

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

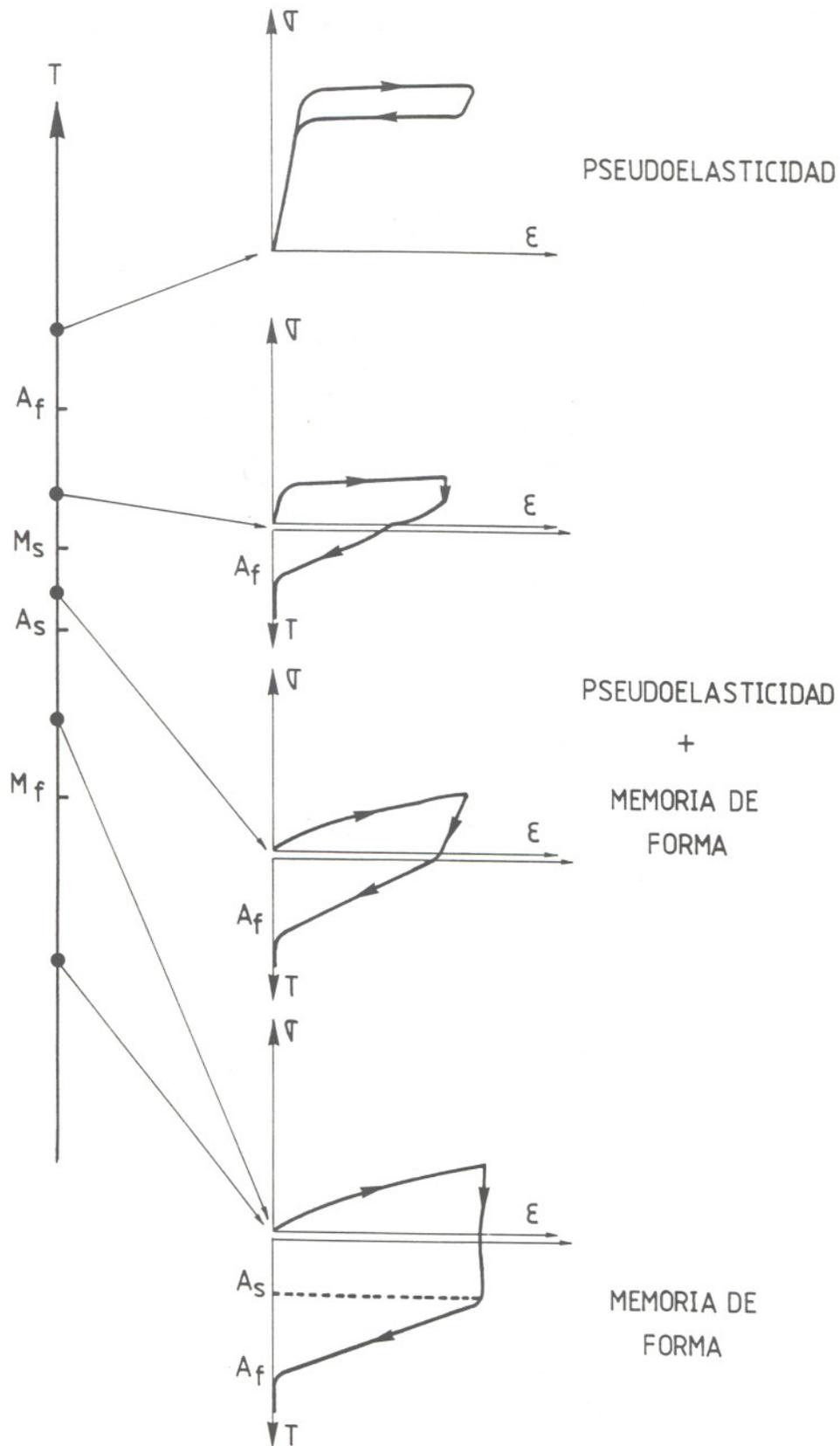


Figura 2.9: curvas esfuerzo- deformación y deformación- temperatura en función de la temperatura de la sollicitación inicial.

2.8.2. Efecto memoria de forma.(SME)

El efecto memoria de forma puede manifestarse mediante diversos procedimientos, que pueden agruparse en dos procesos generales, según se induzca la transformación martensítica por temperatura o por esfuerzo.

En el primer caso inducimos la transformación martensítica por temperatura, y a $T = \text{constante} < M_f$ se deforma el material aplicando un esfuerzo. Esta deformación permanece aún después de suprimir dicho esfuerzo. A continuación se eleva la temperatura por encima de A_f y se recupera la forma inicial en fase austenita.

En el segundo caso, se induce una transformación martensítica a un material sometiéndolo a un esfuerzo adecuado y a temperatura $< A_f$, de manera que el material queda deformado con las variantes de martensita favorecidas por dicho esfuerzo. Si a continuación se eleva la temperatura por encima de A_f , el material tiende a recuperar su forma inicial en fase austenita, dependiendo del esfuerzo.

Es importante remarcar que la obtención del efecto memoria de forma es posible debido a que al calentar la martensita, esta se transforma a una fase austenita con la misma orientación cristalográfica que la austenita original, aunque a priori otras orientaciones serían igualmente posibles. Varios autores han dado explicación a dicho fenómeno basándose en consideraciones relacionadas con el

ordenamiento atómico [2.55], geométricas [2.56] o defectos [2.57].

En la Figura 2.9 se muestran esquemáticamente las curvas esfuerzo- deformación y deformación- temperatura en función de la temperatura de experimentación, diferenciando las regiones de obtención de pseudoelasticidad, pseudoelasticidad parcial, y de efecto de memoria de forma.

2.8.3. Doble efecto de memoria de forma. (TWME)

Debe notarse que en el efecto memoria de forma simple, lo que el material "recuerda" es la forma de la fase de alta temperatura; la forma de la muestra permanecerá constante al enfriar nuevamente e inducir la transformación martensítica. Sin embargo, es posible dar al material la capacidad de "recordar" también una forma dada a baja temperatura en estado martensítico. Este fenómeno se conoce como doble efecto memoria de forma.

El doble efecto de memoria de forma no se manifiesta si no se somete a dichos materiales a un tratamiento especial; primeramente, la muestra debe tener una forma apropiada en su estado "caliente", y subsecuentemente debe ser "educada" o "entrenada" para que "aprenda" o "recuerde" su forma "fría".

Se han propuesto distintos procedimientos de entrenamiento, unos llamados "activos" y otros "pasivos".

Un entrenamiento activo consiste en deformar el material a $T < M_f$, con lo que se favorece el crecimiento de algunas de las variantes de martensita ya existentes, y a continuación calentar (con lo que se recupera la forma en fase austenita) y repetir unos 10/20 ciclos de enfriamiento-deformación- calentamiento (con recuperación de forma). Las dislocaciones que se crean con el ciclado favorecen el crecimiento de aquellas variantes cuyo plano basal coincide con el plano de deslizamiento de las dislocaciones [2.58, 2.59], de manera que progresivamente se produce el cambio de forma espontáneo en el enfriamiento, sin necesidad de aplicar un esfuerzo para la recuperación de la forma "fría". Es decir, el material cambia de forma espontáneamente al calentar y al enfriar.

