

ESTABILIDAD DE FASES BAJO IRRADIACIÓN EN
ALEACIONES CON MEMORIA DE FORMA BASE CU

Eugenia Zelaya

Tesis presentada al Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo y C.N.E.A.
para optar al título de Doctora en Física

Director de Tesis: *Dr. Alfredo Tolley*

Directora de Tesis: *Dra. Adriana Condó*

Asesor Científico: *Dr. Francisco Lovey*

Dr. Alfredo Tolley

Dra. Adriana Condó

Dr. Francisco Lovey

Lic. Eugenia Zelaya

SAN CARLOS DE BARILOCHE

MARZO 2006

A mi madre, a Lili, al Pope y a Alberto P.

Resumen

En este trabajo se estudiaron los efectos de la irradiación sobre la estabilidad de fases que intervienen en una transformación martensítica en aleaciones con memoria de forma de base cobre.

Se emplearon diferentes tipos de partículas y de energías en los experimentos de irradiación. El primer tipo de irradiación fue llevado a cabo con electrones de 2,6 MeV, el segundo con iones de Cu de 170 keV y 300 keV y el tercero con iones rápidos y pesados con energías entre 200 MeV y 600 MeV (Kr, Xe, Au).

En las irradiaciones con electrones se estudió su efecto sobre la estabilización de la fase 18R en Cu-Zn-Al-Ni. Se compararon los resultados con el proceso de estabilización inducido por templado y recocido en la misma aleación y con experimentos de irradiación en 18R-Cu-Zn-Al.

En las irradiaciones con iones de Cu se caracterizaron sus efectos sobre la fase beta utilizando diversas técnicas de microscopía electrónica que incluyen: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de alta resolución (HREM), microdifracción y microanálisis por espectroscopía de rayos X (EDS).

La implantación con iones de Cu produce un cambio de estructura de la fase β en aleaciones de Cu-Zn-Al a una fase compacta cuya estructura depende de la fluencia de irradiación. En base a estos resultados se analizó la interfaz entre ambas estructuras (compacta y β) y la estabilidad de fases desordenadas. Asimismo se comparó la evolución del orden de largo alcance en la fase beta de dos aleaciones de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ni en función de la fluencia. Se comparó también la evolución de la precipitación de la fase γ bajo irradiación, en ambas aleaciones. Ambos resultados fueron asociados a modelos relacionados con la movilidad de vacancias inducidas por irradiación.

Finalmente se estudiaron los efectos de irradiación con iones pesados de alta energía sobre las fases beta y martensita 18R. En la fase beta se encontraron resultados cualitativamente similares a los producidos por irradiación con iones de menores energías. En cambio, en la fase martensita 18R se encontraron defectos nanométricos, que fueron caracterizados con microscopía electrónica de alta resolución. Se asocia el contraste característico de los defectos a cambios locales de composición química. Se estudiaron los cambios en los parámetros de red en la fa-

se martensita inducidos por irradiación mediante la técnica de difracción de electrones de haz convergente. Los cambios observados no estarían relacionados con el proceso convencional de estabilización de la martensita.

Abstract

The effects of irradiation on the relative phase stability of phases related by a martensitic transformation in copper based shape memory alloys were studied in this work. Different kind of particles and energies were employed in the irradiation experiments. The first kind of irradiation was performed with 2,6 MeV electrons, the second one with 170 keV and 300 keV Cu ions and the third one with swift heavy ions (Kr, Xe, Au) with energies between 200 and 600 MeV.

Stabilization of the 18R martensite in Cu-Zn-Al-Ni induced by electron irradiation was studied. The results were compared to those of the stabilization induced by quenching and ageing in the same alloy, and the ones obtained by irradiation in 18R-Cu-Zn-Al alloys.

The effects of Cu irradiation over β phase were analyzed with several electron microscopy techniques including: scanning electron microscopy (SEM), high resolution electron microscopy (HREM), microdiffraction and X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS).

Structural changes in Cu-Zn-Al β phase into a closed packed structure were induced by Cu ion implantation. The closed packed structures depend on the irradiation fluence. Based on these results, the interface between these structures (closed packed and β) and the stability of disordered phases were analyzed. It was also compared the evolution of long range order in the Cu-Zn-Al and in the Cu-Zn-Al-Ni β phase as a function of fluence. The evolution of the γ phase was also compared. Both results were discussed in terms of the mobility of irradiation induced point defects.

Finally, the effects induced by swift heavy ions in β phase and 18R martensite were studied. The results of the irradiation in β phase were qualitatively similar to those produced by irradiation with lower energies. On the contrary, nanometric defects were found in the irradiated 18R martensite. These defects were characterized by HREM. The characteristic contrast of the defects was associated to a local change in the chemical composition. Changes in the lattice parameters in martensite phase induced by irradiation were studied with convergent beam electron diffraction. The observed changes are not related with the conventional process of martensite stabilization.

Índice general

Índice general	1
1. Introducción	5
1.1. Introducción general	5
1.2. Fases presentes en aleaciones base Cu	6
1.2.1. Fase β	7
1.2.2. Fase γ	9
1.3. Transformación martensítica	10
1.3.1. Estructura de la martensita	12
1.3.2. Formas de producir la transformación martensítica	16
1.3.3. Estabilización de la martensita	18
1.4. Transformaciones a otras fases	19
1.5. Características generales de la irradiación	20
1.6. Características del daño producido por irradiación con electrones	21
1.6.1. Evolución de los defectos producidos por irradiación con electrones	21
1.7. Distribución de defectos producidos por irradiación con Cu	23
1.8. Características de la irradiación con iones rápidos y pesados	24
1.9. Motivación del trabajo y antecedentes	25
2. Métodos experimentales	28
2.1. Preparación de las aleaciones	28
2.2. Crecimiento de monocristales	29
2.3. Determinación de la orientación	30
2.4. Preparación de las muestras	31
2.4.1. Preparación de las muestras para irradiación con electrones	31

2.4.2.	Preparación de las muestras para irradiación con iones de cobre	31
2.4.3.	Preparación de las muestras para irradiación con iones rápidos y pesados	33
2.5.	Características de las irradiaciones con electrones	34
2.5.1.	Dispositivo experimental empleado para la irradiación con electrones	34
2.5.2.	Dispositivo experimental empleado en las mediciones de resistividad eléctrica post-irradiación con electrones	35
2.5.3.	Método experimental para las mediciones de estabilización de Cu-Zn-Al-Ni inducida con irradiación de electrones	36
2.6.	Características de las irradiaciones con iones de Cu	37
2.7.	Características de las irradiaciones con iones pesados	38
2.8.	Caracterización por microscopía electrónica de transmisión	39
2.8.1.	Interacción de los electrones con la materia	39
2.8.2.	Teoría dinámica del contraste	41
2.8.3.	Microscopía electrónica de alta resolución	42
2.8.4.	Simulaciones	42
2.8.5.	Difracción de electrones de haz convergente	44
2.8.6.	Microanálisis por espectroscopía de rayos X	46
3.	Irradiación con electrones	48
3.1.	Motivación del estudio de la estabilización mediante irradiación con electrones de la martensita en Cu-Zn-Al-Ni	48
3.2.	Caracterización de la aleación cuaternaria	49
3.3.	Resultados	50
3.4.	Análisis de los resultados	52
3.4.1.	Características de las ecuaciones de movimiento de C_v producidas por irradiación con electrones para una aleación de Cu-Zn-Al-Ni.	52
3.4.2.	Análisis del proceso de estabilización para Cu-Zn-Al-Ni.	53
3.5.	Conclusiones	56
4.	Irradiación con iones de Cu	57
4.1.	Motivación	57
4.2.	Resultados	58
4.2.1.	Caracterización de las muestras de Cu-Zn-Al [001] irradiadas con 170 KeV	58

4.2.2.	Características de las muestras de Cu-Zn-Al $[110]_{\beta}$ y Cu-Zn-Al-Ni $[110]_{\beta}$ irradiadas con 300 keV	71
4.3.	Discusión	78
4.3.1.	Análisis de la estabilidad de fases	78
4.3.2.	Modelo fenomenológico para la formación de partículas de fase hexagonal a partir de una matriz bcc.	79
4.3.3.	Modelo de interfaz plana entre las partículas hcp y la matriz bcc.	82
4.3.4.	Formación de voids	85
4.3.5.	Cambios del grado de orden por irradiación	86
4.3.6.	Precipitación de la fase gamma por irradiación	87
4.4.	Conclusiones	88
5.	Irradiación con iones rápidos y pesados	90
5.1.	Motivación del estudio de estabilidad de las fases β y 18R bajo irradiación con iones rápidos y pesados	90
5.2.	Resultados	91
5.2.1.	Irradiación de fase beta	91
5.2.2.	Irradiación de fase 18R	92
5.3.	Discusión	104
5.3.1.	Aspectos Generales	104
5.3.2.	Comparación entre las imágenes de HREM y las simulaciones	105
5.3.3.	Estudio de la estabilización	110
5.4.	Conclusiones	111
6.	Conclusiones Generales	112
6.1.	Resumen de conclusiones particulares	112
6.2.	Conclusiones globales	114
6.3.	Futuras líneas de investigación	115
	Bibliografía	117
A.		121
A.1.	Cálculo del flujo de electrones	121

A.2. Cálculo de la sección eficaz de desplazamiento para irradiar con electrones a una aleación de Cu-Zn-Al-Ni	122
B.	124
B.1. Entradas a los programas de simulaciones de imágenes de alta resolución	124
C.	125
C.1. Constantes	125
C.2. Relaciones útiles	125
D.	126
D.1. Publicaciones	126

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción general

Esta tesis se encuentra dividida en tres partes, cada una de ellas está dedicada a los efectos de distintos tipos de irradiación sobre la transformación martensítica y sus fases de equilibrio.

Para entender las implicaciones del efecto de la irradiación sobre la transformación martensítica, se explica en el primer capítulo cuáles son las fases que intervienen en esta transformación no difusiva. También se introducen nociones básicas sobre el proceso de la *transformación martensítica* y los efectos que degradan la misma.

En el tercer capítulo se estudia el efecto de la irradiación con electrones sobre la estabilización de la martensita en Cu-Zn-Al-Ni. Esta irradiación (con energía transferida del orden de 200 eV) desplaza átomos de su posición de equilibrio formando intersticiales y vacancias.

El cuarto capítulo está dedicado al estudio de los efectos de la irradiación con 170 keV y 300 keV de Cu, en la fase β (fase de alta temperatura en la transformación martensítica). Este tipo de irradiación produce un "efecto cascada" donde los átomos del blanco reciben suficiente energía como para desplazar a otros átomos vecinos y seguir así una sucesión de desplazamientos no uniformes en el material implantado.

Finalmente, en el capítulo cinco, se estudia el cambio de parámetros de red así como los defectos nanométricos inducidos por iones rápidos y pesados. En este régimen de energía (entre 200 MeV y 600 MeV), si bien existen efectos cascada, la mayor parte de la transferencia es realizada mediante excitaciones electrónicas.

1.2. Fases presentes en aleaciones base Cu

Los diagramas de fases de equilibrio de metales nobles tales como Au, Ag o Cu con metales del subgrupo B de la tabla periódica muestran grandes similitudes. Las estructuras presentes en cada una de las fases tienen características muy parecidas.

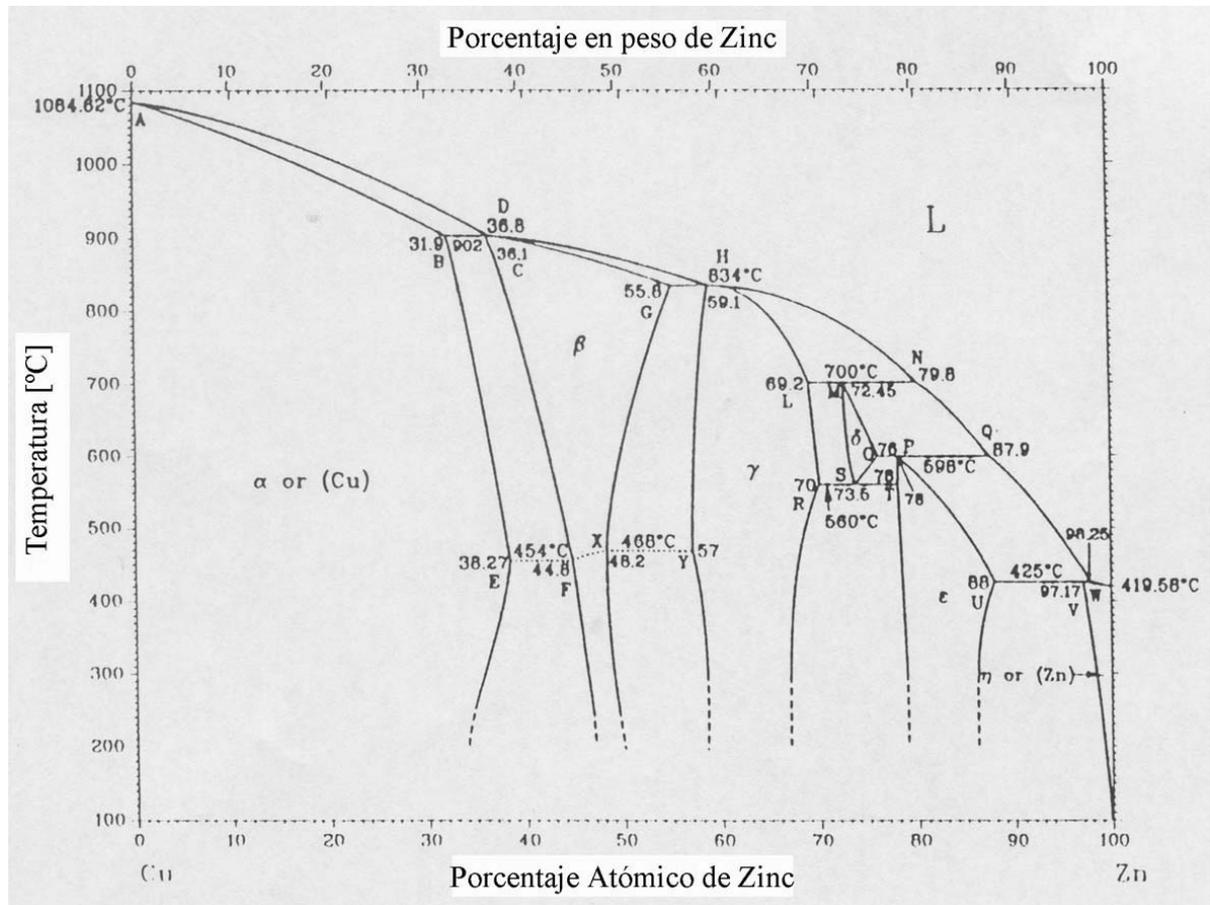


Figura 1.1: Diagrama de fase binario de Cu-Zn.

Así por ejemplo se puede utilizar el sistema Cu-Zn (figura 1.1) para presentar la secuencia de fases y clasificar la estructura general de cada fase:

- α , rica en Cu (fcc), máximo rango de solubilidad de 0%atZn a 38,27%atZn.
- β , bcc hasta los 727 K, máximo rango de solubilidad de 36,1%atZn a 55,8%atZn.
- γ , estructura cúbica compleja con 52 átomos por celda unidad, máximo rango de solubilidad de 57%atZn a 70%atZn.

- δ , estructura cúbica compleja, fase de alta temperatura con numerosas vacancias, máximo rango de solubilidad de 72,45 %atZn a 76 %atZn.
- ε , estructura hcp con $\frac{c}{a} \sim 1,58$, máximo rango de solubilidad de 78 %atZn a 88 %atZn.
- η , rica en Zn, estructura hcp con $\frac{c}{a} \sim 1,7$ a 1,85, máximo rango de solubilidad de 88 %atZn a 100 %atZn.

Secuencias similares de estructuras y fases se encuentran presentes en numerosos sistemas de aleaciones con metales nobles con metales del subgrupo B de la tabla periódica. Estas sucesiones a su vez aparecen asociadas al número de electrones de conducción por átomo (e/a) [1]. Para encontrar la concentración electrónica (e/a) en aleaciones base cobre, se emplea la ecuación:

$$100 \cdot \frac{e}{a} = 1 \cdot \%atCu + 2 \cdot \%atZn + 3 \cdot \%atAl + 0,6 \cdot \%atNi \quad (1.1)$$

La clasificación de las fases de las aleaciones de acuerdo con la concentración electrónica da origen al término "Fases electrónicas" o "Fases Hume-Rothery". La asignación de una fórmula química para cada fase y concentración electrónica realizada por Hume-Rothery se presenta en la tabla 1.1

Fase	β	γ	ε
Fórmula química asociada	$CuZn$	Cu_5Zn_8	$CuZn_3$
Concentración electrónica	$\frac{3}{2}$	$\frac{21}{13}$	$\frac{7}{4}$

Tabla 1.1: Concentración electrónica y fórmula química para cada fase Hume-Rothery.

En este trabajo se emplearán aleaciones ternarias y cuaternarias con $\frac{e}{a} \sim 1,48$, zona donde prevalece la fase β . No obstante es necesario describir también la fase γ (fase vecina más próxima en el diagrama ternario de Cu-Zn-Al para $\frac{e}{a} > 1,48$) y la fase martensita. Esta última fase es metaestable y se obtiene mediante una *transformación martensítica* a partir de la fase β .

1.2.1. Fase β

Las aleaciones ternarias Cu-Zn-Al y Cu-Al-Ni, de concentración electrónica cercana a 1,5, tienen a alta temperatura una estructura A2 (bcc). A medida que desciende la temperatura decrece el rango de composiciones para las que esta fase es estable, presentando un campo de

fase en forma de V con la temperatura hasta la reacción eutectoide. Al seguir disminuyendo la temperatura, ya sea por templado o por enfriamiento al aire, la fase β se ordena, dando lugar a un estado metaestable a bajas temperaturas.

En aleaciones de Cu-Zn-Al se produce un ordenamiento a primeros vecinos a temperatura de 800 K aproximadamente, con una pequeña dependencia en composición [2]. Se obtiene entonces la estructura B2 (bcc ordenada) con un ordenamiento a primeros vecinos. Un ordenamiento adicional en segundos vecinos, el cual es fuertemente dependiente de la composición ocurre entre 700 K y 300 K [3]. A esta estructura con ordenamiento a segundos vecinos se la denomina $L2_1$. Ambos tipos de transiciones de orden $A2 - B2$ y $B2 - L2_1$ son transformaciones de segundo orden [4].

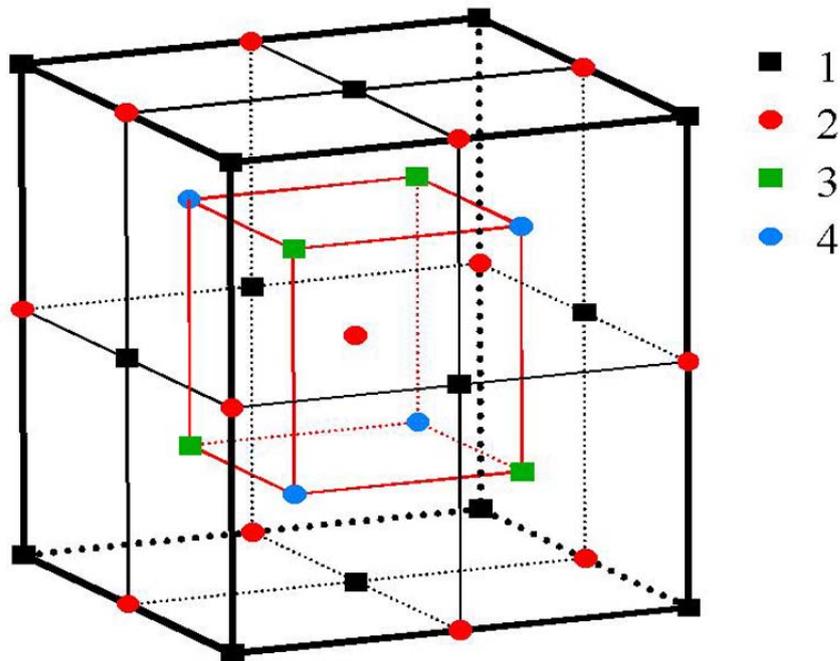


Figura 1.2: Esquema de un conjunto de $2 \cdot 2 \cdot 2$ celdas bcc donde se diferencian cuatro subredes fcc (1 a 4).

Una manera conveniente de describir estas estructuras ($A2$, $B2$ y $L2_1$) es usando ocho celdas bcc en las que se definen cuatro subredes fcc interpenetradas (figura 1.2). Cada sitio de la subred i ($i = 1, 2, 3, 4$) tiene una probabilidad de ocupación p_A^i por un átomo del tipo A ($A = Cu, Zn, Al, Ni$) que es independiente del sitio. Así los tres tipos de estructuras anterior-

mente citados pueden ser descriptos como:

$$\text{Estructura A2: } p_A^1 = p_A^2 = p_A^3 = p_A^4.$$

$$\text{Estructura B2: } p_A^1 = p_A^2 \neq p_A^3 = p_A^4.$$

$$\text{Estructura L2}_1: p_A^1 = p_A^2 \neq p_A^3 \neq p_A^4 \neq p_A^1.$$

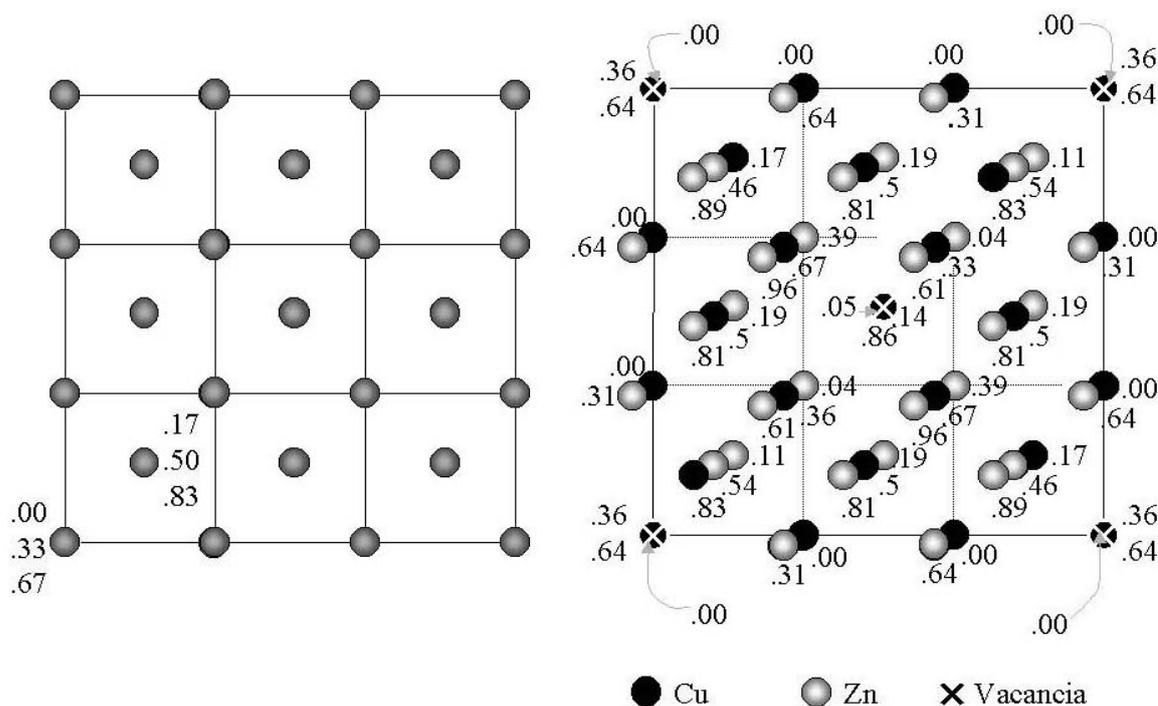
En Cu-Al-Ni la fase β , tiene al igual que en Cu-Zn-Al, una estructura A2, que sufre durante el enfriamiento una transformación de orden, a una estructura L2₁ o DO₃, dependiendo de la composición. Este ordenamiento puede ser suprimido parcialmente templando de altas temperaturas tanto en las aleaciones de Cu-Zn-Al como en las de Cu-Al-Ni.

En la aleación de Cu-Zn-Al, los átomos de Cu llenan completamente las subredes 1 y 2 y ocupan parcialmente sitios en la subred 3, en tanto los átomos de Zn ocupan el resto de los sitios libres en la subred 3 y los sitios de la subred 4 que no han sido ocupados por los átomos de Al. Por otra parte en la aleación de Cu-Al-Ni los átomos de Al ocupan la subred 3, los átomos de Ni ocupan las subredes 1 y 2 con la misma probabilidad y los átomos de Cu se distribuyen en las subredes 1, 2 y 4. En tanto en la aleación de Cu-Zn-Al-Ni, con bajo porcentaje de Ni, los átomos de Ni ocupan los sitios de las subredes 1 y 2, los átomos de Cu terminan de llenar estos sitios libres y ocupan parcialmente los sitios de la subred 3, los átomos de Zn ocupan el resto de los sitios libres en la subred 3 y los sitios de la subred 4 que no han sido ocupados por los átomos de Al.

1.2.2. Fase γ

La fase gamma es una estructura cúbica compleja, con vacancias estructurales cuya celda unidad necesita 27 celdas bcc para ser descrita. En aleaciones de Cu-Zn se presenta un ordenamiento $D8_2$. Este orden se consigue eliminando los átomos de la posición $0, 0, 0$ y $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ de la celda unidad y distribuyendo los átomos de Cu y Zn como se muestra en la figura 1.3 [5].

El sistema Cu-Al presenta un orden $D8_3$, $D8_2$ ó $D8_1$ que involucra un total de 49 a 52 átomos por celda unidad. La fase γ no suele tener interés desde el punto de vista tecnológico debido a su fragilidad .



(a) Esquema de un conjunto de $3 \cdot 3 \cdot 3$ celdas bcc.

(b) Fase γ , estructura $D8_2$.

Figura 1.3: Estructura $D8_2$ de la fase γ en Cu-Zn. Los números al lado de cada átomo indican el plano de proyección en unidades de celda unidad. La estructura mostrada en (b) deriva de (a) habiendo removido los átomos de las posiciones $0, 0, 0$ y $1/2, 1/2, 1/2$ de la supercelda y ubicando los átomos de Cu y Zn como se indica en dicha figura. Grupo espacial $I\bar{4}3m$, 52 átomos por celda unidad [5].

1.3. Transformación martensítica

La fase β retenida metaestablemente a bajas temperaturas, puede transformar a otra estructura también metaestable, por medio de una *transformación martensítica*.

Esta transformación es de primer orden y se produce en el estado sólido entre la fase β y la martensita mediante un movimiento colectivo de los átomos. Es decir, hay una deformación neta en la red que produce un cambio de forma macroscópico, donde la fase matriz o austenita transforma a la fase martensita (sección 1.3.1).

Como la difusión no es requerida en este tipo de transformaciones dado que se realizan mediante un movimiento cooperativo de átomos, la martensita hereda la composición, el ordenamiento atómico y los defectos cristalinos de la fase β .

Si se intenta describir la transformación martensítica reproduciendo el camino real que siguen los átomos, se habla de una teoría atomística [6], otra manera de describirla es mediante la teoría fenomenológica [7] que consiste en descomponer dicha transformación en:

- una deformación homogénea, llamada también distorsión de Bain,
- una deformación heterogénea dejando invariante la red,
- una rotación.

Durante la transformación existe un plano invariante, es decir sin rotación ni distorsión promedio, que se denomina plano de hábito. La figura 1.4 muestra un esquema de la secuencia seguida en la transformación martensítica de acuerdo a la teoría fenomenológica.

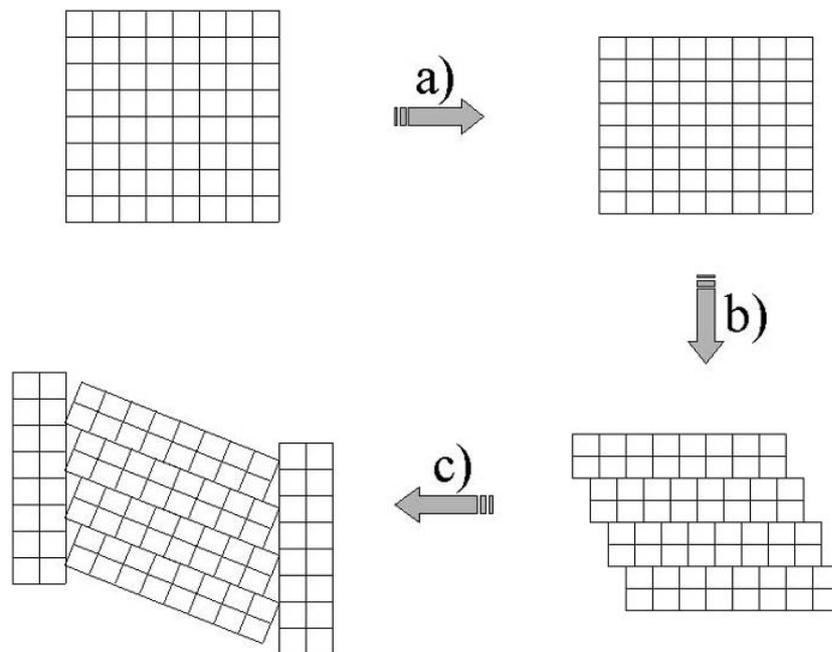


Figura 1.4: Descomposición esquemática de las etapas de la transformación martensítica: a) deformación homogénea de la red, b) deformación inhomogénea de la red y c) rotación.

Las características principales de una transformación martensítica son [8]:

- ◆ Un proceso no difusivo donde el cambio de estructura se debe realizar mediante un movimiento coordinado de átomos.

- ◆ La producción de una deformación de la red que se manifieste en un cambio macroscópico de forma y que se realice predominantemente mediante un mecanismo de corte.
- ◆ Una cinética y morfología de transformación dominada por la energía de deformación.

1.3.1. Estructura de la martensita

La estructura cristalina de la fase martensita puede definirse como un apilamiento de planos compactos o basales. Éstos provienen de los planos $\{110\}_\beta$ de la estructura de la fase β con ordenamiento $L2_1$.

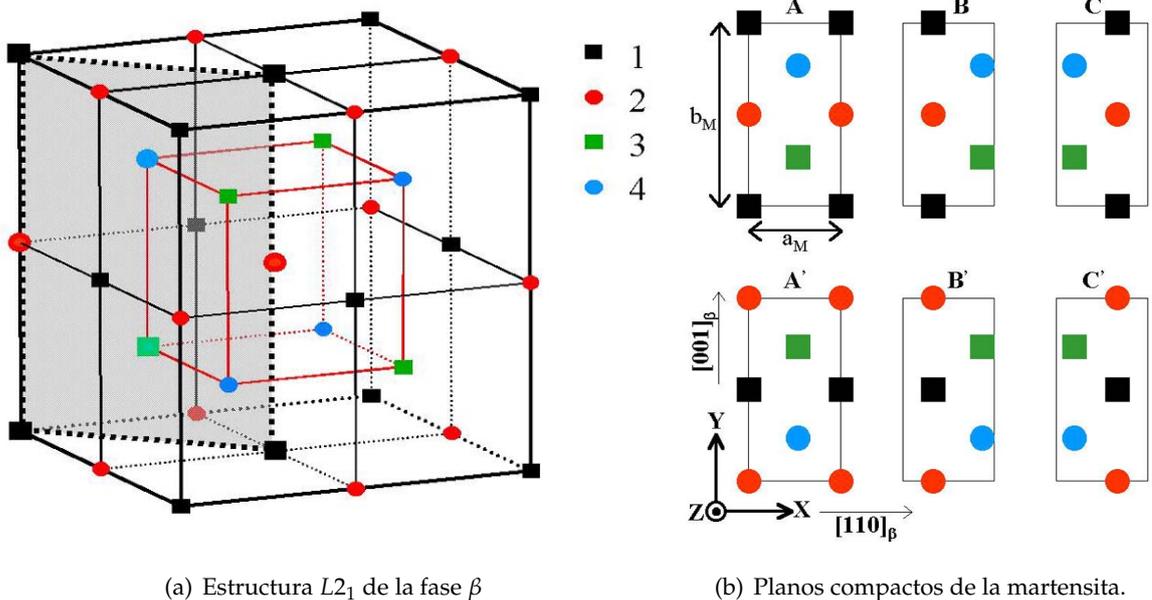


Figura 1.5: Esquema del origen y la nomenclatura de los planos basales de las fases martensitas. Los planos basales provienen de los planos $\{110\}_\beta$. Cada color indica una subred distinta donde cada sitio es ocupado por diferentes elementos de acuerdo a la probabilidad de ocupación.

Así, a partir de un nuevo sistema de referencia ortonormal X, Y, Z referido a la fase martensita (figura 1.5), los ejes del cristal en el plano basal son $[100]_M = (a_M, 0, 0)$ y $[010]_M = (0, b_M, 0)$, siendo a_M y b_M parámetros de red de la martensita. De esta manera el eje $[100]_M$ del plano basal A coincide con el eje $[110]_\beta$ y el eje $[010]_M$ del plano basal A coincide con el eje $[001]_\beta$. Los planos compactos: A, B y C , son idénticos, la notación surge según la posición relativa entre ellos. El plano B se encuentra desplazado $\frac{1}{3}a_M$ ¹ en la dirección del eje X y sentido positivo,

¹este es un valor ideal que no toma en cuenta la distorsión de la red debido a los diferentes tamaños atómicos de los elementos que la componen.

mientras que el plano C se encuentra desplazado $\frac{2}{3}a_M$ en la dirección del eje X también en sentido positivo, respecto del plano A. Los planos primados están desplazados $\frac{1}{2}b_M$ en la dirección del eje Y respecto de los planos con el mismo nombre pero sin primar. El parámetro de red c_M depende del número de planos basales involucrados en la secuencia de cada fase.

Las secuencias de apilamientos de planos compactos que aparecerán en este trabajo se presentan en la tabla 1.2.

Nombre	Secuencia de apilamiento
9R	ABCBCACAB
18R	AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'
2H	AB'
4H	AB'AC'

Tabla 1.2: Estructura de las fases martensíticas ordenadas para aleaciones de $e/a \approx 1,5$.

El nombre de cada fase (9R, 18R, 2H o 4H) esta expresado en notación Ramsdell. El primer número indica la cantidad de planos que se apilan en un período, la letra indica la simetría de la estructura que se obtiene (H = hexagonal y R = romboédrica).

La estructura de la martensita se define esencialmente por tres factores:

- ◆ Secuencia de apilamiento.
- ◆ Grado de orden heredado de la fase beta.
- ◆ Alteraciones del hexágono regular que forman los átomos del plano basal y el ángulo entre los ejes $[100]_M$ y $[001]_M$.

En otros términos, el último punto mencionado señala que los parámetros de red de la martensita se desvían de la relación hexagonal ideal y el desplazamiento de planos compactos en la dirección X (figura 1.5) deja de tomar el valor exacto de $\frac{1}{3}a_M$ ó $\frac{2}{3}a_M$.

La deformación homogénea de la transformación martensítica da origen a una celda tetragonal a partir de la estructura $L2_1$ de la figura 1.2. Esta celda básica fct se muestra en la figura 1.6. A partir de ella se formarán las diferentes martensitas variando el apilamiento de los planos $\{111\}_{fct}$.

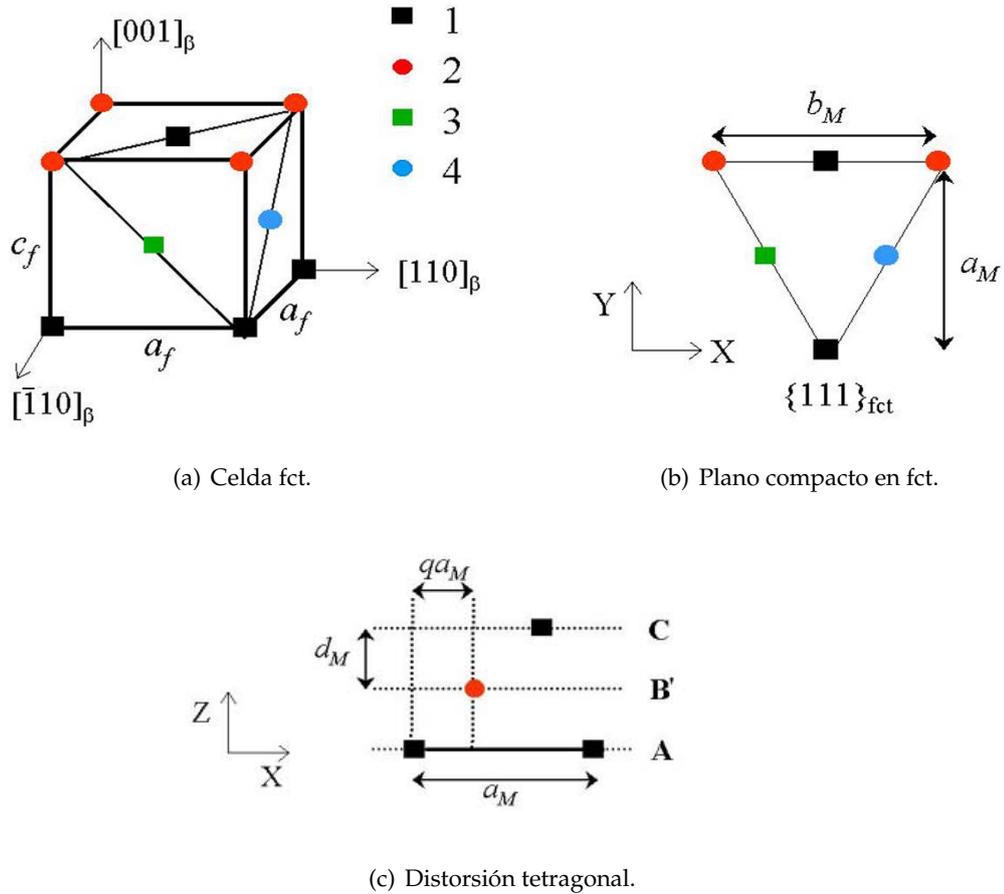


Figura 1.6: Celda fct cuya distorsión tetragonal está dada por $\psi = \frac{c_f}{a_f}$. El plano basal mostrado en (b) corresponde al plano basal para las estructuras 2H ó 18R. Sin distorsión tetragonal $q = \frac{1}{3}$ en (c).

Introduciendo el término de distorsión tetragonal como:

$$\psi = \frac{c_f}{a_f}, \quad (1.2)$$

donde a_f y c_f son los parámetros de red de la celda fct mostrada en la figura 1.6, se obtienen geoméricamente los parámetros de red de la martensita:

$$a_M = a_f \sqrt{\frac{1}{2} + \psi^2}, \quad (1.3)$$

$$b_M = \sqrt{2} a_f, \quad (1.4)$$

$$d_M = a_f \frac{\psi}{\sqrt{1 + 2\psi^2}}, \quad (1.5)$$

siendo d_M la distancia entre planos compactos, en tanto los planos basales B están desplazados respecto de los planos A en la dirección X en un factor $q \cdot a_M$, donde:

$$q = \frac{1}{1 + 2\psi^2}. \quad (1.6)$$

En la ecuación 1.6 puede notarse que para $\psi = 1$, q toma el valor ideal o sea $q = \frac{1}{3}$. Se define entonces el parámetro ρ que es la desviación de los planos basales de su posición "ideal".

$$\rho = \frac{1}{1 + 2\psi^2} - \frac{1}{3} \quad (1.7)$$

A partir de las ecuaciones 1.3 y 1.4 se puede obtener el valor de la distorsión tetragonal:

$$\psi = \sqrt{2\left(\frac{a_M}{b_M}\right)^2 - \frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

Introduciendo fallas de apilamiento periódicas en el plano $(111)_{fct}$ mostrado en la figura 1.6 (a) se obtienen las estructuras 2H (característica en aleaciones de Cu-Zn-Al ordenadas con $\frac{c}{a} > 1,5$) y 18R (característica en aleaciones de Cu-Zn-Al ordenadas con $\frac{c}{a} < 1,5$).

Estructura 18R

La secuencia del apilamiento de la estructura 18R se muestra en la tabla 1.2.

Introduciendo la desviación q en la secuencia de planos compactos se obtiene una estructura monoclinica, donde el ángulo β (entre las direcciones $[100]_{18R}$ y $[001]_{18R}$) está dado por:

$$\tan \beta = \frac{18.d_M}{6.\rho.a_M}, \quad (1.9)$$

Asimismo se puede obtener el parámetro de red c_M para una estructura 18R como:

$$c_{18R} = \frac{18.d_M}{\sin \beta}. \quad (1.10)$$

Los parámetros de red medidos experimentalmente en [9] son:

$$a_{18R} = 4,40 \text{ \AA} \quad b_{18R} = 5,35 \text{ \AA} \quad c_{18R} = 38,26 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta = 88,4^\circ.$$

A partir de estos valores y evaluando la ecuación 1.8 con los parámetros encontrados en [9], se obtiene un valor de $\psi \sim 0,924$. En general ψ es un parámetro que depende de la composición y del grado de estabilización (sección 1.3.3).

Estructura 2H

La estructura de la fase 2H es ortorrómbica, la secuencia de planos compactos es del tipo AB. El parámetro de red de la estructura 2H, c_M , está dado por:

$$c_{2H} = 2d_M, \quad (1.11)$$

siendo d_M el valor definido en la ecuación 1.5.

A partir de los valores experimentales:

$$a_{2H} = 4,38 \text{ \AA} \quad b_{2H} = 5,37 \text{ \AA} \quad c_{2H} = 4,29 \text{ \AA}$$

encontrados en [10] y empleando la ecuación 1.8, se obtiene un valor de: $\psi \sim 0,911$

1.3.2. Formas de producir la transformación martensítica

Martensita inducida por cambio de temperatura

Una de las formas en las que se puede producir la transformación martensítica es por variación de la temperatura, conocida como transformación espontánea. Existen numerosas técnicas capaces de seguir la evolución de dicha transformación, por ejemplo: dilatometría, emisión acústica, calorimetría diferencial o resistividad eléctrica. También por observación directa con microscopía óptica o con microscopía electrónica.

La transformación se inicia a una temperatura M_s , progresando a medida que se enfría y finalizando a una temperatura menor M_f . La retransformación a la fase β , se produce inversamente durante el calentamiento, iniciándose a una temperatura A_s y terminando en una temperatura mayor A_f . En la figura 1.7 puede verse un ciclo típico de transformación espontánea seguido mediante la técnica de resistividad eléctrica para un monocristal de Cu-Zn-Al con $e/a < 1,5$. Se hallan indicadas las temperaturas de transformación y retransformación: M_s , M_f , A_s y A_f , definidas en este trabajo, como el lugar donde comienza el apartamiento del comportamiento lineal.

