contenían Co como refinador de grano. Si se supone que la solubilidad del Co es despreciable la composición atómica es Cu - 13.94 at.% Zn - 16.67 at.% Al, y consecuentemente $e/a = 1.473$ y la M_S nominal de 34°C. La M_S determinada luego experimentalmente fue de aproximadamente 30°C.

Al final del proceso de fabricación del clavo C2 se realizó un templado desde el estado líquido en agua salada (10% NaCl) a temperatura ambiente. El tamaño de grano resultó de 240 μm en promedio, con valores máximos alrededor de los 500 μm . En la figura 6.1 se puede comparar una muestra de este material (b) con el alambre comercial utilizado en los estudios previos (a) [27]. El alambre comercial presenta una dispersión mayor en el tamaño de los granos, que pueden llegar a medir unos 850 μm . Una diferencia fundamental se origina en el proceso de fabricación de este alambre comercial: la extrusión a la que fue sometido puede introducir textura en el material.

Se torneó por electroerosión una muestra cilíndrica de tracción (C2T1) con una parte central de 2.5 mm de diámetro y 70 mm de longitud. El tamaño de grano promedio resulta entonces unas diez veces menor que el diámetro de la muestra y en consecuencia se tienen aproximadamente 100 granos en cada corte transversal de la muestra, lo que justifica la denominación de policristal de tamaño de grano relativamente pequeño.

Con esta muestra C2T1 se realizó un único experimento de inducción del TWME en tracción. Como en todos los casos que se analizarán, se comenzó con un tratamiento térmico de homogenización a 800°C durante 30 minutos, cuya finalidad es definir un estado inicial que pueda ser reproducido. Durante este recocido por un lado se eliminan tensiones internas y dislocaciones, y por el otro se recupera la fase β (que es la fase estable a altas temperaturas y en

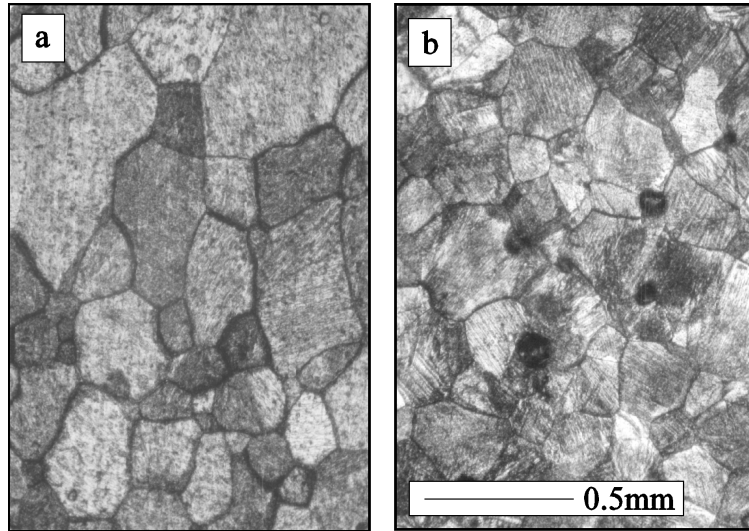


Figura 6.1: *Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las aleaciones policristalinas analizadas en este trabajo. (a) Alambre comercial y (b) aleación fabricada en el laboratorio.*

el rango de composición de las aleaciones estudiadas). Luego la muestra fue enfriada al aire hasta la temperatura ambiente y 22 minutos después colocada en el horno de la máquina de ensayos mecánicos a una temperatura de 56°C . Durante los 60 minutos siguientes se la mantuvo a esta temperatura, excepto por un calentamiento rápido (de menos de un minuto) hasta unos 100°C , realizado a fin de eliminar todo resto de martensita $18R$. La temperatura de transformación M_S es superior a la temperatura ambiente, es decir que durante el enfriamiento posterior al tratamiento térmico de homogenización se produce una transformación a la fase $18R$.

Manteniendo la temperatura de 56°C se indujo la transformación martensítica, mediante la aplicación de una tensión mecánica en tracción, hasta lograr una deformación del 2%. En la figura 6.2 se puede observar que debido al gran endurecimiento que presentan los policristales en su transformación, fue necesario aplicar una tensión relativamente alta de 215 MPa, 118 MPa por encima de la tensión de transformación σ_0 . La martensita así obtenida fue envejecida durante 90 minutos, manteniendo en forma manual la tensión y finalmente descargada; siempre a una temperatura constante de 56°C .

En este caso y en los que se describirán luego, la deformación de las muestras está referida a su longitud inicial; se grafica la variación porcentual del largo de las mismas. En cuanto a la tensión, dado que se trata de policristales no tiene sentido calcular una tensión resuelta y en su lugar se presenta la tensión referida al área transversal de las muestras. Debido a la diferencia de los tratamientos térmicos previos a la etapa de envejecimiento de la martensita la tensión de transformación σ_0 varía de muestra a muestra, por lo que se hace necesario expresar las tensiones aplicadas como la diferencia $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$, a fin de que resulte un parámetro representativo del grado de

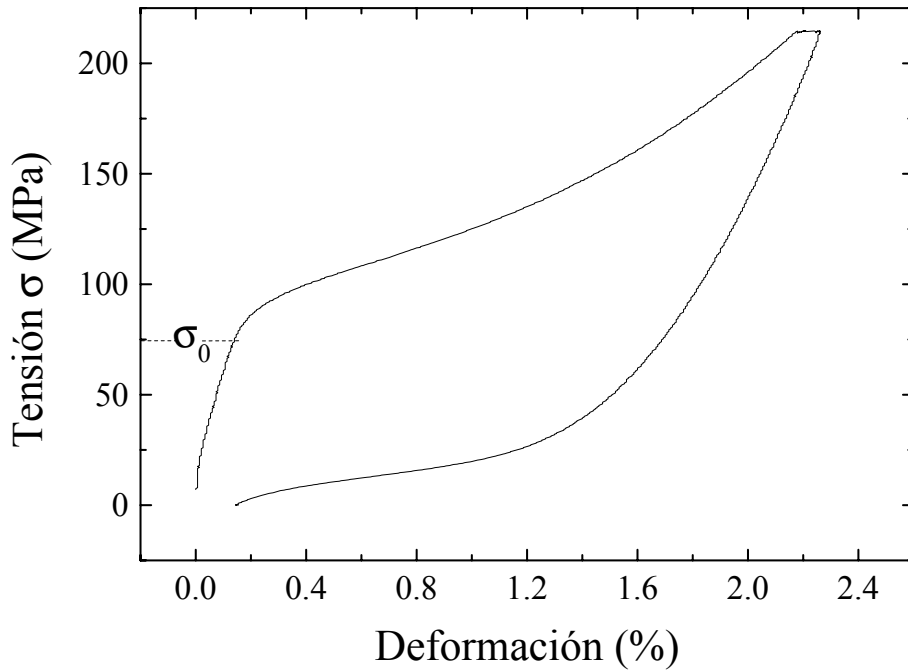


Figura 6.2: *Inducción por tensión y envejecimiento de la martensita en la muestra de tracción C2T1. El ensayo fue realizado a una temperatura de 56° C, unos 25° C por encima de M_S .*

transformación en cada ensayo. A fin de mantener el volumen constante, las variaciones en la longitud l de la muestra se compensan con variaciones en el área A de la misma. Es decir que si en un determinado momento

$$l = l_0 k \quad (6.1)$$

donde l_0 es la longitud inicial y k un factor que puede ser mayor o menor que uno (según el ensayo sea en tracción o compresión respectivamente), entonces

$$A = A_0/k \quad (6.2)$$

$$\sigma = \sigma_m k \quad (6.3)$$

con σ_m y σ las tensiones medida y corregida, respectivamente y A_0 el área original de la muestra. El factor k se relaciona con la deformación porcentual e a través de

$$k = 1 \pm e/100 \quad (6.4)$$

donde el signo + corresponde a tracción y el - a compresión. Es decir que en los ensayos en compresión la tensión medida es mayor a la realmente aplicada, contrariamente a lo que ocurre en tracción. Esta corrección es del orden de la deformación porcentual de la muestra, por lo que cuando ésta no

es medida con extensómetro también habría que descontar la deformación de la máquina de ensayos, cosa que no se hizo. El error cometido por este motivo en la determinación de la tensión aplicada es siempre menor al 3%. La deformación de la máquina Instron 1123 en conjunto con el tren de carga es de aproximadamente 1 mm cada 750 Kg.

La muestra C2T1, con un TWME inducido durante el ensayo mecánico descrito, fue subdividida en cuatro muestras de dilatometría de 2.5 mm de diámetro y 10 mm de longitud (C2C1 a C2C4). A éstas se les realizó un pulido mecánico en las caras planas a fin de eliminar las imperfecciones del corte practicado con la máquina Isomet (ver capítulo 2).

Con este conjunto de muestras se evaluó la influencia de la velocidad de calentamiento sobre el TWME. Como se explicó en la introducción, el TWME inducido por estabilización de la martensita en monocristales se degrada rápidamente al aumentar la velocidad de calentamiento en el ensayo de dilatometría [47], contrariamente a lo que ocurre en policristales de tipo comercial [27]. Suponiendo que el TWME inducido en la muestra C2T1 posee las mismas características a lo largo de la misma, las muestras de dilatometría son iguales en su estado inicial. Con tres de ellas se realizaron calentamientos lentos, a $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en un caso directamente hasta una temperatura de 140°C y en los otros con ciclos térmicos de temperatura máxima cada vez mayor. Con la muestra restante la velocidad del calentamiento directo hasta 150°C fue mucho mayor, de $600^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

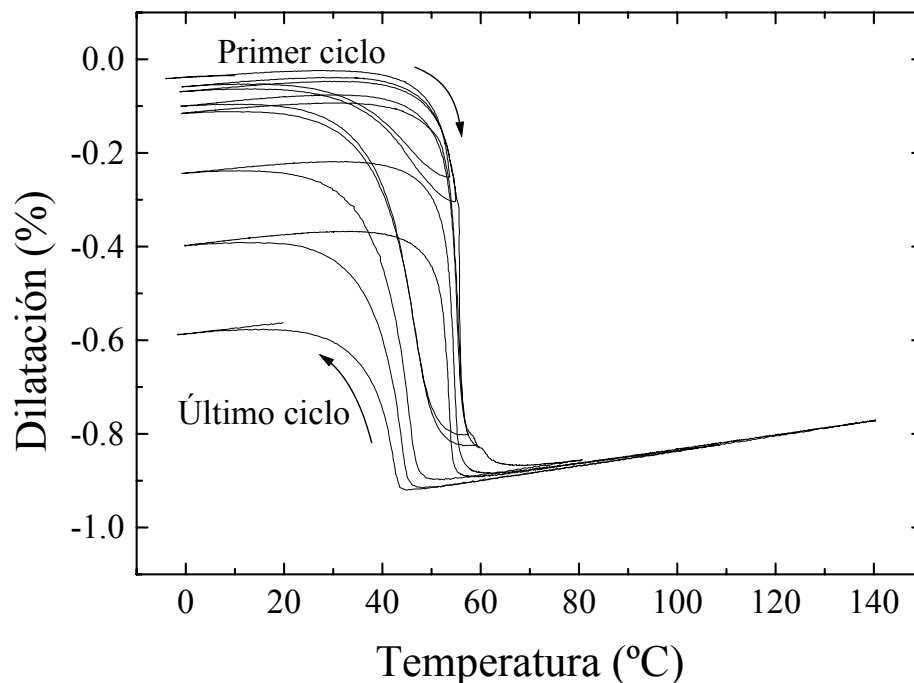


Figura 6.3: Medición de las dilataciones asociadas a la transformación martensítica en ciclos térmicos con temperatura máxima creciente. El TWME fue previamente inducido en tracción en la muestra C2T1.

Los resultados obtenidos serán analizados en lo que sigue de esta sección

en conjunto con los correspondientes a los ensayos realizados en compresión. A modo de ejemplo se presenta en la figura 6.3 una de estas curvas de dilatometría, obtenida con la muestra C2C4 a una velocidad de calentamiento de $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En el primer ciclo se comienza con la muestra en estado martensítico; al calentar se produce una retransformación parcial a la fase β , con un cambio de longitud asociado. Luego se enfría hasta una temperatura similar a la inicial, recuperando en parte la longitud original por causa del TWME. Posteriormente, en ciclos hasta temperaturas mayores se logra que las dilataciones sean más grandes. Lo que es importante rescatar de estas mediciones es que no se observan variaciones significativas en los valores de dilatación asociados al TWME cuando se realizan calentamientos a diferentes velocidades o en varias etapas.

Las muestras de dilatometría, por sus dimensiones, son aptas para realizar ensayos mecánicos en compresión. Por este motivo las muestras C2C1 a C2C4 fueron reutilizadas en el resto de los experimentos correspondientes a policristales de grano pequeño. De esta manera se evita el problema de tener que cortar la muestra (de 70 mm de longitud) en fracciones de 10 mm a fin de ser medidas en el dilatómetro. Por otro lado, se sabe por la experiencia previa [26, 27] que luego de un templado las muestras se fracturan con facilidad en los ensayos en tracción. Los ensayos en compresión permiten estudiar la influencia sobre el TWME de los distintos tratamientos térmicos.

La concentración de vacancias en el material es un parámetro fundamental en la cinética de los procesos difusivos, y depende en gran medida del tratamiento térmico previo. Tres tipos de tratamientos fueron aplicados en los estudios de esta sección, siempre después de un homogeneizado a 800°C durante 30 minutos

1. Enfriamiento al aire hasta la temperatura ambiente seguido de un calentamiento hasta aproximadamente 60°C en la cámara de temperatura de la máquina Instron 1123. Luego la muestra era mantenida a esta temperatura, en la fase β , durante 250 minutos de manera de reducir la concentración de vacancias en exceso.

2. Templado desde los 800°C en agua con hielo. La muestra era luego rápidamente colocada en la cámara de temperatura de la máquina de ensayos Instron 1123 a una temperatura de 60°C . Dicha temperatura era la que estaba fijada en la cámara, pero la medida sobre la muestra no resultaba siempre la misma y será indicada en cada caso. El equilibrio era alcanzado en un lapso de aproximadamente 10 minutos, momento en el que se comenzaba con el ensayo mecánico.

3. Enfriamiento al aire hasta $T_Q = 300^{\circ}\text{C}$, seguido de un templado en agua con hielo. Esta T_Q corresponde al máximo en la concentración de vacancias en monocristales de Cu-Zn-Al [48]. Como en el segundo tratamiento térmico, se llevaba rápidamente la muestra a la cámara de temperatura a aproximadamente 60°C y se la dejaba unos 10 minutos antes de comenzar con el experimento.

En principio, después de estos tratamientos térmicos se obtiene una con-

centración de vacancias creciente del tratamiento 1 al 3.

Como se mencionó, al final de cada tratamiento térmico se llegaba a una temperatura de aproximadamente 60°C , es decir que la muestra se encontraba en la fase austenítica β . Se encontró que esta temperatura es lo suficientemente elevada como para que no sea necesario el calentamiento hasta 100°C que se realizaba anteriormente. La fase martensítica era entonces inducida por compresión hasta diferentes grados de transformación mediante un movimiento a velocidad constante del travesaño de la máquina Instron 1123. En general se utilizó una velocidad de 0.1 mm/min . Una vez alcanzada una carga predeterminada, en algunos casos ésta era mantenida durante 90 minutos en forma manual (envejecimiento a carga constante) y en otros simplemente se detenía el travesaño también durante 90 minutos (envejecimiento a deformación constante). Finalmente la muestra era descargada y enfriada hasta la temperatura ambiente, en el estado martensítico. En la figura 6.4 se presenta una curva de tensión en función de la deformación correspondiente a un ensayo en compresión con envejecimiento a carga constante. También se muestra la curva obtenida en tracción (la misma de la figura 6.2); se puede observar que las pendientes durante la transformación son similares.

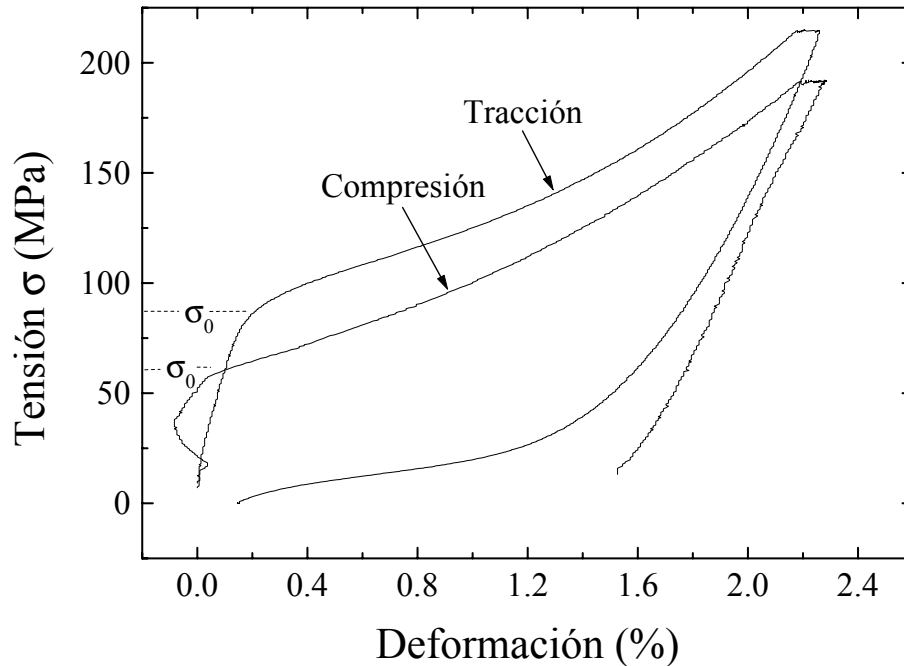


Figura 6.4: *Envejecimiento de la martensita bajo carga constante. Comparación entre la curva obtenida en tracción con la muestra C2T1 y la correspondiente a la muestra C2C2, en compresión.*

Siguiendo los pasos descritos hasta el momento se obtenían muestras en un estado martensítico (a temperatura ambiente) con diferentes grados de estabilización, resultado de los distintos tratamientos térmicos y del enveje-

cimiento, caracterizado por una tensión $\Delta\sigma$ (dado que el tiempo y la temperatura fueron prefijados en 90 minutos y 60°C respectivamente).

Para evaluar la magnitud y eficiencia del TWME inducido se realizaron mediciones en el dilatómetro 1 (ver capítulo 2). Partiendo con la muestra totalmente en fase martensita ($n = 0$) se efectuaron ciclos térmicos de temperatura máxima ($T_{máx}^n$) creciente, como puede observarse en el ejemplo de la figura 6.5. Esta curva, que corresponde a la muestra C2C1 envejecida en compresión bajo $\Delta\sigma = 115$ MPa luego de un templado desde 800°C, fue seleccionada porque presenta algunas características interesantes. Se pueden diferenciar con bastante claridad los dos comportamientos típicos observados durante el calentamiento. En una primera etapa, a temperaturas por debajo de T_{env} (a la que se realizara el envejecimiento), la fracción de la muestra que evidencia cambios de longitud es aquella que al terminar el proceso de envejecimiento se encontraba en fase β (el resto permanece en estado martensítico, sin cambio de longitud). En este caso en el ciclo térmico efectuado por debajo de T_{env} se aprecia un cambio de longitud de aproximadamente 0.5% en la transformación, que indica un crecimiento preferencial de las variantes martensíticas inducidas durante el envejecimiento en la máquina de ensayos mecánicos. Esta dilatación disminuye al aumentar $\Delta\sigma$ (ver figura 6.6), al igual que en los experimentos realizados con alambres de tipo comercial [27]. A medida que se incrementa la temperatura máxima de los ciclos por encima de T_{env} se induce la retransformación de parte de la martensita estabilizada. De esta manera se incorpora nuevo material al ciclo de transformación-retransformación, aumentando la dilatación asociada. En paralelo se produce una degradación del TWME, debido a que se alcanzan temperaturas más elevadas. Como consecuencia de la competencia entre estos procesos se obtiene la dilatación máxima asociada al TWME para alguna $T_{máx}^n$ intermedia. En el caso de la figura 6.5 esta temperatura es de unos 90°C y corresponde al ciclo coloreado.