Un entrenamiento pasivo consiste en que una vez deformado el material por debajo de M_s se impide la recuperación de forma al calentar. Unas decenas de ciclos inducen el doble efecto de memoria de forma.

Recientemente Ríos Jara et al. [2.60] comprobaron que son suficientes 3 ciclos de transformación inducida por esfuerzo, llevando el material a la zona de deformación plástica de la martensita, para que se presente el doble efecto memoria de forma simplemente enfriando sin necesidad de deformarlo. R. Rapacioli et al. [2.61] obtuvieron el efecto TWME a partir de martensita estabilizada inducida por esfuerzo, sobre una muestra no transformada previamente, de manera que el efecto se produce ya a partir del primer

ciclo.

2.8.4. Alta capacidad de amortiguamiento.

La alta capacidad de amortiguamiento está asociada a la energía mecánica disipada en el movimiento de las variantes de martensita.

Si representamos la energía de fricción medida en un péndulo de torsión en función de la temperatura, se obtienen gráficas del tipo de la Fig. 2.10 [2.62]. Se observa que el amortiguamiento es muy fuerte en la región martensítica, presenta un pico en la zona de transformación y es muy débil en la fase austenita. La energía de cualquier vibración es absorbida por el material en el movimiento de las interfases y los defectos.

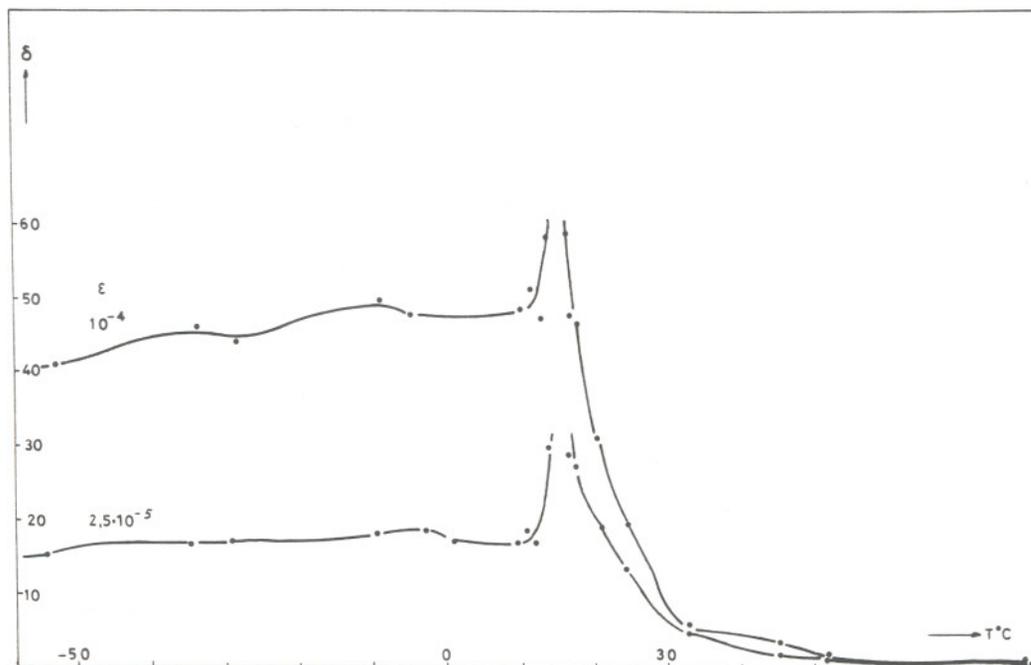


Figura 2.10: medida del rozamiento interno en función de T [2.62].

ϵ : deformación

REFERENCIAS

- [2.1] M.J. Buerger, Phase Transf. in Solids. S. Wiley N.Y. (1951), 183.
- [2.2] M. Cohen, G.B. Olson, P.C. Clapp. Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformations, MIT, Cambridge, MA (1979).
- [2.3] H. Tas, L. Delaey, A. Dernittere. Metall. Trans. 4 (1973), 2833.
- [2.4] T. Salan, C.M. Wayman, K. Takara, S. Neuro. Acta. Met. 28 (1980), 15.
- [2.5] A.B. Greninger, A.R. Troiano. Trans. AIME 185 (1949), 590.
- [2.6] J.S. Bowles, J.K. Mackenzie. Acta. Met 2 (1954), 129.
- [2.7] M.S. Wechsler, D.S. Lieberman, T.A. Read. Trans. AIME 197.
- [2.8] S. Kajiwara. Trans. Jap. Inst. Met. 17 (1976), 7, 435.
- [2.9] M. Ahlers. Progress in Mat. Sci. 30 (1986), 135.
- [2.10] G. Inden. Z. Metaalkunde 66 (1975), 577.
- [2.11] G. Inden. Z. Metaalkunde 66 (1975), 648.
- [2.12] L. Delaey, S.O. Singh, Y. Murakami. Scripta Met. 12 (1978), 435.
- [2.13] A.Q. Khan, G. Van der Perre, L. Delaey. J. of Mat. Sci. 7 (1972), 1401.
- [2.14] M. Ahlers. Scripta Met. 8 (1974), 213.
- [2.15] A. Planes. Tesis Doctoral. Facultad de Física, U.B., Nov. 1981.

- [2.16] D.P. Dunne, C.M. Wayman. *Met. Trans.* 4 (1973), 137.
- [2.17] G.V. Kurdjumov. *Journal of Metals* 11 (1959), 449.
- [2.18] G.B. Olson, M. Cohen. *Scripta Met.* 9 (1975), 1247.
- [2.19] J. Ortín, A. Planes. "Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations". *Acta Met. Overview n°67* (1988). En prensa.
- [2.20] J.W. Christian. "The theory of transformations in Metals and Alloys.", p. 815. Pergamon Press, Oxford (1965).
- [2.21] J.S. Salzbrenner, M. Cohen. *Acta Met.* 27 (1979), 739. Pergamon Press.
- [2.22] H.C. Tong, C.M. Wayman. *Acta Met.* 22 (1974), 887.
- [2.23] H.C. Ling, W.S. Owen. *Acta Met.* 29 (1981), 1721.
- [2.24] L. Kaufmann, M. Cohen. *Prog. Met. Phys.* 7 (1958), 165.
- [2.25] G.B. Olson, M. Cohen. *Scripta Met.* 11 (1977), 345. Pergamon Press.
- [2.26] Falk. *ZAAM* 60 (1980) T, 118.
- [2.27] L. Katgerman, J.L. van Lieve. *Acta Met.* 26 (1978), 361.
- [2.28] W.S. Owen. "Shape memory effects and applications: an overview in shape memory effects in alloys." (J. Perkins ed.) 1975, Plenum Press, New York.
- [2.29] H.C. Tong, C.M. Wayman. *Acta Met.* 23 (1975), 209.
- [2.30] M. Ahlers, R. Pascual, R. Rapacioli, W. Arneodo. *Mat. Sci. and Eng.* 27 (1977), 49.

[2.31] C. Picornell, C. Seguí, V. Torra, R. Rapacioli.
 "Nucleation of thermoelastic martensitic transformation in Cu- Zn- Al alloys". Scripta Met. n° 312.177. En prensa.

