

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

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.

5.2.2. Calor y variación de entropía.

Designaremos por \bar{Q}'_n y $\bar{\Delta S}'_n$ a los valores del calor y la variación de entropía (por unidad de masa de la muestra) medidos experimentalmente correspondientes al ciclo n , y promediados entre los procesos directo e inverso (tal como se ha considerado en 5.2.1.). En las Tablas 5.2.5 y 5.2.6 se presentan dichos valores para las muestras estudiadas, en las que se ha tomado como valor para $n = 10$ el promedio de los 10 primeros ciclos, puesto que a lo largo de los mismos \bar{Q}' y $\bar{\Delta S}'$ no varían apreciablemente. Asimismo, para $n = 100$ se ha tomado el valor promedio para los 2-3 ciclos consecutivos que se han registrado a partir del ciclo 100, y análogamente se ha hecho para $n = 200$, $n = 300$ y $n = 400$.

Se observa que \bar{Q}' y $\bar{\Delta S}'$ disminuyen con el ciclado sucesivo. Que $\bar{\Delta S}'$ disminuya puede significar, o bien que cambia la termodinámica de la transformación, o bien, que parte del material deja de transformarse a medida que se suceden los ciclos térmicos. Aceptando la segunda hipótesis, la entropía por unidad de masa transformada, $\bar{\Delta S}$, debe ser constante a lo largo del ciclado sucesivo. Así pues, considerando que $\bar{\Delta S}'_n$ es proporcional a la cantidad de material transformado [5.14, 5.16], el parámetro fracción relativa $X = \bar{\Delta S}'_n / \bar{\Delta S}'_{10}$ es indicativo de la disminución de material transformado a lo largo del ciclado sucesivo. En la Figura 5.2.3 se representa la variación de X en función

TABLA 5.2.5: T_0 (K); $\overline{\Delta S}'$ (J/molK); \overline{Q}' , \overline{Q} , ΔH_{el} , E_{fr} (J/mol).

Muestras sometidas a TT1.

Muestra/ ciclo	T_0	$\overline{\Delta S}'$	X	\overline{Q}'	\overline{Q}	ΔH_{el}	E_{fr}
A-14/ 1	244.0	1.49	1.00	353	353	12	5
2	245.2	1.50	1.00	357	357	8	5
10	245.4	1.50	1.00	355	354	11	5
100	245.4	1.39	.93	328	353	12	8
200	245.6	1.32	.88	310	352	13	8
300	245.2	1.17	.78	274	351	15	7
400	245.2	1.08	.72	252	350	15	6
A-16/ 1	241.6	1.48	1.00	347	347	9	5
10	243.4	1.46	1.00	342	342	9	6
100	244.5	1.32	.90	304	338	18	9
200	245.1	1.27	.87	292	336	20	8
300	243.7	1.21	.83	275	332	24	7
400	243.5	1.16	.80	267	334	21	6
A-18/ 1	243.6	1.54	1.00	363	363	14	6
(*) 10	245.5	1.53	1.00	361	361	17	7
100	245.7	1.46	.95	340	358	18	6
200	247.0	1.37	.90	322	358	19	6
300	247.9	1.37	.89	321	360	16	6
400	248.8	1.33	.87	312	358	18	6

Error: en $T_0 \pm 0.5$ K; en $\Delta S \pm 0.04$ J/mol K; en $Q \pm 10$ J/mol.

TABLA 5.2.6: T_0 (K); $\overline{\Delta S'}$ (J/mol K); $\overline{Q'}$, \overline{Q} , ΔH_{el} , E_{fr} (J/mol).

Muestras sometidas a TT2.

Muestra/ ciclo	T_0	$\overline{\Delta S'}$	X	$\overline{Q'}$	\overline{Q}	ΔH_{el}	E_{fr}
A-16/ 1	246.4	1.47	1.00	346	346	16	6
(*) 2	246.6	1.47	1.00	347	347	16	6
10	246.8	1.47	1.00	345	345	17	8
100	246.5	1.46	.99	337	340	22	9
200	247.4	1.38	.94	317	338	25	10
300	247.1	1.37	.93	314	337	25	9
400	248.6	1.26	.86	287	334	28	8
A-18/ 1	235.9	1.45	1.00	333	333	11	3
10	237.1	1.46	1.00	334	334	10	5
100	236.3	1.34	.92	305	332	12	6
200	237.6	1.22	.84	275	327	17	6
300	238.3	1.21	.83	271	327	17	6

Error: en $T_0 \pm 0.5$ K; en $\Delta S \pm 0.04$ /mol K; en $Q \pm 10$ J/mol.

del número de ciclos para las muestras estudiadas, y los valores figuran también en las Tablas 5.2.5 y 5.2.6. Se observa que en todos los casos la disminución de material transformado es apreciable, oscilando entre el 13 y el 28 % al cabo de 400 ciclos.

Asimismo, recordemos que $\overline{Q'}$ nos da el calor por unidad de masa de la muestra. Los valores del calor por unidad de masa transformada (o de cualquier otra magnitud estudiada)

$$X = \overline{\Delta S_n} / \overline{\Delta S_{10}}$$

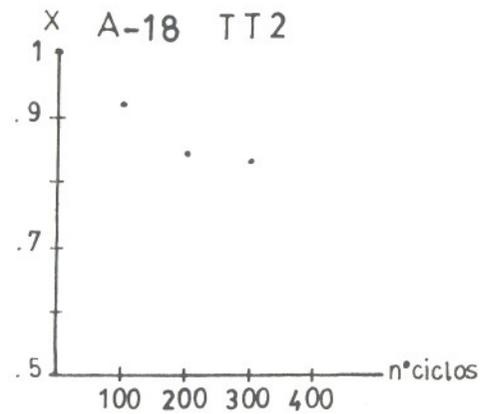
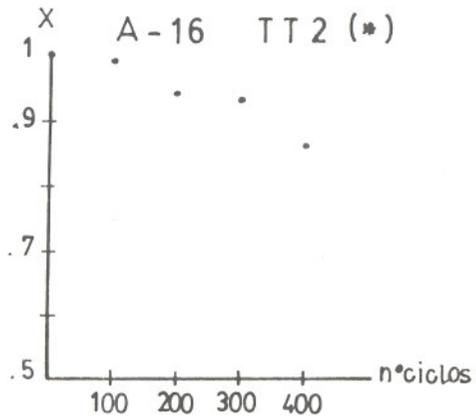
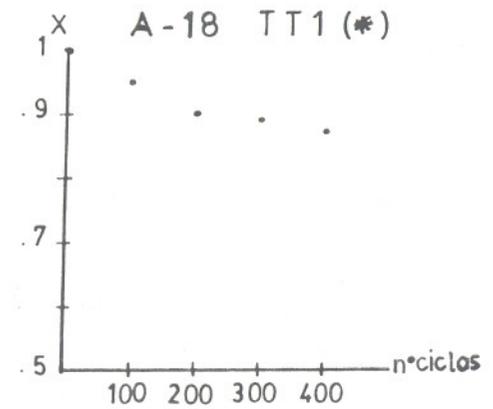
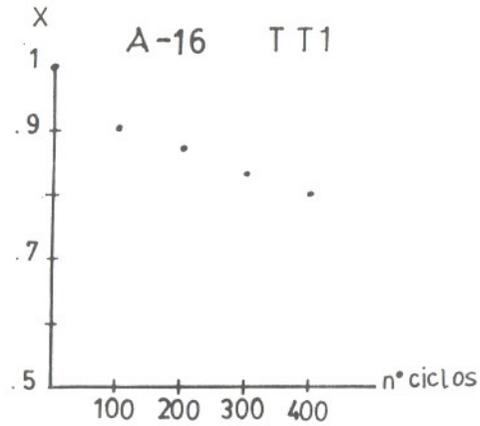
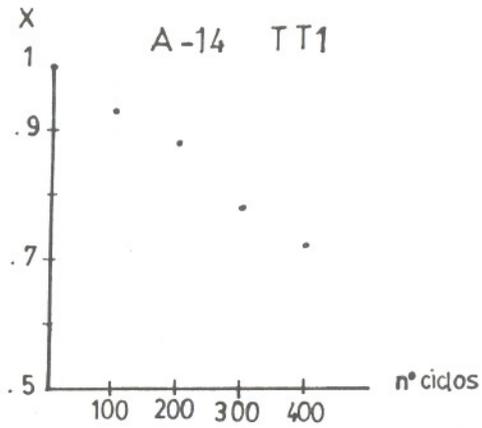


Figura 5.23: variación de la fracción de masa transformada X en función del número de ciclos.

se obtendrán dividiendo \bar{Q}' por la fracción de masa transformada X , resultando $\bar{Q} = \bar{Q}'/X$.

