

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO FUNDACIONES	
Nº 1	AÑO 1981

04.81.04

MARTENSITA SUPERFICIAL
EN FASE β DE ALEACIONES CON BASE COBRE

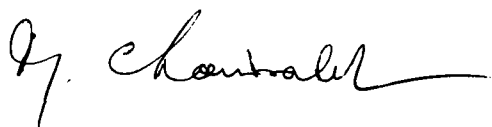
FRANCISCO CARLOS LOVEY

SAN CARLOS DE BARILOCHE
Febrero 1981

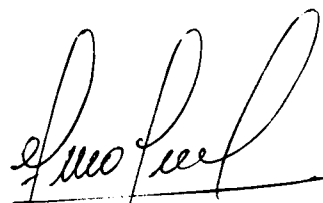
04.81.04

MARTENSITA SUPERFICIAL EN FASE β DE ALEACIONES CON BASE COBRE

Tesis presentada al Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, para optar al título de Doctor en Física.



Dr. Muthuswamy Chandrasekaran
Asesor Científico



Francisco Carlos Lovey ✓
Doctorando

San Carlos de Bariloche
Febrero , 1981

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Muthuswamy Chandrasekaran, por el asesoramiento permanente y el esfuerzo realizado para la concreción de este trabajo.

Al Dr. Manfred Ahlers, por su constante participación y asesoramiento.

Al Dr. Ricardo Rapacioli, por su apoyo e importantes sugerencias.

Al Lic. Gabriel Barceló, por muchas discusiones útiles

A la Dra. María A.R. de Benyacar y Lic. Patricia Perazzo de la División Física del Sólido, CNEA, Bs.As., por las facilidades y colaboración prestadas para el uso del equipo de precesión de rayos - X

Al resto de la División Ciencias de Materiales por la buena predisposición y eficiente colaboración a lo largo del trabajo

A Sección Electromecánica, Electrónica, Taller de Vidrios, Secretaría, Biblioteca e Instituto Balseiro.

Indice

I - INTRODUCCION	1
II - TECNICAS EXPERIMENTALES	
1-Preparación de aleaciones	8
2-Crecido de monocristales	9
3-Muestras para microscopía electrónica	9
4-Observaciones con el microscopio electrónico	9
III - RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS	
1-Efectos de difracción en aleaciones de Cu-Zn-Al	
1.1-Resultados experimentales	
1.1.1-Difracción de electrones	11
1.1.2-Difracción de rayos-x	13
1.2-Análisis de los resultados presentados	
1.2.1-Determinación cualitativa de la estructura	13
1.2.2-Distribución espacial de las regiones de estructuras martensíticas	16
1.2.3-Análisis cuantitativo de las estructuras de las martensitas superficiales	
1.2.3.1-Densidad de fallas	13
1.2.3.2-Orden de la estructura en la martensita superficial	20
1.2.3.3-Modificación de la estructura y distorsión monoclinica	20
2-Efectos de difracción en otras aleaciones	
2.1-Resultados experimentales	21
2.2-Consideraciones	21
3-Características generales de las martensitas superficiales.	

3.1-Resultados experimentales	22
3.1.2-Efectos del electropulido	23
3.1.3-Estimación del espesor de la martensita superficial con estereo-microscopía electrónica	24
3.1.4-Análisis de la microestructura	24
3.1.5-Comparación entre martensita superficial y martensita de volumen	
3.2-Consideraciones	26
4-Estabilidad de la martensita superficial con la com- posición y la temperatura.	
4.1-Resultados experimentales	
4.1.1-Estabilidad con la composición	27
4.1.2-Estabilidad con la temperatura	
4.1.2.1-Experimentos de calentamiento	28
4.1.2.2-Experimentos de enfriamiento	29
IV - ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA PRESENCIA DE MARTENSITA SUPERFICIAL	
V - CALCULO DE LAS INTERFASES β /MARTENSITA DE MINIMA DISTOR- SION UTILIZANDO LA TEORIA FENOMENOLOGICA W-L-R.	
1-Introducción	38
2-Cálculo de g y del plano de hábito para la estructura 3R	38
3-Estructura exagonal	44
4-Interfase intermedias entre h_h^i y h_o^i	45
5-Densidad de fallas	45
VI - DISCUSION	50

VII - CONCLUSIONES

57

APENDICE A: Aplicación de la teoría general de difracción
para cristales desordenados en una dimensión

59

REFERENCIAS

64

ALBUM con las figuras de los resultados experimentales 67 y stes.

RESUMEN

Se ha llevado a cabo un estudio con microscopía electrónica para determinar el origen de los extra-máximos de difracción provenientes de la fase β , ordenada y metaestable de aleaciones con base Cu. Merced a un estudio sistemático de muestras de un mismo monocristal pero cortada en diferentes orientaciones cristalográficas, se establece que los extra-máximos de difracción surgen de una capa de martensita de aproximadamente 100Å de espesor ubicada en ambas superficies de la lámina delgada.

Se ha encontrado que la martensita superficial no aparece en una muestra con la superficie paralela al plano $\{001\}_{\beta}$ pero siempre está presente en muestras que tienen otros planos cristalográficos coincidentes con la superficie. Tanto la estructura, que puede ser 3R, 2H o una intermedia entre ambas, como el número de variantes, que puede variar de cero a cuatro, dependen sensiblemente de la orientación de la superficie del cristal.

Se ha observado también que la estructura de la martensita superficial es independiente de la estructura de la martensita que se forma espontáneamente en el volumen y depende solamente de la orientación cristalográfica de la superficie.

El estudio de la microestructura de la martensita superficial nos ha revelado la presencia de fallas de apilamiento basal distribuidas al azar, en concordancia con lo que se observa en martensita de volumen. Mientras que el arreglo entre las variantes solamente concuerdan con los de aquél en algunos casos especiales.

Los ciclos térmicos de transformación-retransformación de la martensita superficial han mostrado una histéresis mucho mayor ($\sim 300^{\circ}\text{C}$) que la que se observa en la transformación de volumen ($\sim 10^{\circ}\text{C}$), esto es atribuido a procesos de difusión y/o nucleación.

Algunos fenómenos superficiales y su posible influencia en la estabilidad y nucleación de la martensita superficial

han sido brevemente considerados, y a su turno se proponen algunos experimentos que podrían proporcionar un mejor entendimiento de la presencia de la martensita superficial.

Finalmente, se muestra que la martensita superficial es metaestable con respecto a la martensita de volumen, dado que esta última absorbe a la primera durante la transformación en volumen. Razones para éste comportamiento se dan en términos de energías de interfases.

La condición cristalográfica de que la interfase β /martensita superficial sea paralela a la superficie y de muy baja distorsión, se propone para explicar la presencia o ausencia de la martensita superficial. Esta condición determina la estructura y el número de variantes. Así, la estructura 3R se forma cuando su respectivo plano de hábito $\{2\ 11\ 12\}_{\beta}$ es paralelo a la superficie y la estructura exagonal requiere el plano de interfase de mínima distorsión $\{223\}_{\beta}$ coincidente con la superficie. La presencia de estructuras intermedias entre 3R y 2H se explican como determinadas por superficies con orientaciones situadas entre los dos planos mencionados arriba. Se muestra que, en general, la estructura y el número de variantes pueden ser predichos por la posición del polo de la superficie con respecto a la línea que une los planos citados en una proyección estereográfica. La validez de este criterio queda demostrada por el buen acuerdo que se observa entre las densidades de fallas, para las diferentes estructuras de martensita superficial, estimada en base a la posición de las reflexiones a lo largo del eje C^* (utilizando la teoría de Kakinoki-Komura de difracción en cristales desordenados en una dimensión) y la densidad de fallas calculadas (aplicando la teoría fenomenológica de Wechsler-Lieberman-Read) cuando la interfase β /martensita se encuentra sobre la línea que une los polos $\{2\ 11\ 12\}_{\beta}$ y $\{223\}_{\beta}$.

ABSTRACT

An electron microscopic study has been carried out to determine the origin of extra maxima appearing in the electron diffraction patterns of ordered, metastable β phases in copper base alloys. Through a systematic study of samples prepared from the same single crystal but cut in different crystallographic orientations, it is established that the extra maxima arise owing to presence of approximately a $100\text{\AA}$ layer of martensite on either surface of the sample.

Surface martensite is not found to exist on samples with surface orientation parallel to $\{001\}_{\beta}$ but is found to occur on samples having other crystallographic plans parallel to the surface. The structure and number of variants of surface martensite, when present, is also found to be very sensitive to the crystallographic orientation of the sample surface; i.e., either 3R or 2H or structures intermediate between the two result and anywhere from one to four variants of the same structure appear on the respective surfaces.

The structure of the surface martensite is also observed to be independent of the structure of martensite formed by transforming the bulk of the sample and is dependent solely on the crystallographic orientation of the surface.

A crystallographic condition that the martensite have its least distorted interface with the β phase parallel to the surface is proposed to account for the presence or absence of surface martensite. The crystallographic orientation of such an interface is shown to determine the structure of surface martensite, the interface being parallel to the habit planes $\{2\ 11\ 12\}$ for 3R structure and parallel to the least distorted $\{223\}_{\beta}$ planes for 2H structure occurrence of structures intermediate between 3R and 2H are explained as arising due to surface orientations which lie between the two above mentioned planes. In general, the structure and the number of operating martensite variants is shown to be predicted by the position of the surface normal relative to the line

joining the above two planes in a stereographic projection. The validity of these rules are demonstrated through the good agreement provided between the stacking fault densities, in martensite estimated from spot shifts in the diffraction patterns (using the Kakinoki-Komura theory of one dimensionally disordered structures) and calculated using the phenomenological (Wechslu-Lieberman-REad) theory of martensite transformation.

The presence of stacking faults, randomly distributed, on the basal planes of the surface martensite has been observed microstructurally, a characteristic that is in common with that of bulk martensites. However, only in special cases have the interfaces between surface martensite, been found to be in accordance with those observed in bulk martensites.

Surface martensite is seen to be associated with a much larger retransformation-transformation thermal hysteresis (300°C) as compared to the very small hysteresis (10°) characteristic of bulk martensites. It is suggested that reasons for such large hysteresis may lie in diffusion and nucleation problems in surface martensite.

Some surface phenomena and their possible role in offering the stability and nucleation of surface martensite have been briefly considered. In turn, further experiments are proposed that should help provide a more fundamental understanding of the presence of surface martensites.

Finally it is shown that surface martensite is metastable with respect to bulk martensite as the latter absorbs the former during transformation. Reasons for this behaviour are given in terms of interfacial energies.

I. INTRODUCCION

Un gran número de aleaciones con base de metales nobles: cobre, plata, y oro, tienen la característica común de poseer un rango de concentraciones en el que a altas temperaturas se encuentra estable la fase β , cúbica de cuerpo centrado (bcc). Por templado es posible retener esta fase en forma metaestable, obteniéndose en la gran mayoría de los casos una fase bcc ordenada, con orden del tipo B_2 o DO_3 . Estando el material en esas condiciones se puede producir una transformación martensítica^{1/} por enfriamiento (transformación espontánea) o por deformación (transformación inducida). Las temperaturas y tensiones involucradas en estos procesos dependen del sistema y de la composición atómica del mismo.

La transformación martensítica es una transformación de fase de primer orden que consiste en un cambio de estructura por movimientos colectivos de átomos, no hay difusión en el proceso y los átomos se mueven una distancia menor que el espaciado interatómico. Las transformaciones martensíticas que trataremos son esencialmente transiciones de la fase β a una estructura más compacta que puede ser cúbica de cara centrada (fcc), ortorrómbica, exagonal o una intermedia entre ellas.

La geometría de las transformaciones martensíticas ha sido descrita exitosamente por las teorías fenomenológicas de Bowles y Mackenzie^{2/} y de Weschsler, Lieberman y Read^{3/} (W-L-R). Ellos descomponen la transformación formalmente en una distorsión homogénea llamada distorsión de Bain y una deformación inhomogénea, de corte (tipo "shear"), sobre el plano basal, cuya magnitud queda determinada por la condición de que exista un plano de hábito sin distorsión. Predicciones concernientes a la orientación del plano de hábito, a la dirección y magnitud del "shear" macroscópico y a las relaciones de orientación entre la matriz y la fase martensítica están generalmente en excelente acuerdo con los resultados experimentales.

