

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

5. RESULTADOS Y DISCUSION.

5.1. Evolución de la transformación martensítica bajo la aplicación de sucesivos tratamientos térmicos.

Se ha realizado un estudio de la repetitividad del sistema experimental utilizado, analizando la reproducibilidad de los resultados obtenidos en las temperaturas de transformación, valores del calor intercambiado en los procesos $\beta \rightleftharpoons m$, de la variación de entropía en los mismos, y de la E.A. Asimismo, se han evaluado los términos de energía química, energía elástica y energía de fricción que intervienen en dichos procesos.

El presente trabajo se ha efectuado utilizando distintas muestras de un mismo monocristal, lo cual permite también analizar la reproducibilidad de los resultados a partir de muestras nominalmente idénticas. La comparación se ha extendido utilizando un sistema experimental análogo en el Departamento de Física de la U.I.B.

Las muestras utilizadas han sido sometidas a dos tratamientos térmicos distintos, TT1 y TT2, descritos en 4.1.2. Se han registrado dos ciclos de transformación (con velocidad de enfriamiento/ calentamiento de ~ 0.3 K/min) después de cada tratamiento térmico, siempre a intervalos de 24 horas después del mismo (excepto en dos casos: el octavo y décimo TT2, en los que se han esperado 48 y 72 horas respectivamente para realizar el primer ciclo). Dado que después de sólo dos ciclos de transformación, la aplicación

de un nuevo tratamiento térmico, en principio, devuelve a la muestra a su estado inicial, el análisis de los procesos $\beta \rightleftharpoons m$ permite no sólo el estudio de la repetitividad del sistema experimental y las discrepancias entre muestras idénticas, sino también de las diferencias entre TT1 y TT2 que pueden ser detectadas con el mismo. Se presentan resultados para dos muestras sometidas a sucesivos TT1 y una muestra con sucesivos TT2.

5.1.1. Temperaturas de transformación.

En las Tablas 5.1.1, 5.1.2 y 5.1.3 se presentan las temperaturas de transformación Ms, Mf, As y Af para tres de las muestras estudiadas, A-12 (TT1), A-14 (TT1) y A-16 (TT2), respectivamente. También se indican las temperaturas Ms*, Mf* correspondientes a aquéllas en las que se ha desarrollado el 10 % y el 90 % de la energía detectada en la transformación directa, y As*, Af* análogas en la transformación inversa; dichas temperaturas son interesantes dado que al implicar una integración sobre parte del termograma quedan menos afectadas por la incertidumbre surgida de la determinación gráfica de las temperaturas de transformación sobre los termogramas. Además, la comparación de las temperaturas "*" con las determinadas directamente sobre los termogramas nos dá una indicación cuantitativa de la suavización de los mismos en los extremos de los procesos $\beta \rightleftharpoons m$.

La determinación de Ms en las muestras sometidas a TT1

TABLA 5.1.1. Temperaturas de transformación (K) correspondientes a la muestra A-12 (TT1).

n	n	Ms	Mf	As	Af	Ms*	Mf*	As*	Af*
TT	ciclo								
1	1	235.5	218.0	223.0	241.5	235.5	226.5	229.5	240.0
	2	239.0	218.5	220.0	243.0	238.0	227.0	230.0	240.5
2	1	239.5	221.5	225.0	243.5	239.0	226.0	231.0	241.5
	2	241.0	221.0	226.5	244.0	240.0	229.5	232.0	242.0
4	1	239.0	222.5	225.5	245.5	238.5	232.0	234.0	244.0
	2	241.0	223.0	229.5	246.0	240.5	231.5	234.5	244.0
6	1	239.0	225.0	230.0	246.5	239.0	233.0	235.5	244.5
	2	243.0	224.0	230.0	247.0	242.5	232.0	235.5	245.0
7	1	242.0	226.0	231.0	246.5	242.0	234.0	236.5	245.0
	2	243.0	226.5	230.0	247.0	243.0	234.5	237.0	245.5

TABLA 5.1.2. Temperaturas de transformación (K) correspondientes a la muestra A-14 (TT1).

n	n	Ms	Mf	As	Af	Ms*	Mf*	As*	Af*
TT	ciclo								
1	1	239.0	218.5	224.0	243.5	238.5	228.0	231.5	240.5
	2	239.0	221.0	225.5	246.5	239.0	228.5	232.5	241.5
2	1	239.5	221.0	224.0	244.0	238.5	229.0	232.5	241.5
	2	-	-	-	-	-	-	-	-
3	1	238.5	221.5	223.0	244.5	238.5	229.5	232.5	241.5
	2	241.5	222.5	226.0	244.5	240.5	230.0	233.5	242.5
4	1	237.0	216.5	222.0	245.0	236.0	231.0	234.0	242.5
	2	240.5	221.0	222.5	246.0	-	-	234.0	243.0
6	1	240.0	221.0	229.0	245.5	240.0	232.0	235.5	243.5
	2	242.0	215.5	230.5	246.0	241.5	231.5	237.0	246.0
7	1	240.0	222.0	225.0	248.0	240.0	231.0	234.5	243.0
	2	242.5	222.0	225.5	247.5	242.0	230.0	235.0	244.0

TABLA 5.1.3. Temperaturas de transformación (K) correspondientes a la muestra A-16 (TT2).

n	n	Ms	Mf	As	Af	Ms*	Mf*	As*	Af*
TT	ciclo								
1	1	243.5	213.0	217.0	242.5	237.0	221.5	227.0	242.5
	2	241.5	212.0	215.5	242.5	237.0	221.0	-	-
2	1	240.5	214.5	219.5	244.0	236.0	224.0	227.0	239.0
	2	241.5	213.5	218.5	244.5	235.5	223.5	228.0	239.0
3	1	239.5	212.5	215.0	243.0	235.5	222.0	225.0	238.5
	2	239.5	212.0	215.5	242.0	235.5	217.5	226.0	238.5
4	1	241.0	215.5	221.0	244.5	236.0	225.5	229.5	239.0
	2	240.5	215.0	218.0	244.5	236.0	225.0	229.5	239.0
5	1	240.5	212.0	216.5	243.0	236.0	222.0	226.5	239.5
	2	240.0	211.0	215.0	243.0	236.5	221.5	-	-
6	1	241.5	209.0	219.5	245.5	237.0	218.5	228.5	241.5
	2	243.0	210.5	215.5	245.0	237.5	220.0	-	-
7	1	241.0	-	218.0	244.0	-	-	-	-
	2	241.5	214.0	215.5	249.5	237.0	224.0	229.5	241.5
8	1	243.0	215.0	220.5	246.5	237.5	225.5	230.5	241.5
	2	242.5	214.5	216.0	246.0	237.5	225.0	229.5	241.0
9	1	245.5	215.5	222.0	247.5	239.5	226.5	231.5	243.5
	2	245.0	216.5	219.5	248.0	240.0	227.0	232.0	244.0
10	1	245.0	215.0	216.0	250.5	240.0	226.5	231.0	243.5
	2	245.5	214.5	216.0	249.5	239.5	225.5	230.5	243.5

Nota: después del 8 TT2 se han esperado 48 h para realizar el primer ciclo, y 72 h después del 10 TT2.

Error en todas las temperaturas: ± 0.5 K

es inmediata, puesto que el inicio de la transformación es brusco, como puede observarse en los termogramas de la Figura 5.1.1. Por otra parte, hay que señalar que en las muestras sometidas a TT2 consideramos como M_s la temperatura a la cual tiene lugar el inicio del grueso de la transformación, o temperatura a partir de la cual se obtiene efecto térmico no nulo hasta el retorno a la línea de base (correspondiente a $T = M_f$). Es decir, no consideramos picos de pequeña amplitud, próxima a la del ruido, que se omiten en el cálculo del área del termograma porque son despreciables frente al área total. Dichos picos se detectan a temperaturas superiores (20 - 30 K) a la del inicio global de la transformación, y no son repetitivos en cuanto a su posición en temperatura. Además de éstos pequeños picos previos a la M_s considerada, que pueden observarse bien en el termograma de la Figura 5.1.2 ($\beta \rightarrow m$), o bien una ampliación en el Apéndice 2.1., en las muestras sometidas a TT2 se detecta también E.A. antes del inicio del grueso de la transformación y después de A_f , en el calentamiento (ver Figura 5.1.2, en la cual, juntamente con los termogramas, aparece la tasa de contaje de E.A.). Así pues, aunque la temperatura M_s correspondiente al primer dominio que transforma detectado para muestras sometidas a TT2 es superior a la del TT1, la que consideramos es próxima a la de éste, y en general suele ser inferior a la correspondiente a TT1, como puede observarse en estudios realizados con otras muestras del mismo monocristal que las A-12, A-14, A-16 [5.1].