5.2.3. Ciclos de histéresis.

La evolución de las temperaturas que hemos comentado en 5.2.1 se traduce en la evolución de los ciclos de histéresis (entropía reducida en función de la temperatura). Como ya se ha comentado en 5.1.2., dichos ciclos de histéresis tienen prácticamente el mismo perfil que los correspondientes al calor intercambiado en la transformación.

En las Figuras 5.2.4 y 5.2.5 se presentan las secuencias de los ciclos de histéresis de Q reducido vs. T para las muestras A-18 (TT1) y A-16 (TT2) (aparece también la integración de la tasa de E.A.).

Para obtener información de los ciclos de histéresis utilizaremos los parámetros $\Delta T(0.5)$ y $T_{1/2}$, descritos en 5.1.2.

Como hemos visto en 2.6.3., $\Delta T(0.5)$ está relacionado con la energía de fricción E_{fr} disipada a lo largo del proceso completo $B \rightleftharpoons m$, considerando la aproximación dada por la expresión

$$E_{fr} = \Delta T(0.5) \cdot \bar{\Delta S}$$

siendo $\bar{\Delta S}$ el promedio entre la variación de entropía por unidad de masa transformada en el proceso directo y el inverso. Aceptando la hipótesis introducida en 5.2.2., $\bar{\Delta S}$

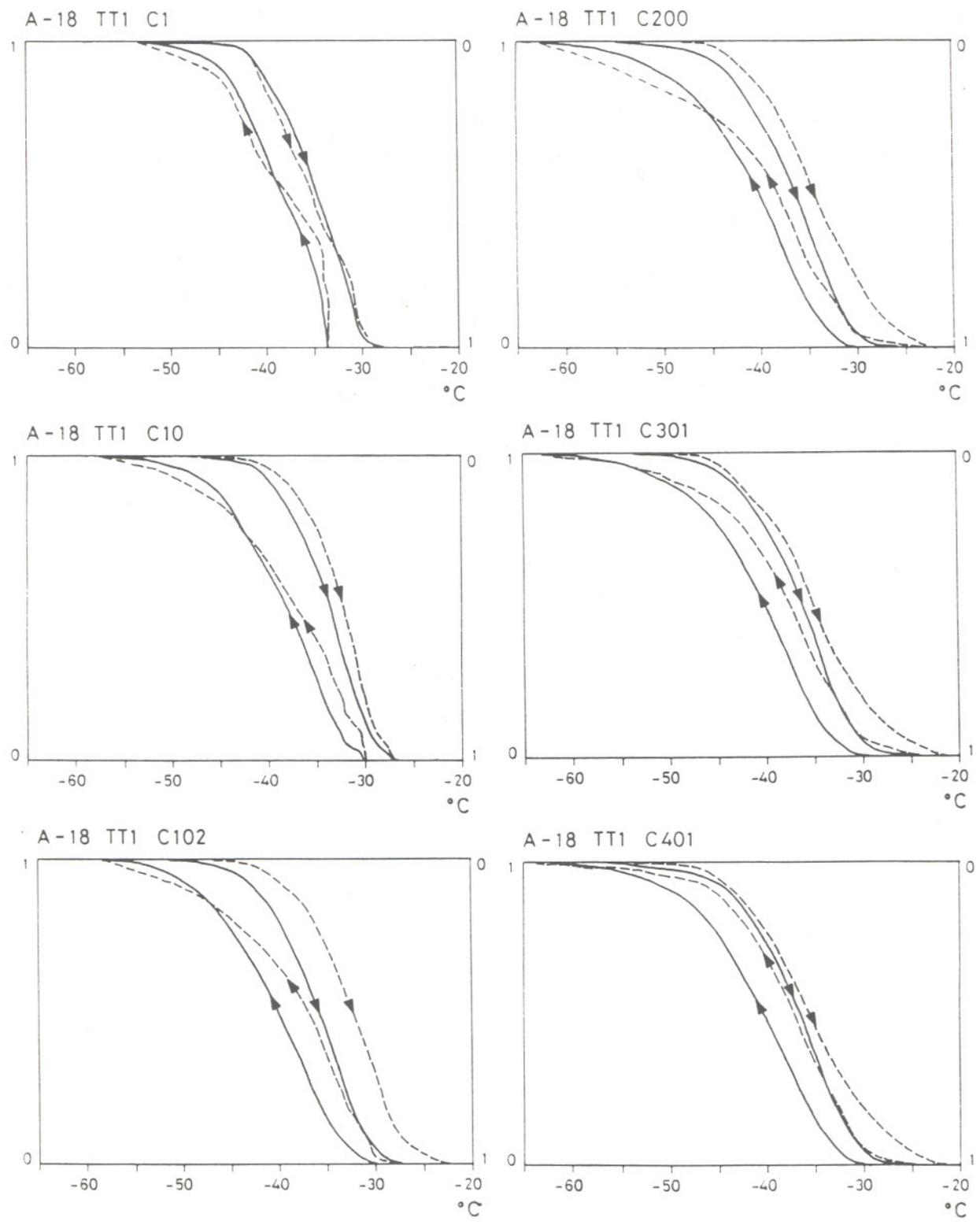


Figura 5.2.4: secuencia de ciclos de histéresis Q normalizado vs. T (línea continua) e integración de la tasa de E.A. (línea a trazos) correspondientes a TT1.

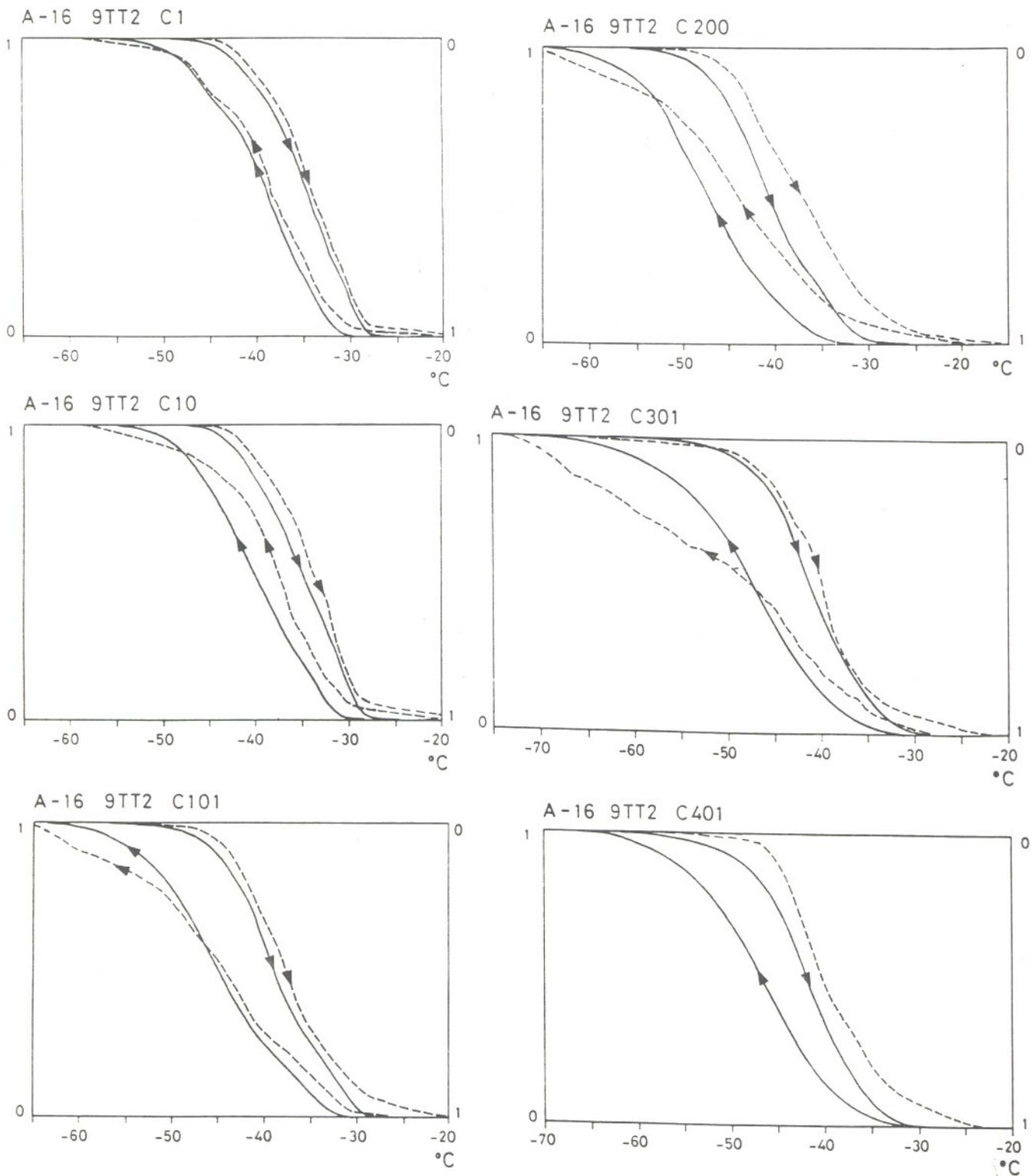


Figura 5.2.5: secuencia de ciclos de histéresis Q normalizado vs. T (línea continua) e integración de la tasa de E.A. (línea a trazos) correspondientes a TT2.

es constante y por tanto la evolución de E_{fr} se puede analizar estudiando la evolución de $\Delta T(0.5)$.