Sin embargo, estas teorías fenomenológicas no describen el mecanismo real de la transformación, el cual es un problema que aun no ha sido resuelto satisfactoriamente. Gran esfuerzo han dedicado los investigadores entratar de entender el proceso de nucleación de la martensita y en ese intento se han desarrollado tres tipos de modelos:

- (i) Preexistencia de embrios de martensita: Kaufman y Cohen^{3/} desarrollaron la teoría del núcleo preformado, en la cual se asume que embrios de la fase martensítica se forman a altas temperaturas, donde tienen energía térmica suficiente, y luego son activados para crecer a bajas temperaturas.
- (ii) Arreglos especiales de dislocaciones: Jaswon^{5/} primero y Ahler^{6/} despues propusieron de que existen dislocaciones en la matriz separadas en parciales, formando una falla de apilamiento entre ellas con una estructura intermedia entre la matriz y la martensita. A bajas temperaturas estas dislocaciones se separan y se mueven a planos adyacentes formando así un núcleo de una estructura intermedia. Cuando este núcleo es suficientemente grande se produce la transformación completa. Otro modelo basado en la existencia de arreglos especiales de dislocaciones, como estado inicial del núcleo de martensita, fue propuesto recientemente por Olson y Cohen^{7/}.
- (iii) Modos blandos de vibración localizados:
 En este modelo, desarrollado por Clapp^{8/}, se propone esencialmente que en zonas distorsionadas de la matriz (superficie, bordes de grano, concentración de dislocaciones, etc.) pueden existir modos blandos de vibración locales. Cuando la temperatura disminuye la frecuencia de estos modos tiende a cero de tal manera que lleva a la matriz a descomponerse en una deformación "spinodal" y de aquí a una inestabilidad mecánica que sería el inicio de

la transformación martensítica.

Mientras el problema de la nucleación continúa siendo debatido, una impresionante cantidad de datos experimentales han sido compilados en los últimos años sobre las inestabilidades de la fase β previa a la transformación martensítica. El interés en estudiar tales comportamientos premartensíticos se debe a que los investigadores esperan encontrar por esta vía una respuesta al problema de la nucleación. Así, el estudio de estas inestabilidades premartensíticas ha sido encarado en muchos materiales con diversas técnicas y, en general, los resultados muestran ciertas anomalías, tales como: cambios en las constantes elásticas (con técnicas de ultrasonido)^{9/10/11/12/}, ablandamiento de fonones (colisión inelástica de neutrones)^{13/14/}, efectos anómalos en la resistividad eléctrica^{15/16/} y en la magnetoresistencia^{17/} modos amplificadores de vibración (utilizando efecto Mössbauer)^{18/}, efectos de difracción de rayos X^{19/20/} y anomalías tanto en la microestructura como en los efectos de difracción en observaciones con microscopía electrónica.

Ha sido en el campo de la microscopía electrónica donde se han realizado los estudios más extensivos de las posibles manifestaciones premartensíticas de la fase β . Las observaciones de la microestructura muestran un aspecto jaspeado ("mottling") atribuido al contraste producido por la presencia de pequeños precipitados o distorsiones elásticas en la matriz^{21/}. Mientras que los efectos de difracción presentan características bastante complejas y pueden ser divididos en tres grupos:

- (i) Líneas de intensidad difusa: la dirección de estas líneas varía con la sección de la red recíproca considerada, son observadas en las proyecciones $\{001\}^*$, $\{111\}^*$ en las direcciones del tipo $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ y en las proyecciones $\{110\}^*$ en las direcciones $\langle 1\bar{1}2 \rangle^*$.
- (ii) Puntos de intensidad difusa: son observados en diferentes orientaciones de la red recíproca y aparecen especialmente como satélites alrededor de las reflexiones funda-

* se refiere a la red recíproca.

mentales y de super-red.

- (iii) Máximas extras de intensidad : se encuentran aproximadamente en las posiciones del tipo $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0_{\beta}$ o $\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0_{\beta}$ y $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3}_{\beta}$. Mientras que los dos primeros son observados en los diagramas de difracción del tipo $\langle 111 \rangle_{\beta}$ y $\langle 001 \rangle_{\beta}$, los máximos del tipo $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3}_{\beta}$ están presentes en los diagrams $\langle 110 \rangle_{\beta}$.

Los efectos de difracción detallados en los dos primeros grupos fueron estudiados por Otsuka et al.^{22/}, estos investigadores atribuyeron la presencia de líneas y puntos de intensidades difusas a la difracción de los electrones por fonones acústicos del tipo $\langle 110 \rangle$ $\{1\bar{1}0\}$ presentes en la fase β .

Los efectos de difracción del tercer grupo han dado lugar a grandes controversias y una interpretación clara de los mismos aun no ha sido dada. La presencia de estos extra máximos ha sido observada en un gran número de aleaciones, en la tabla I se detallan algunas de estas aleaciones, según se puede extraer de la literatura.

Tabla I

Aleación	Referencias
Ag-Al	23
Ag-Cd	21, 24
Ag-Mg	25
Ag-Zn	26
Au-Cd	27
Au-Ag-Cd	28
Au-Cu-Zn	19
Cu-Sn	29, 30
Cu-Zn	21, 31, 32
Cu-Al-Ni	33, 34
Cu-Mg-Al	35
Cu-Zn-Al	21, 36, 37, 38
Cu-Zn-Si	39
Cu-Ni-Zn	40

A fin de analizar el complejo panorama que presentan las diferentes interpretaciones dadas a la presencia de los extra-máximos, en la fase β de estas aleaciones, las dividiremos en dos grupos:

- (i) Aquellas que consideran que la estructura o inestabilidades responsables de las reflexiones extras del tipo $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0_{\beta}$ o $\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0_{\beta}$ son diferentes de las que producen los máximos de intensidad del tipo $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3} \beta$.
- (ii) Aquellas que consideran que una única estructura es responsable de todos los tipos de reflexiones extras.

Así, Morikawa et al.^{29/} estudiando una aleación templada de Cu-Sn atribuyen los máximos del tipo $\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0_{\beta}$ a una fase β_2 de estructura de largo período teniendo una periodicidad de tres veces el espaciamiento $(110)_{\beta}$. Las $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3} \beta$ y equivalentes reflexiones fueron atribuidas, conjuntamente con otras anomalías observadas, a una descomposición de la fase β en productos α , y debido a un proceso de difusión después del templado. Siguiendo con el primer grupo encontramos que la gran analogía entre la distribución de intensidades del tipo $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3} \beta$ en el diagrama de difracción $[110]_{\beta}$ (en las aleaciones citadas en la tabla I) con aquella producida por la fase ω , en el mismo tipo de diagrama, en aleaciones (en fase β) de Ti, Zr^{41/}, ha inducido a algunos investigadores a atribuir estos efectos a la presencia de una estructura $\frac{21}{36}/$ o fase $\frac{23}{30}/\frac{31}{35}/$ tipo ω . La presencia de los otros extra-máximos del tipo $\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0_{\beta}$ o $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0_{\beta}$ fueron explicados en algunos casos debido a inestabilidades de la fase β que producen ondas de desplazamientos del tipo $\frac{1}{2} \{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ o $\frac{1}{3} \{110\} \langle 1\bar{1}0 \rangle \frac{31}{35}/\frac{36}{36}/$ y en otros casos a la presencia de una fase $\alpha' \frac{21}{39}/$ y $\frac{30}{30}/$.

Todos estos autores han sugerido que las estructuras e inestabilidades propuestas corresponden a un estado premar-tensítico del material pero no han dado ninguna prueba concreta de ello.

En el segundo grupo de interpretaciones, aquellas que consideran una estructura responsable para todos los extra-máximos, se propone una estructura o martensítica o muy cercana a ella. Así, Sato y Takesawa^{32/} proponen una estructura exagonal para explicar los extra-máximos observados con difracción de electrones en aleaciones de β Cu-Zn. Murakami et al.^{38/} utilizan el modelo de Sato y Takesawa para analizar los extra-máximos observados en Cu-Zn-Al sugiriendo que se trata de un estado premartensítico del material. Recientemente Delaey et al.^{42/}, analizando difracción de electrones, como anteriormente Nagasawa et al.^{28/}, observando extra-máximos en perfiles ampliados de difracción de rayos-X, han propuesto la presencia de partículas de martensita de estructura 3R o 18R. Los últimos autores también han propuesto la presencia de cristales de martensita de estructura 2H.

Además de la estructura y la naturaleza de las partículas responsables de los efectos de difracción, también su distribución en el material ha sido objeto de diferentes interpretaciones. Así, mientras Nagasawa^{28/} et al. concluyeron que las partículas se encuentran distribuidas en el volumen del material, Delaey^{42/} et al. sugirieron que podría tratarse de una precipitación superficial y Murakami et al.^{38/} consideraron la posibilidad de que exista un efecto de relajación en la lámina delgada, apta para microscopía electrónica, que influya en la estabilidad de estas partículas.

A fin de evaluar la validez de las diferentes interpretaciones de la estructura y la naturaleza exacta de las partículas que producen estos efectos anómalos de difracción, el tesista inició un estudio sistemático, con microscopía electrónica, de este efecto en aleaciones de Cu-Zn-Al.

La idea inicial fue estudiar las modificaciones que se introducen en este efecto cuando el material es sometido a tratamientos mecánicos y térmicos. Pero en el transcurso de las investigaciones se encontró que los efectos de difracción observados dependían drásticamente de la orientación

de la superficie de la lámina delgada y que además los métodos utilizados para adelgazarlas (electrolitos y voltages empleados) también ejercían alguna influencia.

La detección de este nuevo fenómeno, desconocido hasta ese momento, cambió el rumbo de las investigaciones ya que se consideró de suma importancia estudiar la dependencia, de los efectos de difracción y la naturaleza de las partículas que lo producen, con la orientación y el estado de la superficie, por dos razones:

- a) Entender el problema desde el punto de vista básico como contribución al conocimiento de los fenómenos que se presentan en estos materiales y, en especial, su posible relación con las transformaciones martensíticas.
- b) Dado que este efecto está presente en las observaciones con microscopía electrónica, de láminas de muchas aleaciones, se consideró de gran importancia dilucidarlo claramente para que pueda ser evaluado y separado de otros fenómenos que se estudien con esta técnica.

II TECNICAS EXPERIMENTALES

1- Preparación de las aleaciones

Las aleaciones de Cu-Zn-Al utilizadas fueron preparadas a partir de materiales de pureza 99.99%, encapsulados en tubos de cuarzo de 30mm de diámetro y en atmósfera de argón, para su posterior fundido en hornos resistivos. En estado líquido ($\sim 1100^{\circ}\text{C}$) fueron sometidos a agitación mecánica para homogenizar la aleación antes del templeado en agua a temperatura ambiente.

En la tabla siguiente se detallan las aleaciones fabricadas, las temperaturas de transformación (M_s) a la fase martensítica fueron calculadas siguiendo el método de Ahlers^{43/}:

Aleación Nº	% Peso		% Atómico		$M_s [^{\circ}\text{C}]$
	Zn	Al	Zn	Al	
1	48.50	0	48.20	0	$\sim -1000^*$
2	44.39	1.05	43.08	2.46	-700^*
3	35.21	3.28	33.08	7.46	-450^*
4	31.96	4.00	29.40	9.50	-300^*
5	29.40	4.70	27.07	10.48	-250
6	23.40	6.00	21.40	13.30	-140
7	21.09	6.70	18.90	14.55	-90
8	16.35	7.79	14.83	16.58	-9

* valor hipotético extrapolado

2- Crecido de monocristales

Una vez obtenida la aleación se procedió a envasarla en tubos de cuarzo de 5cm de diámetro bajo atmósfera de argón y se crecieron los monocristales utilizando la técnica de Bridgman modificada. Los monocristales fueron homogeneizados a 800°C durante 5 minutos y luego templados en agua fría.

3- Muestras para microscopía electrónica

Utilizando una máquina de electroerosión se cortaron discos de 3mm de diámetro y 0.3mm de espesor en distintas orientaciones cristalográficas. Para la orientación de los mismos se utilizó la técnica de Laue de difracción de rayos X se obtuvieron así discos con la superficie paralela a los planos: (001), (011), (111), , (112), (113), (122), (023), (123), (133) y (223). En los que en resultados y discusión nos referiremos como: muestra (001), muestra (011), etc.

Para adelgazar las muestras se utilizó el método del disco^{44/}. Para el pulido inicial (jet) se utilizó una solución de 20% de ácido sulfúrico en alcohol metílico. Para el pulido final se utilizaron dos métodos:

- a) Pulido "lento", con un electrolito de ácido fosfórico saturado con ácido crómico y diluido en partes iguales en ácido fósforico y un voltaje de 1.1V. a 20°C. Este pulido reduce a cero un espesor inicial de 20 μ en aproximadamente 2hs.
- b) Pulido "rápido", con un electrolito de 15% de ácido nítrico diluido en alcohol metílico y un voltaje de 7V a 20°C. Este pulido reduce a cero un espesor inicial de 20 μ en aproximadamente 10 minutos.

4- Observaciones con el microscopio electrónico:

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Philips EM300 operando a 100KV, que cuenta con las siguientes facilidades:

- i) Portamuestra de rotación: que permite rotar la muestra

360° alrededor del eje del disco y $\pm 60^\circ$ alrededor de un eje contenido en el plano del disco.