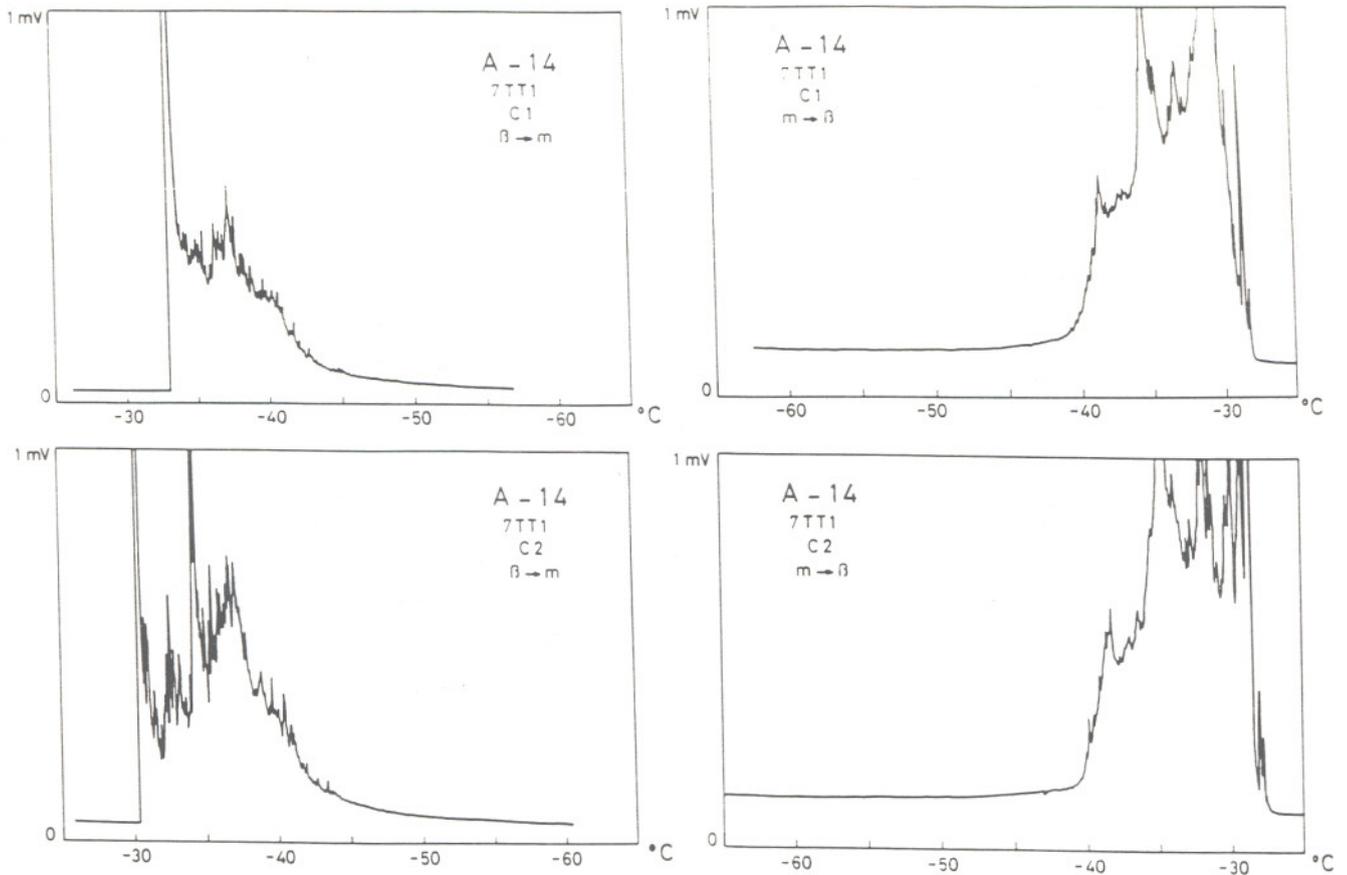


Figura 5.1.1: termogramas correspondientes a muestra sometida a TT1 (transformación directa e inversa).

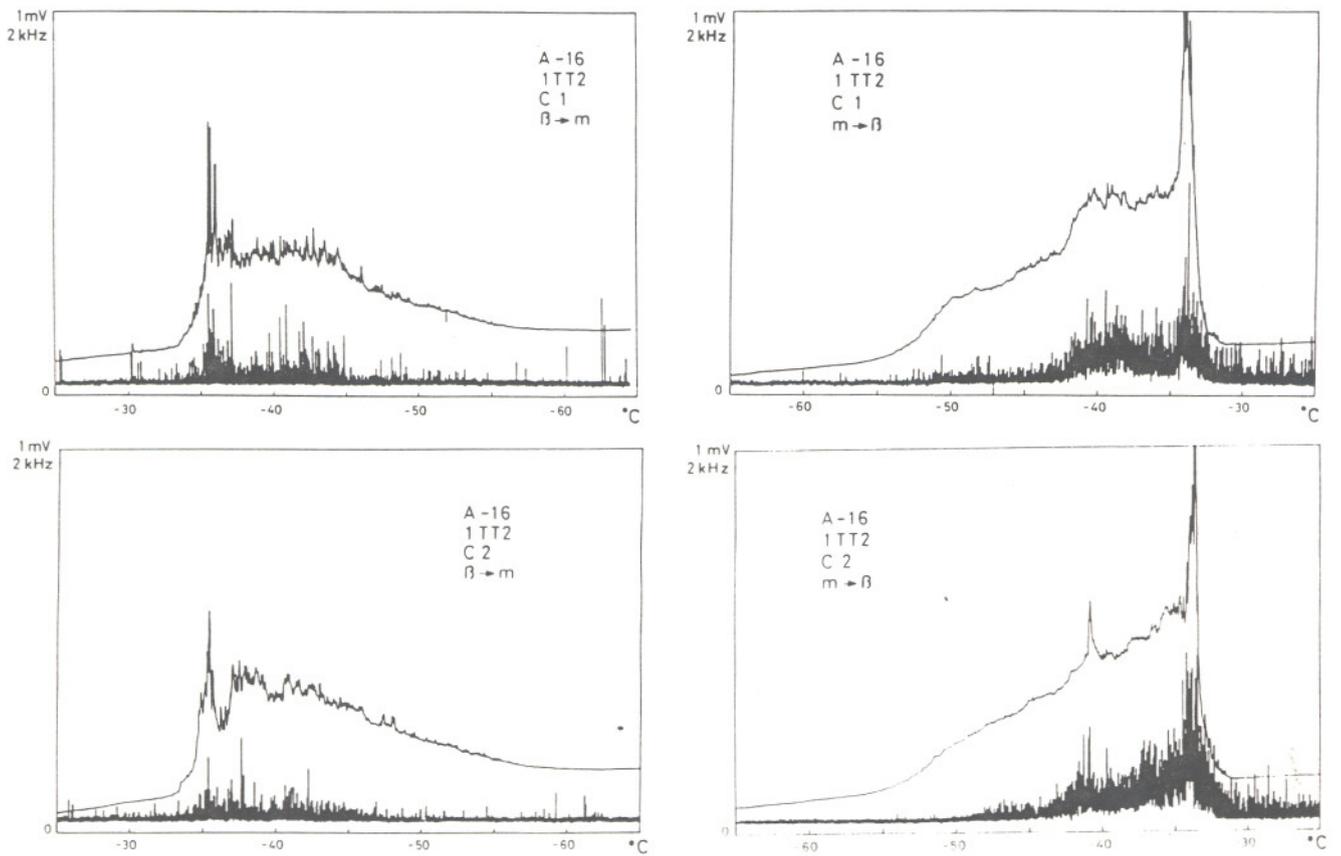


Figura 5.1.2: termogramas y tasa de conteaje de E.A. correspondientes a muestra sometida a TT2 (transformación directa e inversa).