En la Tabla 5.2.7 se presentan los valores de $\Delta T(0.5)$ a lo largo del ciclado, para las muestras estudiadas.

TABLA 5.2.7: Histéresis de temperatura correspondientes al 50% del calor medido experimentalmente en la transformación directa e inversa. $\Delta T(0.5)$ (K)

Ciclo	A-14 (TT1)	A-16 (TT1)	A-18(*) (TT1)	A-16(*) (TT2)	A-18 (TT2)
1	3.2	3.0	3.6	4.2	2.8
10	3.5	4.0	4.5	5.0	4.4
100	5.2	6.0	4.3	5.8	5.1
200	5.0	5.3	3.8	6.6	5.3
300	4.7	4.7	4.0	6.0	5.5
400	4.3	4.4	3.8	5.1	-

Por otro lado, como ya hemos visto, dado que M_s y A_f aumentan y M_f y A_s disminuyen con el ciclado sucesivo, los ciclos de histéresis abarcan cada vez un mayor rango de temperaturas, dando lugar a perfiles con mayor inclinación. Debemos destacar, sin embargo, que la posición central del ciclo de histéresis, indicada por el parámetro $T_{1/2}$, se desplaza hacia temperaturas inferiores.

Los valores del parámetro $T_{1/2}$ a lo largo del ciclado sucesivo se presentan en la Tabla 5.2.8 para las muestras estudiadas.

TABLA 5.2.8: Evolución de la temperatura correspondiente al punto medio del intervalo $\Delta T(0.5)$, $T_{1/2}$ (K).

Ciclo	A-14 (TT1)	A-16 (TT1)	A-18(*) (TT1)	A-16(*) (TT2)	A-18 (TT2)
1	238.0	236.0	236.5	236.0	231.0
10	238.0	235.5	236.5	235.5	230.5
100	235.5	231.0	235.5	231.0	229.0
200	234.5	231.0	235.5	229.0	227.0
300	234.0	230.5	235.0	228.5	226.0
400	233.5	230.5	234.5	228.5	-

5.2.4. Evaluación de los términos elásticos y de fricción.

En esta sección se hace una evaluación de los términos de energía elástica y de fricción para las muestras sometidas a ciclado térmico sucesivo. Es interesante ver de qué modo se puede estimar la energía química, teniendo en cuenta, como hemos visto, que la variación de entropía obtenida experimentalmente disminuye apreciablemente a lo largo de 400 ciclos. Asimismo, es muy importante contrastar los métodos de cálculo de ΔH_{el} y E_{fr} propuestos en 2.6.3. para constatar la validez de los resultados obtenidos, dado que éstos son del orden del error experimental en la determinación de Q.

5.2.4.1. Cálculo de ΔH_{quim} .

Como hemos visto en 2.6.3. [5.2], se puede hacer una estimación de ΔH_{quim} a partir de la expresión

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

donde, para transformaciones termoelásticas, puede estimarse

$$T_o = (M_s + A_f)/2 \quad [5.31].$$

A lo largo del ciclado sucesivo la variación de entropía $\overline{\Delta S}'$ disminuye; por tanto, a partir de estos valores podemos definir $\Delta H'$ quim como:

$$\Delta H'_{\text{quim}} = T_o \cdot \overline{\Delta S}'$$

Teniendo en cuenta la disminución de material transformado, ΔH quim deberá ser del tipo :

$$\Delta H_{\text{quim}} = T_o \cdot \overline{\Delta S}' / X$$

Por un lado se observa que T_o no varía prácticamente a lo largo de los 400 ciclos, aunque de hecho no sucede así en todos los casos (ver Tablas 5.2.5 y 5.2.6), sino que en general T_o aumenta, debido a la evolución de M_s y A_f . Sin embargo, la discrepancia en el valor de ΔH quim obtenida en el caso más desfavorable (A-18, TT1) en que T_o aumenta 5 K en el ciclo 400 respecto al primero, admitiendo como válida la consideración de $T_o = (M_s + A_f)/2$, es del 1 %. Así, pues, obtenemos que T_o es aceptablemente constante a lo largo del ciclado y, en consecuencia, se obtiene, efectivamente, ΔH quim constante.

Se han analizado diferentes posibilidades para determinar ΔH quim; consideremos el ejemplo de la muestra A-14:



a) Como el promedio del ΔH quim calculado para cada ciclo

$$(\Delta H \text{ quim } n = (\Delta H \text{ quim } n (\beta \rightarrow m) + \Delta H \text{ quim } n (m \rightarrow \beta)) / 2);$$

$$\Delta H \text{ quim } n = \Delta H' \text{ quim } n / X_n):$$

$$\Delta H \text{ quim } (1) = 362$$

$$\Delta H \text{ quim } (2) = 367$$

$$\Delta H \text{ quim } (10) = 365$$

$$\Delta H \text{ quim } (100) = 363$$

$$\Delta H \text{ quim } (200) = 375$$

$$\Delta H \text{ quim } (300) = 365$$

$$\Delta H \text{ quim } (400) = 362$$

donde:

$$X_1 = X_{10} = 1.00$$

$$X_{100} = .93$$

$$X_{200} = .88$$

$$X_{300} = .78$$

$$X_{400} = .72$$

El promedio de todos ellos es $\Delta H \text{ quim} = 365 \pm 5 \text{ J/mol}$, donde el error expresado es la desviación "standard".

b) Considerar ΔH quim como el producto del T_0 promedio a lo largo de los 400 ciclos por el $\overline{\Delta S}$ promedio de los 10 primeros ciclos:

$$\Delta H \text{ quim} = T_0 \cdot \overline{\Delta S}_{10} = 245.1 \cdot 1.49 = 365 \text{ J/mol}$$

donde la estimación del error experimental es de $\pm 9 \text{ J/mol}$.

También podríamos estimar ΔH quim como el producto de $T_0 \cdot \overline{\Delta S}$, ambos promediados para los 10 primeros ciclos (exceptuando el primer T_0 en el caso de TT1), obteniéndose:

$$\Delta H \text{ quim} = T_{0(2,40)} \cdot \overline{\Delta S}_{10} = 245.3 \cdot 1.50 = 368 \pm 4 \text{ J/mol}$$

(el error expresado es la desviación "standard"). El mismo

resultado obtendríamos de considerar ΔH_{quim} como el promedio de los valores del mismo para los ciclos 2 y 10.

Como se puede apreciar, los resultados son equivalentes, y se ha seguido el criterio a) para determinar ΔH_{quim} en todos los casos, resultando los valores indicados en la Tabla 5.2.9.

TABLA 5.2.9.

Muestra	ΔH_{quim} (J/mol)
A-14 (TT1)	365
A-16 (TT1)	356
A-18 (TT1)(*)	376
A-16 (TT2)(*)	362
A-18 (TT2)	344

Así como observamos que las muestras nominalmente idénticas presentan pequeñas diferencias en las temperaturas de transformación, también vemos que presentan diferencias en ΔH_{quim} algo superiores a la barra de error estimada en el cálculo para cada muestra entre 5 y 10 J/mol.

5.2.4.2. Cálculo de ΔH_{el} .

Para la estimación de ΔH_{el} contrastaremos los dos métodos expuestos en 2.6.3.:

- a) Partiendo de la expresión (2.14), para cada ciclo podemos escribir

$$\Delta H_{el n} = \Delta H_{quim} - \bar{Q}_n = (\Delta H'_{quim} - \bar{Q}'_n) / X_n$$

donde \bar{Q}'_n y X_n son, respectivamente, el promedio del calor medido experimentalmente (en valor absoluto) en la transformación directa y en la inversa, y la fracción de masa transformada en el ciclo n. Ambos valores figuran en las Tablas 5.2.5 y 5.2.6.

b) Según [5.2], como hemos visto en 2.6.3., la energía elástica almacenada viene dada por el valor del área señalada en la Figura 2.8, en el ciclo de histéresis ΔS reducido vs. T. Se ha calculado para los ciclos 1 al 400, obteniendo, como siempre, una variación referida a la masa total de la muestra, y los valores así obtenidos deben dividirse por la fracción de la masa transformada para conocer la evolución real.

En la Tabla 5.2.10 figuran los valores calculados por los dos métodos para el ejemplo de la muestra A-16 (TT2), para la cual $\Delta H_{quim} = 362 \text{ J/mol}$.