Existe una histéresis entre la transformación y la retransformación, siendo la diferencia $A_f - M_s$ típicamente de 3K en transformaciones $\beta/18R$ y de 20K en transformaciones $\beta/2H$ [11].

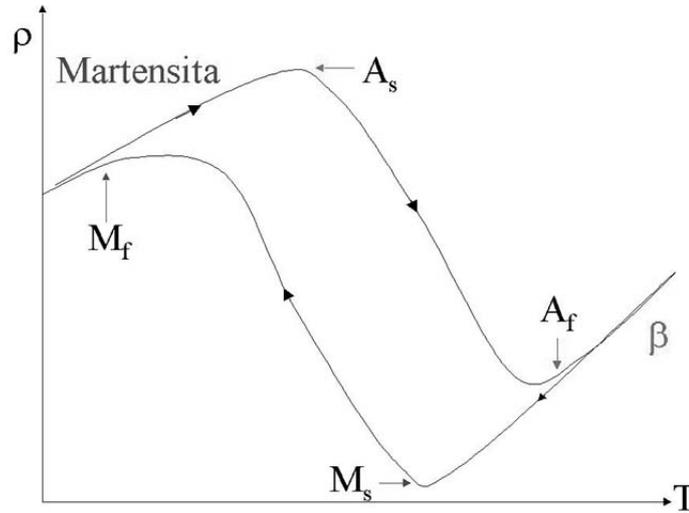


Figura 1.7: Esquema de curva de resistividad eléctrica en función de la temperatura durante una *transformación martensítica* espontánea. Se indican las temperaturas características de la transformación.

Las temperaturas de transformación dependen fuertemente de la composición de la aleación. La fórmula empírica empleada para este trabajo es [13]:

$$M_s(K) = 2754,5 - 66,9 \text{ at \%Zn} - 90,65 \text{ at \%Al} - 26,73 \text{ at \%Ni}. \quad (1.12)$$

Martensita inducida por aplicación de tensiones

Otra manera de inducir la *transformación martensítica* es mediante la aplicación de tensiones mecánicas en tracción o en compresión. En la figura 1.8 se muestra un esquema típico de tensión aplicada (σ) en función de la deformación (ϵ) durante una transformación martensítica. Partiendo de un monocristal en fase β se observa cómo al aplicar una tensión sobre la muestra aparece una primera parte lineal correspondiente a la deformación elástica del material. Al continuar cargando la muestra, comienza para una dada tensión crítica $\sigma_i^{\beta M}$ la transformación, la cual finaliza cuando el monocristal se halla en fase martensítica, o sea en $\sigma_f^{\beta M}$. En la descarga, la retransformación comienza en $\sigma_i^{M\beta}$ y termina a menor tensión final $\sigma_f^{M\beta}$, siguiendo posteriormente con la curva elástica de la fase matriz. Este proceso de transformación y retransformación tiene asociado, al igual que el proceso de martensita inducida espontáneamente, una histéresis.

La deformación asociada a la transformación (ϵ_M) varía entre un 2% y un 8% dependiendo de la orientación del eje tensil respecto al cristal. Por ello para uniformar los resultados se emplea la expresión de tensión resuelta (τ):

$$\tau = \sigma\mu = \sigma \cos \theta \cos \phi, \quad (1.13)$$

siendo θ y ϕ los ángulos formados por el eje tensil (\mathbf{d}) con la normal al plano de hábito (\mathbf{n}) y la dirección de deformación (\mathbf{g}) respectivamente. μ es el denominado factor de Schmid.

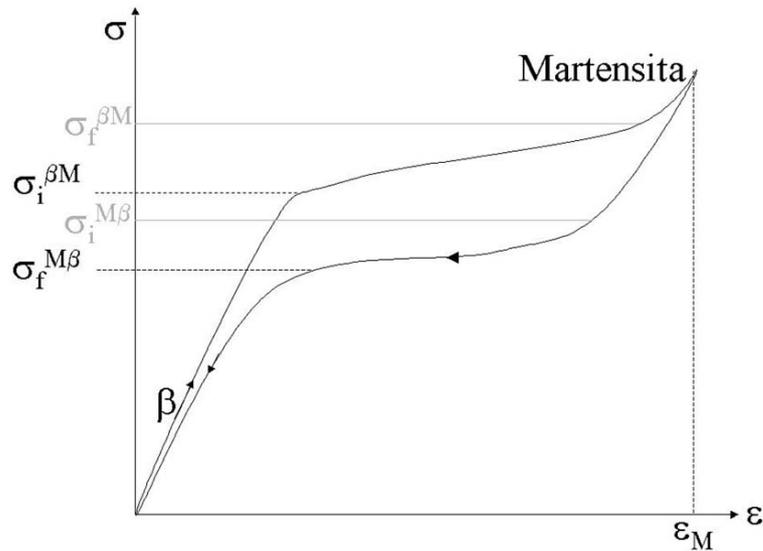


Figura 1.8: Esquema del ciclo de $\sigma - \epsilon$ para la transformación martensítica de un monocristal en fase β a $T > M_s$. Se indican las tensiones de comienzo y finalización de las transformaciones directa ($\beta \rightarrow M$) e inversa ($M \rightarrow \beta$).

Las tensiones de transformación directa e inversa dependen de la diferencia $T - M_s$, siendo T la temperatura de trabajo. Para una diferencia de $T - M_s \gtrsim 130 \text{ K}$ se podría producir una deformación plástica antes que aparezca la transformación martensítica.

1.3.3. Estabilización de la martensita

Como ya se explicó en la sección 1.3, al producirse la transformación de austenita a martensita se altera la estructura pero no así el orden. El ordenamiento que recibe la martensita no siempre minimiza su energía libre. Se puede producir entonces un reordenamiento de átomos mediante un proceso de difusión de vacancias. Este reordenamiento de la red cristalina trae

aparejado un cambio de parámetros estructurales. Este proceso llamado estabilización de la martensita se refleja en un aumento de las temperaturas de transformación o en una disminución de las tensiones mecánicas necesarias para transformar. El análisis del cambio de tensión de transformación es equivalente al del cambio de M_s para la estabilización. De acuerdo con la relación deducida a partir de la ley de Clausius Clapeyron:

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{\Delta S}{V\gamma'} \quad (1.14)$$

donde ΔS es el cambio de entropía de la transformación, V es el volumen molar y γ es la deformación resuelta (ϵ) sobre el factor de Schmid. Como se muestra en [12] esta ecuación es válida en este tipo de materiales dando un valor de:

$$\frac{d\tau}{dT} = 1,0 \frac{MPa}{K}. \quad (1.15)$$

En base a esta relación y al modelo expuesto en [14] es posible encontrar un valor de energía de activación del proceso de estabilización. Este valor se encuentra asociado al valor energía de migración de vacancias.

Un modelo más complejo en donde se contempla la evolución temporal de concentración de vacancias [15], permite calcular la energía de migración de vacancias. Estos valores son obtenidos en base a experimentos de templado y envejecimiento realizados en muestras de Cu-Zn-Al-Ni.

Como ya se mencionó, la estabilización puede ser observada tanto en la martensita inducida por tensión como en la inducida espontáneamente (por temperatura). Otra forma de cuantificar este efecto es mediante mediciones de cambios de parámetros de red.

1.4. Transformaciones a otras fases

Debido a la cercanía entre la fase γ y la fase β en el diagrama de fases, es posible inducir precipitados de fase γ templando muestras desde una región de inestabilidad de la fase β [16]. Particularmente para una muestra de Cu-Zn-Al, templando desde una temperatura cercana a la temperatura de orden T_{B2} se inducen precipitados γ que afectan el ciclo de histéresis de una transformación martensítica. Estos precipitados tienen forma de cubo con caras paralelas a los planos $(100)_\beta$. Otra forma de inducir precipitados γ es irradiando muestras de Cu-Zn-Al con 300 keV de Cu [17] o 30 keV de Ar [18].

1.5. Características generales de la irradiación

El modelo a emplear para describir lo ocurrido durante y después de la irradiación depende mayormente del tipo y de la energía del proyectil, sin embargo existen ciertos parámetros comunes a todos los tipos de implantación. Así por ejemplo se calcula la cantidad de defectos creados durante la irradiación (N_d) como el número de veces que un átomo ha recibido suficiente energía como para ser desplazado de su sitio de equilibrio:

$$N_d = \phi t \int_{E_d}^{E_M} n(E) \frac{d\sigma}{dE} dE, \quad (1.16)$$

donde ϕ es el flujo de partículas incidentes (corriente/área irradiada), t es el tiempo total de irradiación, $n(E)$ es el número de desplazamientos que produce un átomo que ha recibido una energía E , $\frac{d\sigma}{dE}$ es la sección eficaz, que representa la probabilidad de que un átomo reciba una energía E a partir de la interacción con un ion incidente, E_M es la máxima energía que puede transferir el proyectil y E_d es la mínima energía necesaria para desplazar un átomo de su sitio de equilibrio (del orden de 25 eV en metales).

El número de veces que un átomo ha recibido suficiente energía como para ser desplazado de su sitio de equilibrio se caracteriza también como el *número de desplazamientos por átomo* (dpa).

En el caso de irradiación con electrones $n(E)=1$, resultando:

$$N_d = \phi t \sigma_d, \quad (1.17)$$

siendo σ_d la sección eficaz de desplazamiento que se calcula mediante una expresión analítica desarrollada en la sección A.2 para el caso de irradiación con electrones.

En el caso de irradiación con iones se calcula:

$$\sigma'_d = \int_{E_d}^{E_M} n(E) \frac{d\sigma}{dE} dE, \quad (1.18)$$

mediante simulaciones efectuadas por el código de cálculo TRIM [19] (ver sección 1.7).

Se define también para cualquier tipo de irradiación el término de *fluencia* (Φ):

$$\Phi = \phi t, \quad (1.19)$$

donde ϕ es el flujo y t el tiempo total de irradiación.

Se llama tasa de producción de defectos (K_0) a ²:

$$K_0 = \phi \sigma'_d. \quad (1.20)$$

1.6. Características del daño producido por irradiación con electrones

Los electrones capaces de producir desplazamientos en los átomos del blanco tienen una velocidad cercana a c , por lo tanto, para evaluar el daño producido en un metal por electrones es necesario considerar efectos relativistas. En este caso la máxima energía transmitida al blanco está dada por:

$$E_M = \frac{2E_i(E_i + 2m_0c^2)}{Mc^2}, \quad (1.21)$$

donde E_i es la energía del electrón incidente, m_0 la masa en reposo del electrón, M es la masa del átomo bombardeado y c la velocidad de la luz. Para una energía E_i del orden de 2 MeV, la máxima transferencia posible para un metal es de 200 eV aproximadamente. Además los electrones y los iones del metal interactúan mediante un potencial tipo coulombiano, entonces son más probables las transferencias de baja energía. Como resultado la energía media transmitida es ligeramente mayor que la energía de ligadura entre átomos (25 eV). De esta interacción se producen entonces defectos tipo Frenkel. Es decir, los átomos se desplazan de su lugar de equilibrio produciendo una vacancia y un intersticial.

1.6.1. Evolución de los defectos producidos por irradiación con electrones

La cantidad de vacancias en equilibrio en un metal se determina mediante la energía libre de formación para cada temperatura. No obstante, para determinar la cantidad de pares de Frenkel en un metal que ha sido irradiado no sólo se necesita conocer la tasa de producción de estos defectos sino también la cinética de recombinación de los mismos con vacancias, intersticiales y sumideros presentes en el material.

La cinética de la concentración de vacancias (C_v) e intersticiales (C_i) en un material irradiado está gobernada por ecuaciones tipo Ley de Fick (ecuaciones 1.22 y 1.23) que involucran la recombinación de vacancias con intersticiales y la aniquilación de ambos en sumideros [20, 21].

²notar que en el caso de irradiación con electrones $\sigma'_d = \sigma_d$

$$\frac{dC_v}{dt} = K_0 - K_{iv}C_iC_v - K_{vs}C_v, \quad (1.22)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = K_0 - K_{iv}C_iC_v - K_{is}C_i, \quad (1.23)$$

donde K_0 es la tasa de producción de vacancias e intersticiales. K_{vs} y K_{is} son las constantes de aniquilación de vacancias e intersticiales en sumideros respectivamente, dadas por:

$$K_{is,vs} = \alpha D_{i,v}, \quad (1.24)$$

donde D_i y D_v están asociadas a la energía de migración de vacancias (E_v) e intersticiales (E_i) como:

$$D_{i,v} = D_0 \exp -\frac{E_{i,v}}{kT}. \quad (1.25)$$

Se determinó al igual que en [21] el valor de α (parámetro que depende solo del tipo de sumideros del material) [20], en base al número de dislocaciones presentes:

$$\alpha = \frac{2\pi N_0}{\ln \frac{R}{R_1}}, \quad (1.26)$$

donde N_0 es la densidad de dislocaciones, R la distancia promedio entre dislocaciones y R_1 el radio de captura de una dislocación [23]. Dado que el factor logarítmico varía muy suavemente en un amplio rango de valores de N_0 y tomando $R \cong 2\pi$ resulta:

$$\alpha \cong N_0. \quad (1.27)$$

Asimismo el coeficiente de recombinación está dado por:

$$K_{iv} = 4\pi r_{iv}(D_v + D_i)/\Omega, \quad (1.28)$$

donde r_{iv} es el radio de recombinación definido en los mismos términos que el radio de reacción entre un defecto y su sumidero, en tanto Ω es el volumen atómico.

Las soluciones de las ecuaciones 1.22 y 1.23 son sensiblemente diferentes dependiendo del proceso dominante de la evolución (dominio de la cinética de vacancias, de la cinética de intersticiales o una combinación). Este proceso puede ser perfectamente definido conociendo el parámetro A [21], el cual está dado por:

$$A = \frac{4K_0K_{iv}}{K_{is}K_{vs}}. \quad (1.29)$$

1.7. Distribución de defectos producidos por irradiación con Cu

La implantación de iones de cobre produce un fenómeno de desplazamiento y recombinación de átomos del blanco en cascada. Cada ion incidente provoca pares de Frenkel, vacancias e intersticiales y a su vez produce un segundo átomo que es capaz de producir los mismos defectos en alguna dirección arbitraria dentro del blanco. Este proceso termina cuando la energía transmitida al átomo es cercana a la energía de ligadura a la red (25 eV) [24]. La energía transmitida por un ion incidente a un átomo del blanco esta dada por:

$$E_M = \frac{4(mM)}{(m+M)^2} E_i \sin^2(\theta/2), \quad (1.30)$$

donde E_i la energía del ion incidente, m la masa del átomo del blanco, M la masa del ion incidente y θ el ángulo entre el proyectil y la superficie que contiene al átomo del blanco.

El proceso en cascada originado por cada ion incidente dura un tiempo aproximado de 10^{-13} s, luego del cual los defectos provocados por las colisiones atómicas se reordenan.

Como ya se mencionó en la sección anterior, para conocer el número de veces que un átomo ha recibido suficiente energía como para ser desplazado de su sitio de equilibrio se calcula como:

$$N_d = \sigma'_d \phi t, \quad (1.31)$$

donde es preciso calcular el número de vacancias producido antes de los efectos de recombinación para conocer la sección eficaz de desplazamiento (σ'_d). Para ello se obtiene la distribución de vacancias en función de la distancia de penetración del ion incidente (figura 1.9) simulando los efectos de cascada mediante el código de cálculo TRIM [19]. Este programa emplea como datos iniciales para efectuar cálculos mediante el método de Monte Carlo parámetros tales como: tipo de ion incidente (Cu^+), masa del ion incidente (62,93 amu), energía del ion incidente (300 keV), profundidad del blanco (200 nm), la composición del blanco (Cu-22,7%atZn- 12,7%atAl) y la energía de ligadura de los átomos de la red. Conociendo entonces la distribución de defectos se obtiene la sección eficaz de desplazamiento como:

$$\sigma'_d = A \cdot \Omega, \quad (1.32)$$

donde A es la altura de la curva en la media de la distribución mostrada en la figura 1.9 y Ω es el volumen de celda unidad del material implantado.

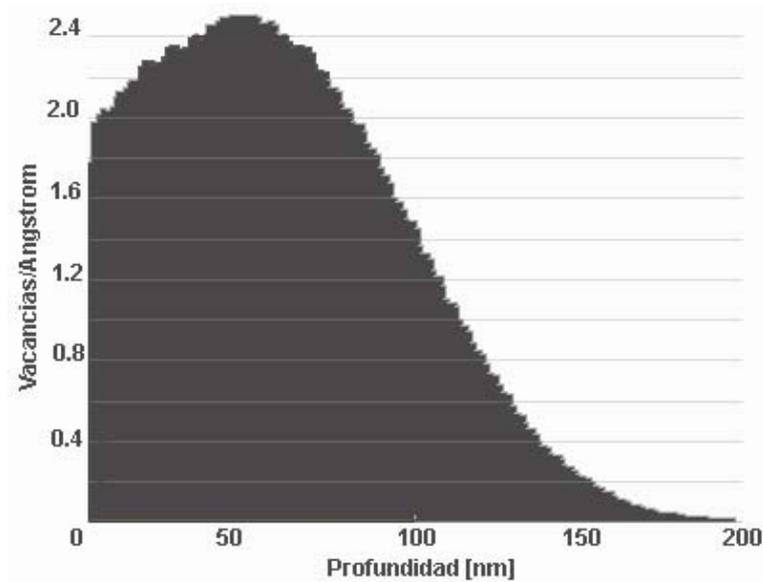


Figura 1.9: Número de vacancias por Å en función de la profundidad en una muestra de Cu-Zn-Al irradiada con 300 keV de Cu.

1.8. Características de la irradiación con iones rápidos y pesados

Para el caso de iones rápidos y pesados con energías de centenas de MeV (como por ejemplo Kr, Xe y Au), surgen otros mecanismos de transferencia de energía asociados a las excitaciones electrónicas de la red, además del desplazamiento de los átomos del material. Existen en la literatura dos modelos que explican la aparición de cambios en la microestructura de metales y aleaciones vinculados con el tasa de transferencia de energía (dE/dx) de los iones incidentes. El rango de penetración (x) se calcula también mediante el código de cálculo TRIM [19]. En el rango de energía de ion incidente de esta tesis, x tiene un valor tres órdenes de magnitud superior al rango de penetración calculado para iones de Cu de 300 keV sobre el mismo tipo de muestra. Por esta razón para calcular el número de veces que un átomo ha recibido suficiente energía como para ser desplazado de su sitio de equilibrio (N_d), se toma el valor de A (ecuación 1.32) como el promedio de la altura de la curva de N^o de vacancias por Å en función de la

profundidad en el 80% de la primera zona del rango de penetración del ion incidente. De acuerdo con el primer modelo los electrones del sistema son excitados por el ion incidente a un nivel de energía superior. Esto resulta en una alta transferencia de temperatura hacia los electrones en un periodo de 10^{-15} s. A su vez, los electrones tienden a deshacerse de esa energía térmica transmitiéndola a la red mediante acoplamientos electrón - fonón. De esta interacción resulta un pico de temperatura superior a los 1000 K que dura entre 1 ps y 100 ps (dependiendo del ion incidente y del blanco) a lo largo de la trayectoria del proyectil.

El segundo modelo plantea la formación de un rastro de excitaciones formadas a lo largo de la trayectoria del ion incidente. Este ion excita los átomos y crea un par electrón-carozo iónico. Algunos electrones son rechazados de la trayectoria del ion creando otros nuevos pares electrón-carozo iónico en una escala de tiempo de entre 10^{-16} s y 10^{-17} s. Finalmente estos mismos electrones son apantallados por los carozos iónicos y se recombinan con los mismos en tiempos que varían entre 10^{-6} s a 10^{-16} s dependiendo de la composición del blanco y del tipo de ion incidente. Si la movilidad de los carozos iónicos es baja y la recombinación es lenta, los carozos iónicos se repelen mutuamente dando lugar a la "Explosión Coulombiana", en la cual las cargas adquieren grandes velocidades y transfieren energía a sus vecinos.

Tanto el modelo del pico térmico a lo largo de la trayectoria del ion, propuesto primeramente por Desauer [25] y reconsiderado para metales por Seitz y Koehler [26] como el modelo de la "Explosión Coulombiana" propuesto por Fleisher [27] tiene como elemento clave la alta movilidad de los electrones en los metales. Por esta razón es muy difícil vincular alguno de los dos modelos con la microestructura encontrada luego de la irradiación con iones rápidos y pesados.

1.9. Motivación del trabajo y antecedentes

Como se ha podido notar a lo largo de la introducción, los fenómenos de irradiación son capaces de producir diferentes cambios en el material irradiado dependiendo del tipo de proyectil y la energía. Más aún como se verá en la parte de resultados de este trabajo también juega un papel importante el flujo de las partículas incidentes así como también la orientación de la superficie.

Las aleaciones de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ni presentan un efecto memoria de forma, el cual es deseable para aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, este efecto se ve degradado por la es-

tabilización de la martensita (sección 1.3.3). Trabajos anteriores de irradiación en aleaciones de Cu-Zn-Al en fase beta con neutrones y electrones [17, 21, 28] muestran la ausencia de cambio de temperatura de transformación mediante irradiaciones en fase beta. En cambio la irradiación de fase martensita 18R con electrones produjo altos grados de estabilización. Estos valores de estabilización superaban incluso a los valores obtenidos mediante experimentos de templado [17, 21, 29]. La cinética de la estabilización se explicó tomando en cuenta el aumento de la cantidad de vacancias libres y con baja energía de migración creadas durante la irradiación. Recientemente se han corroborado los resultados descritos en el párrafo anterior por otros autores mediante experimentos de irradiación con electrones de 1,7 MeV en fase beta y martensita en una aleación de Cu-Zn-Al [30].

Por otra parte el agregado de Ni reduce la cinética de estabilización en experimentos de templado [15]. Por ende, el estudio de los efectos de la irradiación de la aleación cuaternaria con electrones de 2,6 MeV es de interés para obtener más información acerca de los procesos difusivos que intervienen en la estabilización de la martensita en aleaciones de base cobre (capítulo 3).

La irradiación con iones de cobre de 300 keV o argón de 30 keV en aleaciones de β -Cu-Zn-Al induce la formación de una fase compacta sobre la superficie irradiada y precipitación de fase gamma [17, 18]. A su vez se ha estudiado el cambio de orden de largo alcance en β -Cu-Zn-Al mediante irradiación con iones de Cu de 300 keV [17]. Se produjo un desorden parcial a primeros vecinos y un desorden total a segundos vecinos. El primer efecto se explicó teniendo en cuenta la competencia entre el desorden producido por los fenómenos de cascada y el reordenamiento asistido por un aumento de la difusión por irradiación, lográndose un estado estacionario con orden parcial.

Como el agregado de Ni reduce la movilidad de las vacancias en fase β [15], se espera un aumento en el grado de desorden inducido por irradiación con iones de Cu en aleaciones de Cu-Zn-Al-Ni. En el capítulo 4 se compararán los efectos sobre el orden y en las transformaciones de fase inducidas por la irradiación con iones de Cu en β -Cu-Zn-Al y β -Cu-Zn-Al-Ni.

Finalmente se plantea el estudio de la estabilidad de las fases β y 18R bajo irradiación con iones rápidos y pesados. Como ya se explicó en la sección 1.8, los iones rápidos y pesados llevan a cabo la transferencia de energía principalmente mediante excitaciones de electrones del material. Esta transferencia de energía no produce efectos en la mayoría de los metales salvo en *Fe*, *Ti*, *Zr* y *Co* puros y aleaciones de $Ni - Zr_2$, $Ni_3 - B$ y $Ni - Ti$. En el caso de estos meta-

les puros, se encuentra que el cociente entre la sección eficaz experimental para producir daño (medida mediante técnicas de resistividad eléctrica) y la sección eficaz calculada para producir daño por procesos balísticos es mayor a uno. Esto implica que el daño está siendo producido mayoritariamente por efecto de la transferencia de energía por excitaciones electrónicas [31]. En la fase martensita de Ni-Ti se han observado tracks de material amorfo para ciertos rangos de transferencia de energía, estos tracks aparecen rodeados de austenita al incrementar el rango de transferencia. Los tracks son asociados al paso de iones rápidos y pesados en forma individual [32, 33]. En este trabajo se pretende estudiar la influencia de una alta transferencia de energía en aleaciones de Cu-Zn-Al para comparar con el sistema de Ni-Ti ya que ambos presentan transformación martensítica, analizando el cambio de estabilidad de fases inducido (capítulo 5).

En resumen el estudio de los efectos de estos tres tipos diferentes de irradiación, pretende dar más información acerca de la estabilidad de fases intervinientes y de microestructuras creadas en las mismas a partir de la implantación, así como también ofrecer nuevos elementos a fin de interpretar el fenómeno de estabilización.

Capítulo 2

Métodos experimentales

2.1. Preparación de las aleaciones

Se utilizaron materiales de alta pureza (99,99 %) con los que se prepararon aleaciones ternarias y cuaternarias. El cobre, el zinc y el aluminio fueron pulidos químicamente con las siguientes soluciones:

Cu: 50 % ácido nítrico (mín. 65 %) en agua,

Zn: 50 % ácido clorhídrico (mín. 30 %) en agua

Al: 10 % ácido fluorhídrico (mín. 40 %) y 30 % ácido clorhídrico en agua.

Luego fueron enjuagados con abundante agua. En tanto el níquel fue pulido mecánicamente con una lija de grit 600.

Para formar las aleaciones ternarias se introdujeron directamente los tres metales pulidos en una ampolla de cuarzo en atmósfera de Ar y se llevó dicha ampolla al horno resistivo a una temperatura aproximada de 1320 K. Una vez fundidos los metales, se agitó la aleación suficientes veces como para asegurar la homogeneidad de la misma. Al retirar la ampolla del horno, se esperó a que se solidificara la aleación y se templó en agua a temperatura ambiente sin romper el cuarzo, obteniendo un botón de 60 g aproximadamente.

En el caso de la aleación cuaternaria de Cu-Zn-Al-Ni se formó una aleación madre con el cobre y el níquel en un horno de arco, dado que el Ni presenta un elevado punto de fusión (1728 K). A tal fin se cortó el Cu en pedazos de igual tamaño al del Ni y se fueron agregando poco a poco dichos pedazos. Este proceso fue llevado a cabo en una atmósfera de argón con una presión de 5300 Pa (40 mmHg). Asimismo, previo a la fundición del Cu con el Ni, se fundieron dos botones de circonio (botones de sacrificio), de forma de absorber todo el oxígeno y

nitrógeno que pueda haber en la cámara de fundición. La temperatura de fusión de esta aleación madre fue aproximadamente de 1380 K, y fue refundida varias veces a fin de asegurar su homogeneidad. Posteriormente se colocó la aleación madre junto con el resto de los aleantes en una ampolla de cuarzo en atmósfera de argón y se fundió dentro de un horno resistivo a 1353 K.

Antes y después de cada proceso de fundición se pesaron los aleantes y la aleación final con una balanza analítica marca Mettler modelo H51 (con error de 0,1 mg), para verificar que no hubiera pérdidas significativas de material.

2.2. Crecimiento de monocristales

Los botones resultantes se cortaron axialmente en dos mitades de aproximadamente 30 g cada una, para compensar posibles gradientes de composición. Cada una de éstas fue pulida con papel de lija de grit 600 y luego atacada químicamente con una solución de 50% ácido nítrico (mín. 65%) y agua. Seguidamente se encapsuló cada una de estas mitades en tubos de cuarzo en atmósfera de argón (figura 2.1) y se crecieron los monocristales mediante la técnica de Bridgman a velocidades entre $7 \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$ y $14 \cdot 10^{-3} \text{ mm/s}$ en un horno vertical con gradiente de temperatura (figura 2.2).

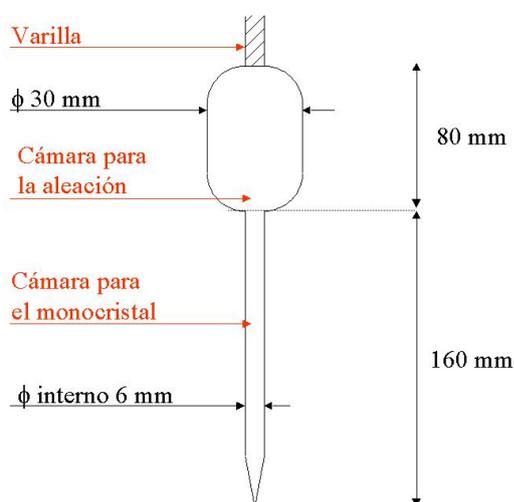


Figura 2.1: Esquema de la ampolla de cuarzo empleada para el crecimiento de monocristales.

A fin de que la aleación bajara de la cámara para la aleación, a la cámara para el monocristal,

encontrándose la misma con una consistencia pastosa, fue necesario sacar el tubo de cuarzo del horno y golpear la punta inferior al menos tres veces.

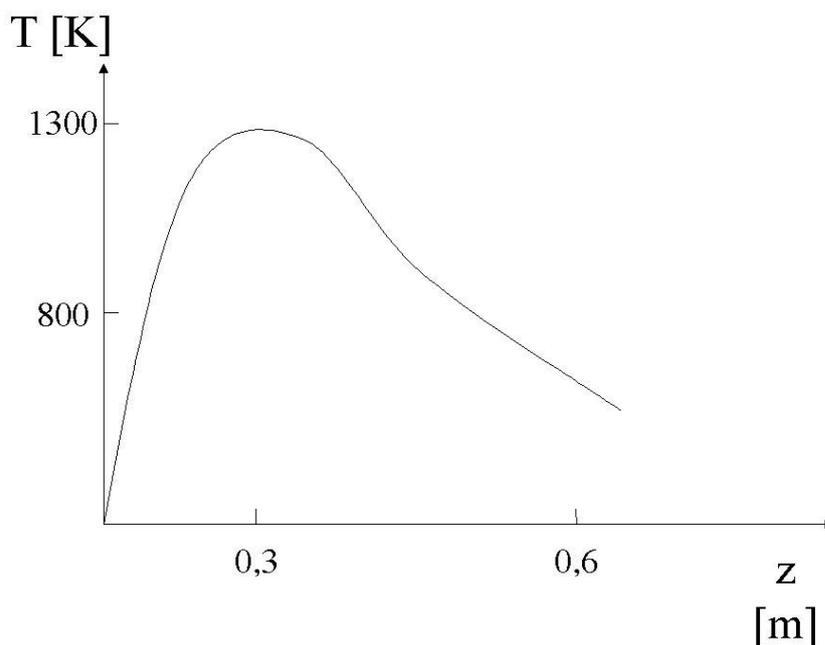


Figura 2.2: Perfil de temperatura del horno vertical usado en el crecimiento de monocristales; $z = 0$ es la boca superior.

Una vez crecidos los monocristales se los templó en agua a temperatura ambiente sin romper la cápsula de cuarzo. Luego se los pulió mecánicamente con lija de grit 600 y se les realizó un electropulido en una solución de 15% de ácido nítrico (mín. 65%) en metanol a temperatura ambiente y con una tensión de 15 V, aproximadamente. Finalmente fueron encapsulados y recocidos a 1073 K durante 2 días, y luego templados en agua a temperatura ambiente, para mejorar la homogeneidad. Se controló que la pérdida de peso durante el crecimiento fuera mínima.

2.3. Determinación de la orientación

Las orientaciones cristalográficas de los ejes de los monocristales en la fase β y martensita 18R fueron determinadas por el método de Laue por reflexión de rayos X. En todos los casos se realizó un pulido mecánico con papel de lija de grit 600 y un posterior ataque químico con una solución de 50% ácido nítrico (mín. 65%) y agua, de la superficie a orientar. La precisión en la

determinación de la orientación de los monocristales se estimó en 2° .

2.4. Preparación de las muestras

2.4.1. Preparación de las muestras para irradiación con electrones

Se preparó un monocristal mediante la técnica de Bridgman de la siguiente composición: Cu-6,11%atZn-21,5%atAl-3,07%atNi, según lo explicado en las secciones 2.1 y 2.2.

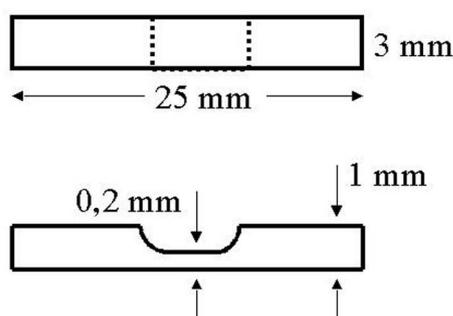


Figura 2.3: Vista de frente y de perfil de las muestras empleadas para irradiación con electrones.

De este monocristal, se cortaron muestras de 25 mm de largo, 3 mm de ancho y 1 mm de espesor, con una cortadora de disco de diamante de baja velocidad marca South Bay Technology, modelo 650. Se rebajó el espesor de la zona central con papel de lija grit 400 y 600 hasta 0,2 mm aproximadamente. El ancho de la zona rebajada era de 3 mm aproximadamente, esto se correspondía con el diámetro del haz de electrones empleado para las irradiaciones (figura 2.3).

2.4.2. Preparación de las muestras para irradiación con iones de cobre

Se orientaron los monocristales de una aleación de Cu-22,7%atZn-12,7%atAl y de Cu-9,04%atZn-20,87%atAl-3,07%atNi tal como se explicó en la sección 2.3. Se cortaron discos con forma ovalada de 5 mm \times 6 mm \times 0,8 mm aproximadamente y con las caras perpendiculares al eje de interés ($[001]_\beta$ o $[110]_\beta$) una máquina Servomet SMD o con una sierra de diamante de baja velocidad marca South Bay Technology, modelo 650. De cada una de estas muestras con forma oval se extrajeron dos discos de 3 mm de diámetro mediante electroerosión empleando

una máquina Metals Reserch, modelo Servomet SMD. Se pulieron las caras de dichos discos en forma mecánica con papel de lija grit 600, con el dispositivo mostrado en la figura 2.4 a fin de obtener dos caras paralelas y un espesor de $0,2\text{ mm}$.

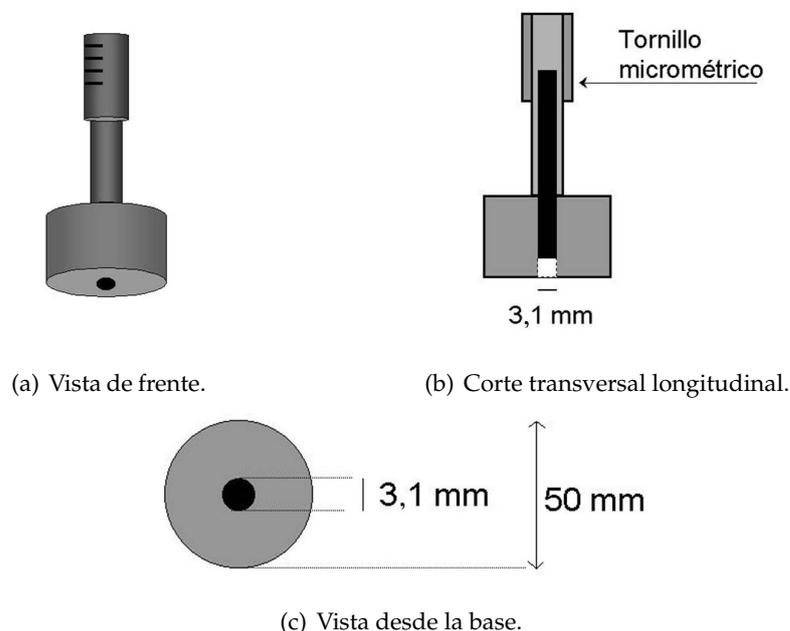


Figura 2.4: Dispositivo empleado para adelgazar las muestras mediante pulido mecánico para microscopía electrónica de transmisión. El micrómetro de la parte superior permitía llegar a un espesor de $200\ \mu\text{m}$ con un error menor al 1 %.

Se pulió electroquímicamente una cara mediante el sistema double-jet, tapando una de las salidas. Se usó un equipo marca Struers con una celda modelo Tenupol 3 y empleado un electrolito compuesto por:

- 500 ml de agua destilada
- 250 ml de alcohol etílico
- 250 ml de ácido ortofosfórico (mín. 85 %)
- 50 ml de alcohol propílico
- 5 g de urea

a una temperatura de 280 K . Se aplicó una tensión de 12 V . La sensibilidad de la celda fotoeléctrica fue puesta en el máximo y el flujo del electrolito fue de 4 (unidades arbitrarias del equipo). El tiempo se puso en ∞ , pero cada 60 s se sacaba y se rotaba la muestra de forma de asegurar que la zona pulida fuese lo más homogénea posible. Después de 180 s la muestra fue enjuagada cuatro veces en agua destilada. En caso de que la irradiación no se efectuara el mis-

mo día se cubría la superficie electropulida con laca a fin de mantener la superficie limpia hasta la irradiación. Luego de efectuada la implantación con iones se cubría la superficie irradiada con laca hasta el momento de la observación en el microscopio de transmisión electrónica. Las muestras eran electropulidas hasta efectuar una perforación desde la cara no implantada utilizando el mismo equipo y las mismas condiciones descritas al principio del presente párrafo. La laca era disuelta con dos baños de acetona y uno de alcohol, en tanto el electrolito se retiraba de la muestra mediante cuatro baños en agua destilada. En estos últimos enjuages es importante mantener la muestra lo más vertical posible y sin agitar la misma para retirar bien la laca y no dañar la zona delgada en el contorno del agujero.

2.4.3. Preparación de las muestras para irradiación con iones rápidos y pesados

Se crecieron monocristales mediante el método de Bridgman explicado en la sección 2.2 de una aleación con composición: Cu-12,17%atZn -17,92%atAl. Una vez templado al agua, el monocristal se encuentra en fase martensita 18R polivariante a temperatura ambiente. Para obtener martensita monovariante, se calentó el monocristal hasta una temperatura de 1073 K durante 15 minutos y cuidando de no bajar la temperatura de 363 K (temperatura mayor a M_s), se colocó el clavo en una máquina de ensayos mecánicos Instron, modelo 5567 cuyas mordazas ya se encontraban a 373 K y se ajustó las mordazas a la probeta (este proceso duró 30 minutos aproximadamente). Se indujo la transformación de fase β a 18R mediante tracción y luego se enfrió la muestra al aire manteniendo la deformación constante.

El monocristal monovariante se orientó en una dirección cercana al eje $[210]_{18R}$ mediante el método de Laue por reflexión de rayos X (sección 2.3). También se orientaron cristales en fase β de composición: Cu-22,7%atZn-12,7%atAl y en fase 18R de composición: Cu-27,25%atAl-2,16%atNi. Con una sierra de diamante de baja velocidad se cortaron discos perpendiculares a esta dirección que resultaron con forma ovalada de 6 mm \times 8 mm y 1 mm de espesor. Se pulieron mecánicamente ambas caras de los discos con papel de lija esmeril 600 de forma tal que ambas caras del disco quedaran con sus caras paralelas y totalmente pulidas. Luego se les realizó a una de las caras un electropulido mediante el sistema double-jet, tapando una de las salidas, tal como se explicó en la sección 2.4.2 y se cubrió la misma con laca. Esta película fue extraída momentos antes de realizadas las implantaciones en el acelerador ISL del Instituto Hahn-Meitner de Berlin, Alemania. Posteriormente la superficie implantada de los discos era cubierta con laca nuevamente.

De cada muestra irradiada se extraían dos discos de 3 mm de diámetro y 1 mm de espesor, mediante electroerosión realizada con una máquina Metals Research, modelo Servomet SMD. Se redujo el espesor de éstos puliendo mecánicamente la cara no irradiada con papel de lija esmeril 600 hasta 200 μm con el dispositivo mostrado en la figura 2.4. El adelgazamiento final y el posterior enjuague de las muestras se realizó empleando el método de double jet explicado en la sección 2.4.2.

2.5. Características de las irradiaciones con electrones

2.5.1. Dispositivo experimental empleado para la irradiación con electrones

Se irradiaron las muestras anteriormente descritas con el acelerador lineal del C.A.B. El haz tiene una salida de energía pulsada de 2,65 MeV. Este haz sale del acelerador a través de una lámina de aluminio de 0,1 mm de espesor. La pérdida de energía causada por la dispersión y frenado de los electrones al traspasar la lámina se calcula de 0,03 MeV aproximadamente. El valor típico de flujo es de $5 \cdot 10^{13} e^- / \text{cm}^2\text{s}$, que equivale a una densidad de corriente de $8 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ (calculada en A.1). La sección eficaz para la aleación cuaternaria irradiada en este trabajo es de 52 barn. El detalle del cálculo se encuentra explicado en A.2.

El dispositivo utilizado para las irradiaciones con electrones se muestra en la figura 2.5. El colimador y la copa de Faraday son de cobre en tanto los tornillos son de plástico a fin de aislar eléctricamente el colimador de la muestra. Se colocó la probeta en el centro de la copa de Faraday con una fina capa de grasa siliconada. Esto asegura el apropiado contacto térmico entre la muestra y la copa. En algunas ocasiones se soldó una termocupla tipo K a la muestra a fin de constatar que durante la irradiación la temperatura se mantuviese constante y cercana a la temperatura ambiente. El dispositivo se montó sobre la brida de la salida del haz de electrones. El aro de nylon facilita el agarre del dispositivo a la brida. Finalmente se conectó la copa de Faraday a un microamperímetro y se comenzó a irradiar.