Por otro lado, como era de esperar, las temperaturas de transformación no presentan una evolución muy marcada con la repetición de ambos tratamientos térmicos, aunque la transformación y la retransformación se desplazan ligeramente hacia temperaturas superiores en el caso de la repetición de TT1, si bien se detectan diferencias en estos desplazamientos según la muestra considerada. La repetición del TT2 produce desplazamientos menores de las temperaturas, excepto para Af, con corrimientos similares al caso del TT1.

Para el conjunto de muestras sometidas a TT1 se observa, en general, que la Ms del primer ciclo es inferior a la del segundo ciclo, prácticamente en todos los casos, mientras que Mf, As y Af no varían significativamente entre los ciclos 1 y 2. Para el TT2 no se detectan diferencias apreciables entre primero y segundo ciclos en ninguna de las temperaturas.

Como consecuencia del comienzo brusco de la transformación martensítica en las muestras sometidas a TT1, las Ms* coinciden prácticamente con Ms para este caso, mientras que no ocurre así para TT2. Asimismo, para TT1 se observa que Ms* y Af* de los segundos ciclos aumenta respecto a las correspondientes a los primeros ciclos, mientras que Mf* y As* en general no varían.

5.1.2. Calor y variación de entropía.

En las Tablas 5.1.4, 5.1.5 y 5.1.6 se dan los valores

TABLA 5.1.4. Valores de Q (J/mol) y ΔS (J/mol K) correspondientes a la muestra A-12 (TT1).

n	n						
TT	ciclo	$Q(\beta \rightarrow m)$	$Q(m \rightarrow \beta)$	\bar{Q}	$\Delta S(\beta \rightarrow m)$	$\Delta S(m \rightarrow \beta)$	$\bar{\Delta S}$
1	1	350	350	350	1.49	1.49	1.49
	2	345	359	352	1.47	1.53	1.50
2	1	353	340	347	1.50	1.44	1.47
	2	346	345	345	1.46	1.46	1.46
4	1	358	368	363	1.50	1.54	1.52
	2	353	357	355	1.48	1.50	1.49
6	1	354	365	360	1.48	1.52	1.50
	2	364	359	362	1.52	1.50	1.51
7	1	370	368	369	1.54	1.53	1.54
	2	371	374	373	1.54	1.55	1.55

TABLA 5.1.5. Valores de Q (J/mol) y ΔS (J/mol K) correspondientes a la muestra A-14 (TT1).

n	n						
TT	ciclo	$Q(\beta \rightarrow m)$	$Q(m \rightarrow \beta)$	\bar{Q}	$\Delta S(\beta \rightarrow m)$	$\Delta S(m \rightarrow \beta)$	$\bar{\Delta S}$
1	1	350	353	351	1.48	1.50	1.49
	2	347	346	347	1.47	1.46	1.47
2	1	353	350	351	1.49	1.47	1.48
	2	-	-	-	-	-	-
3	1	350	365	357	1.47	1.54	1.51
	2	331	369	350	1.39	1.55	1.47
4	1	358	368	363	1.51	1.55	1.53
	2	-	365	-	-	1.54	-
6	1	354	358	356	1.48	1.50	1.49
	2	362	352	357	1.51	1.47	1.49
7	1	352	354	353	1.49	1.48	1.49
	2	356	358	357	1.50	1.49	1.50

TABLA 5.1.6. Valores de Q (J/mol) y ΔS (J/mol K) correspondientes a la muestra A-16 (TT2).

n	n						
TT	ciclo	$Q(\beta \rightarrow m)$	$Q(m \rightarrow \beta)$	\bar{Q}	$\Delta S(\beta \rightarrow m)$	$\Delta S(m \rightarrow \beta)$	$\bar{\Delta S}$
1	1	336	332	334	1.46	1.42	1.44
	2	334	-	-	1.46	-	-
2	1	339	338	339	1.47	1.44	1.46
	2	341	340	341	1.48	1.45	1.47
3	1	332	338	335	1.45	1.45	1.45
	2	332	336	334	1.45	1.44	1.45
4	1	347	343	345	1.50	1.46	1.48
	2	345	345	345	1.49	1.47	1.48
5	1	336	333	334	1.46	1.43	1.45
	2	345	-	-	1.50	-	-
7	1	-	335	-	-	1.42	-
	2	331	338	334	1.43	1.43	1.43
8	1	345	342	343	1.47	1.46	1.47
	2	342	347	345	1.46	1.48	1.47
9	1	347	345	346	1.48	1.46	1.47
	2	346	347	347	1.47	1.46	1.47
10	1	337	335	336	1.43	1.42	1.43
	2	346	349	347	1.47	1.48	1.48

absolutos del calor medido experimentalmente, correspondiente a tres de las muestras estudiadas para la transformación directa $Q(\beta \rightarrow m)$, la inversa $Q(m \rightarrow \beta)$, y el promedio de ambos \bar{Q} , por unidad de masa transformada.

Asimismo se presentan los valores absolutos de la variación de entropía ΔS a lo largo de los dos procesos, y su valor medio $\overline{\Delta S}$.

Del conjunto de resultados puede estimarse que el error en la determinación de Q es de ± 5 J/mol en las medidas sucesivas, es decir, en los dos ciclos registrados para cada tratamiento térmico, y oscila entre ± 5 y ± 10 J/mol en las medidas entre las cuales ha habido manipulación de la muestra. En el caso de ΔS , el error en las medidas consecutivas oscila entre ± 0.02 y ± 0.03 J/mol K, y entre las que ha habido manipulación se sitúa entre ± 0.03 y ± 0.04 J/mol K.

Para el cálculo de ΔS se ha utilizado la aproximación $\Delta S = Q / T_{1/2}$, donde $T_{1/2}$ es un parámetro definido en 5.1.3., y se han comparado los valores así obtenidos con los calculados a partir de la expresión $\int \frac{\delta Q}{T}$. La diferencia entre ambos es inferior a la barra de error experimental. En lo sucesivo se ha utilizado este segundo método. De los resultados obtenidos en el conjunto de muestras estudiadas se observa que Q y ΔS son del orden del 10 % inferior en TT2 que en TT1.

5.1.3. Ciclos de histéresis.

Se ha comprobado que los ciclos de histéresis de la transformación obtenidos representando entropía reducida $\Delta S(T) / \Delta S_{TOTAL}$ en función de la temperatura tienen prácticamente el mismo perfil que los correspondientes a la

representación reducida del calor intercambiado en la transformación, determinado por calorimetría, en función de la temperatura.

En la Figura 5.1.3 se presentan los ciclos de Q reducido vs. T de los ciclos 1 y 2 de la muestra A-14 sometida a TT1, y de la muestra A-16 sometida a TT2.