Constatamos, por tanto, la equivalencia real de ambos métodos, lo que aumenta la fiabilidad de los resultados obtenidos, aún siendo pequeños comparados con el calor medido experimentalmente y próximos al error del mismo. En el resto del presente trabajo se ha utilizado el método a), ya utilizado en 5.1.4.2. Los valores obtenidos para todas las muestras estudiadas figuran en las Tablas 5.2.5. y 5.2.6. En las Figuras 5.2.6 y 5.2.7 se ha representado la variación relativa de la energía elástica (aparece

juntamente con la variación relativa de la E fr).

TABLA 5.2.10. Muestra A-16 (TT2)(*)

ΔH_{el} (J/mol)		
Ciclo	ΔH_{el} (= $\Delta H_{quim} - \bar{Q}$)	ΔH_{el} (= $\Delta H'_{el}/X$) (áreas)
1	16	15
2	16	15
10	17	17
100	22	22
200	25	25
300	25	26
400	28	28

Se observa que en todos los casos la energía elástica almacenada aumenta con el ciclado sucesivo. En las muestras sometidas a TT1, y correspondientes a una primera serie, aumenta hasta el ciclo 300, y en la muestra correspondiente a segunda serie, a partir del ciclo 10 ya se mantiene prácticamente constante. Para las muestras sometidas a TT2, la energía elástica crece al menos hasta el ciclo 300.

5.2.4.3. Cálculo de E fr.

También hemos contrastado los dos métodos para el cálculo de la E fr, propuestos en 2.6.3.

- a) Según [5.2] la E fr disipada a lo largo del ciclo completo viene dada por el área del ciclo de histéresis ΔS normalizado vs. T (ver 2.6.3., Figura 2.8).

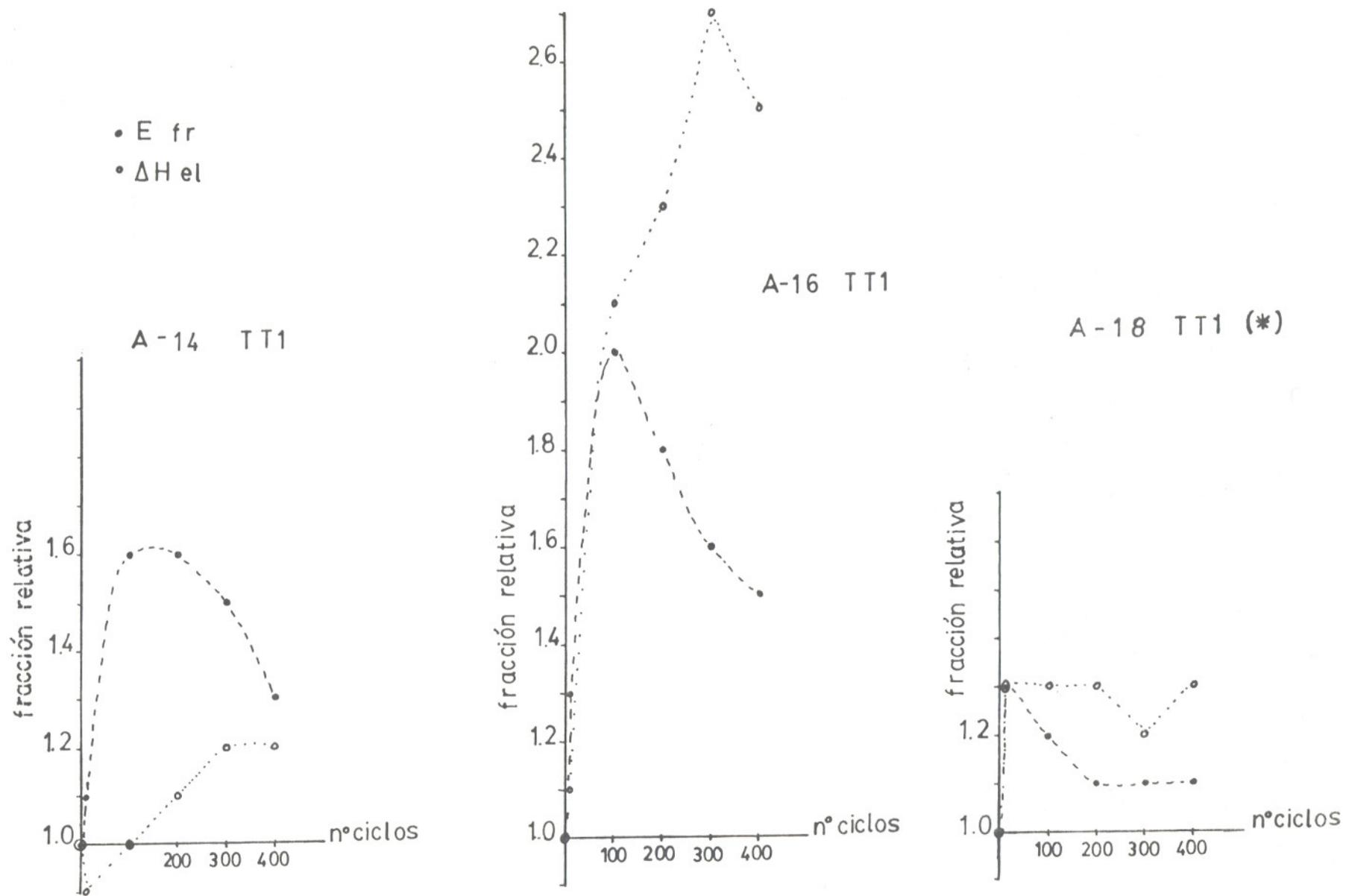


Figura 5.2.6: variación relativa de ΔH_{el} y E_{fr} en función del número de ciclos, correspondiente a muestras sometidas a TT1 (los puntos se han unido para mayor claridad en la observación).

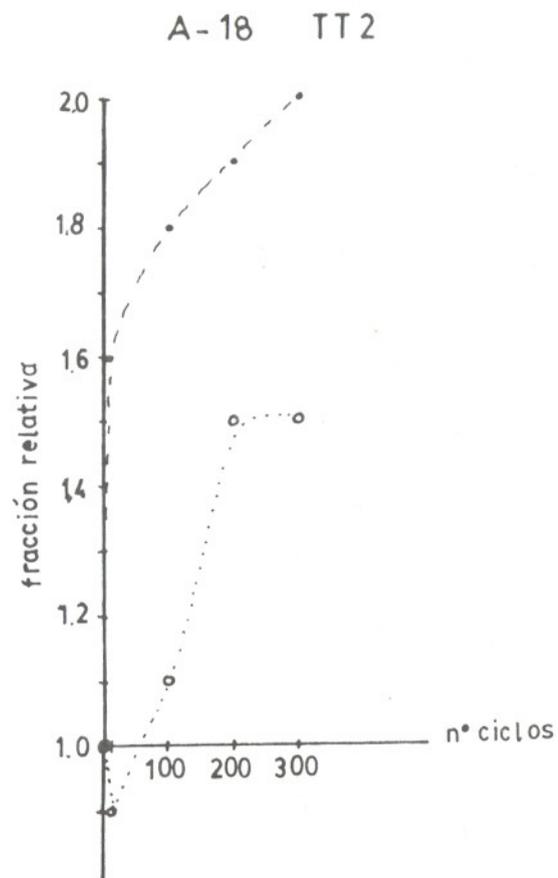
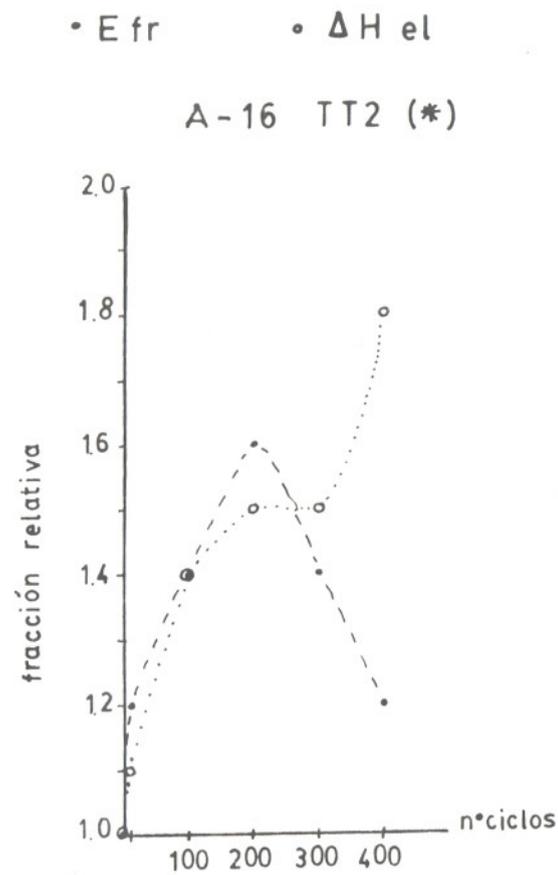


Figura 5.2.7: variación relativa de ΔH el y E fr en función del número de ciclos, correspondiente a muestras sometidas a TT2 (se han unido los puntos para mayor claridad en la observación).