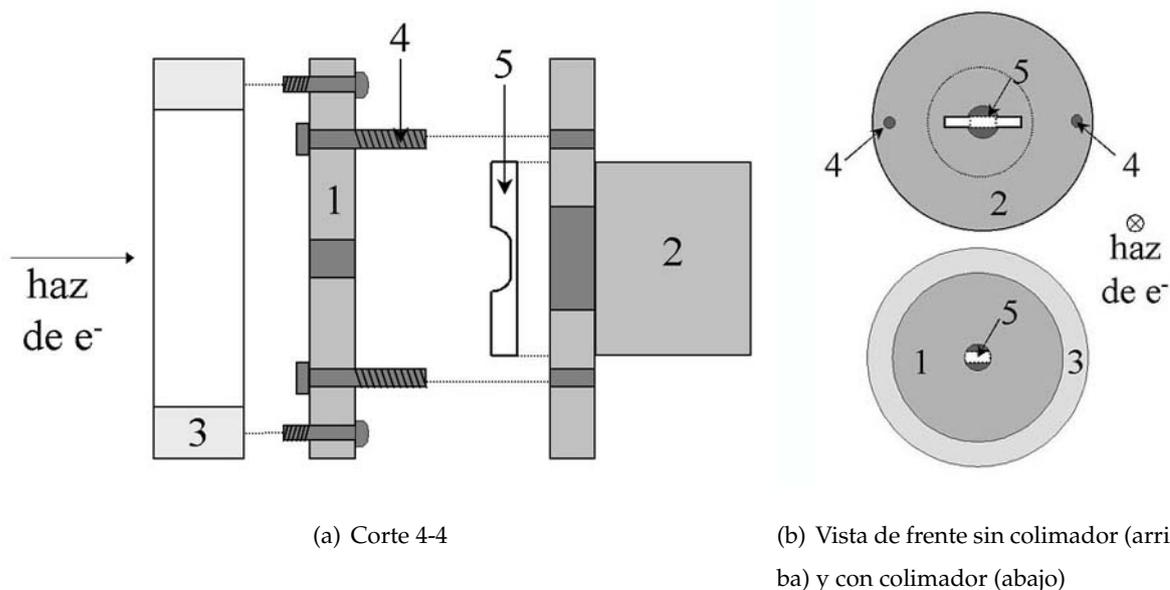


Figura 2.5: Dispositivo empleado para las irradiaciones con e^- . 1: colimador, 2: copa de Faraday, 3: aro de nylon, 4: tornillos de plástico, 5: muestra.

2.5.2. Dispositivo experimental empleado en las mediciones de resistividad eléctrica post-irradiación con electrones

Una vez terminada la irradiación se despegaba la muestra de la copa de Faraday y se medía la resistividad por medio del método de cuatro puntas. Entre la irradiación y la medición de resistividad transcurrían 30 minutos. Se aplicaba una corriente constante estabilizada de 200 mA de manera directa e inversa con un equipo de diseño circuital Howland, hecho en el C.A.B. La diferencia de tensión era tomada con un nanovoltímetro marca Keithley en tanto la temperatura era medida con una termocupla de chromel-alumel con punta fría marca Omega. La disminución de la temperatura se realizaba poniendo en contacto el recipiente de metal que contenía la muestra en su interior con nitrógeno líquido, a través de una varilla metálica (figura 2.6).

El aumento de temperatura se efectuaba a través de una resistencia colocada debajo del mencionado recipiente. La disipación de calor de la resistencia era controlada variando la tensión a través de un variac. El barrido de temperatura se realizó a $6 \cdot 10^{-2} \text{ K/s}$. Los datos fueron adquiridos por una computadora y se graficó la caída de tensión en función de la temperatura. Las temperaturas características (M_s , M_f , A_s y A_f) se tomaron como aquellos valores del eje de las abscisas, para los que la resistencia abandona el comportamiento lineal.

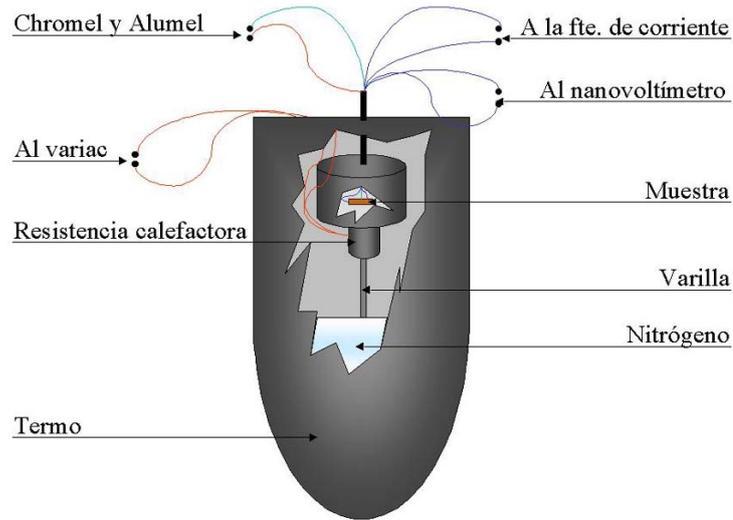


Figura 2.6: Dispositivo empleado para medir resistividad.

2.5.3. Método experimental para las mediciones de estabilización de Cu-Zn-Al-Ni inducida con irradiación de electrones

Antes de cada experimento de irradiación se recocía la muestra a 1070 K durante 20 minutos, se templaba en agua a temperatura ambiente y se efectuaban tres o cuatro ciclos de transformación y retransformación inducidos por temperatura (figura 2.7), debido a que el primer ciclo es diferente al resto.

Las muestras fueron irradiadas a temperatura ambiente de acuerdo a las características presentadas en la tabla 2.1.

N^o	ϕ [$\frac{e}{cm^2s}$]	ϕt_{irr} [$\frac{e}{cm^2}$]	K_0 [$\frac{e}{s}$]	$\sigma \phi t_{irr}$
1	$3,46 \cdot 10^{13}$	$8,20 \cdot 10^{17}$	$1,80 \cdot 10^{-9}$	$4,26 \cdot 10^{-5}$
2	$3,24 \cdot 10^{13}$	$7,79 \cdot 10^{17}$	$1,69 \cdot 10^{-9}$	$4,05 \cdot 10^{-5}$
3	$8,64 \cdot 10^{13}$	$2,02 \cdot 10^{18}$	$4,49 \cdot 10^{-9}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$
4	$2,68 \cdot 10^{13}$	$6,76 \cdot 10^{17}$	$1,39 \cdot 10^{-9}$	$3,51 \cdot 10^{-5}$
5	$2,86 \cdot 10^{13}$	$1,39 \cdot 10^{18}$	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$7,24 \cdot 10^{-5}$

Tabla 2.1: Características del flujo (ϕ), la fluencia (ϕt_{irr}), la tasa de producción de defectos (K_0) y el número de desplazamientos por átomo (dpa) para cada irradiación realizada. σ se encuentra calculada en el apéndice A.2.

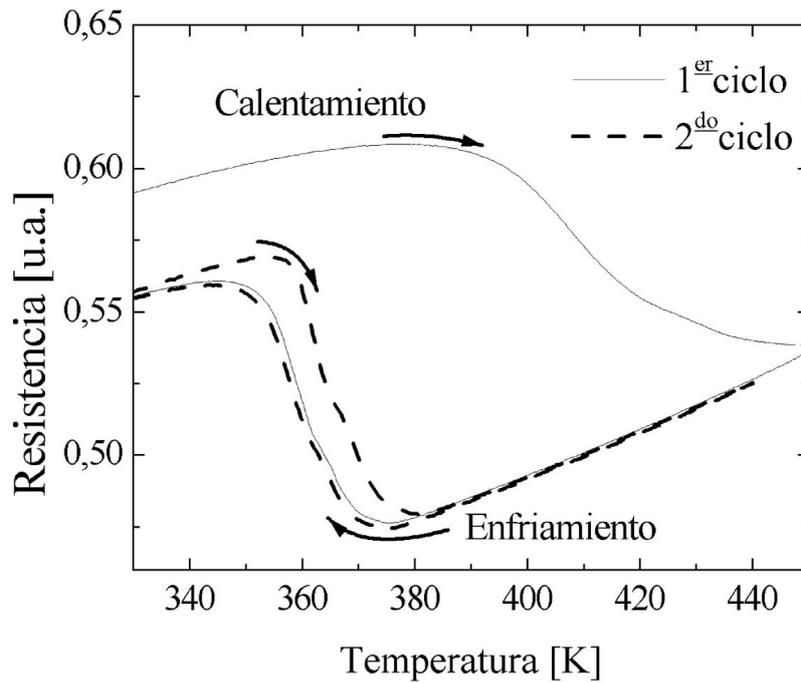


Figura 2.7: Resistencia en función de la temperatura para el primer y el segundo ciclo luego del templado en agua desde 1070 K.

Finalizada la irradiación, se montaba la muestra en el dispositivo empleado para medir resistividad (figura 2.6), este proceso duraba 30 min. y se recocían las probetas a 358 K durante diferentes tiempos (t_a). Estos recocidos se realizaron a fin de activar la movilidad de las vacancia introducidas durante el proceso de irradiación. Las nuevas temperaturas de transformación y retransformación se determinaban con experimentos de resistividad en función de temperatura (sección 2.5.2).

2.6. Características de las irradiaciones con iones de Cu

Las irradiaciones con iones de cobre fueron realizadas con un implantador HVEE 500 kV, en el Instituto de Física de la Universidad Federal do Rio Grande do Sul en Porto Alegre, Brasil. Este implantador posee un cátodo hueco de alta temperatura y una tensión de aceleración máxima de 500 kV. En las irradiaciones desarrolladas en este trabajo se empleó una dosis típica de $0,5 \cdot 10^{-6} \frac{A}{cm^2}$ depositada en un área de 40 cm^2 . La corriente total aproximada registra valores

entre 20 μA y 30 μA .

Las características de las irradiaciones con iones de Cu se encuentran detalladas en la tabla 2.2. El valor del rango de penetración mostrado en dicha tabla fue obtenido mediante el código de cálculo TRIM [19].

Energía [keV]	Fluencia [cm^{-2}]	Penetración [nm]	Aleación	Orientación
170	$4 \cdot 10^{13}$	50	CuZnAl	$[001]_{\beta}$
170	$4 \cdot 10^{14}$	50	CuZnAl	$[001]_{\beta}$
170	$8 \cdot 10^{14}$	50	CuZnAl	$[001]_{\beta}$
170	$1 \cdot 10^{16}$	50	CuZnAl	$[001]_{\beta}$
300	$5 \cdot 10^{13}$	100	CuZnAl	$[110]_{\beta}$
300	$5 \cdot 10^{14}$	100	CuZnAl	$[110]_{\beta}$
300	$5 \cdot 10^{15}$	100	CuZnAl	$[110]_{\beta}$
300	$5 \cdot 10^{13}$	100	CuZnAlNi	$[110]_{\beta}$
300	$2,5 \cdot 10^{14}$	100	CuZnAlNi	$[110]_{\beta}$
300	$5 \cdot 10^{14}$	100	CuZnAlNi	$[110]_{\beta}$
300	$2,5 \cdot 10^{15}$	100	CuZnAlNi	$[110]_{\beta}$
300	$5 \cdot 10^{15}$	100	CuZnAlNi	$[110]_{\beta}$

Tabla 2.2: Características de la energía, la fluencia, la dosis, la penetración, la composición y las caras de la muestras irradiadas, con iones de Cu.

Las muestras ternarias tenían una composición: Cu-22,7%atZn-12,7%atAl, en tanto las cuaternarias tenían una composición: Cu-9,04%atZn-20,87%atAl-3,07%atNi.

2.7. Características de las irradiaciones con iones pesados

Las irradiaciones con iones rápidos y pesados fueron realizadas en Ionenstrahllabor (ISL) del Instituto Hahn Meitner de Berlin. Los iones son producidos por un implantador ECR (Electron Cyclotron Resonance) con una fuente de iones Supernogan 2000, que posee una plataforma de hasta 200 kV y un RFQ (Radio Frequency Quadrupole) como preacelerador del ECR. Este implantador permite obtener una energía final de $6 \text{ MeV}/u$ (u simboliza unidad de masa atómica) y una corriente en el blanco de hasta 10 pnA (pnA significa partícula nA).

Se implantaron muestras de Cu-Zn-Al en fase 18R monovariante con composición:

Cu-12,17%atZn -17,92%atAl y en fase β con composición: Cu-22,7%atZn-12,7%atAl, También se implantó una muestra de Cu-Al-Ni[†] de composición: Cu-27,25%atAl-2,16%atNi.

Las características particulares de cada tipo de irradiación se detallan en la tabla 2.3.

Tipo de ion	Energía [MeV]	Fluencia [cm^{-2}]	$\frac{dE}{dx}$ [$\frac{keV}{nm}$]	Penetración [μm]	Radio (R) [μm]	Orientación
Kr	200	$7 \cdot 10^{13}$	23	13	0,8	$[210]_{18R}$
Xe [†]	230	$1 \cdot 10^{14}$	39	11	0,8	$[210]_{18R}$
Au	350	$1 \cdot 10^{12}$	48	14	1,0	$[210]_{18R}$
Au	350	$1 \cdot 10^{13}$	48	14	1,0	$[210]_{18R}$
Au	350	$5 \cdot 10^{13}$	48	14	1,0	$[210]_{18R}$
Au	600	$1 \cdot 10^{11}$	52	19	1,0	$[210]_{18R}$
Au	600	$5 \cdot 10^{13}$	52	18	1,1	25^0 de $[210]_{18R}$
Au	600	$5 \cdot 10^{13}$	52	18	1,1	45^0 de $[210]_{18R}$
Au	600	$1 \cdot 10^{13}$	52	18	1,1	$[001]_{\beta}$

Tabla 2.3: Características de los haces utilizados en las irradiaciones con iones rápidos y pesados. Tipo de ion, fluencia, pérdida de energía por unidad de longitud, penetración, radio del área de influencia (R) y orientación de la muestra paralela al haz incidente para cada irradiación realizada en aleaciones de Cu-Zn-Al. [†] También se irradió Cu-Al-Ni.

La penetración, el radio del área de influencia y la pérdida de energía por unidad de longitud fue obtenida mediante el código de cálculo TRIM [19].

2.8. Caracterización por microscopía electrónica de transmisión

2.8.1. Interacción de los electrones con la materia

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es empleada para determinar estructuras, microestructuras, grupos puntuales, cambios de composición, diferencias en parámetros de red, características de defectos en una matriz, etc. La versatilidad de esta técnica proviene de la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de la interacción entre un haz de electrones de alta energía y la materia (figura 2.8).

Los procesos de interacción de un haz de electrones de alta energía con los átomos de un cristal pueden dividirse en dos grandes grupos:

Difusión elástica: Comprende los procesos donde no se modifica la energía del haz incidente sino solo su trayectoria luego de interactuar con los átomos de la muestra. Estos procesos son:

- Electrones retrodispersados.
- Difracción de electrones.

Difusión inelástica: Describe los procesos en los cuales la energía es transferida del haz de electrones a los átomos del material. Estos procesos son:

- Electrones secundarios.
- Electrones Auger.
- Rayos X característicos.
- Radiación electromagnética visible, infrarroja o ultravioleta.
- Vibraciones de la red cristalina (fonones).
- Oscilación del gas de electrones (plasmones).

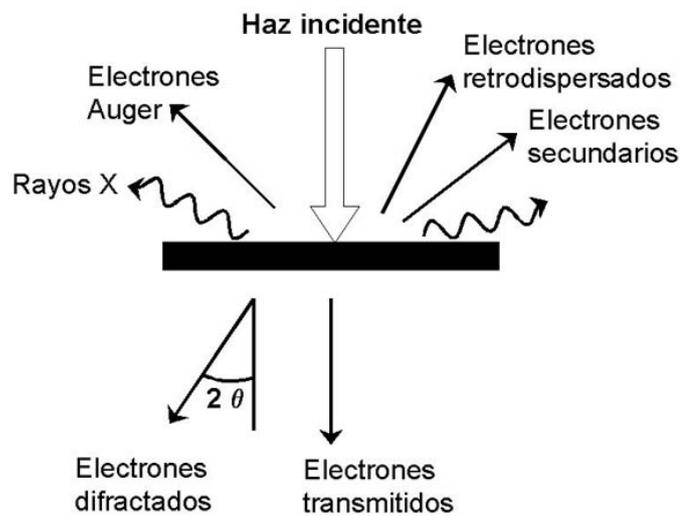


Figura 2.8: Esquema de las señales resultantes de la interacción de un haz de electrones de alta energía con una muestra.

Todas estas señales brindan información sobre las diferentes características de la muestra. En las siguientes secciones se profundiza sobre los aspectos más relevantes de las interacciones que ayudaron a interpretar los resultados de esta tesis.

2.8.2. Teoría dinámica del contraste

Si bien existen dos teorías capaces de explicar la *difusión elástica* de electrones con la materia, a continuación se explica los aspectos generales de la *teoría dinámica del contraste*, que constituye la teoría más general. La imagen en un microscopio de transmisión electrónica esta dada por la distribución de electrones a la salida del material. La teoría dinámica de difracción de electrones permite calcular esa distribución resolviendo la ecuación de Schrödinger para un electrón de energía E en un potencial cristalino. Al incidir un haz de electrones sobre un material cristalino se generan varios haces difractados cada uno de los cuales es formado por una familia de planos cristalinos. A cada haz o reflexión se le asocia los índices de la familia de planos correspondientes. Rotando el cristal de modo de tener sólo una familia de planos en condición de difracción, o condición de Bragg, se obtienen solo dos haces intensos, el transmitido y el difractado. El vector de onda del haz difractado difiere del transmitido en un vector de la red recíproca que se denomina \vec{g} , que es normal a los planos en condición de difracción y cuyo módulo es la inversa de la distancia interplanar. A este vector se lo identifica mediante índices de Miller de los planos en condición de difracción. El haz difractado tiene la misma energía que el haz incidente (procesos elásticos). En esta *condición de dos haces* la intensidad del haz difractado \vec{g} resulta:

$$I_g = I_o \sin^2\left(\frac{\pi z}{\xi_g}\right), \quad (2.1)$$

donde I_o es la intensidad del haz incidente, z es el espesor de la muestra y ξ_g se denomina distancia de extinción. Asimismo la intensidad del haz transmitido esta dada por:

$$I_o = 1 - I_g \quad (2.2)$$

Las ecuaciones 2.1 y 2.2 son válidas sólo para un cristal perfecto y en condición exacta de Bragg. Seleccionando por medio de una abertura, el haz transmitido, de modo de eliminar todos los haces difractados se obtiene una imagen de *campo claro*. De la misma manera seleccionando el haz difractado se obtiene una imagen de *campo oscuro*.

Para láminas de espesor variable y en condición de dos haces, se obtienen imágenes de campo claro y campo oscuro donde se observa una modulación de la intensidad o *franjitas de espesor* cuya separación indica diferencias de espesor de una distancia de extinción.

2.8.3. Microscopía electrónica de alta resolución

La técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) permite obtener imágenes de los materiales a escalas atómicas, siendo fundamental en el estudio de estructuras cristalinas y defectos. Para obtener una imagen de alta resolución es necesario orientar el cristal en eje de zona, es decir se debe lograr que el haz incidente sea paralelo a varias familias de planos cristalinos a la vez. De este modo se generan varios haces difractados.

La imagen se forma por la interacción de estos haces pero además intervienen parámetros propios del microscopio como el desenfoque y las aberraciones. El astigmatismo es una aberración corregible, en tanto el desfasaje introducido por la aberración cromática es despreciable frente al de la aberración esférica. El microscopio utilizado para realizar las observaciones de HREM de esta tesis, Philips CM200, la aberración esférica no puede corregirse. No obstante, variando el desenfoque puede obtenerse una imagen donde se resuelve la estructura cristalina de los materiales. La dificultad de esta técnica radica en la interpretación de las imágenes, para ello se emplean programas de simulación de imágenes.

2.8.4. Simulaciones

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de alta resolución no pueden ser interpretadas directamente como imágenes de las columnas de átomos. Como se ha explicado en la sección 2.8.3, el sistema de imagen sufre de diferentes tipos de aberraciones (aberración esférica, aberración cromática, etc) tal que dependiendo del desenfoque y del espesor de la muestra se pueden obtener diferentes imágenes de un mismo tipo de potencial.

Afortunadamente, existen programas de simulación de imágenes de HREM que utilizan el método de ondas de Bloch que resuelve la ecuación de Schrödinger o el método de multicapas, propuesto por K. Ishizuka que resuelve la forma integral de la ecuación de Schrödinger [34]. Este último método consiste en dividir el cristal en capas perpendiculares o casi perpendiculares a la dirección de observación. De esta manera el potencial de cada capa es proyectado en un plano, de manera de calcular un desfasaje.

La función de onda a la entrada de la siguiente capa es la convolución de la función de onda salida de la capa anterior con la función que simula la difracción de Fresnel. Para cristales grandes la convolución es realizada más rápidamente aplicando la transformada de Fourier a la función de onda, multiplicando ésta por el propagador y finalmente aplicando la inversa de

la transformada de Fourier (figura 2.9).

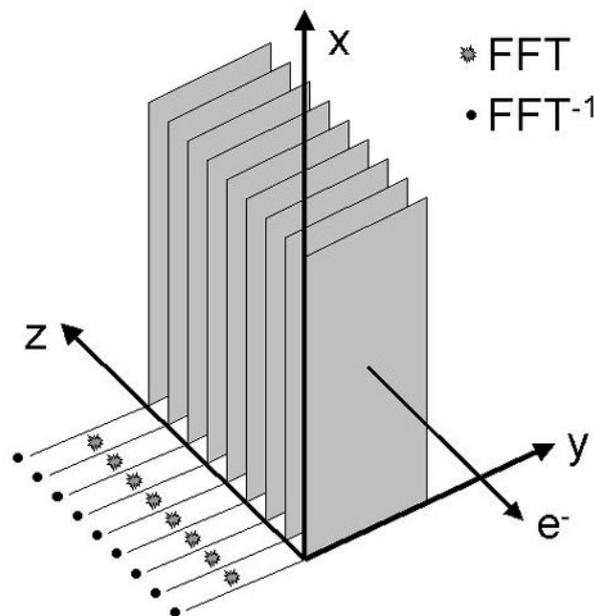


Figura 2.9: Esquema del sistema propagador del método de multicapas.

Para obtener una imagen a partir de este método se necesita conocer parámetros que dependen del sistema de HREM y parámetros que dependen de la muestra. Los parámetros que dependen del sistema de HREM son:

- la tensión de aceleración,
- el diámetro de la abertura de la lente objetivo,
- el desenfoque,
- la constante de aberración esférica,
- la dispersión del foco,
- el ángulo de convergencia del haz,
- el ángulo de inclinación del haz.

Los parámetros que dependen de la muestra son:

- los parámetros de celda,

- el tipo de átomos que ocupa la celda,
- la coordenada relativa de cada átomo en la celda unitaria,
- la probabilidad de ocupación de cada átomo en los sitios de la red,
- el factor de Debye-Waller.

Los valores empleados para cada parámetro se encuentran detallados en el apéndice B.1.

2.8.5. Difracción de electrones de haz convergente

La técnica para obtener un patrón de difracción de electrones de haz convergente (CBED) es una de las más antiguas dentro de la microscopía electrónica de transmisión desarrollada originalmente por Kossel y Möllenstedt. Una de las principales ventajas frente a otras técnicas de difracción es la capacidad de obtener información precisa de zonas nanométricas.

Para obtener un patrón de CBED basta con converger el haz sobre la muestra con el control de la lente condensadora 2 (brightness o illumination) hasta obtener el mínimo diámetro del mismo y pasar al modo difracción. El patrón de difracción está formado por discos cuyos diámetros aumentan con el ángulo de convergencia del haz incidente. Este ángulo de convergencia depende del diámetro de la abertura de la segunda lente condensadora. Cuando el ángulo de convergencia es menor al ángulo de Bragg (típicamente vale unos pocos miliradianes) se obtiene un patrón de Kossel - Möllenstedt. Para valores mayores al ángulo de Bragg los discos del patrón de difracción comienzan a solaparse obteniendo un patrón de Kossel como se indica en la figura 2.10 (a).

Una manera de evitar la superposición y conseguir la imagen de un solo haz en el patrón de Kossel es mediante el método de Tanaka [35, 36] (figura 2.10 (b)). La muestra se enfoca en el plano objeto de la lente objetivo, se condensa el haz hasta el diámetro mínimo y se eleva la muestra por encima del plano objeto hasta obtener un conjunto de haces difractados, en modo imagen (figura 2.10 (b)). Luego se selecciona uno de los haces, por ejemplo el haz central con la abertura de selección de área. Al pasar al modo difracción se observa un solo disco con líneas de Bragg correspondientes a ZOLZ (zona de Laue de orden cero) y HOLZ (zona de Laue de orden superior). Estas líneas son extremadamente sensibles a los parámetros estructurales de red. Una vez obtenido el CBED mediante el método de Tanaka se compara el mismo con simulaciones donde se han variado los parámetros de red. Las simulaciones en base a la teoría dinámica

de difracción de electrones requieren en general un elevado tiempo de cálculo computacional. Empleando la *aproximación cinemática*, en la cual los haces difractados son mucho más débiles que el haz transmitido, el cálculo es más sencillo. En la aproximación cinemática los electrones no sufren procesos de difracción múltiple.

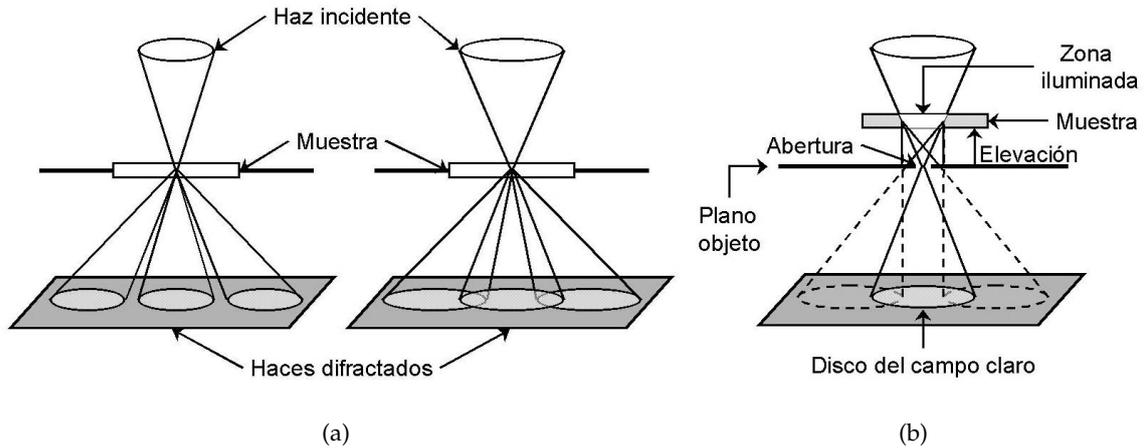


Figura 2.10: (a) Esquemas de patrones de difracción en haz convergente, sin solapamiento (izquierda) y con solapamiento (derecha). (b) Método de Tanaka para seleccionar un haz del patrón de difracción.

Para obtener estas simulaciones es necesario conocer la longitud de onda del haz de electrones, o equivalentemente la tensión de aceleración de los electrones. Para ello se obtiene un CBED, de un cristal con parámetros de red conocidos, en este caso silicio y se mide la longitud de onda por comparación con los patrones simulados. Típicamente se toma el cociente entre distancias de puntos de cruce de líneas de Bragg que son más sensibles al cambio de estructura o de tensión de aceleración.

En la figura 2.11 (a) se presenta un patrón de haz convergente en eje de zona [133] simulado con la teoría dinámica donde se indican los cruces de líneas A, B, C y D. En la figura 2.11 (b) se grafica el cociente entre \overline{CD} y \overline{AB} para distintos valores de tensión de aceleración de los electrones en función de dicha tensión. Conociendo los valores de la regresión lineal y el cociente entre las distancias entre los puntos señalados en la figura 2.11 (a), del patrón de haz convergente de la muestra de silicio obtenida en el microscopio a calibrar, se calcula la tensión de aceleración experimental.

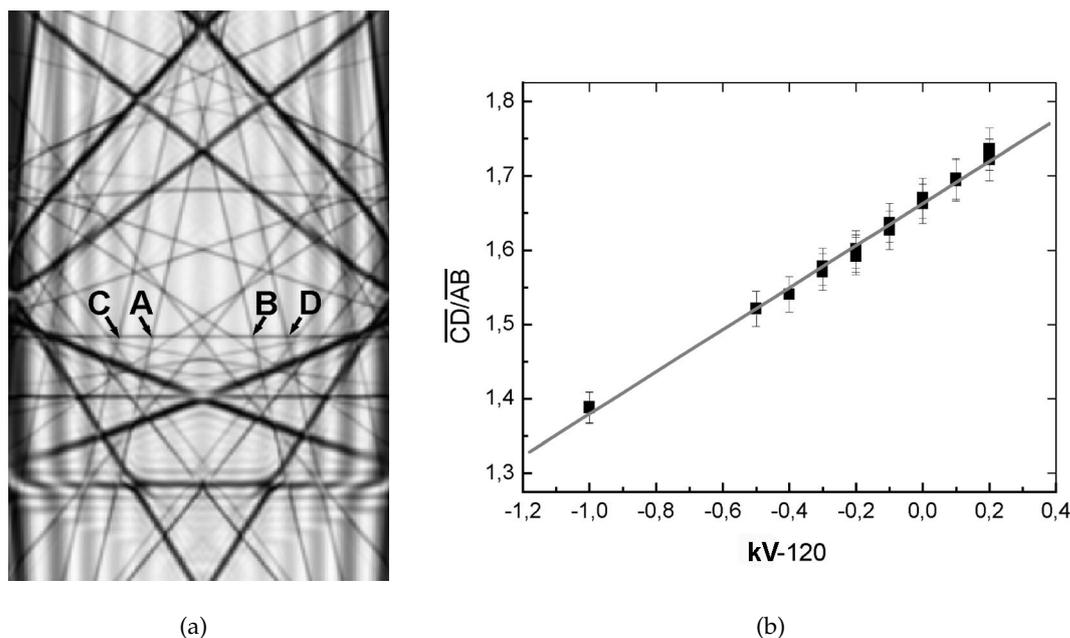


Figura 2.11: (a) Patrón de difracción de haz convergente simulado de una muestra de silicio. (b) Cociente entre las distancias \overline{CD} y \overline{AB} mostrados en (a), en función de la tensión de aceleración. Las distancias son medidas sobre patrones de CBED simulados, empleando la teoría dinámica del contraste.

2.8.6. Microanálisis por espectroscopía de rayos X

Una de las técnicas que permite aprovechar la *difusión inelástica* del haz de electrones sobre los átomos de la muestra es la espectroscopía dispersiva en energía (EDS). Esta técnica permite realizar análisis químicos de zonas nanométricas en una muestra mediante la recolección de energías características de la radiación X emitida. Experimentalmente se busca obtener el mejor espectro de intensidad de líneas características en función de la energía (figura 2.12). Para esto se inclina la muestra a fin de obtener un mejor ángulo de incidencia sobre el detector de rayos X. Además del proceso de formación de rayos X característicos, existen otros fenómenos como la fluorescencia y la interacción de electrones que no pertenecen al haz primario con los átomos de la muestra. Estos fenómenos producen alteraciones en las intensidades de los picos del espectro que afectan el análisis posterior.

Las concentraciones relativas de los elementos en la muestra se obtienen a partir de las intensidades relativas de los picos de los espectros, mediante diferentes modelos.

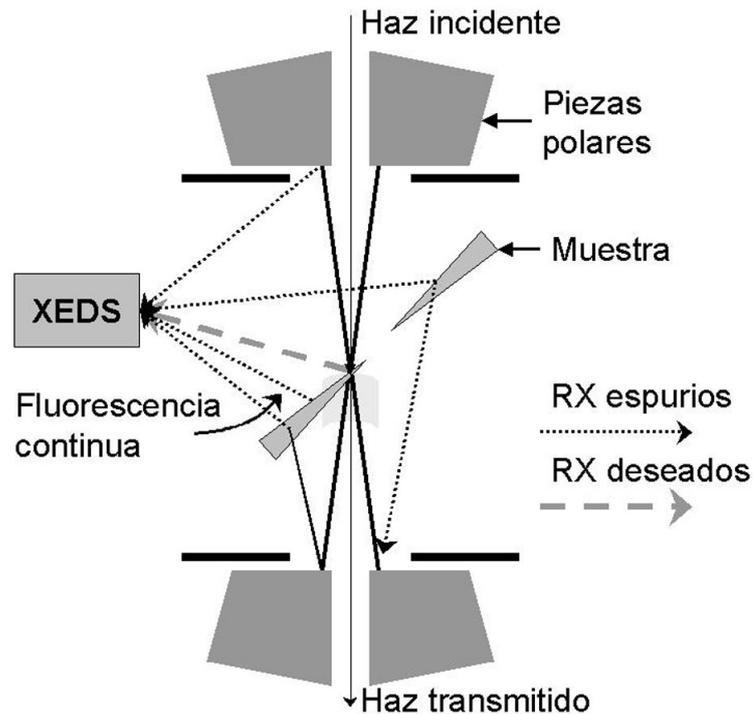


Figura 2.12: Esquema del arreglo experimental empleado para capturar espectros característicos de rayos X.

Para recoger los espectros citados en 4.2.1 se empleó un sistema EDAX con ventana ultrafina y un detector de Si(Li). El sistema de detección se encontraba instalado en un microscopio Philips modelo CM200, operado a 200 KV, con portamuestra de berilio. El microscopio electrónico de transmisión fue operado en modo nanoprobe con un reflexiónsize 9 de 1,30 nm de diámetro nominal y con el portamuestra inclinado en un ángulo $\alpha = 15^\circ$.

Capítulo 3

Estabilización inducida por irradiación de electrones de la martensita 18R-Cu-Zn-Al-Ni

3.1. Motivación del estudio de la estabilización mediante irradiación con electrones de la martensita en Cu-Zn-Al-Ni

Tal como se explicó en la sección 1.3.3 la estabilización es un proceso mediante el cual se minimiza la energía libre alterando el orden heredado al pasar de la fase austenita a la martensita. Para realizar el proceso es necesario tener en el material una concentración de vacancias lo suficientemente móviles como para permitir el cambio de orden. En experimentos de estabilización inducida por templado y posterior recocido se encontró que el grado de estabilización en Cu-Zn-Al-Ni [15] es mucho menor que en Cu-Zn-Al [14]. Sin embargo la gran diferencia en el grado de estabilización por el agregado de un 3% de níquel puede deberse tanto a la disminución de concentración de vacancias como a una poca movilidad de las mismas. Mediante un modelo propuesto en base a experimentos de templado en [15] se atribuyó la disminución del grado de estabilización al aumento de la energía de migración de vacancias. Esto es consistente con el hecho de que en [15] no se pudo alcanzar un nivel de saturación de estabilización tal como sí ocurre en los experimentos de templado realizados en aleaciones de Cu-Zn-Al [14]. Por otra parte la concentración de vacancias introducida mediante experimentos de irradiación puede ser controlada de manera más precisa que mediante experimentos de templado.

Resumiendo, en [15] se encontró el fenómeno de estabilización en aleaciones cuaternarias pero en mucho menor grado que las ternarias. Se atribuyó también la disminución del grado de estabilización a la disminución de movilidad de vacancias. Este capítulo pretende reafirmar este argumento estudiando el proceso de estabilización mediante experimentos de irradiación que permiten introducir vacancias de una manera más controlada.

3.2. Caracterización de la aleación cuaternaria

Se comienza estudiando el cambio de M_s en función de la temperatura de templado, para evaluar cuales son los tratamientos térmicos previos a la irradiación que permitan un adecuado estudio del fenómeno de estabilización inducido por irradiación con electrones. Se midió la temperatura de transformación M_s en función de la temperatura de templado en muestras sin irradiar. La muestra se recocía a 1073 K, se dejaba enfriar al aire hasta alcanzar una temperatura dada T_q y se templaba en agua a 298 K.

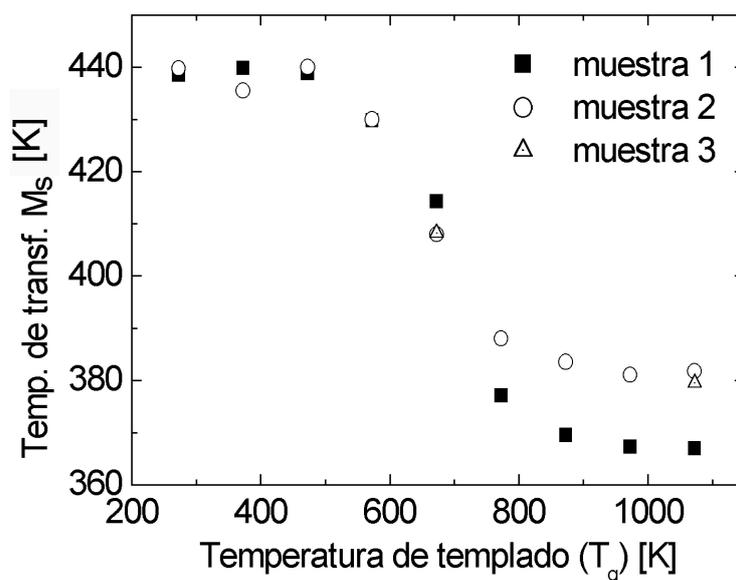


Figura 3.1: Temperatura de transformación M_s en función de la temperatura de templado (T_q) para una aleación de Cu-6,11%atZn-21,50%atAl-3,07%atNi.

Los resultados pueden verse en la figura 3.1, cada símbolo indica una muestra diferente pero perteneciente al mismo monocristal. Asimismo se comprobó que el cambio de M_s es inde-

pendiente del número de recocidos y templados previos a cada experimento. La diferencia de 10 K encontrada entre los valores de M_s pertenecientes a diferentes muestras de la figura 3.1, no se atribuyen a una descomposición dado que no se evidenció un cambio cualitativo en la histéresis en los gráficos de resistividad en función de temperatura, para ninguna temperatura de templado.

Como puede observarse existe una disminución abrupta en la temperatura de transformación de 60 K alrededor de los 670 K. En aleaciones binarias de Cu-Zn existe un incremento de M_s de hasta 8 K al aumentar la temperatura de templado (T_q), en tanto para aleaciones ternarias la M_s decrece 40 K al aumentar T_q [37]. Esta variación en la temperatura de transformación está asociada al orden de segundos vecinos retenido para cada temperatura de templado. La reducción de la temperatura de transformación observada para T_q mayores que 673 K en la aleación cuaternaria puede ser atribuido al desorden a segundos vecinos retenido durante el templado. La temperatura de orden a segundos vecinos (T_{L2_1}) es de 720 K [15], al templar desde temperaturas mayores a T_{L2_1} , el valor de M_s es menor dado que se retiene desorden de segundos vecinos durante el templado. A medida que el valor de T_q decrece quedando por debajo del valor de T_{L2_1} se logra un mayor grado de orden a segundos vecinos. Este proceso ocurre mientras el material se enfría al aire previo al instante de templado. El mayor grado de orden trae aparejado una M_s mayor [37]. Para temperaturas de templado menores a 500 K, M_s alcanza un valor estable, que se puede adjudicar a un alto grado de ordenamiento a segundos vecinos.

3.3. Resultados

La figura 3.2 muestra un gráfico de resistencia en función de la temperatura, para una muestra de 18R-Cu-Zn-Al-Ni irradiada durante siete horas con electrones de 2,6 MeV y recocida posteriormente a 358 K durante $5,3 \cdot 10^5$ s. En el gráfico pueden apreciarse los dos primeros ciclos efectuados luego del recocido. Los ciclos se encuentran levemente desplazados en dirección vertical para poder ser claramente distinguidos. Durante el primer ciclo de calentamiento la resistencia comienza a caer a la misma temperatura A_s que la anterior a la irradiación, pero luego la curva se corre hacia temperaturas mayores hasta completar la transformación a β . La primer parte del primer ciclo de calentamiento pertenece a la transformación de la porción de muestra que no ha sido irradiada. El corrimiento del ciclo es atribuible a la transformación de la parte de la muestra sometida a irradiación.

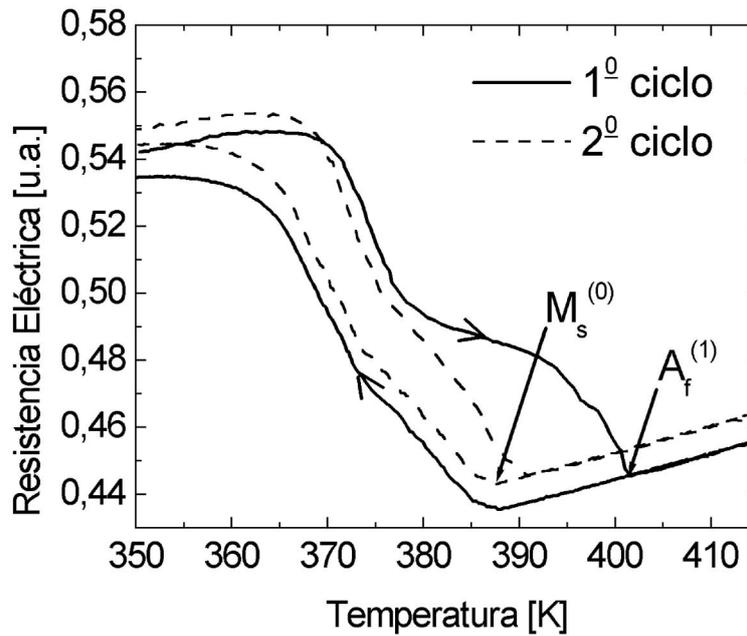


Figura 3.2: Primer y segundo ciclo después de la irradiación con electrones y posterior recocido a 358 K. El segundo ciclo coincide con el último ciclo antes de la irradiación.

Al enfriar la muestra (tanto como en los ciclos posteriores) las curvas de resistividad en función de temperatura adquieren las mismas características que los ciclos efectuados antes de la irradiación. Este tipo de comportamiento ha sido ya observado en aleaciones de Cu-Zn-Al [29, 38].

Para definir de forma cuantitativa el corrimiento de las temperaturas de transformación en la curva de resistividad luego de haber irradiado y recocido la muestra se define la cantidad $A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ (tabla 3.1). $A_f^{(1)}$ es la temperatura donde se completa la transformación a la fase β inmediatamente después del proceso de irradiación y recocido, $M_s^{(0)}$ es la temperatura donde se inicia la transformación a martensita antes de la irradiación. Cabe destacar que $M_s^{(0)}$ se mantiene en el mismo valor dentro del error experimental antes y después del proceso de irradiación.

La tabla 3.1 muestra el valor de $A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ para diferentes tiempos de recocido de muestras irradiadas en condiciones similares. Como se puede observar en dicha tabla, $A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ no varía fuertemente con el tiempo de recocido luego del proceso de irradiación. El corrimiento mantiene un valor medio de aproximadamente 15 K, este valor es sin embargo mayor al

obtenido si no se hubiese efectuado el proceso de recocido posterior a la irradiación.