Se observa que en los ciclos de histéresis

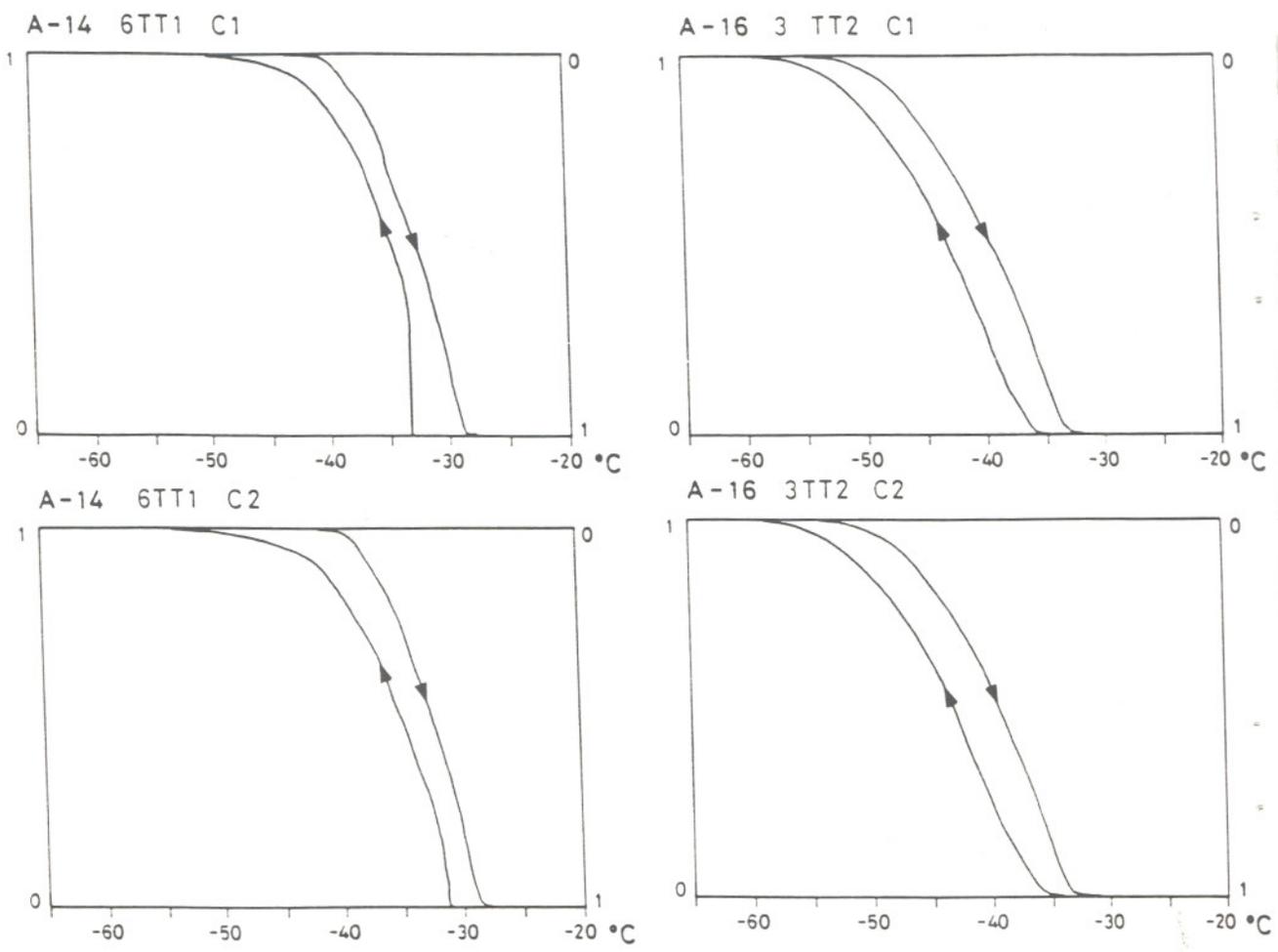


Figura 5.1.3: ciclos de histéresis Q normalizado vs. T correspondientes a los ciclos 1 y 2 de muestras sometidas a TT1 y a TT2.

correspondientes a TT1 hay un cambio en el perfil entre el primer y el segundo ciclo debido a las diferencias en Ms y al comienzo tipo "burst" muy marcado en el primer ciclo en que se desarrolla alrededor del 30- 40 % del efecto térmico de la transformación.

También se observa que los ciclos de histéresis correspondientes a TT2 son más inclinados y anchos, lo cual indica diferencias en los términos elásticos y de fricción, como se analizará en 5.1.4.

Para obtener información de los ciclos de histéresis consideraremos los siguientes parámetros:

- El intervalo de temperatura $\Delta T(0.5)$, correspondiente a la ordenada del calor reducido $(Q(T) / Q) = 0.5$. Se utilizará para el cálculo de la energía de fricción en 5.1.4.3.
- La temperatura $T_{1/2}$ correspondiente al punto medio del intervalo $\Delta T(0.5)$. Se ha utilizado en 5.1.2. para el cálculo de la variación de entropía.

Dichos valores para las muestras estudiadas figuran en la Tabla 5.1.7.

El error estimado en la determinación de las temperaturas de transformación es de ± 0.5 K; como se indica en el Apéndice 2.2., incluso una variación de 2.5 K en las temperaturas extremas, para la elección de la línea de base,

TABLA 5.1.7. Valores de $T_{1/2}$ (K) y $\Delta T(0.5)$ (K) correspondientes a los dos ciclos registrados a partir de tratamientos térmicos consecutivos.

no.ciclo	A-12 (TT1)		A-14 (TT1)		A-16 (TT2)	
	$T_{1/2}$	$\Delta T(0.5)$	$T_{1/2}$	$\Delta T(0.5)$	$T_{1/2}$	$\Delta T(0.5)$
1	234.7	3.2	236.1	2.6	232.7	3.6
2	235.2	2.8	236.6	3.0	-	-
1	236.3	2.8	236.9	2.3	233.7	3.8
2	237.0	2.6	-	-	233.3	3.6
1	238.3	2.5	237.2	2.2	232.0	3.9
2	238.3	3.0	237.8	2.7	231.6	4.1
1	239.7	2.5	237.6	3.4	233.6	3.2
2	239.6	3.1	-	-	233.6	3.5
1	240.4	2.2	239.4	2.1	232.7	4.2
2	240.6	2.4	240.2	4.3	-	-
1			238.1	3.2	233.0	4.8
2			238.2	3.2	-	-
1					234.5	3.9
2					234.6	3.8
1					236.0	4.2
2					236.0	4.2
1					236.0	4.2
2					235.7	3.8

produce una variación de $\Delta T(0.5)$ del orden de 0.5 K, y por lo tanto una variación en $T_{1/2}$ de ~ 0.25 K. Así, pues, estimamos un error en $\Delta T(0.5)$ y en $T_{1/2}$ de ± 0.3 K.

5.1.4. Evaluación de los términos elásticos y de fricción.

Como vimos en 2.6.3., al valor del calor medido experimentalmente contribuyen tres términos: cambio de entalpía químico ΔH_{quim} , cambio de entalpía no químico debido a la deformación elástica almacenada ΔH_{el} , y energía de fricción E_{fr} [5.2]. Es interesante hacer una estimación de los términos ΔH_{el} y E_{fr} , y para ello, según la expresión (2.14) por la cual calculamos ΔH_{el} , es necesario determinar primeramente ΔH_{quim} . Ambos términos son pequeños comparados con Q y ΔH_{quim} , y es importante ver hasta qué punto se pueden obtener sus valores numéricos a partir de las magnitudes determinadas más directamente del sistema experimental (Q , ΔS , T). Asimismo tiene interés la posible detección de diferencias en este aspecto entre los dos tratamientos térmicos utilizados.

5.1.4.1. Cálculo de ΔH_{quim} .

Como hemos visto en 2.6.3. [5.2], ΔH_{quim} puede estimarse a partir de la expresión:

$$\Delta H_{\text{quim}} \left(\begin{matrix} \beta \rightarrow m \\ m \rightarrow \beta \end{matrix} \right) = T_0 \cdot \overline{\Delta S}$$

donde, para transformaciones termoelásticas, puede considerarse $T_0 = (M_s + A_f) / 2$ [5.3].

Dado que para las muestras sometidas a TT1 la Ms del primer ciclo presenta peculiaridades relacionadas con la nucleación, calcularemos To para cada caso a partir de las temperaturas de transformación correspondientes al segundo ciclo, y para mantener una coherencia haremos lo mismo para el TT2. En la Tabla 5.1.8 figuran los valores de ΔH quim para las tres muestras estudiadas, calculadas para el segundo ciclo en todos los casos.

TABLA 5.1.8. ΔH quim correspondientes al segundo ciclo (J/mol), calculada como To·ΔS.

Error: ± 10 J/mol.

A-12 (TT1)	A-14 (TT1)	A-16 (TT2)
362	357	357
354	357	349
363	375	359
370	364	351
380	368	359
		362
		367

Vemos que los valores oscilan dentro del error experimental, siendo equivalentes para las tres muestras.

5.1.4.2. Cálculo de ΔH el.

Hemos obtenido H el restando la expresión (5.2) de (5.1), con lo que se obtiene (en valores absolutos):

$$\bar{Q} = \Delta H_{quim} - \Delta H_{el}$$

Hemos calculado ΔH_{el} para los segundos ciclos, restando de ΔH_{quim} respectivo el calor experimental promedio medido en el segundo ciclo. Los valores se dan en la Tabla 5.1.9 (juntamente con los de la energía de fricción).

