

Facultad de Física. Universidad de Barcelona

Contribución al estudio de
las aleaciones de Cu-Zn-Al
mediante calorimetría y
emisión acústica

Autora: Carlota Eugenia Auguet Sangra

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LAS ALEACIONES DE Cu-Zn-Al MEDIANTE CALORIMETRIA Y EMISION ACUSTICA

Memoria presentada por Carlota E. Auguet Sangra para aspirar al grado de
Doctor en Física

Barcelona, Junio 1988

1400084629

CO T 536.6:667(043) .Aug

A mis padres.

A Javier.

"Casi todos los descubrimientos más importantes
de la Ciencia no han sido otra cosa que el
resultado de medidas exactas y pacientes".

Lord Kelvin

AGRADECIMIENTOS

Quiero manifestar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas y entidades que han intervenido de manera directa o indirecta en la realización del presente trabajo.

En primer lugar al director del mismo, Eduard Cesari, por todo el tiempo que ha invertido, con dedicación y paciencia encomiables, y a Lluís Mañosa por su constante y desinteresado apoyo en cualquier momento. A R. Rapacioli, F.C. Lovey, D. Ríos Jara, A. Planes, T. Castán, C. Seguí y C. Picornell por su atención en la discusión de diversos aspectos. A E. Rojas por su amable entrega a cualquier solicitud. A J.M. Guilemany por su gentileza en la realización de observaciones y fotografías por SEM. Al Centro de Estudios e Investigaciones de Guipúzcoa por facilitar la utilización de microscopía electrónica de transmisión. Al Centro Atómico de Bariloche por la facilitación de las muestras objeto de estudio. A J. Cabús, J. Romero y al Servicio de Delineación por el apoyo técnico. A la CAICYT (Proyecto n PA84-0085) y a la UIB a través del Convenio de Cooperación con la UPC por su apoyo económico. A la EUATB, y en particular a los miembros de la Cátedra de Física de la misma, por su consideración hacia mi, y especialmente en la etapa final de la realización del presente trabajo.

INDICE

	Pág.
1. INTRODUCCION	1
2. TRANSFORMACIONES MARTENSITICAS	3
2.1. Definición	3
2.2. Características macroscópicas y microscópicas ..	4
2.3. La aleación ternaria Cu- Zn- Al	8
2.4. Temperaturas de transformación. Transformaciones termoelásticas	12
2.5. Cinética de las transformaciones martensíticas .	16
2.6. Termodinámica de la transformación	17
2.6.1. Balance termoelástico	17
2.6.2. Temperatura de equilibrio T_0	21
2.6.3. Interpretación termodinámica de las medidas calorimétricas	25
2.7. Emisión acústica asociada a la transformación martensítica	28
2.8. Propiedades termomecánicas de las transformacio- nes martensíticas termoelásticas	32
2.8.1. Superelasticidad	32
2.8.2. Efecto memoria de forma (SME)	35
2.8.3. Doble efecto memoria de forma (TWME)	36
2.8.4. Alta capacidad de amortiguamiento	38
REFERENCIAS	39
3. SISTEMA EXPERIMENTAL	44
3.1. Calorímetro	44
3.2. Calibración del calorímetro	48

3.2. Calibración del calorímetro	48
3.3. Emisión acústica	52
3.4. Sistema de adquisición y tratamiento de los datos	54
3.5. Cálculo y gráficas de la energía, la variación de entropía y la emisión acústica	55
REFERENCIAS	58
4. TRATAMIENTOS TERMICOS Y MUESTRAS UTILIZADAS	59
4.1. Tratamientos térmicos y muestras utilizadas en el estudio sistemático del ciclado sucesivo ...	59
4.2. Muestras con precipitados de fase γ	63
4.2.1. Tratamientos térmicos	65
4.2.2. Muestras utilizadas	66
REFERENCIAS	68
5. RESULTADOS Y DISCUSION	69
5.1. Evolución de la transformación martensítica bajo la aplicación de sucesivos tratamientos térmicos	69
5.1.1. Temperaturas de transformación	70
5.1.2. Calor y variación de entropía	75
5.1.3. Ciclos de histéresis	78
5.1.4. Evaluación de los términos elásticos y de fricción	82
5.1.4.1. Cálculo de ΔH_{quim}	82
5.1.4.2. Cálculo de ΔH_{el}	83
5.1.4.3. Cálculo de E_{fr}	85
5.1.5. Emisión acústica	85

5.1.6. Discusión	86
5.2. Ciclado sucesivo	93
5.2.1. Temperaturas de transformación	94
5.2.2. Calor y variación de entropía	103
5.2.3. Ciclos de histéresis	107
5.2.4. Evaluación de los términos elásticos y de fricción	111
5.2.4.1. Cálculo de ΔH_{quim}	111
5.2.4.2. Cálculo de ΔH_{el}	114
5.2.4.3. Cálculo de E_{fr}	116
5.2.5. Emisión acústica	120
5.2.6. Discusión	124
5.3. Muestras con precipitados de fase γ	139
5.3.1. Estudio de la cinética de crecimiento de fase γ mediante dilatometría	139
5.3.2. Estudio calorimétrico de las transfor- maciones martensíticas en muestras con precipitados de fase γ	144
5.3.2.1. Temperaturas de transformación ..	145
5.3.2.2. Calor y variación de entropía ...	148
5.3.2.3. Ciclos de histéresis	149
5.3.2.4. Evaluación de los términos elásticos y de fricción	151
5.3.2.5. Emisión acústica	154
5.3.2.6. Discusión	156
REFERENCIAS	159

6. CONCLUSIONES	164
APENDICE 1	168
APENDICE 2	169
APENDICE 3	172

1. INTRODUCCION

Hay un gran número de aleaciones (Ti- Ni, Au- Cd, Ag- Cd, Cu- Zn- Al, Cu- Al- Ni, Cu- Al- Mn,...) que experimentan transformaciones martensíticas termoelásticas. Los materiales que experimentan dicha transformación presentan ciertas propiedades , como son el efecto memoria de forma, simple y doble, la superelasticidad y la alta capacidad de amortiguamiento, que los convierten en especialmente interesantes en lo que se refiere a aplicaciones en diversos sectores de la industria (aeroespacial, médica, robótica...).

Uno de los aspectos de interés en el estudio de los materiales que presentan memoria de forma es conocer su evolución cuando se someten a sucesivos ciclos de transformación / retransformación de la fase matriz a la fase martensítica , ya sea induciendo el cambio de fase por variación de temperatura o mediante la aplicación de un esfuerzo.

Otro aspecto de interés creciente es la introducción de precipitados de otras fases en la matriz, puesto que pueden modificar la transformación y por tanto, en particular, las propiedades de memoria de forma del material.

En el presente trabajo hemos abordado los dos puntos de interés mencionados, induciendo la transformación por

temperatura, utilizando un calorímetro de flujo de calor no convencional que, por su configuración, permite el acoplamiento con otra técnica de medida: hemos registrado la tasa de E.A., la cual tiene su origen en los cambios bruscos en los campos de esfuerzos internos del material. Hemos estudiado la aleación de Cu- Zn- Al por ser muy utilizada en la industria dado su bajo coste respecto a otras aleaciones.