Se puede apreciar que cuando la martensita retenida es retransformada, debido al aumento de la temperatura, se recuperan los parámetros correspondientes a la transformación sin estabilización. Los efectos del envejecimiento son rápidamente eliminados en la fase β , con la excepción de los defectos que originan el TWME.

En esta figura también se indica la forma de medir los valores de dilatación utilizados en el cálculo de la eficiencia del TWME en cada ciclo. De los resultados que se obtuvieron con la muestra de tracción C2T1 y en otros estudios previos [27] se sabe que las dilataciones que se miden durante la transformación en estas muestras es sólo función de la temperatura máxima alcanzada, es decir que no dependen de la velocidad del calentamiento ni del número de ciclos térmicos. Por este motivo es posible referir las dilataciones al valor inicial ($n = 0$) y definir la eficiencia η_n del TWME en cada ciclo térmico como

$$\eta_n = \varepsilon_n^M / \varepsilon_n^\beta \quad (6.5)$$

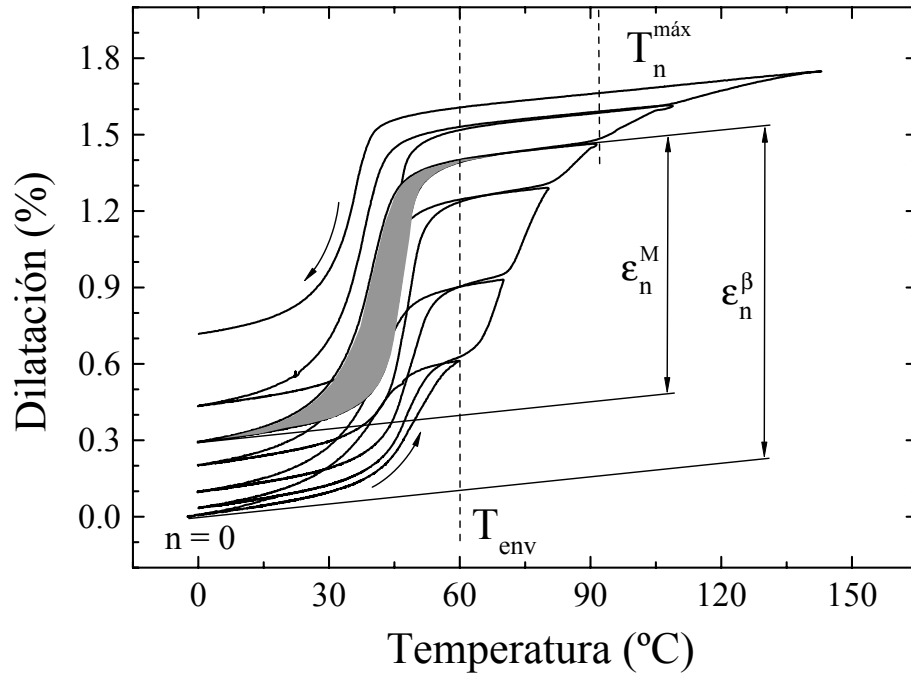


Figura 6.5: Ejemplo de una curva de dilatometría medida luego del ensayo mecánico de inducción del TWME. Este caso corresponde a la muestra C2C1 envejecida en compresión bajo $\Delta\sigma = 115 \text{ MPa}$ luego de un templado desde 800°C . Se indican algunos de los valores elegidos para caracterizar los ciclos térmicos.

La eficiencia definida de esta manera es una medida de cuánta martensita transforma a las variantes asociadas al TWME, y resulta también una función de la temperatura máxima alcanzada.

Conviene analizar algunos casos extremos para poder interpretar mejor el significado de esta definición de eficiencia: podría ocurrir que el TWME inducido sea perfecto en algún rango de temperaturas, un caso observado en monocristales [22]. Esto significa que la longitud de la muestra en el estado martensítico es siempre la misma, sin importar la fracción de martensita retransformada en el ciclo previo. Entonces, según las definiciones de la figura 6.5, ε_n^M es igual a ε_n^β y en consecuencia $\eta_n = 1$. Si el TWME comienza a degradarse a partir de alguna temperatura, la eficiencia decrecerá, dando como resultado una función de η con la temperatura cóncava hacia abajo.

El otro extremo corresponde a la situación en que no hay TWME a pesar de que queda martensita retenida luego del ensayo mecánico. En el caso de policristales de tipo comercial [26] se observa una pequeña dilatación de 0.4% durante la transformación espontánea a la fase $18R$, incluso antes de los tratamientos de inducción del TWME. Suponiendo, como primera aproximación, que la fracción de martensita retenida retransforma a la fase β en forma lineal con la temperatura, se obtiene para la eficiencia una curva del tipo $1/T$ (cóncava hacia arriba).

Se puede resumir entonces que del aspecto de la curva de la eficiencia

en función de la temperatura se obtiene información sobre el TWME y su calidad.

Como se puede apreciar en la figura 6.5, en la determinación de los valores de dilatación se descuenta la contribución correspondiente a la expansión térmica. Para ello se eligió utilizar la pendiente correspondiente a la fase β .

En la figura 6.6 se presentan las curvas de dilatometría correspondientes a muestras templadas desde 800°C en agua con hielo y envejecidas bajo diferentes cargas en compresión y a deformación constante. En todos los gráficos se utilizaron las mismas escalas de dilatación y temperatura. La fracción de martensita que se retransforma a una temperatura superior a T_{env} aumenta con $\Delta\sigma$, lo que resulta lógico, dado que es la misma martensita que queda retenida después del envejecimiento. Se puede apreciar que el ciclo con la mayor dilatación también se corre hacia temperaturas más elevadas en los experimentos realizados bajo $\Delta\sigma$ altas.

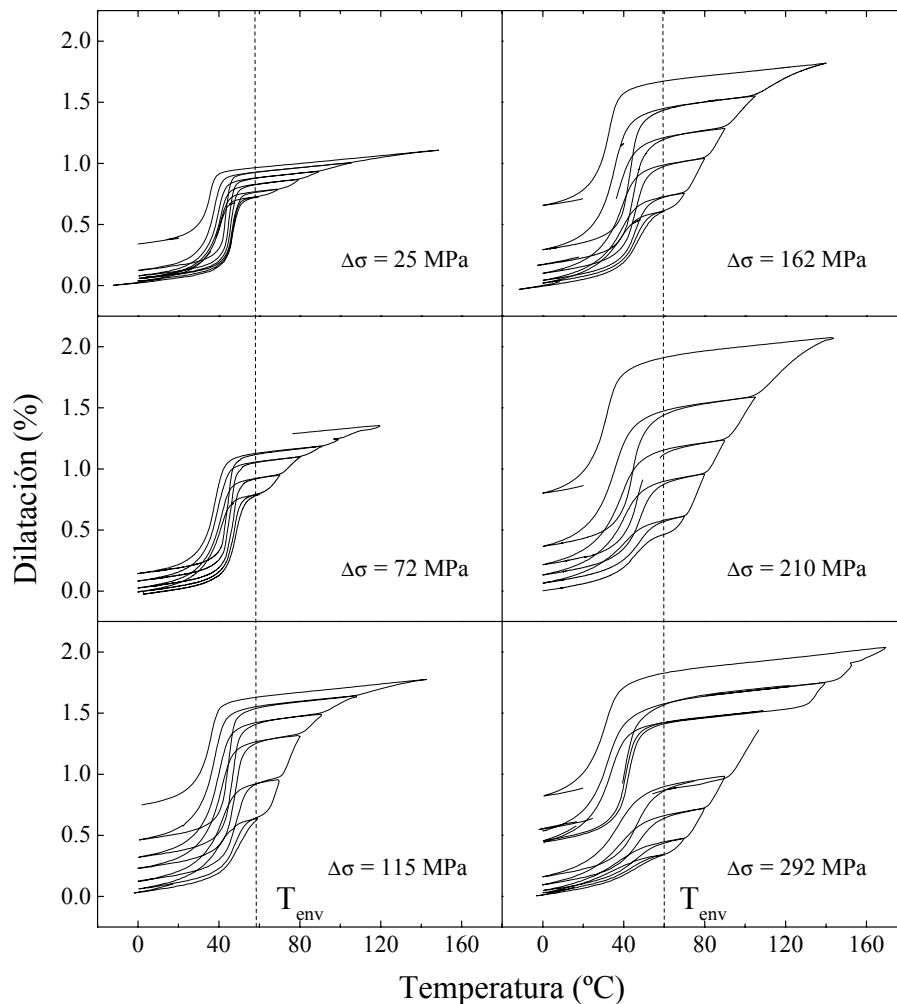


Figura 6.6: Medición del TWME inducido bajo las cargas que se indican, luego de un templado desde 800°C en agua con hielo.

En el caso indicado con $\Delta\sigma = 292$ MPa, la muestra estuvo unas 10 horas a

una temperatura de aproximadamente 110°C. Se observa un corrimiento de la curva hacia temperaturas más elevadas al reanudar la medición. Esto podría ser explicado por una estabilización adicional de la martensita retenida.

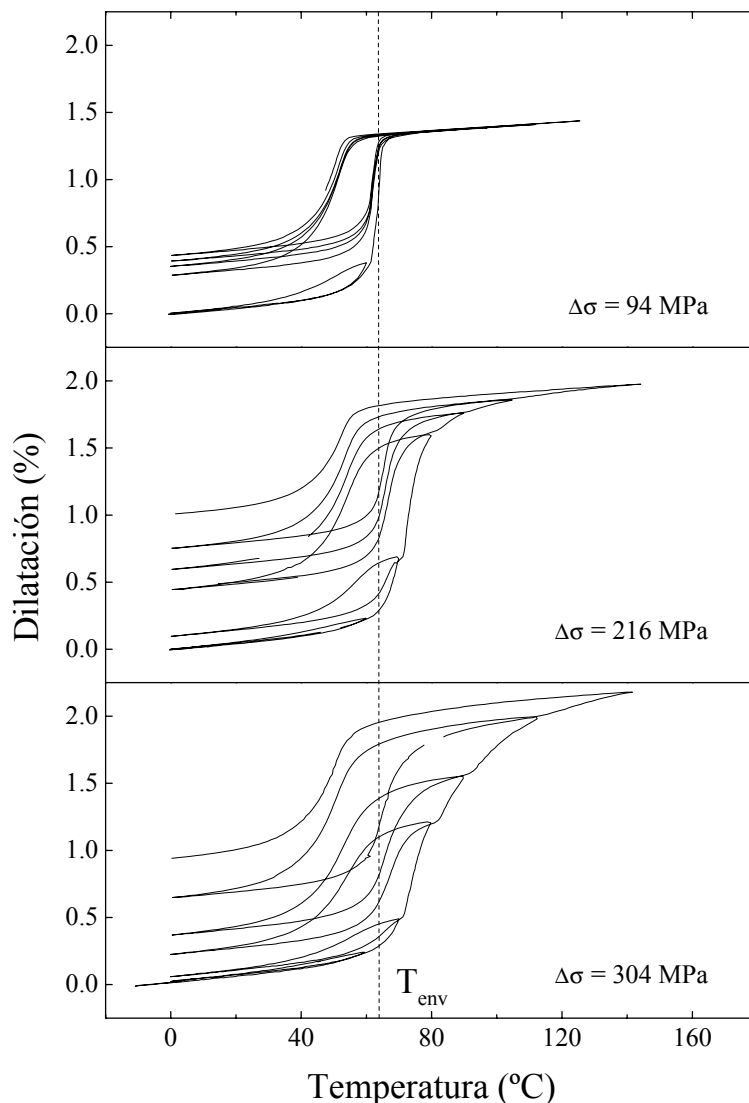


Figura 6.7: Medición del TWME inducido bajo las cargas que se indican, luego de un enfriamiento al aire desde 800°C.

En la siguiente secuencia de experimentos se realizó el tratamiento térmico con el que se obtiene una menor cantidad de vacancias: un enfriamiento al aire desde 800°C seguido de un envejecimiento a 63°C durante 250 minutos. La martensita era luego inducida en compresión y envejecida a la misma temperatura durante 90 minutos. Como en los ensayos anteriores este último proceso era realizado a deformación constante.

En la figura 6.7 se presentan las curvas de dilatación como función de la temperatura obtenidas con la muestra C2C1 luego de envejecimientos bajo los $\Delta\sigma$ indicados.

En general se aprecia un comportamiento similar al observado anteriormente en muestras templadas desde 800°C, con la diferencia de que no es tan clara la separación entre etapas durante el calentamiento y que aparentemente la martensita retransforma a temperaturas más bajas. Para poder visualizar este último efecto se construyeron las gráficas de la figura 6.8, en donde se comparan resultados obtenidos luego de envejecimientos bajo $\Delta\sigma$ aproximadamente iguales. En ellas se presentan las envolventes de algunas de las curvas dilatométricas de las figuras 6.6 y 6.7. Estas envolventes son las curvas que resultarían de un calentamiento continuado, es decir sin ciclos térmicos. No son mediciones reales pero ayudan en el análisis de la influencia de los tratamientos térmicos previos.

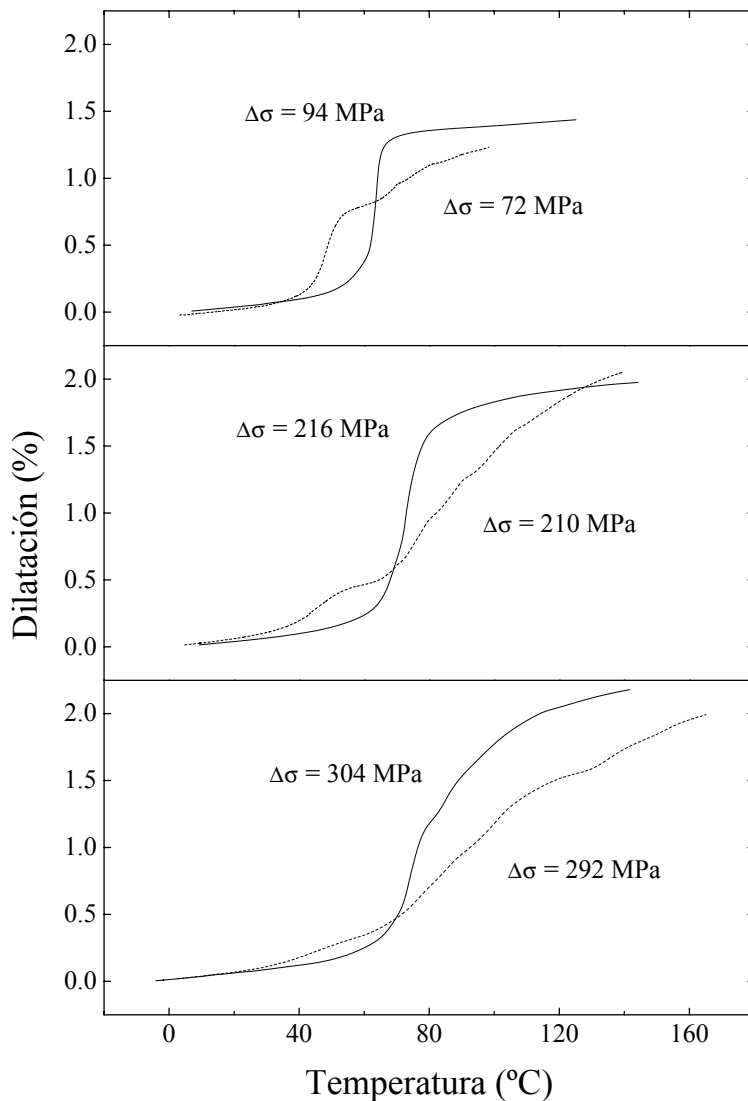


Figura 6.8: *Influencia del tratamiento térmico. Comparación entre los resultados obtenidos después de un templado (líneas de puntos) o de un enfriamiento al aire (líneas continuas).*

Aparentemente existe un mayor grado de estabilización de la martensita envejecida luego de un templado desde 800°C (las líneas de puntos en la figura), principalmente a las tensiones más altas. Se puede apreciar que en el caso de las muestras templadas, la retransformación ocurre en un rango de temperatura más amplio. Esto también podría estar relacionado con la existencia de defectos y tensiones residuales, como consecuencia del tratamiento térmico. Sin embargo, en los ciclos posteriores se recuperan los parámetros originales de la transformación (M_S , histéresis), es decir que los efectos del envejecimiento se eliminan al retransformar a la fase β , lo que indica que el corrimiento se debe a la estabilización de la martensita.

A continuación se presentan los cálculos de la eficiencia del TWME inducido en los ensayos detallados anteriormente. La figura 6.9 es un resumen de estas mediciones, al que se agregan los resultados obtenidos con la muestra de tracción C2T1 (en la figura 6.9 c).

En la figura 6.9 a se puede apreciar que, contrariamente a lo que sucede cuando se realizan experimentos similares con policristales de tipo comercial [27], la tensión no parece influir en la eficiencia del TWME. Sólo la curva correspondiente a $\Delta\sigma = 25$ MPa seguiría la tendencia observada en [27], es decir, que la reducción de la tensión aplicada durante el envejecimiento favorecería las propiedades del TWME. Sin embargo, las diferencias son tan pequeñas que resulta aventurada una afirmación de este tipo.

Lo mismo ocurre en la figura 6.9 b, donde se presenta una comparación entre los resultados obtenidos luego de enfriamientos al aire (muestra C2C1) o templado desde 300°C (muestra C2C2). A pesar de que la diferencia no es clara, se puede apreciar una disminución de la eficiencia más marcada en el caso de las muestras enfriadas al aire, lo que sería una consecuencia de una menor estabilización de la martensita.

Las curvas de eficiencia en función de la temperatura de la figura 6.9 c corresponden al ensayo en tracción realizado con la muestra C2T1 que fue descrito al comienzo de esta sección. Esta muestra fue enfriada al aire desde 800°C, envejecida a 56°C, bajo un $\Delta\sigma$ de 118 MPa y a tensión constante (curva de la figura 6.2), y luego dividida en cuatro muestras de dilatometría. Los puntos unidos con líneas rectas corresponden a mediciones realizadas en ciclos térmicos a una velocidad de 0.5°C/min (triángulos y círculos), el cuadrado a un calentamiento en una sola etapa a 0.5°C/min y el rombo a un calentamiento también en una sola etapa pero a una velocidad de 600°C/min. Como se había comentado oportunamente, dentro de la dispersión que tienen estos resultados no existe una dependencia de la eficiencia del TWME con la velocidad de calentamiento, a diferencia de lo que ocurre en monocristales de la misma aleación, ni con el número de ciclos térmicos realizados.

En resumen, de lo expuesto hasta el momento se puede concluir que ni la velocidad de calentamiento ni el número de ciclos térmicos son parámetros relevantes en este tipo de experimentos. Sin embargo, son necesarios estudios adicionales para identificar hasta qué punto es importante la estabilización de la martensita en el TWME inducido en policristales.