TABLA 5.1.9. ΔH_{el} y E_{fr} correspondientes a los segundos ciclos de las muestras estudiadas.

$$|\Delta H_{el}| = |\Delta H_{quim}| - |\bar{Q}| \quad (\text{J/mol})$$

$$E_{fr} = \Delta T(0.5) \cdot \bar{\Delta S} \quad (\text{J/mol})$$

A-12 (TT1)		A-14 (TT1)		A-16 (TT2)	
ΔH_{el}	E_{fr}	ΔH_{el}	E_{fr}	ΔH_{el}	E_{fr}
10	4	10	4	17	5
9	4	8	4	15	6
8	5	6	6	14	5
8	5	11	5	17	7
7	4			15	6
				16	6
				19	6

A pesar de que los valores de ΔH_{el} y E_{fr} son del orden del error experimental para el calor medido, se obtiene que son repetitivos para cada muestra, y en particular muy parecidos entre las dos muestras sometidas a TT1. Además, en el estudio del ciclado sucesivo se compararán los métodos de cálculo utilizados aquí con los también propuestos en 2.6.3., confirmándose la fiabilidad de los mismos.

5.1.4.3. Cálculo de E fr.

Hemos calculado la E fr según el método propuesto en 2.6.3, utilizando la aproximación de la E fr como proporcional a la anchura del ciclo de histéresis de la entropía normalizada en función de la temperatura, a través de la expresión:

$$E \text{ fr} = \Delta T(0.5) \cdot \overline{\Delta S}$$

En el estudio del ciclado sucesivo se contrastará este método de cálculo de E fr con el otro propuesto en 2.6.3., verificándose que la expresión utilizada aquí es satisfactoria.

Los valores de $\Delta T(0.5)$ vienen dados en la Tabla 5.1.7, y los valores de $\overline{\Delta S}$ en las Tablas 5.1.4, 5.1.5 y 5.1.6 para las tres muestras estudiadas. Los valores de E fr calculados para los segundos ciclos figuran en la Tabla 5.1.9 junto a los de ΔH_{el} .

5.1.5. Emisión acústica.

Se ha determinado el número de cuentas de E.A. mediante el contador INSA para los ciclos registrados a partir de dos de los TT1 y de los TT2 efectuados. Los resultados se dan en la Tabla 5.1.10. De los valores de dicha Tabla puede observarse el carácter menos reproducible del número de cuentas, aún en medidas sin manipulación intermedia. Ello hace que la interpretación cuantitativa de los resultados de

E.A. sea difícil, quedando limitada a examinar su evolución general para un conjunto de muestras.

TABLA 5.1.10. Número de cuentas $\times 10^3$. Contador INSA.

n ciclo	A-12 (TT1)		A-14 (TT1)		A-16 (TT2)	
	N($\beta \rightarrow m$)	N($m \rightarrow \beta$)	N($\beta \rightarrow m$)	N($m \rightarrow \beta$)	N($\beta \rightarrow m$)	N($m \rightarrow \beta$)
1	46	254	-	312	28	112
2	84	244	80	400	22	92
1	75	270	65	320	26	140
2	75	300	60	320	30	185
1					38	134
2					23	120
1					26	116
2					21	100

En el caso de las muestras A-12, A-14 y A-16 no se observan diferencias esenciales en la E.A. para los dos tratamientos térmicos, aunque en otras muestras del mismo monocristal puede detectarse una mayor actividad acústica en las muestras templadas. En todos los casos el número de cuentas para el proceso $m \rightarrow \beta$ es superior al de la transformación directa $\beta \rightarrow m$.

5.1.6. Discusión.

Disponer de un sistema calorimétrico con mayor sensibilidad y rapidez de respuesta que los ATD / DSC

convencionales permite obtener información más detallada de la transformación en los aspectos del perfil del termograma, temperaturas características y valores numéricos del calor intercambiado y de ΔS . Las incertidumbres en la determinación de las temperaturas (± 0.5 K) y en Q y ΔS (cerca de ± 10 J/mol y ± 0.04 J/mol K respectivamente, para medidas en manipulaciones distintas) son en muchos casos inferiores a las discrepancias existentes entre muestras nominalmente idénticas. En el conjunto de muestras estudiadas se presentan diferencias entre las temperaturas de transformación generalmente inferiores a 4 K y diferencias en los valores de Q ($\beta \rightleftharpoons m$) y ΔS que pueden llegar al 6 -7 % [5.11]. Esto pone de manifiesto la necesidad de analizar los comportamientos del material en varias muestras, especialmente cuando se trata de aspectos de cierto detalle (por ejemplo, corrimientos de temperaturas de transformación de unos pocos K, diferencias en valores de Q y ΔS inferiores al 10 %, etc.). Debe tenerse en cuenta que muchas veces se realizan estudios comparativos con una única muestra (por ejemplo, sometiéndola a diferentes tratamientos térmicos) y varias de las conclusiones son debidas al comportamiento particular de la muestra y no al del material en general. En este sentido debe entenderse también la sistemática de realizar el primer ciclo 24 horas después del tratamiento térmico, manteniendo el mismo intervalo hasta el ciclo 10. Es conocida la influencia sobre la transformación (en particular sobre M_s , tasa de emisión acústica, etc.) que tienen las variaciones en la velocidad

de templado y en el tiempo de envejecimiento a T ambiente [5.4, 5.5, 5.6] que conllevan cambios en el estado de orden y en la concentración de vacantes. Los resultados obtenidos para la muestra A-16, en los que se ha esperado 48 y 72 horas a realizar un primer ciclo después del TT hace suponer que, efectivamente, 24 horas son suficientes para que el material alcance un estado próximo al equilibrio tanto en la concentración de vacantes como en el estado de orden.

Aunque la repetición de los tratamientos térmicos permite observar un ligero desplazamiento de los procesos $\beta \rightleftharpoons m$ hacia temperaturas superiores, explicables por pequeñas pérdidas de Zn, se ponen de manifiesto diferencias entre los dos tratamientos térmicos, considerando siempre el conjunto de muestras estudiadas. Las muestras sometidas a TT1 presentan un comienzo de tipo "burst", y la Ms del primer ciclo suele ser inferior a la del segundo ciclo. Este hecho puede atribuirse a un retraso de la nucleación inicial en el primer ciclo, el cual podría ser debido a que después del TT1 sería necesario un aumento de la fuerza motriz para el comienzo de la nucleación dado que, al enfriar gradualmente, la matriz presenta un mínimo de inhomogeneidades, mientras que después del primer ciclo aparecen defectos que facilitan la nucleación [5.7] Recientemente, a partir de las diferencias entre el ciclo de histéresis de los ciclos primero y segundo, se ha hecho una evaluación del cambio asociado en la fuerza motriz crítica para la nucleación [5.8].

En cuanto a las muestras sometidas a TT2 , el comienzo de la transformación es más suave, como ya se ha comentado en las consideraciones sobre la determinación de Ms, presentando extensiones en temperatura de la transformación y la retransformación superiores en unos 5 K a las de las muestras sometidas a TT1.

La situación relativa de Ms en ambos tratamientos térmicos resulta ser más dependiente de cada muestra concreta, si bien el comportamiento general indica que $M_s (TT1) > M_s (TT2)$, con diferencias inferiores siempre a 10 K. Los valores más frecuentes de dichas diferencias son de 3 - 5 K, aunque es posible encontrar diferencias inferiores [5.9], y muestras con $M_s (TT2) > M_s (TT1)$ (en el comportamiento de la muestra A-16 debe considerarse además el efecto del ciclado previo al primer TT2, que se discutirá en 5.2.6.)

Por otra parte, en las muestras templadas se observa ya martensita a T ambiente, generalmente cerca de los bordes de la muestra, en proporciones siempre inferiores al 3 % del material. Para un tratamiento idéntico se ha observado la presencia de martensita con una distribución de finas agujas paralelas [5.10]. La presencia de martensita debe atribuirse a la generación de esfuerzos internos en β debidos al templado, y aunque la martensita presente ayuda a la nucleación de los primeros dominios transformados, detectados por E.A., por encima de la $M_s (TT2)$ determinada

por calorimetría, no es la única responsable de este proceso. Debe pensarse, por tanto, que además existen tensiones en la matriz debidas al templado que colaboran en facilitar la nucleación.