Tiempo de irradiación [s]	Dosis [dpa]	Tiempo de recocido (t_a) [s]	$A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ [K]
$2,3 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	Sin recocido	9
$2,4 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^4$	17
$2,5 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^5$	12
$2,4 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^5$	16
$2,3 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^5$	14

Tabla 3.1: Corrimiento de las temperaturas de transformación después de efectuada la irradiación y el posterior recocido a 358 K.

En la tabla 3.2 se puede observar que para un tiempo de recocido (t_a) constante, el corrimiento en las temperaturas de transformación se incrementa al aumentar la dosis de irradiación.

Tiempo de irradiación [s]	Dosis [dpa]	Tiempo de recocido (t_a) [s]	$A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ [K]
$2,5 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^5$	12
$5,0 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^5$	24
$1,0 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^5$	26

Tabla 3.2: Corrimiento en las temperaturas de transformación después de diferentes dosis de irradiación y el posterior recocido a 358K.

3.4. Análisis de los resultados

3.4.1. Características de las ecuaciones de movimiento de C_v producidas por irradiación con electrones para una aleación de Cu-Zn-Al-Ni.

Asumiendo las hipótesis del modelo descrito en 1.6.1, es claro que la cinética de defectos está gobernada por el parámetro A . Para el cálculo de A (ecuación 1.29) se precisa conocer los valores de K_0 , K_{iv} , K_{vs} y K_{is} . En la tabla 3.3 se sintetizan los valores empleados para el cálculo de A en una aleación de Cu-Zn-Al-Ni. Para el cálculo de K_{iv} se despreció el valor de D_v dado que $D_v \ll D_i$.

Cte. y valor	Cte. y valor	Cte. y valor	Referencia
$K_0 = 1,63 \cdot 10^{-9} s^{-1}$			sección 2.1 y sección 2.5
$K_{vs} = 4,1 \cdot 10^{-7} s^{-1}$	$\alpha = 1 \cdot 10^8 cm^{-2}$		[23]
	D_v	$E_v = 0,6 eV$	[15]
		$D_0 = 0,2 cm^2/s$	[21]
$K_{is} = 1,9 \cdot 10^{-5} s^{-1}$	$\alpha = 1 \cdot 10^8 cm^{-2}$		[23]
	D_i	$E_i \sim 0,5 eV$	[39]
		$D_0 = 0,2 cm^2/s$	[21]
$K_{iv} \cong 2 \cdot 10^7 s^{-1}$	D_i	$E_i \sim 0,5 eV$	[39]
	$\Omega = 13,4 \cdot 10^{-24} cm^3$		[21]
	$\frac{4}{3}\pi r_{iv}^3 = 100\Omega$		[21]

Tabla 3.3: Valores empleados para el cálculo de A .

Todo este cálculo arroja un resultado de:

$$A \cong 1,02 \cdot 10^3. \quad (3.1)$$

Es decir se está en el caso en el que $A \gg 1$, con lo cual luego de la irradiación la concentración de vacancias será proporcional a $\sqrt{t_{irr}}$, donde t_{irr} es el tiempo de irradiación.

3.4.2. Análisis del proceso de estabilización para Cu-Zn-Al-Ni.

En [15] se estudia el proceso de estabilización para aleaciones cuaternarias introduciendo vacancias por medio de un templado desde 773 K. Se induce martensita 18R por tensión, se deja estabilizar durante un determinado tiempo bajo carga y como consecuencia la tensión de retransformación disminuye. Asociando la disminución de tensión de retransformación con el aumento de A_f por medio de la expresión de Clausius-Clapeyron: $d\tau/dT = 1 MPa/K$ (tal como se explicó en 1.3.3), se puede calcular el valor $A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ para este experimento.

En la figura 3.3 se grafica $A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ en función del tiempo de recocido (t_a) a 358 K, para los experimentos de irradiación con electrones. Se acompaña con valores de $A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ inferidos a partir de las mediciones de cambio de tensiones de retransformación en función del tiempo de estabilización a 315 K [15].

Como puede notarse, el grado de estabilización logrado en los experimentos de irradiación es mucho menor al inducido en los experimentos de templado. Además mientras el grado

de estabilización aumenta con el tiempo de estabilización (t_a) para los experimentos de templado, no varía con t_a en los experimentos de irradiación. Cabe destacar que para diferentes temperaturas de templado (es decir diferente concentración de vacancias iniciales) las curvas de $A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$ en función de t_a no cambian su pendiente y que a $t_a = 0$ s el valor de $A_f^{(1)} - M_s^{(0)} = 9$ K. Por este motivo se infiere que en los experimentos de irradiación se ha llegado a un grado de saturación.

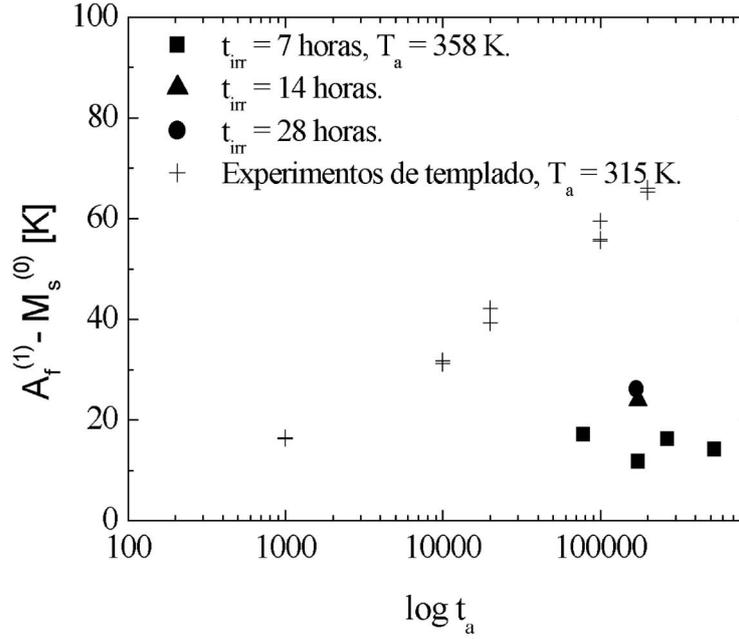


Figura 3.3: Símbolos llenos: corrimiento de temperaturas de transformación en función del tiempo de recocido, después de la irradiación. Cruces: estabilización inducida por templado en muestras de Cu-Zn-Al-Ni.

La estabilización es un proceso que ocurre debido a un proceso de migración de vacancias. Durante el proceso de irradiación se crean vacancias e intersticiales (ver sección 1.6.1), estos últimos no contribuyen al proceso de estabilización [29]. Utilizando el modelo descrito en 1.6.1 y el cálculo efectuado en la sección 3.4.1 la concentración de vacancias (C_v) inducida por irradiación puede calcularse como:

$$C_v = \sqrt{K_0 C_s t_{irr}}, \quad (3.2)$$

donde C_s es la densidad de sumideros (típicamente $7 \cdot 10^{-7}$, para 18R). La concentración de vacancias por irradiación que resulta varía de $5 \cdot 10^{-6}$ hasta $1 \cdot 10^{-5}$.

Por otro lado, utilizando una energía de formación de vacancias de $0,57 \text{ eV}$ y un valor de $1,6 k$ de entropía, la concentración de vacancias inducida por templado desde 773 K es de $9,2 \cdot 10^{-4}$ [37]. Este valor es dos órdenes de magnitud mayor al valor de C_v inducido por irradiación.

En experimentos de templado seguidos de envejecimiento en aleaciones de Cu-Zn-Al se alcanza una saturación en el grado de estabilización. La saturación en el grado de estabilización depende de la concentración de vacancias inicial. Esta dependencia podría estar indicando una aniquilación de vacancias en el proceso de recocido que detiene el proceso de estabilización [29]. Cuando C_v es grande la estabilización satura a más de 100 K [14]. Saturaciones del grado de estabilización del orden de 4 K han sido reportadas en monocristales de 18R de Cu-Zn-Al envejecidos, para un valor de $C_v = 6,1 \cdot 10^{-8}$ [40]. La saturación en el grado de estabilización no se alcanza en los experimentos de templado [15] debido a la baja temperatura de envejecido, sin embargo se obtiene un mayor grado de estabilización dado que la concentración de vacancias inducida por templado es mayor a la inducida por irradiación. En los experimentos de irradiación aquí descritos el nivel de saturación alcanzado es intermedio lo que es consistente con la concentración de vacancias inducida por la irradiación.

La tabla 3.4 compara los valores del grado de estabilización alcanzado en experimentos de irradiación con electrones entre una aleación de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ni para dos tiempos de irradiación diferentes con igual temperatura de irradiación.

Aleación	tasa de producción de defectos [s^{-1}]	t_{irr} [s]	$A_f^1 - M_s^0$ [K]	Referencia
Cu-Zn-Al	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^4$	46	[21]
Cu-Zn-Al-Ni	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^4$	15	este trabajo
Cu-Zn-Al	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^5$	75	[29],[21]
Cu-Zn-Al-Ni	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^5$	26	este trabajo

Tabla 3.4: Comparación del corrimiento de temperatura obtenido en este trabajo con el obtenido para una aleación de Cu-Zn-Al.

Los valores de corrimiento de temperatura ($A_f^{(1)} - M_s^{(0)}$) son tres veces mayores en el caso de aleaciones ternarias con similar concentración electrónica (tabla 3.4). Es decir muestras de Cu-Zn-Al de similar concentración electrónica presentan un $A_f^{(1)} - M_s^{(0)} = 46 \text{ K}$ luego de $2,6 \cdot 10^4$ segundos de irradiación sin recocido, en tanto las probetas de Cu-Zn-Al-Ni presentan un $A_f^{(1)} - M_s^{(0)} = 15 \text{ K}$ a saturación. Dado que la concentración de vacancias inducida en estos

procesos de irradiación son del mismo orden de magnitud para ambos experimentos, esta diferencia estaría indicando que el número de saltos por vacancia, que produce estabilización, es menor en la aleación cuaternaria comparando con la ternaria.

3.5. Conclusiones

- Se encontró que la temperatura de transformación M_s disminuye 60 K con la temperatura de templado por encima de 670 K para la aleación cuaternaria. Comparando con aleaciones ternarias donde se observa un efecto similar se deduce que este resultado está asociado al cambio de orden de segundos vecinos.
- Se logró la estabilización de la martensita en una aleación de Cu-Zn-Al-Ni mediante irradiación con electrones y posterior recocido.
- El grado de estabilización logrado mediante irradiación es menor al logrado en los experimentos de templado para una aleación cuaternaria. La diferencia del grado de estabilización es atribuible a la menor cantidad de vacancias disponibles luego del proceso de irradiación.
- El grado de estabilización inducido por irradiación en aleaciones cuaternarias es menor al de aleaciones ternarias. Esto estaría indicando que debido a la presencia del Ni se produce un número menor de saltos de vacancias efectivos para producir la estabilización.

Capítulo 4

Irradiación con iones de cobre en fase β -Cu-Zn-Al y β -Cu-Zn-Al-Ni

4.1. Motivación

Estudios previos de irradiación con iones de Cu de 300 keV en β -Cu-Zn-Al con orientación $[001]_{\beta}$ reportan la aparición de una fase hexagonal sobre la superficie irradiada, por análisis de patrones de difracción [17]. En irradiaciones posteriores realizadas en la misma aleación con iones de Ar de 30 keV se observó la aparición de una fase hexagonal con dos variantes interpenetradas [18]. Estos resultados motivan un estudio más detallado de la microestructura que se forma en aleaciones de β -Cu-Zn-Al sobre la superficie $(001)_{\beta}$ variando la fluencia en un rango más extenso. De este modo se pretende analizar el origen de la formación de la fase hexagonal en una aleación donde la fase martensita 18R es más estable que la 2H por debajo de M_s .

Irradiaciones con iones de Cu de 300 keV en β -Cu-Zn-Al muestran la pérdida de orden de largo alcance total a segundos vecinos y parcial a primeros vecinos para una dosis de 1 dpa [17]. El desorden parcial a primeros vecinos se explicó en base a un estado estacionario obtenido como resultado de una competencia entre dos efectos. El primer efecto consiste en un desorden balístico en la etapa colisional, el segundo consiste en un reordenamiento por la migración de largo alcance de las vacancias introducidas por la irradiación. Considerando además que se reporta una cinética de vacancias más lenta en la fase β en aleaciones de Cu-Zn-Al-Ni que en la misma fase en aleaciones ternarias [41], se planteó estudiar el efecto de la irradiación sobre el

orden en aleaciones cuaternarias. Se pretende así comparar el papel de la cinética de vacancias en ambas aleaciones, asociándolo al fenómeno de desorden inducido por irradiación con iones. Esta comparación se extiende además a la microestructura resultante, tanto en superficie como en volumen.

Los estudios previos de irradiación mencionados, también reportaron la presencia de la fase gamma inducida por irradiación en β -Cu-Zn-Al. Por otra parte, experimentos de templado mostraron la formación de lazos de dislocaciones como alternativa a la formación de precipitados γ en aleaciones de β -Cu-Zn-Al-Ni [15]. Estos resultados también motivan el estudio del efecto de la irradiación con iones de Cu en aleaciones cuaternarias.

4.2. Resultados

A diferencia de lo que ocurre en las superficies $(110)_\beta$ y $(111)_\beta$ de aleaciones en fase β -Cu-Zn-Al, en la superficie $(001)_\beta$ no se forma martensita superficial [42, 43], por este motivo resulta conveniente el estudio de formación y evolución de fases compactas inducidas por irradiación. Se eligió trabajar con una energía de 170 keV, ya que el daño es homogéneo en un rango de 50 nm (tabla 2.2), el cual representa un espesor típico estudiado en microscopía electrónica de transmisión.

4.2.1. Caracterización de las muestras de Cu-Zn-Al [001] irradiadas con 170 KeV

Muestra implantada con 1,2 dpa

Resultados de TEM convencional

En las micrografías de campo claro pertenecientes a las muestras irradiadas con una dosis de 1,2 dpa, se observó una gran cantidad de defectos de forma rectangular con caras paralelas a las direcciones $[010]_\beta$ y $[100]_\beta$ y estrías en la dirección $[110]_\beta$ (figura 4.1 (c)). El tamaño medio de estos defectos para cada una de las direcciones es de (120 ± 40) nm por (110 ± 40) nm respectivamente. En el patrón de difracción de esta muestra pueden notarse reflexiones extra entre los puntos de intensidad 040_β y 220_β (figura 4.1 (b)) respecto del patrón de difracción de la muestra no irradiada (figura 4.1 (a)). Dichas reflexiones se encuentran indicadas con flechas en la figura 4.1 (b), y muestran una relación de orientación definida con las estrías de los defectos. Además pueden ser interpretadas como provenientes de la formación de una estructura com-

pacta [18]. Observaciones de campo oscuro indican que los máximos de intensidad señalados en la figura 4.1 (b), provienen de las partículas rectangulares. Las estrías corresponden a fallas de apilamiento basal. Las líneas de intensidad uniando las reflexiones extra señaladas con las flechas en la figura 4.1 (b) son producidas por la gran densidad de estas fallas. Paralelamente se observan líneas más tenues que pasan cerca del haz transmitido producto de una doble difracción.

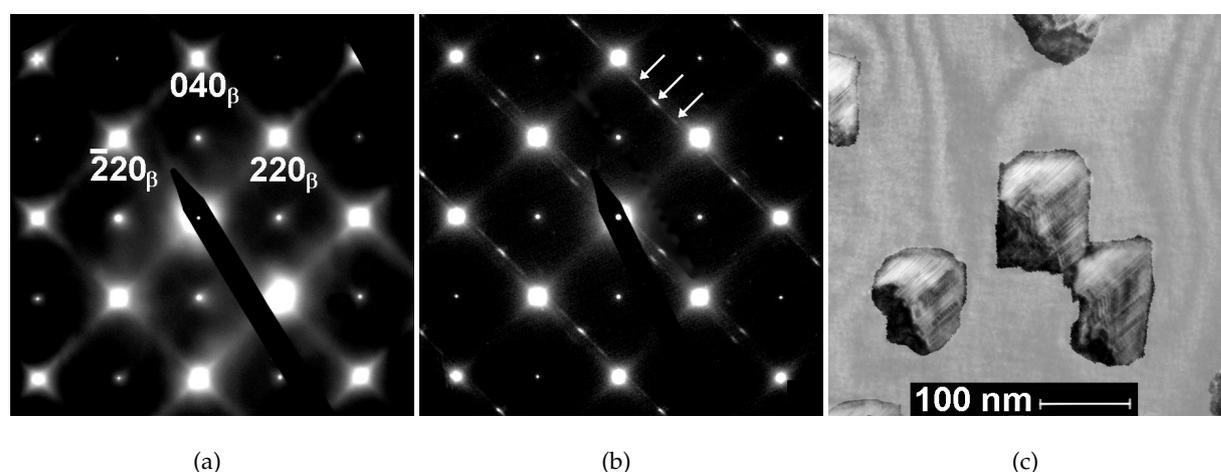
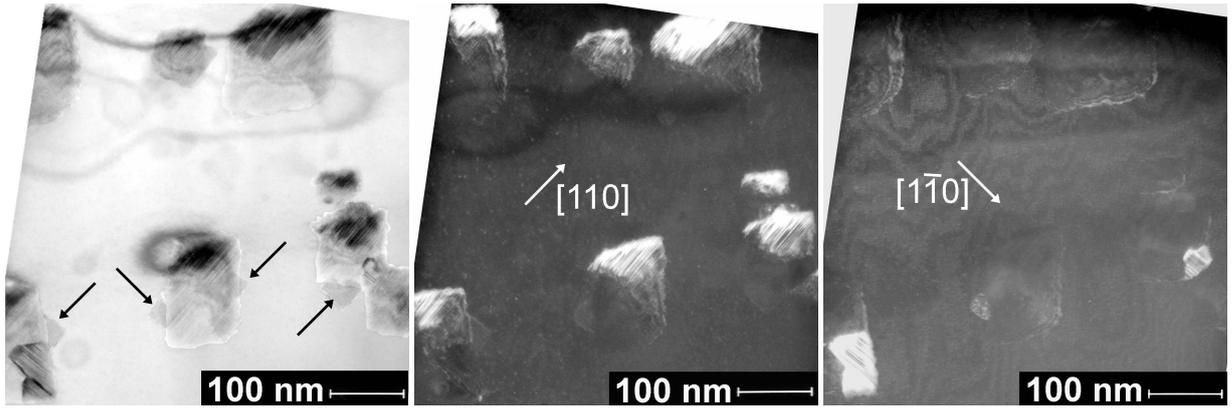


Figura 4.1: (a) Patrón de difracción $[001]_{\beta}$ de una muestra sin irradiar. (b) Patrón de difracción de una muestra irradiada con 1,2 dpa. (c) Micrografía en campo claro de una muestra irradiada con una dosis de 1,2 dpa.

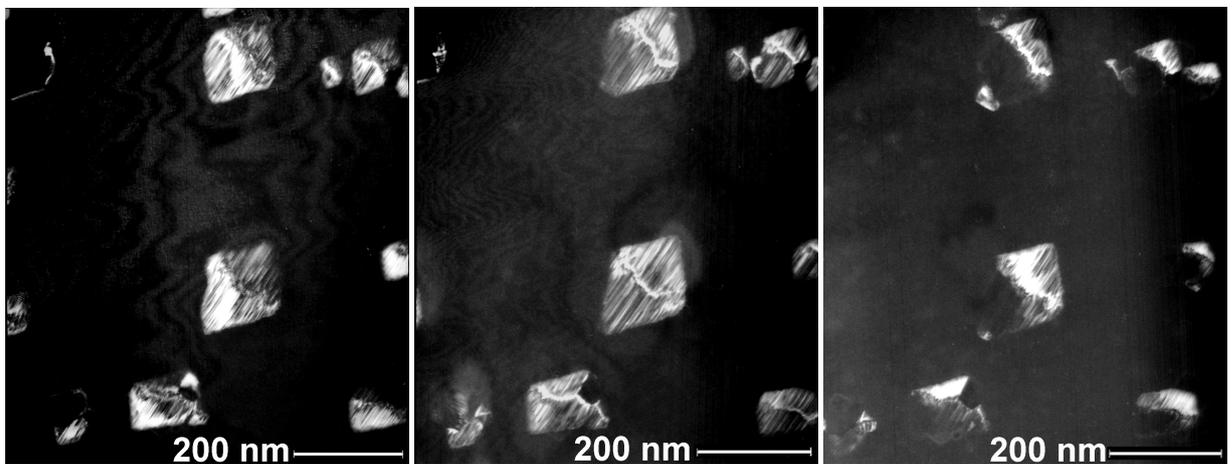
En la figura 4.1 (b) pueden apreciarse las reflexiones producidas por una sola variante de la fase compacta. Sin embargo es posible encontrar en esta muestra algunas zonas donde se presentan dos variantes que se distinguen por tener fallas de apilamiento perpendiculares entre sí en las direcciones $[110]_{\beta}$ y $[1\bar{1}0]_{\beta}$ (figura 4.2). También se observa la presencia de partículas de morfología cuadrada con sus caras orientadas en las direcciones $[110]_{\beta}$ y $[1\bar{1}0]_{\beta}$ y un tamaño medio de (44 ± 4) nm de lado (flechas negras en la figura 4.2 (a)).



(a) Micrografía en campo claro. (b) Micrografía en campo oscuro. (c) Micrografía en campo oscuro.

Figura 4.2: Micrografías de la misma zona de una muestra irradiada con una dosis de 1,2 dpa. (b) Variante con plano basal paralelo a $[\bar{1}10]_{\beta}$. (c) Variante con plano basal paralelo a $[110]_{\beta}$.

Como ya se mencionó, la mayor parte de los defectos en esta dosis presentaban estrías a lo largo de la dirección $[110]_{\beta}$. También se puede apreciar una única línea a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]_{\beta}$ que divide al defecto en dos zonas triangulares. Este efecto es más evidente en la figura 4.3 donde se muestran tres campos oscuros de la misma zona de la muestra tomadas con la reflexión extra más brillante que se encuentra entre las reflexiones 040_{β} y 220_{β} variando ligeramente la inclinación de la muestra.



(a) Micrografía en campo oscuro (b) Micrografía en campo oscuro (c) Micrografía en campo oscuro

Figura 4.3: Micrografías en campo oscuro de la misma zona de una muestra irradiada con una dosis de 1,2 dpa, rotando la muestra alrededor del eje paralelo a $[\bar{1}10]_{\beta}$.

Al rotar la muestra alrededor del eje $[\bar{1}10]_{\beta}$ se ilumina preferencialmente una zona trian-

gular o la otra del mismo defecto. Esta observación indica que las zonas triangulares de las partículas tienen una orientación levemente diferente. Dado que las estrías paralelas al plano basal en ambas zonas son paralelas, la diferencia de orientación entre las dos zonas corresponde a una leve rotación alrededor del eje perpendicular a los planos basales $[\bar{1}10]_{\beta}$.

Resultados de TEM: Microdifracción

Realizando microdifracción sobre una zona libre de defectos (figura 4.4 (b)) pueden apreciarse las reflexiones características de una estructura cúbica como la de la fase β . En tanto la microdifracción de un defecto que se encuentra asomado al borde del agujero revela un patrón de difracción más complejo, que corresponde a la superposición del patrón de microdifracción del defecto y la matriz (figura 4.4 (c)). En la micrografía de la figura 4.4 (a) se señala con flechas las zonas donde se realizaron ambas microdifracciones.

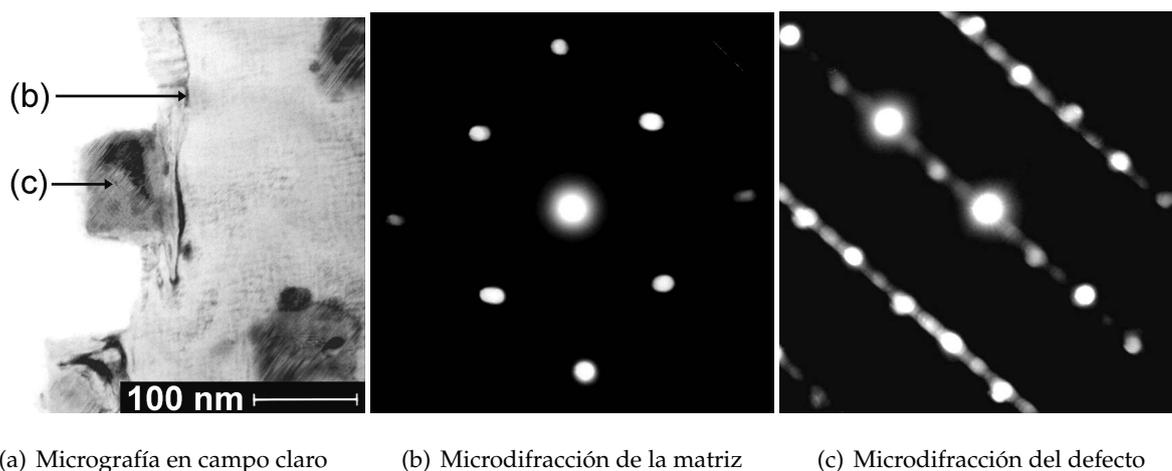
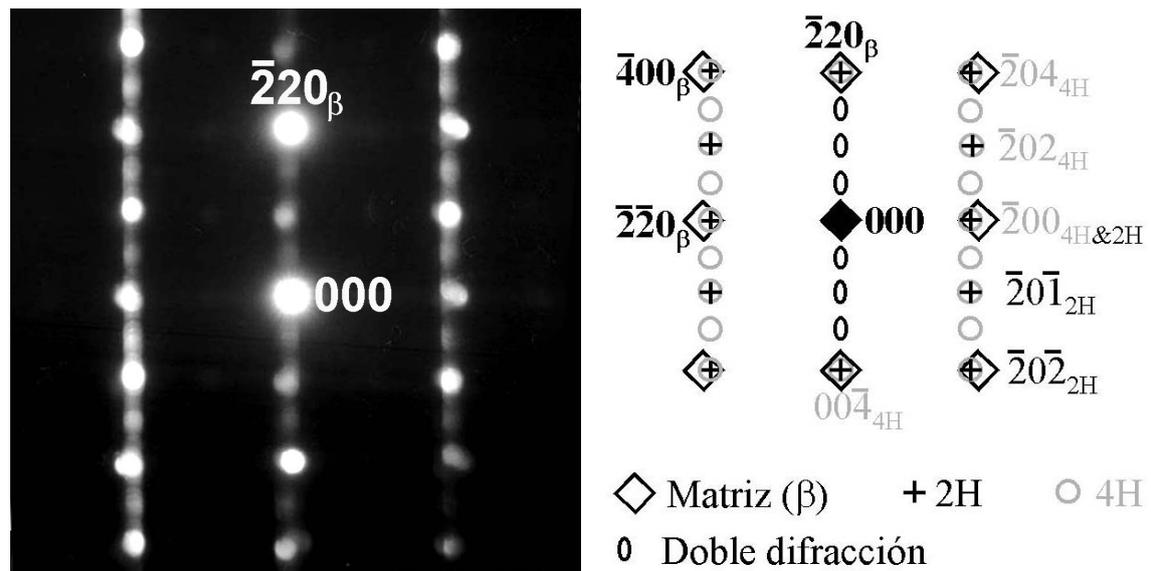


Figura 4.4: Micrografía de una muestra irradiada con una dosis de 1,2 dpa y patrones de microdifracción de matriz y defecto.

En la figura 4.5 puede verse nuevamente el patrón de difracción producido por el defecto y un diagrama interpretativo. Las reflexiones más brillantes son producidas por la fase β y una estructura 2H. Estos resultados concuerdan además con los patrones de difracción mostrados en las figuras 4.9 (c) y 4.1 (b). Las reflexiones menos intensas corresponden con un patrón característico de una estructura 4H.



(a) Patrón de microdifracción

(b) Diagrama interpretativo

Figura 4.5: Patrón de microdifracción del defecto mostrado en la figura 4.4 rotado y su diagrama interpretativo. Correspondiente a los ejes de zona $[001]_{\beta}$, $[010]_{2H}$ y $[010]_{4H}$

Resultados de TEM: Alta Resolución

La figura 4.6 muestra dos imágenes de alta resolución de dos defectos diferentes. En el primero se distingue una sola variante, mientras la figura 4.6 (b) muestra un defecto que posee ambas variantes.

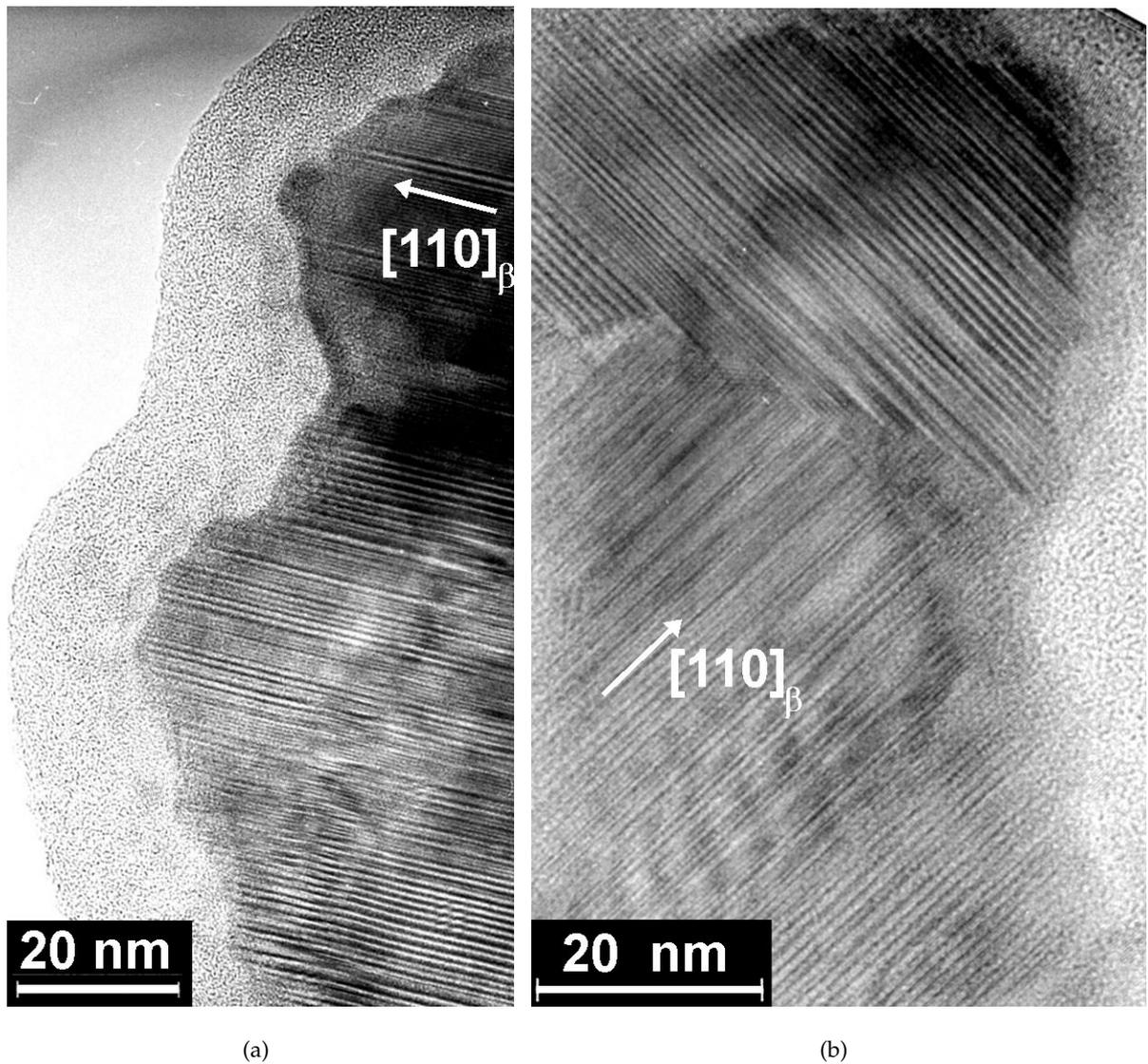


Figura 4.6: Imágenes de alta resolución de defectos en el borde de una muestra irradiada con 1,2 dpa.

La figura 4.7 (b) muestra en detalle la secuencia de apilamientos de la imagen de alta resolución recuadrada en la figura 4.7 (a). La parte superior muestra una secuencia característica de una estructura 4H, en tanto la parte inferior revela una secuencia característica de una estructura 2H. Como puede notarse este tipo de apilamientos es consistente con el patrón de microdifracción mostrado en la figura 4.4 (c) y el patrón de difracción de la figura 4.1 (b).

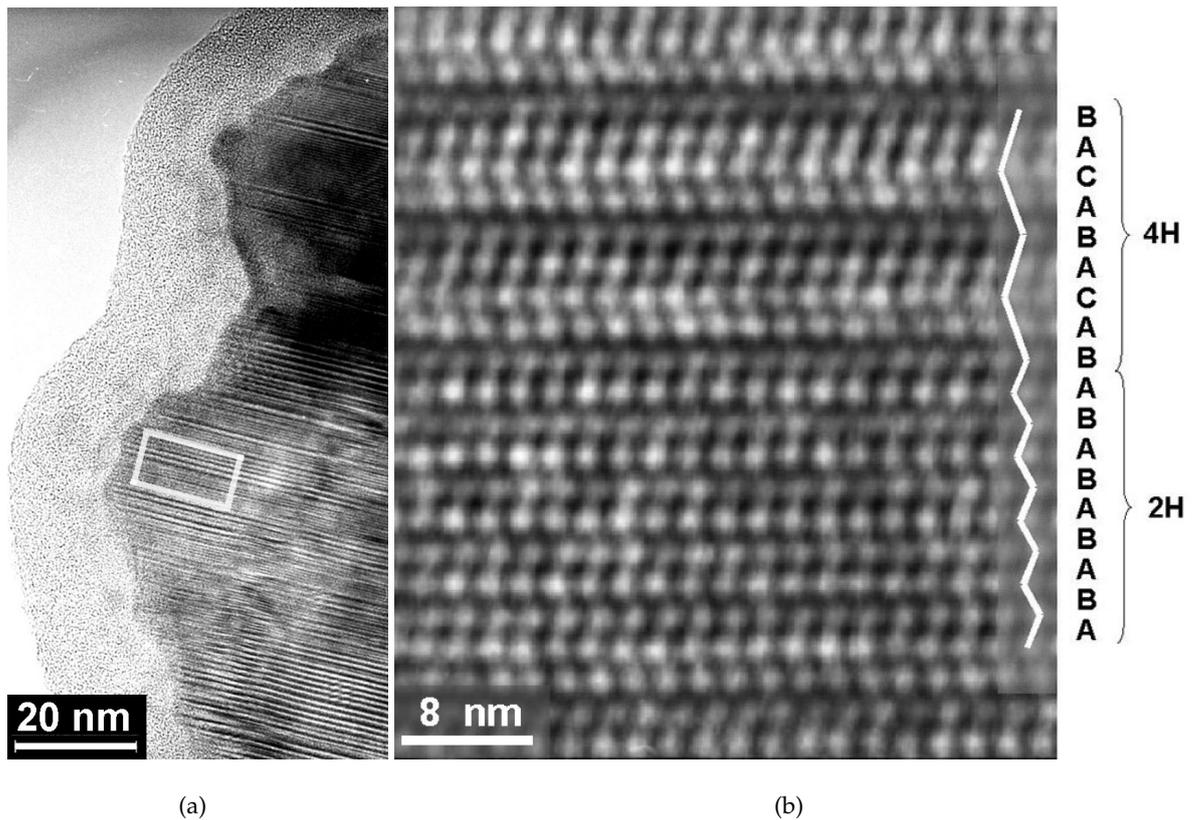


Figura 4.7: Imágenes de alta resolución en baja (a) y en alta magnificación (b). Se indica las diferentes secuencias de apilamientos ABAC y AB, pertenecientes a las estructuras 4H y 2H respectivamente.

Muestra implantada con 2,4 dpa

Resultados de SEM

Las observaciones efectuadas con microscopía electrónica de barrido sobre la muestra implantada con 2,4 dpa reveló la existencia de defectos sobre la superficie irradiada.

Cabe destacar que la cara de la muestra no irradiada presentaba una superficie lisa y sin contrastes. En la figura 4.8 se pueden notar dichos defectos en distintas magnificaciones de la misma zona de una muestra.

En la figura 4.8 (c) se observa de manera más nítida una morfología rectangular de las partículas. Estos defectos tienen un tamaño medio de (180 ± 110) nm por (110 ± 70) nm. Para obtener estos valores medios se midió sobre dos direcciones perpendiculares arbitrarias.

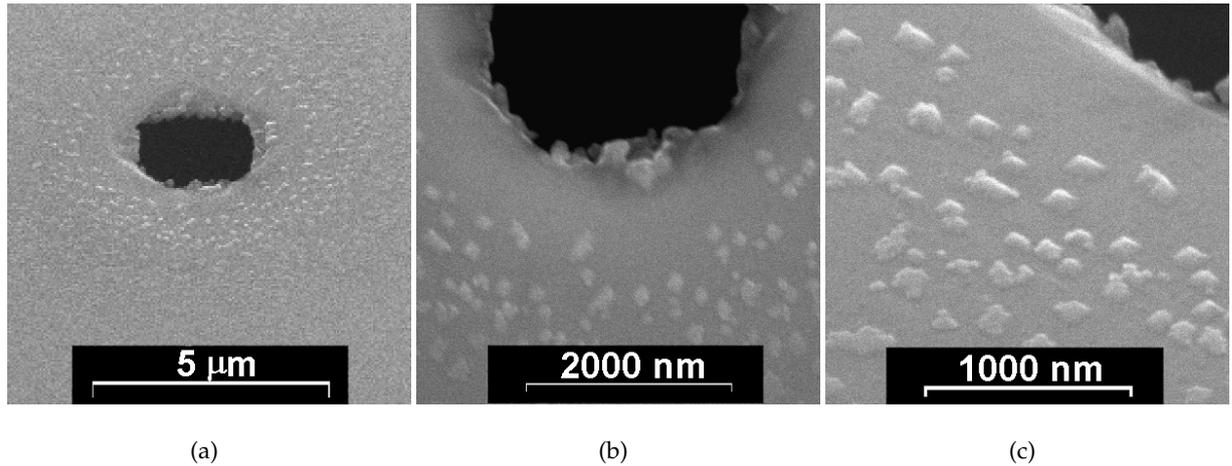


Figura 4.8: Micrografías de una muestra irradiada con una dosis de 2,4 dpa. Se observan defectos de morfología rectangular sobre la cara irradiada. (a), (b) y (c) son micrografías de la misma zona de la muestra con diferente magnificación.

Resultados de TEM convencional

La muestra implantada con una dosis de 2,4 dpa revela defectos de morfología similar a la muestra irradiada con 1,2 dpa pero de mayor tamaño (figura 4.9 (a)). Las partículas presentan también sus caras facetadas en las direcciones $[010]_{\beta}$ y $[100]_{\beta}$. El tamaño medio de estos defectos para cada una de las direcciones es de (200 ± 90) nm por (100 ± 50) nm respectivamente. Estos valores coinciden con los valores encontrados mediante microscopía de barrido, dentro del error experimental. Además los estudios realizados mediante la técnica de estereografía revelan que los defectos sobresalen por encima de la superficie de la muestra.

En la misma figura pueden observarse partículas de forma cuadrada con caras paralelas a las direcciones $[110]_{\beta}$ y $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ (indicadas con flechas negras), al igual que en la muestra implantada con una dosis menor. Estas partículas son menos abundantes que los defectos rectangulares, presentando también un tamaño medio de (44 ± 4) nm de lado. Observaciones mediante la técnica de estereografía indican que están contenidas siempre dentro de la lámina.

El patrón de difracción de la muestra implantada con 2,4 dpa también reveló reflexiones extras respecto del patrón de difracción tomado sobre una muestra no irradiada (figuras 4.9 (b) y 4.12 (a)). Estas pueden ser indexadas como producidas por una estructura hexagonal. En particular las reflexiones extra de la figura 4.9 (b) pueden ser indexadas como dos variantes perpendiculares de una estructura 2H. Estas variantes tienen sus planos basales perpendiculares entre sí.

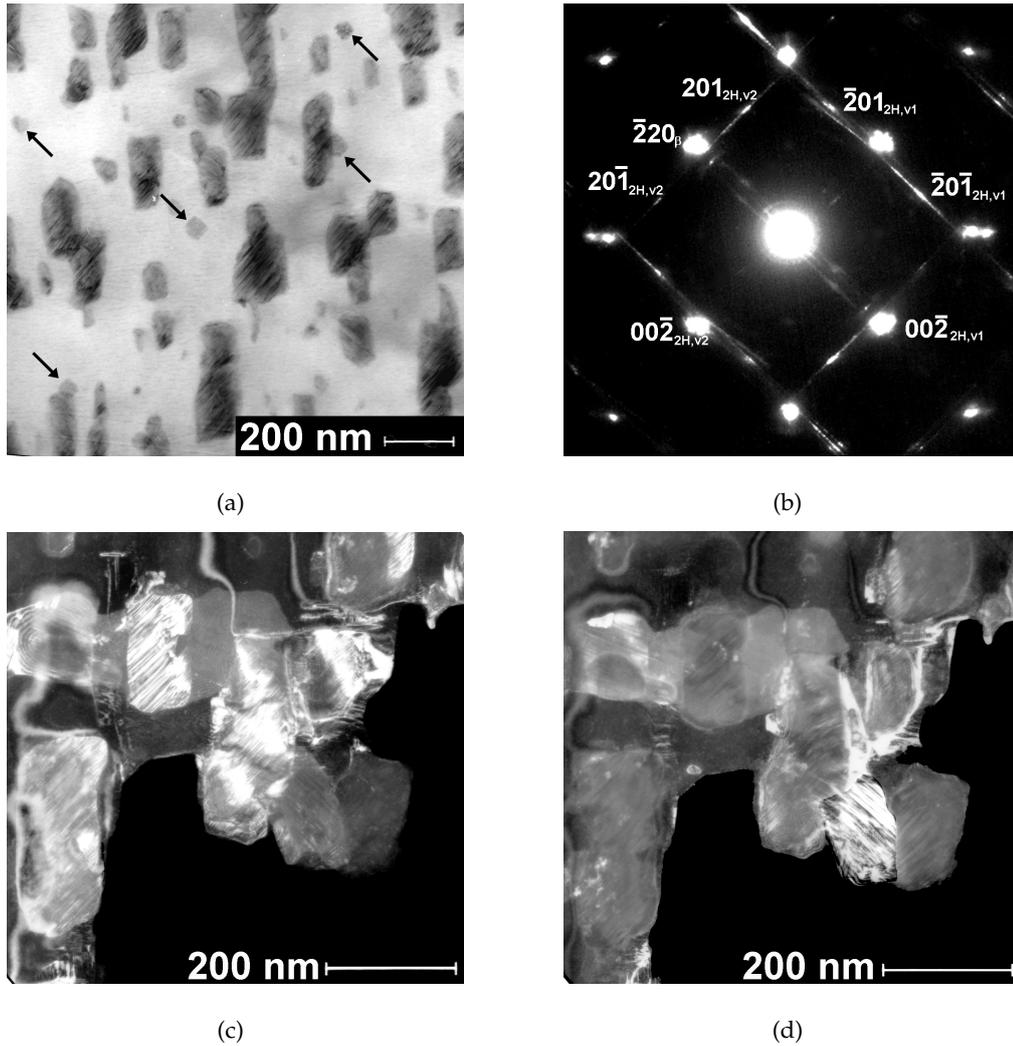


Figura 4.9: Micrografías de muestras irradiadas con 2,4 dpa. (a) Se observan defectos de morfología similar a la muestra irradiada con menor dosis. También se observan partículas cuadradas, en menor abundancia, indicadas con flechas. (b) Patrón de difracción de una muestra irradiada con 2,4 dpa, donde se observa el mismo tipo de reflexiones extra que en las muestras irradiadas con 1,2 dpa. Las micrografías de campo oscuro (c) y (d) fueron realizadas con las reflexiones $\bar{2}01_{2H,V1}$ y $201_{2H,V2}$ indicadas en (b), respectivamente.