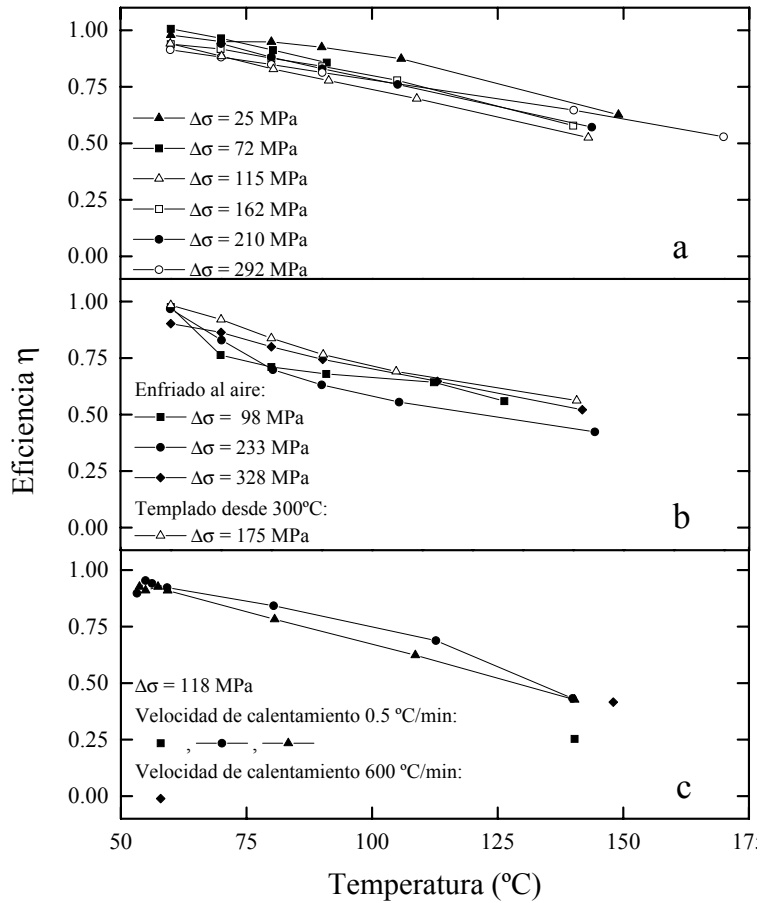


Figura 6.9: La eficiencia del TWME como función de la temperatura máxima alcanzada. a) El efecto de la tensión aplicada durante el envejecimiento en una muestra previamente templada desde 800°C. b) Comparación entre los resultados obtenidos luego de enfriamientos al aire o templado desde 300°C. c) TWME inducido en tracción en la muestra C2T1 enfriada al aire.

Además de la reducción de la concentración de vacancias por medio de tratamientos térmicos, existen otras maneras de inhibir los procesos difusivos y en particular la estabilización de la martensita. La reducción $\Delta\tau$ de la tensión de retransformación, que es uno de los parámetros que miden el grado de estabilización de la martensita, tiene una dependencia con el tiempo t dada por

$$\Delta\tau = \Delta\tau_s(1 - e^{-\alpha t}) \quad (6.6)$$

donde $\Delta\tau_s$ es el valor de saturación y α un coeficiente que depende de la temperatura T , la energía de activación E del proceso difusivo y la constante de Boltzmann k según la relación

$$\frac{1}{\alpha} \propto e^{\frac{E}{kT}} \quad (6.7)$$

Resulta entonces que una disminución en la temperatura se traduce en una fuerte reducción en la velocidad con la que se estabiliza la martensita, y esta es una variable que será analizada en la sección 6.1.3. El otro parámetro determinante es el tiempo que dura el envejecimiento. A continuación se presenta un ensayo mecánico en el que el tiempo de envejecimiento fue reducido a su valor mínimo, es decir, lo que se tarda en realizar un ciclo pseudoelástico.

A la muestra C2C3 se le efectuó un templado en agua a temperatura ambiente desde 800°C, seguido de un tiempo de espera de 15 minutos a temperatura ambiente. Luego, en la cámara de temperatura de la máquina de ensayos mecánicos, la muestra fue calentada a una temperatura 4°C por encima de M_S . Finalmente, 15 minutos después, se realizó un ciclo pseudoelástico, sin etapa de envejecimiento, hasta una tensión $\Delta\sigma$ de 190 MPa. Como la temperatura del ensayo es apenas superior a M_S , al descargar queda una fracción importante de martensita retenida.

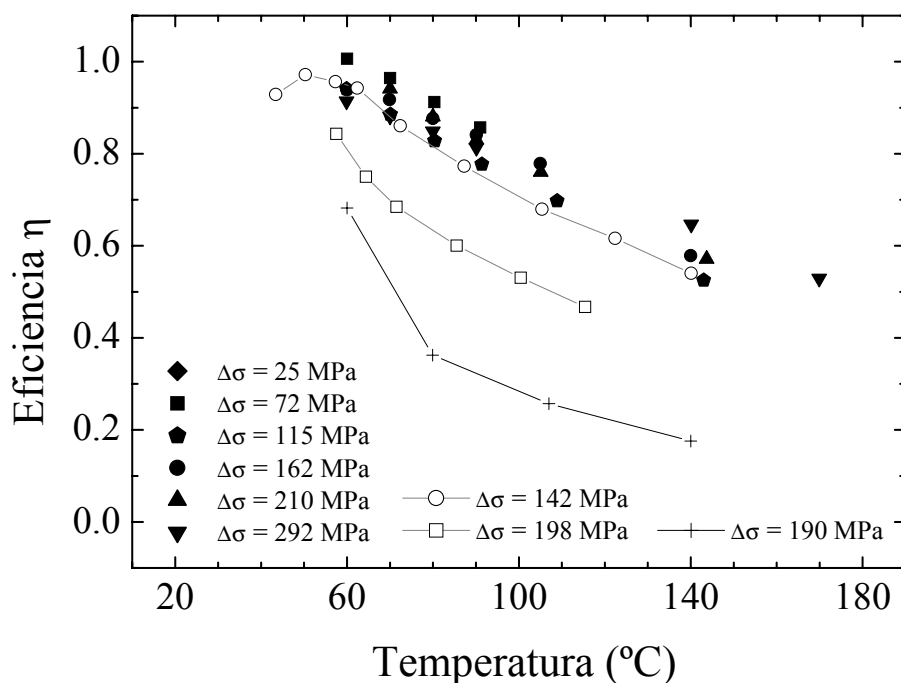


Figura 6.10: Comparación entre la eficiencia medida en diversas condiciones: los símbolos llenos corresponden a la muestra C2C1 (templada desde 800°C), los vacíos a la aleación comercial (enfriada al aire) y las cruces a la muestra C2C3 (sin estabilización de la martensita).

La eficiencia como función de la temperatura se midió de la manera habitual, en ciclos térmicos con temperaturas máximas cada vez mayores. Los valores correspondientes se muestran en la figura 6.10 en forma de cruces. En la misma figura se han agregado también algunas de las mediciones realizadas con anterioridad: con símbolos llenos se grafica la eficiencia medida con la muestra C2C1 luego de un templado desde 800°C y envejecimientos bajo los $\Delta\sigma$ que se indican en la figura (estas mediciones son las mismas que

las de la figura 6.9 a. Los símbolos vacíos corresponden a los experimentos realizados con la aleación comercial [27].

En el caso de la muestra que no fue envejecida se puede apreciar que la eficiencia decrece rápidamente. En la medición de dilatometría se observó un cambio de longitud de aproximadamente 0.5% durante la transformación martensítica, independiente de la fracción retransformada a la fase β . Es decir que se midió $\varepsilon_n^M = 0.5\%$ para todo n , sin que importe el valor de ε_n^β . Este cambio de longitud no está asociado con la estabilización de la martensita y es probable que sea el resultado de configuraciones generadas por la interacción de las placas martensíticas con los bordes de grano. Este tipo de contribución podría estar presente en cualquiera de los experimentos antes descritos, en tal caso se hubiera observado una tendencia del tipo $1/T$ en el decrecimiento de la eficiencia. Algunos indicios de este comportamiento se pueden apreciar en las curvas obtenidas luego de un enfriamiento al aire que se muestran en la figura 6.9 b y en las correspondientes a la aleación comercial en la figura 6.10. En ambos casos se tendría una martensita con poca estabilización, como consecuencia del tratamiento térmico.

Un aspecto que no fue analizado hasta el momento es el de los valores absolutos de las dilataciones que se miden durante la transformación a la fase martensita. Como se puede apreciar en las gráficas de las figuras 6.5, 6.6 y 6.7, obtenidas después de distintos tratamientos térmicos, estos valores rara vez superan el 1% en cambio porcentual de longitud. Comparados con las que se logran en monocristales (dilataciones de hasta 5%), las magnitudes que aquí se presentan parecen demasiado pequeñas; sin embargo son equivalentes a las que se encuentran en la literatura en estudios del TWME obtenido por otros métodos en policristales del mismo tipo [20]. En la sección 6.2 se propone una forma de aumentar el valor de las dilataciones asociadas al TWME.

6.1.2 La deformación plástica

Es importante conocer hasta qué punto se introduce deformación plástica durante el ensayo mecánico del que forma parte el envejecimiento. El método seguido para cuantificar esta deformación plástica es la siguiente: primero se estableció un estado inicial, para lo cual se realizó un recocido de 15 minutos a 800°C seguido de 15 minutos de enfriamiento al aire. En esta condición se midió la longitud de la muestra a temperatura ambiente con un micrómetro. Luego de esperar un tiempo de termalización de 10 minutos a 63°C en la cámara de temperatura de la máquina de ensayos Instron 1123, se comenzó el ensayo mecánico en compresión. Se realizó un ciclo pseudoelástico hasta una carga predeterminada y a una velocidad de desplazamiento del travesaño de 0.5 mm/min. De esta manera se obtuvo una deformación que es consecuencia de la deformación plástica sumada al cambio de forma debido a la martensita que queda retenida. Para eliminar esta segunda contribución fue necesario realizar nuevamente un recocido (de 15 minutos a 800°C más 15 minutos de enfriamiento al aire), y luego medir la longitud final de la

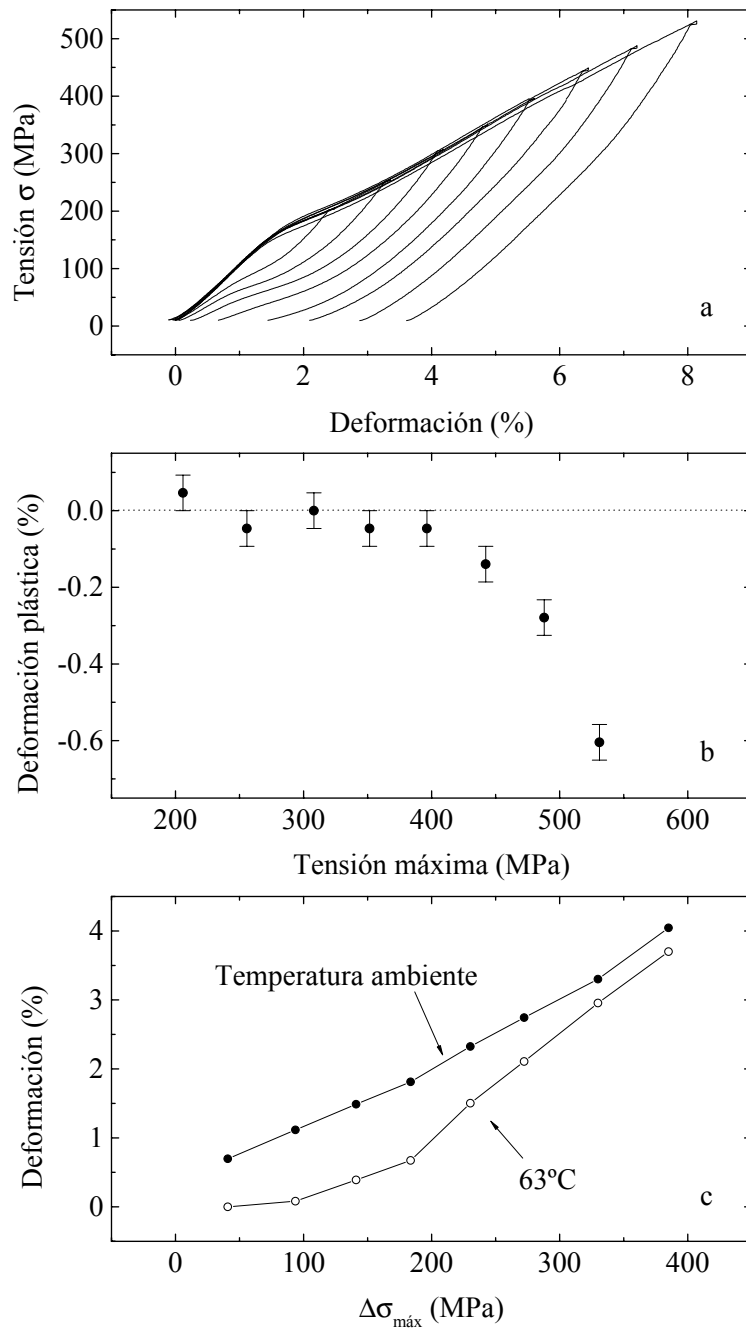


Figura 6.11: *Determinación de la deformación plástica introducida durante un ciclo pseudoelástico. a) Ciclos pseudoelásticos con tensiones máximas cada vez mayores. b) Deformación plástica introducida en los ciclos previos como función de la tensión máxima alcanzada en los mismos. c) Deformación remanente medida a dos temperaturas diferentes: símbolos vacíos a 63°C y símbolos llenos a temperatura ambiente.*

muestra. Las mediciones de longitud se realizaron a temperatura ambiente, en estado martensítico.

Experimentos de este tipo fueron realizados con la muestra C2C2, en ciclos pseudoelásticos con carga máxima creciente. La duración del ciclo más largo resultó menor a los 4 minutos.

En la figura 6.11 a se presentan las curvas tensión vs. deformación medidas en los ciclos pseudoelásticos. Los valores de deformación se expresan en % respecto de la longitud inicial de la muestra. Claramente la deformación remanente aumenta con la tensión desde los valores más bajos, sin embargo para que se aprecie deformación plástica son necesarias tensiones más altas, por encima de unos 400 MPa (figura 6.11 b). Esto indica que la fracción de martensita retenida es importante.

Las curvas de la figura 6.11 c corresponden a la variación respecto de la longitud inicial de la muestra medida en dos situaciones diferentes como función de la $\Delta\sigma$ máxima alcanzada en cada ciclo: los puntos huecos se obtienen de las gráficas de la figura 6.11 a; como la temperatura es superior a M_S existe una fracción de la muestra en fase β . Este no es el caso de los puntos llenos, medidos a temperatura ambiente en fase martensita antes del segundo recocido. Para cada tensión, se observa una diferencia en la deformación que debe ser atribuida al TWME originado en el ciclo pseudoelástico. De la misma manera que en lo mostrado en secciones anteriores, este efecto es mayor para tensiones menores.

6.1.3 Ensayos a baja temperatura

Para completar el estudio de la influencia de la estabilización de la martensita sobre el TWME se realizaron experimentos a temperaturas muy inferiores a la temperatura ambiente, es decir prácticamente sin difusión. A tal fin se fabricaron muestras con $M_S = -90^\circ\text{C}$ de la aleación A (ver capítulo 2). A pesar de que no se incorporó ningún refinador de grano, el tamaño promedio de los cristales resultó de $300\ \mu\text{m}$, apenas más grande que el conseguido con refinador en otras aleaciones (Co en las aleaciones C). Se torneó una muestra de tracción de 37 mm de longitud y 3.2 mm de diámetro en la zona central. Los experimentos fueron realizados en la máquina de ensayos mecánicos MTS 810.

Antes de cada ciclo pseudoelástico la muestra era homogeneizada mediante un recocido a 800°C durante 30 minutos seguido de un enfriamiento lento al aire. Posteriormente, dentro del crióstato de la máquina MTS 810, se esperaba aproximadamente 2 horas para que la temperatura se estabilizara entre -80 y -85°C .

El primer ensayo corresponde a la curva tensión vs. deformación indicada con $\Delta\sigma = 72\ \text{MPa}$ en la figura 6.12 a. Al descargar la muestra prácticamente se recupera la longitud inicial, es decir que no queda martensita retenida. Para medir luego la dilatación como función de la temperatura se utilizó la misma máquina MTS 810 manteniendo constante una pequeña carga de 1.4 MPa en forma manual. Si se produce un cambio en la longitud de la muestra (debido a una variación en la temperatura), para poder mantener la tensión

constante, es necesario mover el cabezal de la máquina en el mismo sentido y magnitud que dicho cambio. Como consecuencia se obtiene un dilatómetro con algunos inconvenientes: la carga aplicada puede influir en la medición, las curvas resultan bastante irregulares y no siempre se puede registrar el comienzo del ensayo. En el caso de la figura 6.12 b la carga fue aplicada en compresión, es decir en oposición al TWME. Como se verá en el capítulo siguiente, esta tensión de 1.4 MPa puede producir reducciones de hasta un 10% en la dilatación asociada al TWME en policristales de grano pequeño.

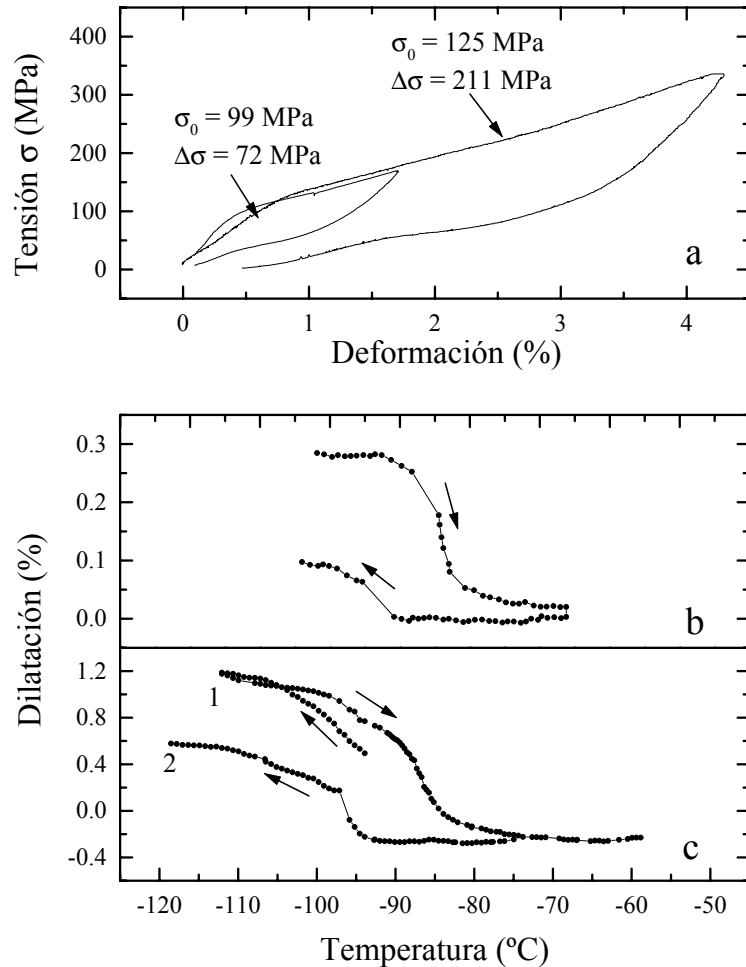


Figura 6.12: Experimentos a baja temperatura. Se pueden observar las dos curvas de tensión en función de la deformación realizadas (a), con sus correspondientes mediciones dilatométricas (b y c).