[2.32] J.A. Simmons, R.B. Clugh. "Theory of Acoustic Emission." Proc. of the Int. Conf. on Dislocation Modelling of Physical Systems. Gainesville, 1980. Pergamon Press, Oxford 1981, p.464.

[2.33] J.A. Simmons, H.N.G. Wadley. J. of Research of NBS 89 (1984), 55.

[2.34] D.G. Eitzen, H.N.G. Wadley. J. of Research of NBS 89 (1984), 75.

[2.35] C.B. Scruby. "Quantitative Acoustic Emission Thecniques." Research Thecniques in Nondestructive Testing III. Ed. by R.S. Sharpe, Academic Press, London 1985.

[2.36] C.B. Scruby. J. Phys. E: Sci. Instrm. 20 (1987), 947.

[2.37] R.G. Liptai, H.L. Dunegan, C.A. Tatro. Inst. J. of Non- Destructive Testing 1 (1961), 213.

[2.38] S.S. Hsu, J. Chen, P.C. Clapp. Phys. Stat. Sol. 50 (1978), 393.

[2.39] J. Baram, M. Rosen. Scripta Met. 13 (1979).

[2.40] J. Baram, M. Rosen. Phil. Mag. A44 (1981), 895.

[2.41] J. Baram, Y. Gefen, M. Rosen. Scripta Met. 15 (1981), 835.

[2.42] J. Baram, M. Rosen. Acta Met. 30 (1982), 665.

[2.43] R. Pascual, M. Ahlers, R. Rapacioli, W. Arneodo.

Scripta Met. 9 (1975), 79.

- [2.44] J.L. Macqueron, R. Rapacioli, G. Guénin, A. Planes. Proc. Phase Transformations' 87. Cambridge (UK). The Institute of Metals. En prensa.
- [2.45] Ll. Mañosa, C. Picornell, C. Seguí, V. Torra. J. Acoustic Emission 5 (1986) S49.
- [2.46] A. Planes, J.L. Macqueron, M. Morin, G. Guénin. Phys. Stat. Sol. (a) 66 (1981), 717.
- [2.47] A. Planes, R. Rouby, J.L. Macqueron, M. Morin, G. Guénin. J. Phys. D: Appl. Phys. 15 (1982), 89.
- [2.48] J.L. Macqueron. Seminari sobre materials amb memòria de forma. Palma de Mallorca, 1985, p.23. Servicio de Publicaciones de la Universitat de les Illes Balears.
- [2.49] C. Picornell, C. Seguí, V. Torra, F.C. Lovey, R. Rapacioli. Thermochim. Acta 113 (1987), 171.
- [2.50] V. Torra, J.M. Guilemany, E. Cesari. Thermochim. Acta 99 (1986), 19.
- [2.51] J. Ortín, D.V. Hulle. Tech. Repert Dept. Metaalkunde, Katholieke Universiteit Leuven (1984). Servicio de Publicaciones Universitat Illes Balears.
- [2.52] F.C. Lovey, E. Cesari, V. Torra, J.M. Guilemany, Mat. Lett. 5 (1987), 159.
- [2.53] J. Van Humbeeck. Memory Metals. Catholic University, Leuven.
- [2.54] M. Cohen, C.M. Wayman. "Fundamental of martensitic reactions." Metallurgical Treatises, J.C. Tien, J.F.

Elliot eds. TMS- AIME (1981), 445.

[2.55] K. Otsuka, K. Shimizu. Scripta Met. 11 (1977), 757.

[2.56] M. Ahlers, R. Rapacioli, W. Arneodo. "Shape Memory Effects in Alloys.", p. 379. Plenum Press (1975).
Ed. por J. Perkins.

[2.57] M. Andrade. Tesis Doctoral. Katholieke Universiteit Leuven. Bélgica.(1983).

[2.58] K. Marukawa, S. Kajiwara. Phil. Mag. A55, no 1 (1987), 85.

[2.59] D. Ríos Jara, G. Guénin. Proc. of the Int. Conf. on Martensitic Transformations, JIM (1986), 757.

[2.60] D. Ríos Jara, G. Guénin. Acta Met. 35, n.1 (1987), 109.

[2.61] R.Rapacioli, V. Torra, E. Cesari. Scripta Met. 22 (1988), 261.

[2.62] G. Guénin. Tesis Doctoral. Univ. Claude Bernard, Lyon I, 1979.

3. SISTEMA EXPERIMENTAL.

El sistema experimental consta esencialmente de un calorímetro diferencial de barrido que permite la detección simultánea de la emisión acústica generada en los procesos austenita - martensita a través de un captor piezoeléctrico.

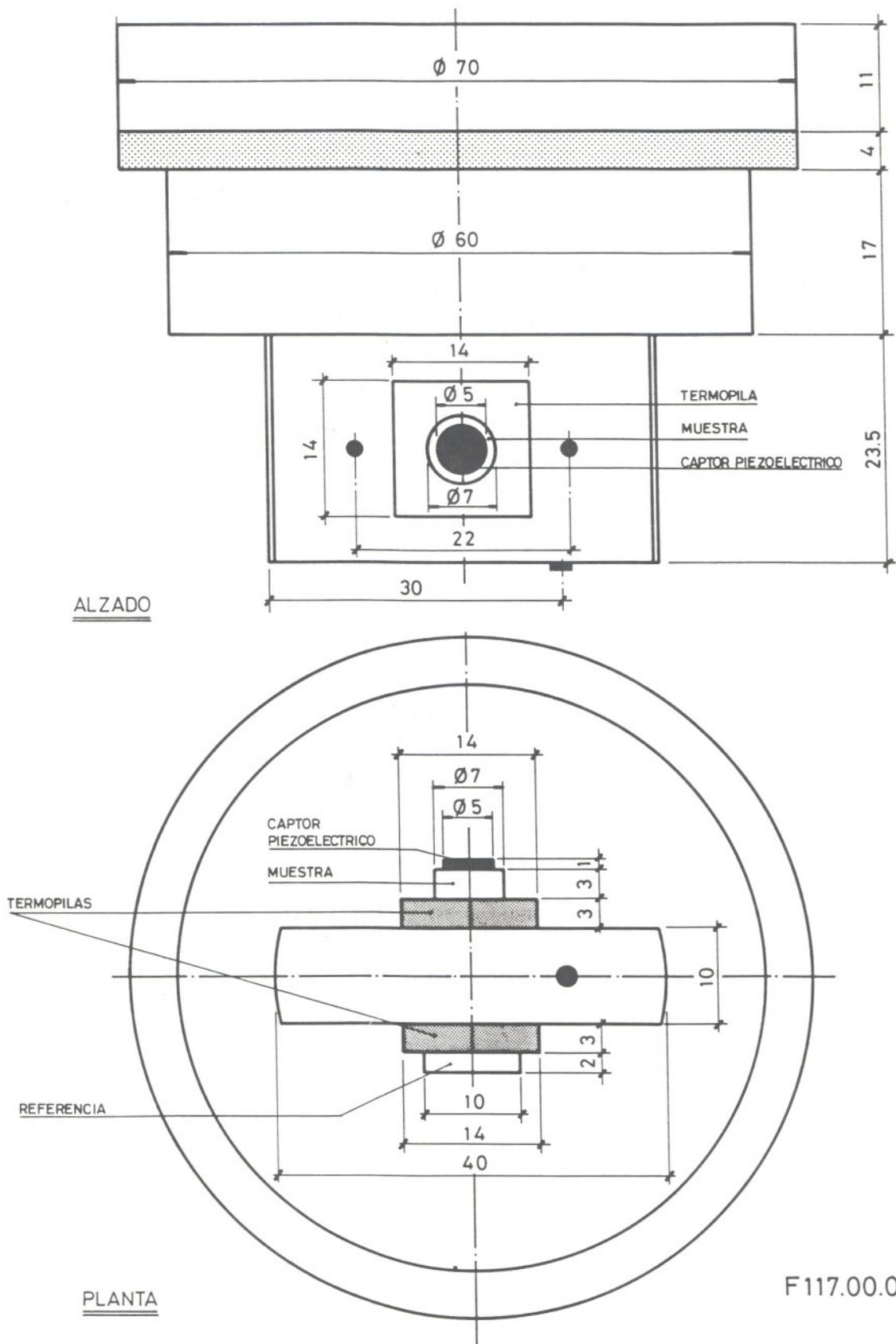
La programación de temperatura se realiza de modo semi-manual, obteniéndose una reproducibilidad satisfactoria en el dominio de las velocidades de programación de interés.