- b) El método ya utilizado en 5.1.4.3., según el cual la E_{fr} es proporcional a la anchura del ciclo de histéresis de la entropía normalizada en función de la temperatura:

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

Dicha expresión, como ya se ha comentado, constituye una aproximación del método a), y debemos comprobar su validez.

En la Tabla 5.2.11 se dan los resultados obtenidos por ambos métodos, para el ejemplo de la muestra A-16 (TT2)(*). Se observa que ambos son equivalentes, y por tanto, podemos considerar la aproximación propuesta como satisfactoria. Asimismo, los comentarios realizados sobre el valor relativamente pequeño de ΔH el son extensibles a la E_{fr} . Hemos adoptado el primer método, ya utilizado en 5.1.4.3., y los resultados para todas las muestras estudiadas se encuentran en las Tablas 5.2.5 y 5.2.6.

En las Figuras 5.2.6 y 5.2.7 se representa la evolución de $\Delta T(0.5)$ relativa al primer ciclo en función del número de ciclos. Podemos apreciar una diferencia en la evolución de la E_{fr} según los dos tipos de tratamiento térmico. Si observamos las gráficas correspondientes a primera serie, la diferencia esencial radica en que en las muestras sometidas a TT1 la E_{fr} alcanza un máximo en el ciclo 100 para luego decrecer, mientras que en la muestra A-18 (TT2), E_{fr} aumenta al menos hasta el ciclo 300.

TABLA 5.2.11. Muestra A-16 (TT2)(*)

Ciclo	E fr (J/mol)	
	E fr (= $\Delta T(0.5) \cdot \overline{\Delta S}$)	E fr (= E fr'/X) (áreas)
1	6	6
2	6	6
10	8	8
100	9	9
200	10	9
300	9	9
400	8	8

Al observar las muestras correspondientes a una segunda serie, vemos que la evolución se realiza en el mismo sentido, es decir, E fr alcanza el máximo antes para el TT1 que para el TT2, pero ambos máximos se alcanzan más rápidamente que en las primeras series: para el TT1 el máximo corresponde al ciclo 10, y para el TT2 E fr aumenta hasta el ciclo 200.

5.2.5. Emisión acústica.

En todas las muestras estudiadas se ha registrado simultáneamente la E.A. mediante el contador INSA. El número total de cuentas para todas ellas en función del ciclado sucesivo se especifica en las Tablas 5.2.12 y 5.2.13. Debe tenerse en cuenta que las dispersiones son mucho mayores que las encontradas en las medidas de T, Q y ΔS . Los valores correspondientes al primer ciclo son el promedio para los 10

primeros, los correspondientes al ciclo 100 son el promedio de los obtenidos para los 2-3 ciclos registrados a partir del mismo, y análogamente se ha procedido para los siguientes. En dos de las series se ha registrado la E.A. con el contador frecuencímetro. A partir de éstos se han dibujado las gráficas de la tasa de E.A. en función de la temperatura, las cuales aparecen con los termogramas de las Figuras 5.2.1 y 5.2.2.

Integrando dichas gráficas se obtiene el número total de cuentas, valores que figuran en las Tablas 5.2.12 y 5.2.13 para las muestras A-18 (TT1)(*) y A-16(TT2)(*), y se puede representar la evolución de éstas en función de la temperatura. En las Figuras 5.2.3 y 5.2.4 se muestran dichas curvas contrastadas con los ciclos de histéresis respectivos de Q normalizado vs. T para comparar la E.A. con la cantidad de material transformado. Se observa que a lo largo del ciclado sucesivo la curva de E.A. está cada vez más decalada respecto a la de ΔS hacia temperaturas más elevadas. Asimismo, como se ha comentado en 5.1., se observa que la E.A. en el TT1 empieza simultáneamente a la señal calorimétrica, mientras que en TT2 comienza antes de M_s y prevalece después de A_f .

En las Tablas 5.2.12 y 5.2.13 se da también la relación R entre el número de cuentas en la retransformación y el número de cuentas en la transformación, $N(B \rightarrow m)/N(m \rightarrow B)$, para ambos tipos de medida de la E.A.

En primer lugar observamos que existen discrepancias entre el número de cuentas obtenido mediante los dos métodos distintos, las cuales se deben a la influencia del instrumental. Sin embargo, el comportamiento general es

TABLA 5.2.12. Número de cuentas $\times 10^3$ correspondientes a muestras sometidas a TT1.

Muestra/ ciclo	Contador INSA			Contador Frecuencímetro		
	$N(\beta \rightarrow m)$	$N(m \rightarrow \beta)$	R	$N(\beta \rightarrow m)$	$N(m \rightarrow \beta)$	R
A-14/	1-10	63	320			5.1
	100	40	260			6.5
	200	22	102			4.6
	300	15	40			2.3
	400	8	40			5
A-16/	1-10	70	270			3.8
	100	50	240			4.8
	200	9	34			3.8
	300	7	32			4.5
	400	4	18			4.5
A-18/ (*)	1-10	32	150	172	585	3.4
	100	16	92	113	470	4.2
	200	7	46	80	308	3.8
	300	13	84	127	480	3.8
	400	5	40	8.0	51	285

TABLA 5.2.13. Número de cuentas $\times 10^3$ correspondientes a muestras sometidas a TT2.

Muestra/ ciclo	Contador INSA			Contador frecuencímetro			
	$N(\beta \rightarrow m)$	$N(m \rightarrow \beta)$	R	$N(\beta \rightarrow m)$	$N(m \rightarrow \beta)$	R	
A-16/ (*)	1-10	33	269	8.1	176	962	5.5
	100	7	83	11.9	71	513	7.2
	200	7	46	6.6	80	325	4.1
	300	6	15	2.5	33	130	3.9
	400	6	47	7.8	15	301	20.1
A-18/	1-10	105	497	4.7			
	100	80	730	9.1			
	200	38	142	3.7			
	300	38	247	6.5			

análogo en ambos tipos de resultados, y se constata que la E.A. detectada en la transformación inversa es muy superior a la detectada en la transformación directa, en todos los casos, como es habitual en este tipo de materiales [5.17, 5.18, 5.19], manteniendo una relación R que puede considerarse prácticamente constante y similar para ambos tratamientos térmicos (generalmente valores entre 3 y 6). Se observa que la E.A. disminuye en ambos procesos ($\beta \rightarrow m$ y $m \rightarrow \beta$) a lo largo del ciclado sucesivo, y esto puede apreciarse también en las Figuras 5.2.1 y 5.2.2. La E.A. en

la transformación directa al cabo de 400 ciclos es tan débil que puede quedar confundida en el ruido experimental, lo cual justificaría que en todos los casos el cociente R para este ciclo aumenta respecto al valor en el ciclo 300.

Si comparamos la E.A. de las muestras correspondientes a primera serie, se observa que es superior la de la muestra sometida a TT2. Si comparamos las correspondientes a segundas series, ésto sólo se verifica en la retransformación y en los primeros 10 ciclos, pasando luego a ser del mismo orden.

Por otro lado, en TT2 la E.A. correspondiente a segunda serie es inferior a primera serie. En TT1 esto sólo ocurre hasta los 100- 200 ciclos, a partir de los cuales la E.A. es similar en los dos tipos de serie.

5.2.6. Discusión.

El estudio del efecto de sucesivas transformaciones $B \rightleftharpoons m$ sobre aleaciones de Cu- Zn- Al, así como también de Ni- Ti [5.20, 5.21, 5.22] y de Cu- Al- Ni [5.22, 5.23], ha sido centro de interés de diversos autores, ya sea induciendo la transformación por temperatura (ciclado térmico) o induciéndola por tensión (ciclado mecánico). Las técnicas utilizadas hasta el momento para el ciclado térmico consisten en medidas de resistividad eléctrica [5.24, 5.25] y calorimetría diferencial de barrido (DSC clásico) [5.26, 5.27, 5.28]. Dichas técnicas se complementan con difracción de rayos X, MO, SEM y TEM. Sin embargo, la técnica aquí

utilizada, calorimetría de mayor resolución que los ATD / DSC convencionales, y acoplada con la detección de E.A., ha permitido una mejor determinación de las temperaturas de transformación, del calor intercambiado y de la variación de entropía en los procesos $B \rightleftharpoons m$, un primer estudio de la evolución de los ciclos de histéresis (ΔS reducido vs. T), el registro de la tasa de contaje de E.A. y su situación en temperaturas, y también por primera vez el estudio de la evolución de los términos de energía elástica almacenada y energía de fricción que intervienen en los procesos $B \rightleftharpoons m$.