Comparando las figuras 6.12 a y 6.12 b se deduce que sólo alrededor de un 30% de la martensita que fue inducida por tensión es responsable de la dilatación en el primer enfriamiento medido (hasta -100° C) y que luego, en el segundo ciclo, esta fracción se reduce nuevamente a un tercio. En otras palabras, de aproximadamente un 1% en longitud que fuera inducido en el ensayo mecánico sólo se rescata una dilatación de 0.1% en el segundo

ciclo térmico. Este valor es muy pequeño en relación a los que se obtienen después de un envejecimiento a temperatura más elevada. En el segundo caso de la figura 6.6, que corresponde a un ensayo con envejecimiento a más alta temperatura pero bajo la misma tensión $\Delta\sigma$, se puede apreciar que las dilataciones asociadas al TWME alcanzan valores cercanos al 1% (10 veces más grandes que la medida a baja temperatura).

Un segundo experimento fue realizado a -85°C y con un $\Delta\sigma$ de 211 MPa, de manera de inducir la transformación $\beta \rightarrow 18R$ en una fracción mayor de la muestra. La curva correspondiente está también graficada en la figura 6.12 a. Los valores de deformación introducidos son similares a los obtenidos con las muestras de compresión utilizadas en los estudios a más alta temperatura. Como ejemplo, se pueden comparar las pendientes durante la transformación en las figuras 6.4 y 6.12 a. En ambas, la medida de deformación fue proporcionada por el desplazamiento de los cabezales de las máquinas de ensayos (Instron 1123 y MTS 810, respectivamente), lo que hace que las pendientes graficadas sean menores a las que realmente presentan los materiales. Esto es particularmente evidente en la región elástica de las curvas, mientras que durante la transformación no representa una contribución importante.

Luego la dilatación en función de la temperatura fue determinada de la misma manera que en el experimento anterior en dos enfriamientos sucesivos: el primero desde unos -95°C hasta -110°C y el segundo desde -60°C hasta -120°C . En este caso fue aplicada una tensión de 1.4 MPa en tracción; la curva resultante se presenta en la figura 6.12 c.

La máxima temperatura alcanzada es de -60°C , es decir que se produjo un sobrecalentamiento de unos 30°C respecto de la temperatura M_S . La eficiencia medida luego de este proceso es aproximadamente 0.6. En el caso de la muestra C2C1, envejecida a 60°C bajo $\Delta\sigma = 210$ MPa luego de un templado desde 800°C , la eficiencia del TWME que se tiene después de un sobrecalentamiento de 30°C respecto de M_S es superior al 0.9. Un valor similar se obtiene con la muestra C2C2, envejecida a 60°C bajo $\Delta\sigma = 175$ MPa luego de un templado desde 300°C . Es decir que en el ensayo a baja temperatura la eficiencia se ve bastante reducida a pesar de que no se produjo un calentamiento significativo respecto de la temperatura M_S . Esta es una indicación más de que si bien el ensayo mecánico mismo produce núcleos capaces de inducir en parte el TWME, éstos no son eficientes a menos que se realice el tratamiento de envejecido.

6.2 El TWME en muestras con tamaño de grano grande

Si se tiene en cuenta que un policristal es un conjunto de monocristales, unidos entre sí por los bordes de grano, es lógico pensar que algunas de sus propiedades se asemejen más a medida que se aumenta el tamaño de grano. En particular, cuando la relación superficie - volumen disminuye, el compor-

tamiento de un policristal tendría que aproximarse al de un monocristal en lo relativo a los procesos difusivos, que son los que gobiernan la estabilización de la martensita.

En esta parte del trabajo se intenta verificar esta hipótesis, realizando en un policristal de grano grande tratamientos de estabilización similares a los utilizados con éxito en monocristales y no tanto en policristales de grano pequeño (secciones anteriores). Comparativamente, el método de inducción del TWME es mucho más sencillo que los habituales ciclados térmicos o mecánicos y la obtención de las muestras también resulta más fácil, debido a que no es necesario el agregado de refinadores de grano ni tratamientos termomecánicos especiales.

Las muestras se fabricaron a partir de la fundición de metales puros en un horno resistivo, encapsulados en cuarzo y en una atmósfera de argón. La composición nominal es Cu - 16.91 wt% Zn - 7.72 wt% Al, o en porcentaje atómico Cu - 14.94 at% Zn - 16.53 at% Al, con una concentración electrónica (e/a) de 1.48 y una temperatura de transformación a fase martensita (M_S) de aproximadamente 11°C (aleación B).

De los clavos B1 y B4 obtenidos luego de templados desde el estado líquido en agua a temperatura ambiente, se tornearon las muestras B1C1 (de compresión) y B4T1, B4T2 y B4T3 (de tracción). La muestra cilíndrica B1C1 de 3 mm de diámetro y 10 mm de longitud, mientras que en las de tracción las dimensiones eran 3 mm de diámetro y 21 mm de longitud en la zona central. Como resultado del proceso de fabricación se obtuvo un tamaño de grano muy poco homogéneo, con valores entre 1 mm y 3 mm.

La metodología experimental fue muy similar a las utilizadas en los estudios anteriores en monocristales y policristales de grano más pequeño, es decir, la inducción del efecto doble memoria de forma por medio del envejecimiento de la muestra en la fase martensítica y la posterior evaluación del mismo por dilatometría. Dado que las curvas obtenidas en la máquina de ensayos mecánicos, como las de dilatometría, son muy parecidas a las presentadas en la sección 6.1, no se incluirán en esta descripción. Se explicarán simplemente los pasos seguidos para su obtención.

El tratamiento térmico previo a los ensayos realizados era siempre el mismo, un homogeneizado a 800°C durante 30 minutos y posteriormente un templado en agua a temperatura ambiente.

6.2.1 Ensayos en compresión

Un primer experimento se llevó a cabo en la máquina Instron 1123 a una temperatura inicial de 33.5°C. Se comprimió la muestra B1C1 hasta una tensión de 116 MPa (en este caso $\sigma_0 = 91$ MPa y $\Delta\sigma = 25$ MPa) y posteriormente se descargó hasta 73 MPa. Se llevó la temperatura del horno a 50°C, donde se mantuvo la muestra durante 6 horas controlando manualmente que la carga fuera de 73 MPa. Finalmente se descargó totalmente y se enfrió a temperatura ambiente. Al final del proceso queda una fracción importante de

martensita retenida, ya sea por estabilización o por interacción de las placas con los defectos del material (los bordes de grano, fundamentalmente). Es importante remarcar que a estas tensiones no existe una deformación plástica apreciable.

El TWME resultante fue medido por dilatometría en ciclos de temperatura máxima creciente. El experimento se realizó en un dilatómetro Adamel LK-02 a una velocidad de calentamiento de 20°C/min.

Como segundo paso en la evaluación del TWME se realizaron tres ensayos mecánicos en la máquina Instron 5567, seguidos por ciclos de dilatometría. En cada uno de ellos se cargó hasta 129 MPa a temperatura ambiente, transformando prácticamente toda la muestra a martensita. Las curvas obtenidas en los tres casos son aproximadamente iguales, con una tensión de transformación σ_0 de 53 MPa y $\Delta\sigma = 76$ MPa. Aquí se puede apreciar una diferencia respecto de las curvas tensión vs. deformación de los policristales de grano más chico, para los que era necesario un $\Delta\sigma$ mucho mayor para completar la transformación. A continuación y siempre manteniendo la carga constante se calentó la muestra a 50°C y se la mantuvo a esa temperatura durante 6 horas. Luego de la descarga, se realizaron los diferentes ciclos de dilatometría. Dos de ellos calentando hasta una temperatura máxima de 140°C a diferentes velocidades (300°C/min y 0.5°C/min) y el tercero con ciclos de temperatura máxima creciente y a una velocidad de 1°C/min. La dilatación obtenida después del calentamiento en los primeros dos casos es prácticamente igual. Es decir que no se verifica el comportamiento de los monocristales, en los que se observa una fuerte dependencia de la degradación del TWME con la velocidad de calentamiento.

Con estos experimentos se pretendía evaluar hasta qué punto se mejoran las características del TWME al aumentar el tamaño de grano.

Existen dos parámetros muy importantes que determinan la utilidad de un material al que se le ha inducido el TWME: la dilatación que se produce durante un ciclo térmico y la capacidad de realizar trabajo. La dilatación asociada al TWME se obtiene de curvas de dilatometría como las que se describen a lo largo de este capítulo. La capacidad de realizar trabajo de una muestra con TWME requiere de otro tipo de mediciones que serán abordadas en el capítulo 7.

En la figura 6.13 se grafican las dilataciones medidas durante la transformación a la fase martensítica en los ciclos térmicos, como función de la temperatura máxima alcanzada en cada uno de ellos. Se presentan los resultados obtenidos después de los envejecimientos a 73 y 129 MPa descritos anteriormente. De la misma manera que en los policristales de grano más pequeño, existe una temperatura a la que la dilatación es máxima, producto de la competencia entre la incorporación de nuevo material durante la retransformación y la degradación del TWME por la temperatura.

Como se ve, en el caso del ciclo de estabilización realizado a 73 MPa y una velocidad de calentamiento de 20°C/min en el dilatómetro, el valor absoluto del máximo es menor y ocurre a una temperatura también más baja que

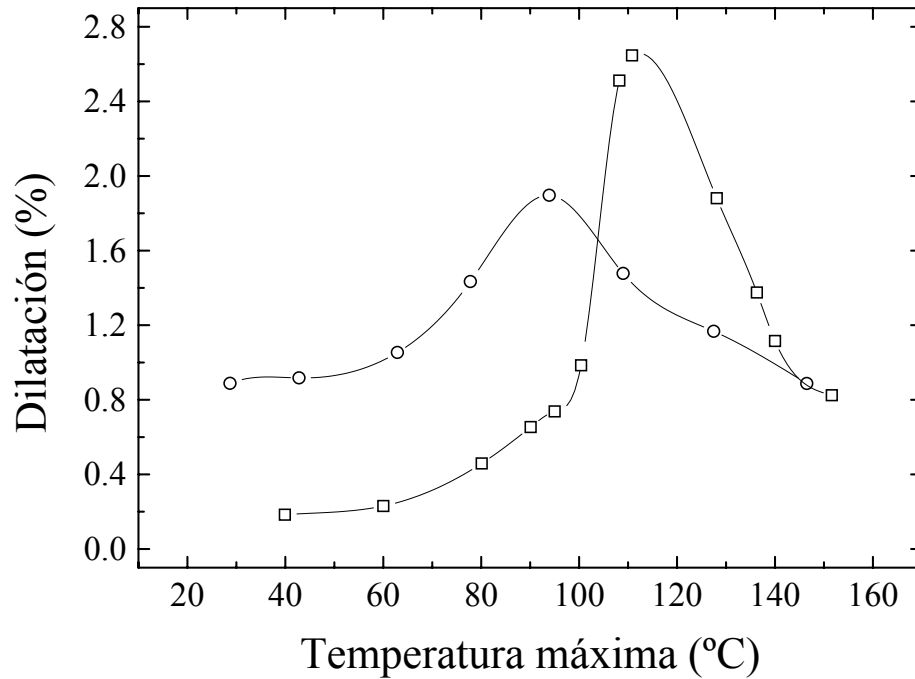


Figura 6.13: Dilatación durante la transformación $\beta \rightarrow 18R$ después de un calentamiento hasta la temperatura máxima indicada. Los cuadrados corresponden a un envejecimiento a 129 MPa mientras que los círculos a 73 MPa. Las líneas son solamente guías visuales.

en el caso de una envejecimiento a 129 MPa y velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. También se observa que los valores iniciales son mayores en el primer caso y, lo que es muy importante, los valores máximos son siempre más grandes que los obtenidos con policristales de grano pequeño (en todos los casos menores al 1.5%).

La eficiencia del TWME brinda información relativa al origen del mismo en este tipo de material. Hay que recordar que las curvas correspondientes a monocristales presentan un quiebre pronunciado mientras que en las de policristales se observa un descenso gradual con la temperatura. En la figura 6.14 se grafica la eficiencia como función de la temperatura máxima del ciclo para los dos casos que se mencionaron anteriormente (envejecimientos a 73 MPa y a 129 MPa). Se observa, en ambos casos, una primera etapa de descenso lento de la eficiencia, seguida por una brusca caída alrededor de 90°C en el caso del envejecimiento a 73 MPa y velocidad de calentamiento $20^\circ\text{C}/\text{min}$, y de 110°C en el correspondiente a 129 MPa y velocidad de calentamiento $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Este comportamiento parecería ser el resultado de la influencia de los bordes de grano sobre una curva del tipo de las medidas con monocristales.

En la figura 6.15 se muestran dos fotografías tomadas en el microscopio óptico. Ambas corresponden a la misma zona de un grano de la muestra, luego de un pulido en fase martensita en ausencia de tensiones externas. La fotografía (a) fue tomada previamente al ciclo de estabilización, la (b)

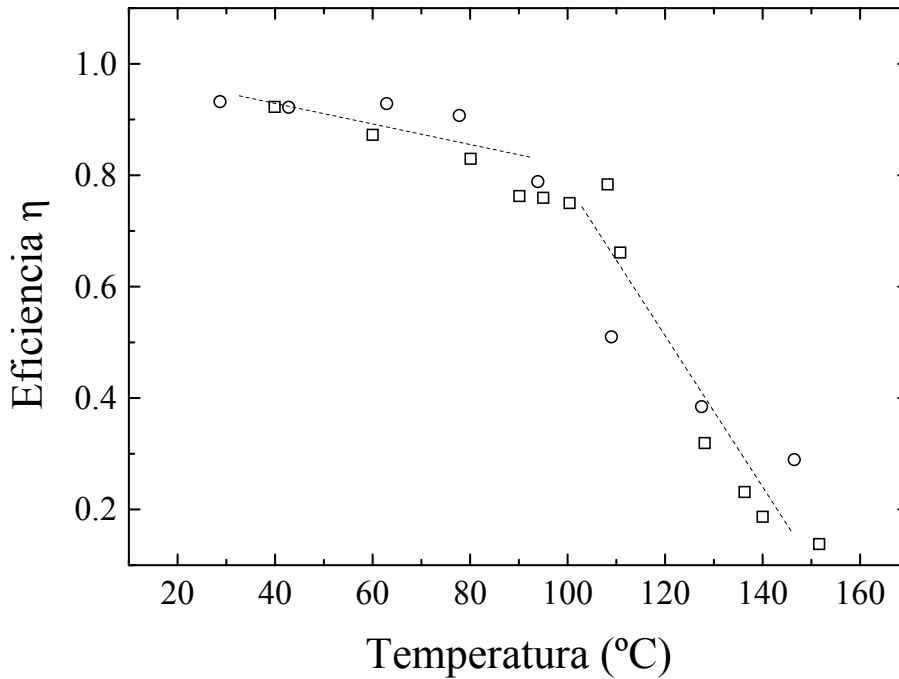


Figura 6.14: Eficiencia del TWME como función de la temperatura máxima del ciclo. Los cuadrados corresponden al envejecimiento a 129 MPa, mientras que los otros a 73 MPa. Nuevamente las líneas son sólo guías.

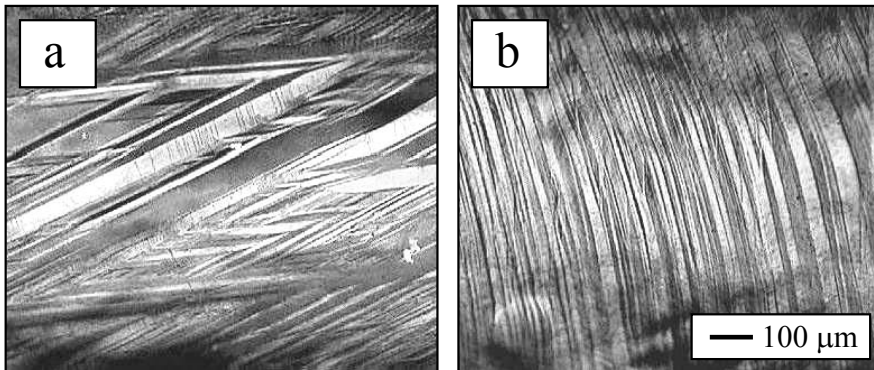


Figura 6.15: Fotografías de la misma zona antes (a) y después (b) del tratamiento de envejecimiento.

resulta de un envejecimiento a 129 MPa y 50°C durante 6 horas. Puede verse claramente que en el caso (a) muchas variantes martensíticas están presentes, mientras que en (b) existe un solo tipo de placas y con un espaciado bastante uniforme. Estudios en monocristales indican que este último tipo de configuración es el que favorece el TWME [49]. Distribuciones de placas como la de la figura 6.15 b se encuentran en una buena proporción de los granos, aunque existen algunos con más de una variante.

6.2.2 Ensayos en tracción

Cada una de las muestras fue transformada a la fase martensita por tracción en la máquina de ensayos mecánicos Instron 5567, a temperatura ambiente y envejecida durante 360 minutos a 50°C bajo una tensión constante de 107 MPa. Al descargar y enfriar las muestras esta martensita queda retenida.

La muestra B4T3 se fracturó durante el envejecimiento a 350 minutos del comienzo del proceso, pero de todas maneras se hicieron las evaluaciones del TWME sobre una fracción de la parte central de la misma (que se seguirá denominando B4T3).

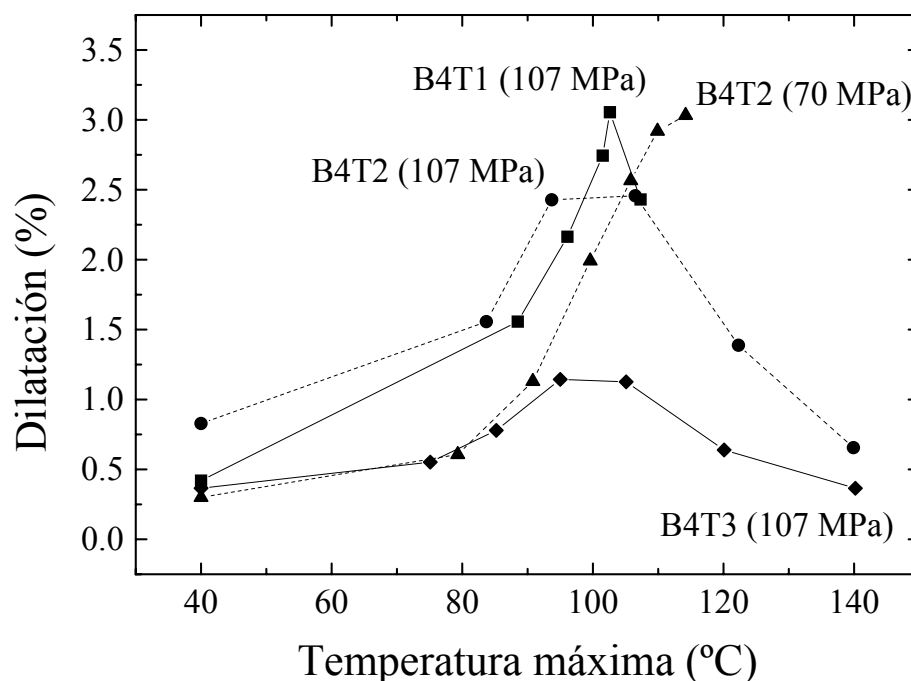


Figura 6.16: Dilatación durante el enfriamiento a fase martensita después de un calentamiento hasta la temperatura máxima indicada. Los valores entre paréntesis corresponden a la tensión durante la etapa de envejecimiento. Las líneas son solamente guías visuales.

En el caso de la muestra B4T2 se realizó un segundo ensayo una vez finalizada la etapa de evaluación del TWME correspondiente al primero y posteriormente a un nuevo tratamiento térmico de homogeneizado. A fin de evitar la rotura en el ensayo mecánico se redujeron las tensiones aplicadas (envejecimiento bajo 70 MPa), para lo que fue necesario disminuir la temperatura a 15°C durante la transformación y luego aumentarla a 50°C.