El comportamiento de la E.A., teniendo en cuenta las dispersiones obtenidas con diferentes muestras y/o la sucesión del mismo tratamiento térmico, en lo que se refiere al número total de cuentas, indica una mayor actividad en el conjunto de muestras templadas que en las sometidas a TT1 (de nuevo la muestra A-16 tiene un comportamiento excepcional). Aunque es difícil cuantificar la diferencia, debe estimarse alrededor del 20 % superior para TT2 de acuerdo con [5.10], si bien estas diferencias se amplían considerablemente al tratar con policristales [5.9].

Para los dos tratamientos térmicos la relación $N(m \rightarrow \beta) / N(\beta \rightarrow m)$ se sitúa entre 3 - 6, valores habituales para este material (mono y policristales) sometido a los tratamientos térmicos considerados. Debido a que el número medio de cuentas por evento no es significativamente distinto en los dos procesos [5.11], queda claro que la mayor actividad en la retransformación se debe a un número mayor de eventos. Esta asimetría debe estar asociada a la diferencia en los mecanismos de crecimiento/ desaparición de la martensita en el seno de β , asimetría puesta también de manifiesto en observaciones detalladas [5.12, 5.13].

Además del comportamiento general del número de cuentas, debe destacarse que, mientras en las muestras

sometidas a TT1 existe una clara coincidencia en los dominios de temperatura para los que se detecta E.A. y efecto térmico, no ocurre lo mismo en las muestras templadas. Además de la actividad acústica por encima de la Ms considerada, relacionada con los primeros dominios de transformación, se detecta una fracción importante de la emisión acústica ($\sim 10 - 20\%$ del total) a temperaturas superiores a As, no desapareciendo hasta haber sobrepasado As en unos 50 - 70 K. Aparte de la interpretación "simétrica" dada para la E.A. por encima de Ms, es decir, desaparición de los primeros dominios transformados, observaciones "in situ" de la retransformación por SEM indican que a ésta E.A. no colabora la desaparición de la martensita presente después del templado, pero sí sugieren la necesidad de analizar con detalle su interfase con la matriz.

En cuanto a los calores intercambiados, se observan valores sistemáticamente más bajos en las muestras sometidas a TT2. Estas diferencias deben interpretarse por la presencia de martensita a T ambiente después del templado y la parte de material que transforma sobre la Ms calorimétrica. En todo caso, para ambos tratamientos térmicos se obtienen valores para ΔH quim en buen acuerdo, teniendo en cuenta las incertidumbres en la determinación de las temperaturas y de ΔS .

El análisis de los ciclos de histéresis (ΔS reducido

vs. T) indica que hay una ligera diferencia en cuanto a términos de fricción presentes en la transformación a favor de las muestras templadas, si se comparan globalmente los valores de $\Delta T(0.5)$ y de E_{fr} para ambos TT. Además, hay una diferencia más notable en los términos elásticos. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos para muestras similares [5.9, 5.14], y ponen de manifiesto las diferencias cuantitativas que pueden detectarse en el análisis termodinámico de la transformación frente a otras técnicas, como por ejemplo la medida de resistividad.

Los resultados indican que el papel de los defectos presentes en las muestras templadas no es muy relevante en cuanto a la fricción, pero sí en cuanto al aumento del carácter termoelástico, en oposición al carácter de tipo "burst" presente en las muestras enfriadas lentamente [5.15].

5.2. Ciclado sucesivo.

Una vez bien establecidas las posibilidades del sistema experimental utilizado (repetitividad, margen de error...), y examinadas las diferencias surgidas de la aplicación de sucesios TT1 y TT2 sobre muestras nominalmente idénticas, se ha realizado un estudio de la influencia del ciclado térmico sucesivo (hasta 400 ciclos) sobre muestras sometidas a TT1 y TT2. El interés del mismo se centra, por un lado, en el análisis de la evolución con el ciclado sucesivo de todos los parámetros de los que podemos extraer información a través del sistema utilizado, ya sea directa o indirectamente, y de las posibles diferencias entre ambos tratamientos térmicos. Por otro lado, es importante contrastar los métodos de estimación de la energía química, así como los métodos de cálculo de las energías elástica y de fricción propuestos en 2.6.3.

El ciclado sucesivo se ha realizado sobre las muestras detalladas en 4.1.2.: tres muestras sometidas a TT1, A-14, A-16 y A-18(*), donde (*) significa segunda serie, y dos muestras sometidas a TT2, A-16(*) y A-18. Los diez primeros ciclos se han realizado a intervalos de 24 horas, y se han registrado 5-6 ciclos de ellos, entre los que se encuentran el 1, el 2 y el 10 en todos los casos. La velocidad de enfriamiento / calentamiento ha sido ~ 0.3 K/min. Las temperaturas extremas del ciclado abarcan desde temperatura ambiente hasta 200 K. Hasta el ciclo 99 se ha realizado un

ciclado rápido, ~ 2 min/ciclo, esperando 24 horas para realizar el ciclo 100 y 2-3 ciclos más, también a intervalos de 24 h. El mismo procedimiento se ha seguido hasta los ciclos 200, 300 y 400.

5.2.1. Temperaturas de transformación.

Al realizar sucesivos ciclos térmicos $\beta \rightarrow m$ y $m \rightarrow \beta$ sobre la misma muestra, se observa que las temperaturas de transformación M_s , M_f , A_s y A_f evolucionan a lo largo del ciclado. En las Tablas 5.2.1 y 5.2.2 se presentan, para todas las muestras estudiadas, las temperaturas de transformación determinadas a partir del termograma, considerando los extremos del grueso de la transformación sobre el mismo, como se indica en 3.5., y las temperaturas designadas por M_s^* , M_f^* y A_s^* , A_f^* , ya definidas en 5.1.1., correspondientes a aquéllas en las que se ha desarrollado el 10% y el 90% de la energía detectada por calorimetría en la transformación directa y en la inversa respectivamente. Es interesante considerar estas últimas temperaturas por las razones ya mencionadas en 5.1.1., y además porque pueden ser más comparables con las temperaturas determinadas mediante medidas de resistividad eléctrica o mediante calorimetría diferencial de barrido y/o análisis térmico diferencial convencionales.

Las temperaturas M_s^* , M_f^* , A_s^* , A_f^* asignadas al ciclo 10 en las tablas son el promedio de las temperaturas de los 4-5 ciclos registrados desde el segundo hasta el décimo,

TABLA 5.2.1. Temperaturas de transformación (K) correspondientes a muestras sometidas a TT1.

Error: \pm 0.5 K.

Muestra /ciclo	Ms	Mf	As	Af	Ms*	Mf*	As*	Af*
A-14/c1	240.0	222.0	225.0	248.0	240.0	231.0	234.5	243.0
c2	242.5	222.0	225.5	247.5				
c10	244.0	221.0	226.0	247.0	241.5	230.5	235.0	244.0
c100	244.0	219.0	227.0	246.5	239.0	227.0	234.0	242.5
c200	244.0	216.5	223.5	247.0	237.5	225.0	232.0	241.5
c300	244.0	217.5	224.5	246.5	237.5	225.5	231.5	240.5
c400	243.5	219.0	226.0	247.5	237.0	226.0	231.5	240.0
A-16/c1	239.5	215.0	218.0	244.0	239.0	225.0	228.5	241.0
c2	239.5	215.5	220.0	244.0				
c10	241.5	216.0	219.5	245.0	238.5	225.0	229.0	241.0
c100	242.0	212.5	219.0	244.5	235.5	220.0	227.0	239.0
c200	243.5	211.0	219.5	246.5	236.0	219.5	227.0	239.0
c300	243.5	211.0	218.0	244.0	235.5	219.5	226.0	238.0
c400	242.5	210.5	217.0	244.0	235.5	219.5	225.0	238.0
A-18/c1 (*)	240.0	216.0	220.5	247.5	239.0	229.5	232.5	242.5
c2	241.0	214.5	220.5	247.5				
c10	243.0	214.5	218.0	248.0	240.0	228.0	233.5	243.0
c100	243.5	213.0	218.0	248.5	238.5	224.0	230.5	243.0
c200	245.0	209.0	216.0	249.0	238.5	223.5	230.0	241.5
c300	245.5	209.5	215.0	250.0	239.0	223.0	230.0	241.5
c400	246.0	208.5	211.0	251.5	239.0	223.0	229.0	242.0

TABLA 5.2.2. Temperaturas de transformación (K) correspondientes a muestras sometidas a TT2.