- ii) Portamuestra de calentamiento: permite calentar la muestra hasta 1000°C
- iii) Portamuestra de enfriamiento: permite enfriar la muestra hasta temperatura de aire líquido.

III RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALISIS

1- Efectos de difracción en aleaciones de Cu-Zn-Al

1.1- Resultados experimentales

1.1.1- Difracción de electrones

Diferentes planos de la red recíproca fueron obtenidos de cada muestra. Los resultados se muestran alrededor de la proyección estereográfica de cada una de ellas en las figuras 1 a 10. En estas figuras se puede notar que además de las reflexiones fundamentales y de super-red (tipo DO_3) de la fase β , aparecen otros efectos como:

- (i) Líneas de intensidad difusa: la dirección de estas líneas varía con la sección de la red recíproca considerada, y como podemos ver aparecen en las proyecciones $\{001\}^*$ y $\{111\}^*$ en las direcciones $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ o en las proyecciones $\{110\}^*$ en las direcciones $\langle 1\bar{1}2 \rangle^*$. Estos efectos de difracción podrían deberse precisamente a líneas de intensidad difusa tipo $\langle 110 \rangle^*$ o a planos de intensidad difusa tipo $\{111\}^*$.
- (ii) Puntos de intensidad difusa: cuyas formas y configuración dependen de la orientación de la sección de la red recíproca son muy notables en los diagramas de difracción con ejes de zonas $\langle 001 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, cuando aparecen como satélites alrededor no solo de las reflexiones fundamentales sino también de las reflexiones de la super-red.
- (iii) Reflexiones o máximos referidos como "EXTRA": Estas reflexiones aparecen en posiciones definidas de la red recíproca como: $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3}$ y sus posiciones equivalentes, $\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0$ o $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ o entre estas dos posiciones y las posiciones equivalentes.

* se refiere a la red recíproca. Aquí seguimos la convención de International Tables for X-Ray Crystallography, en lo que sigue todos los índices se refieren a la fase bcc a menos que se indique lo contrario.

Estas reflexiones extras están acompañadas por líneas de intensidades bastante nítidas que coinciden con las direcciones de las líneas de intensidades difusas.

De estos efectos, los dos primeros han sido ya estudiados por otros investigadores^{22/}, quienes propusieron algunas explicaciones de los mismos. Por lo tanto no se han seguido en detalle los mismos salvo confirmar su presencia.

La mayor parte de este trabajo pertenece al tercer efecto, de los "extra máximos". En lo que sigue se presentaran los resultados y análisis detallado de los mismos.

Las reflexiones extras que aparecen en posiciones definidas de la red recíproca dependen esencialmente, por su aparición y su distribución, de la orientación cristalográfica de la superficie de la muestra. También la manera de pulir puede influir, en algunos casos especiales, en la aparición o no de estas reflexiones, como veremos más adelante.

En la tabla I se indican las posiciones aproximadas de estas reflexiones y las direcciones en que aparecen. Mas adelante haremos un análisis detallado de las posiciones y las intensidades relativas de los máximos extras de intensidad. Teniendo en cuenta las características de las reflexiones-extras podemos distribuir a las muestras estudiadas en cuatro grupos:

Muestra (001); fig. 1a: En esta muestra no aparece ninguna reflexión extra después de un pulido suave. En cambio si realizamos un pulido rápido es posible obtener máximos extras de difracción tal como se puede ver en la figura 1b.

Muestra (011); fig. 2: Se observan en esta muestra reflexiones de los tipos $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3}$ y $\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0$. Sin embargo como se puede notar en la figura 2 y en la tabla I, no aparecen reflexiones extras del último tipo en las seis direcciones $\langle 110 \rangle^*$ equivalentes sino solamente en cuatro.

Muestras (111), (112) y (113); figs. 3, 4 y 5 respectivamente:
En la muestra (111) se observan máximos extras de intensidad

del tipo $\frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{2} 0$ en tres direcciones $\langle 1\bar{1}0 \rangle^*$ equivalentes, mientras que para las muestras (112) y (113) esta sucede solamente en una dirección que en la $[1\bar{1}0]^*$. Además se observan máximos extras de intensidad del tipo $\frac{4}{3} 11\bar{1}$, tal como se detalla en la tabla I.

Muestra (123), fig.6: se observan reflexiones extras a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]^*$ ubicadas en una posición intermedia entre $\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0$ y $\frac{\bar{1}}{2} \frac{1}{2} 0$. Como en las muestras anteriores también hay reflexiones del tipo $\frac{4}{3} 11\bar{1}$. Ver tabla I.

En la tabla I se detallan además la distribución de intensidades extras en muestras con otras orientaciones.

1.1.2- Difracción de rayos-X

Se tomó una muestra (011) y se la adelgazó hasta un espesor de aproximadamente 20μ de modo que fuera apta para difracción de rayos-X por transmisión. Con el método de precesión se tomaron los diagramas de difracción de los ejes de zona $[011]_{\beta}$ y $[001]_{\beta}$ que se muestran en las figuras 7 y 8 respectivamente. Se puede observar que solamente aparecen las reflexiones correspondientes a la fase bcc ordenada, mientras que están ausentes las reflexiones extras que en el mismo tipo de muestra se observaron con microscopía electrónica y que se mostró en 1.1.1.

1.2- Análisis de los resultados presentados:

1.2.1- Determinación cualitativa de la estructura

La aparición de los extra máximos es muy sensitiva a la orientación de la superficie, esto es evidente debido a que no aparecen en la muestra (001) bien pulida y aparecen con diferentes distribuciones en las muestras con otras orientaciones. Los extra máximos, por lo tanto, no pueden ser debido a una descomposición de la fase β por procesos de difusión^{29/} o a la presencia de precipitados de la fase ω ^{41/}. Tales descomposiciones o precipitados deben estar presente en el volumen de la muestra y por ende el efecto de difracción se debe observar independientemente de la orientación

de la superficie de la muestra y para ser más específicos las cuatro variantes de ω deberían manifestarse, por medio de las reflexiones del tipo 0002_{ω} , a lo largo de las cuatro direcciones $\langle 111 \rangle_{\beta}^*$. Esta situación no se observa nunca en nuestros resultados obtenidos girando la misma muestra para conseguir diferentes ejes de zona.

En los diagramas de difracción de las figuras 1 a 6 se observa que el par de direcciones $\langle \bar{1}10 \rangle^*$ y $\langle 111 \rangle^*$ o presentan ambas simultáneamente reflexiones extras o no presentan ninguna de las dos. Esto sugiere que ambos tipos de reflexiones provienen de una misma estructura y no de dos estructuras separadas como se pensó anteriormente^{29/36/}. A fin de comprobar esta suposición se tomaron sendas fotografías en campo oscuro utilizando las reflexiones citadas. Las imágenes obtenidas se muestran en las figuras 9 y 10 donde se prueba claramente que ambos máximos de intensidad provienen de la misma región del material por lo tanto son representativos de la estructura de ésta. Las características de la modulación de las intensidades extras en las direcciones del tipo $\langle 110 \rangle^*$ presentan una gran analogía con aquellas provenientes de una estructura martensítica^{1/}. Una distribución de los máximos de intensidades en las posiciones $\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$ O correspondería a una martensita de estructura 3R, mientras que reflexiones en las posiciones $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ O indicarían la presencia de una martensita de estructura 2H. Es de hacer notar que en una misma muestra nunca se observan los dos tipos de modulaciones.

Las reflexiones del tipo $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3}$ también pueden corresponder a la estructura martensítica como fue propuesto por Delaey et al.^{42/} que consideraron la estructura martensítica 3R. Así, esta reflexión corresponde al tipo 320 de 3R. Pero esta consideración es igualmente aplicable al caso de una estructura 2H; porque, 320 es un punto en el plano basal de la red recíproca similar para ambas estructuras martensíticas. El hecho de que la reflexión en la posición del tipo $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3}$ de β coincida con la 320 de martensita fue confirmado expe-

rimentalmente en la muestra (011), a partir del eje de zona $[011]_{\beta}$ se rotó la muestra alrededor del eje $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta}^* // [320]_{\text{mart.}}^*$ hacia el polo 110_{β} , aproximadamente 64° y se obtuvo el diagrama de difracción del plano basal de la fase martensítica, que pueda verse en la figura 11; nótese que este diagrama no está en la posición exacta de Bragg porque conseguir esto es muy difícil debido a la siguiente limitación experimental: esta rotación representa un ángulo mayor de 60° siendo éste el límite del porta-muestra y solo se la consigue en alguna zona en la cuál la lámina se encuentra adecuadamente doblada.

De las reflexiones extras en los diagramas de difracción del tipo $\langle 110 \rangle_{\beta}$ solamente las reflexiones del tipo $320_{\text{mart.}}$ (que coinciden con las posiciones del tipo $\frac{4}{3} \frac{4}{3} \frac{4}{3}_{\beta}$) son reales, los otros máximos más débiles ocurren por un efecto de doble difracción de las reflexiones de la matriz β en las partículas de martensita y viceversa.

Otro efecto de doble difracción se observa en los diagramas de difracción $[001]_{\beta}$, donde las reflexiones extras del tipo $\frac{1}{3} \frac{1}{3} 0$ o $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ situadas sobre las líneas que pasan por el origen se deben a un efecto de doble difracción entre β y la martensita o en la misma martensita.

Otra evidencia de que los extra máximos pertenecen a una estructura martensítica se sigue de experiencias de girar la muestra en el microscopio para tomar la difracción en la posición exacta de Bragg. En nuestro caso resulta muy difícil distinguir las líneas de kikuchi provenientes de las regiones de estructura martensítica ya que son muy débiles y están superpuestas con las de la fase β que son muy intensas. Entonces, se buscó la condición de Bragg tratando de obtener una distribución uniforme de intensidades entre las reflexiones equivalentes. Así se encontró que para el caso de la martensita 3R en la muestra (011) el eje de zona $[010]_{3R}$ se encuentra a $\sim 4^{\circ}$ de $[001]_{\beta}$ rotando alrededor de $[100]_{\beta}^*$ hacia el polo 011_{β} y así en todos los casos equivalentes.

Esto nos indica que el eje C de la estructura 3R se encuentra inclinado con respecto a las direcciones de β y dado que el eje C es normal al plano basal (si se desprecia la distorsión monoclinica también éste estará inclinado con respecto a los planos de β). Estos resultados están en perfecto acuerdo con la correspondencia cristalográfica entre la fase β y una variante de fase martensítica 3R^{45/}. De esta manera se identificó en la muestra (011) cuatro variantes de estructura 3R cuyos planos basales se indican con un triángulo en la proyección estereográfica de la figura 12 y siguiendo de la cristalografía de la martensita^{45/} a cada una de estas variantes le corresponde un plano de hábito que se encuentra localizado cerca del polo 011_{β} , los mismos se representan con un círculo en la figura 12. De esta manera tenemos determinado el plano de hábito de cada variante por un método indirecto ya que no es posible determinarlo experimentalmente en forma directa, como veremos más adelante.

En el caso de la estructura exagonal (2H) se encontró que los planos basales de las variantes presentes coinciden con los polos del tipo 110_{β} , lo cual concuerda con las relaciones cristalográficas entre β y martensita exagonal^{1/}. Así la muestra (111) presenta tres variantes de estructura 2H con los planos basales coincidiendo con los polos $\bar{1}01_{\beta}$, $\bar{1}10_{\beta}$ y $0\bar{1}1_{\beta}$ respectivamente, mientras que las muestras (112), (113) presentan solamente una variante 2H con el plano basal en el polo $\bar{1}10_{\beta}$. Por último, vemos que la muestra (123) presenta una sola variante de una estructura intermedia entre 3R y 2H con el plano basal muy próximo al polo $\bar{1}10_{\beta}$.