Como en todos los trabajos previos, el TWME fue medido por dilatometría. Para las muestras B4T1 y B4T2 se utilizó el dilatómetro Adamel LK-02, mientras que para la B4T3, el Dilatómetro 1. Como medida del TWME se realizaron ciclos térmicos aumentando la temperatura máxima, registrando los cambios de longitud asociados a cada transformación a la fase martensita.

De esta manera se puede encontrar la dilatación máxima que experimenta la muestra y evaluar la degradación del TWME con la temperatura.

En el gráfico de la figura 6.16 se presentan los valores de dilatación como función de la temperatura máxima a la que fue sometida cada muestra. Se indica a qué muestra corresponde cada curva y, entre paréntesis, el valor de la tensión durante el envejecimiento. Las mediciones se realizaron a velocidades de calentamiento y enfriamiento cercanas a los $6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. En los casos de las muestras B4T2 (envejecida bajo 70 MPa de tensión) y B4T1 se buscó retener el máximo de dilatación para poder efectuar mediciones de dilatación bajo carga y respuesta al ciclado térmico prolongado. Es importante destacar que si no se supera la temperatura máxima del ciclo anterior, se obtiene el mismo valor de dilatación al transformar a martensita.

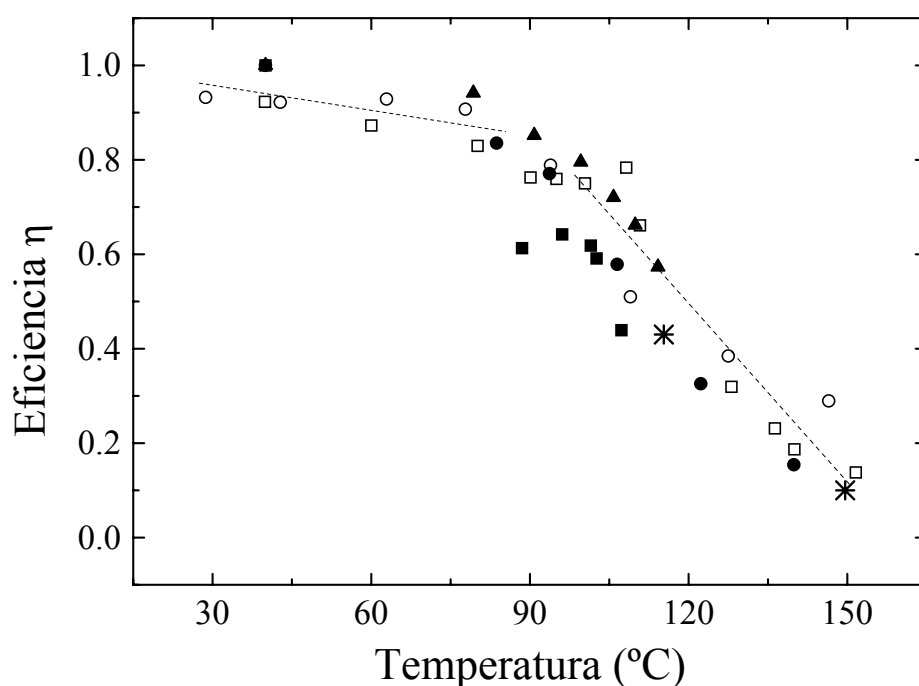


Figura 6.17: Eficiencia del TWME como función de la temperatura máxima del ciclo. Los símbolos son los mismos que los utilizados en los gráficos de las figuras 6.13 y 6.16. Las estrellas corresponden a un calentamiento directo hasta 115°C seguido de otro hasta 150°C .

En la figura 6.17 se muestra la eficiencia del TWME como función de la temperatura máxima del ciclo. Se han agregado los resultados obtenidos en compresión (sección 6.2.1) y dos puntos medidos a una velocidad de calentamiento más alta ($300^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Estos últimos, indicados como estrellas, son el producto de un calentamiento directo de la muestra B4T2 hasta 115°C y luego hasta 150°C , previamente envejecida en el estado martensítico bajo 70 MPa ($\Delta\sigma = 48\text{ MPa}$). Este experimento fue realizado con dos objetivos: primero, verificar que la eficiencia del TWME tal como fue definida es una función de la temperatura máxima a la que fue sometida la muestra, independientemente del número de ciclos térmicos; y, segundo, mostrar que

tampoco en este caso la velocidad de calentamiento es un factor relevante. Los símbolos corresponden a los graficados en la figuras 6.13 y 6.16, es decir, los puntos vacíos son los de los ensayos en compresión y los otros en tracción. La forma de la curva es similar a las obtenidas con monocristales, es decir, un rango de temperatura en el que no se aprecia una gran variación de la eficiencia, seguido por un descenso marcado de la misma.

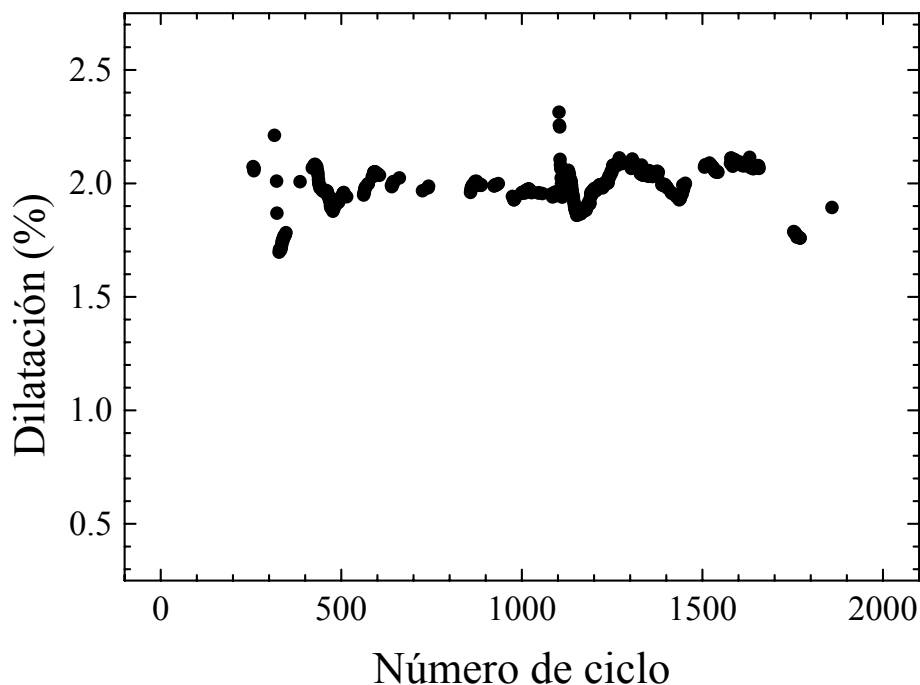


Figura 6.18: *El efecto sobre el TWME del ciclado térmico a través de la transformación sin tensión aplicada.*

Con la muestra B4T1, luego del proceso de inducción del TWME por estabilización y la correspondiente medición dilatométrica (figura 6.16), se efectuaron alrededor de 2000 ciclos térmicos a través de la transformación. La medición fue llevada a cabo en otro dilatómetro de fabricación propia (el Dilatómetro bajo carga, pero sin carga aplicada), a razón de un ciclo cada hora (en promedio una velocidad de $0.7^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Se registró el valor de dilatación entre 0 y 18°C .

En la figura 6.18 se presenta este valor como función del número de ciclo. Las dilataciones medidas no disminuyen considerablemente con el ciclado, aunque se observa una gran dispersión de los datos, consecuencia del método de medición. En cada ciclo térmico la longitud de la muestra en las fases β y martensita eran registradas a temperaturas prefijadas, por lo que corrimientos en las temperaturas de transformación se traducían en diferencias en el valor de dilatación. Periódicamente las temperaturas definidas para la adquisición de los datos eran corregidas de modo de abarcar todo el recorrido del ciclo. Se observa en el gráfico que en esta situación el valor de dilatación asociado al TWME es de alrededor de 2%. El desplazamiento del ciclo es un efecto indeseable tecnológicamente, que ya fue estudiado anteriormente [50].

6.3 Discusión y conclusiones

Desde los primeros resultados presentados, e incluso en algunos publicados previamente [27], se encuentra que la velocidad de calentamiento utilizada durante las mediciones de dilatometría no es un factor relevante. Aparentemente existiría una contradicción respecto de los estudios llevados a cabo con monocristales de la misma aleación [47], sin embargo se puede ver que esta discrepancia se origina en los tiempos y las temperaturas de envejecimiento. La explicación propuesta por Cingolani y Ahlers [47] en su trabajo en monocristales se basa en una estabilización adicional de la martensita cuando las velocidades de calentamiento son lentas. Comparando la relación entre el tiempo y la temperatura utilizados en los estudios de esta tesis, con mediciones de estabilización de la martensita $18R$ en monocristales [12], se llega a la conclusión de que en las mediciones en policristales se tendría una martensita con un grado de estabilización cercano a la saturación. Una verificación de esta hipótesis la brinda el último gráfico de la figura 6.6: la martensita sufrió, en este caso, un envejecimiento adicional de 10 horas a 110°C (se observa como una discontinuidad en la figura) y sólo se observó un corrimiento en la temperatura de retransformación de unos 20°C . Hay que tener en cuenta que 110°C es una temperatura muy alta en relación al proceso difusivo de estabilización y 20°C representa un corrimiento relativamente pequeño. En definitiva, la velocidad de calentamiento no es determinante debido a que la martensita se encuentra altamente estabilizada.

La dependencia funcional de la eficiencia con la temperatura puede ser explicada en base a la interacción entre las placas de martensita y los bordes de grano del material. Durante la inducción por tensión mecánica de la martensita se produce primero la transformación en los granos con factores de Schmid más favorables. Las placas que se generan pueden crecer en los granos más grandes, a diferencia de lo que ocurre en monocristales donde las placas cruzan toda la sección transversal de la muestra. A medida que avanza la transformación se incorporan los granos más pequeños y la interacción con los bordes de grano induce la formación de otras variantes, que no son las favorecidas por la tensión externa aplicada. Estas últimas variantes aparecen como consecuencia de las tensiones internas y, en principio, reducen la deformación originada por las otras variantes. Esta es la razón por la que la deformación medida en los ensayos mecánicos con policristales es menor a la que se observa en monocristales con orientaciones del eje tensil adecuadas. La presencia de estas otras variantes es la que produce también la disminución de la eficiencia.

En resumen, los resultados indican que es posible obtener el efecto doble memoria de forma por medio del envejecimiento de la martensita. Como consecuencia de este envejecimiento se produce la estabilización de configuraciones de martensita que sirven como núcleos para la transformación al enfriar por debajo de la temperatura M_S . Algunos de estos núcleos pueden ser retenidos a temperaturas superiores a la temperatura de retransformación

A_F , sobre todo en el caso de policristales de grano más pequeño.

Se encontró que la eficiencia del TWME no depende del número de ciclos térmicos realizados durante las mediciones de dilatometría; el único parámetro relevante es la temperatura máxima alcanzada en estos ciclos. Este resultado, junto con lo descrito en el párrafo anterior, es una indicación de que los núcleos tienen una distribución de energías bien definidas respecto de la fase β , que depende del tamaño de grano del material.

En este capítulo se presentó un estudio del TWME, analizando principalmente las dilataciones que se observan durante los ciclos de transformación y retransformación entre las fases β y $18R$. Es importante recalcar que con el aumento del tamaño de grano se mejoran considerablemente las características del TWME desde este punto de vista. Mientras que los valores máximos de dilatación medidos en los policristales de grano fino, tanto en los fabricados en el laboratorio como en los comerciales, apenas superan el 1%, en los policristales de grano grande se llega a cerca del 3%. El uso de estos últimos se ve limitado por la reducción de las propiedades mecánicas del material, en particular, la disminución de la tensión de rotura respecto de los policristales de grano pequeño.

Siguiendo con las que se podrían denominar características tecnológicas del TWME, hay que mencionar el rango de temperaturas utilizables. Como se puede observar en las figuras 6.13 y 6.16, la dilatación causada por el TWME tiene un máximo a alguna temperatura determinada; lo deseable sería alcanzar esta temperatura y luego realizar los ciclos térmicos hasta una temperatura menor. Si la temperatura es superada la dilatación en ciclos posteriores será menor. En los casos mencionados (policristales de grano grande) el máximo se encuentra a aproximadamente 100°C mientras que las temperaturas de retransformación rondan los 30°C , lo que brinda un buen margen de seguridad para una aplicación.

Capítulo 7

El TWME y su capacidad de realizar trabajo

Este es uno de los aspectos de mayor importancia si se tiene en mente una aplicación tecnológica del TWME. El conjunto de dispositivos que se pueden construir en base a este efecto se vería reducido en gran medida si su virtud fuera simplemente una gran dilatación frente a un cambio de temperatura. Estudios anteriores demostraron que existe una capacidad de realizar trabajo asociada al TWME: por un lado, Cingolani et al. [51] encontraron que es posible obtener trabajo mediante ciclos térmicos a través de la transformación $\beta \leftrightarrow 18R$ en monocristales con TWME inducido por estabilización de la martensita. Por el otro, Stalmans et al. [20] midieron el trabajo realizado por muestras policristalinas (del tipo del alambre comercial estudiado en esta tesis) luego de inducir el TWME por ciclado termomecánico.

En este capítulo se presenta el análisis de una situación intermedia, es decir, hasta qué punto se puede realizar trabajo con una muestra policristalina con TWME inducido por estabilización de la martensita.

Medir el trabajo que realiza durante la transformación una muestra con TWME es conceptualmente sencillo. Basta con aplicar una tensión mecánica σ opuesta al TWME y registrar el cambio de longitud ε que se produce al inducir la transformación; si la tensión es constante el trabajo realizado por unidad de volumen de muestra W es

$$W = \sigma\varepsilon \tag{7.1}$$

En la práctica existen algunos detalles a tener en cuenta: en primer lugar, el aparato de medición permite la aplicación de cargas en compresión, lo que limita los estudios a muestras con TWME inducido en tracción. Es necesario que la carga actúe en oposición a la dilatación producida por el TWME durante la transformación a la fase martensítica, caso contrario se estaría midiendo la capacidad de recuperación del efecto de memoria de forma (SME). Gracias a la posibilidad de insertar muestras de gran longitud que brinda el dilatómetro bajo carga, en ocasiones se utilizaron las muestras de tracción enteras, es decir incluyendo las cabezas. Esto es una gran ventaja porque

permite la reutilización de la muestra para ensayos posteriores, pero es importante referir las dilataciones a la zona central de la misma, donde fue inducido el TWME. Al proceder de esta manera se está cometiendo un pequeño error debido a los cambios de longitud que experimentan las cabezas. Más adelante se comentarán otros problemas causados por el ciclado termomecánico producido durante la medición misma.

Volviendo a los antecedentes, existe una marcada diferencia entre los resultados obtenidos en monocristales y en policristales de Cu-Zn-Al. En los primeros los estudios fueron realizados sobre un TWME inducido por estabilización y presentaban la ventaja de mayores dilataciones, mientras que en los policristales el método de entrenamiento consistía en un ciclado termomecánico que daba como resultado un TWME más difícil de anular por la carga en oposición. Aquí conviene explicar los fenómenos que ocurren al aplicar una tensión que se opone a la dilatación. Si se supone, para simplificar el análisis, que un perfecto TWME fue inducido en tracción sobre un monocristal; al inducir la transformación a la fase martensita en ausencia de cargas se produce un aumento ε_0 de la longitud debido al crecimiento de una sola variante martensítica. Con la aplicación de una carga en oposición se favorece la aparición de otra variante y como resultado la dilatación ε se reduce. A fin de normalizar los resultados, la carga será expresada como la tensión σ referida a la sección transversal de la muestra en estudio.

En el capítulo anterior se mostró que en los policristales de grano grande se miden dilataciones con valores intermedios entre los que se obtienen con monocristales y policristales de grano fino del mismo material. En base a estos resultados, se presentan las mediciones de trabajo realizadas con policristales de grano grande, comparándolas con las correspondientes a policristales de grano más pequeño y monocristales. El método de inducción del TWME es en todos los casos el estudiado a lo largo de este trabajo de tesis, es decir mediante el envejecimiento de la martensita.

7.1 Policristales de grano grande

En la figura 7.1 se puede apreciar la disminución de la dilatación ε , medida durante la transformación $\beta \rightarrow 18R$, a medida que se aumenta la tensión aplicada desde 0 hasta 7.4 MPa. Estas curvas fueron obtenidas con la muestra B4T2, siguiendo previamente los pasos descritos en la sección 6.2.2:

- 1) Templado desde 800°C en agua a temperatura ambiente.
- 2) Envejecimiento de la martensita bajo 70 MPa de tensión ($\Delta\sigma = 45$ MPa), durante 360 minutos a 50°C.
- 3) Calentamiento en el dilatómetro hasta 115°C a una velocidad de 6°C/min.

Tanto en este caso como en los que siguen la metodología es la misma; se realiza un primer ciclo térmico sin carga registrando la dilatación como función de la temperatura durante el enfriamiento, es decir en la transformación a la fase martensítica. Luego se aplica una pequeña carga en oposición al TWME y se repite la medición. Para simplificar los experimentos se eligió

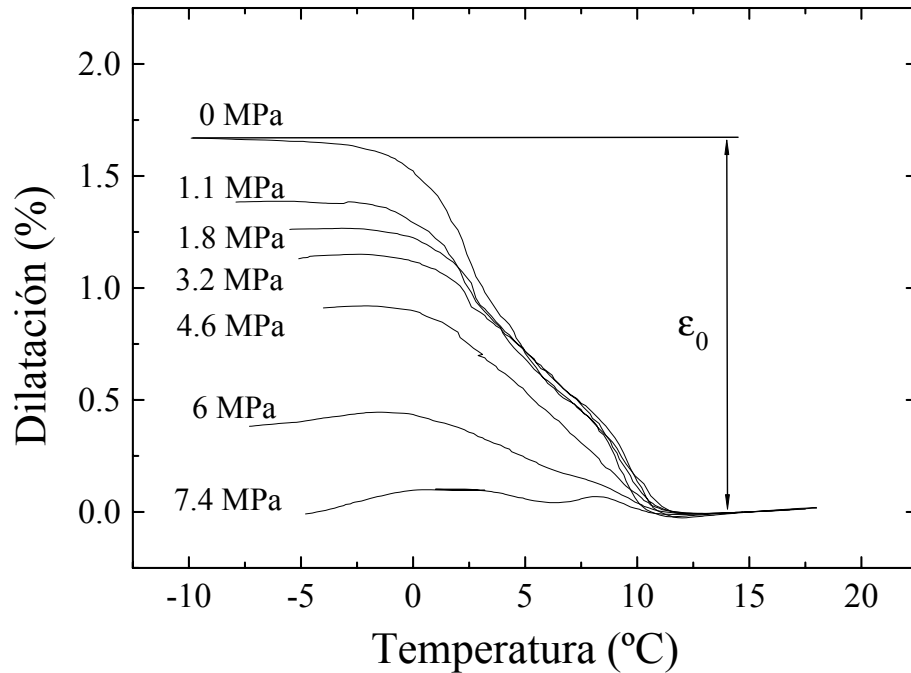


Figura 7.1: Influencia de la tensión aplicada en oposición durante la transformación $\beta \rightarrow 18R$ en la muestra B_4T_2 . El TWME fue inducido, luego de un templado desde $800^\circ C$, mediante un envejecimiento de 360 minutos, bajo 70 MPa de tensión ($\Delta\sigma = 45$ MPa) y a $50^\circ C$ de temperatura.

mantener la carga durante los calentamientos. Se procede de la misma manera con cargas cada vez mayores hasta anular la dilatación debida al TWME. En algunos casos se realizaron ciclos de control sin carga intercalados entre los otros verificando que el efecto no es modificado por el ciclado térmico. Esto no es estrictamente cierto, lo que ocurre es que para una cantidad pequeña de ciclos los efectos no son apreciables. Más adelante se verá qué sucede después de un ciclado más prolongado.