En primer lugar se han expuesto las características generales de las transformaciones martensíticas, y en particular de la termoelásticas. A continuación se describen las técnicas utilizadas. La primera parte del trabajo realizado consiste en la determinación de los límites de repetitividad del sistema experimental, utilizando muestras nominalmente idénticas sometidas a dos tratamientos térmicos distintos. A continuación se estudia el efecto que produce un ciclado térmico sucesivo (de hasta 400 ciclos de transformación/ retransformación) sobre muestras nominalmente idénticas sometidas a los dos tratamientos térmicos distintos anteriores. Por último, hemos estudiado las modificaciones en la transformación producidas por la introducción de precipitados de fase γ , crecidos en β a partir de un tratamiento térmico específico.

2. TRANSFORMACIONES MARTENSITICAS.

2.1. Definición.

Para situar las transformaciones martensíticas, en primer lugar distinguiremos dos grandes categorías en las transiciones de fase estructurales en estado sólido [2.1]: las transiciones "reconstructivas" y las transiciones "displacivas". En el primer caso hay ruptura de los enlaces químicos de la fase matriz y reconstrucción de la nueva fase por difusión de los átomos, no estando el movimiento de cada uno de ellos correlacionado con el de los demás. En el segundo caso los desplazamientos relativos de los átomos son pequeños, del orden de la décima parte (o menos) de las distancias interatómicas, y se realizan de manera cooperativa y correlacionada para un gran número de átomos. En estas transformaciones, displacivas, no hay difusión y por lo tanto la composición de las dos fases no varía.

En general las transformaciones reconstructivas se producen a temperaturas suficientemente elevadas para que sea posible la difusión, y suelen ser relativamente lentas, mientras que las displacivas se pueden producir a cualquier temperatura, en principio, y pueden ser muy rápidas.

El término de transformación martensítica en su origen se había reservado a los aceros que, templados desde temperatura muy elevada en el estado f.c.c., dan lugar a una fase cúbica b.c.c. llamada martensita. Este término se ha extendido a otras aleaciones y a materiales de otras

estructuras, y actualmente se puede considerar como carácter definitorio de las transformaciones martensíticas que son transformaciones de fase estructurales en estado sólido de primer orden (coexistencia de ambas fases), displacivas (sin difusión) y con deformación homogénea - principalmente de tipo cizalla - de la red, que tienen lugar entre fases metaestables, y tal que la energía de deformación domina la cinética y la morfología resultante de la transformación [2.2].

Por ser de primer orden existirá un calor latente de transformación, y la coexistencia de ambas fases implicará la existencia de una interfase. Por ser displaciva las dos fases tendrán la misma composición química. La deformación homogénea de la red introduce el problema de la acomodación, que generalmente conduce a la existencia de un plano de interfase no deformado y no rotado, plano invariante, llamado también plano de hábito. Así, las transformaciones martensíticas suelen definirse también como "transformaciones sin difusión con plano de interfase invariante", definición algo restrictiva pues la interfase no es siempre exactamente un plano invariante.

2.2. Características macroscópicas y microscópicas.

En la mayoría de los casos la interfase matriz-martensita es un plano invariante a la escala macroscópica. A esta escala la transformación se traduce, en primera aproximación, en una cizalladura paralela al plano

5

invariante, es decir, que el vector desplazamiento es paralelo al plano invariante y de amplitud proporcional a la distancia al plano (Figura 2.1).



Figura 2.1: Aspecto macroscópico esquemático de la formación de una "placa" de martensita.

Para un determinado monocristal de fase matriz existen varias posibilidades de orientación (plano de hábito y deformación) equivalentes de martensita, llamadas variantes. En general, un cristal de fase matriz da lugar a varias variantes cuyas deformaciones se compensan, teniendo lugar la acomodación [2.3], que consiste en la distribución de las variantes de manera tal que tienden a minimizar la deformación del cristal: son variantes autoacomodantes. Si se aplica un esfuerzo externo se puede favorecer una de las variantes, de manera que se puede obtener un monocristal de martensita, con una sola variante, aplicando el esfuerzo en una determinada dirección adecuada [2.4].

Desde el punto de vista microscópico, como no hay difusión, se puede hacer corresponder a la malla de la

matriz una malla de la martensita. Así, se define una deformación homogénea de red (que se puede representar por una matriz). Como se ve en la Figura 2.2, no hay una única deformación homogénea que haga pasar de una red a otra.

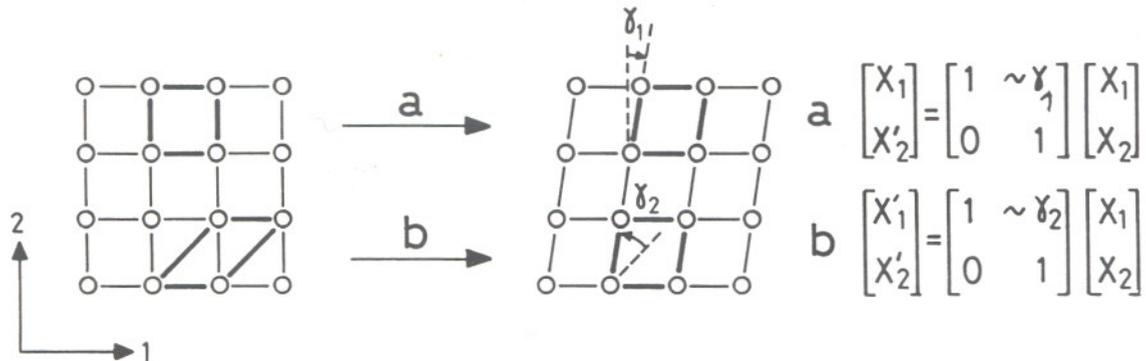


Figura 2.2: Esquema de una deformación homogénea de red plana y elección de dos soluciones de matriz de deformación B.

La deformación homogénea al pasar de una red a otra puede no ser suficiente para describir la posición final de los átomos, y para ello hay que considerar pequeños movimientos adicionales de los átomos, llamados "shuffles" (Fig. 2.3), que no modifican el tipo de red.

La deformación homogénea y los "shuffles" (considerados como una deformación que mantiene la red invariante) conjuntamente dan lugar al estado cristalográfico de la fase producto. Como consecuencia, una característica importante de las transformaciones martensíticas es que existen ciertas relaciones cristalográficas entre la fase matriz y la