Los patrones de difracción de las muestras irradiadas con 1,2 y 2,4 dpa exhiben reflexiones extra alargadas en las direcciones perpendiculares a los planos $\{110\}_{\beta}$, este efecto está asociado a la gran densidad de fallas en las direcciones $[110]_{\beta}$ y $[1\bar{1}0]_{\beta}$.

Las micrografías de campo oscuro (figura 4.9 (c) y (d)) fueron tomadas con las reflexiones extras $\bar{2}01_{2H,V1}$ y $201_{2H,V2}$ indicadas en el patrón de difracción de la figura 4.9 (b). Esto implica que las partículas de morfología rectangular están asociadas a las reflexiones adicionales del

patrón de difracción, cuya estructura guarda una relación de orientación definida con la matriz.

En las micrografías de campo oscuro se observa una alta densidad de fallas de apilamiento paralelas a la dirección $[110]_{\beta}$ al igual que en las de campo claro. Asimismo en la figura 4.9 (d) puede notarse la presencia de fallas de apilamiento en la dirección $[1\bar{1}0]_{\beta}$. Esta segunda variante era menos abundante que la primera.

Resultados de TEM: EDS

Se analizó la composición de las partículas de morfología rectangular, en las muestras implantadas con 2,4 dpa y 1,2 dpa mediante la técnica de XEDS. Se midió la composición en partículas que asomaban claramente al borde del agujero de la muestra y se comparó con la composición de la matriz en una posición contigua al defecto analizado y al borde del agujero. La tasa de conteo era siempre superior en las partículas que en la matriz en un factor 2 ó 3 para la muestra implantada con 2,4 dpa y en un factor 1.3 en la muestra irradiada con menor dosis. Esto indica que el espesor de la zona del defecto era mayor. Se observaron picos correspondientes al Cu, Zn y Al en todos los espectros, también se observaron picos de menor altura correspondientes al O y al C (figura 4.10).

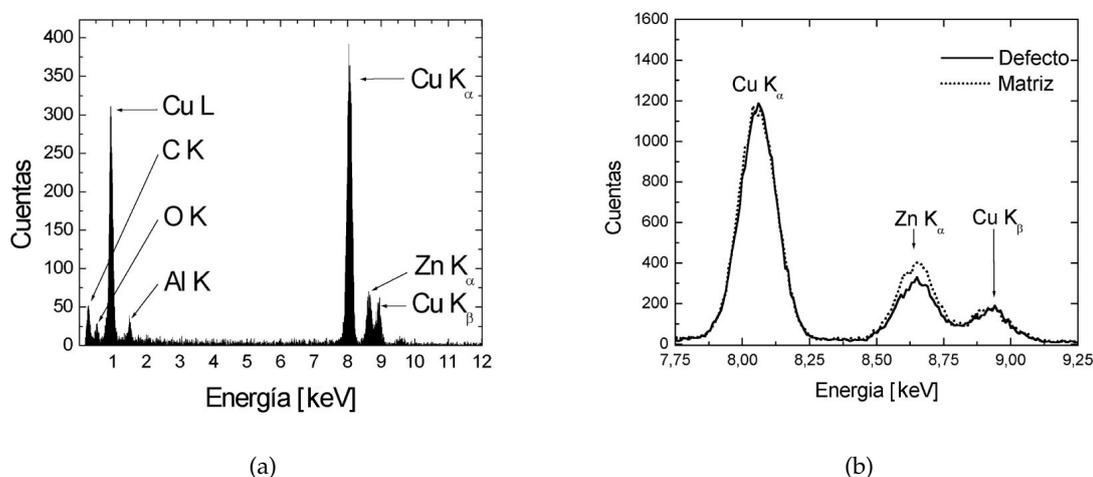


Figura 4.10: (a) Espectro del defecto, se observan los picos de Cu, Zn y Al. (b) Comparación entre los espectros del defecto y la matriz contigua, se aprecia la diferencia en el pico de Zn.

Se cuantificó el porcentaje atómico de cobre, zinc y aluminio a partir de los espectros, suponiendo que estos tres elementos son los únicos presentes en la muestra, mediante el modelo de Mott y Massey. Se emplearon un total de 33 pares de defectos y matriz contigua para determi-

nar los cocientes de porcentaje de Zn y Cu (tabla 4.1). Este cociente entre el porcentaje de Zn y el de Cu en la matriz coincide en promedio para ambas muestras con el cociente entre los porcentajes de Cu y Zn nominales de la aleación de 0,35. En cambio el cociente entre el porcentaje de Zn y el de Cu es siempre menor en el defecto. Este efecto es cualitativamente observado en la figura 4.10 (b).

Dosis [dpa]	$\frac{\%atZn}{\%atCu}$ en matriz	$\frac{\%atZn}{\%atCu}$ en defecto	$\frac{e}{a}$ estimado
2,4	0,35	0,19	1,42
1,2	0,36	0,26	1,45

Tabla 4.1: Cociente entre el porcentaje de Zn y el de Cu en los defectos producidos por irradiación.

En la tabla 4.1 puede apreciarse en forma cuantitativa la disminución de porcentaje de zinc en los defectos. El empobrecimiento en zinc es proporcional a la dosis de implantación. También se incluye en esta tabla la estimación de la concentración electrónica en las partículas inducida por el empobrecimiento en zinc. Para realizar dicha estimación se restó al porcentaje atómico de Zn nominal la diferencia de porcentaje de zinc medido entre el defecto y la matriz y se le sumó esta misma diferencia al porcentaje atómico de cobre nominal tanto como al porcentaje atómico de aluminio nominal. Cabe destacar, como valor de referencia que la concentración electrónica nominal de las aleaciones implantadas es de 1,48 (ecuación 1.1).

Muestra implantada con 30 dpa

Resultados de SEM

Las muestras irradiadas con una dosis de 30 dpa muestran huecos de forma cuadrada en las zonas cercanas al orificio realizado para las observaciones de TEM. Es decir, en las zonas donde la muestra es más delgada.

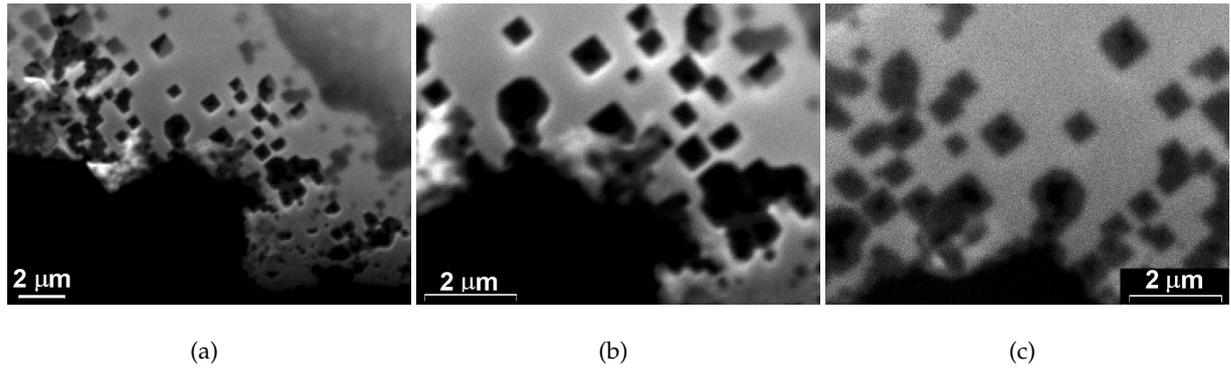


Figura 4.11: Micrografías de una muestra irradiada con una dosis de 30 dpa. Se observan defectos de morfología cuadrada. (a), (b) y (c) son micrografías de la misma zona de la muestra. (a) y (b) pertenecen a la cara **no** irradiada en tanto (c) pertenece a la cara irradiada.

En la figura 4.11 se distinguen huecos cuadrados con tamaños que van desde 130 nm hasta 750 nm y con una misma relación de orientación.

Resultados de TEM convencional

Las observaciones realizadas con microscopía electrónica de transmisión en la muestra implantada con 30 dpa revela dos tipos de microestructura presentes. En algunas zonas se aprecian algunos huecos cuadrados con sus caras paralelas a las direcciones $[010]_{\beta}$ y $[100]_{\beta}$ (figura 4.12 (d)) y otros octogonales con sus caras paralelas a las direcciones $\langle 100 \rangle_{\beta}$ y $\langle 110 \rangle_{\beta}$ (figura 4.12 (e)). Los huecos de morfología cuadrada son más abundantes que los de morfología octogonal. Los tamaños de dichos orificios oscilan entre 70 nm y 1 μm . La morfología de hueco más común es la que se aprecia en la figura 4.12 (d). En las zonas donde no se observan estos orificios aparecen grandes zonas con estrías en la dirección $[\bar{1}10]_{\beta}$ (figura 4.12 (f)). Las reflexiones adicionales en los patrones de difracción denotan la formación de fases compactas y fase gamma dentro de la misma muestra. Empleando una celda ortorrómbica construida a partir de los planos basales $\{110\}_{\beta}$, como se explicó en la sección 1.3.1 se indexaron los puntos de intensidad de la estructura compacta 2H mostrada en la figuras 4.12 (c) y 4.13 (a) tal como se indica en la figura 4.13 (b). Asimismo se indexaron las reflexiones de la fase gamma respetando una relación de orientación cúbica paralela tal como se mostró en la sección 1.2.2 (figura 4.13 (a) y (b)).

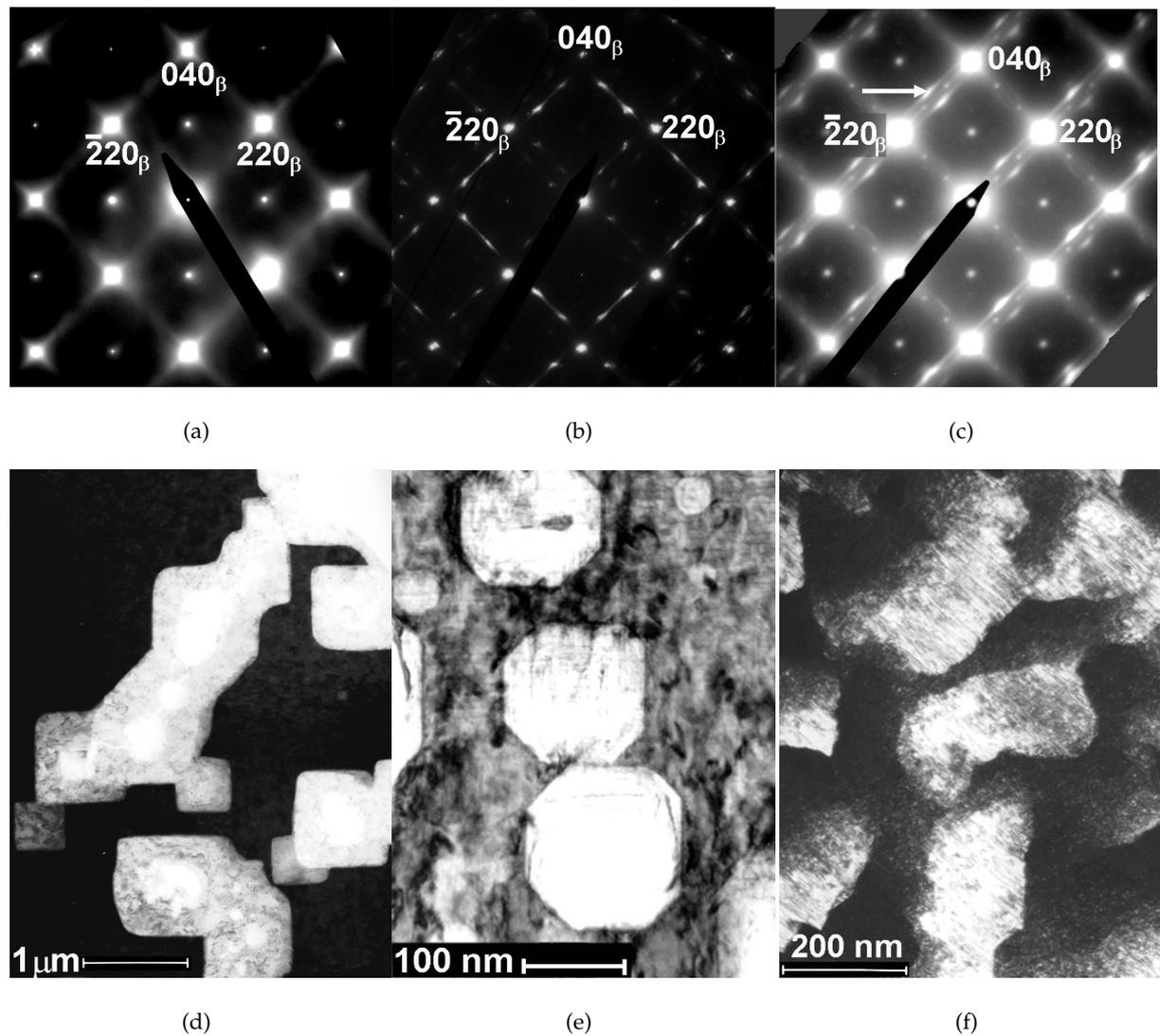
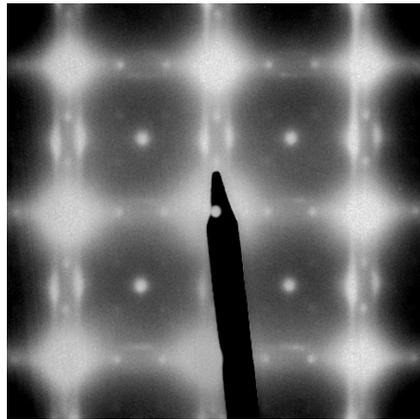


Figura 4.12: (a) Patrón de difracción de una muestra sin irradiar. (b) Patrón de difracción de la zona más delgada en una muestra irradiada con 30 dpa. (c) Patrón de difracción de la zona más gruesa en una muestra irradiada con 30 dpa. (d) y (e) Micrografías de campo claro de las zonas más delgadas de la muestra implantada con 30 dpa. (f) Campo oscuro tomado con la reflexión 201_{2H} señalada con una flecha en (c).

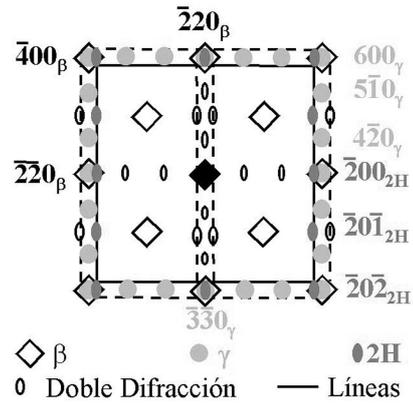
En las zonas más gruesas de la muestra aparece el patrón de difracción mostrado en la figura 4.12 (c) y 4.13 (a) en donde se observa la presencia de líneas a lo largo de las reflexiones de la fase 2H, lo que indica la presencia de una gran densidad de fallas de apilamiento basales.

En las figuras 4.12 (b) y 4.13 (c), correspondiente a la zona más delgada de la muestra se aprecia el patrón de difracción de dos variantes de una estructura fcc maclada, una con un plano compacto $\{111\}_\beta$ de macla paralela a la dirección $[110]_\beta$ y la otra con un plano compacto

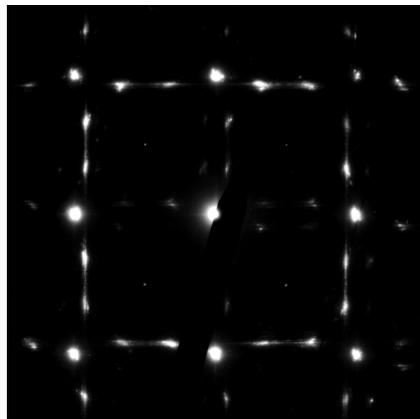
$\{111\}_\beta$ de macla paralela a la dirección $[\bar{1}10]_\beta$.



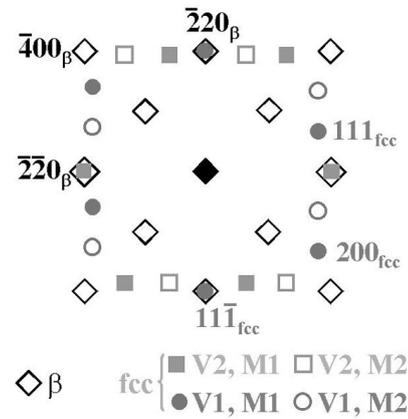
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.13: (a) Patrón de difracción mostrado en la figura 4.12 (c), rotado. (b) Diagrama interpretativo de las reflexiones de (a), correspondiente a los ejes de zona $[001]_\beta$, $[010]_{2H}$ y $[001]_\gamma$. (c) Patrón de difracción mostrado en la figura 4.12 (b) rotado. (d) Diagrama interpretativo de las reflexiones de (c), correspondiente a los ejes de zona $[001]_\beta$ y $[101]_{fcc}$. No se muestran las indexaciones correspondientes a la doble difracción, para evitar falta de claridad en el esquema.

4.2.2. Características de las muestras de Cu-Zn-Al $[110]_\beta$ y Cu-Zn-Al-Ni $[110]_\beta$ irradiadas con 300 keV

Si bien en la superficie $(110)_\beta$, se forma martensita superficial 18R en aleaciones β -Cu-Zn-Al [42], esta orientación es útil para estudiar cambios de orden. Esto es debido a que en el patrón de difracción $[110]_\beta$ aparecen reflexiones correspondientes al orden $B2$ y $L2_1$ presentes en la aleación.

Los iones de 300 keV tienen un rango de penetración de 100 nm (tabla 2.2), este espesor de muestra irradiada resultante, es deseable al momento de estudiar efectos producidos por irradiación en volumen.

La figura 4.14 muestra de manera resumida los cambios obtenidos en los patrones de difracción a medida que se incrementa la dosis de implantación en la aleación ternaria y cuaternaria. Ambas aleaciones fueron irradiadas en la dirección $[110]_{\beta}$. Seguidamente se presentarán los resultados que pueden ser agrupados en dos grandes efectos. El primer se refiere al cambio de orden de largo alcance, en tanto el segundo efecto es la inducción de fase gamma por efecto de la irradiación.

Comparando los patrones de difracción con el esquema interpretativo de la figura 4.14 (b) puede notarse que, en la aleación ternaria, las reflexiones pertenecientes al ordenamiento de primeros vecinos son claramente visibles para todas las dosis de irradiación. La intensidad relativa de estas reflexiones de orden con respecto a las reflexiones fundamentales es menor que en el patrón de difracción correspondiente a una muestra sin irradiar (figura 4.15). Esto implica que durante la irradiación se ha producido un desorden parcial de primeros vecinos, en coincidencia con los resultados anteriores [17]. En la aleación cuaternaria, también se puede observar que las reflexiones de orden correspondientes a los primeros vecinos son claramente visibles en los patrones correspondientes a las irradiaciones menores a 3 dpa. Para dosis mas altas (figuras 4.14 (i) e (j)) ocurre una transformación a una fase compacta, la cual se manifiesta en la alta intensidad de las reflexiones del tipo **MS** en la figura 4.14 (b). En particular, en la figura 4.14 (j) todas las reflexiones de la fase beta son muy débiles, lo cual indica que la fracción de material en fase beta es pequeña. Aun así, se pueden observar tenues reflexiones pertenecientes a la superestructura B2. Asimismo se puede apreciar que las reflexiones correspondientes a segundos vecinos de la superestructura $L2_1$ se ven muy tenues en la aleación ternaria irradiada con una dosis de 0,15 dpa (figura 4.14 (a)), y han desaparecido para una dosis de 1,5 dpa (figura 4.14 (c)). En cambio, estas reflexiones aún están presentes en la aleación cuaternaria irradiada con una dosis de 1,5 dpa (figura 4.14 (h)), y aún se pueden ver, aunque muy tenues, para una dosis de 3 dpa (figura 4.14 (i)).

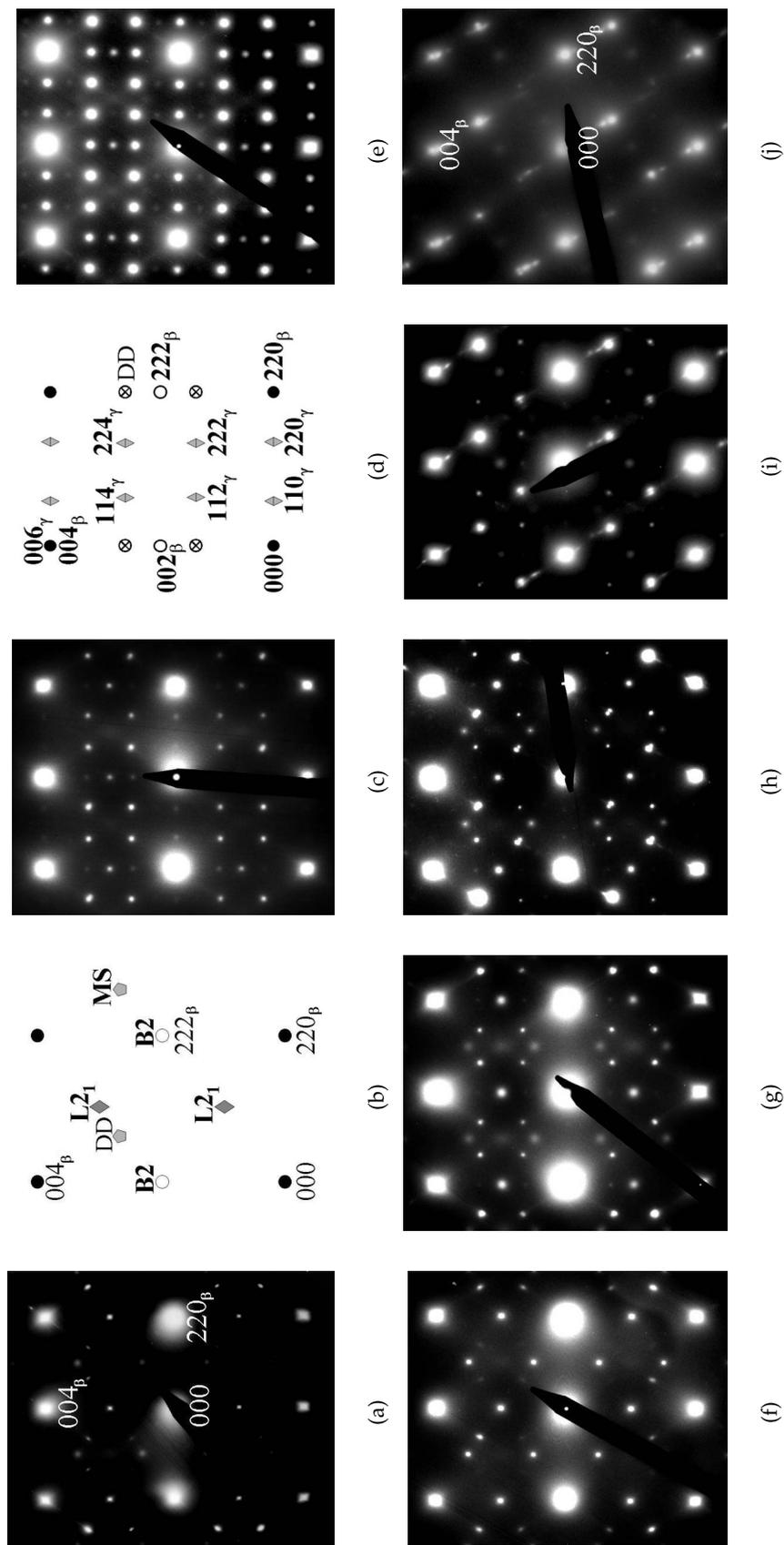


Figura 4.14: Patrones de difracción en el eje de zona $[110]_{\beta}$ para muestras irradiadas con iones de Cu de 300 keV de energía, y diagramas interpretativos de las reflexiones. (a) Muestra de Cu-Zn-Al irradiada con 0,15 dpa. (b) Diagrama interpretativo del primer cuadrante de las reflexiones. (a) Muestra de Cu-Zn-Al irradiada con 0,15 dpa. (b) Diagrama interpretativo del primer cuadrante de las reflexiones. (c) Muestra de Cu-Zn-Al irradiada con 1,5 dpa. (d) Diagrama interpretativo del primer cuadrante de (c); se indican las reflexiones pertenecientes a la fase γ ; las cruces corresponden a estructura compacta superficial (MS). La reflexión DD se produce por doble difracción. (e) Muestra de Cu-Zn-Al irradiada con 15 dpa. (f)-(j). Muestras de Cu-Zn-Al irradiadas con 0,15 dpa, 0,3 dpa, 1,5 dpa, 3 dpa y 15 dpa respectivamente.

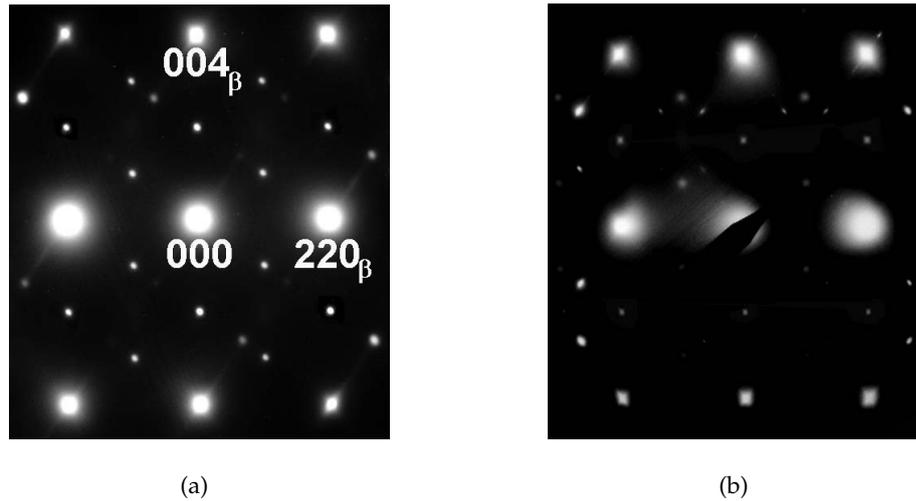


Figura 4.15: Patrones de difracción en el eje de zona $[110]_{\beta}$ para muestras de Cu-Zn-Al. Se observa la diferencia de intensidad relativa entre las reflexiones correspondientes a la superestructura B2 y la reflexión del punto de intensidad $\overline{224}_{\beta}$. (a) Muestra sin irradiar. (b) Muestra irradiada con 0,15 dpa.

En la aleación ternaria, la intensidad de las reflexiones de fase γ crece con la dosis. Se puede observar una sutil diferencia en la posición de las reflexiones de la fase γ . En la figura 4.14 (c), las reflexiones 110_{γ} y 220_{γ} no coinciden con las posiciones $1/3$ y $2/3$ de 330_{γ} , sino que están desplazadas hacia la derecha e izquierda, respectivamente. Este efecto se ha observado en precipitados pequeños inducidos por templado [44] y también en precipitados inducidos por irradiación [17], y está relacionado con la existencia de dominios de antifase en la estructura de la fase γ [44]. Para altas dosis, las reflexiones 110_{γ} y 220_{γ} tienen las posiciones conmensuradas en $1/3$ y $2/3$ de 330_{γ} respectivamente, indicando el crecimiento de los dominios de antifase. La figura 4.16 muestra nuevamente los patrones de difracción de la figura 4.14 (c) y (e) con líneas guía dispuestas a $1/3$ y $2/3$ de 330_{γ} respectivamente, a fin de apreciar más fácilmente el ordenamiento de la fase γ . En la aleación cuaternaria las reflexiones correspondientes a la fase γ crecen en intensidad a medida que aumenta la dosis de irradiación hasta un valor de 1,5 dpa (figura 4.14 (f-h)). La intensidad generada por las reflexiones de la fase γ es muy similar en ambas aleaciones para dosis entre 0,15 y 1,5 dpa. Sin embargo a partir de esta dosis las reflexiones de la fase γ decrecen en intensidad mientras son cada vez más apreciables las reflexiones generadas por la fase compacta. La precipitación de fase γ ha sido detectada por primera vez con estos experimentos en la aleación cuaternaria.

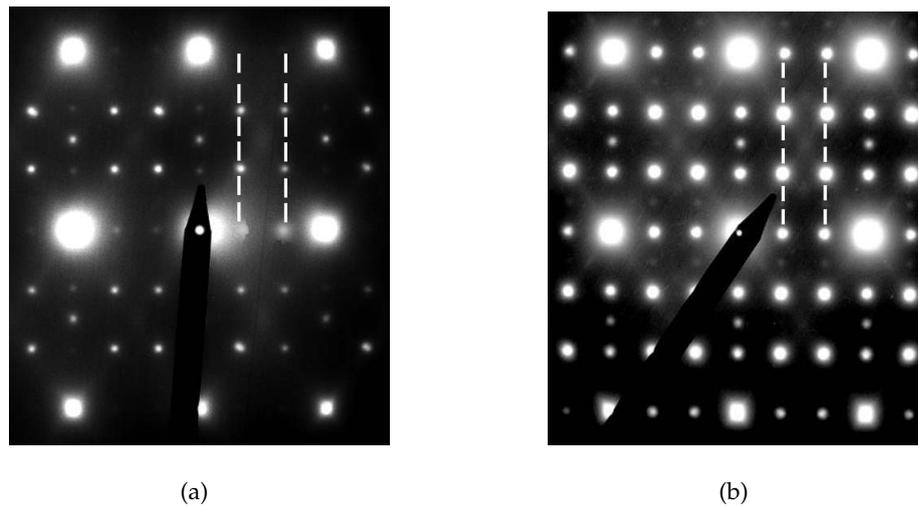
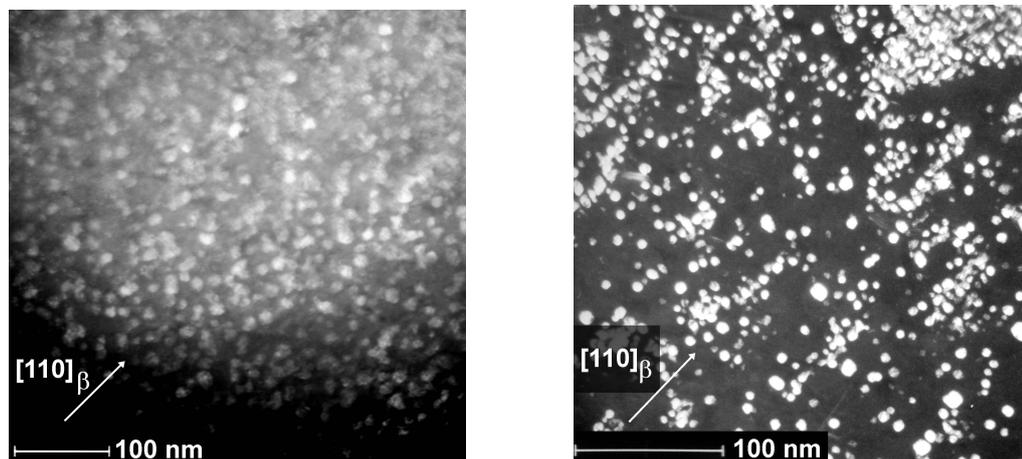


Figura 4.16: Patrones de difracción en el eje de zona $[110]_{\beta}$ para muestras de Cu-Zn-Al irradiadas con iones de Cu de 300 keV. Las líneas entrecortadas están dispuestas a $1/3$ y $2/3$ de 330_{γ} respectivamente. (a) Muestra irradiada con 1,5 dpa. (b) Muestra irradiada con 15 dpa.

En la figura 4.17 se muestran imágenes de precipitados gamma. Las micrografías de campo oscuro fueron obtenidas a partir de la reflexión adicional 112_{γ} de las figuras 4.14 (c) y 4.14 (h). El tamaño medio de los precipitados es de $(10,4 \pm 0,6)$ nm en la aleación ternaria y $(8,4 \pm 1,0)$ nm en la aleación cuaternaria para una dosis de irradiación de 1,5 dpa.

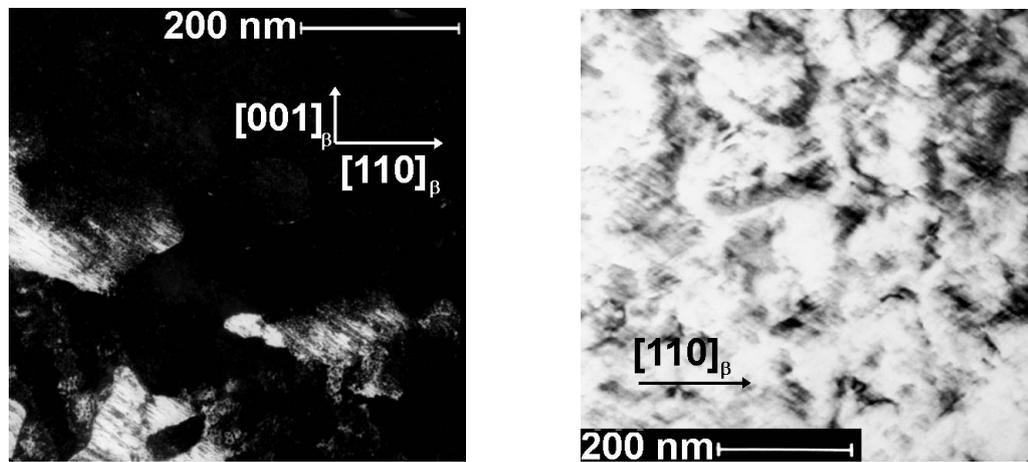


(a) Campo oscuro obtenido con la reflexión 112_{γ} (figura 4.14 (c)).

(b) Campo oscuro obtenido con la reflexión 112_{γ} (figura 4.14 (h)).

Figura 4.17: Precipitados de fase gamma en muestras de Cu-Zn-Al (a) y Cu-Zn-Al-Ni (b), implantadas con iones de Cu con una dosis de 1,5 dpa.

En la figura 4.18 se muestran imágenes de campo oscuro con la reflexión que se produce por doble difracción (figuras 4.14 (a) y (b)). La posición de esta reflexión coincide con el punto de intensidad 114_γ (figuras 4.14 (d) y (e)), y es necesario inclinar la muestra a fin de desexcitar la reflexión de la fase γ .



(a) Campo oscuro obtenido con la reflexión del tipo DD (figura 4.14 (e)).

(b) Campo oscuro obtenido con la reflexión del tipo DD (figura 4.14 (j)).

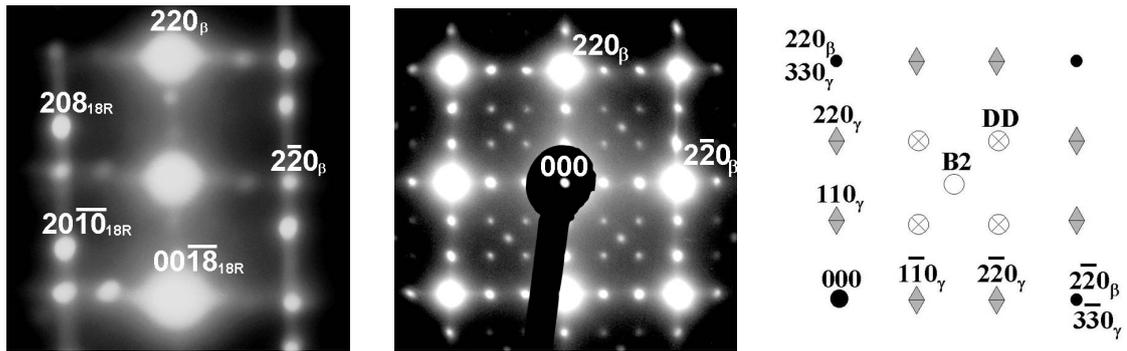
Figura 4.18: Fase compacta en muestras de Cu-Zn-Al (a) y Cu-Zn-Al-Ni (b), implantadas con iones de Cu con una dosis de 15 dpa.

Estas imágenes revelan una morfología que presenta zonas extensas de forma irregular, con huecos o "islas", muy diferente a la de los precipitados γ . Esta morfología es similar a la observada en la referencia [18], que fue atribuida a la formación de una fase compacta sobre la superficie, inducida por irradiación. Las fases compactas pueden ser las fases martensíticas 2H y/o 18R.

Determinación de la fase compacta

Para conocer la estructura de la fase compacta se rotaron las muestras irradiadas en forma paralela al eje $[\bar{1}10]_\beta$ hacia el eje de zona $[001]_\beta$. En las figuras 4.19 y 4.20 se muestran patrones de difracción correspondientes al eje de zona $[001]_\beta$ de muestras de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ni respectivamente, ambas implantadas con una dosis de 15 dpa. La figura 4.19 (a) corresponde a las zonas más delgadas de la muestra. Se distinguen las reflexiones de la fase β y reflexiones adicionales correspondientes a la estructura 18R (las reflexiones tipo $2\ 0\ 14_{18R}$ y $2\ 0\ 2_{18R}$ no se observan debido a su baja intensidad). La figura 4.19 (b) corresponde a las zonas más gruesas

de la muestra, en donde se observan reflexiones de la fase γ , indexadas en la figura 4.19 (c).



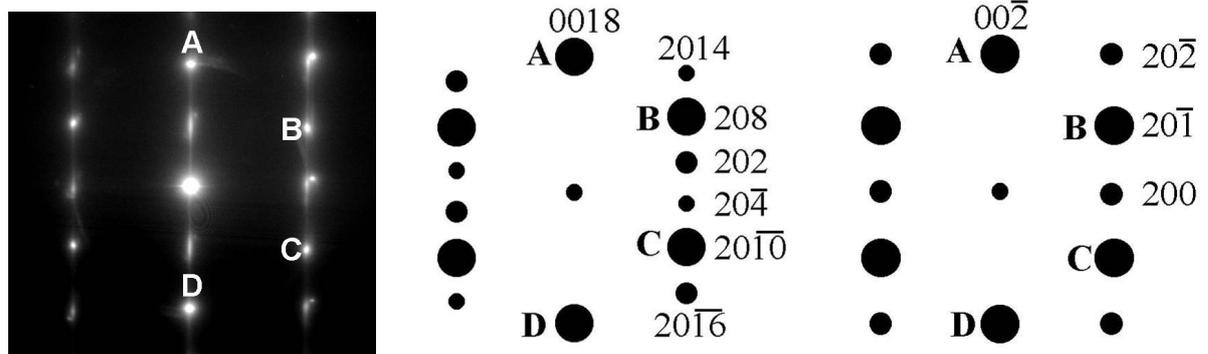
(a) Patrón de difracción de fase β y de fase martensita 18R con orientación $(0\bar{1}0)_{18R}$.

(b) Patrón de difracción de fase β y de fase γ .

(c) Diagrama interpretativo de las reflexiones de (b). DD: doble difracción, B2: reflexiones de la superestructura B2.

Figura 4.19: Patrones de difracción del eje de zona $[001]_{\beta}$ para una muestra de Cu-Zn-Al irradiada con 15 dpa y diagrama interpretativo de las reflexiones.

En el patrón de difracción mostrado en la figura 4.20 (a) se distinguen las reflexiones de la fase β y reflexiones adicionales que muestran una distribución diferente a las reflexiones adicionales de la figura 4.19. Esto indica que la secuencia de apilamiento de la estructura compacta es diferente. En la figura 4.20 (b) y (c) se observa un esquema del patrón de difracción generado por el apilamiento de una estructura compacta 18R y 2H respectivamente.



(a) Patrón de difracción de fase β y de fase compacta.

(b) Esquema del patrón de difracción de una estructura 18R.

(c) Esquema del patrón de difracción de una estructura 2H.

Figura 4.20: Patrón de difracción del eje de zona $[001]_{\beta}$ para una muestra de Cu-Zn-Al-Ni irradiada con 15 dpa y diagramas simulados correspondientes a las estructuras 18R y 2H.

Estos esquemas muestran la indexación de la fase correspondiente así como la nomenclatu-

ra para determinar ángulos empleada en la tabla 4.2.

	18R [9]	2H [10]	Valores experimentales
Ángulo AB	66,6	61,9	$63,1 \pm 0,3$
Ángulo BC	58,9	56,2	$55,6 \pm 0,5$
Ángulo CD	54,5	61,9	$60,5 \pm 0,5$

Tabla 4.2: Comparación entre los ángulos medidos en la figura 4.20 y las estructuras compactas 2H y 18R.

La tabla 4.2 muestra una comparación de ángulos entre las reflexiones de la estructura compacta y los valores calculados para las estructuras 18R y 2H. El mejor acuerdo se obtiene para la segunda.