Los principales mecanismos que permiten la acomodación de la deformación asociada a la transformación martensítica son la formación de variantes autoacomodantes y de fallas de apilamiento en el plano basal de la martensita [5.29, 5.30]. A medida que se va ciclando el material, se van creando dislocaciones como resultado de deformaciones residuales de la red durante la transformación [5.31]; dichas dislocaciones se forman aparentemente en la fase martensítica [5.31, 5.32] y permanecen en la matriz. Sin embargo, es necesario profundizar en el estudio del efecto que producen en la evolución global de las transformaciones martensíticas, a lo largo del ciclado sucesivo.

En muchos de los casos estudiados se ha detectado la formación de pequeñas cantidades de martensita retenida a lo largo del ciclado sucesivo [5.24, 5.25, 5.26, 5.27].

Según Perkins et al. [5.26], a medida que los sitios de

nucleación son estimulados por la activación repetida (ciclado sucesivo), se hacen más prominentes favoreciendo la nucleación de martensita a temperaturas más elevadas. Por otro lado, las dislocaciones que se forman con el ciclado sucesivo producen la estabilización de la fase martensítica, provocando que parte de ella ya no transforme, y dicha martensita retenida favorecería la nucleación de nuevas placas. De este modo justifican el aumento observado en M_s en un estudio de 20 ciclos de una muestra policristalina de composición nominal 69.25 Cu- 66.75 Zn- 4.00 Al % en peso, $M_s \sim 270$ K, sometida a un tratamiento térmico similar a TT2, y de un estudio posterior [5.27] (ambos mediante DSC) sobre 100 ciclos. Sin embargo, en ambos casos observan que las temperaturas de transformación que evolucionan lo hacen fundamentalmente en los 10 - 12 primeros ciclos, para luego prácticamente estabilizarse.

Por otro lado, J.Ch. Li et al. [5.24], mediante medidas de resistividad eléctrica, en un estudio de hasta 400 ciclos sobre una muestra policristalina de composición Cu- 29 Zn- 3 Al % en peso, y sometida también a un tratamiento térmico de templado, observaron también un aumento de M_s , pero la estabilización, tanto de las temperaturas de transformación como de la cantidad de material transformado, tiene lugar al cabo de 300 ciclos.

Asimismo, podemos examinar los resultados de medidas de resistividad y difracción de rayos X de Tadaki et al.

[5.25], los cuales muestran un aumento de M_s para una aleación de Cu- Zn- Al con orden B2 (Cu- 29.1 Zn- 6.7 Al at %), y un descenso de M_s en 400 ciclos para una aleación de Cu- Zn- Al con orden D03 (Cu- 12.5 Zn- 19.4 Al at %), ambas policristalinas y templadas a 263 K. Observaron martensita retenida a lo largo del ciclado sucesivo en la muestra con orden B2, y no así en la muestra con orden D03.

Los estudios basados en el ciclado mecánico son en algunos aspectos distintos: normalmente se trabaja sobre una sola variante de martensita, se suele hacer un número de ciclos generalmente muy superior y las distribuciones de defectos son más visibles. Se han realizado estudios en distintas aleaciones, y en particular en aleaciones de Cu- Zn- Al, utilizando muestras policristalinas (por ejemplo, [5.33, 5.34, 5.35]), o monocristalinas [5.36, 5.37, 5.38, 5.39].

En este último caso se han estudiado las propiedades de fatiga asociadas a la transformación, observándose mediante MO, SEM y TEM (entre 500 y 53000 ciclos) que se crean alineaciones de defectos en la red que actúan como obstáculos locales al desarrollo de la transformación. Con el aumento del número de ciclos se forman fisuras, las cuales se propagan de manera poco dependiente de la composición o de la orientación [5.36]. Se ha estudiado, asimismo, la fatiga a baja temperatura (2500- 7500 ciclos) comparándola con la fatiga a temperatura ambiente, y se ha obtenido información a través de los ciclos de histéresis,

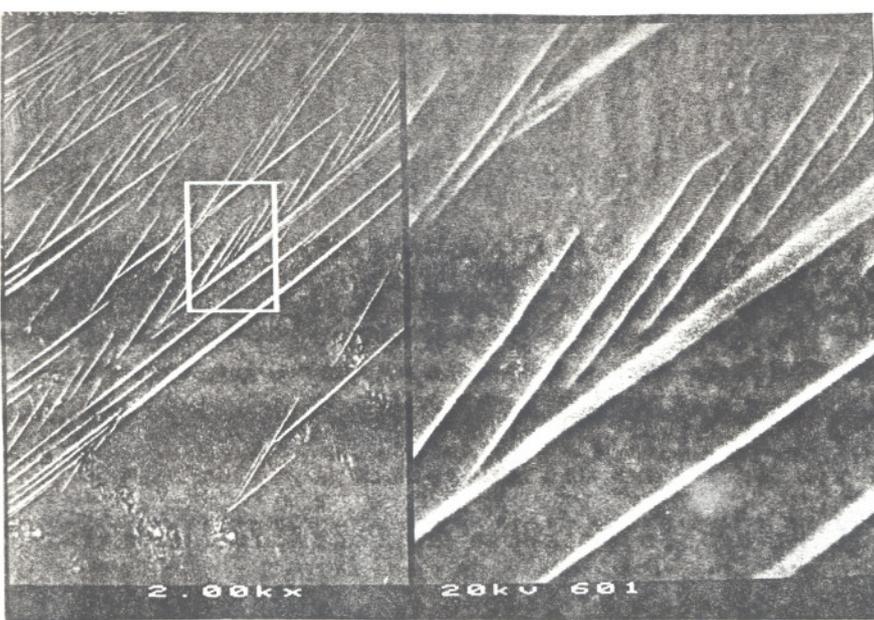
MO y SEM, sobre los mecanismos de nucleación, y de propagación de la ruptura [5.37]. En un trabajo posterior [5.38] se estudió la transformación inducida por esfuerzos de compresión, realizando entre 550 y 150000 ciclos, mediante MO, SEM y TEM. Se ha realizado también un estudio, mediante TEM y examinando hasta 26000 ciclos, de las dislocaciones formadas después de la fatiga [5.39]. Este tipo de estudio ofrece la perspectiva de comparar la evolución de los ciclos de histéresis y los mecanismos de creación de dislocaciones entre materiales sometidos a ciclado mecánico y térmico.

En cuanto a nuestros resultados, el examen de la evolución global de las temperaturas de transformación que hemos obtenido indica que, en general, el comienzo de la transformación se realiza cada vez más fácilmente, mientras que se dificulta la consecución completa de la misma. Este hecho puede explicarse por la creación importante de defectos en la red con el ciclado sucesivo que por un lado crean campos de esfuerzos a su alrededor que pueden facilitar la posterior nucleación de la martensita, o bien pueden facilitar el avance de la interfase cuando la energía del sistema martensita- dislocación sea favorable a ello, o por otro lado habrá dislocaciones que dificultarán el avance de la misma, retrasando el final de la transformación [5.40]. Además se observa que en general las temperaturas M_s de las muestras sometidas a TT2 evolucionan de manera más continua a lo largo de los 400 ciclos, mientras que en las

muestras sometidas a TT1 se encuentran mayores diferencias en los primeros 100 ciclos. Este hecho podría confirmar la posibilidad de que a partir de un TT1 en el ciclado sucesivo se generan más dislocaciones que a partir de un TT2 [5.41], al menos durante los primeros ciclos.

Las medidas de Q y ΔS reflejan que a lo largo del ciclado sucesivo disminuye la cantidad de material transformado (entre 13 y el 28 %). Esta disminución (Figura 5.2.3) se mantiene pronunciada en todos los casos hasta el ciclo 200; después en las muestras sometidas a TT1 sigue disminuyendo del mismo modo hasta el ciclo 400 (en la correspondiente a TT1 segunda serie la pendiente se suaviza) y los dos casos de TT2 presentan un "plateau" entre los ciclos 200 y 300. Pero de la observación global podemos afirmar que en ningún caso la cantidad de material transformado permanece constante antes de 200 ciclos.