Como se puede observar en la figura 7.1 la temperatura máxima de cada ciclo (menos de $20^\circ C$) es mucho menor que la que había sido alcanzada durante las primeras mediciones en el dilatómetro ($115^\circ C$). Ya se demostró que la eficiencia del TWME es función de esta última temperatura máxima y por lo tanto no es afectada si se mantiene la temperatura de trabajo por debajo de la misma.

En la figura 7.2 se grafican las diferencias $\epsilon_0 - \epsilon$ de la figura 7.1 como función de la tensión mecánica aplicada σ . También en este caso fue descontada la dilatación debida a la expansión térmica de la muestra.

Si bien los resultados presentan una gran dispersión, el comportamiento de $\epsilon_0 - \epsilon$ vs. σ puede describirse con una función lineal, tal como se muestra en la figura 7.2. Analizando varios casos se llegó a la conclusión de que ésta es la mejor aproximación. Si se define como σ_M la tensión necesaria para reducir a cero la dilatación asociada al TWME, se tiene la relación

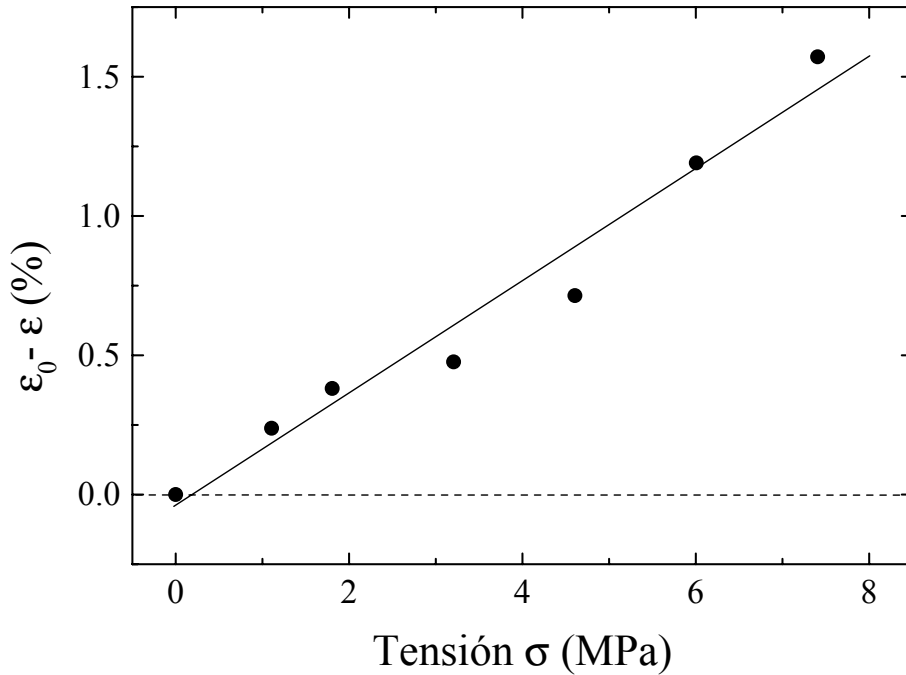


Figura 7.2: Disminución de la dilatación ε por causa de la tensión aplicada en oposición.

$$\varepsilon_0 - \varepsilon = -\left(\frac{d\varepsilon}{d\sigma}\right)\sigma = \left(\frac{\varepsilon_0}{\sigma_M}\right)\sigma \quad (7.2)$$

que combinada con la ecuación 7.1 resulta en una expresión para el trabajo dada por

$$W = \varepsilon_0\sigma - \left(\frac{\varepsilon_0}{\sigma_M}\right)\sigma^2 \quad (7.3)$$

De esta ecuación se deduce que no alcanza con tener grandes dilataciones para obtener una buena capacidad de trabajo. En los estudios realizados con monocristales [51], a pesar de que el TWME es prácticamente perfecto, el trabajo máximo que se mide es pequeño, debido a que el efecto es anulado con una tensión σ_M muy baja. En comparación, el trabajo realizado por muestras policristalinas [20] es mayor, como consecuencia de una σ_M muy superior. Todos estos valores serán debidamente cuantificados en lo que sigue de este capítulo, sólo se los menciona en este momento para generar una idea intuitiva de lo que debe hacerse para mejorar la capacidad de trabajo de estos materiales.

El trabajo máximo $W_{m\acute{a}x}$ que puede realizarse también se deduce de la ecuación 7.3 y es igual a

$$W_{m\acute{a}x} = \frac{\varepsilon_0\sigma_M}{4} \quad (7.4)$$

y se obtiene para una tensión aplicada en oposición $\sigma_{m\acute{a}x}$ de magnitud

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{\sigma_M}{2} \quad (7.5)$$

En el caso de la figura 7.1 los valores que se calculan según estas expresiones son: $W_{m\acute{a}x}=3.1 \times 10^{-2}$ MPa y $\sigma_{m\acute{a}x}=3.9$ MPa, y corresponden a $\varepsilon_0=1.57\%$ y $\sigma_M=7.9$ MPa. La pendiente $d(\varepsilon_0 - \varepsilon)/d\sigma = \varepsilon_0/\sigma_M$ es igual a 20×10^{-4} MPa⁻¹. Al igual que las tensiones, los trabajos se expresan en MPa, es decir que se calculan los valores por unidad de volumen (para poder compararlos con otros resultados). Algunos autores los presentan en unidades de Jg⁻¹, pero esto sólo tiene sentido cuando toda la muestra está involucrada en los ciclos de transformación y retransformación. Con esta última condición, el factor de conversión es 7.8 MPa/Jg⁻¹.

El trabajo realizado por la muestra B4T2 durante las transformaciones de la figura 7.1 se presenta en la figura 7.3. La línea continua corresponde al cálculo basado en la ecuación 7.3. De la misma manera que en los datos de origen (figura 7.2), se observa una gran dispersión.

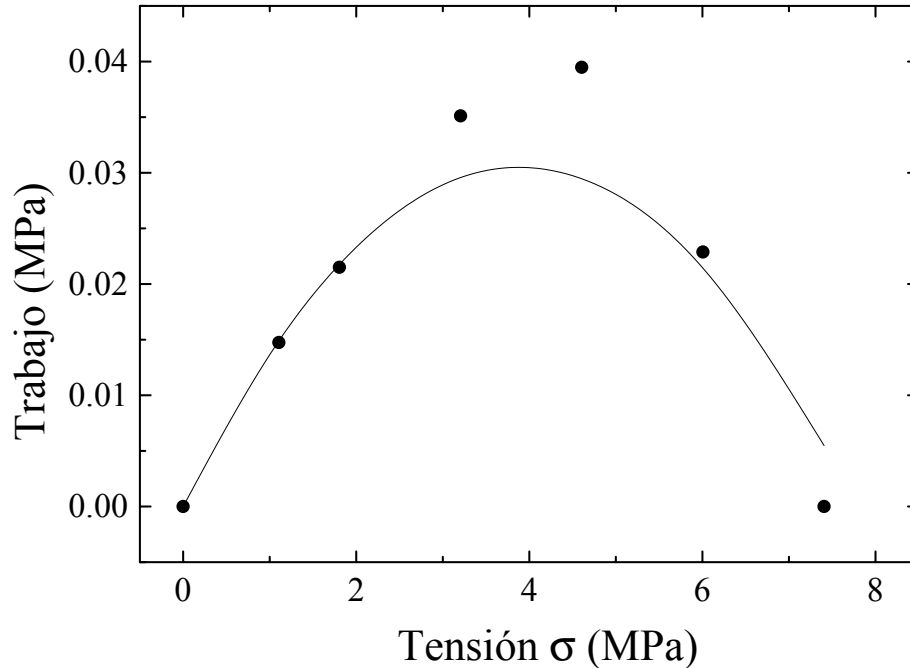


Figura 7.3: El trabajo W como función de la tensión aplicada. La línea continua corresponde a los valores calculados según la ecuación 7.3.

En la literatura se encuentran estudios sobre el TWME inducido mediante ciclados termomecánicos con diversas características. Se pueden mencionar los trabajos de Stalmans et al. en policristales de grano fino [20] y de Contardo y Guénin [52] en policristales con un tamaño de grano más grande, similar al de las muestras que se analizan en esta sección. En particular, estos últimos autores mostraron que es posible obtener un buen TWME mediante un ciclado térmico a través de la transformación martensítica. Con esta motivación se estudió la influencia de un ciclado térmico sobre el TWME y su capacidad de realizar trabajo en presencia de una carga en oposición.

Al final del capítulo anterior, en la sección 6.2.2, se presentó una investigación del efecto de un tratamiento de 2000 ciclos térmicos sobre la dilatación asociada al TWME en una muestra policristalina con tamaño de grano grande (muestra B4T1). A continuación se describe nuevamente la secuencia de experimentos realizados:

- 1) Templado desde 800°C en agua a temperatura ambiente.
- 2) Inducción del TWME por estabilización de la martensita, mediante un envejecimiento durante 360 minutos a 50°C y bajo una tensión en tracción de 107 MPa.
- 3) Calentamiento hasta unos 110°C en el dilatómetro (figura 6.16), buscando la máxima dilatación.
- 4) Ciclado térmico a través de la transformación 2000 veces (figura 6.18). Como se explicó oportunamente, el ciclado no afecta en gran medida al valor de la dilatación que se produce durante la transformación $\beta \rightarrow 18R$.

Para evaluar las consecuencias que tiene un ciclado de este tipo sobre el trabajo, luego de los pasos descritos recientemente (1 a 4), se realizaron mediciones de dilatometría bajo carga. En la figura 7.4 se presentan los resultados obtenidos como función de la tensión aplicada en compresión. También se incluyen los valores medidos con la muestra B4T2, correspondientes a la figura 7.2.

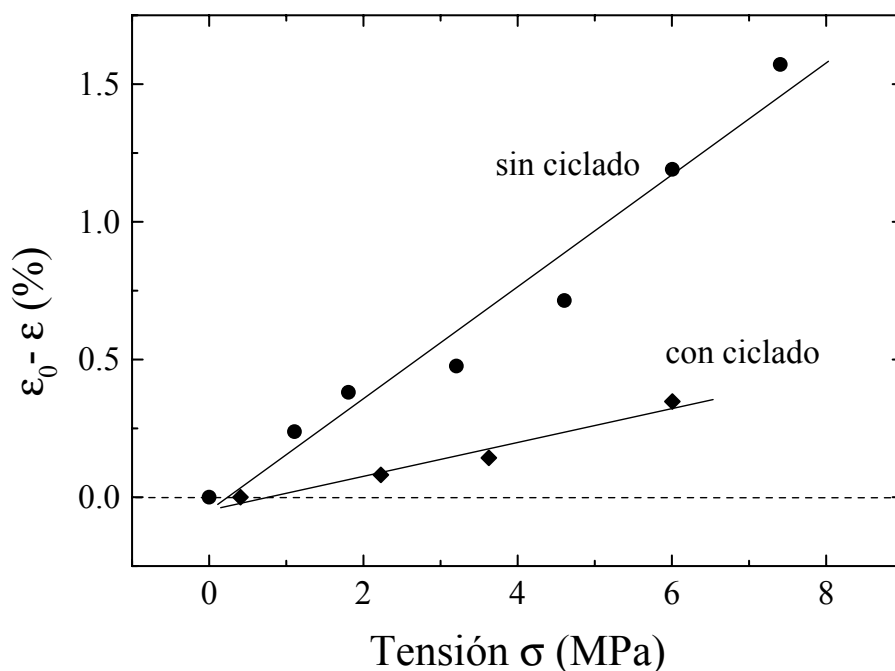


Figura 7.4: Efecto del ciclado térmico sobre la curva de $\epsilon_0 - \epsilon$ como función de la tensión aplicada. En ambos casos el TWME fue inducido por estabilización en un policristal de grano grande. Los círculos corresponden a la muestra B4T2 y los rombos a la muestra B4T1, que fue previamente ciclada 2000 veces a través de la transformación.

Se aprecia claramente que la pendiente $d(\epsilon_0 - \epsilon)/d\sigma$ es menor en el caso de

la muestra ciclada, lo que representa un aumento en el trabajo máximo $W_{m\acute{a}x}$ que ésta puede realizar. Los valores que se calculan en esta nueva situación son: $d(\varepsilon_0 - \varepsilon)/d\sigma = 6 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$, $W_{m\acute{a}x} = 12 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ y $\sigma_{m\acute{a}x} = 14.5 \text{ MPa}$. Es decir, que como consecuencia del ciclado térmico, la pendiente se redujo en un factor 3.5 y en consecuencia el trabajo máximo aumentó un factor 4. Esto se debe, en parte, a que el ciclado no reduce el valor de la dilatación en ausencia de tensión aplicada ε_0 , que en este caso es de 1.65%. Estos resultados y los del experimento anterior figuran en la tabla 7.1, al final de este capítulo.

La reducción de esta pendiente se puede pensar como un endurecimiento del TWME; se necesita una tensión más grande para producir la misma disminución en la elongación. Este comportamiento se relaciona con los resultados obtenidos por Cingolani y Ahlers [49] con monocristales de la misma aleación. Por medio de microscopía electrónica de transmisión, estos autores determinaron que el efecto del ciclado térmico es la creación de una configuración de placas martensíticas más finas pero con una densidad mayor. Según lo explicado al comienzo de este capítulo, la tensión aplicada en los experimentos de dilatometría bajo carga favorece la aparición de otras variantes martensíticas diferentes a la inducida en la etapa de estabilización de la martensita. Entonces, una densidad más alta de placas constituye un obstáculo en el crecimiento de estas nuevas variantes, favoreciendo al TWME.

7.2 Policristales de grano pequeño

Con el alambre comercial (la aleación tipo D) se realizaron experimentos similares a los de la sección anterior; nuevamente, la intención es hacer una comparación entre los resultados que se obtienen antes y después de un ciclado térmico.

El TWME fue inducido una única vez por estabilización de la martensita, siguiendo los pasos que se describen a continuación con una muestra de 70 mm de longitud:

- 1) Tratamiento térmico de homogeneizado durante 30 minutos a 800°C y enfriado al aire durante 10 minutos.
- 2) Termalización, 50 minutos entre 75 y 50°C en la cámara de temperatura de la máquina de ensayos.
- 3) A 50°C , inducción por tensión mecánica de la fase $18R$ y envejecimiento a una tensión máxima constante de 90 MPa ($\Delta\sigma = 30 \text{ MPa}$) durante 90 minutos.

De la parte central de la muestra de tracción se cortó una fracción de 20 mm de longitud, que luego fue caracterizada por dilatometría en ciclos térmicos con temperaturas máximas cada vez más altas. En el último ciclo se alcanzó una temperatura de 122°C , elegida a fin de poder luego comparar estos resultados con los obtenidos con monocristales y policristales de grano grande. En ambos la eficiencia del TWME comienza a decrecer rápidamente entre los 100 y 125°C (se puede ver la figura 6.17, por ejemplo). Después del

calentamiento hasta 122°C, la variación de longitud que se observa durante la transformación, como consecuencia del TWME, es de 0.92%.

Posteriormente se llevaron a cabo los experimentos de dilatometría bajo carga, aumentando la tensión aplicada en compresión en cada ciclo hasta un máximo de 6 MPa. En la figura 7.5 se presentan, con símbolos llenos, los valores de $\varepsilon_0 - \varepsilon$ medidos como función de la tensión. Se puede ver que en este caso un modelo lineal reproduce con bastante fidelidad los experimentos. La pendiente es de $7 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$, menos de la mitad que la obtenida con policristales de grano más grande, por lo que se puede aplicar una tensión máxima de aproximadamente el doble, $\sigma_{m\acute{a}x}=7.9 \text{ MPa}$. Sin embargo, como consecuencia de una dilatación ε_0 también menor (0.92%), los trabajos máximos resultan comparables. Con policristales de grano pequeño $W_{m\acute{a}x}=3.3 \times 10^{-2} \text{ MPa}$, mientras que con los de grano grande $W_{m\acute{a}x}=3.1 \times 10^{-2} \text{ MPa}$.

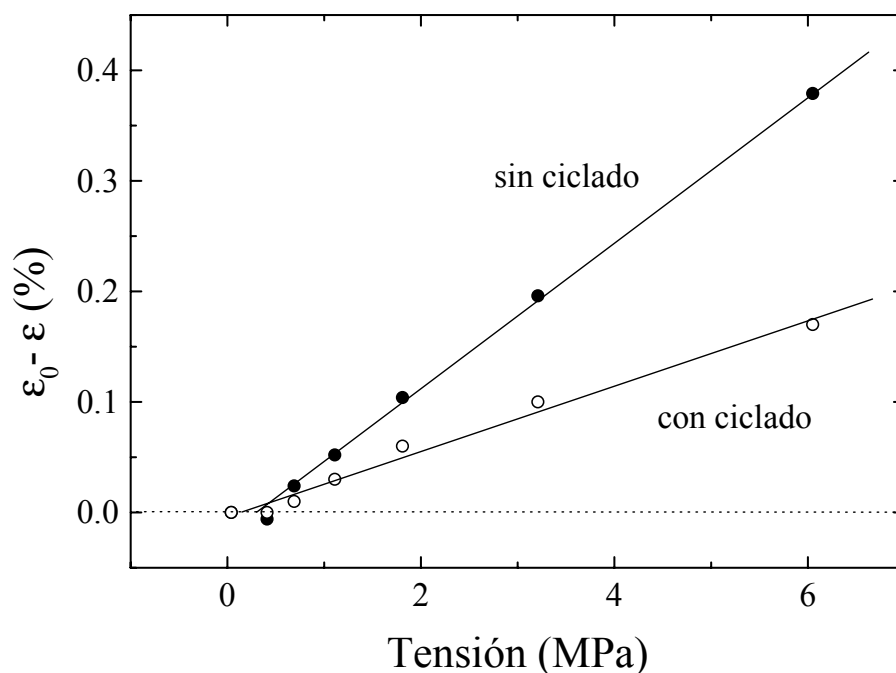


Figura 7.5: *Disminución de la dilatación ε por causa de la tensión aplicada en oposición. Mediciones realizadas en un policristal de grano pequeño antes (símbolos llenos) y después (símbolos vacíos) de 100 ciclos térmicos a través de la transformación.*

Con la misma muestra, y a continuación de las mediciones descritas en el párrafo anterior, se efectuó un ciclado térmico sin carga aplicada. Se realizaron 100 ciclos a través de la transformación, entre 19 y 75°C. Como resultado de este tratamiento la dilatación ε_0 se redujo a 0.84%.

Inmediatamente después se repitieron las mediciones de trabajo en función de la tensión aplicada en oposición. Los resultados están graficados con símbolos vacíos en la figura 7.5. De la misma manera que en policristales de

grano grande, como consecuencia del ciclado térmico la pendiente es considerablemente reducida. En particular, $d(\varepsilon_0 - \varepsilon)/d\sigma$ es igual a $3 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$, menos de la mitad que antes del ciclado. El trabajo máximo que se puede realizar es entonces $W_{m\acute{a}x} = 6 \times 10^{-2} \text{ MPa}$.