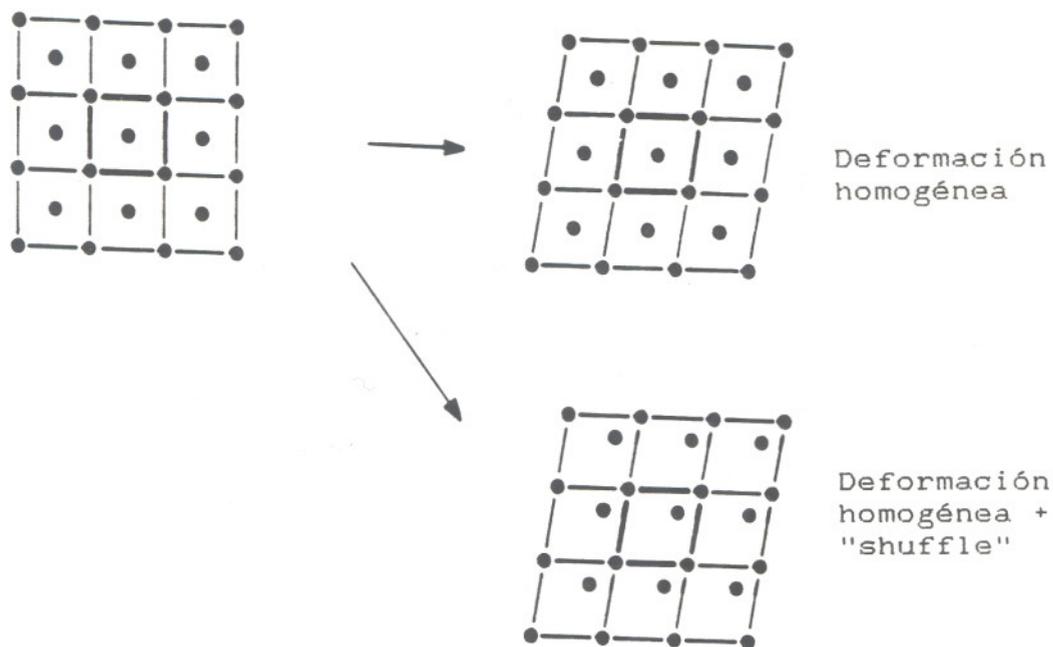


Figura 2.3: Ilustración de la noción de "shuffle".

martensítica:

- Un plano compacto de la fase matriz paralelo a un plano compacto de la martensita (plano basal).
- Una dirección compacta de la fase matriz, contenida en el plano compacto precedente, paralela a una dirección compacta de la fase martensita.

Las teorías cristalográficas o fenomenológicas [2.5, 2.6, 2.7, 2.8], partiendo de los parámetros de las redes de la fase producto y matriz, y de la existencia del plano de hábito, permiten hacer un modelo que describe el proceso cristalográficamente. Estas teorías concuerdan con las predicciones y la experiencia, aunque no pueden describir el camino físico de los átomos a lo largo de la transformación.

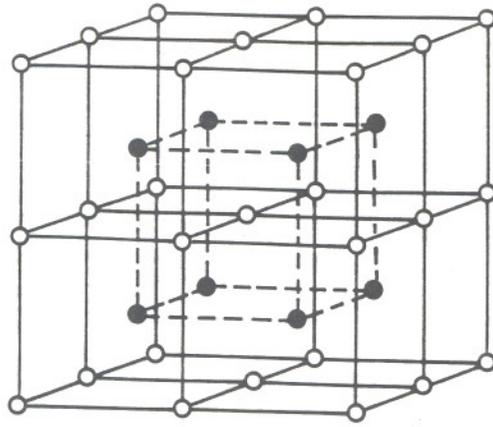
2.3. La aleación ternaria Cu- Zn- Al.

La aleación ternaria Cu- Zn- Al representa una extensión de la aleación Cu- Zn, y al igual que muchas otras aleaciones con base de metales nobles, presentan, dentro de un cierto rango de concentraciones una fase β , b.c.c., estable a alta temperatura (normalmente a $T \sim 900$ K para las composiciones comunmente estudiadas).

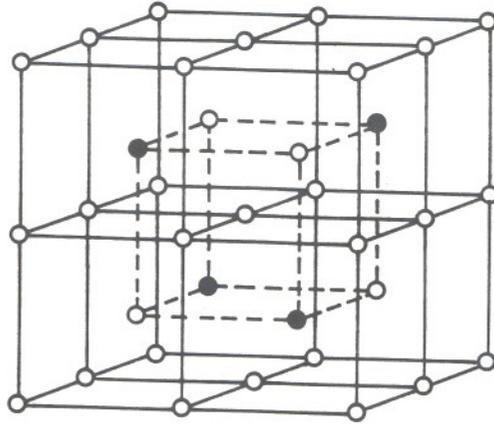
La descomposición de la fase β en las fases de equilibrio a temperaturas inferiores se puede evitar por medio de un enfriamiento suficientemente rápido hasta temperaturas inferiores (por ejemplo, temperatura ambiente) que permite retener la fase β metaestable. (Suficientemente rápido no significa necesariamente un templado, sino que en muchos casos puede ser suficiente dejar enfriar la muestra al aire).

La fase β de las aleaciones de Cu- Zn- Al se ordena en largo alcance según una estructura B2 (fase β_2) por debajo de la temperatura crítica de orden B2, T_{cB2} , y a una estructura de orden $L2_1$ (fase β_3) que implica orden en segundos vecinos, a T_{cL2_1} [2.9], o bien a la estructura D03 (fase β_1) a T_{cD03} . En la Figura 2.4 pueden verse las superredes correspondientes a las tres estructuras.

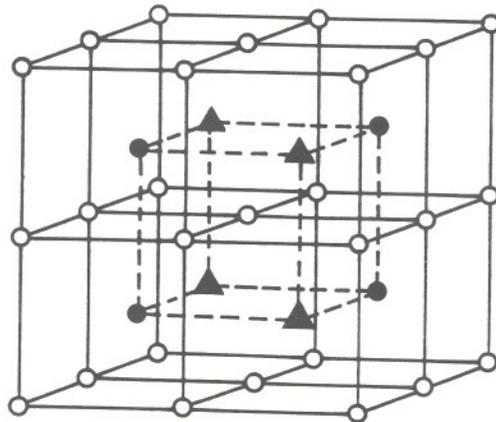
Las temperaturas críticas de orden dependen de la composición. Basándose en un trabajo de G. Inden [2.10, 2.11], Delaey et al. [2.12] calcularon las temperaturas críticas de orden T_{cB2} y T_{cD03} en función de la



B2



D03



L2₁

Figura 2.4: Superredes correspondientes a las estructuras B2, D03 y L2 .

concentración (Fig. 2.5).

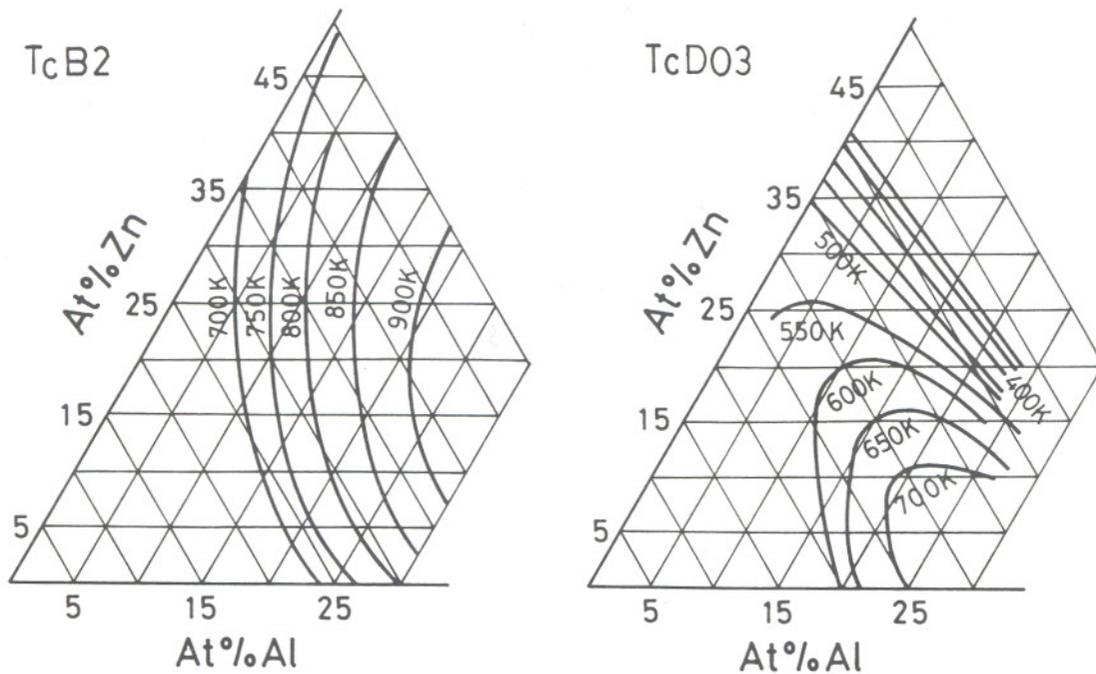


Figura 2.5: Temperatura crítica de orden T_{cB2} y T_{cD03} en función de la concentración.