Asimismo, las observaciones por SEM y TEM realizadas, de las que en las Figuras 5.2.8 y 5.2.9 presentamos algunos ejemplos, indican la presencia de pequeñas cantidades de martensita retenida (entre el 2 y el 5 % del material) por efecto del ciclado sucesivo. Esta pequeña cantidad no es suficiente para justificar la cantidad de material que no transforma, según se deduce de los valores de ΔS . La martensita retenida por templado en las muestras sometidas a TT2 no parece afectar a la martensita retenida por efecto del ciclado, ya que no se presentan diferencias esenciales



a) x 2000



10 μm

ampliación recuadro:

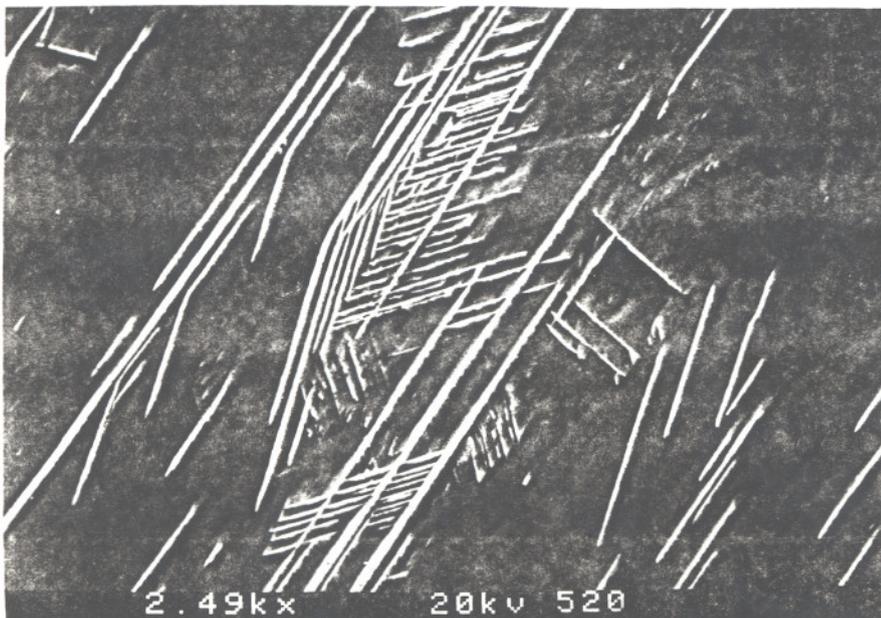
x 10000



b) x 450



10 μm

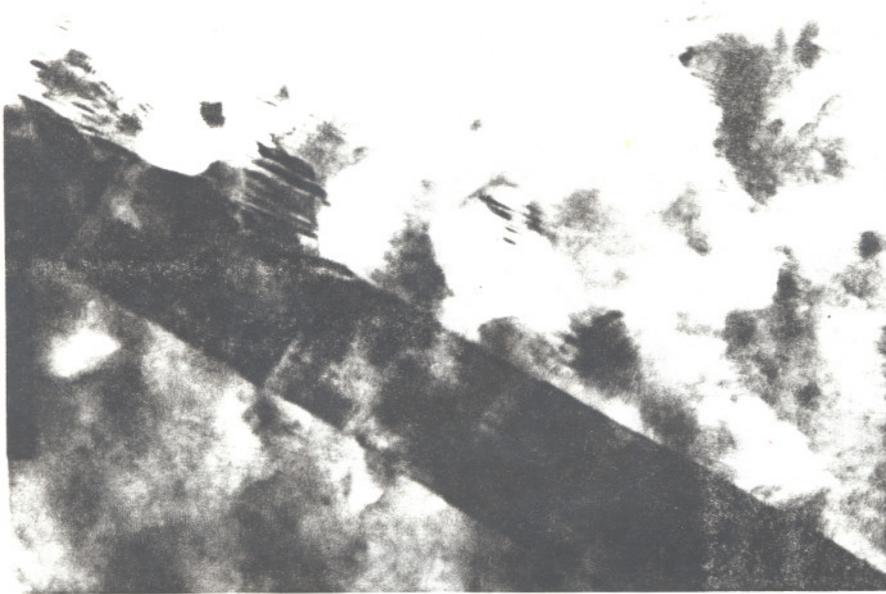


c) x 2490



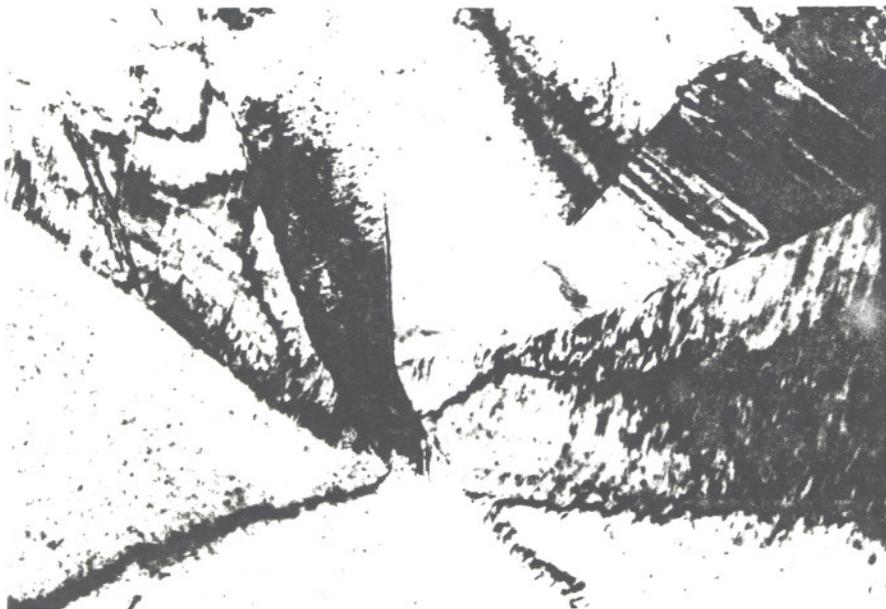
10 μm

Figura 5.2.8: micrografías obtenidas por SEM en las que se observa la presencia de martensita retenida a T ambiente. a) A-16, TT2, - 200 ciclos. b) y c) A-14, TT1, 400 ciclos (dos zonas distintas).



a) $\times 260000$

0.1 μm



b) $\times 45000$

1 μm

Figura 5.2.9: micrografías obtenidas por TEM, en las que se observa martensita retenida a T ambiente. a) Muestra con 400 ciclos. b) Muestra con 100 ciclos.

en la evolución de la fracción de masa transformada entre TT1 y TT2.

Teniendo en cuenta que inicialmente existe un grado de deformación plástica debido a la formación de martensita tipo "burst" [5.15], las dislocaciones creadas posteriormente por el ciclado incrementan la resistencia de la fase matriz a ulteriores deformaciones plásticas, produciendo un aumento de la naturaleza termoelástica y la disminución del carácter "burst" [5.26], la desaparición del cual fue observada mediante M0 por J.Ch. Li et al. [5.24] después de 60 ciclos. La presencia de dislocaciones y la disminución del carácter "burst" se manifiestan tanto en la desaparición progresiva de los picos bruscos de los termogramas, detectable dada la sensibilidad de la técnica calorimétrica utilizada, como en la disminución de la E.A., la cual está relacionada con el movimiento brusco de las interfases [5.42]. En las muestras sometidas a TT1 se observa que dicha suavización es más pronunciada en los primeros 100 ciclos (el número de ciclos necesarios para la desaparición total de la transformación tipo "burst" varía para distintas muestras), mientras que en las sometidas a TT2 la evolución es más continua hasta el ciclo 400.

Así pues, las observaciones generales del conjunto de nuestros resultados sugieren que 100 ciclos no son suficientes para asegurar el fin de la evolución de los parámetros estudiados con el ciclado sucesivo, puesto que como hemos visto algunos continúan variando al menos hasta

el ciclo 400, a pesar de que en las muestras sometidas a TT1 se dan los cambios más significativos en cuanto a temperaturas en los 10 primeros ciclos dado el carácter fuertemente explosivo de la transformación, como por ejemplo la diferencia en M_s entre el primer ciclo y el segundo, y una evolución de ~ 2 K entre el segundo y el décimo. No se detectan diferencias, en cambio, en los valores de Q , ΔS y E.A. a lo largo de los 10 primeros ciclos. Sin embargo la transformación tipo "burst" no desaparece totalmente al cabo de los 10 primeros ciclos, sino que dicha desaparición es progresiva y debe darse a lo largo de los primeros 100 ciclos (o incluso más), dependiendo de la muestra. Lo mismo sucede con las muestras sometidas a TT2, aunque el fenómeno "burst" se da con mucha menor intensidad.

Si comparamos con más detalle la evolución de las temperaturas de transformación obtenidas en el presente trabajo con los resultados de Perkins et al [5.26] y J.Ch. Li et al. [5.24], hay concordancia en el aumento de M_s en valores comparables a los nuestros (2- 6 K); en ambos casos obtienen que A_f aumenta, mientras que nuestros resultados indican un aumento en algunos casos (segundas series), pero en principio se mantiene constante. Así como nuestros valores indican que M_f y A_s decrecen, Perkins et al [5.26] (20 ciclos) encuentran un descenso de M_f de 1.5 K, manteniéndose A_s constante, y J.Ch. Li et al [5.24] (400 ciclos) no obtienen variación significativa en M_f ni A_s .