Los elementos de registro y adquisición de datos de la señal calorimétrica y de la E.A., en diferentes modalidades, proporcionan un control constante sobre la transformación y posibilitan el tratamiento numérico posterior.

3.1. Calorímetro.

El calorímetro no es de tipo comercial sino diseñado para obtener una elevada sensibilidad y rapidez de respuesta, características que lo hacen especialmente adecuado para su utilización en el estudio de transformaciones martensíticas o sólido-sólido en general [3.1].

Sus características especiales se deben a su sistema detector, consistente en dos termopilas MELCOR de 60 pares P-N de $\text{Bi}_2 - \text{Te}_3$, limitadas por dos superficies planas de material cerámico, con unas dimensiones totales de 10 x 11



F117.00.00
dimensiones en mm.

Figura 3.1: Calorímetro.

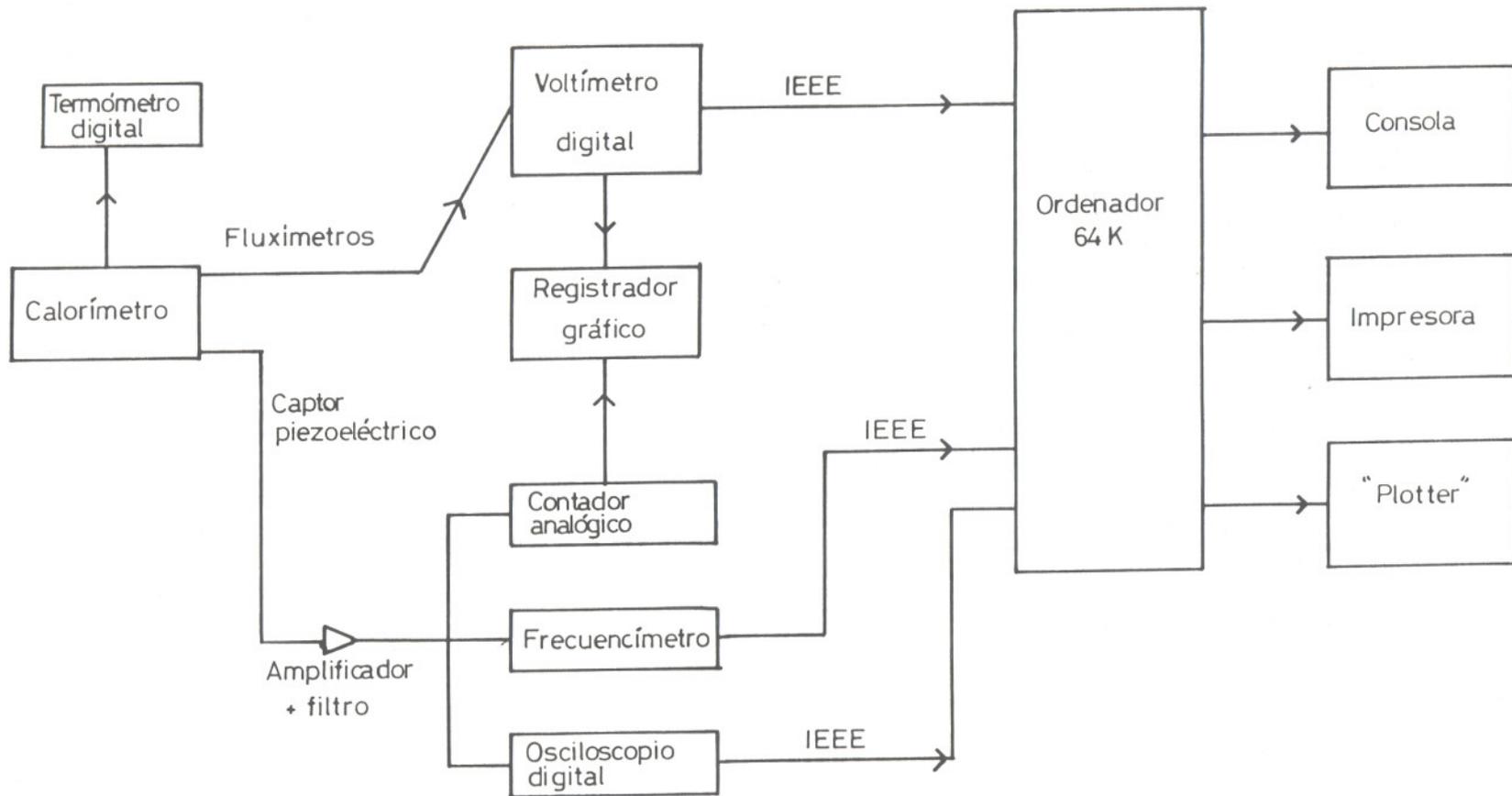


Figura 3.2: diagrama de bloques

x 3 mm. Conectadas en oposición, están situadas a ambos lados de la aleta central, que en este diseño juega el papel del bloque en los calorímetros de flujo de calor convencionales.

Dichas termopilas limitan el dominio máximo de temperatura de trabajo a 380 K, aunque ofrecen una sensibilidad unas 20 veces superior a la de sistemas comerciales de ATD-DSC, y la constante de tiempo principal es de unos 30 s para el tipo y masa de muestras utilizadas.

El calorímetro no dispone de resistencia calefactora u otro dispositivo incorporado para realizar la programación de temperatura; ésta se realiza modificando la temperatura del ambiente exterior, poniendo el calorímetro en contacto térmico con una fuente fría (Dewar con nitrógeno líquido, lo cual limita a 90 K la temperatura inferior de trabajo), ó utilizando una peana que lleva arrollada una resistencia calefactora en el interior del Dewar. La regulación de la resistencia térmica entre el calorímetro y el nitrógeno líquido ó la peana de calentamiento permite obtener evoluciones reproducibles de la temperatura con velocidades medias de programación de +/- 0.2 - 0.3 K/min.