7.3 Comparación entre los distintos tamaños de grano y tratamientos

Para completar el panorama de los diversos tipos de tratamientos que se pueden seguir para inducir el TWME sobre las también variadas formas de las aleaciones de Cu-Zn-Al, se incluirán en esta sección resultados obtenidos por otros autores. En primer lugar se analizarán las mediciones de trabajo realizadas por Cingolani et al. [51] en monocristales y posteriormente se agregarán los resultados obtenidos por Stalmans et al. [20] en policristales comerciales del mismo tipo que los analizados en esta tesis.

En los trabajos con monocristales, el TWME fue inducido por estabilización de la martensita $18R$, mediante un envejecimiento de 20 minutos a 50°C bajo carga. La martensita retenida fue luego parcialmente retransformada hasta distintos grados. Se estudiaron muestras con fracciones de martensita retenida f iguales a 11, 35 y 67%.

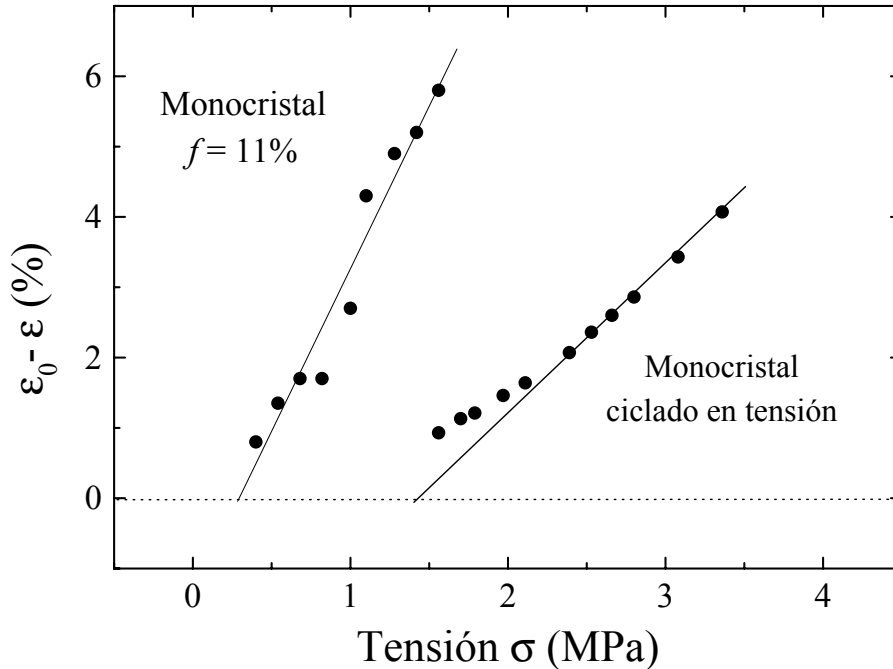


Figura 7.6: Influencia de la tensión aplicada en compresión sobre la dilatación producida por un TWME inducido en tracción: por estabilización en un caso (con una fracción de martensita retenida $f = 11\%$) y por ciclado mecánico a 55°C en el otro.

La medición del trabajo realizado en el caso $f = 11\%$ se presenta en la

figura 7.6. Manteniendo una descripción lineal del comportamiento como función de la tensión, se puede apreciar que la recta correspondiente no pasa por el origen y que una pequeña tensión σ_0 es necesaria para comenzar a deteriorar el TWME. Teniendo esto en cuenta, se puede reescribir la expresión para el trabajo como

$$W = \sigma \varepsilon_0 \left(1 - \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_M - \sigma_0} \right) \right) \quad (7.6)$$

y en consecuencia el trabajo máximo estará dado por

$$W_{m\acute{a}x} = \frac{\varepsilon_0 \sigma_M^2}{4(\sigma_M - \sigma_0)} \quad (7.7)$$

y corresponderá a una tensión máxima aplicada $\sigma_{m\acute{a}x} = \sigma_M/2$, con la condición $\sigma_M \geq 2\sigma_0 \geq 0$.

Según los valores de la figura 7.6, para $f=11\%$ se tiene: $\sigma_0=0.3$ MPa, $\sigma_M=1.6$ MPa y $W_{m\acute{a}x}=3 \times 10^{-2}$ MPa. Si se comparan estos resultados con los obtenidos con policristales se puede ver que a pesar de que las dilataciones que se obtienen con los monocristales son considerablemente mayores, el trabajo es equivalente. Esto es una consecuencia de un *ablandamiento* del efecto, que se traduce en una tensión máxima mucho menor. Se aprecia un aumento de la tensión σ_0 con la fracción de martensita retenida f . Si se tiene en cuenta que σ_0 está relacionada con la aparición de variantes martensíticas desfavorables (que reducen la dilatación), este comportamiento puede ser explicado en función del espacio disponible para que esto ocurra. Al mantener una fracción mayor de la muestra en la fase martensítica se complica la aparición de estas nuevas variantes. Por esta misma razón la pendiente con la cual disminuye la dilatación ε es también menor para fracciones f mayores. En la tabla 7.1 se presenta un resumen de los experimentos realizados tanto con policristales como con monocristales.

Otra de las formas de inducir el TWME es por ciclado mecánico a una temperatura superior a M_S . Este método fue investigado por Cingolani et al. [51], con los resultados que también se muestran en la figura 7.6. Previamente la martensita $18R$ fue inducida a una temperatura de 50°C y ciclada en tensión mecánica 12000 veces a través de la transformación a una frecuencia de 0.1 Hz. Como se puede ver en la tabla 7.1, el valor de trabajo máximo realizado no fue considerablemente aumentado en relación a las muestras estabilizadas.

Tipo de muestra	$\varepsilon_0(10^{-2})$	$\sigma_0(\text{MPa})$	$\sigma_M(\text{MPa})$	$\frac{d(\varepsilon_0-\varepsilon)}{d\sigma}(10^{-2} \text{ MPa}^{-1})$	$W_{m\acute{a}x}(10^{-2} \text{ MPa})$
Policristal de grano grande					
Estabilizado	1.57	0	7.9	0.2	3.1
Estabilizado + ciclado térmico	1.65	0	29	0.06	12.0
Policristal de grano pequeño					
Estabilizado	0.92	0.3	14	0.07	3.3
Estabilizado + ciclado térmico	0.84	0	28	0.03	6.0
Policristal de grano pequeño [20]					
Tratamiento combinado	1.0	20	51	0.03	19
Monocristal [51]					
Estabilizado, $f = 11\%$	6.1	0.3	1.6	4.5	3
Estabilizado, $f = 35\%$	4.6	0.6	3.5	1.5	5
Estabilizado, $f = 67\%$	2.5	1.4	6.0	0.6	5
Ciclado mecánico	4.0	1.0	3.5	1.6	5

Tabla 7.1: Resumen de los parámetros más importantes en la caracterización de los distintos tipos de muestras, tratamientos termomecánicos y la capacidad de realizar trabajo.

Por último, en la figura 7.7 se presentan las mediciones de dilatación bajo carga realizadas por Stalmans et al. [20] con policristales del tipo comercial. En este caso el método de inducción del TWME es una combinación de 10 ciclos bajo carga seguidos de 100 ciclos sin carga.

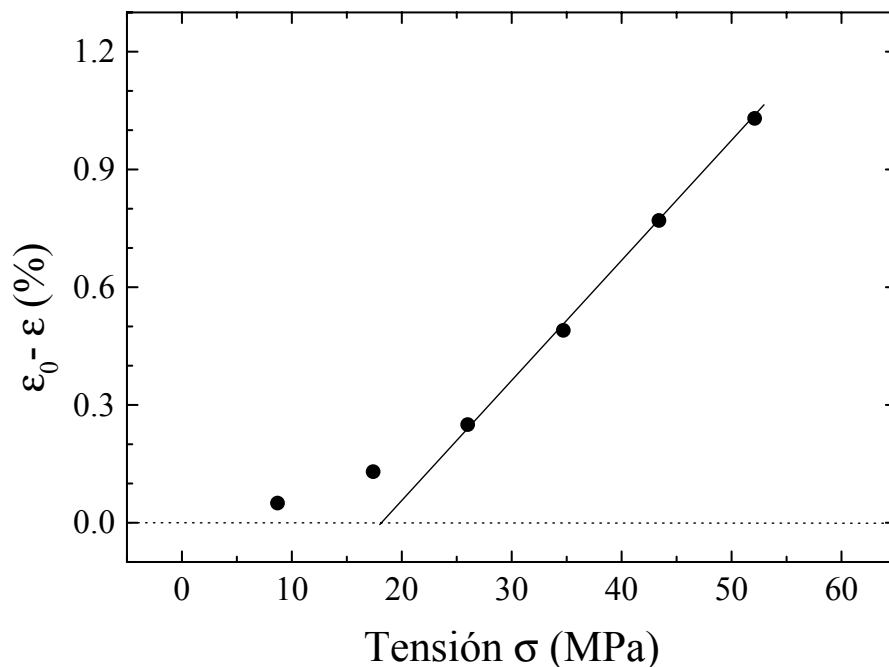


Figura 7.7: *Influencia de la tensión aplicada en compresión sobre la dilatación producida por un TWME inducido por ciclado térmico bajo carga [20].*

Los valores de dilatación son similares a los que se obtienen por el método de estabilización de la martensita en el mismo alambre comercial. Sin embargo, la escala de tensiones que se pueden alcanzar es muy superior, y en consecuencia también lo es el trabajo máximo.

La figura 7.8 es un resumen de los resultados de este capítulo, presentados en función de los dos parámetros que mejor definen la capacidad de realizar trabajo de una muestra a la que se le ha inducido el TWME: la máxima elongación ε_0 y la máxima carga aplicable σ_M .

7.4 Discusión y conclusiones

Por lo visto en las gráficas de $\varepsilon_0 - \varepsilon$ en función de la tensión aplicada, se puede concluir que un modelo lineal es una buena aproximación. A pesar de la dispersión en los valores medidos, este ajuste es particularmente bueno en los resultados obtenidos con muestras con martensita estabilizada. De alguna manera lo que esto indicaría es que existen núcleos con una distribución de energías definida, que depende de las condiciones del entorno. Como se mencionó en el capítulo anterior, la temperatura máxima alcanzada es uno

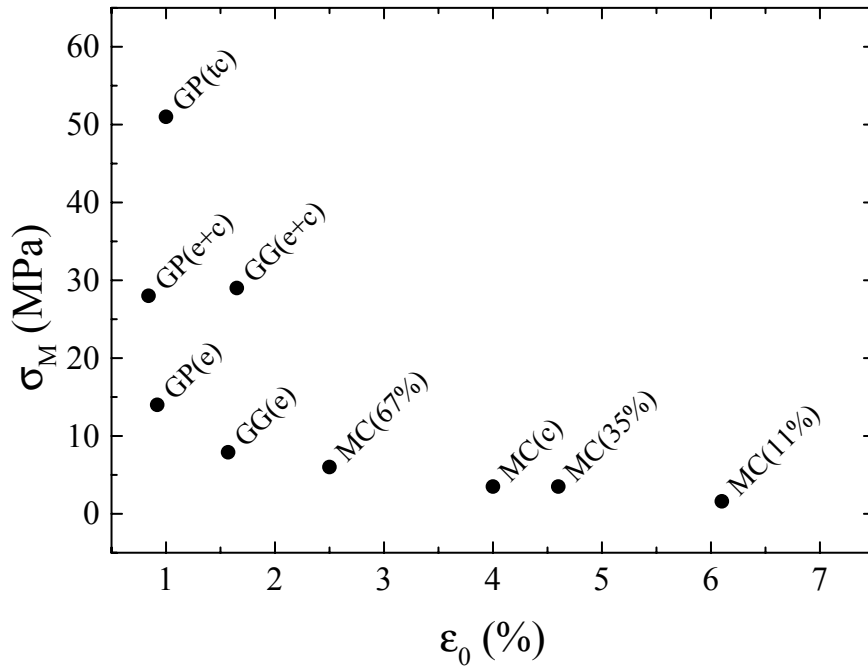


Figura 7.8: Resumen de los resultados. Máxima elongación ϵ_0 en función de la máxima carga aplicable σ_M en las situaciones descritas: G.P.(e), policristal de grano pequeño (martensita estabilizada); G.P.(e+c), policristal de grano pequeño (martensita estabilizada más ciclado térmico); G.G.(e), policristal de grano grande (martensita estabilizada); G.G.(e+c), policristal de grano grande (martensita estabilizada más ciclado térmico); M.C.(f), monocristal (martensita estabilizada y retenida una fracción f)[51]; M.C.(c), monocristal (ciclado mecánico)[51] y G.P.(tc), policristal de grano pequeño (tratamiento combinado))[20].

de los parámetros que determina la cantidad de estos núcleos que puede crecer en forma de placas martensíticas en un ciclo térmico posterior. De la misma manera, la tensión aplicada en oposición es un factor que limita su crecimiento. Entonces, es de esperarse que exista una relación entre la dependencia de la eficiencia con la temperatura y la disminución de la elongación con la tensión en oposición. Si se define la relación

$$R = \frac{d\eta/dT}{d\epsilon/d\sigma} \quad (7.8)$$

se encuentra que su valor no depende en gran medida del tipo de material que se trate. En el caso de policristales de grano pequeño R es igual a 6.1 MPa/°C, mientras que en los de grano grande vale 7 MPa/°C. Una relación R de magnitud similar en monocristales explicaría el abrupto descenso de la eficiencia η a temperaturas elevadas.

En general mediante un ciclado térmico adicional se mejoran las propiedades del TWME en relación a la capacidad de realizar trabajo. Como consecuencia del ciclado térmico las dilataciones iniciales ϵ_0 no se ven mayormente

afectadas, en su lugar se produce un *endurecimiento* del TWME. Aparentemente se genera una densidad mayor de núcleos que luego obstaculiza el crecimiento de variantes desfavorables.

En la elección de un tipo de material para una aplicación en base al TWME es necesario tener en cuenta varios factores: en primer lugar, según los resultados de la figura 7.8, no parece factible obtener simultáneamente una gran elongación y una buena resistencia a la carga en oposición. Los monocristales presentan dilataciones de alrededor de 5%, pero su capacidad de trabajo es bastante limitada, aun después de un ciclado mecánico. Los policristales de grano pequeño resultan de gran utilidad cuando es necesario realizar trabajo bajo cargas en oposición de gran magnitud, pero las dilataciones asociadas al TWME son pequeñas. Se pueden lograr dilataciones mucho más grandes con el uso de resortes, pero esto no es siempre posible. Los policristales de grano grande se presentan como una solución intermedia. La fabricación de estos policristales es muy sencilla, sobre todo si se la compara con el proceso de crecimiento de monocristales.

En cuanto al tratamiento, se encontró que en general los ciclados térmicos mejoran las prestaciones del material, pero hay que tener en cuenta que esto representa un costo adicional en la preparación. El método de estabilización de la martensita es en principio más rápido y fácil de implementar.

Capítulo 8

Conclusiones y propuestas para futuras investigaciones

De la misma manera que el resto de la tesis, este capítulo se divide en dos partes. La primera de ellas está dedicada al problema de la estabilidad de la fase martensítica $2H$ en Cu-Zn-Al; se incluye un resumen de lo que se conocía al comienzo de este trabajo, los aportes realizados y las líneas de investigación que eventualmente se podrían seguir. En forma análoga, el estudio del efecto doble memoria de forma, inducido mediante la estabilización de la martensita $18R$ en policristales de Cu-Zn-Al, se trata en la segunda sección.

Finalmente se presenta una conclusión general sobre el trabajo desarrollado en esta tesis.

8.1 La estabilidad de la fase $2H$

La motivación de los estudios desarrollados se encuentra en las mediciones de Bidaux y Ahlers [16], quienes observaron un comportamiento anómalo en el proceso de estabilización de la martensita $2H$ bajo carga en algunas condiciones particulares. Sus resultados indican que cuando la martensita $2H$ obtenida por el método indirecto es envejecida bajo carga, se produce un fuerte aumento, de más de $300^{\circ}C$, de la temperatura de retransformación A_S entre las fases $2H$ y β . Este fenómeno ocurre cuando la orientación del eje tensil de la muestra está alejado de la dirección $[001]_{\beta}$. Esta condición es, además, la más favorable para eliminar por tensión mecánica las maclas de variantes V1 y V2 (que resultan de la transformación indirecta). Por este motivo se sugirió que la estabilización de la martensita $2H$ estaba relacionada con la desaparición de las maclas. Este fue el punto de partida de las investigaciones de esta tesis, los experimentos que se presentaron en el capítulo 3 fueron realizados con el propósito de reproducir y explicar las experiencias de Bidaux y Ahlers [16]. En el capítulo 3 también se incluyó el estudio de los procesos de estabilización de la martensita $2H$ inducida por el método directo.

El primer resultado que se rescata, y que es una ampliación de trabajos

que se encuentran en la literatura, es que la morfología de las martensitas que se obtienen por los métodos directo e indirecto son diferentes: con el método indirecto se genera una estructura de maclas de variantes V1 y V2 claramente visibles con el microscopio óptico, mientras que con el método directo la martensita que resulta parece ser monovariante. Luego, por microscopía electrónica de transmisión se pudo determinar que cuando la orientación del eje tensil de la muestra es cercano a la línea que une las direcciones $[001]_{\beta}$ y $[111]_{\beta}$, la martensita presenta maclas de variantes V1 y V4 de decenas de nanómetros de ancho.

En los experimentos de estabilización por envejecimiento de la fase $2H$ bajo carga se encontró la misma tendencia medida por Bidaux y Ahlers [16]: en general, cuando la martensita está altamente estabilizada no se encuentran maclas. Sin embargo, de los resultados obtenidos posteriormente se puede concluir que el proceso de estabilización y el de eliminación de las maclas no son consecuencia uno del otro, y que sólo están relacionados por la necesidad de la aplicación de una tensión mecánica para que ocurran. En base al modelo propuesto en esta tesis, sin la aplicación de una tensión durante el envejecimiento no se logra un gran aumento de la temperatura de retransformación a la fase β .

A través de la técnica de microscopía electrónica de transmisión se encontró que la martensita $2H$ con un alto grado de estabilización presenta dominios de orden de largo alcance, incluso a una temperatura cercana a los $300^{\circ}C$. El ordenamiento observado puede derivar de ordenamientos tipo $L2_1$ o DO_3 (en fase β), dado que los patrones de difracción correspondientes son indistinguibles. En base a la medición de los parámetros de red de la estructura, se sugirió que a esta martensita le correspondería el orden DO_{19} .

El capítulo siguiente, el cuarto, fue dedicado al estudio de la transformación martensítica $2H \leftrightarrow 18R_2$. Se encontró un método para lograr un ciclo pseudoelástico de transformación y retransformación entre estas fases muy bien definido. Esta transformación había sido estudiada en aleaciones de Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni; se sabía que la transformación $2H \rightarrow 18R_2$ se desarrolla mediante la nucleación de placas paralelas al plano basal (que coincide en ambas martensitas) y que en la retransformación se forma una mayor cantidad de variantes, lo que se traduce en una curva tensión vs. deformación irregular. La manera propuesta en este trabajo para mejorar las características del ciclo pseudoelástico consiste en realizar un envejecimiento (preferentemente bajo carga) de la fase $2H$. De esta manera se logra que la retransformación también se desarrolle a tensión constante a través del mecanismo de nucleación de placas paralelas al plano basal. Con este ciclo pseudoelástico con tensiones de transformación y retransformación constantes se pudo determinar una cota máxima para la diferencia de entropía entre las fases $2H$ y $18R_2$ de $-(0.13 \pm 0.01)$ J/Kmol, dada por una pequeña disminución con la temperatura de la tensión de transformación. Dentro del error experimental, la tensión de retransformación resulta independiente de la temperatura.