Las temperaturas "*" en principio deben ser más comparables con las determinadas mediante DSC y resistividad, pero puede pensarse que la evolución general de las temperaturas de transformación a partir de dichas técnicas debe encontrarse entre la evolución que presentan las temperaturas aquí determinadas y la que presentan las temperaturas "*". Para éstas, debido a la suavización de los extremos de los termogramas, observable al ofrecer mayor resolución, M_s^* y A_f^* disminuyen, al igual que M_f^* y A_s^* .

Perkins et al. [5.26] interpretan que, por efecto del ciclado sucesivo, la martensita puede existir en un dominio más amplio de temperatura y por tanto el ciclado térmico debe tener un efecto estabilizador sobre la martensita respecto a la fase β . A nuestro juicio, aunque M_s y A_f aumenten (o incluso en nuestro caso en que $A_f \sim$ constante), dado que M_f y A_s decrecen, también puede considerarse que la fase β se estabiliza respecto a la martensítica, tanto más cuanto que el parámetro $T_{1/2}$, indicativo de la posición central del ciclo de histéresis, se desplaza hacia temperaturas inferiores, como se ha visto en 5.2.3.

Asimismo, debemos señalar que los mecanismos propuestos por Perkins et al. [5.26] para justificar el aumento de M_s (estimulación de los sitios de nucleación debido a la activación repetida durante el ciclado sucesivo y a la martensita retenida), en todo caso no pueden ser los únicos que intervienen: la más rápida evolución de M_s a lo largo de los 100 primeros ciclos observada en las muestras sometidas.

a TT1, respecto a las sometidas a TT2, indica que los defectos introducidos por el ciclado deben también estar relacionados con el aumento de M_s .

Los resultados de Tadaki et al [5.25] presentan un aumento de $M_s \sim 10$ K para la muestra con orden B2 y una disminución de $M_s \sim 12$ K en la muestra con orden D03, a lo largo de 400 ciclos. No presentan resultados sobre las demás temperaturas de transformación. La determinación de M_s a partir de los ciclos de histéresis de resistividad eléctrica vs. T resulta muy difícil en el caso de la muestra con orden B2, pues estos se suavizan, extendiéndose a lo largo de un intervalo muy grande de temperaturas (~ 100 K). El perfil del ciclo de histéresis de resistividad de la muestra con orden D03 es más comparable a los obtenidos en nuestro trabajo (ΔS reducido vs. T), y el descenso correspondiente de M_s es mucho mayor incluso que el máximo decrecimiento de M_s^* (~ 5 K) observado en las muestras sometidas a TT1 y TT2.

No descartan la justificación del aumento observado en M_s en los mismos términos que Perkins et al. [5.26], ni el descenso de M_s observado en la muestra con orden D03 en términos de la estabilización de la fase β [5.43] debido a la introducción de defectos producidos o enriquecidos por las vacantes retenidas en el templado, los cuales pueden ser una barrera significativa para el crecimiento de placas. Sin embargo, atribuyen esencialmente las variaciones de M_s , en ambos casos, al desorden. Para justificar el aumento de M_s

en la muestra con orden B2 se apoyan en los resultados de Rapacioli et al [5.4], quienes encontraron que los pares de átomos desordenados formados en la matriz en el equilibrio térmico a T_q (retenidos después del "quenching") producen variaciones en M_s dependiendo de la velocidad del templado y del tiempo de "ageing". Para la muestra con orden D03, estudiaron los patrones de difracción de rayos X obtenidos para muestras en polvo en fase austenita, observando la disminución de intensidad de los picos correspondientes al orden D03, interpretando que el tipo de dislocaciones introducidas en el ciclado sucesivo destruyen el orden D03, en contraposición con D. Ríos Jara et al [5.44]. Existe un problema en su interpretación: es lógico que la presencia de dislocaciones, en las cuales la red está localmente desordenada, contribuya a la disminución de los picos de difracción. Sin embargo, esto no implica necesariamente el desorden en las zonas en las que no están presentes las dislocaciones.

Los ciclos de histéresis de resistividad vs. T aportan una información poco precisa sobre las temperaturas de transformación, y no pueden relacionarse con los términos elásticos y de fricción. Perkins et al [5.26] consideran la histéresis como la diferencia entre las temperaturas correspondientes a los picos máximos de la transformación inversa y la directa. Dicha consideración no es adecuada para determinar la histéresis, dada la asimetría del desplazamiento del pico máximo respecto al proceso global y

a la suavización de los extremos de los termogramas, es decir, en los termogramas de mayor precisión se detecta que el pico máximo no es reproducible en la posición en temperatura, y además dicho máximo no siempre corresponde a la misma cantidad de material transformado.

Por el contrario, los ciclos de histéresis determinados en este trabajo como ΔS normalizado vs T proporcionan a través de $\Delta T(0.5)$ una medida directa de la variación de la histéresis y, por otro lado, ofrecen la posibilidad de obtener información sobre los términos de energía elástica y de fricción que intervienen en la transformación.

Como ya hemos comentado, la formación inicial de martensita tipo "burst" produce un cierto grado de deformación plástica, el cual desaparece a medida que aumenta la densidad de dislocaciones, y la transformación se realiza termoelásticamente. Por tanto, parece lógico esperar que el aumento de defectos con el ciclado sucesivo, los cuales además en principio dificultan el avance de las interfases, produzca un aumento de las energías elástica y de fricción. Sin embargo, dichos defectos, o no aumentan indefinidamente, o bien, el efecto que producen no consiste únicamente en el aumento de dichas energías: a partir de un cierto número de ciclos se observa que ΔH el pasa a ser constante, y la E_{fr} o bien alcanza un valor constante o en algunos casos vuelve a disminuir.

Si aceptamos que a lo largo de los primeros ciclos en

las muestras sometidas a TT1 se generan más dislocaciones que en las sometidas a TT2, se puede esperar que, efectivamente, la energía elástica aumente más rápidamente para las muestras sometidas a TT1 y asimismo que la energía de fricción alcance antes el máximo para estas muestras que para las sometidas a TT2 (siempre comparando primeras series).

La E.A. está asociada a los movimientos bruscos de las placas, y puede relacionarse con la fuerza termodinámica necesaria para superar la barrera energética que se opone al movimiento de las mismas. La tasa de E.A. (Figuras 5.2.1 y 5.2.2) de las muestras sometidas a TT1 en los primeros ciclos presentan un pico inicial de gran amplitud que refleja, como hemos dicho, el carácter tipo "burst". Se interpreta como el crecimiento muy acelerado de grandes placas, ya que dada la ausencia inicial de inhomogeneidades en la red que faciliten la nucleación, es necesario un sobreenfriamiento (aumento de la fuerza motriz crítica) para que tenga lugar la misma. En las muestras sometidas a TT2, debido a la presencia de defectos introducidos en el templado que comportan gran cantidad de sitios potenciales de nucleación, se forma inicialmente un mayor número de placas que en el comienzo de TT1, dando lugar generalmente a una E.A. total superior a la correspondiente a TT1.

A medida que la densidad de dislocaciones aumenta, los movimientos de las placas son más suaves, las placas son más pequeñas, y disminuye la cantidad de material transformado.

Los tres factores pueden colaborar en la disminución pronunciada de la E.A.

En la evolución de algunos de los parámetros estudiados se observan ciertas diferencias entre las muestras que corresponden a lo que hemos denominado segundas series respecto a las primeras:

- Tanto en las muestras sometidas a TT1 como en las sometidas a TT2, la evolución de las temperaturas de transformación es mayor en las correspondientes a segundas series, exceptuando el caso de Ms de A-16 (TT2)(*). Observemos que esta muestra presenta, en el primer TT2 (después del ciclado sucesivo a partir de un TT1) una Ms mucho más elevada que en TT1 (9 K); a continuación, con la aplicación de sucesivos TT2, el valor de Ms desciende hasta el cuarto TT2, y sólo a partir de éste se empieza a notar el efecto de la evaporación de Zn.
- Las muestras correspondientes a segunda serie presentan un mayor y más rápido aumento del parámetro ΔT (5.2.1.).
- Para dichas muestras se alcanza antes el máximo en ΔH el y E fr (5.2.4.).
- La E.A. es inferior.

Los fenómenos observados al respecto sugieren la posibilidad de que al ciclar una muestra que ya ha sido ciclada previamente, aunque haya sido sometida a un

tratamiento térmico durante 15' a 850°C, podría quedar retenido un cierto número de defectos. Es decir, podría pensarse que 15' a 850°C no son suficientes para devolver a la muestra a su estado inicial, si ha sido previamente sometida a un número elevado de ciclos $\beta \rightleftharpoons \alpha$ m.

Se ha observado por TEM que, en principio, la densidad de dislocaciones presentes en el material después de un tratamiento térmico tras un ciclado sucesivo largo no es mayor que la habitual. Por tanto, es necesario un estudio más profundo para justificar las anomalías observadas en las muestras sometidas a segundas series.