4.3. Discusión

4.3.1. Análisis de la estabilidad de fases

En la superficie $(110)_\beta$ de muestras de fase β -Cu-Zn-Al sin irradiar siempre existe una fina capa de martensita de estructura compacta 18R cuyo espesor es de alrededor de 10 nm. Por efecto de la irradiación, el espesor de esta fase compacta crece [17]. Los resultados de la sección 4.2.2 muestran que en la aleación ternaria, la estructura de la fase compacta no varía, manteniéndose 18R. En cambio, en la aleación de Cu-Zn-Al-Ni con orientación $[001]_\beta$, se formó una fracción considerable de una estructura compacta de tipo hexagonal 2H. En la superficie $(001)_\beta$ se han obtenido fases de estructura tipo hexagonal 2H o 4H por irradiación con iones en muestras de β -Cu-Zn-Al con superficie $(001)_\beta$ [18] y por dezincado de muestras de β -Cu-Zn con superficie $(001)_\beta$ [45]. Asimismo en este trabajo se vio la formación de fases hexagonales en las irradiaciones $[001]_\beta$ en Cu-Zn-Al. En las fases martensíticas, la estructura más estable para la composición de las aleaciones estudiadas es la 18R, que es la que se forma espontáneamente por debajo de la temperatura M_s . La martensita 2H es estable para concentraciones electrónicas mayores a 1,5 (sección 1.3.1). Por otra parte es de esperar que los efectos balísticos causados por la irradiación produzcan una pérdida de orden de largo alcance (un indicio de esta suposición lo da la ausencia de las reflexiones características de orden en los patrones de difracción de los defectos con estructura hexagonal). En [46] se estudia la competencia entre la estabilidad de fases de estructuras desordenadas como función de la concentración electrónica (e/a). Los

resultados indican que para $e/a < 1,42$ la fase más estable es la que posee una estructura fcc, en tanto para $e/a > 1,42$ la fase más estable es la de estructura hexagonal. Esto estaría indicando una concordancia entre los resultados obtenidos para las irradiaciones con 1,2 dpa y 2,4 dpa. Para ambas dosis se detectó una fase con estructura hexagonal que poseía un porcentaje menor de zinc respecto a la matriz de fase β (sección 4.2.1). La pérdida de zinc trae aparejada un descenso de concentración electrónica de 1,45 y 1,42 para los experimentos de 1,2 dpa y 2,4 dpa respectivamente (tabla 4.1), respecto del valor nominal (1,48).

En las muestras irradiadas hasta 30 dpa se observaron zonas con estructura fcc (figura 4.12 (b)). Si bien no se pudo determinar la composición de la fase con dicha estructura, los experimentos anteriores indicarían una tendencia a disminuir la concentración electrónica al aumentar la dosis de irradiación. Asumiendo la validez de dicha suposición nuevamente habría concordancia con [46]. Es decir al aumentar la dosis hasta 30 dpa, la concentración electrónica sería menor a 1,42 y la fase más estable sería la que posee una estructura fcc.

4.3.2. Modelo fenomenológico para la formación de partículas de fase hexagonal a partir de una matriz bcc.

Este modelo se emplea para predecir la interfaz de menor energía entre una estructura bcc y una estructura compacta.

Las estructuras compactas son descritas formalmente mediante una celda unidad ortorrómbica, con los vectores a_{hex} y b_{hex} contenidos en el plano basal y el vector c_{hex} perpendicular al mismo¹. La relación de orientación entre las partículas inducidas por irradiación mostradas en las figuras 4.9 y 4.4 y la matriz está dada por:

$$\begin{aligned} (001)_{hex} &\parallel (\bar{1}10)_{\beta}, \\ [100]_{hex} &\parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}, \\ [010]_{hex} &\parallel [001]_{\beta}. \end{aligned}$$

En la figura 4.21 se puede observar que la reflexión 002_{hex} de las partículas coincide con la reflexión $\bar{2}20_{\beta}$ de la matriz, lo que indica que el cociente de las distancias interplanares está dado por:

$$r_c = \frac{d_{002,hex}}{d_{\bar{2}20,\beta}} = 1. \quad (4.1)$$

¹ $_{hex}$: se refiere a una estructura 2H ó 4H

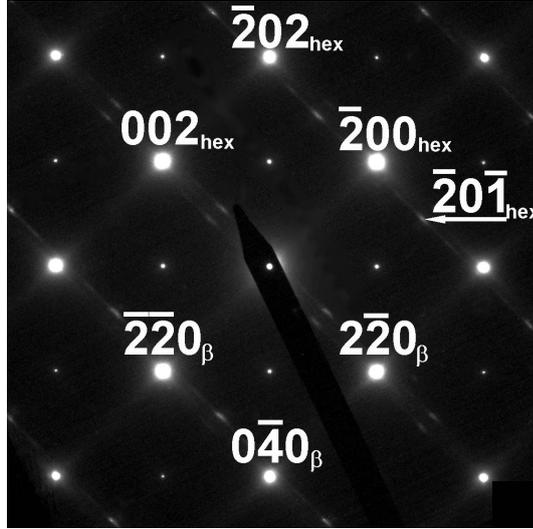


Figura 4.21: Patrón de difracción de una muestra irradiada con 1,2 dpa. Se muestra la indexación de la fase β y la fase hexagonal, desde los ejes de zona $[001]_{\beta}$ y $[010]_{hex}$.

Las reflexiones de la estructura compacta paralelas a la dirección que une los puntos de intensidad 220_{β} con 040_{β} muestran un corrimiento hacia el haz transmitido. A partir de este corrimiento se puede calcular el cociente de las distancias interplanares:

$$r_a = \frac{d_{200,hex}}{d_{220,\beta}} = 1,06 \pm 0,01. \quad (4.2)$$

Para calcular el plano de hábito de menor distorsión entre las partículas inducidas por irradiación y la matriz se emplea la teoría fenomenológica. Si bien esta teoría es mayormente empleada en transformaciones martensíticas, aquí se pretende calcular la menor distorsión entre las estructuras y la relación de orientación entre las partículas y la matriz.

La transformación de bcc a una estructura compacta puede ser entendida como una distorsión de Bain que transforma los planos $(110)_{\beta}$ en planos compactos (deformación homogénea), más un deslizamiento que produce los apilamientos observados experimentalmente (deformación heterogénea), más una rotación rígida que deje los planos invariantes sin rotación (figura 1.4). En el caso de la estructura hexagonal no se precisa la deformación heterogénea. Sea el sistema de coordenadas:

$$\mathbf{x} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta} \parallel [100]_{hex}; \mathbf{y} = [001]_{\beta} \parallel [010]_{hex}; \mathbf{z} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1}10]_{\beta} \parallel [001]_{hex};$$

Empleando los cocientes calculados a partir de los datos experimentales r_a y r_c y asumiendo que el cambio de volumen es despreciable, la matriz de distorsión estará dada por:

$$B = \begin{pmatrix} b_1 & 0 & 0 \\ 0 & b_2 & 0 \\ 0 & 0 & b_3 \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

Para que no exista cambio de volumen debe cumplirse la condición $b_1 b_2 b_3 = 1$, es decir $b_1 = r_a = 1,06$, $b_2 = \frac{1}{b_1} = 0,94$ y $b_3 = r_c = 1$.

Que el parámetro de distorsión de Bain b_3 sea igual a 1 implica que existe una línea invariante paralela al eje z. Para encontrar la otra línea invariante contenida en plano (x,y) con coordenadas (u,v,0), debe cumplirse la la condición:

$$u^2(b_1^2 - 1) + v^2(b_2^2 - 1) = 0, \quad (4.4)$$

dado de $b_2 = \frac{1}{b_1}$ la ecuación 4.4 puede ser escrita también como:

$$b_1^2 u^2 - v^2 = 0. \quad (4.5)$$

Los polos de los planos invariantes que resultan de la distorsión de Bain tienen un ángulo con respecto al eje y dado por:

$$\theta_{1,2} = \arctan(\pm v/u) = \pm \arctan(b_1) = \pm 48^\circ. \quad (4.6)$$

Estos polos están indicados con cruces en la figura 4.22 y tienen una ubicación cercana a $(\bar{1}11)$ y $(1\bar{1}1)$.

Esto indica que existen dos variantes con planos basales paralelos que tienen un plano invariante con la matriz. Para calcular la rotación rígida de cada variante se calcula el ángulo α , el cual indica cuánto está rotado el vector (u,v,0) luego de la deformación de Bain, respecto de la matriz.

$$\cos \alpha = \frac{2 b_1}{1 + b_1^2}. \quad (4.7)$$

Para este caso $\alpha = \pm 3,3^\circ$. Este resultado indica que los planos invariantes están rotados entre sí $\pm 3,3^\circ$ respecto del eje z. Este modelo predice dos planos invariantes inclinados 48° de la superficie $(001)_\beta$, cada uno asociado con una variante. Las dos variantes tendrían planos basales paralelos y estarían rotadas $6,6^\circ$ entre sí, lo cual es consistente con los resultados (figura 4.3).

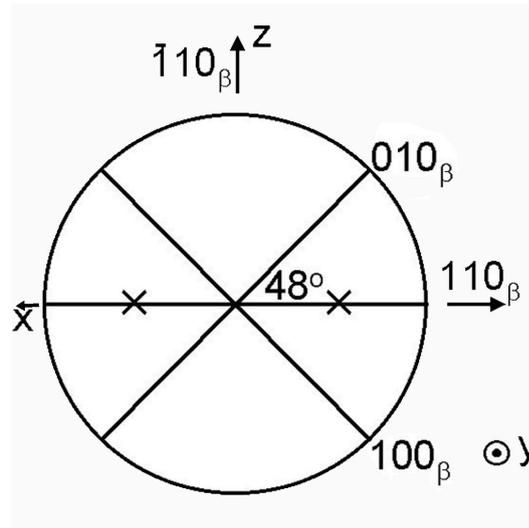


Figura 4.22: Proyección estereográfica donde se muestran los planos invariantes resultantes del modelo fenomenológico de la transformación de una estructura bcc a una 2H.

Sin embargo, la traza de la intersección del plano sin distorsión hallado en la superficie $(001)_\beta$ es del tipo $\langle 110 \rangle_\beta$, mientras que las partículas observadas tienen facetas paralelas a las direcciones $[100]_\beta$ y $[010]_\beta$. Este problema motiva la siguiente sección donde se estudia el caso de una interfaz paralela a la superficie, considerando que las partículas sobresalen de la superficie.

4.3.3. Modelo de interfaz plana entre las partículas hcp y la matriz bcc.

Se graficaron las posiciones atómicas correspondientes a los planos $(001)_\beta$ y $(010)_{2H,4H}$, paralelos a la superficie de la muestra (figura 4.23) respetando el sistema de coordenadas descrito en la sección 4.3.2, donde los cuadrados de color negro indican la posición de los átomos ubicados sobre los planos $\{001\}_\beta$ y los círculos de color rojo indican la posición de los átomos ubicados arriba de los planos $\{001\}_\beta$, desplazados en media celda de estructura B2. Dicho de otra manera, los cuadrados de color negro indican la posición de los átomos en las subredes 1 y 2, en tanto los círculos de color rojo indican la posición de los átomos en las subredes 3 y 4 de las cuatro subredes fcc interpenetradas mostrada en la figura 1.2. Posteriormente se introdujo una distorsión de 1,06 en la dirección $[110]_\beta$ y se realizó un corrimiento de los planos $(110)_\beta$ tal como se explica en la sección 1.3.1 de manera tal de generar los apilamientos correspondientes a una estructura 2H o 4H. Es decir, se formó un apilamiento tipo AB o tipo ABAC, donde los

cuadrados huecos indican la posición de los átomos ubicados sobre el plano de los cuadrados llenos y los anillos de color rojo indican la posición de los átomos ubicados sobre el plano de los círculos llenos.

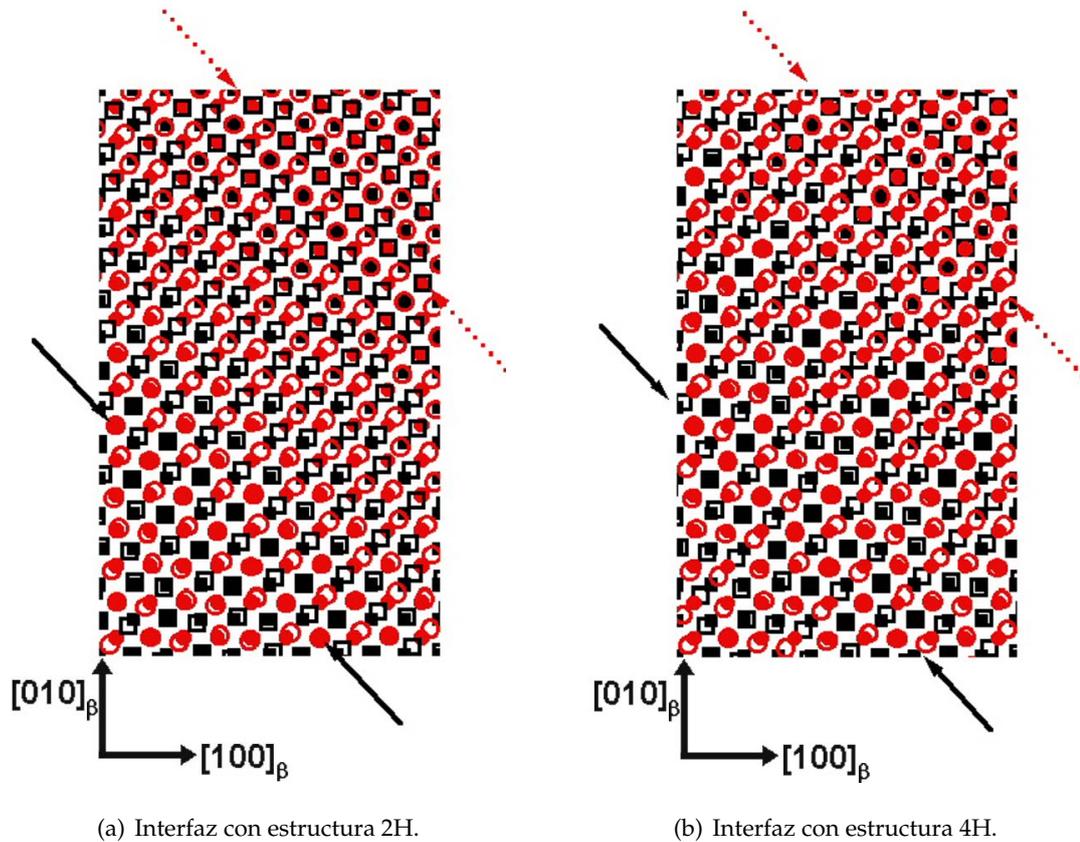


Figura 4.23: Simulación de una interfaz planar entre la matriz y la partícula para las estructuras 2H (a) y 4H (b). Las flechas negras indican las líneas de coincidencia y las rojas las de anti-coincidencia.

Como puede apreciarse en la figura 4.23 existen lugares (sobre la dirección $[\bar{1}10]_{\beta}$) donde la posición de los átomos de la matriz coinciden con la posición de los átomos de la partícula, en el plano $\{001\}_{\beta}$. Estos sitios donde se solapan los símbolos llenos con los huecos, se denotan en la figura 4.23 con flechas negras. También pueden apreciarse desde otra dirección estas líneas de coincidencia en la figura 4.24 (a).

Debido a la diferencia de un 6% en la distancia interplanar entre los planos $(110)_{\beta}$ de la matriz y los planos paralelos a éstos en la partícula, las posiciones atómicas por encima y por debajo de la interfaz se desfasan progresivamente hasta llegar a las flechas rojas punteadas (figura 4.23). A lo largo de estas líneas, que se han denominado *líneas de anti-coincidencia*, las

posiciones de los átomos de la partícula de fase compacta contiguos a la interfaz no corresponden a un mínimo de energía, sino a un máximo. Esta situación se muestra en la figura 4.24 (b). Es decir, considerando a los átomos contiguos a un lado y al otro de la interfaz, cada sitio en la partícula sobre la dirección $[\bar{1}10]_{\beta}$ esta ubicado en una posición energéticamente desfavorable. Por el contrario, en la estructura 4H uno de cada cuatro sitios sobre la línea de anti-coincidencia esta ubicado en una posición energéticamente favorable. Esto puede verse en la figura 4.23 (b), en donde, a lo largo de la línea indicada con flechas punteadas rojas la mitad de los símbolos negros huecos se superponen con los símbolos rojos llenos, y la otra mitad de los cuadrados negros huecos están desplazados respecto de los círculos rojos llenos. En cambio, en la figura 4.23 (a), todos los cuadrados huecos se superponen a los círculos rojos llenos. Esta observación sugiere una energía interfacial es menor para el caso de una interfaz plana con una partícula de estructura 4H que para una partícula con estructura 2H.

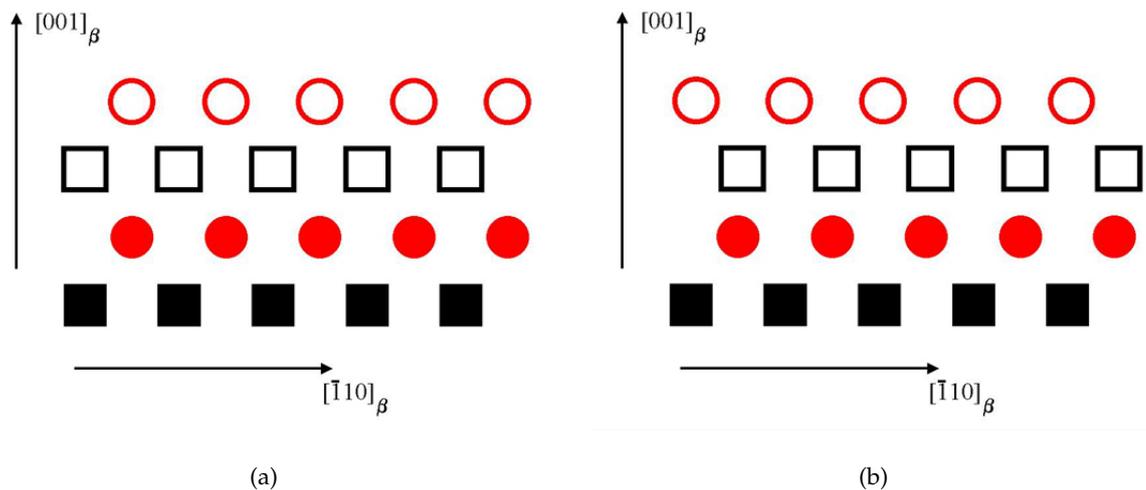


Figura 4.24: Líneas de coincidencia y anti-coincidencia en una interfaz plana $(001)_{\beta}$ entre las partículas hexagonales (símbolos vacíos) y la matriz bcc (símbolos llenos).

Las líneas de anti-coincidencia que contiene átomos en posiciones energéticamente desfavorables se pueden eliminar rotando la estructura compacta alrededor el eje $[\bar{1}10]_{\beta}$ a lo largo de una línea de coincidencia, hasta superponer los átomos de la partícula con los de la matriz en la línea de anti-coincidencia. Esta rotación de $2,2^{\circ}$ se muestra en la figura 4.25. En esta figura la dirección de las líneas de coincidencia o anti-coincidencia es perpendicular al papel. También puede observarse que las filas de átomos de la matriz en la dirección $[001]_{\beta}$ se continúan en la partícula con un leve cambio de orientación, como se indica con la línea de puntos, salvo para

una de las filas de la matriz (la octava desde el borde izquierdo), que se interrumpe.

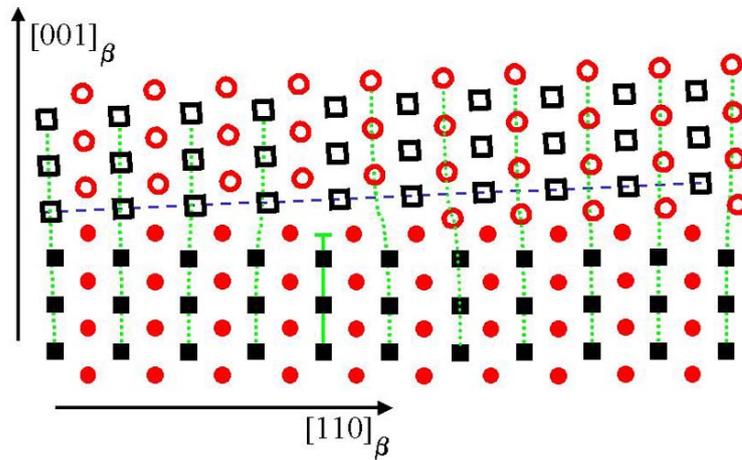


Figura 4.25: Partícula rotada respecto de la matriz alrededor del eje $[\bar{1}10]_{\beta}$. Después de 16 planos se evita la anti-coincidencia.

Este modelo sugiere que es posible una interfaz plana aproximadamente paralela al plano $(001)_{\beta}$ de la matriz, la cual contiene defectos cada 16 planos en la dirección $[110]_{\beta}$ y explicaría la rotación entre la matriz y la partícula, observada experimentalmente en la figura 4.3.

4.3.4. Formación de voids

La formación de voids ha sido ampliamente reportada tanto en metales puros como en aleaciones como producto de la irradiación con diversos iones [47]. En general, este tipo de defectos se forma en metales y aleaciones con estructura fcc irradiando a temperaturas superiores a los 700 K. En tanto, los metales puros y las aleaciones con estructura bcc presentan formación de voids irradiando a altas temperaturas y también a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente [48, 49]. Asimismo simulaciones de dinámica molecular muestran que se necesita una temperatura menor para formar voids en estructuras bcc que en estructuras fcc bajo condiciones de irradiación similares. En este trabajo los voids se observaron sólo en las muestras irradiadas con la máxima dosis, indicando que hay un período de incubación para lograr la nucleación de cavidades. Si durante este período de incubación se forman zonas de fase compacta, la formación de voids allí se ve inhibida. La estructura de las fases compactas puede comportarse como una estructura fcc donde no se observa formación de voids al irradiar a temperatura ambiente. Esto explicaría la observación de cavidades en las zonas en donde no

hay transformación a fases compactas.

Tanto los metales puros como los aceros con estructura bcc, muestran una dispersión en tamaño de voids para determinadas temperaturas y dosis de irradiación. No obstante los tamaños medios de estos defectos son ordenes de magnitud menores a los encontrados en este trabajo. Solo a modo de ejemplo el Mo irradiado con neutrones a 1273 K presenta un tamaño medio de voids de 20 nm [50]. Tanto en [50] como en irradiaciones con Ni realizadas sobre Nb se detectan orificios facetados en las direcciones $\langle 100 \rangle_{bcc}$ y $\langle 110 \rangle_{bcc}$ [51, 52]. A diferencia del presente trabajo donde las facetas mayoritarias se encuentran paralelas a $\langle 100 \rangle_{\beta}$, en [50, 51, 52] las facetas mayoritarias son paralelas a $\langle 110 \rangle_{bcc}$. Este efecto es llamativo, dado que las superficies $\{110\}_{\beta}$ tienen menor energía superficial que las superficies $\{100\}_{\beta}$ en una estructura bcc. Pero como las irradiaciones de este trabajo se llevaron a cabo a temperatura ambiente (temperatura baja en relación a la empleada en [50, 51, 52]), la morfología de las cavidades podría no corresponder a la que se esperaría en el equilibrio termodinámico, sino la determinada por la movilidad de las interfaces.

4.3.5. Cambios del grado de orden por irradiación

Los resultados experimentales de la irradiación con iones de Cu de 300 keV realizada sobre probetas de Cu-Zn-Al $[110]_{\beta}$ y Cu-Zn-Al-Ni $[110]_{\beta}$, muestran efectos cualitativamente similares en ambas aleaciones pero con algunas diferencias importantes (figura 4.14). En primer lugar, el orden de segundos vecinos persiste hasta dosis más elevadas en la aleación cuaternaria que en la ternaria, mientras que en las dos aleaciones el grado de orden de primeros vecinos decrece con la dosis en forma cualitativamente similar, por lo menos hasta dosis de 1,5 dpa. En la referencia [17] se mostró que el grado de orden bajo irradiación se debe a la competencia de dos efectos: el desorden inducido por desplazamientos balísticos, y el reordenamiento por difusión de vacancias. Dado que las energías involucradas en el desplazamiento de átomos de sus posiciones de equilibrio son mucho mayores que las energías de orden, es de esperar que la eficiencia de la irradiación para producir desorden por efectos balísticos sea similar en las dos aleaciones. La cinética de reordenamiento depende de la energía de orden (relacionada con la temperatura de orden) y la movilidad de los defectos puntuales. Es decir, las dos aleaciones tienen un comportamiento similar frente a la irradiación respecto del grado de orden de primeros vecinos. Dado que las temperaturas de orden de primeros vecinos en las dos aleaciones son similares (tabla 4.3), estos resultados sugieren que la movilidad de defectos es similar en las dos

aleaciones. Pero, como se mencionó en la motivación (sección 4.1) este argumento se contradice con los resultados encontrados con aniquilación de positrones [41], donde se encontró que la cinética de vacancias es mas rápida en β -Cu-Zn-Al que en β -Cu-Zn-Al-Ni.

Aleación	T_{B2} [K]	T_{L2_1} [K]	referencia
Cu-Zn-Al	800	550	[2]
Cu-Zn-Al-Ni	850	720	[15]

Tabla 4.3: Tabla comparativa de temperaturas de orden encontradas para aleaciones ternarias y cuaternarias.

Los resultados sugieren que la incorporación de un 3 % de Ni en la aleación cuaternaria inhibe la movilidad de las vacancias retenidas por templado, pero no afecta la movilidad de las vacancias introducidas por irradiación.

4.3.6. Precipitación de la fase gamma por irradiación

Los resultados de la sección 4.2.2 indicaron que la fase gamma puede ser inducida por irradiación tanto en aleaciones ternarias como en cuaternarias. Dado que la formación de la fase γ requiere la creación y difusión de vacancias los resultados de la sección 4.2.2 son consistente con el análisis de resultados de la sección 4.3.5 que indica que la movilidad de las vacancias en ambas aleaciones es similar.

La similitud de la precipitación de la fase gamma por irradiación en ambas aleaciones (Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ni), contrasta con la formación de fase gamma mediante experimentos de templado en las dos aleaciones. Mientras que la aleación ternaria presenta formación de fase γ para templados desde temperaturas entre 673 K y 973 K, en la aleación cuaternaria no se ha observado precipitación de fase γ luego de tratamientos de templado. Esta diferencia puede estar relacionada con la menor movilidad de vacancias retenidas por experimentos de templado en la aleación cuaternaria [41]. La formación de precipitados de fase gamma por irradiación en la aleación cuaternaria sugiere que a inhibición de formación de fase γ es de tipo cinética y no termodinámica en experimentos de templado.

Se constató que las desviaciones respecto de las posiciones conmensuradas ($1/3$ y $2/3$ de $(330)_\gamma$) de las reflexiones $(110)_\gamma$ y $(220)_\gamma$, respectivamente, decrecen con la dosis. Este efecto se debe a la eliminación de bordes de antifase y por lo tanto aparece un orden en la estructura de la fase γ inducida por irradiación, que comienza siendo similar a la fase γ del Cu-Zn para

dosis bajas, hacia la estructura de equilibrio de la fase γ -Cu-Zn-Al al aumentar la dosis. Una evolución similar se observa en los precipitados inducidos por templado, con un tratamiento de envejecimiento [44].

4.4. Conclusiones

Se presenta a continuación un resumen de los resultados más sobresalientes así como también las conclusiones a las que dió origen el análisis de la **microestructura** observada en las muestras de **Cu-Zn-Al** con orientación $[001]_{\beta}$ **irradiadas con 170 keV**.

- Las partículas tienen estructura similar pero morfología diferente a aquellas encontradas en experimentos de irradiación en condiciones similares, y en experimentos de dezinca-do.
- Se observaron partículas de morfología rectangular con lados paralelos a las direcciones cristalográficas $[100]_{\beta}$ y $[010]_{\beta}$.
- La estructura de las partículas es compacta con una mezcla de apilamientos tipo hexagonal AB (estructura 2H) y $ABAC$ (estructura 4H).
- Se constató que dichas partículas presentan estrías correspondientes a fallas de apilamiento paralelas a las direcciones $[110]_{\beta}$ y $[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$ con eje de zona $[001]_{\beta}$ paralelo a $[010]_{2H}$.
- Las partículas presentan una composición menor en Zn respecto de la matriz. Es decir, presentan una menor e/a que la estructura de la fase matriz β .
- Las partículas rectangulares sobresalen por sobre la superficie irradiada de la muestra. El tamaño de éstas aumenta con la dosis de irradiación.
- Se observó formación de estructura fcc para altas dosis de irradiación (30 dpa).

A partir de estos resultados se concluye que:

- El cambio de composición y la falta de un plano de hábito de orientación favorable (paralelo a la superficie), sugieren que la formación de partículas está favorecida por efectos difusivos generados por la irradiación.

- La formación de una estructura hexagonal desordenada es consistente con la evaluación de la estabilidad de fases con estructuras compactas desordenadas como función de la concentración electrónica [46]. La formación de la estructura fcc a altas dosis (30 dpa) estaría motivada por una reducción en la concentración electrónica.

Los resultados más sobresalientes en cuanto al **cambio de grado de orden** de largo alcance y la **formación de fase γ** de las irradiaciones realizadas con **300 keV** sobre las muestras de **Cu-Zn-Al** $[110]_{\beta}$ y **Cu-Zn-Al-Ni** $[110]_{\beta}$ se enumeran a continuación:

- Existe un similar grado de orden de largo alcance a primeros vecinos y un mayor grado de orden de largo alcance a segundos vecinos en aleaciones cuaternarias que en aleaciones ternarias, ante la misma dosis de irradiación.
- Se observa formación de precipitados γ en aleaciones cuaternarias irradiadas.

Estos resultados indican que:

- El agregado de un 3 % de Ni en una aleación de Cu-Zn-Al no afecta significativamente el comportamiento de la fase beta bajo irradiación. La formación de fase gamma inducida por irradiación y la persistencia el orden de largo alcance en la aleación cuaternaria son consistentes con una alta movilidad de vacancias inducidas por irradiación. Este efecto contrasta con la fuerte reducción de movilidad de vacancias retenidas por experimentos de templado en aleaciones de Cu-Zn-Al-Ni [15].
- La irradiación con iones de cobre en Cu-Zn-Al-Ni induce precipitación de fase γ . Esto indica que la inhibición de formación de fase γ por tratamientos de templado en la aleación cuaternaria se debe a razones cinéticas y no termodinámicas.

Capítulo 5

Irradiación con iones rápidos y pesados de alta energía

5.1. Motivación del estudio de estabilidad de las fases β y 18R bajo irradiación con iones rápidos y pesados

En $Ni - Zr_2$, $Ni_3 - B$ y $Ni - Ti$ se han observado tracks individuales asociadas a la transferencia de energía mediante excitaciones electrónicas por efecto de irradiación con iones rápidos y pesados [32]. Se ha reportado la formación de tracks amorfos e incluso la formación de tracks amorfos rodeados de fase austenita en la fase martensita de Ni-Ti [32, 33] para una tasa de transferencia de energía $\frac{dE}{dx} \geq 40 \frac{keV}{nm}$. Sin embargo la fase austenita de Ni-Ti no presenta cambios al ser implantada con iones de alta energía. En la primera parte de este capítulo se analiza el efecto de la irradiación con iones rápidos y pesados sobre la fase de altas temperaturas en Cu-Zn-Al. Luego se estudia la formación de defectos y la estabilidad de la fase 18R inducida por irradiación con alta transferencia de energía variando el tipo de ion incidente y la fluencia. Finalmente se estudió la estabilización inducida por irradiación mediante la determinación de los parámetros de red empleando la técnica de CBED. Los antecedentes indican que aleaciones de similar composición muestran una estabilización importante al ser irradiadas con electrones o protones [21, 38]. Asimismo la determinación de los parámetros de red empleando la técnica de CBED ha sido utilizada para encontrar el grado de estabilización en muestras de 18R-Cu-Zn-Al con diferentes tratamientos térmicos [53] llegando a un buen acuerdo con datos de estabilización bajo similares condiciones medidos mediante RX [54].

5.2. Resultados

5.2.1. Irradiación de fase beta

El patrón de difracción de las muestras en fase beta de Cu-Zn-Al irradiadas con iones de Au de 600 MeV y 0,063 dpa en la dirección $[001]_{\beta}$ presenta reflexiones extra (figura 5.1 (a)) respecto del patrón de difracción observado en muestras no irradiadas (figura 4.1 (a)).

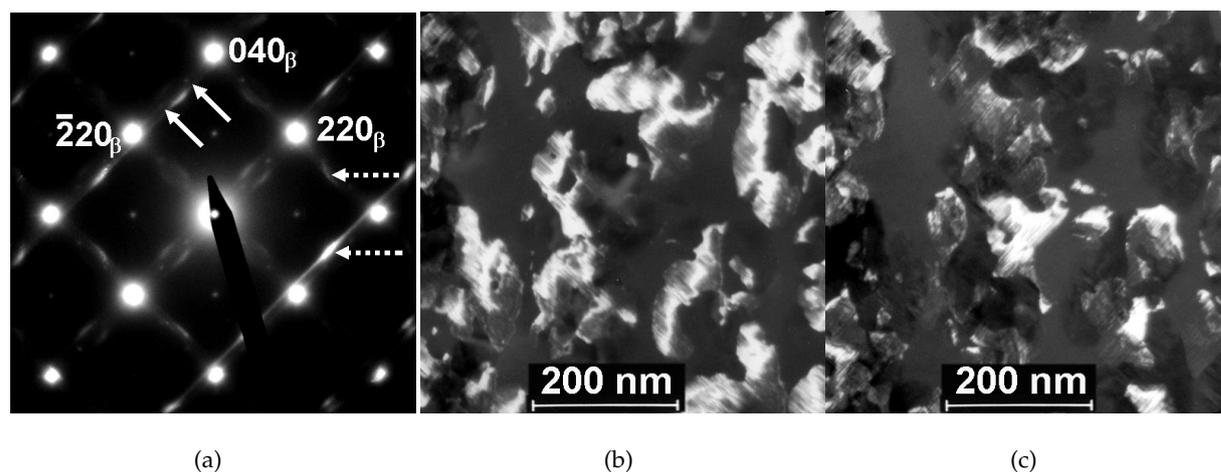


Figura 5.1: (a) Patrón de difracción de una muestra irradiada con Au de 600 MeV y una dosis de 0,063 dpa. (b) y (c) Micrografías de campo oscuro tomadas con la reflexión extra entre los puntos de intensidad 400_{β} y $\bar{2}20_{\beta}$ y la reflexión extra entre los puntos de intensidad 400_{β} y 220_{β} respectivamente, indicadas con flechas horizontales en (a)

Las reflexiones extra provienen de fases compactas (indicadas con flechas horizontales en la figura 5.1 (a)) y fase gamma (indicadas con flechas oblicuas en la figura 5.1 (a)), cuya indexación detallada se presentó en la figura 4.13 (b). Las reflexiones extra provenientes de la fase compacta son producidas por dos variantes de la estructura 2H. Estas variantes tienen sus planos basales perpendiculares entre sí. Las reflexiones de dicha estructura, muestran además un ligero alargamiento en una dirección y una tenue línea que los une indicando la presencia de una alta densidad de fallas de apilamiento paralelas al plano basal.

Las micrografías en campo oscuro realizadas con las reflexiones extra indicadas con flechas de línea cortada en la figura 5.1 (a), revelan que las dos variantes presentan una morfología irregular. En cada variante se observan estrías paralelas a cada plano basal correspondiente a las fallas de apilamiento (figura 5.1 (b) y (c)).

Todos estos resultados son similares a los obtenidos por irradiación con iones de menor

energía, sin embargo la dosis crítica requerida para obtener estos efectos por irradiación con iones rápidos y pesados es mucho menor (capítulo 4, [17] y [18]).

5.2.2. Irradiación de fase 18R

Resultados de TEM convencional

Se irradiaron muestras de 18R-Cu-Zn-Al desde la orientación $[210]_{18R}$ ya que desde este eje de zona las fallas basales se encuentran de canto y además es una buena orientación para estudios por microscopía electrónica de alta resolución.

Los patrones de difracción de todas las muestras en fase 18R irradiadas con iones rápidos y pesados no mostraron diferencias significativas respecto del patrón de difracción de las muestras no irradiadas y sometidas al mismo tipo de preparación (sección 2.4.3). Sin embargo las imágenes de campo claro tomadas en condiciones cinemáticas y cerca del eje $[210]_{18R}$ revela defectos nanométricos en todas las muestras implantadas (figura 5.2).

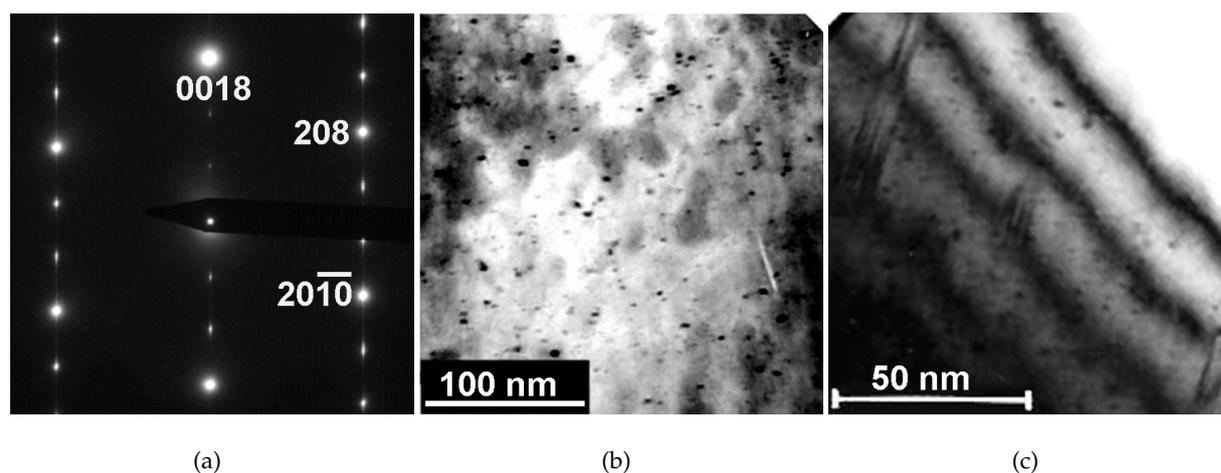


Figura 5.2: (a) Patrón de difracción de una muestra de 18R-Cu-Zn-Al implantada con iones de Au de 350 MeV. (b) Campo claro de la misma muestra, micrografía tomada a $0,7^\circ$ del eje de zona $[210]_{18R}$. Se observan defectos nanométricos. (c) Campo claro de una muestra de 18R-Cu-Zn-Al implantada con iones de Xe de 230 MeV. Las franjas de espesor muestran que la densidad de defectos observada es independiente del espesor de la muestra.

En la figura 5.2 (c) se observan varias franjas de espesor junto con una densidad de defectos homogénea. Esto indica que la densidad de defectos observada es independientemente del espesor de la muestra.

Estos defectos se observaron tanto en las muestras en que se habían removido unos $5 \mu m$

de espesor de la superficie irradiada, antes de adelgazar la muestra para ser observada en el microscopio electrónico de transmisión, como en las que la zona analizada es contigua a la superficie irradiada. Es decir que este tipo de defectos inducido por la irradiación de iones rápidos existe a lo largo de todo el rango de implantación (el rango medio de implantación es de $15 \mu\text{m}$, sección 2.7).

Los defectos inducidos por la irradiación presentan una morfología similar independientemente de la energía depositada y la fluencia. Todos ellos son alargados en la dirección paralela al plano basal, con un tamaño medio en esa dirección de $(3,4 \pm 0,5) \text{ nm}$ y de $(1,9 \pm 0,4) \text{ nm}$ en la dirección perpendicular.

Asimismo se observó el mismo tipo de comportamiento en muestras de Cu-Al-Ni en fase 18R que en muestras de Cu-Zn-Al en fase 18R, implantadas con iones de Xe de 230 MeV. El patrón de difracción no varió respecto del patrón de difracción de una muestra sin irradiar, en tanto las micrografías de campo claro de las muestras irradiadas revelaron una gran densidad de defectos nanométricos (figura 5.3).

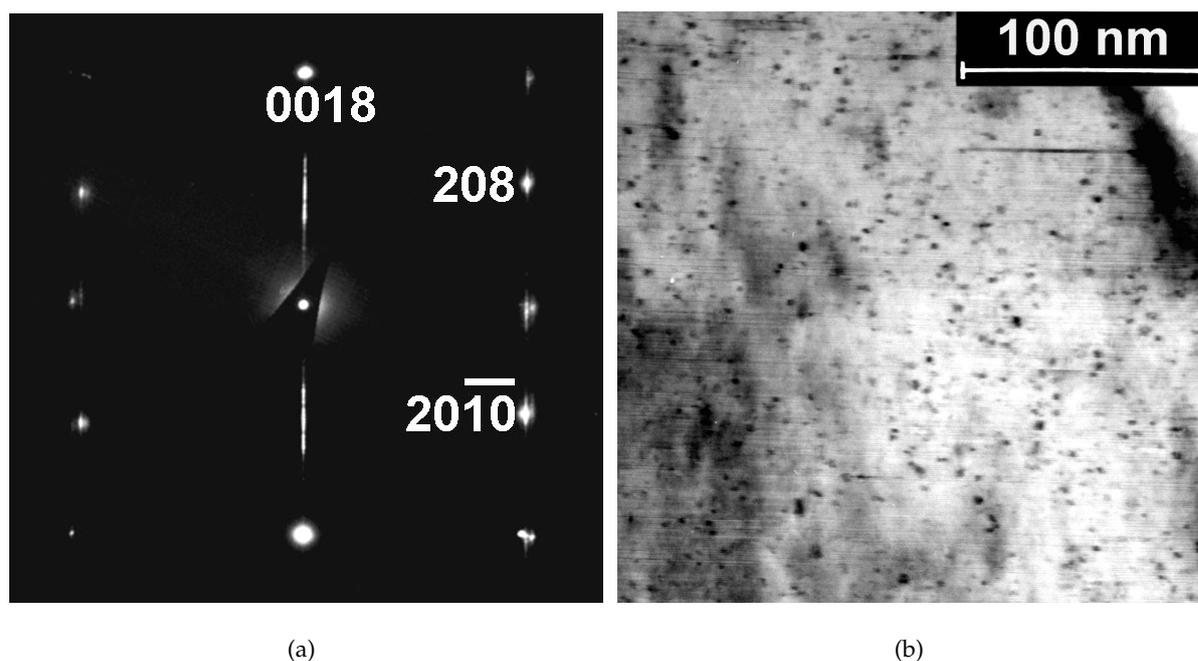


Figura 5.3: (a) Patrón de difracción de una muestra de 18R-Cu-Al-Ni implantada con iones de Xe de 230 MeV. (b) Campo claro de la misma muestra, donde se observan defectos nanométricos.