En los ensayos mecánicos que se presentan a partir del capítulo 4, se

comenzó a utilizar un extensómetro para la determinación de la elongación de la muestra. La mayor precisión que brinda este dispositivo permitió identificar una transformación a una tensión que se denominó arbitrariamente σ_{T1} (era la primera que se observaba al tensionar la muestra). Relacionando estos experimentos con mediciones de los parámetros de red de la martensita, se asoció dicha transformación con una reducción de la distorsión ortorrómbica de la estructura.

Esta es una transformación novedosa que merece estudios adicionales. Hasta el momento se encontró que no tiene histéresis y se midió su evolución durante experimentos de envejecimiento (en el quinto capítulo). Un hecho fundamental es que la reducción de σ_{T1} es mucho más rápida cuando el envejecimiento se realiza a una tensión superior a la misma. Esta diferencia es la que determina que en algunos casos la martensita $2H$ resulte altamente estabilizada como consecuencia de un envejecimiento bajo carga y en otros no.

Finalmente, se presentó un modelo con el que se explica el fenómeno de la estabilización de la martensita $2H$. En base a las mediciones de la distorsión ortorrómbica de la estructura $2H$ se propuso un cambio de orden, del heredado del $L2_1$ de la fase β a DO_3 . Con esta modificación se calculó un aumento de la temperatura A_S de retransformación $2H \rightarrow \beta$ de unos $320^\circ C$, similar al determinado experimentalmente. Este incremento de A_S se debe mayormente a la desestabilización que se produce en la fase β debida a la pérdida del orden perfecto a primeros vecinos $B2$. Sin embargo, el proceso tampoco es energéticamente favorable en la fase martensítica, por lo que es necesaria alguna otra contribución para que ocurra. Se encontró que el cambio de energía asociado a la reducción de la distorsión ortorrómbica podría contrarrestar este efecto. Siguiendo el razonamiento utilizado en la descripción de los campos de estabilidad de las fases estables en estas aleaciones, se puede relacionar esta disminución de la energía con la interacción de la superficie de Fermi con las zonas de Brillouin.

8.1.1 Propuestas de investigación

1) Como ya se mencionó en el capítulo 4, el ciclo pseudoelástico asociado a la transformación $2H \leftrightarrow 18R_2$ presenta características muy interesantes para su aplicación tecnológica. En primer lugar, las tensiones de transformación y retransformación son prácticamente independientes de la temperatura en un rango muy amplio. En los experimentos realizados con martensita $2H$ inducida por el método directo, a una temperatura cercana a la temperatura ambiente se observó que las tensiones comenzaban a modificarse. Este problema podría solucionarse estabilizando a saturación la fase $2H$ y de esta manera se tendría un ciclo estable a temperaturas incluso superiores a los $70^\circ C$ medidos en este trabajo. La tensión de transformación es un parámetro que puede *regularse* modificando la concentración electrónica e/a de la aleación: cuando e/a disminuye, también lo hace dicha tensión. La segunda característica importante del ciclo pseudoelástico es su gran ancho de histéresis

comparado, por ejemplo, con el correspondiente al ciclo $\beta \leftrightarrow 18R$ y que es una consecuencia del mecanismo de transformación (mediante la nucleación de placas paralelas al plano basal). Esta propiedad lo hace particularmente apropiado para su utilización en dispositivos amortiguadores. Esta es una de las líneas de investigación que se propone continuar, estudiando la transformación en policristales y analizando también los efectos de un ciclado mecánico prolongado. También se podría intentar inducir la transformación en compresión, como una manera de evitar el problema de la fragilidad en tracción de los materiales policristalinos.

2) Se podría estudiar el proceso de descomposición que se observa a temperaturas por encima de los $300^{\circ}C$. Si bien se determinó que la martensita $2H$ puede ser estable hasta estas temperaturas y que luego del salto abrupto que se mide por dilatometría el material está descompuesto, no queda claro si esta contracción se debe a una descomposición o si primero ocurre una retransformación a la fase β , que luego se descompone en fases de equilibrio. Como una descomposición es un proceso que depende del tiempo y de la temperatura, se podría evaluar cómo influye la velocidad de calentamiento sobre la temperatura correspondiente a la contracción. Algunos experimentos de este tipo fueron realizados con velocidades variables en un orden de magnitud (hasta un máximo de $10^{\circ}C/s$) sin una tendencia evidente. Un estudio detallado de este proceso debería incluir ensayos (no necesariamente dilatométricos) a velocidades de calentamiento más altas y observaciones de microscopía electrónica de transmisión.

3) También sería interesante medir, si es que efectivamente ocurre, la evolución de un ordenamiento de tipo $L2_1$ a otro tipo DO_3 . En principio esto no es posible mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión ni de rayos X, debido a que los factores atómicos del Cu y el Zn son muy similares. La difracción de neutrones es probablemente una opción.

4) El otro punto que puede ser analizado con más detalle es el de la determinación de la disminución de la energía por efecto de la reducción de la distorsión ortorrómbica de la martensita $2H$. Este término se calcula en base a una extrapolación del valor de σ_{T1} . Un experimento que se puede intentar es medir σ_{T1} en compresión cuando ésta es reducida por debajo de cero, y de esta manera seguir su evolución durante el envejecimiento.

Combinando estas dos últimas propuestas se podría tener un panorama completo de las contribuciones debidas al reordenamiento atómico y a la reducción de la distorsión ortorrómbica durante todo el proceso de estabilización. Esta es una información que se tendría que conocer si se pretende avanzar, mediante el uso de la transformación martensítica, en el conocimiento de los factores que determinan la estabilidad de las fases hexagonales en las aleaciones de Hume-Rothery. De todas maneras, es alentador el

hecho de que se puede obtener una fase hexagonal relativamente estable en un rango de composiciones donde habitualmente no se presenta. La estabilización de la fase martensítica $2H$ abre un campo muy amplio de investigación, relacionado por un lado con posibles aplicaciones (como por ejemplo las asociadas al ciclo pseudoelástico $2H \leftrightarrow 18R_2$) y por el otro con aspectos básicos del comportamiento de estos materiales (la transformación que se observa a la tensión σ_{T1} , por citar uno).

8.2 El efecto doble memoria de forma

El punto de partida de las investigaciones sobre este tema es el siguiente: por un lado, se sabe que en monocristales es posible inducir un TWME prácticamente perfecto mediante la estabilización de una variante martensítica respecto de las otras. La dilatación que se mide con una muestra con TWME puede alcanzar valores cercanos al 5% en longitud, y la eficiencia del efecto como función de la temperatura es aproximadamente igual a uno hasta un valor en el que desciende fuertemente. Esta degradación del TWME es más rápida cuando la muestra monocristalina es calentada a una velocidad mayor. Por el otro, los estudios con policristales indican que las dilataciones asociadas al TWME son mucho más pequeñas (del orden de 1%) y que la disminución de la eficiencia con la temperatura es mucho menos pronunciada e independiente de la velocidad con que se efectúa el calentamiento. En base a estas diferencias se pensaba que la estabilización de la martensita no era el factor fundamental en la inducción del TWME en policristales.

Los estudios de esta tesis, presentados en el capítulo 6, comenzaron con experimentos de inducción del TWME mediante el método de envejecimiento de la martensita $18R$ en policristales con tamaño de grano relativamente pequeño. Se realizaron ensayos a temperaturas por encima de la temperatura ambiente, analizando el efecto del tratamiento térmico previo, y a bajas temperaturas, donde la difusión atómica no es importante. Se encontró que si bien existe una dilatación atribuible a la interacción de la martensita con los bordes de grano, la contribución principal al TWME está dada por núcleos de martensita estabilizada que quedan retenidos a temperaturas superiores a A_F . Estas conclusiones surgen fundamentalmente del análisis de la forma de las curvas de eficiencia del TWME como función de la temperatura alcanzada durante ciclos térmicos.

Posteriormente se realizaron mediciones del TWME inducido por estabilización en policristales con un tamaño de grano mayor (de más de un milímetro de diámetro). Este material presenta una situación intermedia entre los policristales de grano pequeño y los monocristales. Las dilataciones asociadas al TWME tienen también valores intermedios, cercanos al 3%. El inconveniente de este tipo de material es que su tensión de rotura es menor; pero su fabricación es considerablemente más sencilla.

El capítulo 7 fue dedicado a la evaluación de la capacidad de realizar trabajo de muestras con TWME inducido por estabilización, comparándolo

con resultados obtenidos por otros métodos recopilados de la literatura. Se encontró que la dilatación asociada al TWME disminuye a medida que se aumenta la carga aplicada en oposición, y que un modelo lineal describe razonablemente bien este comportamiento.

En general, cuando se comparan los distintos tipos de materiales y métodos de inducción del TWME, se observa que cuando las dilataciones que se obtienen son grandes (como en el caso de los monocristales) el efecto es *blando* (en el sentido que no soporta grandes cargas en oposición) y viceversa.

También se pudo comprobar que el ciclado térmico mejora la capacidad de realizar trabajo de las muestras con TWME, lo que sería una consecuencia de la presencia de una densidad mayor de núcleos.

8.2.1 Propuestas de investigación

1) Dado que la degradación del efecto con la temperatura es menor cuando se utilizan policristales de grano más pequeño, sería interesante fabricar una aleación con tamaño de grano menor a los estudiados en este trabajo y evaluar sus propiedades. La fabricación de este tipo de material presenta una complicación: por lo general los refinadores de grano propuestos en la literatura tienen puntos de fusión muy distintos al del Cu, lo que dificulta su aleación.

2) En el caso de monocristales la presencia de núcleos de martensita después del proceso de inducción del TWME fue verificada por microscopía electrónica de transmisión. Un estudio similar podría realizarse con muestras policristalinas, donde además se espera que exista una interacción de estos núcleos con los bordes de grano (lo que enriquece el análisis). Mediante esta técnica también se podría evaluar el efecto del ciclado térmico en la microestructura del material.

8.3 Conclusiones generales

A lo largo de toda la tesis se han tratado la estabilización de la martensita $2H$ y el efecto doble memoria de forma inducido por envejecimiento de la martensita $18R$ como dos temas inconexos, cuando en realidad, como se ha visto, son ambos consecuencia de un mismo fenómeno. En un principio la forma de abordar el estudio de estos temas fue distinto, se buscaba una comprensión de tipo básico del problema de la estabilización de la fase $2H$, mientras que de las investigaciones del TWME, desde el momento de la elección de una aleación policristalina, se esperaban resultados relacionados con las aplicaciones. Esta división se fue diluyendo con el desarrollo de las investigaciones: se han obtenido resultados que podrían ser aplicados tecnológicamente con la fase $2H$ y otros que contribuyen a la comprensión general del TWME. Aquí vale una aclaración; cuando se menciona que una propiedad es de interés tecnológico no significa de ninguna manera que pueda

ser aplicada a partir del conocimiento generado en este tipo de investigaciones, sólo se está sugiriendo que podría iniciarse un estudio que determine su viabilidad. Un ejemplo claro de esta situación es el caso del ciclo pseudoelástico $2H \leftrightarrow 18R_2$: a nadie se le ocurriría utilizar un monocristal como amortiguador en una estructura antisísmica, sin embargo, la extrapolación a policristales es razonable y probablemente justificaría su estudio.

Volviendo al eje central de esta tesis, es decir, la influencia de los procesos difusivos en el comportamiento de aleaciones de Cu-Zn-Al, se puede concluir que a pesar de los efectos negativos que se asocian a la estabilización de la martensita (corrimiento del ciclo, por ejemplo), en los casos estudiados se presenta como un fenómeno muy interesante y de posible utilidad para las aplicaciones.

Apéndice A

Tablas de valores

En este Apéndice se presentan los valores numéricos correspondientes a las figuras 5.3 y 5.6, medidos durante envejecimientos bajo carga de martensita $2H$ inducida por el método indirecto en un caso y por el directo en el otro. En cada tabla, correspondiente a una temperatura dada, se presentan de a pares los valores de tiempo t_{env} (en segundos) y de $\Delta\sigma_{T1}$ (en MPa).

Martensita obtenida por el método indirecto

T=5°C		T=5°C		T=6°C	
t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$
289	6	277	6	4018	31
572	11	558	12		
1108	17	1094	20	T=30°C	
2150	30	2137	37	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$
4203	50	4194	68	173	58
8286	87	8277	128	386	121

T=13.5°C		T=15°C		T=23°C	
t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$
297	19	1020	29	147	12
604	39	1175	34	306	26
1178	81	1459	42	601	47
		2000	61	1165	88

Martensita obtenida por el método directo

T=-10°C		T=0°C		T=10°C	
t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$
299	2	288	7	298	25
598	5	577	13	605	46
1150	7	1123	23	1178	83
2204	12	2180	40	2281	152
4255	21	4253	68		
8309	40	8337	125		
16342	68				

T=10°C		T=15°C		T=20°C	
t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$	t_{env}	$\Delta\sigma_{T1}$
310	22	2078	120	323	59
626	45			680	127
1211	90				
2357	168				

Apéndice B

Publicaciones relacionadas con esta tesis

Stabilization and the two way shape memory effect (TWME) in Cu-Zn-Al polycrystals.

P. Arneodo Larochette, E. Cingolani y M. Ahlers, *Mat. Sci. Eng.* **A273-275**, 600 (1999).

The two way shape memory effect: Influence of stabilization in single and polycrystals of Cu-based alloys.

E. Cingolani, P. Arneodo Larochette y M. Ahlers, *Mater. Sci. Forum*, **327-328**, 453 (2000).

Stabilisation of the 2H martensite in Cu-Zn-Al single crystals with $e/a=1.53$.

P. Arneodo Larochette, A. M. Condó y M. Ahlers, *J. Phys. IV* **112**, 515 (2003).

Grain-size dependence of the two-way shape memory effect obtained by stabilisation in Cu-Zn-Al crystals.

P. Arneodo Larochette y M. Ahlers, *Mat. Sci. Eng.* **A361**, 249 (2003).

Referencias

- [1] M. Cohen, G. B. Olson y P. C. Clapp, Proc. ICOMAT 1979, Cambridge MA, 1 (1979).
- [2] K. Otsuka y C. M. Wayman Eds., Shape Memory Materials, Cambridge University Press, UK (1998).
- [3] M. Hansen y K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York (1958).
- [4] T. B. Massalski y U. Mizutani, Prog. Mater. Sci. **22**, 151 (1978).
- [5] G. Petzow y G. Effenberg Eds., Ternary Alloys, VCH Publishers, New York (1992).
- [6] R. Rapacioli y M. Ahlers, Scripta Metall. **11**, 1147 (1977).
- [7] M. Ahlers, Prog. Mater. Sci. **30**, 135 (1986).
- [8] K. Okamoto, S. Ichinose, K. Morii, K. Otsuka y K. Shimizu, Acta metall. **34**, 2065 (1986).
- [9] J. L. Pelegrina y M. Ahlers, Acta Metall. Mater. **38**, 293 (1990).
- [10] J. L. Pelegrina y M. Ahlers, Acta Metall. Mater. **40**, 3221 (1992).
- [11] J. E. Bidaux y M. Ahlers, Z. Metallkde. **83**, 310 (1992).
- [12] A. Abu Arab y M. Ahlers, Acta Metall. Mater. **36**, 2627 (1988).
- [13] J. L. Pelegrina y M. Ahlers, Mat. Sci. Eng. **A358**, 310 (2003).
- [14] M. Ahlers y J. L. Pelegrina, Mat. Sci. Eng. **A356**, 298 (2003).
- [15] F. Saule, A. Tolley y M. Ahlers, Scripta Metall. Mater. **24**, 363 (1990).
- [16] J. E. Bidaux y M. Ahlers, J. de Phys. IV, C4-211 (1991).
- [17] J. A. Giampaoli, J. L. Pelegrina y M. Ahlers, Acta Mater. **46**, 3333 (1998).
- [18] R. Romero, W. Salgueiro y A. Somoza, Phys. Stat. Sol. (a) **133**, 277 (1992).

- [19] F. Saule, M. Ahlers, F. Kropff y E. B. Rivero, *Acta Metall. Mater.* **40**, 3229 (1992).
- [20] R. Stalmans, J. Van Humbeeck y L. Delaey, *Acta Metall. Mater.* **40**, 501 (1992).
- [21] R. Stalmans, J. Van Humbeeck y L. Delaey, *Acta Metall. Mater.* **40**, 2921 (1992).
- [22] E. Cingolani, M. Ahlers y M. Sade, *Acta Metall. Mater.* **43**, 2451 (1995).
- [23] E. Cingolani, R. Stalmans, J. Van Humbeeck y M. Ahlers, *Mat. Sci. Eng.* **A268**, 109 (1995).
- [24] E. Cingolani, J. Van Humbeeck y M. Ahlers, *Met. Mat. Trans.* **30A**, 493 (1999).
- [25] E. Cingolani, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, U. N. Cuyo (1999).
- [26] P. Arneodo Larochette, Trabajo final de la Licenciatura, U. N. de Cuyo (1996).
- [27] P. Arneodo Larochette, E. Cingolani, A. Yawny y M. Ahlers, *J. Phys.* IV 7, C5-495 (1997).
- [28] J. L. Pelegrina, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, U. N. Cuyo (1992).
- [29] A. Planes, R. Romero y M. Ahlers, *Acta Metall. Mater.* **38**, 757 (1990).
- [30] Handbook of Chemistry and Physics 60th edition (1980).
- [31] J. S. Lee y C. M. Wayman, *Metallography* **19**, 401 (1986).
- [32] B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company (1978).
- [33] A. M. Condó, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, U. N. Cuyo (1997).
- [34] A. M. Condó y F. C. Lovey, *Microsc. Microanal.* **10**, 1, (2004).
- [35] K. Otsuka y K. Shimizu, *Trans. Japan. Inst. Metals* **15**, 103 (1974).
- [36] H. Warlimont y L. Delaey, *Prog. Mater. Sci.* **18**, 1 (1974).
- [37] W. Arneodo y M. Ahlers, *Acta Metall.* **22**, 1475 (1974).
- [38] M. Ahlers y J. L. Pelegrina, *Acta Metall. Mater.* **40**, 3213 (1992).
- [39] K. Otsuka, H. Sakamoto y K. Shimizu, *Acta Metall.* **27**, 585 (1979).
- [40] J. Van Humbeeck, *Mat. Sci. Eng.* **A273-275**, 134 (1999).

- [41] K. Otsuka, C. M. Wayman, K. Nakai, H. Sakamoto y K. Shimizu, *Acta Metall.* **24**, 207 (1976).
- [42] A. M. Condó, A. J. Tolley y P. Arneodo Larochette, *Proc. ICEM-15, Durban, Sudáfrica*, 643 (2002).
- [43] J. L. Pelegrina y M. Ahlers, *Acta Metall. Mater.* **40**, 3205 (1992).
- [44] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge (1972).
- [45] T. B. Massalski y H. W. King, *Prog. Mater. Sci.* **10**, 1 (1961).
- [46] P. Arneodo Larochette, A. M. Condó y M. Ahlers, *J. Phys. IV* **112**, 515 (2003).
- [47] E. Cingolani y M. Ahlers, *Scripta Metall. Mater.* **33**, 1375 (1995).
- [48] R. Romero, W. Salgueiro y A. Somoza, *Mater. Sci. Forum* **175-178**, 497 (1995).
- [49] E. Cingolani y M. Ahlers, *Mat. Sci. Eng.* **A273-275**, 595 (1999).
- [50] A. Yawny, *Tesis Doctoral*, Instituto Balseiro, U. N. Cuyo (2000).
- [51] E. Cingolani, A. Yawny y M. Ahlers, *J. Phys. IV* **5**, C8-865 (1995).
- [52] L. Contardo y G. Guénin, *Acta Metall. Mater.* **38**, 1267 (1990).