La fase β de esta aleación ternaria presenta una transformación martensítica termoelástica de gran interés (ver sección 2.4) ya que (como en el caso de las aleaciones de Ti- Ni, Au- Cd, Cu- Al, Cu- Zn, etc.) a través de ella se manifiestan las propiedades del efecto memoria de forma y pseudoelasticidad (sección 2.8). Las características de la transformación (por ejemplo, las temperaturas) dependen fuertemente de la concentración y de la historia termomecánica de la muestra.

La fase martensítica correspondiente presenta tres posibles estructuras cristalográficas, dependiendo de la composición, que difieren en la secuencia de apilamiento:

- α' : martensita romboédrica (3R) con un orden heredado de β o β_2 y apilamiento de periodicidad de 3 planos compactos (ABC).
- α'_i : martensita romboédrica (6R) con orden heredado de $\beta_i = \beta_1$ o β_3 con apilamiento de periodicidad de 6 planos compactos (AB'CA'BC').
- β' : martensita romboédrica (9R) con orden heredado de β o β_2 con apilamiento de periodicidad de 9 planos compactos (ABC BCA CAB).
- β'_i : martensita romboédrica (18R) con orden heredado de $\beta_i = \beta_1$ o β_3 con apilamiento de periodicidad de 18 plano compactos (AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB').
- β''_i : martensita romboédrica (18R2) con orden heredado de $\beta_i = \beta_1$ o β_3 y apilamiento de periodicidad de planos compactos (AB'AB'AB'CA'CA'CA'BC'BC'BC').
- γ'_i : martensita hexagonal (2H) con orden heredado de $\beta_i = \beta, \beta_1, \beta_2$ o β_3 , y apilamiento de una periodicidad de dos planos compactos (AB o A'B').

Las estructuras citadas pueden describirse a partir de mallas ortorrómbicas, aunque se ha comprobado experimentalmente que presentan cierta distorsión (monoclínica) con respecto al apilamiento perfecto, distorsión que depende de la concentración y del tipo de orden [2.13, 2.14].

2.4. Temperaturas de transformación. Transformaciones termoelásticas.

Las transformaciones martensíticas pueden inducirse por temperatura, o, manteniendo ésta constante, también pueden producirse por variación del esfuerzo al que se encuentre sometido el material. En el presente trabajo se hace un estudio mediante calorimetría (y detección de la emisión acústica) de las transformaciones martensíticas inducidas por temperatura, y no consideraremos las inducidas por esfuerzo.

La transformación se inicia a una temperatura M_s ("martensite start") y está completamente transformada a la temperatura $M_f < M_s$ ("martensite finish"). Generalmente por debajo de M_s es necesario seguir enfriando para que la transformación siga teniendo lugar, es decir, se trata de una transformación atérmica. Existen algunas aleaciones para las cuales la transformación martensítica continúa, manteniéndose $dT/dt = 0$ (por ejemplo, Fe C Mn); son procesos térmicamente activados, que no van a ser nuestro caso [2.15]. Para obtener la transformación inversa hay que aumentar la temperatura de manera que empieza a retransformar en A_s ("austenite start") y se considera que toda la fase martensítica ha desaparecido a la temperatura A_f .

Estas temperaturas dependen de la composición de la aleación, aunque en aleaciones ternarias diferentes

composiciones pueden tener temperaturas de transformación muy similares. Por otro lado, el estudio de las posiciones relativas de M_s , M_f , A_s y A_f conduce a distinguir entre varias categorías de transformaciones martensíticas (Fig. 2.6) [2.16]. Se define la histéresis de la transformación como la diferencia de temperaturas de transformación de un mismo dominio en las transformaciones directa e inversa. Teniendo en cuenta que el primer dominio que se transforma en el proceso directo es el último en hacerlo en el proceso inverso, para el primer dominio la histéresis valdrá:

$$\Delta T = A_f - M_s \quad (2.3)$$

Las transformaciones martensíticas con valores de histéresis pequeño (5-10 K) se denominan termoelásticas. Dunne y Wayman [2.16] distinguieron dos tipos, I y II, de transformaciones termoelásticas: en las de tipo I el intervalo entre M_s y M_f es pequeño (5-10 K), siendo $A_s > M_s$ (Fig. 2.6 b, ejemplo: la transformación del AuCd). En las de tipo II el intervalo entre M_s y M_f es grande (30 - 40 K) y $M_s > A_s$ (Fig. 2.6 c, ejemplos: Fe_3Pt ordenado, CuZn, CuZnAl, etc.).

Sin embargo, esta no es la característica principal que las define. Kurdjumov [2.17] definió el comportamiento "termoelástico" con el concepto de que, bajo ciertas condiciones, la energía de deformación elástica por unidad de volumen de una partícula de martensita debe aumentar durante el crecimiento hasta el momento en que exista un

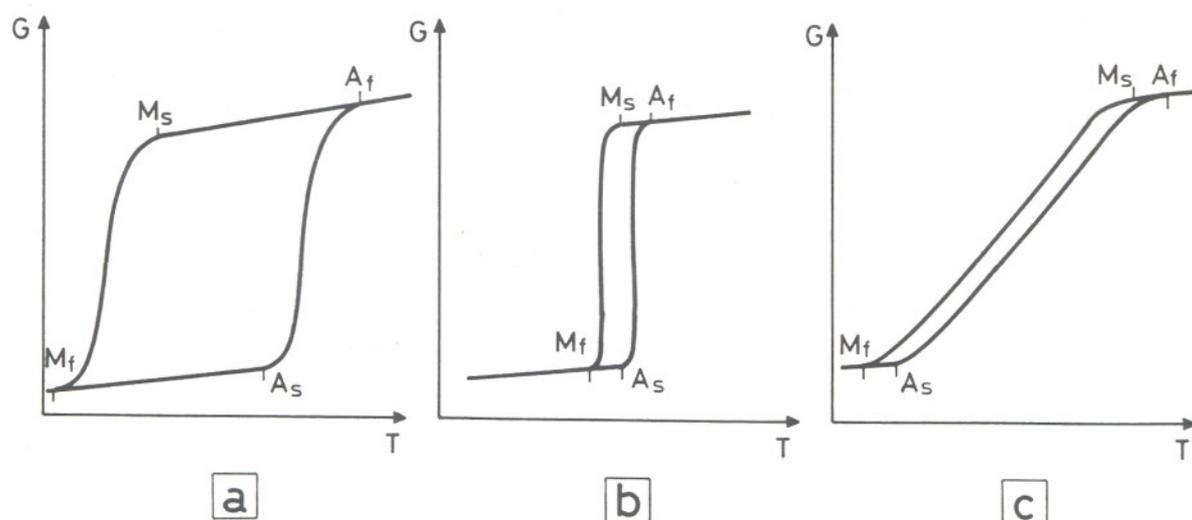


Figura 2.6: Distintas categorías de transformaciones martensíticas:

- a) transformaciones con una fuerte histéresis
 $M_f < M_s < A_s < A_f$ Ej.: Fe- Ni 30%
- b) transformaciones con histéresis débil.
 $M_f < M_s < A_s < A_f$ Ej.: Au- Cd 47.5%
- c) transformaciones con histéresis débil,
 muy desplazada.
 $M_f < A_s < M_s < A_f$ Ej.: Fe₃ Pt

balance entre las fuerzas químicas y las no químicas. Así, por ejemplo, el caso especial de transformaciones de "single-interface", para las cuales la histéresis de transformación es pequeña, pero no hay energía elástica de deformación almacenada, no serían clasificadas propiamente como termoelásticas según esta definición.

Olson y Cohen [2.18] propusieron una única condición

necesaria y suficiente para que una transformación martensítica se comporte termoelásticamente: la ausencia de acomodación plástica del cambio de forma y volumen asociados a la transformación. Si éstos pueden ser acomodados elásticamente, la energía elástica almacenada, por ser reversible, favorecerá la reversión de la martensita durante la transformación inversa. Por ello, en las transformaciones termoelásticas la fase austenita no necesita renuclear para que tenga lugar la transformación inversa, sino que las placas de martensita disminuirán debido al movimiento inverso de las interfases volviéndose a formar la fase austenita. Si por el contrario durante la transformación directa las energías de deformación se relajan principalmente por deformación plástica, la transformación no es termoelástica y es necesaria la nucleación de fase matriz en el seno de la martensita para que se de la retransformación, como sucede en la mayoría de las aleaciones de base hierro. En las transformaciones termoelásticas puede haber pequeños grados de deformación plástica, y este factor, como cualquier efecto irreversible (por ejemplo, la fricción en las interfases) contribuye a aumentar la histéresis entre la transformación directa y la inversa.

Los efectos que tienden a permitir la acomodación elástica de la deformación, o a reducir tanto la acomodación plástica, como los esfuerzos de fricción y cualquier otra contribución irreversible, se pueden considerar como

favorecedores de la termoelasticidad. En este sentido, Christian [2.20] propuso las siguientes propiedades para caracterizar una transformación martensítica termoelástica, si bien no son estrictamente esenciales de dicho comportamiento:

- Fuerza motriz química pequeña en Ms.
- Componente de cizalladura pequeña.
- Pequeño cambio de forma y volumen asociado a la transformación.
- Matriz con elevado límite elástico (en las transformaciones termoelásticas la deformación no supera el límite elástico del material) [2.21, 2.22].

Como se verá en el análisis de los resultados experimentales, dado que trabajamos con transformaciones termoelásticas, los términos elásticos y de fricción son muy pequeños frente al valor de la energía química y del calor medido experimentalmente.

2.5. Cinética de las transformaciones martensíticas.

La cinética de la transformación martensítica, a grandes rasgos, está gobernada por dos fenómenos: nucleación y crecimiento. La nucleación está generalmente localizada en las zonas en las que hay una fuerte perturbación de la red, como las dislocaciones, la superficie, etc.

En muchos casos el crecimiento es de tipo "burst", es decir, una vez se ha iniciado la nucleación, se propaga

rápidamente ocasionando eventualmente la formación de otras placas por efecto autocatalítico: las deformaciones, generalmente plásticas, engendradas por el crecimiento inducen la nucleación de otras placas. En las transformaciones termoelásticas, por el contrario, el crecimiento de las placas no es catalítico: para una temperatura dada ($M_f < T < M_s$) la interfase está inmóvil, y al decrecer la temperatura la interfase avanza macroscópicamente, con la temperatura, hasta una nueva posición correspondiente a una nueva temperatura, aunque puede suceder que el crecimiento de las primeras placas sea muy rápido, en particular en sentido longitudinal. Si se eleva la temperatura la interfase retrocede, con la pequeña histéresis correspondiente a las transformaciones termoelásticas; el crecimiento de las placas en este caso no genera deformación plástica en la matriz.

2.6. Termodinámica de la transformación.

2.6.1. Balance termoelástico.

Puesto que la transformación martensítica se realiza sin difusión, y por ello la composición química de las dos fases es la misma, podemos tratarla termodinámicamente como una transformación alotrópica de un sólido puro.

La temperatura M_s no coincide con la temperatura T_o de equilibrio (a la cual las energías libres químicas de ambas fases son iguales, ver Fig. 2.7), sino que siempre es $M_s < T_o$, lo cual implica la necesidad de una diferencia

de energía libre química entre las dos fases, necesaria para vencer las energías de origen no químico relacionadas principalmente con las energías de deformación elástica y de fricción [2.24].

La diferencia de energía libre suplementaria o fuerza motriz química necesaria para que tenga lugar la transformación viene dada por:

$$- \Delta G_{exc} = \Delta G_{quim}^{\beta \rightarrow m} = G_{quim}^m - G_{quim}^{\beta} \quad \text{para } T = M_s \quad (2.4)$$

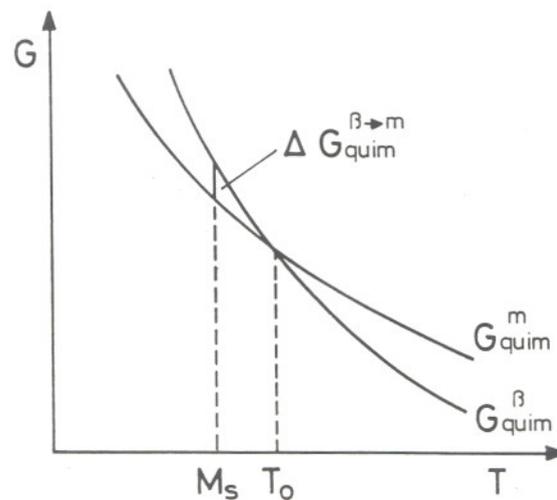


Figura 2.7: Esquema de la variación de la energía libre de las fases inicial y final en función de la temperatura. Definición de M_s y T_o .

$\Delta G_{quim}^{\beta \rightarrow m}$ da la diferencia en la energía libre de Gibbs entre la fase matriz y la fase martensítica, y en una situación ideal en la que las únicas contribuciones a la energía libre de Gibbs fueran de origen químico, la temperatura de equilibrio T_o entre las fases matriz y producto estaría determinada por la condición

$$\Delta G^{\beta \rightarrow m}_{\text{quim}} = 0 \quad \text{en } T = T_0 \quad (2.5)$$

Sin embargo, las transformaciones martensíticas termoelásticas están caracterizadas por la acomodación elástica del cambio de forma y volumen asociado a la transformación, y en consecuencia se va almacenando energía elástica de deformación ΔG_{el} en la fase producto y en lo que va quedando de fase matriz.