La medida de la temperatura se realiza a través de una sonda Pt-100 situada en el interior de la aleta central y conectada a un termómetro digital (resolución 0.1 K)

La muestra se coloca sobre la termopila con una capa de papel de aluminio que rodea la termopila y asegura el

contacto eléctrico de una de las caras del captor piezoeléctrico, situado sobre la otra cara de la muestra, con el bloque calorimétrico (terminal "low" de la salida E.A.). En contacto con la otra termopila se coloca la referencia y todo el conjunto queda fijado por dos láminas de nylon, a ambos lados, unidas por tornillos que atraviesan la aleta central del calorímetro y que no se han especificado en la Fig. 3.2.

3.2. Calibración del calorímetro.

Teniendo en cuenta la extensión en temperatura de las transformaciones estudiadas (~ 30 K), debe considerarse la evolución de la sensibilidad estática o factor de calibración con la temperatura.

La calibración del calorímetro se ha llevado a cabo por efecto Joule, sustituyendo la muestra por una resistencia calefactora R_c .

El circuito de calibración consiste en la resistencia R_c en serie con una resistencia patrón R_p (Leeds & Northrup, nominal $100.00 + .18 \Omega$); el circuito es alimentado por una fuente Hewlett-Packard Mod. 6114 A. La apertura/cierre del circuito se realiza a través del interruptor incorporado a un cronómetro digital (resolución 0.1 s) para la medida del tiempo de disipación. La caída de tensión en R_p se determina con un voltímetro digital Hewlett-Packard mod. 3456A (resolución $0.1 \mu V$). Simultáneamente se determina la caída

49

de tensión en R_c (voltímetro Schlumberger- Solartron Mod. 7055, resolución $1 \mu V$) para tener en cuenta posibles variaciones en R_c con la temperatura.

Se han efectuado disipaciones por efecto Joule (señales rectangulares) de dos tipos: Pulsos de corta duración (~ 15 s, con potencias en el dominio 80 - 100 mW), y señales en desviación, tipo Heaviside, hasta alcanzar el régimen estacionario (Duración ~ 400 s y potencias próximas a 60 mW). Dentro del dominio de temperaturas de interés (200 - 300 K), los pulsos se han realizado con una programación de temperatura similar a la de las medidas (0.2-0.3 K/min), en los dos sentidos, asignándole al valor obtenido de la sensibilidad la temperatura media del termograma asociado. Para las señales de larga duración, se ha mantenido la temperatura prácticamente constante (diferencias entre el inicio y el final del termograma < 0.2 K), obteniendo la sensibilidad como cociente entre la señal en desviación y la potencia ó como área del termograma dividida por la energía, como en el caso de los pulsos. En el Apéndice 3 se encuentra el listado del programa FZ16000 para la obtención del área de los termogramas de calibración.

Aparte del tipo de señal (duración, potencia), debe considerarse la influencia de la localización espacial de las fuentes térmicas sobre la respuesta del sistema calorimétrico [3.2]. Para ello se ha realizado la comparación de la sensibilidad obtenida para diferentes geometrías de la resistencia calefactora y variaciones de

las resistencias térmicas de contacto entre la termopila y el elemento calefactor. Como ejemplo de las geometrías utilizadas pueden citarse las siguientes:



RM1: Sobre una placa de latón de dimensiones $10 \times 10 \times 0.5$ mm se arrolla hilo de constantán recubierto de seda ($\phi = 0.05$ mm) cubriendo las dos caras de la placa de latón con un valor nominal de $R_c = 242.0 \pm 2 \Omega$ a temperatura ambiente. Las variaciones de R_c con la temperatura son inferiores al 0.1 % en el dominio considerado. Se coloca directamente sobre la termopila con aceite de silicona para mejorar el contacto térmico. Los valores de la sensibilidad obtenidos experimentalmente en función de la temperatura a partir de pulsos de corta duración se representan en la Fig. 3.3 (\square).

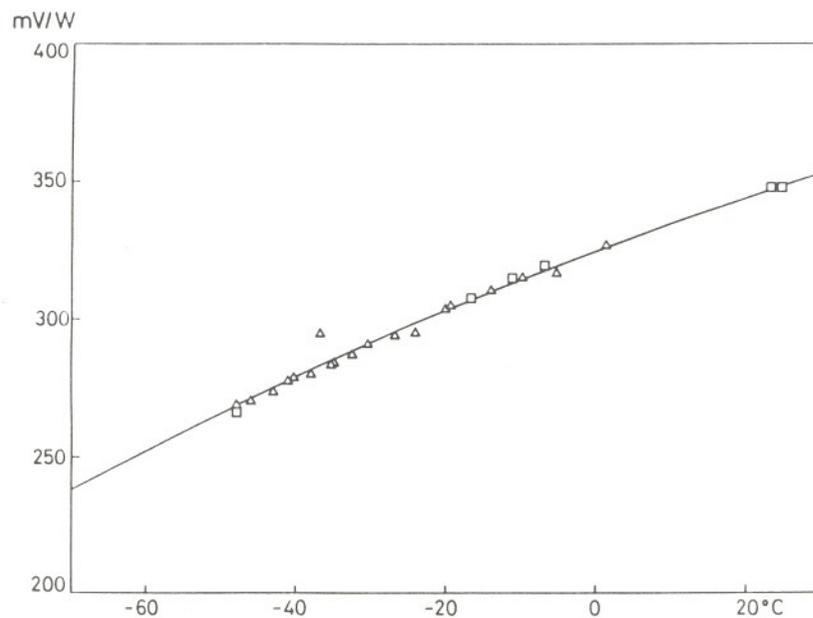


Figura 3.3: sensibilidad del calorímetro (mV/W) en función de la temperatura. (\square) valores experimentales a partir de pulsos de corta duración. (\triangle) valores experimentales a partir de señales en desviación. Línea continua: ajuste de segundo grado realizado a partir de ambos tipos de medidas. (RM1).

En la misma Figura se representan los valores experimentales para las señales en desviación (Δ), así como el ajuste de segundo grado en T realizado a partir de ambos tipos de medidas (sensibilidad calculada como $Y_{\text{máx}}/W$), cuya expresión es:

$$S \text{ (mV/W)} = -3.10443\text{E-}3 T^2 + 1.02836 T + 325.023$$

Coef. correlación = 0.988013

Dominio de temperatura: 225 K - 280 K



RM2: Sobre una placa de latón de 10x10x0.5 mm, arrollamiento en espiral de hilo de constantán (del mismo tipo que para RM1), colocando la cara con la resistencia ($R_c = 82.0 \pm 1.2 \Omega$ a T amb.) sobre la termopila, rodeada de papel de aluminio y sin aceite de silicona. En el Apéndice 1 se encuentran el ajuste de segundo grado en T de la sensibilidad y la representación gráfica de S en función de T .



RM3: Arrollamiento en espiral del tipo de RM2 entre dos placas de latón ($R_c = 52.4 \pm 1.2 \Omega$ a T amb.). Se coloca sobre la termopila con papel de aluminio y sin silicona. Los puntos experimentales y el ajuste se encuentran en el Apéndice 1.