Error: ± 0.5 K.

Muestra/ ciclo	Ms	Mf	As	Af	Ms*	Mf*	As*	Af*
A-16/c1 (*)	245.5	215.5	222.0	247.5	239.5	226.5	231.5	243.5
c2	245.0	216.5	219.5	248.0				
c10	245.0	214.5	220.5	248.5	240.0	226.0	231.5	243.5
c100	244.5	208.5	212.0	248.5	237.0	219.0	227.5	241.0
c200	244.5	207.5	214.0	250.5	235.0	218.0	226.0	239.0
c300	245.0	207.5	208.5	249.0	234.5	215.0	224.5	238.5
c400	245.5	204.5	205.0	250.5	234.5	216.5	224.0	238.0
A-18/c1	234.0	215.0	218.0	237.5	233.5	221.5	224.5	235.5
c2	235.0	214.5	219.0	239.0				
c10	235.5	213.0	216.5	238.5	233.5	220.5	224.5	236.5
c100	235.0	212.0	217.5	237.5	232.0	219.0	224.0	235.5
c200	236.0	209.0	215.0	239.5	230.5	215.5	222.0	234.0
c300	237.0	207.5	213.0	240.0	229.5	214.5	221.0	233.5

exceptuando el primero, pues como se ha visto en 5.1. la Ms en el primer ciclo es más baja para TT1, debido a un retraso de la nucleación inicial; para dichas temperaturas no se ha distinguido entre el segundo y el décimo ciclos, pues la evolución entre ambos es, en este caso, despreciable.

Todas las temperaturas correspondientes a los ciclos 100, 200, 300 y 400 están promediadas para los 2-3 ciclos registrados a partir de cada uno de ellos.

Para entender mejor la diferente evolución de las-

temperaturas Ms, Mf, As, Af y las Ms*, Mf*, As*, Af* es conveniente tener presentes los termogramas, cuya secuencia se muestra en las Figuras 5.2.1 y 5.2.2 para una muestra sometida a TT1 y otra sometida a TT2 (con el termograma aparece la tasa de contaje de E.A. que se comentará en 5.2.5). Aunque los termogramas expuestos corresponden a segundas series de ciclado sucesivo, y éstas presentan algunas diferencias respecto a las primeras, son ilustrativos de algunas características generales, como es por ejemplo, el hecho de que a lo largo del ciclado sucesivo los termogramas se suavizan para ambos tratamientos térmicos, es decir, presentan cada vez picos de menor amplitud y menos diferenciados.

Si consideramos la variación de las temperaturas de transformación a lo largo del ciclado sucesivo, comparando las correspondientes al ciclo 400 con las correspondientes al ciclo 2 (o en el caso de las temperaturas "*", comparando con el promedio de los ciclos registrados entre el 2 y el 10), obtenemos los valores indicados en la Tabla 5.2.3 (hay que tener en cuenta que para la muestra A-18 (TT2) se comparan las temperaturas correspondientes al ciclo 300). Debemos hacer notar que, en las muestras sometidas a TT1, correspondientes a primera serie, la mayor parte de la evolución de las temperaturas se observa entre los ciclos 2 y 100, mientras que para la muestra sometida a TT2, también en primera serie, la evolución es continua a lo largo de los 400 ciclos.

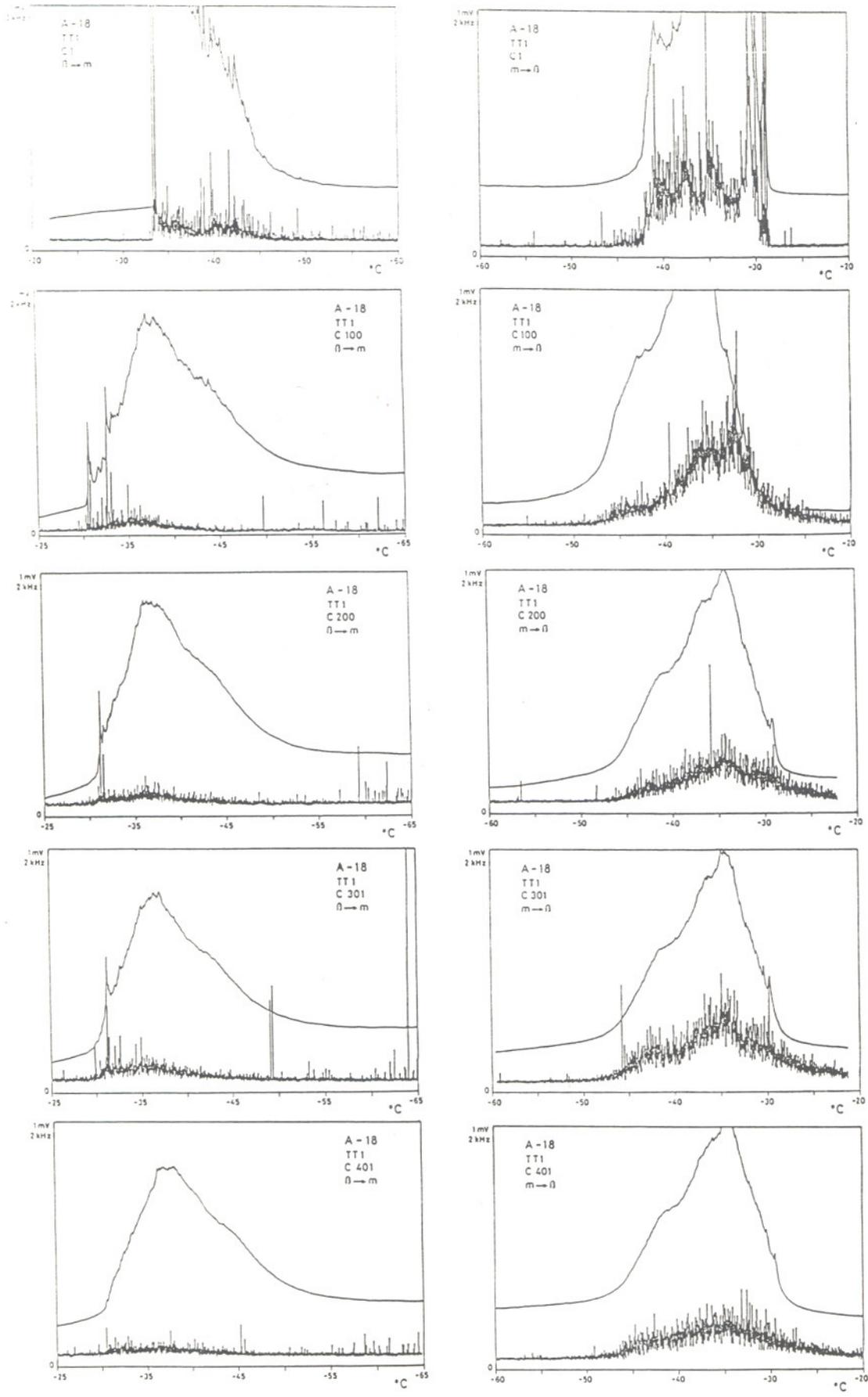


Figura 5.2.1: Secuencia de termogramas y tasa de E.A. correspondientes a TT1.