Por lo tanto, podemos escribir explícitamente la condición de equilibrio para el cambio de energía libre de Gibbs, para que tenga lugar la transformación directa, como:

$$\Delta G^{\beta \rightarrow m} = - \Delta G^{\beta \rightarrow m}_{\text{quim}} + \Delta G^{\beta \rightarrow m}_{\text{no quim}} = 0 \quad (2.6)$$

(las cantidades se toman en valor absoluto) donde si la única contribución al término $\Delta G^{\beta \rightarrow m}_{\text{no quim}}$ es $\Delta G^{\beta \rightarrow m}_{el}$, entonces la transformación termoelástica debería ser idealmente reversible, y cualquier placa de martensita debería crecer y decrecer siguiendo un único camino térmico, es decir, sin histéresis en la temperatura. Según Olson y Cohen [2.18, 2.25] en esta situación sólo debería haber una pequeña histéresis en el comienzo del crecimiento debido a las barreras elásticas que dificultan la nucleación de las placas en el seno del material. Sin embargo, experimentalmente se observan histéresis térmicas más importantes, incluso cuando las placas ya están formadas.

La histéresis es debida a la presencia de contribuciones irreversibles al balance de energía [2.19];

dichas contribuciones son debidas esencialmente a los esfuerzos de fricción necesarios para mover la interfase, aunque también incluyen cambios de energía libre relacionados con los defectos introducidos por la transformación (defectos de apilamientos, maclages) y la acomodación plástica parcial del cambio de forma y volumen asociado a la transformación (generalmente por deslizamiento); las agruparemos en un único término, energía de fricción E_{fr} .

Así, pues, durante la transformación directa, existe un balance de energías en el que intervienen el cambio de energía libre químico, que actúa como fuerza motriz de la transformación, la energía elástica de deformación y la energía disipada por fricción, de manera que el balance local, es decir, para cada interfase individual entre matriz- martensita, quedará:

$$\beta \rightarrow m: \quad -\Delta G_{quim}^{\beta \rightarrow m} + \Delta G_{el}^{\beta \rightarrow m} + E_{fr}^{\beta \rightarrow m} = 0 \quad (2.7)$$

y se aplica para cada interfase que se mueve a una determinada temperatura. Sumando las contribuciones para todas las interfaces que se mueven a una temperatura dada se obtiene una ecuación equivalente en la que los cambios de energía estarán integrados para todas las porciones de la muestra que transforman a esa temperatura.

Durante la transformación inversa ($m \rightarrow \beta$) la energía elástica almacenada se recupera reversiblemente y por tanto

favorece la reversión de la martensita. Durante el comienzo de la reversión, ésta puede ser suficientemente elevada como para actuar como fuerza motriz de la transformación sin contribución de la energía libre química, pero según la magnitud relativa de las barreras de fricción, no será suficiente para completar la transformación inversa. El balance termoelástico local puede entonces adoptar dos formas:

$$\begin{aligned}
 m \rightarrow \beta : \quad \Delta G_{\text{quim}}^{m \rightarrow \beta} - \Delta G_{\text{el}}^{m \rightarrow \beta} + E_{\text{fr}}^{m \rightarrow \beta} &= 0 && \text{para } T < T_0 \\
 m \rightarrow \beta : \quad -\Delta G_{\text{quim}}^{m \rightarrow \beta} - \Delta G_{\text{el}}^{m \rightarrow \beta} + E_{\text{fr}}^{m \rightarrow \beta} &= 0 && \text{para } T > T_0
 \end{aligned}$$

(2.8)

Hasta el momento no hemos hecho ninguna suposición sobre la posición relativa de T_0 con respecto a las temperaturas de transformación M_s , M_f , A_s y A_f .

2.6.2. Temperatura de equilibrio T_0 .

En las transformaciones martensíticas no termoelásticas se suele situar T_0 en el promedio entre M_s y A_s [2.21, 2.24]:

$$T_0 = \frac{M_s + A_s}{2} \quad A_s > M_s \quad (2.9)$$

expresión que se justifica por el hecho de que la energía elástica de deformación almacenada no es un factor que influye en el caso no termoelástico y, por otro lado, como las transformaciones directa e inversa requieren una nucleación por separado, se supone que la fuerza motriz

química crítica para la nucleación en la reacción directa es la misma que la necesaria para la nucleación en la reacción inversa.

En el caso de las transformaciones martensíticas termoelásticas ya no es válida la expresión dada en (2.9), pues la energía de deformación elástica puede influir sobre M_s y A_s , así como en todo el rango de transformación, incluyendo M_f y A_f [2.21]. Así, por ejemplo, Tong y Wayman [2.22], además de considerar el hecho de que en este caso es $A_s < M_s$, también supusieron que la contribución de la energía de deformación es despreciable en M_s y A_f , es decir, para la primera placa de martensita que se forma en la fase matriz al enfriar, y para la última que se retransforma al calentar (que se supone que es la misma), y así propusieron $A_f > T_o > M_s$, en el promedio:

$$T_o = \frac{M_s + A_f}{2} \quad (2.10)$$

Según Salzbrenner y Cohen [2.21] hay dos fenómenos que pueden causar que $A_f > T_o$ en una transformación termoelástica ideal:

- 1) Se puede asociar una resistencia friccional significativa con el movimiento interfacial durante las transformaciones directa e inversa, de manera que si el esfuerzo de fricción es suficientemente grande, este efecto por sí solo puede provocar que $A_f > T_o$.
- 2) El cambio de forma de la transformación puede tener un

pequeño grado de acomodación plástica, con la consiguiente reducción de energía elástica almacenada, y por tanto habrá que calentar por encima de T_0 para completar la retransformación.

Por otro lado, se ha propuesto distinguir entre dos temperaturas T_0 y T_0' , siendo T_0 la temperatura para la cual $\Delta G_{\text{quím}}^{\beta \rightarrow m} = 0$, $A_f > T_0 > M_s$, para la transformación directa, y T_0' la temperatura para la cual $\Delta G_{\text{quím}}^{m \rightarrow \beta} + \Delta G_{\text{no quím}}^{m \rightarrow \beta} = 0$, para la transformación inversa (el término no químico incluye la energía elástica interfacial, etc.), aunque según Olson y Cohen [2.18] la introducción de T_0' para incluir la energía libre no química no es de gran utilidad, puesto que cada porción de la muestra no está simultáneamente en equilibrio termoelástico.

También se ha discutido la posibilidad de que $A_f < T_0$. Así, según Olson y Cohen [2.18, 2.25] la energía de deformación elástica está en juego entre M_s y A_f , y no sólo la primera placa de martensita que se forma al enfriar lo hace por debajo de T_0 , sino también la última en retransformar, siendo $T_0 > A_f$ si la transformación es idealmente termoelástica, o sea, cuando existe un equilibrio termoelástico completamente reversible entre la placa de martensita y su entorno.

Olson y Cohen [2.18], basándose en la expresión energética desarrollada originalmente para la nucleación martensítica por Kaufmann y Cohen [2.24], obtuvieron que

las primeras placas de martensita que se forman en el enfriamiento son las que tenderán a ser más grandes, y serán las últimas en retransformarse en el calentamiento. Obviamente, una región local que esté completamente transformada no seguirá estando en equilibrio termoelástico al seguirse enfriando, y por lo tanto no empezará la reversión hasta que la temperatura llegue a ser la de su condición de equilibrio termoelástico (según esto, el concepto de equilibrio termoelástico sólo se aplica a las zonas que se estén transformando a una temperatura dada).