Las variaciones de la sensibilidad entre los diferentes casos son inferiores al 5 % en el dominio de temperatura entre 210 y 270 K. Se ha utilizado la sensibilidad obtenida a partir de RM3.

3.3. Emisión acústica.

Como ya se ha dicho, la emisión acústica generada durante las transformaciones $\beta \rightleftharpoons m$ puede ser detectada por los movimientos producidos en la superficie de la muestra. Para ello se ha utilizado un captor piezoeléctrico de titanato-zirconato de plomo (PZT) Philips PXE-5 en forma de disco ($\phi = 5$ mm, $h = 0.5$ mm), colocado directamente sobre la cara libre de la muestra.

La señal suministrada por el captor, correspondiente a su excitación radial (frecuencia de resonancia ~ 400 kHz), [3.3] es filtrada y amplificada (banda 50 kHz - 2 MHz, normalmente 47 dB) por un sistema preamplificador (40 dB)-amplificador de ganancia variable hasta 60 dB en pasos de 1 dB (Bruel & Kjaer tipo 2638).

Una vez amplificada, se dispone de varias posibilidades de visualizar/almacenar las señales de emisión acústica:

a) Contador INSA. Ha sido diseñado y fabricado en el INSA (Villeurbanne-Lyon) para un contaje tipo "ring-down", disponiendo de dos tipos de salida. Una de ellas consiste en una señal analógica de 0 a 10 V que es proporcional al número acumulado de veces (cuentas) que la señal acústica sobrepasa un umbral prefijado (100 mV en nuestro caso). La sensibilidad es regulable de forma que la tensión máxima de salida (10 V) puede corresponder a valores comprendidos entre 10^3 y 10^7 cuentas, disponiendo además de un amplificador

interno de ganancia 10 ó 100. Habitualmente se ha utilizado la amplificación 10 y $4 \cdot 10^4$ cuentas /10 V . La otra salida (salida evento) consiste en una señal rectangular de 5 V cada vez que se detecta un burst. La duración es la misma que la del burst, pudiendo distinguir señales que estén separadas por lo menos $15 \mu s$. Este tipo de salida no se ha utilizado de forma habitual en las medidas acopladas con calorimetría, aunque es útil, combinada con otro contador, para evaluar el número de cuentas por evento [3.4].

b) Contador- frecuencímetro (Hewlett- Packard mod. 5384A, con salida IEEE-488). Permite también un conteo de la E.A. puesto que la lectura de frecuencia es proporcional al número de cuentas por unidad de tiempo, con lo cual se obtiene la evolución con la temperatura de la tasa de emisión acústica. El intervalo (gate time) para el que se determina la frecuencia promedio puede ser de 0.1, 1 y 10 s, habiéndose utilizado el valor intermedio.

c) Osciloscopio digital (Prowler mod. NORLAND , frecuencia de muestreo hasta 20 MHz, 4096 puntos en memoria, 8 bits, interface IEEE-488). Aunque los resultados de emisión acústica de este trabajo se refieren esencialmente a contajes, el osciloscopio permite la visualización y posterior tratamiento de las señales (bursts) individuales. Con ello es posible controlar correctamente los niveles de amplificación así como las frecuencias de resonancia de los captosres.

3.4. Sistema de adquisición y tratamiento de los datos.

La señal diferencial del calorímetro es leída con un voltímetro digital (Hewlett-Packard mod. 3456A) con canal de comunicación IEEE-488 con el ordenador EINA S-800. Simultáneamente se utiliza un canal del registrador gráfico (Omniscribe, 2 canales) para tener un control visual de la transformación. No se ha utilizado amplificador para la señal calorimétrica puesto que la sensibilidad del sistema y la resolución del voltímetro (100 nV) sitúan la relación señal/ruido en un nivel mejor que 10^3 .

Se han desarrollado diferentes versiones del programa de adquisición de datos calorimétricos, bien para posibilitar un estudio de los termogramas con técnicas de deconvolución (por ejemplo, filtraje inverso) en cuyo caso el período de muestreo es de 0.2 s, ó bien para conseguir una mejora de la relación señal/ruido en caso de estar más interesados en la determinación del área bajo la curva calorimétrica. En este caso, cada punto almacenado en el ordenador es el promedio de varias lecturas (normalmente se ha realizado el promedio sobre 5 lecturas, lo que se traduce en período de muestreo "final" de 0.6 s).

Para la emisión acústica se ha utilizado la salida analógica del contador INSA sobre el registrador gráfico Omniscribe y/o la adquisición con el ordenador, vía IEEE-488, de las lecturas del frecuencímetro.

En el caso de lecturas alternativas de la señal

calorimétrica, no promediada, y del frecuencímetro, el período de muestreo es de 1.35 s

3.5. Cálculo y gráficas de la energía, la entropía y la emisión acústica.

En los termogramas (señal calorimétrica en función de la temperatura) que se obtienen se suele observar que el retorno al equilibrio no es una prolongación de la línea de base inicial, sino que existe una cierta variación entre las pendientes anterior y posterior al proceso térmico como consecuencia de diferencias de las capacidades caloríficas relativas de la muestra antes y después del mismo. Para evaluar el área del pico hay que determinar la línea de base, que se ha efectuado con el criterio habitual: unir los puntos que determinan el intervalo de temperaturas en el cual se obtiene señal calorimétrica no nula (y por tanto las temperaturas de transformación). Debido a las diferencias en la pendiente inicial y final del termograma, el trazado de la línea de base introduce un margen de error en el cálculo del área. Mediante el programa DTEMPER2 se han dibujado los termogramas, puntos del voltímetro en función de la temperatura. Se considera una buena aproximación la evolución lineal de la temperatura en intervalos de ~ 500 puntos.

El cálculo del área de los termogramas se ha efectuado mediante el programa CALAREAM. Dicho programa calcula el área de cada intervalo entre dos puntos consecutivos,

haciendo la corrección de cero inicial y cero final, y dividiendo por la sensibilidad o factor de calibración, para obtener el calor, y se suma al área total (calor) anterior. A cada punto se le asigna la temperatura según una evolución lineal entre los extremos de bloques de ~ 500 puntos, al igual que en la representación de los termogramas, los cuales se fijan por ternas "punto, tiempo, temperatura". Asimismo, se asigna la sensibilidad correspondiente a cada punto según la función previamente introducida en función de la temperatura en grados Kelvin. Así pues, se obtiene el calor total intercambiado en el proceso. Para cada punto, a su vez, se divide el calor hallado para cada intervalo considerado (entre dos puntos consecutivos) por la temperatura asignada al mismo, sumándolo al valor total anterior obtenido de este modo, para obtener la variación de entropía como $\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T}$.

El programa CEDENTAL dibuja los ciclos de histéresis de Q normalizado en función de la temperatura, repitiendo el cálculo del área del termograma y dividiendo el valor acumulado en cada punto por el área total (previamente conocida mediante CALAREAM).

La señal de E.A. obtenida mediante el frecuencímetro se dibuja en función de la temperatura con el mismo programa que los termogramas, DTEMPER2, y se integra para obtener el número total de cuentas mediante INTFREQ (de modo análogo a CALAREAM encuaneto a asignación de temperatura y acumulación

del área anterior). El mismo programa, a continuación permite hacer las gráficas de la E.A. reducida en función de la temperatura. Todos los programas se encuentran en el Apéndice 3.