1.2.2- Distribución espacial de las regiones de estructuras martensíticas:

En la sección anterior se ha mostrado que los máximos extras deben ser atribuidos a fases martensíticas 3R y 2H que coexisten con la matriz β . También se ha establecido que la aparición de la martensita, su estructura y el número de variantes dependen de la orientación de la superficie de

la muestra; incluso la manera de pulir la muestra puede regular la aparición o no de esta martensita (es el caso de la muestra (001)). Estos resultados niegan ciertamente la posibilidad de que la martensita este distribuida en el volumen del material. Los resultados obtenidos con difracción de rayos-X, por el método de PRECESION, apoyan adicionalmente esta conclusión. Sin embargo, se mantiene la posibilidad de que la presencia de esta martensita pueda deberse a:

- (i) un efecto de la lámina delgada apta para microscopía electrónica.
- (ii) un fenómeno superficial

Para identificar la naturaleza de la martensita de entre las dos posibilidades mencionadas consideramos algunos resultados presentados por Nagasawa et al.^{19/}; estos investigadores, analizando los perfiles ampliados obtenidos por difractometría de rayos-X, sugirieron también la existencia de martensitas 3R y 2H coexistiendo con la fase β en una aleación de Cu-Zn-Al. Por la técnica utilizada, ellos concluyeron que estas martensitas están distribuidas en todo el volumen del material. Esta posibilidad está negada inequívocamente en este trabajo. No obstante los resultados de Nagasawa et al. tienen una gran importancia porque indican que las regiones de estructuras martensíticas están presentes en muestras mucho más gruesas que las usadas para microscopía electrónica. Además, la técnica de difractometría de rayos-X toma los haces reflejados en la muestra, por lo tanto contienen información de la estructura de la región del volumen cercana a la superficie por lo que existe la posibilidad de que los efectos observados puedan deberse a un fenómeno superficial. Es de hacer notar que en el caso de nuestros experimentos de precesión de rayos-X la muestra utilizada es demasiado gruesa como para que se detecte un efecto superficial (debido a que la relación superficie/volumen es muy baja).

Llegamos así al punto en que:

- a) Nuestros resultados niegan la posibilidad de que sea un fenómeno de volumen pero admiten la posibilidad de que sea un fenómeno superficial o de lámina delgada.
 - b) Los resultados de Nagasawa et al. niegan la posibilidad de que sea un fenómeno de lámina delgada pero admiten la posibilidad de que sea un fenómeno superficial o de volumen.
- Por lo tanto podemos arribar a la rotunda conclusión de que LA MARTENSITA SE ENCUENTRA DISTRIBUIDA SOLAMENTE EN LA SUPERFICIE DEL MATERIAL. Y NO ES PRODUCIDA POR UN EFECTO DE LAMINA DELGADA.

Esta conclusión se ve confirmada con observaciones hechas con estereomicroscopía que se expondrán más adelante.

1.2.3- Análisis cuantitativo de las estructuras de las marten- sitas superficiales

1.2.3.1 Densidad de fallas

Hasta ahora hemos presentado y analizado los resultados experimentales que nos llevaron a concluir que un material de β Cu-Zn-Al tiene una región superficial de estructura martensítica. Se ha visto que esta estructura puede ser 3R, 2H o algún estado intermedio entre ambas, dependiendo de la orientación de la superficie, pero se han omitido los detalles finos de las estructuras, como ser el análisis de la posición exacta de las reflexiones y las relaciones relativas entre las intensidades. En lo que sigue se tratará de caracterizar las estructuras utilizando estos detalles.

Las características de las estructuras martensíticas pueden ser analizadas teniendo en cuenta la distribución de intensidades a lo largo del eje C^* de la red recíproca. En la figura 13 se muestran comparativamente un período de los ejes C^* correspondientes a muestras con diferentes orientaciones (que se indican a la izquierda de cada diagrama de difracción). Cada diagrama corresponde a la condición $h=2$, $k=4$, l en índices de 3R. En la parte superior e inferior de la figura 13 se muestran esquemáticamente las posiciones relativas

de las reflexiones para las estructuras 3R y 2H respectivamente y la secuencia en cuanto a su intensidad se refiere S (strong)-W (weak)-M (medium)-S (strong) para 3R y S (strong) M (medium)-S (strong) para 2H.

Si comenzamos por la primera línea, que corresponde a la muestra (011), vemos que representa una modulación producida por una estructura 3R, pero conforme seguimos bajando vemos que las reflexiones se desplazan con respecto a la posición ideal de 3R y además algunos máximos se vuelven difusos hasta que llegamos a las muestras (113), (111), (112) y (223) que presentan una modulación correspondiente a una estructura exagonal (2H).

Este tipo de corrimiento y ensanchamiento de las reflexiones ha sido analizado por Kajiwara en martensita en Cu-Al ^{49/} y Cu-Zn ^{51/} en términos de las fallas de apilamiento sobre el plano basal, utilizando la teoría general de difracción para cristales desordenados ^{46/} que se expone en el apéndice A.

Si analizamos el corrimiento de las reflexiones en términos del cambio de las distancias relativas entre ellas SM, MW y WS se observa que, conforme vamos bajando en la figura 13, hay una tendencia general de la distancia SM a aumentar ($SM > \frac{1}{3} SS$) y de la distancia MW a disminuir ($MW < \frac{1}{3} SS$) con la reflexión W haciéndose cada vez más difusa y finalmente desapareciendo cuando la secuencia y las intensidades relativas se aproximan a la estructura 2H.

Las fallas de apilamiento sobre el plano basal pueden ser de carácter cúbico o exagonal, la naturaleza del corrimiento de las reflexiones que ocurren aquí (aumento de la distancia SM y disminución de MW) implica que las fallas de carácter exagonal aumentan en las martensitas cuando vamos de la muestra (011) a (223).

Cuantitativamente, este desorden en el apilamiento puede ser descrito por cuatro parámetros $\alpha, \alpha', \beta, \beta'$ llamados parámetros de fallas de apilamiento. La posibilidad de utilizar más de dos parámetros está vedada para nosotros porque requiere un ajuste con el perfil de intensidad de las refle-

xiones que en nuestro caso es imposible de obtener debido a la presencia espúrea de las reflexiones de la fase β . Sin embargo, como fue puntualizado por Nishiyama et al.^{48/}, el análisis puede ser llevado a cabo eligiendo algunos de los cuatro parámetros y tomando los otros iguales a cero, utilizando como criterio el tipo de corrimiento que se observa en los diagramas de difracción.

En este caso los parámetros más efectivos son α y β y pueden ser obtenidos de la fig. 2 del apéndice A si se conocen las posiciones de las reflexiones en la red recíproca. La posición de las reflexiones se midieron a lo largo de la línea $h=2$, $k=4$, l con un centí-comparador directamente sobre el negativo (placa de 8.3×10.2 cm). Los resultados obtenidos así como los correspondientes valores de α y β se detallan en la tabla II.

Conocidos α y β se puede estimar la densidad de fallas de apilamiento, α_E , a través de la fórmula 4 dada en el apéndice A.

Estos resultados también se muestran en la tabla II.

1.2.3.2. Orden en la estructura de la martensita superficial

Se comprobó que la martensita superficial conserva el orden DO_3 de la fase β . Estas reflexiones de super-red son sumamente débiles y solamente se aprecian tomando el correspondiente diagrama de difracción con sobre-exposición y observando directamente sobre el negativo. En nuestro caso se utilizó el diagrama de difracción $[1\bar{1}0]3R$ que presenta reflexiones debido al orden DO_3 .
2H

1.2.3.3. Modificación de la estructura y distorsión monoclinica

Se sabe que el orden introduce una modificación a la estructura martensítica ya sea ésta 3R o 2H. En el caso de tener estructura 3R la martensita de volumen, en la mayoría

de las aleaciones, presenta una distorsión monoclinica que depende de la composición^{43/}. Cabe, entonces, preguntarse si la martensita superficial también presentará distorsión monoclinica. Para comprobar esto se estudió el diagrama de difracción del eje de zona $[1\bar{1}2]_{\beta}$ de la muestra (011), que se expone en la figura 14, las reflexiones señaladas con una flecha indican que existe una distorsión monoclinica^{52/53/54/55/} en la estructura de la martensita superficial. Lo mismo sucede en el diagrama de difracción $[112]_{\beta}$ de la muestra (123), fig. 15. El valor del ángulo de esta distorsión es muy difícil de medir debido a la superposición de las reflexiones de la fase β con las que provienen de la martensita superficial.

La martensita superficial exagonal también se encuentra modificada^{52/54/}, se deduce de la presencia de reflexiones sumamente débiles cuyas posiciones se indican con una flecha en el diagrama $[112]_{\beta}$ fig. 4.

2 Efectos de difracción en otras aleaciones:

2.1. Resultados experimentales:

Se estudió una aleación de β Cu-Al-Ni en la orientación (011) y se encontró que presenta cuatro variantes, de estructura 3R, de martensitas superficiales.

La figura 16 muestra un diagrama de difracción del eje de zona $[001]_{\beta}$.

También se encontró que una aleación de β Cu-Zn en una orientación cercana a (112) presenta una variante de martensita superficial de estructura exagonal, como se puede ver en la figura 17.

2.2 Consideraciones:

Las aleaciones de β Cu-Al-Ni transforman espontáneamente en el volumen a una estructura martensítica exagonal, a diferencia de las aleaciones de Cu-Zn-Al (que lo hacen a una estructura 3R). Sin embargo, hemos visto que la martensita superficial en una muestra (011) de β Cu-Al-Ni tiene una estructura 3R al igual que en el caso de las aleaciones de

Cu-Zn-Al

Por otro lado las aleaciones de β Cu-Zn transforman espontáneamente a una estructura 3R, sin embargo, la martensita superficial resulta de estructura exagonal si la orientación de la superficie está cerca de (112). Esto está de acuerdo con los resultados presentados recientemente por Kubo y Wayman^{56/} Otro resultado que puede ser extraído del trabajo de Morikawa et al.^{2/} es que una aleación de β Cu-Sn, que transforma espontáneamente a martensita exagonal, presenta efectos de difracción (y por ende, desde ahora, martensita superficial) correspondiente a una estructura 3R, aunque la orientación de la superficie no fue dada por los autores.

Llegamos así a otra importante conclusión:

LA ESTRUCTURA DE LA MARTENSITA SUPERFICIAL ESTA CONTROLADA POR LA ORIENTACION DE LA SUPERFICIE Y ES INDEPENDIENTE DE LA ESTRUCTURA DE LA MARTENSITA QUE SE FORMA ESPONTANEAMENTE EN EL VOLUMEN.

3 Características Generales de las martensitas superficiales

3.1. Resultados experimentales

Se tomaron imágenes en campo oscuro, con microscopía electrónica de alta resolución, con las reflexiones provenientes de la martensita superficial. En general se observa que cada variante de martensita ocupa regiones en la superficie de forma y tamaño muy irregulares, los términos de partículas o placas de martensita no parecen ser apropiados por cuanto puede suceder que en ciertas zonas de la superficie una variante ocupe un área bastante grande teniendo incrustada en su interior a una o más variantes de pequeño tamaño y formas poco definidas.

Consideremos primero a la muestra (011) que, como hemos visto, presenta cuatro variantes de estructura 3R, si observamos desde el eje de zona $[001]_{\beta}$ (con las reflexiones del tipo 208_{3R}) a las variantes 1 y 3 (fig. 12) vemos que se intercalan una en otra para cubrir la superficie manteniendo entre sí una interfase ligeramente irregular pero que en pro-

medio puede ser asimilada a un plano $(100)_\beta$ (Esto se comprobó estudiando la traza desde otros ejes de zona). En las figuras 18 y 19 se muestran las imágenes de estas dos variantes, nótese el contraste producido por las fallas internas dentro de cada variante, este contraste se estudiará en detalle (sección 3.1.4.). Lo mismo sucede para las variantes 2 y 4 observadas desde el eje de zona $[010]_\beta$. Análogamente en la muestra (023) las variantes 2 y 4 muestran una tendencia a formar entre sí una interfase del tipo $(100)_\beta$, como puede verse en la figura 20.

Por otro lado se comprobó que en la muestra (011) las variantes 1 y 2, que pueden ser observadas simultáneamente desde el eje de zona $[111]_\beta$, presentan una interfase completamente irregular en concordancia con lo que se observa en las muestras (122) y (133), como puede verse en las figuras 22 y 23 respectivamente.

Las muestras (123) y (112) que tienen una sola variante de martensita superficial presentan ambas superficies cubiertas por las mismas. En las figuras 24 y 25 se pueden observar las imágenes correspondientes a cada una de estas muestras. Nótese el contraste producido por las fallas internas y téngase en cuenta que la imagen proveniente de la superficie superior se superpone con la que proviene de la superficie inferior dificultando la interpretación de la misma.

En la muestra (111) existen tres variantes de estructura exagonal, en las figuras 26 y 27 se muestran las imágenes correspondientes a dos de ellas tomadas con las reflexiones del tipo $[110]_{2H}$ y el haz de electrones paralelo a la dirección $[111]_\beta$. Nótese que no se observa una interfase definida entre las variantes.

3.1.2 Efectos del electropulido:

El tamaño y la forma de las regiones que ocupan cada variante dependen además del método que se utilice para adelgazar la muestra. En la figura 20 se pueden ver las características que presentan las variantes en una muestra (023)

adelgazada con un pulido "lento" (Ver Cap. II), mientras que la figura 21 presenta la imagen en una muestra similar adelgazada con un pulido "rápido".