Si hay defectos en la red, tendremos una distribución de esfuerzos, en las vecindades de los defectos, que varía rápidamente. Como las temperaturas de equilibrio de la transición de fase dependen del esfuerzo, estas temperaturas variarán dentro del cristal. En consecuencia, al enfriar, la transición austenita-martensita empezará antes en regiones donde, por la auto-tensión, la temperatura de transformación se eleva. En regiones donde ésta disminuye, la transición sólo tendrá lugar a temperaturas más bajas. De esta manera, los defectos sirven como núcleos para la transición de fase [2.26, 2.27].

En resumen, podemos decir que en general la posición de M_s y A_f con respecto a T_0 depende de la importancia relativa de las contribuciones elásticas y friccionales al balance termoelástico a dichas temperaturas. Generalmente T_0 estará situada en el promedio entre M_s y A_f , pero si la energía de

deformación elástica prevalece sobre la energía friccional en Ms, es posible que $T_0 > A_f$.

2.6.3. Interpretación termodinámica de las medidas calorimétricas.

Al calor medido con el calorímetro al realizar una transformación martensítica inducida térmicamente contribuyen tres términos [2.19]:

- Cambio de entalpía químico (calor latente de transformación).
- Cambio de entalpía de la deformación elástica almacenada.
- Energía de fricción.

Las tres contribuciones se miden simultáneamente y por tanto no es correcto igualar directamente el calor latente con el calor medido en la transformación.

Este problema ha sido planteado y tratado por diversos autores [2.18, 2.21, 2.28, 2.29, 2.30, 2.19]. En el estudio más reciente se consideran Q_m y Q_a los valores absolutos del calor medido en una transformación martensítica termoelástica directa e inversa respectivamente, inducida por temperatura. En la transformación directa (exotérmica) parte del calor latente generado ($-\Delta H^{\beta \rightarrow m}_{\text{quím}}$) se almacena como energía elástica ($\Delta H^{\beta \rightarrow m}_{\text{el}}$) y parte se asimila a trabajo de fricción ($E_{\text{fr}}^{\beta \rightarrow m}$), y por tanto el calor medido resulta ser:

$$- Q_m = - \Delta H_{\text{quim}}^{\beta \rightarrow m} + \Delta H_{\text{el}}^{\beta \rightarrow m} + E_{\text{fr}}^{\beta \rightarrow m} \quad (2.11)$$

En la transformación inversa (endotérmica), mientras que el calor latente ($\Delta H_{\text{quim}}^{m \rightarrow \beta}$) es absorbido por la muestra, la entalpía elástica ($-\Delta H_{\text{el}}^{m \rightarrow \beta}$) se recupera reversiblemente, pero es necesario un trabajo ($E_{\text{fr}}^{m \rightarrow \beta}$) para superar las barreras de fricción que se oponen al retroceso de las interfases. El calor medido es, pues:

$$Q_a = \Delta H_{\text{quim}}^{m \rightarrow \beta} - \Delta H_{\text{el}}^{m \rightarrow \beta} + E_{\text{fr}}^{m \rightarrow \beta} \quad (2.12)$$

Se considera que un ciclo completo de transformación se realiza enfriando desde A_f hasta M_f y calentando de nuevo hasta A_f , temperatura a la cual la muestra recupera su estado termodinámico original, y por tanto, los potenciales termodinámicos no cambian al completar el ciclo. En este modelo se hace la hipótesis de que la E_{fr} no se disipa en forma de calor, sino que sólo representa trabajo.

En el presente trabajo utilizamos muestras monocristalinas que transforman con múltiples interfases; no se considera la variación de C_p entre la fase matriz y la fase producto, y Q_m y Q_a son las energías determinadas a partir de las correspondientes curvas calorimétricas.

La energía química promedio entre los procesos directo e inverso se calcula mediante la expresión

$$\Delta H_{\text{quim}} = T_0 \cdot \overline{\Delta S} \quad (2.13)$$

donde $\overline{\Delta S}$ es la variación de entropía promedio entre los dos

procesos.

Restando (2.11) de (2.12) se obtiene, considerando $E_{fr}^{\beta \rightarrow m}$ = $E_{fr}^{m \rightarrow \beta}$, la energía elástica como:

$$\Delta H_{el} = \Delta H_{quim} - \bar{Q} \quad (2.14)$$

donde Q es el promedio de los calores medidos experimentalmente en los dos procesos.

Dicha energía puede obtenerse también como el área indicada en la Figura 2.8 en el ciclo de histéresis de la entropía normalizada en función de la temperatura.

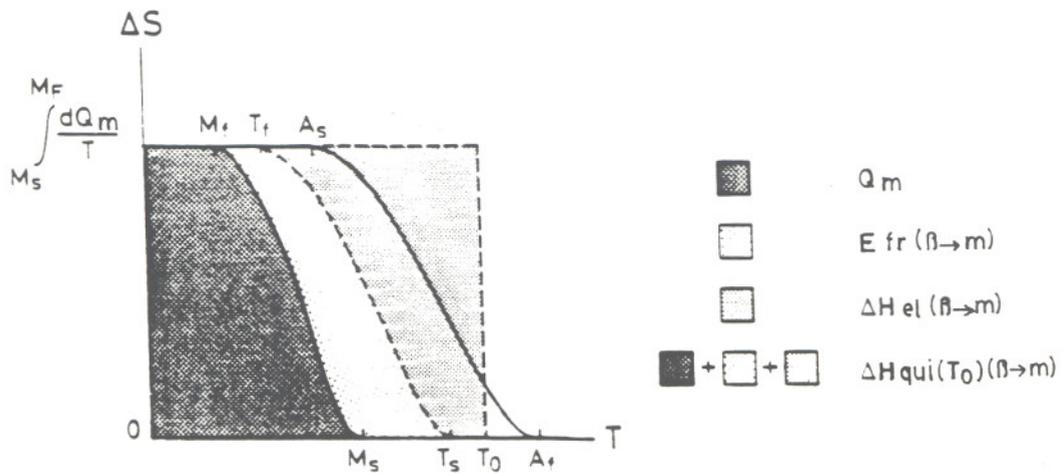


Figura 2.8: interpretación gráfica de los ciclos de histéresis [2.19]

La energía de fricción del ciclo completo se puede obtener sumando (2.11) y (2.12), pero dado que esta diferencia es del orden de magnitud del error experimental, puede incluso dar valores de E_{fr} negativos. Otro método que no presenta este problema consiste en obtener la E_{fr} como el área encerrada en el ciclo de histéresis (Fig. 2.8).

En el presente trabajo proponemos el cálculo del área del ciclo de histéresis mediante la aproximación:

$$E_{fr} = \Delta T(0.5) \cdot \overline{\Delta S} \quad (2.15)$$

donde $\Delta T(0.5)$ es el intervalo de temperatura que abarca el ciclo de histéresis en la ordenada $\Delta S(T) / \Delta S_{total} = 0.5$, parámetro que se asimila a la anchura del ciclo de histéresis. El análisis de los resultados reflejará la validez de la expresión propuesta.