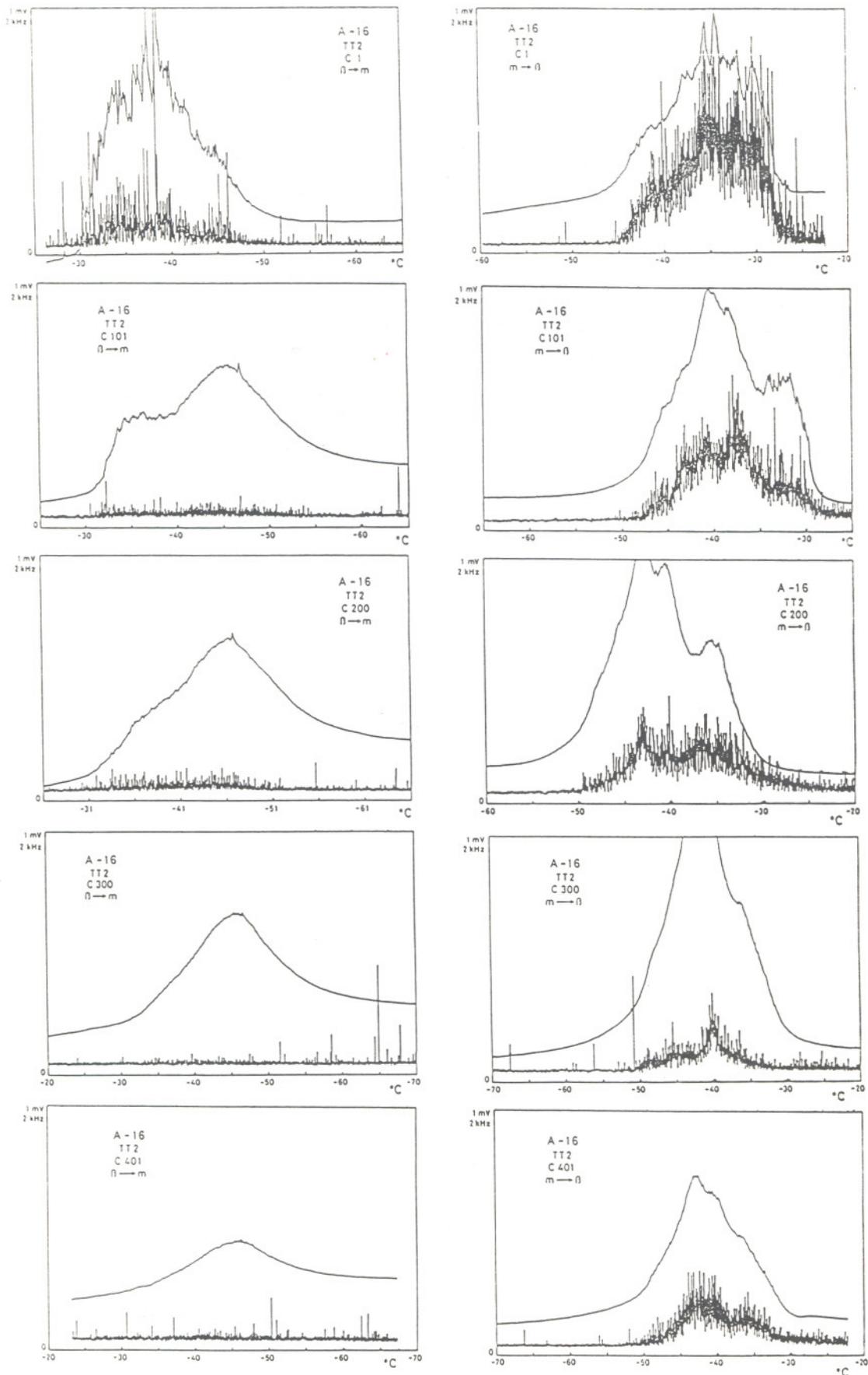


Figura 5.2.2: secuencia de termogramas y tasa de E.A. correspondientes a TT2.

TABLA 5.2.3. Variación de las temperaturas de transformación.

$$\Delta Ms = Ms (400) - Ms (2) \quad (K)$$

$$\Delta Ms^* = Ms^* (400) - Ms^* (10) \quad (K)$$

	ΔMs	ΔMf	ΔAs	ΔAf	ΔMs^*	ΔMf^*	ΔAs^*	ΔAf^*
TT1								
A-14	1.0	-3.0	0.5	0.0	-4.5	-4.5	-3.5	-4.0
A-16	3.0	-5.0	-3.0	0.0	-3.0	-5.5	-4.0	-3.0
A-18(*)	5.0	-6.0	-9.5	4.0	-1.0	-5.0	-4.5	-1.0
TT2								
A-16(*)	0.5	-12.0	-14.5	2.5	-5.5	-9.5	-7.5	-5.5
A-18	2.0	-7.0	-6.0	1.0	-4.0	-6.0	-3.5	-3.0

Se observa que Ms aumenta en todos los casos, presentando un aumento ligeramente superior, en general, para las muestras provenientes de un TT1, y Mf decrece a lo largo del ciclado sucesivo; ambos hechos indican que el comienzo de la transformación se realiza cada vez más fácilmente, mientras que se dificulta la consecución completa de la misma. El decrecimiento de Mf es algo mayor en las muestras sometidas a TT2; un comportamiento análogo lo presenta As, mientras que Af permanece en general constante, o en las segundas series aumenta.

Cabe señalar el comportamiento de Ms en los dos casos correspondientes a segunda serie, A-18(*) TT1 y A-16(*) TT2. Para A-18, Ms aumenta 5 K a lo largo de 400 ciclos, más que

en las otras dos muestras sometidas a TT1, mientras que A-16 presenta un aumento despreciable de Ms, inferior al que presenta la otra muestra sometida a TT2.

Dada la forma de los termogramas, cada vez más suavizados, es lógico que Ms* disminuya, y tanto más cuanto menor sea el aumento de Ms. Asimismo, el comportamiento de Mf*, As* y Af* es consecuencia de la suavización de los extremos de los termogramas. Sin embargo, en las muestras A-14 y A-16 (TT1), de la comparación de ΔAs con ΔAs^* , y ΔAf con ΔAf^* , observamos que en las primeras series de TT1 As* disminuye más que As, y Af* disminuye mientras que Af no varía. Es decir, el 10 % y el 90 % de la retransformación se alcanzan a temperaturas más bajas al cabo de 400 ciclos, y el grueso de la retransformación se desarrolla más fácilmente. En la muestra A-18 TT1 (*) y en las muestras sometidas a TT2 el desplazamiento de As a temperaturas más bajas es mayor que el de As*, y Af aumenta mientras que Af* decrece.

Observando los valores conjuntos, se aprecia que los ciclos abarcan progresivamente un mayor rango de temperaturas. Es interesante estudiar la evolución, a lo largo del ciclado sucesivo, del intervalo entre las temperaturas extremas de la transformación/ retransformación (Af, Mf). Dicho intervalo de temperaturas viene dado por la diferencia Af - Mf; designaremos la variación del mismo respecto a los segundos ciclos por el parámetro $\Delta T_n = (Af - Mf)_n - (Af - Mf)_2$, donde n = 10, 100, 200, 300 o 400.

Para las temperaturas "*", ΔT^*n están referidos al ciclo 10. Los valores de ΔT_n y ΔT^*n figuran en la Tabla 5.2.4 para las muestras estudiadas. Cabe señalar que las muestras sometidas a una segunda serie (*) presentan un mayor aumento de ΔT a lo largo del ciclado sucesivo.

TABLA 5.2.4. $\Delta T_n = (Af - Mf)_n - (Af - Mf)_2 \quad (K)$
 $\Delta T^*n = (Af^* - Mf^*)_n - (Af^* - Mf^*)_{10} \quad (K)$

	ΔT_{40}	ΔT_{100}	ΔT_{200}	ΔT_{300}	ΔT_{400}	ΔT^*_{100}	ΔT^*_{200}	ΔT^*_{300}	ΔT^*_{400}
TT1									
A-14	0.5	2.0	5.0	3.5	3.0	3.5	3.0	1.5	0.5
A-16	0.5	3.5	7.0	4.5	5.0	3.0	3.5	2.5	2.5
A-18(*)	0.5	2.5	7.0	7.5	10.0	4.0	3.0	3.5	4.0
TT2									
A-16(*)	2.5	8.5	11.5	10.0	14.5	4.5	3.5	6.0	4.0
A-18	1.0	1.0	6.0	8.0	-	0.5	2.5	3.0	-

Se observa que en las muestras sometidas a TT1, ΔT_{40} está dentro del error experimental, y por tanto la evolución de dicho parámetro a lo largo de los 10 primeros ciclos no puede considerarse significativa. Las muestras sometidas a TT1 (primeras series) presentan un máximo de ΔT_n en el ciclo 200, mientras que en A-18 TT1(*) y en las muestras sometidas a TT2 la evolución de ΔT_n se verifica de manera, en general, más continua.