3.1.3 Estimación del espesor de la martensita superficial con estereo-microscopía electrónica.

A los efectos de confirmar la distribución espacial de las martensitas y de estimar el espesor de las mismas se realizaron observaciones con estereo-microscopía electrónica. Se utilizaron muestras (011) y rotando alrededor del eje $[320]_{3R}$ se tomaron sendas fotografías en campo oscuro (el ángulo de rotación fue de 22°), en la condición de dos haces fuertemente difractados. En las figuras 28 y 29 se muestra un ejemplo de los pares estereoscópicos tomados. Siguiendo el método explicado por Pochettino et al.^{57/} se estimó que, en esta muestra, el espesor de la martensita superficial está comprendido entre 70 y 100 Å .

3.1.4 Análisis de la microestructura. Determinación del sector de Burger de las fallas de apilamiento

Para determinar el origen del contraste de las fallas internas que se observan en las martensitas superficiales se llevó a cabo el análisis correspondiente en una muestra (223) dado que presenta una sola variante y se pueden obtener los diagramas de difracción de los ejes de zona $[001]_{\beta}$ y $[110]_{\beta}$ que son de interés para el estudio que nos ocupa: En la fig. 30 se muestra la imagen en campo oscuro de la martensita superficial tomada con la reflexión $20\bar{1}_{2H}$, nótese el contraste producido por las fallas internas. En la fig. 31 se muestra una imagen en campo oscuro a la que contribuyen simultáneamente las reflexiones 200_{2H} y 110_{β} . Nótese que se observa claramente el contraste producido por las fallas internas.

La imagen de la fig. 32 fue tomada con las reflexiones 002_{2H} y $\bar{1}10_{\beta}$ aquí el contraste producido por las fallas internas ha desaparecido.

En la fig. 33 nuevamente vemos las fallas en la imagen tomada con las reflexiones 202_{2H} y 020_{β} .

La muestra fue rotada 90° alrededor del eje $[\bar{1}10]_{\beta}$ para conseguir el eje de zona $[110]_{\beta}$. En la fig. 34 se observa una imagen tomada con las reflexiones 002_{β} y 020_{2H} nótese que el contraste de las fallas ha desaparecido.

De este análisis podemos deducir que el contraste es producido por fallas de apilamiento y dislocaciones de interfase que tienen el vector de Burger en la dirección $[100]_{2H} // [110]_{\beta}$. Se comprobó además que para $h=3n$ no se observa el contraste de las fallas de apilamiento lo cual indica que la magnitud del vector de Burger está dada por: $b=\frac{1}{3}[100]_{2H}$ al igual que en la martensita de volumen.

La distancia promedio entre las fallas varía entre $15\text{\AA}$ y $23\text{\AA}$ segun las muestras pero no se encontró un comportamiento sistemático en función de la orientación de la superficie. Hay que tener en cuenta que la superposición de las imágenes de la superficie superior con la de la superficie inferior dificulta la interpretación de este espaciamiento. En algunos casos esta superposición conduce a la formación de franjas de Moiré debido a que la forma de cuña de la muestra puede producir pequeñas diferencias de orientación entre la martensita de la superficie superior con la de la superficie inferior.

3.1.5 Comparación entre martensita superficial y martensita de volumen

En una muestra (123) que transformó parcialmente a martensita de volumen se pudo comparar la martensita superficial (M.S.) con una placa de estructura 3R. En la fig. 35 se observa la martensita superficial en campo oscuro tomadas con la reflexión 208_{3R} que se muestra con un círculo en la fig. 39. Nótese que en la zona en que el material transformó a martensita de volumen la martensita superficial ha desaparecido. La imagen en campo oscuro de la placa de martensita puede verse en la fig. 36.

En la fig. 37 se muestra una fotografía en campo oscuro tomada

con la reflexión 110_{β} y las concurrentes con ésta de la placa de martensita y de la M.S. Nótese que en la imagen de la placa no se observan las fallas internas mientras que en la región de β y M.S. este contraste está presente. Lo contrario a esta situación se ve en la figura 38 tomada con las reflexiones concurrentes en $\bar{1}10_{\beta}$ aquí el contraste de las fallas se observa en la placa de martensita pero no en la martensita superficial.

3.2 Consideraciones

El análisis de la microestructura nos muestra que la martensita superficial presenta fallas de apilamiento sobre el plano basal, distribuidas al azar, análogamente a lo que ocurre en la martensita de volumen. Un comportamiento similar al caso del volumen se observa en la interfase entre las variantes 1 y 3 que resulta ligeramente irregular pero asimilable a un plano $(100)_{\beta} \frac{58}{58}$. Por el contrario mientras que las variantes 1 y 2 en la martensita de volumen presentan una interfase muy bien definida que corresponde a un plano $(155)_{\beta} \frac{58}{58}$, en la martensita superficial la interfase es completamente irregular. Esto podemos justificar considerando que el plano $(155)_{\beta}$ se encuentra muy próximo a la superficie (para cualquiera de las muestras observadas (011), (122) y (133), ver figuras III-10 y IV-4) y por lo tanto el área de interfase entre las variantes 1 y 2 sería mucho mayor que cualquier otra interfase perpendicular a la superficie, además crearía en cada variante regiones muy delgadas que no serían estables, como se puede ver en la figura :

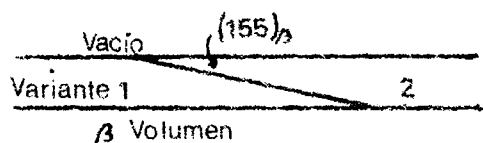


Figura : Muestra (011).
Representación esquemática de las variantes 1 y 3 y la interfase $(155)_{\beta}$ entre ellas.

Por lo tanto el ajuste entre las variantes se produce con alguna interfase arbitraria energéticamente favorable de acuerdo a la topografía de la superficie. En cambio el plano de interfase $(100)_{\beta}$ entre las variantes 1 y 3 (Muestras (011) y (023)) es perpendicular a la superficie resultando,

desde este punto de vista, altamente favorable.

Volviendo de la muestra (011) queda aun una tercera posibilidad que es la posible interfase entre las variantes del tipo 1 y 4, de acuerdo a los resultados observados en martensita de volumen^{58/} el plano de interfase entre estas dos variantes sería el $(011)_\beta$ que aquí es paralelo a la superficie, por lo tanto no es dable esperarla y tampoco se observa.

Las tres variantes de martensita superficial de estructura exagonal que se observan en la muestra (111) no corresponden al grupo de auto-acomodación que se observa en la martensita exagonal de volumen^{59/}, por lo tanto no podemos establecer ninguna analogía entre ambos casos.

Por último queremos llamar la atención que si bien el electropulido puede influir en las características de la martensita superficial creemos que podemos relativizar su importancia como agente causante de la transformación por cuanto estos mismos efectos de difracción (que implican, desde ahora, la presencia de martensita superficial) han sido observados en muestras preparadas por el método de "splat cooling" en aleaciones de Ag-Mg^{60/}, Au-Zn^{61/} y Au-Cd^{61/} donde no se realiza ningún pulido químico ni electroquímico.

4-Estabilidad de la martensita superficial con la composición y la temperatura

4.1-Resultados experimentales

4.1.1-Estabilidad con la composición

En el capítulo II se detallan las aleaciones que se utilizaron en estos experimentos, se encontró que aunque la M_s (temperatura de transformación espontánea en el volumen) sea muy baja y aún cuando la composición sea tal que el valor extrapolado de la M_s resulte por debajo de $0^\circ K$ (es decir que no haya transformación espontánea en el volumen en ningún rango de temperaturas) existe martensita superficial a temperatura ambiente.

4.1.2-Estabilidad con la temperatura:

Con el objeto de estudiar la estabilidad con la temperatura se realizaron experimentos de calentamiento y enfriamiento "in situ" en el microscopio electrónico.

4.1.2.1-Experimentos de calentamiento:

Se calentaron muestras con martensita superficial y se observó que, en general, a una cierta temperatura las mismas desaparecen (Tr)^{*}. Esta temperatura depende de la composición, cuando la Ms decrece también la Tr decrece, esta relación no es lineal y se observa que la Tr tiende a un valor asintótico del orden de los 200°C. Los resultados obtenidos están representados en la figura 40, donde se grafica la temperatura de transformación (extrapolada) en el volumen (Ms) versus la temperatura a la cual desaparecen en la superficie (Tr). Debemos hacer notar que estos resultados dependen mucho de la calidad de la superficie de la muestra, es decir que solamente son repetibles en muestras muy bien pulidas, si la superficie está sucia o muy rugosa, en general, la estructura martensítica superficial no desaparece con el calentamiento. Otros fenómenos que complican la situación son el crecimiento de placas de bainita desde los bordes de la lámina delgada y la formación de precipitados de la fase $\gamma_{62}/$.

Si, una vez que llegamos a la temperatura a la cual la martensita superficial desaparece, enfriamos la muestra se observa que en los casos en que la Ms es muy baja (aleaciones 1,2,3,4 y 5) la martensita superficial reaparece a una temperatura (Tt) situada aproximadamente entre 200 y 300°C por debajo de la Tr (ver fig. 40) mientras que para el resto de

* (definimos aquí una única temperatura de retransformación Tr , en vez de las temperaturas As y Af , que se definen para el volumen, ya que aquí, no podemos obtener la curva de calentamiento que normalmente se obtiene con resistividad)

las aleaciones la martensita superficial no reaparece. En el caso de la aleación N°1 fue necesario cambiar la muestra al portamuestra de enfriamiento ya que, en general, reaparece a temperaturas por debajo de 0°C . En la figuras 41, 42 y 43 se muestran respectivamente los diagramas de difracción, antes de calentar (hay mart.sup.), cuando la temperatura llega a $\sim 280^{\circ}\text{C}$ (la mart.sup. desaparece) y cuando la muestra se enfría a $\sim 20^{\circ}\text{C}$ (la mart.sup. reaparece), en un experimento realizado con la aleación N°4. La reproducibilidad de los resultados dependen también del tiempo en que se permanezca a altas temperaturas, esto exige velocidades de calentamiento enfriamiento relativamente altas ($\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{min}$) con lo que se pierde precisión en la determinación de la temperatura.

Es posible realizar hasta 3 o 4 ciclos de calentamiento enfriamiento en los cuales los resultados caen dentro del rango que se indica en la figura III-39 después de lo cual puede suceder que la martensita superficial no desaparezca con el calentamiento o desaparezca definitivamente y no se forme ni aún enfriando hasta temperatura de aire líquido.

No se encontró una diferencia apreciable entre las temperaturas de transformación de la martensita superficial exagonal y la 3R y ellas caen dentro del error experimental.

4.1.2.2-Experimentos de enfriamiento

SE realizaron experimentos de enfriamiento "in situ" en el microscopio electrónico con muestras de las aleaciones 4 y 5. Se observó que la situación de las martensitas superficiales no se modifica ante la disminución de la temperatura mientras el volumen permanece en la fase β . Cuando el material transforma a martensita de volumen las martensitas superficiales desaparecen volviendo a aparecer cuando se produce la retransformación a la fase β . En la figura 39 se puede ver como la martensita superficial desapareció en la región en que, el volumen transformó a martensita.

Por último, debemos consignar que no se encontró una correlación entre la estructura y las variantes de las mar-

tensitas superficiales con la estructura y las variantes que se forman en el volumen. En general en el volumen se puede encontrar cualquier variante de estructura 3R independientemente de la orientación de la superficie. En algunos casos se encontraron placas de estructura exagonal aunque en un porcentaje muy bajo.