REFERENCIAS

- [3.1] G.Guénin, J.L. Macqueron, M. Mantel, C. Auguet, E. Cesari, Ll. Mañosa, A. Planes, J. Ortín, C. Picornell, C. Seguí, V. Torra. Proc. of Int. Conf. on Martensitic Transformations. JIM (1986), p.794. Nara, Japón.
- [3.2] E. Cesari, J.P. Dubes, J.L. Macqueron, J. Ortín, H. Tachoire, V. Torra, J. Viñals. Thermochim. Acta 53 (1982), 29.
- [3.3] Y. Jayet. Thèse d'Etat. INSA, Lyon (Francia), 1987.
- [3.4] Ll. Mañosa, A. Planes, E. Cesari. Non- Destructive Testing (1988). Ed. M. Farley y R. Nichols. (Oxford: Pergamon). En prensa.

4. TRATAMIENTOS TÉRMICOS Y MUESTRAS UTILIZADAS.

4.1. Tratamientos térmicos y muestras utilizadas en el estudio sistemático del ciclado sucesivo.

Para el estudio de la repetitividad del sistema experimental y del ciclado térmico sucesivo se han utilizado muestras extraídas de un mismo monocristal cilíndrico de Cu-Zn-Al, de composición en peso 74.4 % Cu, 18.2 % Zn, 7.4 % Al (composición atómica 68,0% Cu, 16,1% Zn, 15,9% Al) cuyo crecimiento se ha efectuado mediante el método de Bridgman. El diagrama de fases corresponde aproximadamente al de la Figura 4.1. La concentración electrónica es $e/a = 1.48$ electrones por átomo, que en particular corresponde a la concentración para la cual el pico de fase β estable alcanza temperaturas más bajas.

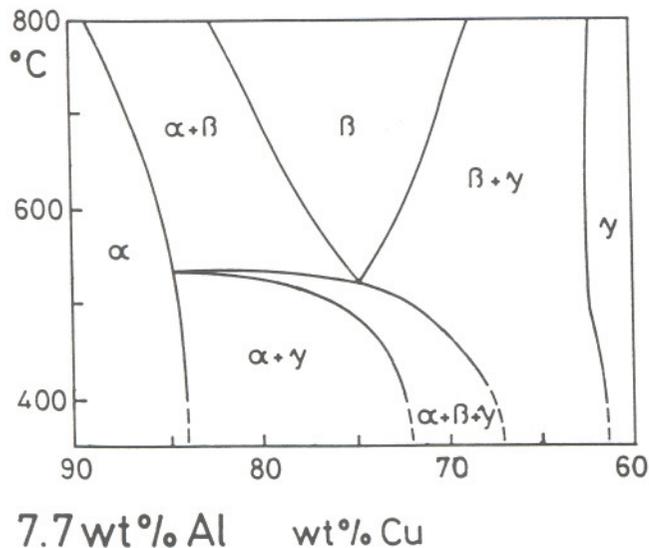


Figura 4.1: diagrama de fases para el sistema Cu-Zn-7.7 Al % en peso [4.1].

Como se ha dicho en 2.3., se puede evitar la descomposición de la fase β en fases de equilibrio y retener fase β metaestable a temperatura ambiente.

En nuestro caso, la temperatura $T = 1120$ K es suficientemente elevada, según se ve en el diagrama de la figura 4.1., como para asegurar que la muestra esté completamente desordenada y con la estructura correspondiente en fase β (b.c.c.). A partir de dicha temperatura se han utilizado los dos tratamientos térmicos siguientes:

- TT1: se mantiene la muestra durante 15 minutos a $T = 1120$ K, y a continuación se deja enfriar al aire, hasta temperatura ambiente.
- TT2: se mantiene la muestra durante 15 minutos a $T = 1120$ K, se temple en agua a 273 K, y por último se deja a temperatura ambiente.

Incluso en el enfriamiento lento (TT1) se ha verificado que se retiene solamente fase β a temperatura ambiente. En la fase β metaestable a temperatura ambiente queda "congelado" un cierto desorden residual: al pasar por la temperatura crítica de orden B2, que para nuestra composición es $T_{cB2} \sim 800$ K, la muestra adquiere el orden B2, o dicho de otro modo, el parámetro de orden B2 de largo alcance normalizado s adquiere un valor próximo a 1.

Al continuar enfriando y alcanzar la temperatura crítica de orden D03, $T_{cD03} \sim 650$ K para nuestra composición, la evolución del parámetro de orden D03 de largo alcance es algo distinta proviniendo de un TT1 o de un TT2. En ambos casos dicho parámetro normalizado no llega a alcanzar el

valor 1, pues el enfriamiento es rápido para el intercambio entre segundos vecinos al tener que colocarse en su sitio los átomos de Zn, Al y los sobrantes de Cu (dada su composición atómica). El material proveniente de un TT1, al estar sometido a un enfriamiento más lento que el proveniente de un TT2, alcanza un grado de orden más elevado. En el material sometido a un TT2, no sólo la rapidez del enfriamiento dificulta el ordenamiento D03, sino que además se genera gran número de vacantes y otros defectos que implican también mayor desorden; por otro lado, dichas vacantes favorecerán un ordenamiento más rápido del material si se deja a éste a temperatura ambiente. El grado de orden final no difiere notablemente en ambos casos, como veremos en 5.1. y 5.2. al comparar muestras nominalmente idénticas sometidas a TT1 y TT2.

En ambos casos, para seguir una sistemática, ya que variaciones en el ordenamiento producen variaciones en las temperaturas de transformación [4.2], se dejan transcurrir 24 horas antes de iniciar el ciclado de transformaciones martensíticas. Durante estas 24 horas el material tiende a alcanzar el equilibrio, tanto en cuanto al ordenamiento como a la desaparición de vacantes, y en ambos casos el tiempo es suficiente para que alcancen el grado de orden próximo al que correspondería al equilibrio a temperatura ambiente. A pesar de que las vacantes faciliten el ordenamiento, y muchas de ellas desaparecen, en el material proveniente de un TT2 los defectos implican un cierto desorden residual

inevitable.

Primeramente se ha realizado un estudio de los límites de repetitividad del sistema experimental, aplicando consecutivos tratamientos térmicos TT1 o TT2 a un conjunto de muestras nominalmente idénticas, registrando dos ciclos de transformación después de cada tratamiento térmico; a continuación se hace un estudio comparativo de la influencia de ambos tratamientos térmicos efectuando sucesivos ciclos de transformación inducida térmicamente (ciclado sucesivo), sobre distintas muestras asimismo nominalmente idénticas.

Para la aplicación de sucesivos tratamientos térmicos TT1 y TT2 a una misma muestra (sección 5.1.) se han utilizado las siguientes muestras:

A-12: sometida a 7 TT1; $m = 0.341$ gr.

A-14: sometida a 7 TT1; $m = 0.485$ gr.

A-16: sometida a 10 TT2 (a partir del 9º TT2 se la ha sometido al ciclado sucesivo: 400 ciclos); $m=0.580$ gr.