En algunos casos, a partir de diferencias en el ciclo de histéresis se ha podido evaluar la energía que entra en juego en los procesos de nucleación [2.31].

2.7. Emisión acústica asociada a la transformación martensítica.

Se entiende por emisión acústica (E.A.) la aparición de ondas de presión asociadas a una liberación de energía en el seno de un material que experimenta un cambio estructural, ya sea debido a una variación de la temperatura o por la aplicación de un esfuerzo externo. El término E.A. también se utiliza para designar la técnica de medida de dicho fenómeno.

Durante las transformaciones de fase en estado sólido displacivas (sin difusión) se origina generalmente una E.A. de la que puede extraerse información para el estudio de las mismas. Las ondas elásticas se propagan a través del sólido y provocan desplazamientos en su superficie, los cuales

contienen información sobre la localización y las características de la fuente de E.A. [2.32 - 2.35], siempre y cuando sean de amplitud suficiente como para ser detectados por sensores situados sobre la superficie del material. Dichos desplazamientos se convierten en señales eléctricas mediante un transductor. Los transductores más utilizados son los piezoeléctricos, y en particular los de cerámica. Generalmente las superficies del material piezoeléctrico están metalizadas, lo cual facilita la medida de la diferencia de potencial entre los bornes. La E.A. generada en el proceso provoca una excitación del transductor piezoeléctrico de manera que éste entra en resonancia en sus frecuencias características, tanto radial como axial.

La señal eléctrica obtenida mediante el transductor, que debe ser amplificada y filtrada, se puede tratar de varios modos [2.36]. Las técnicas más utilizadas son las de contaje, ya sea contaje "ring down" o contaje de eventos:

a) Contaje "ring down": un contador se incrementa una unidad cada vez que la señal sobrepasa un nivel prefijado, para un tiempo de respuesta de la electrónica del sistema suficientemente rápido. El resultado se puede presentar como un número total de cuentas (contaje acumulado) o como un número de cuentas por unidad de tiempo (tasa de contaje).

b) Contaje de eventos: cada señal ("burst") se trata de

manera que sólo se incrementa la escala de contaje en una sola unidad por cada tren de ondas, independientemente de la amplitud (que debe superar el umbral de detección) y de la duración de la señal.

Otros métodos utilizados son, por ejemplo, la medición de la energía de la señal acústica, la cual se determina integrando el cuadrado de su amplitud para toda la señal, y está relacionada con la onda y por tanto, con la de la fuente de E.A. También se utiliza el análisis espectral, por ejemplo, mediante un osciloscopio, para el posterior análisis armónico.

La E.A. generada durante la transformación martensítica es conocida desde 1961 [2.37]. Desde entonces la E.A. ha sido ampliamente utilizada, especialmente mediante técnicas de tipo contaje, pues se ha revelado como una técnica muy sensible para el estudio de las transformaciones martensíticas, dado que tiene su origen en el movimiento cooperativo de los átomos que forman parte del dominio que cambia de estructura cristalina, aunque el mecanismo del fenómeno es poco conocido.

Con la E.A. se pueden detectar cambios que se producen en el seno del material estudiado, aunque no se observe ninguna variación de otros parámetros macroscópicos, como la resistividad eléctrica, la señal calorimétrica, etc., por ejemplo para detectar los inicios de la transformación, a temperaturas superiores a la M_s determinada por

calorimetría. Sin embargo, no se utiliza habitualmente esta técnica para determinar las temperaturas de transformación, porque la E.A. detectada mediante contajes de "ring-down" en el tipo de medidas habituales es poco reproducible. Puede comenzar entre unos pocos grados y hasta incluso 50°C por encima de Ms, según la historia termomecánica del material. De ahí que algunos autores, como Clapp et al [2.38] consideran una Mse, temperatura a la cual se comienza a detectar la aparición de la E.A., habitualmente superior a Ms, mientras que esta sería la temperatura para la cual se aprecia la variación de alguna propiedad macroscópica. Por otro lado, otros autores, como Baram y Rosen [2.39] interpretan en algún caso la aparición de E.A. a una temperatura superior a Ms como un posible cambio premartensítico.

Es interesante señalar, también, que la E.A. en las transformaciones martensíticas termoelásticas es muy diferente en la transformación directa y en la inversa, indicando que la cinética asociada a ambos procesos no es la misma. Para la mayoría de las aleaciones la actividad acústica durante la transformación inversa es superior a la detectada durante la transformación directa (Au- Cd, Cu- Zn- Al, ...) [2.40, 2.41, 2.42], aunque los mismos autores [2.39] detectaron el fenómeno contrario en las aleaciones de Al- Ni.

Se ha observado también que la E.A. no es directamente

proporcional a la cantidad de material que transforma [2.43, 2.44, 2.45], sino que está asociada al movimiento brusco de las interfases, principalmente al crecimiento longitudinal de las placas, pero también al crecimiento transversal.

A partir de los trabajos de J.L.Macqueron et al. [2.46, 2.47] se revela de gran interés la detección de E.A. acoplada con otras técnicas de medida convencionales, como el análisis térmico diferencial o la resistividad. La técnica de la E.A. es muy sensible, pero aporta información más cualitativa que cuantitativa, y resulta útil complementarla con la calorimetría, que sí es cuantificable.

Otras técnicas acopladas a la detección de la E.A. han sido la observación por microscopía óptica [2.48, 2.49], detección calorimétrica y microscopía óptica [2.50], microscopía electrónica ("scanning") [2.51, 2.52].

2.8. Propiedades termomecánicas de las transformaciones martensíticas termoelásticas.

Los materiales que experimentan transformaciones martensíticas termoelásticas presentan ciertas propiedades termomecánicas que los hacen especialmente interesantes desde el punto de vista tecnológico: la superelasticidad, el efecto de memoria de forma, simple y doble, y la alta capacidad de amortiguamiento [2.53, 2.54].

2.8.1. Superelasticidad.

La superelasticidad se refiere a las fuertes deformaciones de tipo elástico que pueden ser obtenidas en estos materiales y que son inusuales para las aleaciones en general; dichas deformaciones no son debidas exactamente a procesos elásticos clásicos. Podemos considerar dos tipos de superelasticidad según las condiciones del material: pseudoelasticidad y efecto tipo caucho.

La pseudoelasticidad se refiere a la deformación al inducir la transformación por tensión por encima de A_f . Si representamos el diagrama de esfuerzo- deformación, para temperaturas $> A_f$ (Figura 2.9), vemos que a partir de un valor crítico del esfuerzo (dependiente de la temperatura) se empieza a formar la fase martensítica, obteniéndose una deformación que puede llegar hasta 7 %. En el proceso de descarga la fase martensítica desaparece puesto que a esfuerzo nulo, es inestable a estas temperaturas. El proceso global es elástico, pues no hay deformación remanente, pero la deformación ha tenido lugar como consecuencia de una transformación de fase.

El efecto tipo caucho hace referencia a las grandes deformaciones que pueden obtenerse en la fase martensítica a temperaturas $T < M_f$. Este resulta como consecuencia de la deformación producida por un esfuerzo aplicado que favorece el crecimiento de determinadas variantes de martensita, las cuales crecen a expensas de las no favorecidas.