TABLA I

Muestra	Direcciones en que aparecen extra-máximos	Posiciones aproximadas de los extra-máximos
(001)		No se observan extra-máximos en ninguna dirección
(011)	$[110]$ $[\bar{1}10]$ $[\bar{1}01]$ $[101]$ $[1\bar{1}1]$ $[11\bar{1}]$	$1/3 \ 110 \ 2/3 \ 110$ $1/3 \ \bar{1}10 \ 2/3 \ \bar{1}10$ $1/3 \ \bar{1}01 \ 2/3 \ \bar{1}01$ $1/3 \ 101 \ 2/3 \ 101$ $4/3 \ 1\bar{1}1$ $4/3 \ 11\bar{1}$
(111)	$[\bar{1}10]$ $[\bar{1}01]$ $[0\bar{1}1]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$ $[1\bar{1}\bar{1}]$ $[11\bar{1}]$	$1/2 \ \bar{1}10$ $1/2 \ \bar{1}01$ $1/2 \ 0\bar{1}1$ $4/3 \ \bar{1}\bar{1}1$ $4/3 \ 1\bar{1}\bar{1}$ $4/3 \ 11\bar{1}$
(112)	$[\bar{1}10]$ $[11\bar{1}]$	$1/2 \ \bar{1}10$ $4/3 \ 11\bar{1}$
(113)	$[\bar{1}10]$ $[11\bar{1}]$	$1/2 \ \bar{1}10$ $4/3 \ 11\bar{1}$
(223)	$[\bar{1}10]$ $[11\bar{1}]$	$1/2 \ \bar{1}10$ $4/3 \ 11\bar{1}$
(123)	$[\bar{1}10]$ $[11\bar{1}]$	$\sim 1/2, 1/3 \ [\bar{1}10] \text{ y pos. equiv.}$ $4/3 \ 11\bar{1}$
(023)	$[110]$ $[\bar{1}10]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$ $[1\bar{1}\bar{1}]$	$\sim 1/2, 1/3 \ [110] \text{ y pos. equiv.}$ $" \ " \ " \ [\bar{1}10] \ " \ " \ "$ $4/3 \ \bar{1}\bar{1}1$ $4/3 \ 1\bar{1}\bar{1}$
(133)	$[\bar{1}10]$ $[\bar{1}01]$ $[1\bar{1}\bar{1}]$ $[11\bar{1}]$	$\sim 1/2, 1/3 \ [\bar{1}10] \ " \ " \ "$ $" \ " \ " \ [\bar{1}01] \ " \ " \ "$ $4/3 \ [1\bar{1}\bar{1}]$ $4/3 \ [11\bar{1}]$
(122)	Idem muestra (133)	

Tabla II

Muestra	Posición de las reflexiones		α	β	α_E	$\Delta\alpha_E$
	M	S				
(011)	$38^\circ \pm 2^\circ$	$159^\circ \pm 2^\circ$	0.42	0.33	0.31	0.03
(023)	$27^\circ \pm 2^\circ$	$165^\circ \pm 2^\circ$	0.28	0.48	0.36	0.03
(133)	$28^\circ \pm 2^\circ$	$166^\circ \pm 2^\circ$	0.13	0.46	0.38	0.03
(122)	$22^\circ \pm 2^\circ$	$168^\circ \pm 2^\circ$	0.15	0.56	0.40	0.03
(123)	$19^\circ \pm 2^\circ$	$169^\circ \pm 2^\circ$	0.16	0.61	0.41	0.03
(111)	$0^\circ \pm 2^\circ$	$180^\circ \pm 2^\circ$	0	1	0.50	0.03
(112)	"	"	"	"	"	"
(113)	"	"	"	"	"	"
(223)	"	"	"	"	"	"

IV Algunas consideraciones sobre la presencia de la martensita superficial

Algunas peculiaridades de la martensita superficial, tales como: su formación en primera instancia a temperaturas mucho mayores que las temperaturas de transformación el el volumen, la gran histéresis asociada con su aparición y desaparición y el espesor $\sim 70-100\text{\AA}$ hacia el interior del volumen, necesitan explicación. Sin embargo, dentro del marco de trabajo de los experimentos utilizando el microscopio electrónico, no es posible proveer una respuesta detallada y definitiva a cada una de estas cuestiones. Esto será evidente en lo que sigue donde veremos que numerosos experimentos se necesitan para obtener una detallada información del estado y fenómenos de la superficie. No obstante, consideraremos brevemente estas cuestiones y daremos algunas respuestas parciales a la luz de nuestros resultados. Estas consideraciones estan basadas en la nucleación y estabilidad de las fases β y martensita y los factores que las pueden afectar. Cualquier intento en este sentido debe tener en cuenta los fenómenos que ocurren en la superficie, los cuales pueden ser:

- a) Procesos que ocurren por difusión
 - (i) Oxidación o evaporación
 - (ii) Segregación
- b) Procesos que no ocurren por difusión
 - (iii) Escalones y relajación de los átomos
 - iv) Cambios en la estructura electrónica
 - v) Modos amplificados amplificados de vibración

Dado el material y creada la superficie libre la martensita superficial puede ser que se forme: (1) instantáneamente, sin necesidad de procesos previos de difusión (2) Dentro de los 2 o 3 minutos que se demora en montar y observar la muestra con el microscopio electrónico, en tal caso, dado que los coeficientes de difusión en la superficie son altos, podrían ocurrir los procesos de segregación se sabe

que en un sistema de varios componentes segrega aquel de menor energía libre de superficie^{63/}. Desde este punto de vista en nuestra aleación esperaríamos, que en la superficie, segregue el Zn respecto del Cu y Al. Sin embargo un aumento de la concentración de Zn en la región superficial indicaría que se hace más estable la fase δ con respecto a la fase martensítica cosa que está en contraposición con nuestros resultados. En suma, no parece que la segregación tenga algo que ver con la formación de la martensita superficial. Tampoco parece que una delgada capa de óxido afecte demasiado a la estabilidad de la martensita superficial, esto se desprende de los resultados presentados en la figura III-39 que muestran que las temperaturas de transformación y retransformación se mantiene dentro de un cierto rango durante los ciclos de calentamiento-enfriamiento, mientras que se espera una progresiva oxidación de la superficie.

Refiriendonos ahora al segundo grupo de procesos consideraremos que:

(iii) Cuando se tiene una orientación dada por altos índices de Miller la superficie se descompone en escalones y terrazas con caras de bajos índices^{64/}. Estos escalones crean distorsiones en la red que, atendiendo al modelo de embríos de deformación^{4/}, pueden influir en la nucleación de la martensita superficial, como así también en la morfología de la misma determinado, por ejemplo, las interfases entre las variantes. Un estudio detallado con técnicas de LEED se requiere para aclarar este problema.

El fenómeno de relajación de los átomos en la superficie del cristal puede contribuir a la estabilidad de la martensita superficial a través de la variación de la razón c/a ^{43/}. Sin embargo, en la figura VI-1, vemos que la densidad de fallas medida en la martensita superficial de una muestra (011) está en buen acuerdo con la densidad de fallas medida en la martensita de volumen (a bajas temperaturas) del mismo

material (Ver Cap. VI) dado que la densidad de fallas depende de la razón c/a (ver capítulo V) esto indicaría que probablemente la martensita superficial tenga un valor $\frac{c}{a}$ no muy diferente al que corresponde al volumen (esto es válido, claro está, para la aleación estudiada $M_s \sim 90^\circ\text{C}$, pero no puede ser extrapolado, en principio, para las aleaciones con hipotéticas M_s de por ej. -1000°C).

Nuestros resultados nos dan información de la estructura de la martensita superficial con su espesor de $\sim 70 - 100 \text{ \AA}$, sin embargo, no podemos descartar que importantes relajaciones podrían ocurrir en las primeras (4 o 5) capas atómicas^{67/} favoreciendo la formación de la martensita superficial en su primera etapa. Aquí, de nuevo, experimentos con técnicas de LEED pueden hechar luz sobre la cuestión.

iv) La estructura electrónica es un aspecto fundamental en la estabilidad de fases. La energía de superficie está determinada principalmente por el aumento en la energía de los electrones de valencia, con respecto a su valor en el volumen debido a los cambios en la periodicidad del potencial al crearse la superficie libre^{68/}. También la densidad de estados de estos electrones se ve modificada con respecto al volumen debido a la presencia de la superficie^{68/}. Los fenómenos tales como segregación, relajación y absorción de impurezas introducen modificaciones adicionales a la estructura electrónica.

Tanto el cambio en la energía como en la densidad de los estados electrónicos producen variaciones en las funciones termodinámicas y por lo tanto determinan la estabilidad de las fases. Los valores típicos de penetración de estos efectos superficiales, con un metal puro, son del orden de 15 a $20 \text{ \AA}$ ^{68/}, lo cual no alcanza a cubrir el espesor de la martensita superficial ($\sim 70 - 100 \text{ \AA}$).

Para realizar una evaluación cuantitativa de las energías en juego se requieren resultados experimentales que nos permitan conocer la estructura electrónica en la superficie

de la fase β y en la martensita superficial. Tales experimentos pueden ser: espectroscopía de fotoelectrones ultravioletas, espectroscopía de electrones con pérdidas inelásticas de energía, espectroscopía de neutralización de iones, medición de la función trabajo, etc.

v) En la superficie los modos de vibración tienen amplitudes mayores (frecuencias menores) que en el volumen tanto para largas como cortas longitudes de onda, siendo su penetración del orden de las mismas^{67/}. La reducción en la frecuencia de las vibraciones de los átomos implican una reducción en la energía libre del sistema (la energía libre vibracional es negativa en la superficie^{67/}) y por lo tanto tiende a hacer más estable a la fase β .

Sin embargo, desde el punto de vista de la nucleación, estas vibraciones amplificadas de la superficie, como fue sugerido por Clapp^{8/}, pueden jugar un rol importante en el proceso de nucleación de la martensita. Dado que en este modelo se requieren modos amplificados especiales, este punto queda sujeto a estudios experimentados detallados que nos den información sobre la dinámica del fenómeno, tales como efecto Mössbauer, LEED, etc.

Si consideramos ahora la histéresis que se observa en la figura III-39 vemos que la misma es mucho mayor que la que normalmente se observa en la transformación de volumen ($\sim 10^\circ\text{C}$). El aumento en la histéresis puede deberse a procesos de difusión que afectan la estabilidad relativa de las fases durante la transformación o a problemas de nucleación tanto de la fase β como martensítica. No podemos con nuestros resultados experimentales decidir sobre la cuestión y se requiere estudiar, tanto los fenómenos de difusión en ambas fases, como los procesos de nucleación.

Nos queda la cuestión de porque la martensita superficial tiene un espesor de $\sim 70-100\text{\AA}$, para dar una explicación satisfactoria a este hecho consideramos que se necesitan es-

tudios detallados sobre la penetración de los fenómenos superficiales en estas aleaciones como así también del mecanismo de crecimiento de la martensita superficial.

V -CALCULO DE LAS INTERFASES β /MARTENSITA DE MINIMA DISTORSION UTILIZANDO LA TEORIA FENOMENOLOGICA W-L-R

1 Introducción

La teoría fenomenológica W-L-R^{3/} describe la geometría de las transformaciones martensíticas, predice exitosamente el plano de hábito, la dirección y magnitud del "Shear" macroscópico y las relaciones de orientación entre la matriz y la fase martensítica.

Esta teoría se compone de tres etapas:

- 1) La distorsión de Bain B que deforma homogéneamente la red de la fase matriz hasta llevarla a la estructura básica de la fase martensítica.
- 2) El segundo paso en la teoría W-L-R es introducir fallas de apilamiento en la estructura básica a fin de obtener la estructura final. La cantidad de fallas de apilamiento a introducir queda representada mediante una deformación macroscópica por cizalladura ("Shear") sobre el plano basal. El valor, g , de la tangente del ángulo de esta deformación queda determinado por la condición de obtener un plano de hábito sin distorsión.
- 3) Una rotación rígida final que lleva a coincidir las interfases de la fase matriz con la fase producto.

Aquí utilizaremos las dos primeras etapas para calcular la variación de la densidad de fallas en la estructura cuando exigimos que la interfase β /martensita sea o el plano de hábito o cualquiera perteneciente a una serie de planos que alejándose del plano de hábito tienen aún muy poca distorsión.

2 Calculo de g y del plano de hábito para la estructura 3R

2.1 Distorsión de Bain

En nuestro caso la fase matriz es bcc y la transformaremos a una estructura básica f.c.t. a fin de tener en cuenta la distorsión monoclinica que presentan estas aleaciones.

Para construir la matriz de distorsión de Bain tomaremos una base sobre la celda b.c.c. como se indica en la figura 1.