Las muestras de 18R-Cu-Zn-Al irradiadas con iones de Kr presentaron también una gran densidad de defectos nanométricos.

A fin de determinar la geometría de los defectos en la dirección de implantación se realizó un experimento de irradiación con un haz de iones de Au de 600 MeV inclinado a 45° respecto de la normal a la superficie. Es decir, la dirección entre el eje $[210]_{18R}$ y la dirección de irradiación era cercana a 45° . La morfología de los defectos observados fue la misma que en los experimentos con el haz perpendicular a la superficie de las muestras. Los defectos inducidos por la irradiación mostraban un contraste apreciable en condición de dos haces con $g = 208$ y $g = 20\bar{1}0$, sin embargo son invisibles con $g = 0018$ (figura 5.4). Todas las imágenes pertenecen a la misma región de una muestra irradiada con iones de Xe de 230 MeV. Este resultado indica que los defectos no provocan distorsión elástica en la dirección normal a los planos basales. En tanto habría deformación elástica en las direcciones contenidas en el plano basal.

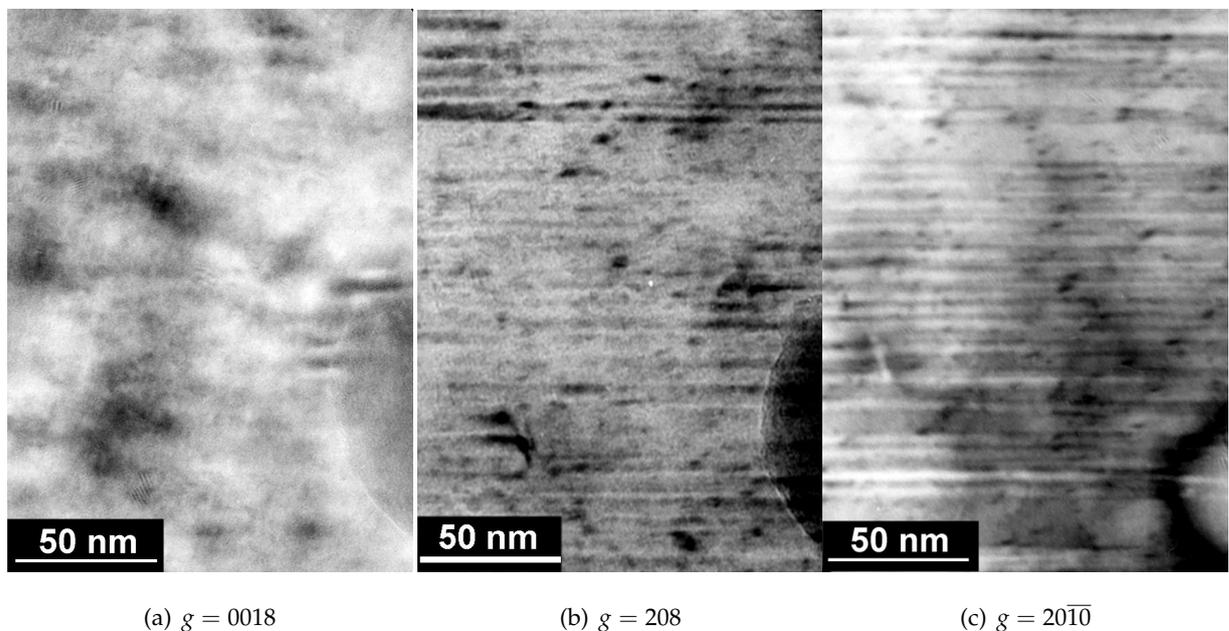


Figura 5.4: Micrografías de campo claro en condición de dos haces tomadas con $g = 0018$, $g = 208$ y $g = 20\bar{1}0$. Las tres micrografías pertenecen a la misma zona de una muestra de 18R-Cu-Zn-Al implantada con iones de Xe de 230 MeV. Las estrías horizontales en (b) y (c) corresponden a fallas de apilamiento en de plano basal 18R.

En la tabla 5.1 se muestra la densidad de defectos promedio para cada irradiación. Como puede notarse la densidad de defectos no muestra ninguna correlación con la fluencia.

Ion	Energía [MeV]	Fluencia [cm^{-2}]	Densidad de defectos [$\frac{1}{cm^2}$]
Kr	200	$1 \cdot 10^{13}$	$4,8 \cdot 10^{11}$
Xe	230	$1 \cdot 10^{14}$	$6,1 \cdot 10^{11}$
Au	350	$1 \cdot 10^{13}$	$3,7 \cdot 10^{11}$
Au	350	$5 \cdot 10^{13}$	$4,9 \cdot 10^{11}$
Au	600	$1 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{12}$

Tabla 5.1: Tipo de ion, energía y fluencia empleada en la irradiación. Densidad de defectos promedio de cada implantación medidas en 18R-Cu-Zn-Al.

Resultados de HREM

La figura 5.5 (a) muestra una imagen de alta resolución, donde se puede notar la morfología típica de los defectos en una muestra de 18R-Cu-Zn-Al, irradiada con iones de Xe de 230 MeV. Los defectos se encuentran facetados entre direcciones paralelas a los planos basales. La figura 5.5 (b) constituye una ampliación de la figura 5.5 (a), nuevamente se destacan las facetas horizontales paralelas al plano basal y se aprecia una diferencia de intensidades en el interior de los defectos. Una parte es notoriamente más oscura y la otra más brillante. Las imágenes de las figuras 5.5 fueron obtenidas a lo largo del eje de zona $[210]_{18R}$.

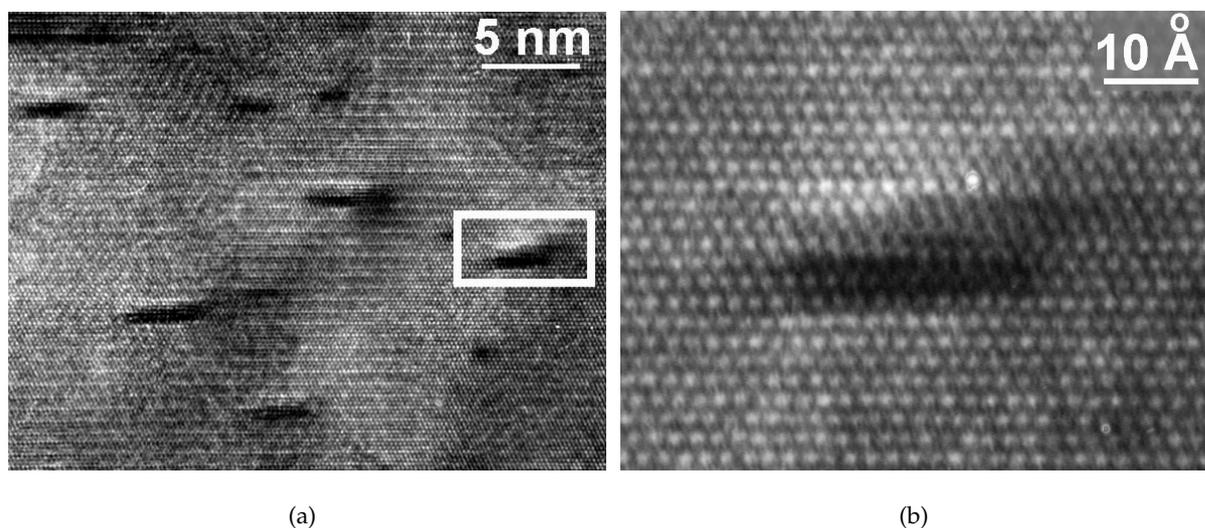


Figura 5.5: Imágenes de alta resolución de una muestra de 18R-Cu-Zn-Al $[210]_{18R}$ implantada con iones de Xe de 230 MeV. (b) Ampliación de la zona recuadrada en (a). Los planos basales están de canto y poseen traza horizontal.

Nuevamente se observa una morfología alargada en la dirección paralela a los planos basales. El tamaño medio es de $(1,55 \pm 0,09)$ nm en la dirección perpendicular a los planos basales y de $(2,90 \pm 0,16)$ nm en la dirección paralela a los mismos, en las micrografías de alta resolución. El primer valor se toma como la distancia entre los planos basales más brillantes y más oscuros de la figura 5.5 (b), en tanto el segundo valor se toma como la distancia a la cual la diferencia de intensidades entre el plano superior y el inferior deja de ser visualmente apreciable. Estos valores concuerdan con los encontrados en la sección 5.2.2 dentro del error experimental.

En las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se pueden apreciar los diferentes contrastes obtenidos en una misma zona de la muestra para distintos valores de desenfoque. Cabe destacar que los valores de desenfoque (Δf) citados debajo de cada imagen de alta resolución se refiere a la diferencia de desenfoque entre el Δf de mínimo contraste y el valor de Δf donde se tomó la micrografía.

En las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 también se observa que uno de cada tres planos basales tiene mayor intensidad. De acuerdo a [55] este efecto se deduce de una ligera inclinación de la muestra respecto del eje de zona $[210]_{18R}$. La flecha blanca indica la misma zona de la muestra, y como puede apreciarse para determinados desenfoques el contraste del defecto se pierde.

En las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 los planos basales están en dirección vertical.

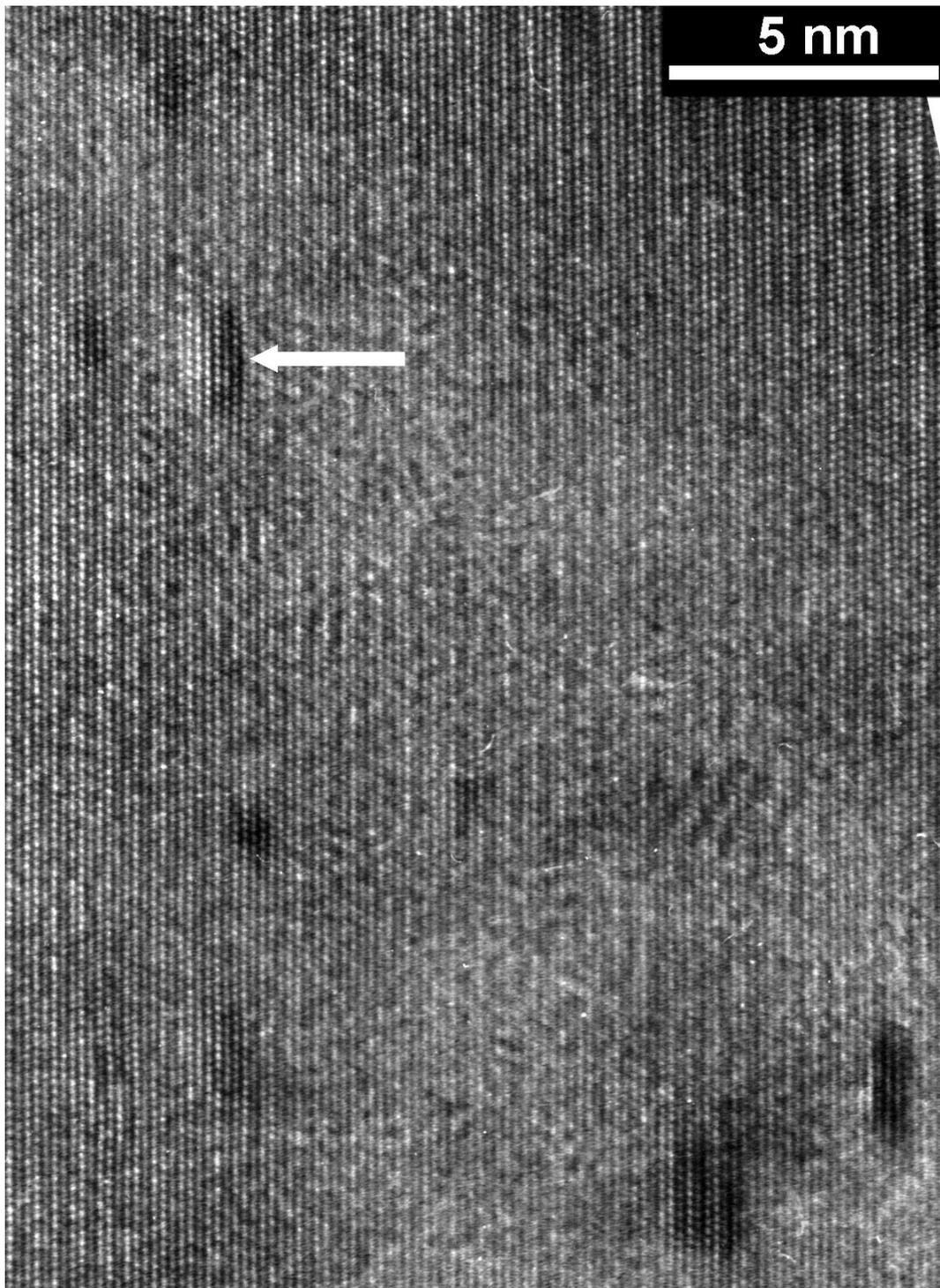


Figura 5.6: Imagen de alta resolución a lo largo del eje $[210]_{18R}$ tomada con un valor de desenfoque de 33 nm. La flecha indica la misma zona marcada en las figuras 5.7 y 5.8

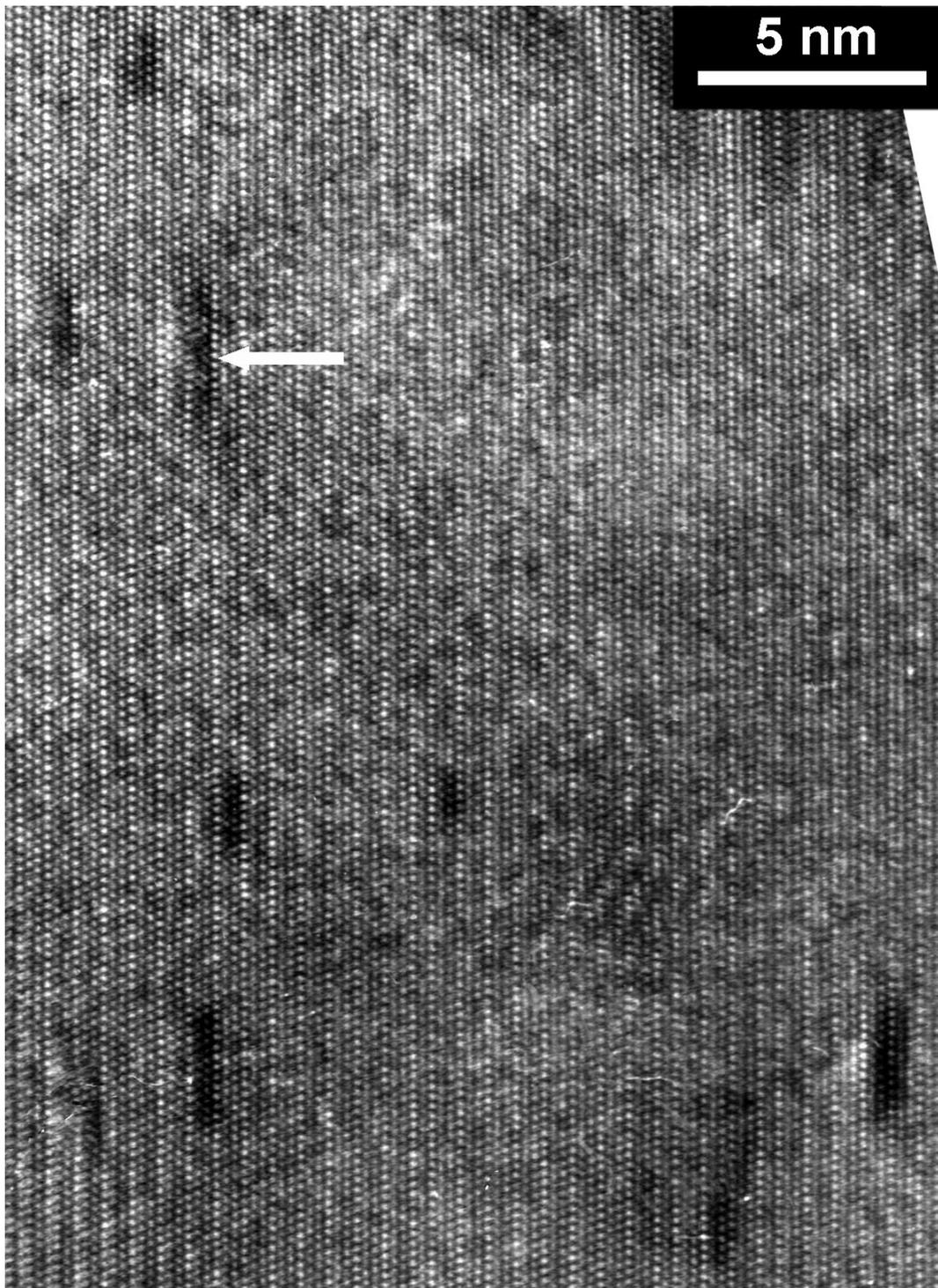


Figura 5.7: Imagen de alta resolución a lo largo del eje $[210]_{18R}$ tomada con un valor de desenfoque de 51 nm. La flecha indica la misma zona marcada en las figuras 5.6 y 5.8

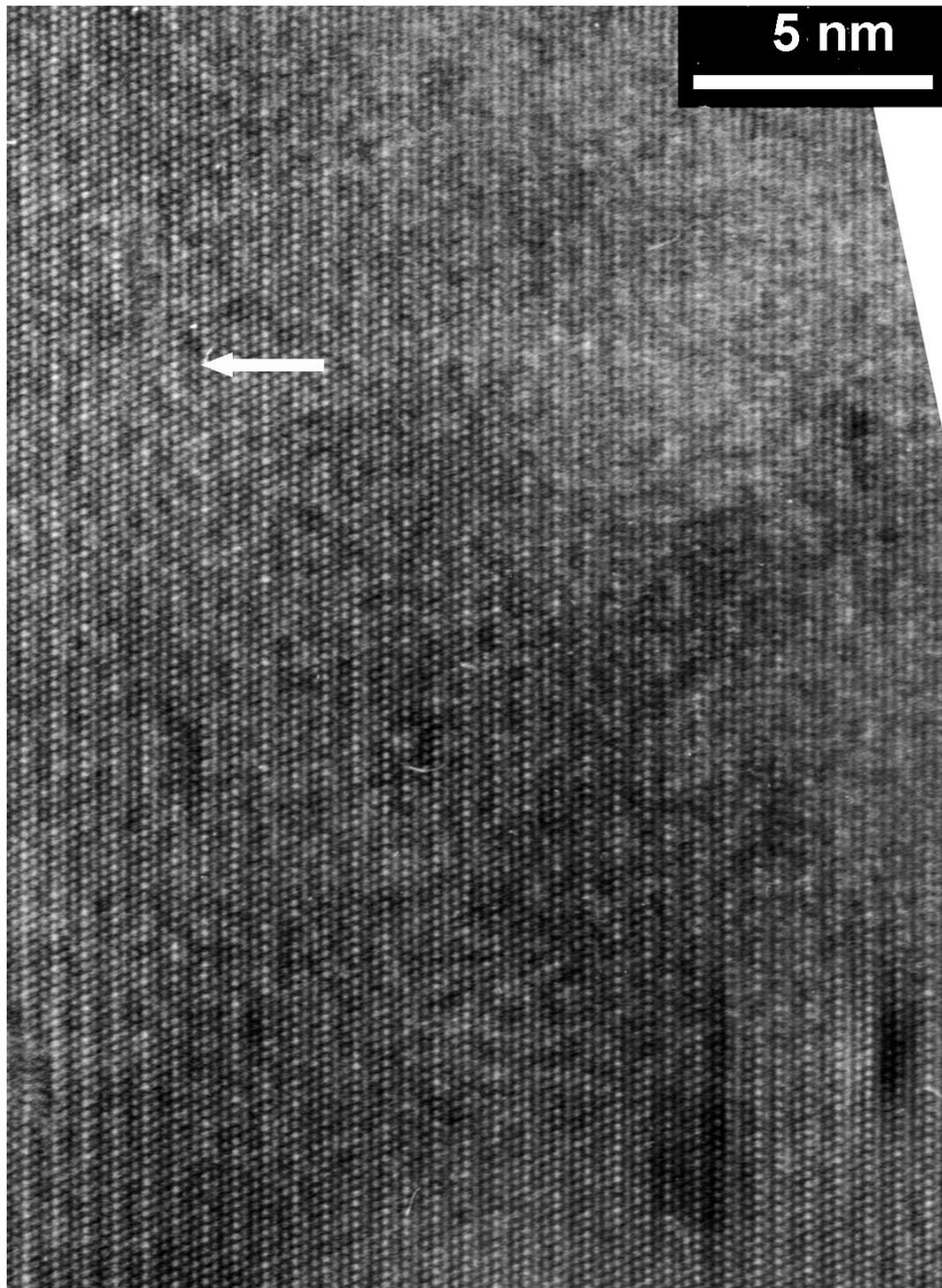


Figura 5.8: Imagen de alta resolución a lo largo del eje $[210]_{18R}$ tomada con un valor de desenfoque de 55 nm. La flecha indica la misma zona marcada en las figuras 5.6 y 5.7

Resultados de CBED

Para analizar cambios en los parámetros de red que indican el grado de estabilización de la martensita (sección 1.3.3), se observaron patrones de haz convergente en las diferentes muestras de 18R-Cu-Zn-Al irradiadas y en otra muestra de igual composición sometida al mismo tipo de preparación de muestra sin irradiar (sección 2.4.3), en una orientación cercana a $[410]_{18R}$. Los ejes de zona con bajo índice, como por ejemplo $[210]_{18R}$, $[100]_{18R}$ o $[010]_{18R}$ presentan un contraste que está dominado por una fuerte interacción dinámica. A fin de llevar a cabo las simulaciones de intersección de líneas en el patrón de haz convergente bajo la teoría cinemática se eligió un eje de zona con índices más altos donde fuera válida esa aproximación [53]. La orientación $[410]_{18R}$ tiene dichas características. Previamente se calibró el valor de tensión de aceleración comparando el patrón de haz convergente de una muestra de Si en eje de zona [133] con los patrones de haz convergente simulados (sección 2.8.5).

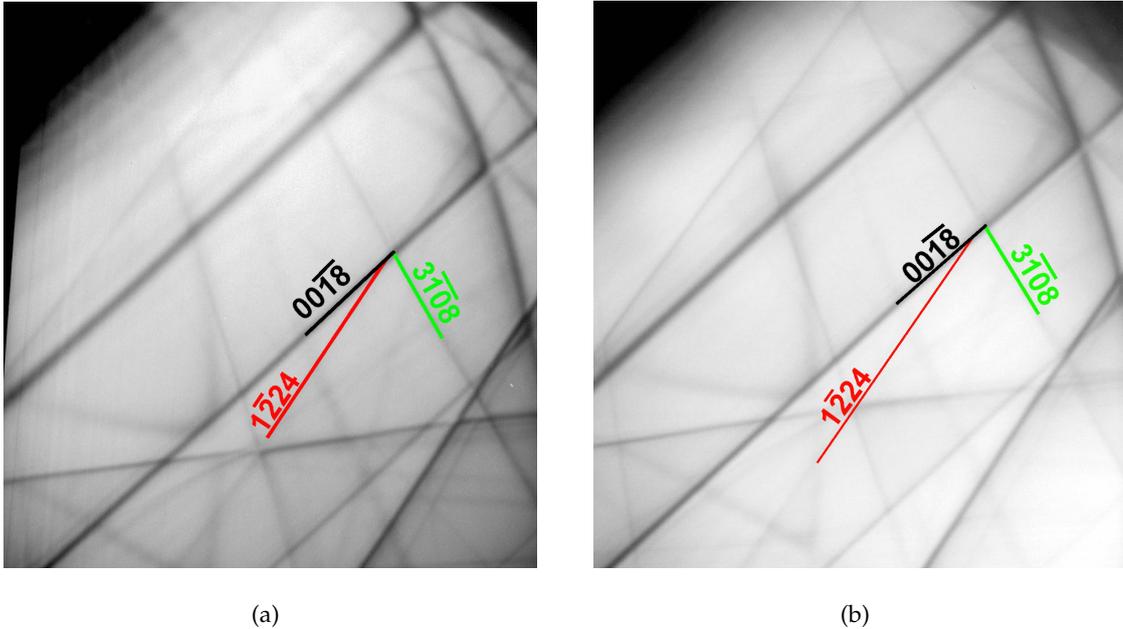


Figura 5.9: (a) Patrón de haz convergente de una muestra de 18R-Cu-Zn-Al no irradiada en una zona cercana a $[410]_{18R}$. (b) Patrón de haz convergente de una muestra de 18R-Cu-Zn-Al irradiada con iones de Au de 600 MeV en una zona cercana a $[410]_{18R}$. Se indexaron tres líneas a modo de ejemplo para resaltar el corrimiento de las mismas.

En la figura 5.9 pueden verse dos patrones de haz convergente donde se han indexado las líneas $\bar{1}224$, $00\bar{1}8$ y $3\bar{1}08$. La muestra irradiada muestra un corrimiento de la línea $\bar{1}224$ respecto del cruce entre las líneas $00\bar{1}8$ y $3\bar{1}08$, a diferencia de la muestra no implantada donde las tres

líneas convergen casi a un mismo punto. Este corrimiento ya denota en forma cualitativa un cambio de parámetros de red.

A fin de cuantificar la variación en los parámetros de red se identificaron las líneas mediante simulaciones cinemáticas desarrolladas mediante el código de cálculo Morniroli [56]. En la figura 5.10 se detallan todas las líneas indexadas mediante este código. Esta indexación esta hecha en términos de una celda unitaria monoclinica de 6 planos compactos. La relación entre esta celda unitaria y la celda convencional mostrada en la sección 1.3.1 se encuentra en [57].

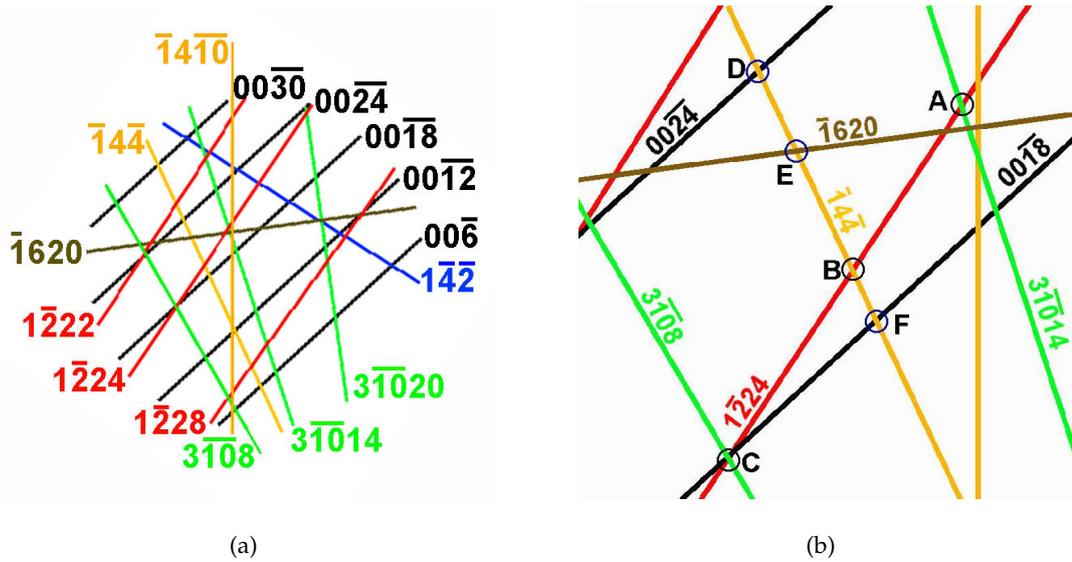


Figura 5.10: (a) Esquema de indexación del patrón de haz convergente de una muestra con estructura 18R en eje de zona cercano a $[410]_{18RB}$, simulado con el código de cálculo Morniroli. (b) Esquema de indexación del patrón de haz convergente, donde se señalan los puntos de intersección de líneas empleados en la tabla.

Se definieron 6 cruces entre las líneas ya identificadas tal como se muestra en la figura 5.10 (b), donde $A = \bar{1}224 \cap 3\bar{1}014$, $B = \bar{1}224 \cap \bar{1}4\bar{4}$, $C = \bar{1}224 \cap 3\bar{1}08$, $D = \bar{1}4\bar{4} \cap 00\bar{2}4$, $E = \bar{1}4\bar{4} \cap \bar{1}620$ y $F = \bar{1}4\bar{4} \cap 00\bar{1}8$. A partir de estos cruces se definieron los cocientes dados por $P1 = \frac{\overline{AB}}{\overline{AC}}$ y $P2 = \frac{\overline{DE}}{\overline{DF}}$. Por otra parte se calcularon los cocientes P1 y P2 en función del cambio de la distorsión tetragonal (parámetro definido en la sección 1.3.1) para diferentes valores de volumen atómico constante (Ω) mediante la teoría cinemática. Asimismo se calcularon P1 y P2, también mediante teoría cinemática, en función del volumen atómico (o tensión de aceleración) para diferentes valores de ψ constantes. Variar el volumen de la celda unitaria equivale a variar la longitud de onda que implica un cambio en la tensión de aceleración. En la práctica se varió el valor de alta tensión dejando un valor constante de volumen atómico de $12,55 \text{ \AA}^3$.

En las figuras 5.11 (a) y (b) puede apreciarse cómo P1 varía con el cambio de volumen, en cambio P2 varía más fuertemente con el cambio de distorsión tetragonal. Junto con los valores calculados se graficaron los promedios de los valores experimentales (líneas llenas), junto con sus errores (líneas entre cortadas). Cada línea pertenece a un tipo de irradiación diferente. La muestra I no fue irradiada, la muestra II fue irradiada con iones de Au de 350 MeV y una fluencia de $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, la muestra III fue irradiada con iones de Au de 600 MeV y una fluencia de $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, en tanto la muestra IV fue irradiada con iones de Au de 600 MeV y una fluencia de $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

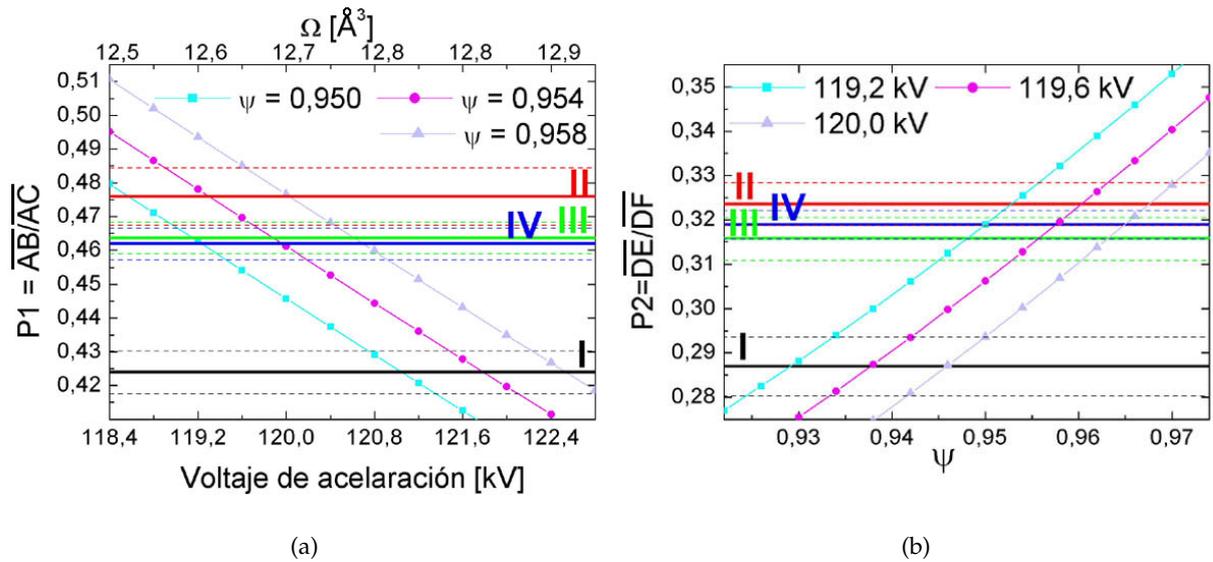


Figura 5.11: Cocientes de distancias calculadas por medio de la teoría cinemática (a) Parámetro P1 en función de la tensión de aceleración, para diferentes valores de distorsión tetragonal. (b) Parámetro P2 en función de la distorsión tetragonal, para diferentes valores de alta tensión. Los valores experimentales de P1 y P2 se encuentran graficados con líneas horizontales llenas de distintos colores para cada muestra. Las líneas entrecortadas representan el error experimental de cada medición de P1 y P2.

Como se puede observar en la figura 5.11 existe un cruce entre los valores experimentales (líneas horizontales) y los valores provenientes de la simulación cinemática (líneas con símbolo y línea) para cada valor de volumen y distorsión tetragonal. En la figura 5.12 se grafican estos pares de valores obtenidos (uno en función del otro) para cada uno de los dos cocientes (P1 y P2) y para dos muestras (I y IV). La intersección entre las rectas de ψ en función de tensión de aceleración provenientes de cada cociente determina un único valor de distorsión tetragonal y tensión de aceleración para cada muestra, compatibles con los experimentos. Los errores

asociados a cada punto son producto del ancho de las líneas o de los cruces en los patrones de CBED. Para determinar el error del resultado, se trazan dos rectas paralelas a cada recta definida en la figura 5.12 de manera que contengan las barras de error, queda así definido un cuadrilátero dentro del cual se produce la intersección a la cual se asigna el valor de distorsión tetragonal y tensión de aceleración, el error se toma de las proyecciones de la diagonal mayor de dicho cuadrilátero en los ejes de coordenadas. El valor del error del volumen es directamente proporcional al error en la tensión de aceleración.

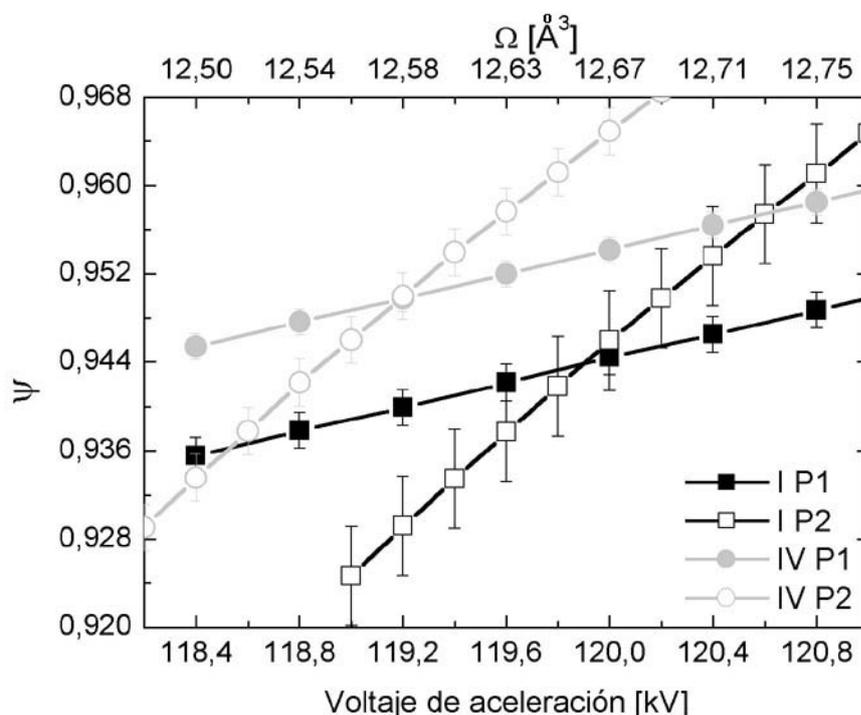


Figura 5.12: Curvas de distorsión tetragonal en función de la tensión de aceleración derivadas de las figuras 5.11 (a) y (b). Se muestra sólo el caso de las muestras I y IV.

En la tabla 5.2 se encuentran los valores de ψ y volumen (Ω) deducido a partir de los cambios de alta tensión mediante la fórmula:

$$\Omega = \Omega_0 \left(1 + 3 \frac{\Delta E}{2E} R\right), \quad (5.1)$$

donde Ω_0 es el valor de volumen de celda unidad tomado como referencia para las simulaciones cinemáticas con un valor de $12,55 \text{ \AA}^3$, E es el valor de alta tensión resultante de la intersección mostrada en la figura 5.12, ΔE es la diferencia entre E y el valor de alta tensión

calibrado y R es un factor de corrección relativista dado por:

$$R = \frac{1 + 2ME}{1 + ME}, \quad (5.2)$$

donde a su vez $M = \frac{e}{2m_0c^2}$, donde m_0 es la masa del electrón en reposo, c es la velocidad de la luz y e la carga del electrón. Para valores de energías cercanas a 120 keV, M toma valores cercanos a 1,1.

Muestra	Energía ion	Fluencia [cm^{-2}]	E [kV]	ψ	Ω [\AA^3]
I	sin irradiar	0	$120,36 \pm 0,37$	$0,947 \pm 0,011$	$12,712 \pm 0,038$
II	350 MeV Au	$5 \cdot 10^{13}$	$119,31 \pm 0,38$	$0,956 \pm 0,010$	$12,529 \pm 0,040$
III	600 MeV Au	$1 \cdot 10^{11}$	$119,36 \pm 0,34$	$0,951 \pm 0,011$	$12,524 \pm 0,036$
IV	600 MeV Au	$1 \cdot 10^{12}$	$119,28 \pm 0,25$	$0,951 \pm 0,011$	$12,523 \pm 0,026$

Tabla 5.2: Comparación de la distorsión tetragonal (ψ) y el cambio de volumen obtenido en base a la ecuación 5.1 a partir del cambio en la tensión de aceleración para diferentes muestras.

Como puede apreciarse este análisis indica que los valores de distorsión no presentan diferencias significativas entre las muestras irradiadas y la sin irradiar, en tanto el valor de volumen de celda unidad es menor en las muestras implantadas.

5.3. Discusión

5.3.1. Aspectos Generales

Irradiando con iones rápidos y pesados en la dirección $[001]_{\beta}$ en muestras de Cu-Zn-Al se obtienen resultados cualitativamente similares a los obtenidos por irradiación con iones de cobre. Se induce una fase compacta 2H con dos variantes interpenetradas y se forman precipitados de fase gamma con una dosis muy inferior (0,063 dpa) a la dosis crítica necesaria para la inducción de fase compacta y fase gamma mediante irradiación con iones de Cu (1,2 dpa, en la orientación $[001]_{\beta}$ y 0,15 en la orientación $[110]_{\beta}$).

En las muestras en fase 18R irradiadas se observó la formación de una alta densidad de defectos de dimensiones del orden de los nanómetros. Los resultados fueron cualitativamente similares en todas las muestras irradiadas en esta fase. Los defectos se observaron tanto en las muestras en que se habían removido unos $5 \mu m$ de espesor de la superficie irradiada como en

las que la zona delgada es contigua a la superficie irradiada. Además la densidad de defectos se mantenía constante para diferentes espesores de la muestra. Estos resultados indican que la cantidad de defectos observables en las micrografías de campo claro son inferiores a la cantidad de defectos existente. Es decir, existen defectos que al encontrarse por debajo de cierto espesor dejan de ser observados mediante microscopía electrónica de transmisión.

La microestructura de las muestras es similar independientemente del ion incidente y de la fluencia. Los defectos muestran un tamaño medio con baja dispersión. Esto sugiere que la formación de los mismos ocurre durante el paso del ion y no se debe a una evolución posterior. Si los defectos fueran producto de una evolución posterior de defectos remanentes mostrarían mayor dispersión en tamaño y características notoriamente diferentes para las distintas fluencias.

La densidad de defectos se muestra independiente de la fluencia, aun variándola tres órdenes de magnitud. Se plantea entonces una formación de defectos donde cada ion es capaz de destruir los defectos producidos por el ion implantado anteriormente y crear nuevos defectos. Es decir, que las muestras sólo presentan los defectos producidos por los últimos iones que han irradiado la muestra.

5.3.2. Comparación entre las imágenes de HREM y las simulaciones

Para determinar las posibles causas del contraste encontrado en las imágenes de alta resolución de las muestras en fase 18R implantadas con iones rápidos y pesados se realizaron simulaciones de HREM de acuerdo a lo explicado en la sección 2.8.4. En todos los casos se tomaron tres capas diferentes y se varió el espesor de cada capa, variando la cantidad de planos atómicos por capa. Cada una de las tres capas contenía al menos dos planos atómicos. En los subsiguientes párrafos se explicará la distribución y composición de las capas como si estas contubiesen sólo dos planos atómicos. Los resultados pueden dividirse en tres casos:

- **Caso A:**

La primer y la tercer capa de átomos introducida en el programa de simulación estaban constituidas por dos planos de 432 átomos dispuestos en una estructura 18R sin distorsión respetando la composición de la muestra implantada de 18R-Cu-Zn-Al. En la figura 5.13 puede verse el arreglo de átomos donde el eje $[\bar{2}30]_{18R}$ es paralelo al eje x , el eje $[001]_{18R}$ es paralelo al eje y y en tanto el eje $[210]_{18R}$ es paralelo al eje z .

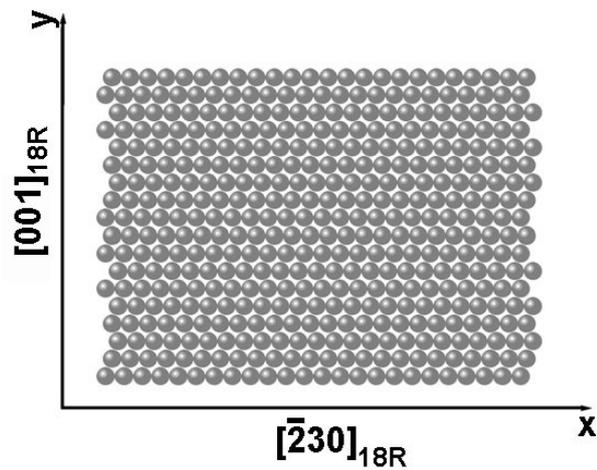


Figura 5.13: Plano de la estructura 18R introducida en el programa de simulación, para la primer y la tercer capa. Vista desde $[210]_{18R}$.