Además se han utilizado muestras extraídas del mismo monocristal para realizar un estudio del mismo tipo mediante un sistema experimental análogo en el Departamento de Física de la UIB.

Para el estudio del ciclado sucesivo se han utilizado las siguientes muestras:

Sometidas a TT1:

A-14: 400 ciclos a partir del 7° TT1; m = 0.485 gr.

A-16: 400 ciclos a partir de un primer TT1 (previo a los TT2 aplicados para el estudio anterior); m = 0.598 gr.

A-18(*): 400 ciclos a partir de un 4° TT1, y realizados después del ciclado sucesivo a partir de un TT2. Corresponde, por tanto, a lo que llamaremos segunda serie, y designaremos con (*). m = 0.599 gr.

Sometidas a TT2:

A-16(*): 400 ciclos a partir del 9° TT2; m = 0.590 gr.

A-18: 300 ciclos a partir de un primer TT2; m = 0.602 gr.

Todas las muestras indicadas fueron cortadas de un mismo monocristal de 6 mm de diámetro, y el espesor de los discos así obtenidos varía entre 1.5 y 3 mm.

4.2. Muestras con precipitados de fase γ .

Hay algunos tratamientos térmicos que permiten generar fase γ en la matriz β . En particular, es conocida la posibilidad de generar precipitados "tipo - γ " en la fase matriz β Cu- Zn- Al templando desde temperaturas próximas a la temperatura de orden B2. Si en lugar de templar se deja enfriar suavemente la muestra desde dicha temperatura, no se forman precipitados, ni aún manteniendo previamente la muestra durante tiempos relativamente grandes (< 1 hora) a la temperatura de coexistencia de las fases $\alpha + \beta + \gamma$.

Con microscopía electrónica de transmisión [4.3] se ha observado que los precipitados tipo γ - se forman

preferentemente (de un tamaño algo mayor) en los bordes de dominio de orden de primeros vecinos, aunque también dentro de éstos. Se constata que los precipitados tipo- γ presentan diagramas de difracción con distancias en el espacio recíproco próximas, pero no exactamente, a 1/3 de los de la fase β , como correspondería a la fase γ ; por tanto presentan una estructura inconmensurable, aunque son estructuralmente estables. Dichos precipitados son centros de nucleación de la fase γ estable, y un subsecuente "flash heating" permite obtener una cantidad variable de esta fase en la matriz [4.3, 4.4, 4.5].

Las estructuras de fase γ no son todas idénticas, pero sí muy parecidas, y todas tienen celda unidad grande. En nuestro caso la celda unidad es cúbica y contiene 52 átomos, y se puede considerar como formada por 27 celdas de la fase β (lo que corresponde a 54 átomos) quitando 2 átomos y desplazando algo la posición de los demás [4.6]. Por tanto, las vacantes y la formación de las mismas juegan un papel muy importante en la formación y crecimiento de los precipitados.

Vista la posibilidad de obtener una cantidad variable de fase γ en β , lo cual constituye un mecanismo que permite modificar la matriz β de un modo gradual y controlable, resulta importante conocer la distribución de γ que se puede alcanzar con distintos tratamientos térmicos, así como su influencia en la transformación martensítica.

4.2.1. Tratamientos térmicos.

Se han hecho estudios sobre las modificaciones producidas en los mecanismos de nucleación y crecimiento isotérmico de γ en β , correspondientes a diferentes tratamientos térmicos, que describiremos a continuación, y en particular nosotros hemos analizado el efecto de uno de ellos sobre la transformación martensítica.

Los tratamientos térmicos son:

- TTA: a partir de β estable, se enfría al aire hasta 670 K o 570 K y a continuación la muestra se mantiene a dicha temperatura durante tiempos variables (t^*).
- TTb: a partir de β estable, se enfría al aire hasta 770 K (180 s) y a continuación se temple en agua a 273 K. Posteriormente se somete la muestra a un "flash heating" a 670 K o 570 K durante tiempos variables (t^*).
- TTC: a partir de β estable, se enfría con flujo de helio hasta temperatura ambiente, con subsecuente "flash hating" como en TTb.

Se ha observado que, a partir del TTb, los precipitados no crecen a $T < 500$ K, mientras que a $T > 750$ K crecen demasiado rápidamente. Las temperaturas de 570 y 670 K permiten tiempos de crecimiento razonables, adecuados para la obtención de distribuciones de precipitados más reproducibles.

La distribución de los precipitados se ha observado

mediante SEM. Para seguir la cinética de crecimiento de fase γ en la matriz β , y para efectuar los "flash heating" implicados en los tratamientos térmicos consiguiendo la máxima reproducibilidad, se ha utilizado la dilatometría (dilatómetro Adamel- Lhomargy LK.02). La velocidad de calentamiento en los "flash heating" es de ~ 40 K/s. La velocidad media de los enfriamientos realizados por flujo de helio entre 700 K y 400 K es de ~ 50 K/s.

Para estudiar el efecto de los precipitados γ sobre la transformación $\beta \rightleftharpoons \alpha$ se ha preparado una serie de muestras con el TTB ("flash heating" 670 K) idénticamente a las utilizadas para la cinética por dilatometría.

4.2.2. Muestras utilizadas.

Las muestras son monocristales de composición Cu- 16.3 Al- 15.3 Zn at %, crecidos por el método de Bridgman. Para esta composición las temperaturas de ordenación críticas son $T_{cB2} \sim 820$ K y $T_{cD03} \sim 620$ K. A partir del cilindro original se cortaron muestras en forma de discos de 5 mm de diámetro y 2 mm de espesor para los estudios calorimétricos, y de 3 mm de diámetro y 12 mm de espesor para los dilatométricos.

Se ha realizado el estudio calorimétrico de una serie de muestras sometidas al TTB, con tiempos de "flash heating" t^* variables a 670 K. Las muestras utilizadas para dicho estudio son las siguientes:

C1-2: $t^* = 0$ s, $m = 0.239$ gr.

C1-11: $t^* = 10$ s, $m = 0.321$ gr.

C1-12: $t^* = 20$ s, $m = 0.376$ gr.

C1-4: $t^* = 40$ s, $m = 0.197$ gr.

C1-5: $t^* = 60$ s, $m = 0.192$ gr.

C1-6: $t^* = 100$ s, $m = 0.217$ gr.

Los resultados se han comparado con los obtenidos a partir de una muestra sometida a un tratamiento térmico standard, TT1:

C1-3: $m = 0.316$ gr.

REFERENCIAS

- [4.1] O. Bauer, M. Hansen. Zeits. Metallkunde 4 (1932), 73.
- [4.2] R. Rapacioli, M. Ahlers. Acta Met. 27 (1979), 777.
- [4.3] F.C. Lovey, R. Rapacioli, M. Chandrasekaran. Phys. Stat. Sol. (a) 68 (1981), K 105.
- [4.4] R. Rapacioli, M. Chandrasekaran. Proc. of the International Conference on Martensitic Transformations, 1979 (Cambridge, MA, USA), 596.
- [4.5] R. Rapacioli, M. Chandrasekaran, F.C. Lovey. Proc. of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations, 1981 (Pittsburg, USA), 739.
- [4.6] Ch. S. Barret. "Estructuras de los metales". Ed. Aguilar. Madrid, (1957).