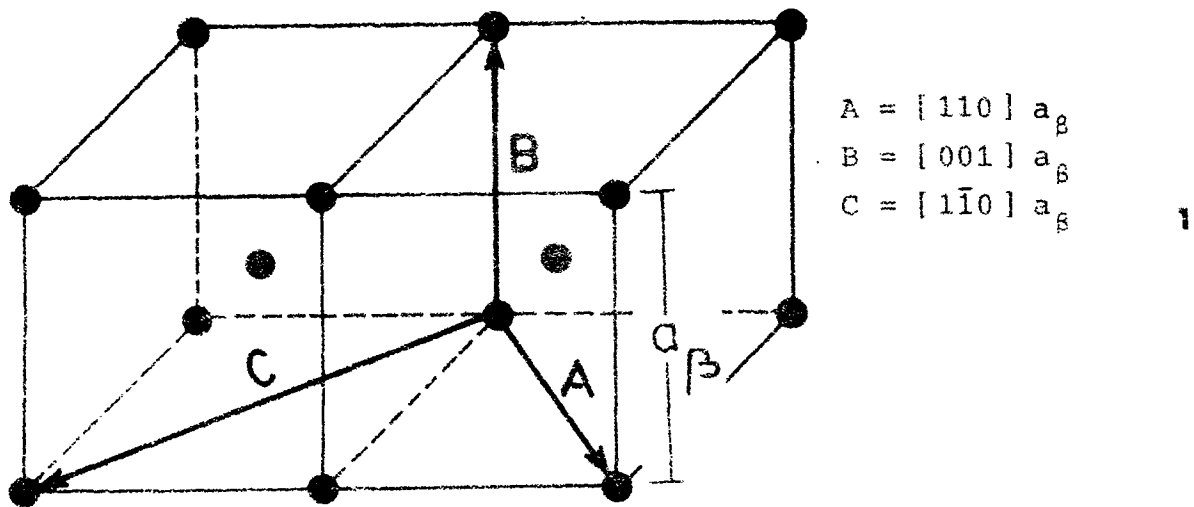


FIGURA V-1

Haremos primero la transformación de la estructura bcc a una fcc realizando una compresión en la dirección $[001]$ y dilataciones, tanto en la dirección $[110]$ como en la $[1\bar{1}0]$, cuyas magnitudes calcularemos más adelante. Luego transformaremos la celda fcc a una fct como se muestra en la figura 2

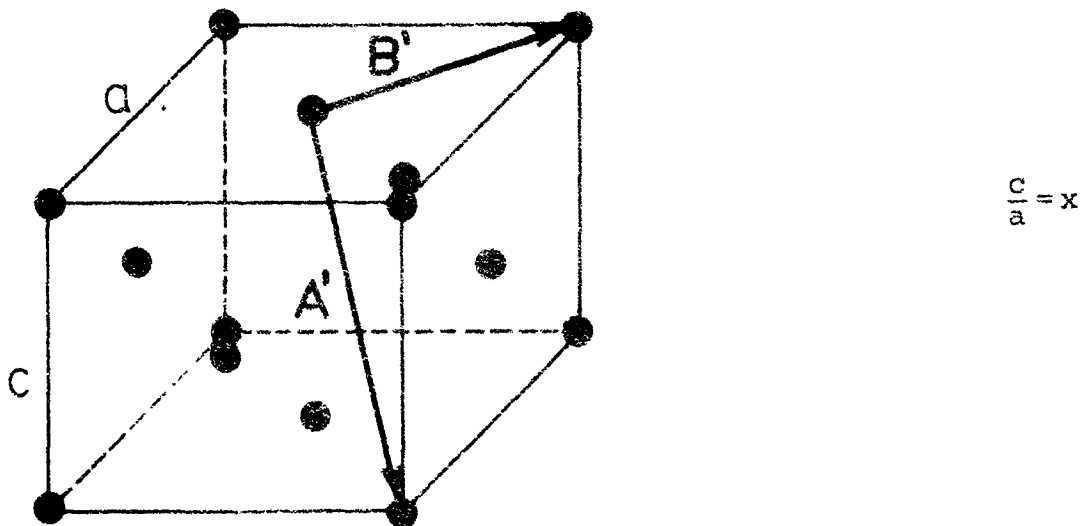


FIGURA V-2

Para el valor $x=1$ obtenemos la celda fcc mientras que para $0 < x < 1$ obtenemos la celda fct.

Los componentes del tensor de Bain B , expresado en la base (ABC), están definidas por la condición

$$\|B\| \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A' \\ B' \\ C' \end{pmatrix} \quad B = \begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{pmatrix} \quad 2$$

por lo que debemos conocer la longitud de los nuevos vectores $A'B'C'$ de la figura 2. Después de unos cálculos geométricos sencillos llegamos a que las longitudes de dichos vectores quedan expresadas de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} A' &= \frac{a}{\sqrt{2}} \sqrt{1+2x^2} \\ B' &= \frac{a}{\sqrt{2}} \\ C' &= \frac{2ax}{\sqrt{1+2x^2}} \end{aligned} \quad 3$$

Aquí hemos considerado los tres vectores $A'B'C'$ mutuamente perpendiculares. Sin embargo debido a la distorsión monoclinica los átomos se desplazan con respecto a los ejes A' y C' , este desplazamiento será evaluado y tenido en cuenta más adelante.

Utilizando 1 y 3 en la definición 2 las componentes del tensor de Bain quedan expresadas:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \left(\frac{a}{a_\beta} \right) \frac{\sqrt{1+2x^2}}{2} \\ \eta_2 &= \left(\frac{a}{a_\beta} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \eta_3 &= \left(\frac{a}{a_\beta} \right) \frac{\sqrt{2} x}{\sqrt{1+2x^2}} \end{aligned} \quad 4$$

donde se deben conocer experimentalmente los valores de las constantes de red de la fase matriz y la fase producto. Sin embargo, dado que las transformaciones martensíticas ocurren con un cambio de volumen muy pequeño ($\sim 0.2\%$), se puede utilizar la aproximación de la conservación del volumen para estimar el valor de $\left(\frac{a}{a_0}\right)$ en función de x .

La conservación del volumen está dada por:

$$\prod_{i=1}^3 n_i = 1 \quad 5$$

Utilizando 4 en 5 obtenemos:

$$\frac{a}{a_0} = \left(\frac{2}{x}\right)^{1/3} \quad 6$$

2.2- Matriz de "shear"

El segundo paso en la teoría W-L-R es realizar una deformación de corte o "shear" macroscópico sobre el plano basal en la dirección $[110]$. Construimos así una matriz de "shear", P , tal que:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A + gC \\ B \\ C \end{pmatrix} \quad 7$$

La distorsión monoclinica introduce una deformación inicial que puede ser considerada como un "shear" g_0 que se debe adicionar al valor de g definido en 7. A fin de evaluar g_0 consideramos la figura 3. Vemos que el sistema de ejes B' y C' se encuentra rotado un ángulo φ_2 después de la deformación. Dado que una rotación no afecta los cálculos que estamos con-

siderando podemos realizar una rotación rígida del sistema hasta llevar los ejes a la posición original y corregir las coordenadas de los átomos, en la dirección A' , una cantidad dada por $g_0 C'_j$ (j indica la coordenada del átomo que se considere)

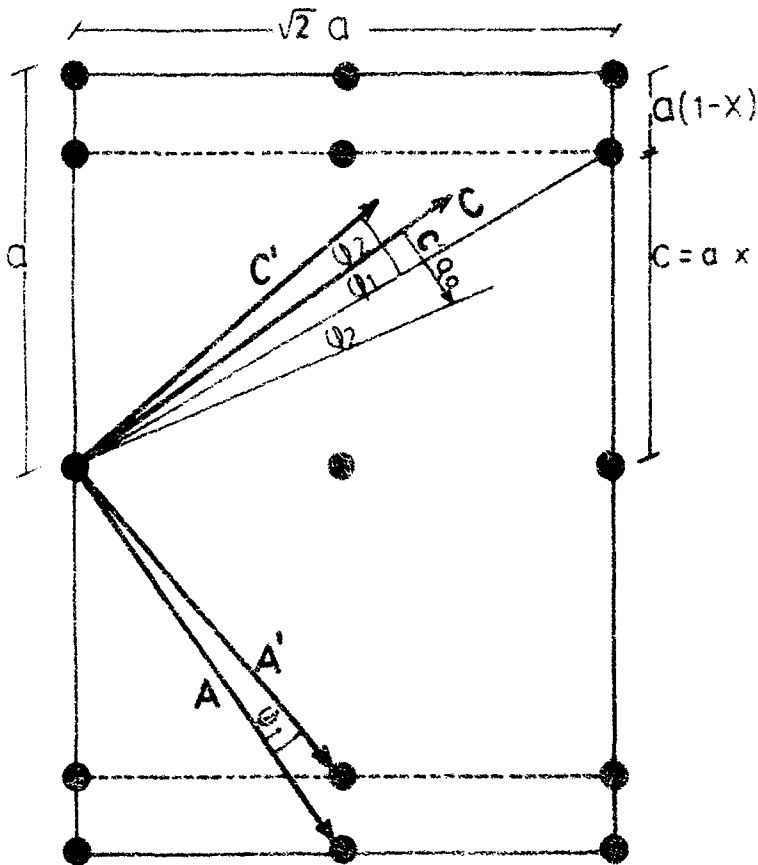


FIGURA V-3

Así vemos que $g_0 = \text{tg}(\varphi_1 + \varphi_2)$

$$g_0 = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{(1-x^2)}{x}$$

Dado que nosotros aplicaremos la matriz P a la celda bcc antes de la distorsión de Bain vamos a referir el valor de g_0 a la celda bcc.

$$g_o^{bcc} = \frac{\sqrt{2}}{3} \frac{(1-x^2)}{x} \frac{\eta_3}{\eta_1}$$

$$\therefore g_o^{bcc} = \frac{4}{3} \frac{1-x^2}{1+2x^2}$$

De esta manera la matriz de "shear" P quedará expresada:

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 & g_o^{bcc} + g \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad 8$$

2.3- Calculo de autovectores y autovalores

El valor de g en 8 queda determinado por la condición de obtener un plano de hábito sin distorsión. Para esto, siguiendo la metodología de la teoría W-L-R, se debe resolver la ecuación de autovalores dada por:

$$(P^T B^T B P - \lambda_i^2 I) \vec{\pi}_i = 0 \quad 9$$

Resolviendo 9 obtenemos los autovalores λ_i^2 como función de g

$$\lambda_{1,3}^2 = \frac{D \pm \sqrt{D^2 - 4\eta_1^2 \eta_3^2}}{2}, \quad D = \eta_1^2 [(g_o^{bcc} + g)^2 + 1] + \eta_3^2 \quad 10$$

$$\lambda_2^2 = \eta_2^2$$

Para obtener un plano de hábito sin distorsión debemos imponer la condición de que un autovalor, por ejemplo λ_3^2 , sea igual a la unidad con lo cual encontramos un valor

que nos determina la estructura de la martensita compatible con el plano de hábito calculado, como veremos más adelante.

$$\text{Si } \lambda_3^2 = 1$$

$$\text{Resultado } g_c = \pm g_1 - g_0 \quad g_1 = \frac{\sqrt{(\eta_1^2 - 1)(\eta_3^2 - 1)}}{\eta_1} \quad 11$$

El plano de hábito queda definido por el autovector $\vec{r}_3$, correspondiente al autovalor $\lambda_3^2=1$, y un vector $\vec{x}$ situado entre $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2$ que conserva el módulo y la dirección ante las transformaciones aplicadas.

Para la aleación estudiada ($c/a=0.93$) el plano de hábito resulta muy próximo a un plano del tipo $\{2 \ 11 \ 12\}_\beta$ y está indicado como h_0^i en la proyección estereográfica de la figura 4.

3- Estructura exagonal (2H)

Para producir una estructura exagonal podemos considerar el siguiente mecanismo: una onda de desplazamiento del tipo $(1\bar{1}0)_\beta$ $[110]$ con una longitud de onda igual al doble de la distancia interatómica mueve los átomos de cada segundo plano una misma cantidad, cuando el desplazamiento relativo llega a ser $a_{\beta/6}[1\bar{1}0]$ se obtiene una red exagonal distorsionada; con el plano basal paralelo a $(1\bar{1}0)_\beta$ si a esta red le aplicamos la matriz B definida en 2 y tomamos $x=1$ en 4 y 6 obtenemos una estructura exagonal con el mismo volumen atómico que en la fase β . El hecho de tomar $x=1$ está justificado porque, si bien de acuerdo a nuestros resultados experimentales la estructura exagonal está modificada, la misma no presenta distorsión monoclinica^{54/}. Dado que el desplazamiento propuesto anteriormente se efectúa en uno y otro sentido el "shear" resultante es igual a cero. Si tomamos $x=1$ y $g=0$ en 10 obtenemos:

$$x=1 \quad y \quad g=0$$

$$\lambda_1=1.0910$$

$$\lambda_2=0.8908$$

$$\lambda_3=1.0286$$

Es posible encontrar un vector $\vec{x}$ entre los autovectores $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2$ que no se distorsiona ante la transformación, este vector $\vec{x}$ juntamente con el autovector $\vec{r}_3$ definen un plano que solamente tendrá una distorsión del 2.8% en la dirección de este último y será por lo tanto el plano de menor distorsión que se puede encontrar como interfase entre la estructura exagonal propuesta y la fase β . Este plano resulta ser muy próximo al $\{223\}_\beta$ y está indicado en la figura 4 como h_h^i .

4- Interfases intermedias entre h_h^i y h_o^i

Dado que en las transformaciones que aplicamos siempre existe una dirección $\vec{x}$ que no se distorsiona podemos tomar a g como variable de manera que la distorsión en la dirección del autovector $\vec{r}_3$ disminuye continuamente de 2.8% a cero, cuando g aumenta desde cero (estructura exagonal) hasta g (estructura 3R). Así para cada valor de g obtenemos una interfase de poca distorsión correspondiente a una estructura intermedia entre 3R y 2H. En la figura 4 esta serie de plano están indicados en la línea continua que une h_h^1 — h_o^1 y el correspondiente valor de g se puede obtener de la figura 5 como función del ángulo, θ , que forman cada uno de estos planos con el h_h^1 . En estos cálculos se conservó $x=0.93$ porque los resultados experimentales indican la presencia de una distorsión monoclinica, con excepción del caso exagonal que a pesar de tener una estructura modificada no presenta distorsión monoclinica^{54/} (para este caso se utilizó $x=1$).