La segunda capa estaba constituida por dos planos atómicos con 72 vacancias en una malla de 360 átomos dispuestos en una estructura 18R sin distorsión respetando la composición de la muestra implantada de 18R-Cu-Zn-Al. Estas vacancias se encontraban dispuestas en el centro de la malla tal como se detalla en la figura 5.14.

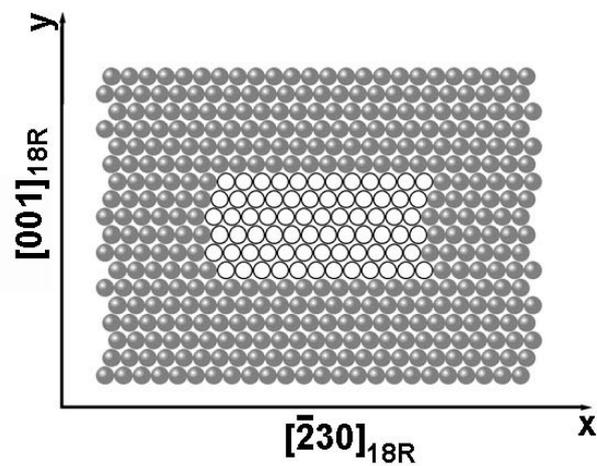


Figura 5.14: Plano de la estructura 18R introducida en el programa de simulación, para la segunda capa. Los círculos vacíos representan las posiciones de las vacancias. Vista desde $[210]_{18R}$.

El espesor total de la muestra es la suma de los espesores de las tres capas, donde la relación de espesor entre la segunda y la tercer o primer capa se varió entre 1/1 a 30/1. No se varió el espesor relativo de la primer y la tercer capa. Para una variación de espesor de muestra entre 0,77 nm y 20,7 nm y para una variación de desenfoque entre 20 nm y 60 nm, no se observó concordancia con las imágenes de alta resolución observadas (figuras 5.6, 5.7 y 5.8).

■ **Caso B:**

En este caso se empleó un arreglo idéntico al **caso A** tanto para la primer como para la tercer capa (figura 5.13). La segunda capa constaba de 72 átomos de Al, Cu o Zn dispuestos en una malla de 360 átomos con una estructura 18R sin distorsión respetando la composición de la muestra implantada de 18R-Cu-Zn-Al. La posición relativa de los átomos puros (Al, Cu o Zn) respecto de la malla de 18R-Cu-Zn-Al es la misma que la mostrada en la figura 5.14, para el caso de las vacancias.

En el caso del aluminio, para una variación de desenfoque de 20 nm a 60 nm y una variación de espesor total de la muestra entre 2.1 nm y 20.7 nm no hubo ningún tipo de acuerdo entre los defectos mostrados por las imágenes de alta resolución (figuras 5.5 (a) y (b)) y las simulaciones obtenidas.

Cuando se introdujeron 72 átomos de Cu o Zn en una malla de 18R-Cu-Zn-Al, se notó una diferencia de intensidades entre las amplitudes provenientes de los átomos de la malla y las del defecto (los 72 átomos de Cu o Zn). Para intentar reproducir las variaciones de intensidad en los defectos observados en las imágenes experimentales (figura 5.5 (b)) se simuló una inclinación en el haz de electrones de hasta $0,50^\circ$ respecto del eje de zona $[210]_{18r}$. No se logró un buen acuerdo, es decir si bien se lograba una intensidad diferente entre el defecto y la malla, la imagen simulada no reproducía el gradiente de intensidades mostrado en los defectos de las figuras de alta resolución (figuras 5.5 (a) y (b))

■ **Caso C:**

Nuevamente se empleó un arreglo idéntico al **caso A** tanto para la primer como para la tercer capa (figura 5.13). La segunda capa constaba de dos grupos de 24 átomos Cu intercalados entre 48 átomos de Cu o Al dispuestos en una malla de 360 átomos con una estructura 18R sin distorsión tetragonal respetando la composición de la muestra implantada. Como puede verse en la figura 5.15, se planteó una segregación donde cierto

grupo de planos basales contiguos tienen una composición del 100 % de Cu, el siguiente grupo de planos basales contiguos tiene una composición de 35,84 %atAl-64,16 %atCu ó 48,01 %atAl-51,99 %atCu ó 71,68 %atAl-28,32 %atCu y el siguiente grupo de planos contiguos una composición del 100 % de Cu. Esta segregación de Cu y Al se encuentra inmersa en una malla con la misma estructura 18R y con una composición homogénea de Cu-Zn-Al.

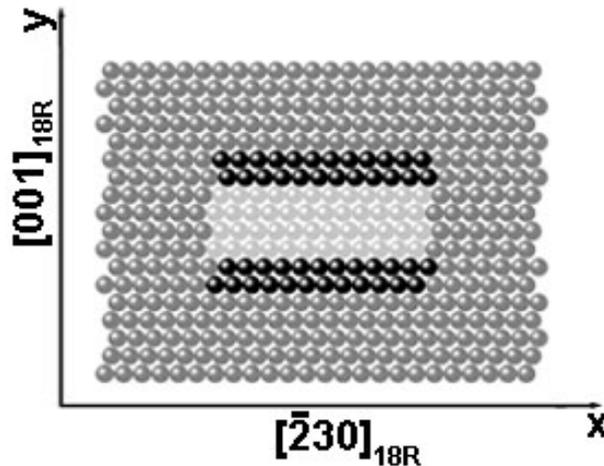
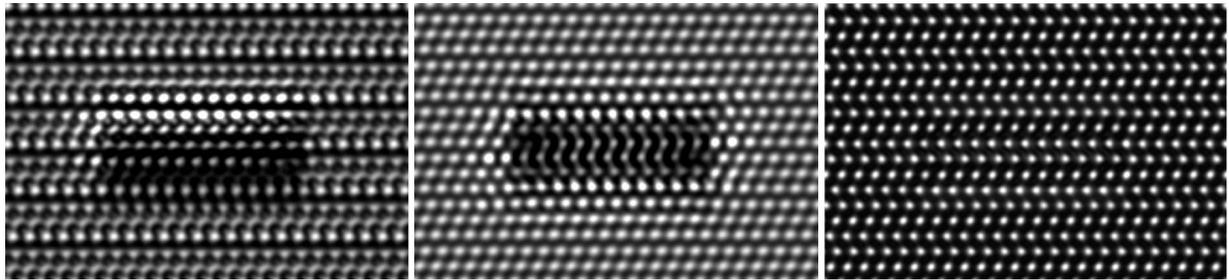


Figura 5.15: Plano de la estructura 18R introducida en el programa de simulación, para la segunda capa. Las esferas negras representan los átomos de Cu y las grises claro los sitios enriquecidos en Al para el caso C. Vista desde $[210]_{18R}$.

El mejor acuerdo entre las imágenes de alta resolución y las simulaciones se obtuvo para una segregación de 71,68 %atAl-28,32 %atCu entre planos con una composición del 100 % de Cu, con un valor de desenfoque 22 nm y un espesor total de 9,3 nm. Para un mejor acuerdo de contraste se simuló una inclinación del haz de $0,25^\circ$ en las direcciones $[\bar{2}30]$ y $[001]$ (figura 5.16 (a)). En esta figura puede verse cómo no solo cambia la intensidad de la zona central sino también un gradiente de intensidades dentro de esta zona, como en la figura 5.5 (b). Este tipo de contraste concuerda con la imagen de alta resolución no sólo por el tipo de defecto, donde existe una segregación local, sino también gracias a la inclinación del haz propuesta. En la figura 5.16 (b) puede notarse cómo la misma muestra simulada con el mismo espesor y el mismo valor de desenfoque al empleado en la figura 5.16 (a) no reproduce el contraste observado en la figura 5.5 (b) ni en la figura 5.16

(a). Cabe destacar que aun para otros valores de desenfoque y espesor de muestra, sin la inclinación del haz no se logra reproducir el contraste de la figura 5.5 (b).



(a) $\Delta f = 22 \text{ nm}$, espesor $9,3 \text{ nm}$ e inclinación $0,25^\circ$. (b) $\Delta f = 22 \text{ nm}$, espesor $9,3 \text{ nm}$ y sin inclinación. (c) $\Delta f = 45 \text{ nm}$, espesor $9,3 \text{ nm}$ e inclinación $0,25^\circ$.

Figura 5.16: Simulaciones de imágenes de alta resolución de un defecto donde existe una segregación de $71,68\% \text{atAl}-28,32\% \text{atCu}$ entre planos con una composición del 100% de Cu para diferentes valores de desenfoque y espesor de muestra.

Estas simulaciones tienen un valor indicativo, dado que el gradiente de intensidades del defecto es muy sensible a la composición, desenfoque, espesor total y relación de espesores entre capas. Sin embargo dichas simulaciones comprueban que una segregación local de aluminio puede generar un contraste típico de defectos inducidos mediante irradiación con iones rápidos y pesados.

La inclinación del haz propuesto no solo mejora el acuerdo entre el contraste simulado (figura 5.16 (a)) y el encontrado experimentalmente (figura 5.5 (b)) para la zona concerniente al defecto sino también para la zona de la matriz alrededor del mismo. Se puede notar que cada tres planos basales con la misma intensidad relativa se encuentra un plano compacto más brillante.

Asimismo existen valores de espesor y desenfoque donde los defectos dejan de ser visibles (figura 5.16 (c)). Este efecto es compatible con la secuencia de figuras 5.6, 5.7 y 5.8 donde para distintos valores de desenfoques los defectos dejan de ser observables.

Se necesita al menos un espesor de $2,5 \text{ nm}$ en la dirección $[210]$ para que las simulaciones muestren un contraste característico de presencia de defecto. Si la primera capa quintuplica el espesor de la segunda capa (la que contiene el defecto), tampoco puede apreciarse la presencia del defecto.

Como se mencionó en la introducción los iones rápidos y pesados son capaces de producir un pico térmico. Este pico trae aparejado un gradiente de temperatura, el cual puede ser responsable de una difusión del aluminio hacia las zonas más calientes [58]. Asimismo gradientes de temperatura tan altos como los producidos por iones rápidos y pesados pueden sacar al sistema del equilibrio termodinámico muy fácilmente induciendo la precipitación de alguno de sus componentes. Por este motivo se planteó el modelo del caso C.

También se debe mencionar que las simulaciones de una estructura 18R y las imágenes de HREM de dicha estructura han sido ampliamente estudiadas llegando en todos los casos a un buen acuerdo.

El buen acuerdo entre las imágenes de alta resolución y las simulaciones apoyan el modelo donde se atribuye el contraste de los defectos a la presencia de una segregación local en los defectos nanométricos.

5.3.3. Estudio de la estabilización

Como puede observarse en la tabla 5.2, los valores de distorsión tetragonal no varían dentro del error experimental al implantar la muestra con iones de Au. Sin embargo surge un cambio de volumen asociado a la irradiación con iones pesados. El cambio de volumen no muestra dependencia con la fluencia ni con la energía del ion incidente, representando una contracción del orden de 1,4 %.

La estabilización es un fenómeno que ya ha sido observado en muestras de Cu-Zn-Al con estructura 18R irradiadas con protones y electrones [21]. Asimismo el método empleado en la sección 5.2.2 ha servido para encontrar el cambio de distorsión tetragonal inducido en muestras de 18R-Cu-Zn-Al con diferentes tratamientos térmicos [53]. Estos resultados a su vez muestran un buen acuerdo con los resultados de cambios de parámetros de red encontrados mediante la técnica de Rayos X en aleaciones de Cu-Zn-Al estabilizadas [54]. Estos estudios previos indican que la distorsión tetragonal (ψ) tiende a una mayor estabilización de la martensita en tanto que el volumen no cambia significativamente. Los resultados encontrados aquí no muestran esta tendencia. Esto sugiere que los cambios encontrados no estarían vinculados con el proceso convencional de estabilización de la martensita descrito en [53].

5.4. Conclusiones

- A diferencia de la austenita en aleaciones de Ni-Ti en donde no se muestran cambios, en aleaciones de Cu-Zn-Al se inducen cambios de fase en la fase β de alta temperatura al ser irradiada con iones rápidos y pesados.
- Se inducen una estructura compacta hexagonal y fase gamma al irradiar la fase β en aleaciones de Cu-Zn-Al con iones rápidos y pesados para dosis bajas. Si bien las dosis empleadas son mucho mas bajas, estos resultados son cualitativamente similares a los observados al irradiar con iones de Ar de 30 keV, Cu de 170 keV o Cu de 300 keV.
- En 18R-Cu-Zn-Al y 18R-Cu-Al-Ni se forman defectos nanométricos por irradiación con iones rápidos y pesados. Estos se encontrarían distribuidos en toda la zona irradiada. Este comportamiento es diferente al observado en aleaciones de Ni-Ti, donde se forman tracks amorfos y cambia la estructura a la de una fase austenita.
- Para explicar la independencia de la densidad y tamaño de los defectos, se propone que cada ion incidente es capaz de destruir los defectos producidos por iones implantados anteriormente creando nuevos defectos. Estos se formarían durante el paso del ion y no en etapas posteriores.
- Las imágenes de HREM de los defectos nanométricos son consistentes con una segregación de aluminio inducida por la irradiación con iones rápidos y pesados.
- Se observaron cambios en los parámetros estructurales que no estarían relacionados con el proceso convencional de estabilización de la martensita [53].

Capítulo 6

Conclusiones Generales

6.1. Resumen de conclusiones particulares

Si bien cada capítulo. contiene las conclusiones correspondientes a cada régimen de irradiación (irradiación con electrones, irradiación con iones de Cu e irradiación con iones rápidos y pesados), esta sección pretende dar énfasis a los resultados más importantes de cada capítulo y presentar de manera global las conclusiones particulares de cada rango de irradiación.

La tabla 6.1 muestra de manera abreviada los resultados más sobresalientes de los capítulos 3, 4 y 5.

Tipo de irradiación	Tipo de muestra	Resultado
Electrones de 2,65 MeV	18R Cu-Zn-Al-Ni	<ul style="list-style-type: none">• Se induce una estabilización menor en los experimentos de irradiación que en los experimentos de templado. Esto se atribuye a la menor cantidad de vacancias disponibles inducidas por irradiación.• El grado de estabilización inducido por irradiación en aleaciones cuaternarias es menor al de aleaciones ternarias. Esto puede deberse a que la presencia del Ni reduciría la cantidad de saltos de vacancias efectivos para producir la estabilización. <p>continúa en la página siguiente...</p>

		continua de la página anterior.
Tipo de irradiación	Tipo de muestra	Resultado
Iones de Cu de 170 keV	β -Cu-Zn-Al, [001] $_{\beta}$	<ul style="list-style-type: none"> • Se observó la formación de partículas de una fase compacta con estructura hexagonal, cuya relación de orientación es: $(001)_{hex} \parallel (\bar{1}10)_{\beta}; (100)_{hex} \parallel (\bar{1}\bar{1}0)_{\beta}; [010]_{hex} \parallel [001]_{\beta}^{\dagger}$ • El cambio de composición y la falta de un plano de hábito de orientación favorable (paralelo a la superficie) sugieren que la transformación está inducida por efectos difusivos generados por la irradiación. • La formación de una estructura hexagonal desordenada es consistente con la evaluación de la estabilidad de fases con estructuras compactas desordenadas como función de e/a. La observación de una estructura fcc para altas dosis estaría favorecida por la reducción de e/a. • Se observa la formación de cavidades por aglomeración de vacancias para altas dosis (30 dpa).
Iones de Cu de 300 keV	β -Cu-Zn-Al, β -Cu-Zn-Al-Ni, [110] $_{\beta}$	<ul style="list-style-type: none"> • Se observa un desorden parcial $B2$ similar en aleaciones ternarias y cuaternarias irradiadas con las mismas dosis, el orden a segundos vecinos $L2_1$ persiste hasta dosis mayores en la aleación cuaternaria. • La irradiación con iones en Cu-Zn-Al-Ni induce la precipitación de la fase γ (en forma muy similar a la aleación ternaria). Este resultado indica que la inhibición de la precipitación de la fase γ en Cu-Zn-Al-Ni por tratamientos de templado se debe a razones cinéticas y no termodinámicas. <p>† hex se refiere a las estructuras 2H y 4H</p> <p>continua en la página siguiente...</p>

		continua de la página anterior.
Tipo de irradiación	Tipo de muestra	Resultado
Iones de Cu de 300 keV	β -Cu-Zn-Al, β -Cu-Zn-Al-Ni, $[110]_{\beta}$	<ul style="list-style-type: none"> • La formación de fase γ inducida por irradiación y la persistencia del orden de largo alcance en la aleación cuaternaria son consistentes con una alta movilidad de vacancias inducidas por irradiación.
Iones rápidos y pesados, Au de 600 MeV	β -Cu-Zn-Al, $[001]_{\beta}$	<ul style="list-style-type: none"> • Se induce fase compacta hexagonal en la superficie. • Se induce fase gamma en el volumen. • La dosis necesaria para inducir fase compacta hexagonal y γ son ordenes de magnitud inferiores a las empleadas para inducir ambas fases con iones de Cu de 170 keV ó 300 keV.
Iones rápidos y pesados	18R-Cu-Zn-Al, $[210]_{18R}$	<ul style="list-style-type: none"> • Se inducen defectos nanométricos, que podrían estar asociados a una segregación local y al efecto individual de cada ion sobre el material que elimina los defectos producidos por iones anteriores y genera nuevos defectos. • Se detectaron cambios sutiles en los parámetros de red causados por la irradiación que no estarían relacionados con el proceso de estabilización convencional de la martensita [53].

Tabla 6.1: Resumen de resultados y conclusiones de los tres rangos de irradiación.

6.2. Conclusiones globales

Los resultados de este trabajo permiten afirmar que presencia de 3 % de Ni en las aleaciones cuaternarias de Cu-Zn-Al-Ni, inhibe efectivamente el proceso de estabilización de la fase 18R inducido por vacancias introducidas por irradiación. Dado que la estabilización es un efecto mayormente perjudicial para las aplicaciones, esto implica una ventaja de la aleación cuaternaria frente a las aleaciones ternarias.

En cambio, en la fase β , las vacancias introducidas por irradiación producen efectos similares en las aleaciones ternarias y las aleaciones cuaternarias, lo cual indica que estas vacancias tienen una movilidad similar en ambas aleaciones. Esto contrasta con la diferencia en la movi-

lidad de vacancias introducidas por templado en ambas aleaciones.

Se ha observado una fuerte tendencia a la formación de fases compactas de estructura hexagonal sobre la superficie de las muestras irradiadas. Esta tendencia también se ha observado en experimentos de dezincado en β -Cu-Zn [45]. La formación de esta fase hexagonal es consistente con la evaluación de la estabilidad de fases compactas desordenadas como función de la concentración electrónica realizada en la referencia [46]. Los experimentos de irradiación pueden entonces proporcionar información experimental para corroborar dicha evaluación.

No se observaron cambios sustanciales en la estructura de la fase 18R sometida a altas dosis de irradiación con iones pesados de alta energía, mientras que la fase β sufre transformaciones a otras fases. Esto indica una gran estabilidad de la fase 18R ante este tipo de irradiación, que puede ser útil para la aplicación del efecto memoria de forma en actuadores que deben operar en ambientes con irradiación.

6.3. Futuras líneas de investigación

Cada capítulo de este trabajo muestra una serie de resultados los cuales han sido interpretados. A partir de los resultados encontrados en este trabajo se plantean nuevos experimentos. Tal es el caso del estudio de la evolución de los voids encontrados en las aleaciones de β -Cu-Zn-Al irradiada con iones de Cu, ya sea incrementando aún más la fluencia o calentando la muestra durante el proceso de irradiación. De esta manera podría observarse una evolución en el plano de interfaz de los voids.

Otra posible línea de investigación consistiría en terminar de completar el estudio de los defectos nanométricos encontrados en las aleaciones de 18R-Cu-Zn-Al implantadas con iones rápidos y pesados. Esto plantea un desafío interesante dadas las dimensiones de dichos defectos. La técnica de 3D atom probe podría ser la adecuada para constatar el modelo de segregación local explicado en la sección 5.3.2.

También sería interesante estudiar la asociación de los defectos nanométricos a cada uno de los iones incidentes reduciendo la fluencia de irradiación hasta $1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^{-2}$. Esta información brindaría más conocimientos acerca del rango de influencia de cada ion incidente.

Asimismo existen resultados y conclusiones a los que se ha arribado a partir de esta tesis que brindan la posibilidad de diseñar nuevos experimentos o estudios. Por ejemplo dada la información de la dosis mínima necesaria para producir una precipitación de fase gamma se

puede diseñar un bimetálico β - $(\beta + \gamma)$. El espesor de las capas de bimetálico se puede variar cambiando la energía del ion incidente. De esta manera un bimetálico de β - $(\beta + \gamma)$ puede operar como un nanoactuador de lámina delgada al inducir la transformación martensítica. Una vez diseñado dicho nanoactuador resta estudiar la versatilidad del mismo y comparar sus propiedades con nanoactuadores de lámina delgada sin irradiar.

Bibliografía

- [1] W. Hume-Rothery, J. Inst. Metals. **35** (1926), 295.
- [2] R. Rapacioli y M. Ahlers, Scripta Metall. **11** (1977), 1147.
- [3] R. Rapacioli y M. Chandrasekaran, Proc. ICOMAT 79. (1979), 578.
- [4] A. Planes, L. Mañosa, E. Vives, J. Rodriguez-Caravajal, M. Morin, G. Guenin y J.L. Macqueron, J. Phys. Condens. Matter. **4** (1992), 553.
- [5] A. J. Bradley y C.H. Gregory, Phil. Mag. **12** (1931), 143.
- [6] M. Ahlers, Z. Metall. **65** (1974), 636.
- [7] M. S. Wechsler, D. S. Liebermann y T. A. Read, Trans. AIME. **197** (1953), 1503.
- [8] M. Cohen, *Intensive Summer Course on Martensitic Transformation*, 1982.
- [9] G. Guenin, R.Pynn, D. Rios Jara, L. Delaey y F.P Gobin, Phys. Stat. Sol. A. **59** (1980), no. 2, 553.
- [10] A. M. Condó, *Estudio de defectos en materiales con memoria de forma por medio de microscopía electrónica de transmisión*, Trabajo Especial, Instituto Balseiro - U.N.C., 1991.
- [11] J.L Pelegrina, *Estabilidad de fases martensíticas en Cu-Zn-Al*, Tesis doctoral, Instituto Balseiro - U.N.C., 1990.
- [12] M. Ahlers, Prog. Mater. Sci. **30** (1986), 135.
- [13] M. Ahlers, Scripta Metall. **8** (1974), 213.
- [14] A. Abu Arab y M. Ahlers, Acta Metall. **36** (1988), no. 9, 2627.

- [15] E. Zelaya, *Estabilización de la martensita en Cu-Zn-Al-Ni*, Trabajo Especial, Instituto Balseiro - U.N.C., 2000.
- [16] E. Cesari, C. Picornell, J. Pons y M. Sade, *J. Phys. IV.* **1** (1991), C4, 451.
- [17] A. Tolley y C. Abromeit, *Scripta Metall. et Mater.* **32** (1994), no. 6, 925.
- [18] A. Tolley y E. A. Sanchez, *Latin Am. Appl. Res.* **32** (2002), no. 4, 317.
- [19] J. P. Biersack y L. G. Haggmark, *Nucl. Instr. and Meth.* **174** (1980), 257.
- [20] V. Naundorf, *Inter. J. Modern Phys. B.* **6** (1992), no. 18, 2925.
- [21] A. Tolley, *Efecto de la irradiación con neutrones y electrones sobre la transformación martensítica $\beta \rightleftharpoons 18R$ en aleaciones de Cu-Zn-Al*, Tesis doctoral, Instituto Balseiro - U.N.C., 1991.
- [22] C. Abromeit y R. Poerschke, *Rad. Effects.* **85** (1984), 57.
- [23] A. C. Damask y G. J. Dienes, *Point Defects in Metals*, Gordon and Breach, New York, 1963.
- [24] R. S. Averback, *J. Nucl. Mater.* **216** (1994), 49.
- [25] F. Desauer, *Z. Physik.* **38** (1923), 12.
- [26] F. Seitz y J. S. Koehler, *Solid State Physics*, Academic Press Inc., New York, 1956.
- [27] R. L. Fleisher, P. B. Price y R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids*, University of California Press, California, 1975.
- [28] A. Tolley y M. Ahlers, *J. Nucl. Mater.* **205** (1993), 339.
- [29] A. Tolley, *Rad. Effects.* **128** (1994), 229.
- [30] Z.G. Wang, X.T. Zu, J.H. Wu, L.J. Liu, H.Q. Mo y Y. Huo, *J. Alloys Compd.* **364** (2004), no. 1-2, 171.
- [31] A. Barbu, H. Dammark, A. Dunlop y D. Lesueur, *MRS Bulletin.* (1995), 29.
- [32] A. Barbu, A. Dunlop, A. Hardouin Duparc, G. Jaskierowicz y N. Lorenzelli, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **145** (1998), 354.
- [33] T. Lagrange, R. Schäublin, D. S. Grummons, C. Abromeit y R. Gotthardt, *Phil. Mag.* **85** (2005), no. 4-7, 577.

- [34] P. A. Stadelmann, *EMS*, (1993).
- [35] M. Tanaka, M. Terauchi y K. Tsuda, *Convergent Beam Electron Diffraction III*, JEOL, Tokio, 1994.
- [36] M. Tanaka, M. Terauchi y T. Kaneyama, *Convergent Beam Electron Diffraction II*, JEOL, Tokio, 1988.
- [37] R. Rapacioli y M. Ahlers, *Acta Metall.* **27** (1978), 777.
- [38] A. Tolley, M. P. Macht, M. Müller, C. Abromeit y H. Wollenberger, *Phil. Mag. A.* **72** (1995), 1633.
- [39] W. Schüle y R. Scholz, *Rad. Effects.* **81** (1984), 115.
- [40] A. Yawny, F. C. Lovey y M. Sade, *Mater Sci. Eng. A.* **290** (2000), 108.
- [41] R. Romero, comunicación privada.
- [42] F. C. Lovey, M. Chandrasekaran y M. Ahlers, *Z. Metallkde.* **72** (1981), 43.
- [43] F. C. Lovey y M. Chandrasekaran, *Acta Metall.* **31** (1983), no. 11, 1919.
- [44] F. C. Lovey, G. Van Tendeloo, J. van Landuyt, M. Chandrasekaran y S. Amelinckx, *Acta Metall.* **32** (1984), 879.
- [45] H. Troiani, A. Tolley y M. Ahlers, *Phil. Mag.* **80 A** (2000), 1379.
- [46] P. Arneodo Larochette, A. M. Condó y M. Ahlers, *Phil. Mag.* **85** (2005), no. 42, 2491.
- [47] K. Krishan, *Rad. Effects.* **66** (1982), 121.
- [48] S. I. Golubov, B. N. Singh, y H. Trinkaus, *J. Nucl. Mater.* **276** (2000), 78.
- [49] B. N. Singh y J. H. Evans, *J. Nucl. Mater.* **226** (1995), 277.
- [50] R. C. Rau, F. Secco D'Aragona y R. L. Ladd, *Phil. Mag.* **21** (1970), 441.
- [51] B. A. Loomis y S. B. Gerber, *J. Nucl. Mater.* **102** (1981), 154.
- [52] V. K. Sikka y J. Moteff, *J. Nucl. Mater.* **54** (1974), 325.
- [53] A. Tolley y A. Condó, *Mat. Sci. and Eng. A* **273-275** (1999), 347.

- [54] F. Saule, M. Ahlers, F. Kropff y E. B. Rivero, *Acta Metall. Mater.* **40** (1992), 3229.
- [55] W. Coene, H. Bender, F. C. Lovey, D. Van Dyck y S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol.* **87** (1985), 483.
- [56] J. P. Morniroli, D. Vankieken, y L. Winter, *Electron diffraction version 3.6*, (1996).
- [57] L. Delaey, M. Chandrasekaran, M. Andrade, y G. Van Humbeeck, *Proceedings of an International Conference on Solid to Solid Phase Transformations*, (1982), 1431.
- [58] E. Lopasso, M. Caro y A. Caro, *Phys. Rev. B.* **63** (2001), 174105–1.

Apéndice A

A.1. Cálculo del flujo de electrones

La presencia del colimador entre la salida de los electrones y la muestra (figura 2.5) produce una distribución de intensidad de corriente. Tal como se muestra en la figura A.1 llamaremos:

- d_c : distancia entre la salida de electrones del acelerador al colimador.
- d_m : distancia entre el colimador y la copa de Faraday (donde se pega la muestra).
- r_h : radio del haz de electrones a la salida del acelerador.
- r_c : radio del colimador.
- r_1 : radio de la zona en el cual la densidad de corriente se mantiene aproximadamente uniforme.
- r_2 : radio exterior para el cual la densidad de corriente se hace cero.

Se considera que en la zona comprendida entre los radios r_1 y r_2 la intensidad disminuye linealmente al aumentar el radio hasta anularse finalmente para un valor de r_2 .

La corriente que llega a la copa de Faraday está dada por la expresión:

$$I = \int \int dS i = 2\pi \int_0^{\infty} dr r i(r), \quad (\text{A.1})$$

donde $i = i(r)$ es la densidad de corriente. Con el dispositivo empleado y el perfil de corriente mostrado en la figura A.1, resulta:

$$I = \frac{\pi i_0}{3} (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2), \quad (\text{A.2})$$

donde:

$$r_1 = r_c - \frac{d_m}{d_c}(r_h - r_c), \quad (\text{A.3})$$

$$r_2 = r_c + \frac{d_m}{d_c}(r_h + r_c). \quad (\text{A.4})$$

Entonces, para una intensidad de corriente medida sobre la copa de Faraday igual a I y para $r_h = 0,25$ cm, $r_c = 0,15$ cm, $d_c = 1,47$ cm y $d_m = 0,56$ cm resulta una densidad de corriente sobre la muestra equivalente a:

$$i_0 = \frac{I}{0,1443 \text{ cm}^2}. \quad (\text{A.5})$$

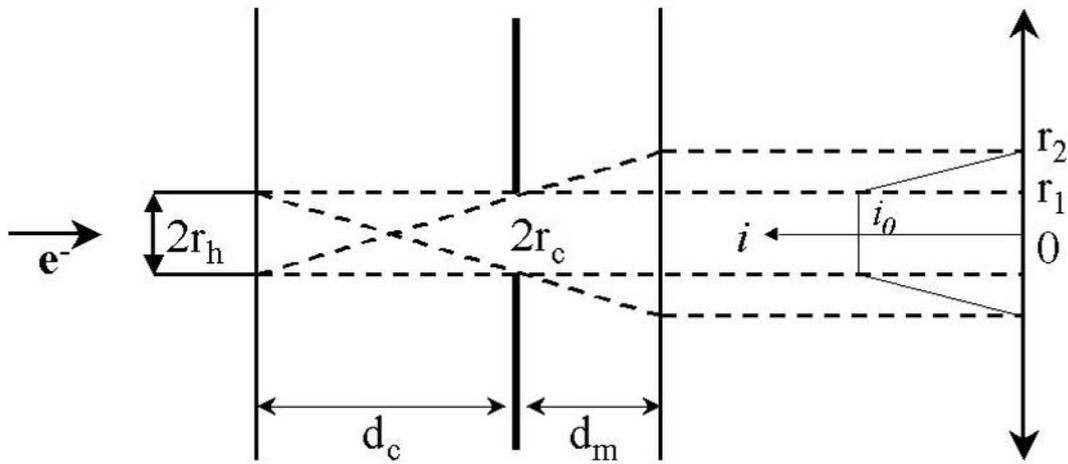


Figura A.1: Esquema del perfil de la densidad de corriente que incide sobre la muestra en los experimentos de irradiación con electrones.

A.2. Cálculo de la sección eficaz de desplazamiento para irradiar con electrones a una aleación de Cu-Zn-Al-Ni

Debido a la masa pequeña del electrón y a las altas velocidades que adquiere el mismo en el proceso de irradiación, para calcular la sección eficaz se necesita considerar un scattering cuántico relativista. McKinley y Feshbach dan una expresión analítica aproximada para la sección eficaz, válida para elementos con $Z < 30$. Integrando este valor entre el valor umbral E_d y la energía máxima transferida E_M se obtiene el valor de sección eficaz de desplazamiento:

$$\sigma_d = \pi Z^2 r_e^2 \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \left[\frac{E_M}{E_d} - 1 - \beta^2 \ln \frac{E_M}{E_d} + \pi \alpha \beta \left(2 \sqrt{\frac{E_M}{E_d}} - 2 + \ln \frac{E_M}{E_d} \right) \right], \quad (\text{A.6})$$

donde:

- $r_e = e^2/mc^2$ es el radio del electrón.
- β es la velocidad del electrón en unidades de velocidad de la luz.
- $\alpha = Ze^2/hc$, siendo h la constante de Plank.
- E_M es la máxima energía transferida al núcleo dada por:

$$E_M = \frac{2ME(E + 2mc^2)}{(m + M)^2c^2 + 2ME} \simeq 2\left(\frac{m}{M}\right)mc^2\epsilon(\epsilon + 2), \quad (\text{A.7})$$

con $\epsilon = \frac{E}{mc^2}$, E la energía del electrón incidente, m la masa del electrón incidente y M la masa del núcleo del blanco.

Empleando las ecuaciones A.6 y A.7 y tomando un valor de $E_d = 25 \text{ eV}$ y $E = 2,65 \text{ MeV}$ obtenemos para cada elemento:

Elemento	Z	M [g]	E_M [eV]	σ_d [barn]
Cu	29	63.546	327	56.97
Zn	30	65.38	317	58.68
Al	13	26.98159	769	31.00
Ni	28	58.7	354	58.57

Tabla A.1: Valores de máxima energía transferida y sección eficaz calculadas para cada elemento.

En los cálculos de E_M se desprecia la pérdida de energía del haz de electrones al atravesar la lámina de aluminio antes de llegar a la muestra.

Utilizando los valores de σ_d de la tabla A.1, para una aleación de Cu-6,11 %atZn-21,5 %atAl-3,07 %atNi se obtiene un valor de sección eficaz de:

$$\sigma_d = 52 \text{ barn}. \quad (\text{A.8})$$

Este valor se obtiene haciendo un promedio pesado por la composición.

Apéndice B

B.1. Entradas a los programas de simulaciones de imágenes de alta resolución

Para obtener las imágenes de alta resolución se emplearon los siguientes parámetros

- tensión de aceleración: 200 keV,
- diámetro de abertura de la lente objetivo: 15 nm,
- el desenfoque se varió entre 15 nm y 60 nm,
- constante de aberración esférica: 0,5 mm,
- dispersión del foco: 8 nm,
- ángulo de convergencia del haz: 0,8 mrad.
- ángulo de inclinación del haz: (10,0,0) equivale a una inclinación de $0,25^\circ$ en una celda de 55 Å de largo.

Los programas usados para la simulación fueron: vo4, sc4, li1, tv3 y pr3 [34]. Todos ellos corrieron en una máquina Work Station Silicon Graphics .

Apéndice C

C.1. Constantes

- masa del electrón $m = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$,
- $c = 2,997925 \cdot 10^8 \text{ m/s}$,
- carga del electrón $e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$,
- constante de plank $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$,
- radio del electrón $r_e = 2,817940285 \cdot 10^{-15} \text{ m}$,
- constante de Boltzmann $k = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

C.2. Relaciones útiles

- $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}$,
- $1 \text{ eV} = 1,60219 \cdot 10^{-13} \text{ J}$.

Apéndice D

D.1. Publicaciones

A continuación se listan las publicaciones a las que esta tesis ya dio origen:

- *Electron irradiation induced Stabilisation in Cu-Zn-Al-Ni*, E. Zelaya y A. Tolley, Scripta Materialia. **49** (2003), 373. ISSN: 1359-6462.
- *Estabilidad de las fases bajo irradiación en aleaciones de Cu-Zn-Al-Ni*, E. Zelaya y A. Tolley, Matéria. **8** (2003), no. 2, 109. ISSN 1517-7076.
- *Defectos inducidos por iones pesados de alta energía en fase martensítica 18R en Cu-Zn-Al*, E. Zelaya, A. J. Tolley, A. M. Condó, F. C. Lovey y G. Shumacher, Matéria. **9** (2004), no. 2, 104. ISSN 1517-7076.
- *Ion irradiation induced formation of close packed particles in β Cu-Zn-Al*, E. Zelaya, A. Tolley, A. M. Condó, F. C. Lovey, P. F. P. Fichtner y P. B. Bozzano, Scripta Materialia. **53** (2005), 109. ISSN: 1359-6462

Seguidamente se muestran copias de dichas publicaciones.

Agradecimientos

Gracias:

A mis seres tan queridos: mi madre, Yanil Dall'Asen, Catalina Jiménez, Liliana Mogni, Eliana Jiménez, Leila Cuñado Mogni, Marcelo Esquivel, Jorge Mendez y Claudio Cuñado, quienes pudieron poner el hombro SIEMPRE para aliviar el peso de mis angustias. Espero alguna vez poder retribuirlos de la misma manera. También a Lei por descubrir que finalmente esta tesis me ha ayudado a salvar al mundo! (que es lo importante).

A toda mi familia simplemente por todo el cariño y la buena educación que me han dado durante toda mi vida y sin la cual no hubiese podido llegar hoy hasta donde estoy.

A mis queridos amigos "la gente del taller": Carlos Talauer, Teresa Carrasco, Pablo Riquelme, Carlos Gómez Bastidas, Raul Stuke, Pedro Bavdaz, Pablo Argañaraz, Gabriel Meyer, Alberto Baruj, Pierre Arneodo Larrochette, Carlos Cotaro, Jorge Cotaro, Ernesto Scerbo, Jorge Bergaglio y Sergio Vazquez, quienes fresaron, pegaron, tornearon, soldaron, fabricaron y cocinaron cuanto artilugio me fuese necesario mejorando siempre la calidad de la idea original. Gracias también por soldar el cable a tierra tan necesario para llevar esta tesis y mi vida a buenos puertos.

A Alfredo Tolley por guiarme durante toda la tesis con acertados consejos. Gracias también por haber mantenido SIEMPRE un contacto diario conmigo aun cuando las circunstancias no eran favorables.

A Adrianita Condó quien demostró tener una paciencia infinita al enseñarme a manejar el TEM e interpretar los datos y una eficacia insuperable para recauchutar mi expresión escrita.

A Francisco Lovey quien tanto aportó en las discusiones de mis trabajos y siempre brindó su buen nombre para que yo pudiera desempeñarme con total libertad.

A mi vidriero preferido Enrique Aburto por todos los trabajos tan prontamente hechos y en especial por todo el esfuerzo realizado para rehacer el dichoso termo del TEM.

A los chicos de la atestada sala de becarios: Victoria Castro, Juan Pablo Gaviría, Julian Robles, Hugo Soul, German Serrano, Gastón Fouga, Nicolas Grunbaum, Diego Cuscqueta y demás, quienes no solo aportaron calor humano sino alegría y buenos consejos en especial en esta última recta final de la escritura de tesis.

A mis sufrientes y torturados alumnos: Ada Repetto, Damián Abasto, Manque Borzone, Numa Barbeira, Aner Lucero y Luis Rodriguez, por renovarme las ganas de estudiar la *transformación martensítica*, con sus frescas y sabias preguntas.

A los que compartieron tiempo de trabajo y tiempo de buen ocio y esparcimiento: Georgina De Micco, Inés González Fernández, Belén Molina, Sergio Petriw, Juergen Olbricht, Andres Talagañis y Maximiliano Melnichuk.

A Manfred Ahlers, Julio Andrade Gamboa Esteban Sánchez y Alejandro Yawni por desasarme siempre un poco mas en todas las charlas o pequeños comentarios. Gracias Misio por no protestar en las 3000 horas que llevo de uso de tu impresora.

A los chicos del LINAC: Máximo Schnebeeli y Pablo D'Avanzo por toda la colaboración y el entusiasmo demostrado para realizar las irradiaciones con electrones.

A las becas "un lugarcito para la Euge" brindadas por: Fabiana Gennari, Eduardo Jagla y Liliana Morales, generosa y confiada gente que dejó en mis manos su vivienda para que yo tuviese algo menos en que pensar y algo más que beneficios económicos.

A quienes me enseñaron a enseñar con la mejor predisposición y el mayor entusiasmo: Gladys Nieva, Adriana Serquis, Sergio Suarez, Horacio Salva y Carlos Ramos.

Al Dr. Paulo F. P. Fichtner, Susana, Tatiana, Aline, Marines y el resto de los integrantes del laboratorio del Instituto de Física de la Universidad Federal do Rio Grande do Sul en Porto Alegre, quienes me brindaron todos sus conocimientos y cariño.

A Patricia Bozzano, Bernardo Pentke y las chicas del laboratorio del SEM del departamento de materiales del Centro Atómico Constituyentes, quienes me hicieron sentir como en casa. Gracias Patricia por enseñarme con tanta paciencia la técnica de EDS.

Al resto de los "metálicos" que siempre aportaron para hacer de este lugar de trabajo uno de los mas cómodos y confortables: Armando Guillermet, Gabriela Aurelio, Fabiana Laguna y Marcos Sade.

A mis amigos por todos los buenos momentos brindados Renata Della Pica, Pablo Garcia, Raul Urteaga, Silvia Dutrús, Andrea Rizzo, su Mauro y Anita.

A Lina quien supo darme ánimo muchos sábados por la mañana y se las ingenia siempre para mantener reluciente nuestro ámbito de trabajo con la mejor onda.

A quienes hicieron la palabra burocracia inexistente en mi vocabulario! Marcela Margutti, Marta Iparraguirre, Mariana Galván, Gonzalo Gutiérrez, Sonia Negrette, Ana Maria Quintanilla, Adela Liebhardt, Karina Pallanza, Gladys Campagno y Silvina Perez Fornels. Gracias por haber tenido siempre las respuestas precisas y facilitarme siempre el llenado de los infinitos formularios.

Al eficiente personal de la biblioteca: Hugo Antenao, Alejandra Brown de Cohen, Alejandra González, Marisa Velazco Aldao y Gabriela Cirelli, quienes con infinita paciencia sacaron fotocopias, me ayudaron a hacer búsquedas bibliográficas, encontraron artículos, corrieron detrás mío para alcanzarme cuanto objeto dejara olvidado en la biblioteca y soportaron sin chistar los desordenes producidos en el area del Journal of Nuclear Materials.

A quienes me brindaron el soporte económico para que que pudiese dedicarme de lleno a este doctorado: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Comisión Nacional de Energía Atómica y Fundación Antorchas.

Y finalmente a todos los que se sientan ofendidos porque no los nombré específicamente.