5- Densidad de fallas

Para calcular la densidad de fallas consideramos que la estructura exagonal tiene una densidad de fallas teórica $\alpha_T = \frac{1}{2}$ con respecto a la celda fcc. Si a partir de este apilamiento

exagonal queremos llegar al apilamiento ortorrómbico debemos extraer fallas hasta que la densidad sea $\alpha_T \sim \frac{1}{3}$

En general la densidad de fallas estará dada por:

$$\alpha_T = \frac{1}{2} - \frac{1}{n} \quad 12$$

donde n es el número de planos por fallas que extraemos.

De la definición de g con respecto a la celda bcc tenemos:

$$g = \frac{\frac{1}{3} \sqrt{2} a_B}{n \frac{\sqrt{2}}{2} a_B} = \frac{2}{3} \frac{1}{n} \quad \therefore \quad \frac{1}{n} = \frac{3}{2} |g| \quad 13$$

Es fácil ver que para pasar de un apilamiento exagonal a un apilamiento ortorrómbico el valor de g, de acuerdo a nuestra convención, deber ser negativo, por la que de las dos soluciones dadas en 11 tomaremos

$$g_c = -g_1 - g_0 \quad \text{o} \quad |g_c| = |g_1 + g_0|$$

y en el caso general

$$g = g' + g_0 \quad g' \text{ es una variable}$$

Utilizando esta expresión en 13 y reemplazando en 12 obtenemos:

$$\alpha_T = \frac{1}{2} - \frac{3}{2} |g + g_0| \quad 14$$

A los efectos de comprobar la validez de este modelo se lo comparó con el modelo de Ahlers^{6/} (considerando que no hay cambio de volumen). Las densidades de fallas obtenidas como función de x para el caso de un plano de hábito sin distorsión están en completo acuerdo.

$x=c/a$	Este Modelo	Modelo de Ahlers ^{6/}
	$\alpha_T = \frac{1}{2} - \frac{3}{2} g_c$	$\alpha = \frac{1}{3} (3.330 x - 2.264)$
1	0.355	0.355
0.96	0.311	0.311
0.94	0.289	0.289
0.93	0.278	0.278
0.90	0.244	0.244

Por último utilizando las figuras 4 y 5 y a través de la fórmula 14 se calcularon las densidades de fallas correspondientes a los planos de mínima distorsión más próximos a las superficies de las muestras estudiadas. Estos resultados se resumen en la siguiente tabla:

Muestra	θ	g'	g_o	α_T	$\Delta\alpha_T$
223	0	0	0	0.50	± 0.01
123	11°	0.021	0.066	0.37	"
122	13°	0.025	"	0.36	"
133	18.5°	0.042	"	0.34	"
023	19°	0.046	"	0.33	"
(2 11 12) Volumen	25.5°	0.082	"	0.278	
011	27°	0.098	"	0.25	± 0.01

$\Delta\alpha_T$ proviene del error en la orientación de la superficie

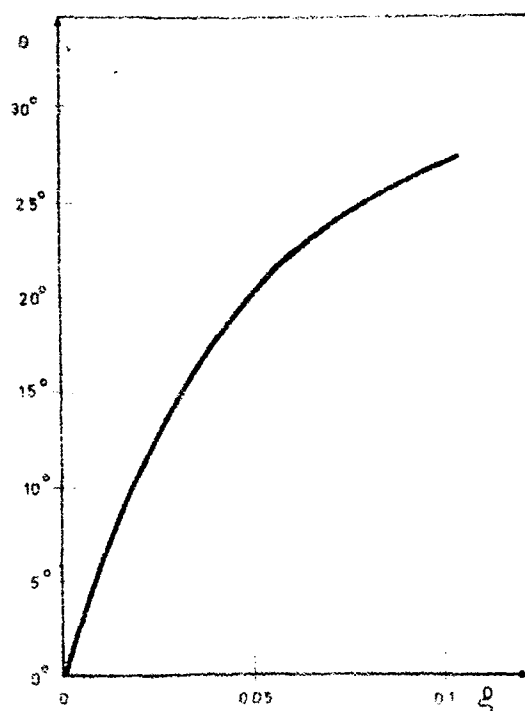


FIGURA V-5: Variación del "shear" macroscópico, g , con el ángulo que forman los planos de interfaces de mínima distorsión con el plano h_h^1 .

VI DISCUSION

Independientemente de cual sea el origen de la martensita superficial existe otro aspecto fundamental que influye fuertemente en su estabilidad. Nos referimos a la energía de interfase entre la martensita superficial y la matriz β .

En lo que sigue mostraremos que la condición de una interfase de energía mínima nos permite explicar consistentemente la variación del número de variantes y la estructura de las mismas con la orientación.

El valor de la energía de interfase depende esencialmente de dos factores:

- i) El valor de la energía por unidad de área
- ii) El tamaño del área

Dado que la martensita superficial se extiende sobre la superficie, con un espesor más o menos uniforme, su interfase con la matriz β debe ser, al menos en promedios, paralela a la superficie. Para que sea de baja energía debería ser preferiblemente un plano de hábito o un plano de poca distorsión, ahora bien, si planos con estas características no resultaren paralelos a la superficie se puede formar una interfase compuesta por porciones de planos de hábito de diferentes orientaciones (de manera que en promedio resultare una interfase paralela a la superficie), aunque esto implica un incremento del área de interfase y por consiguiente de la energía.

Pasaremos ahora a considerar las diferentes posibilidades que representan en nuestros resultados experimentales y las discutiremos en base a los cálculos realizados en el capítulo V.

Consideremos primero que una muestra con una superficie (011) tiene aproximadamente paralelos a ésta y simétricamente situados los cuatro planos de hábito h_0^1 a h_0^4 de $3R$, que se indican en la fig. 2, por lo tanto debería exhibir cuatro variantes de estructura $3R$ y esto es efectivamente lo que se observa experimentalmente. Cualquier desviación desde (011)

reduciría el número de variantes 3R que pueden ser observadas ya que tal desviación tiende a romper la configuración de cuatro planos de hábito simétricamente ubicados haciendo más favorables unas variantes con respecto a otras. Así, mientras dos variantes equivalentes se observan en las muestras (133), (122) y (023), solamente una variante es observada en la muestra (123). Por otro lado, a medida que nos alejamos de la superficie (011) los planos de hábitos ho^1 a ho^4 se inclinan con respecto a la superficie, en este caso, como mostraremos en lo que sigue la martensita superficial puede conseguir una interfase de poca distorsión paralela a la superficie agregando fallas de apilamiento a la estructura de cada variante.

En el capítulo V se utiliza la teoría fenomenológica para las transformaciones martensíticas desarrollada por Wechsler-Lieberman-Read (W-L-R) para calcular los planos de interfases de menor distorsión que se obtienen cuando vamos modificando la estructura por medio del aumento de la densidad de fallas desde $\frac{1}{3}^*$ (para 3R) a $\frac{1}{2}$ (para 2H).

En el cálculo se considera que no hay cambio de volumen al pasar de β a martensita.

En la figura V-4 se muestra la proyección estereográfica (001) en la que se indican los planos de hábito para 3R($\blacktriangle$), señalados como ho^i y los planos de interfase de distorsión mínima para 2H ($\blacksquare$), señalado como h_h^i ; i, representa una dada variante y en particular $i=1$ a 4 representa las variantes que tienen sus planos basales derivados de cuatro planos $\{110\}_\beta$ diferentes. Los planos de hábito para 3R se encuentran alrededor del polo (011) $_\beta$ mientras que los planos de mínima distorsión, para 2H, coinciden con los polos $\{223\}_\beta$.

* La densidad de fallas para obtener un plano de hábito sin distorsión depende de la composición^{6/}

En h'_O la interfase tiene distorsión nula pero a medida que avanzamos hacia h^i_h la distorsión aumenta, hasta un máximo de 2.8% en una dirección, mientras que en la otra dirección permanece nula.

Utilizando la teoría de W-L-R es posible calcular la densidad de fallas, α_T , como función de la posición de la interfase a lo largo de la línea $h^i_O h^i_h$. Si en cada muestra tomamos como interfase β/MS al polo de la línea $h^i_O h^i_h$ que se encuentre más cerca del polo de la superficie podemos asociar una densidad de fallas α_T a la martensita superficial de cada muestra y comparar con la densidad de fallas α_E estimada de los resultados experimentales, veremos más adelante ésta comparación. Para demostrar la importancia de la línea $h^i_O h^i_h$ comenzaremos por analizar el caso de la muestra (123). Despreciando la existencia de esta línea y utilizando el criterio de que serían más favorables aquellas variantes cuyos planos de hábito sean más paralelos a la superficie se esperarí que en esta muestra este presente la variante correspondiente a h^2_O , como se desprende de la fig.V-4. Sin embargo, experimentalmente se observa la variante cuyo sistema de deslizamiento basal corresponde a la variante 1. Esta aparente discrepancia puede ser salvada fácilmente si observamos en la figura V-4 que la línea $h^1_O h^1_h$ para más cerca del polo (123) que cualquier porción de la línea $h^2_O h^2_h$. El punto sobre la línea $h^1_O h^1_h$ que se encuentra más cerca del polo (123) representa al polo de la interfase β/MS de menor distorsión y más paralela a la superficie que se puede lograr. Esta interfase regula la estructura de la martensita superficial la cual puede ser caracterizada a través de la densidad de fallas de apilamiento sobre el plano basal.

En la figura VF-1 se grafica, para cada muestra, la densidad de fallas α_T estimada teóricamente con la teoría de W-L-R versus la densidad de fallas α_E obtenida de la posición de las reflexiones en el diagrama de difracción mediante la

teoría de Kakinoki-Komura (Apéndice A). El acuerdo es razonable, aunque notamos que hacia el límite inferior los valores de α_E son ligeramente mayores que los de α_T . Queremos enfatizar que esta desviación no se debe a la naturaleza particular de la martensita superficial ya que en la muestra (011), cuya posición en la proyección estereográfica es cercana a los planos de hábito (●) para 3R, la densidad de fallas de la martensita de volumen (que puede ser obtenida enfriando la muestra con zonas gruesas dentro del microscopio^{65/}) es idéntica a la medida en la martensita superficial. Esta pequeña desviación creemos que puede ser atribuida a la estimación de α_E usando solamente dos de los cuatro parámetros que aparecen en la teoría de Kakinoki-Komura.

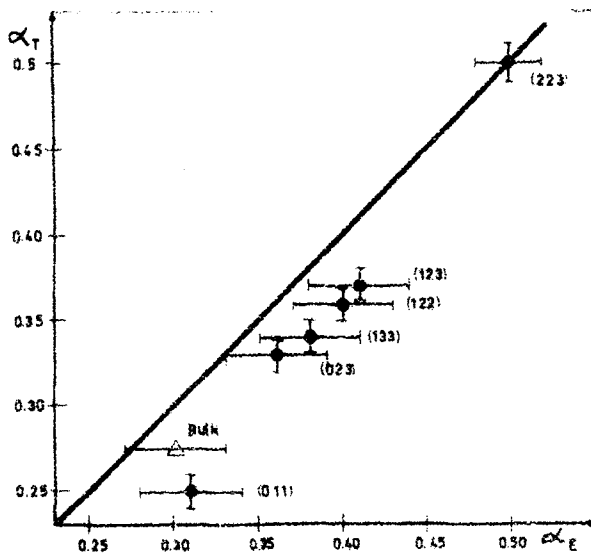


Figura VI-1:
Gráfica de la densidad de fallas, α_T , calculada con la teoría de W-L-R versus la densidad de fallas α_E , estimada del corrimiento de las reflexiones de la martensita superficial.

Si analizamos la muestra (023) nos encontramos con otro interesante aspecto de nuestros resultados. Una cuidadosa observación en la figura V-4 indicaría que dos variantes de 3R (variante 2 y 4) serían igualmente preferidas en la superficie de la muestra (023) (extrapolando la línea h_o^2 h_h^2

o $h_o^4 h_h^4$ a través de h_o^2 y h_o^4 respectivamente) y estas variantes tendrían predominantemente fallas de carácter cúbico. En vez de eso, experimentalmente se encuentra que las variantes presentes son la 1 y 3 (no 2 y 4) y predominan las fallas de carácter hexagonal, como puede verse en la fig. III-13 y tabla II. La densidad de fallas, estimada de la posición de las reflexiones en el diagrama de difracción, es similar a la obtenida en la muestra (133) como se puede verificar en la tabla II. Tal similaridad es compatible si observamos en la figura V-4 que los puntos sobre la línea $h_o^1 h_h^1$ más cercanos a las superficies de ambas muestras aproximadamente coinciden.

La energía libre de la martensita superficial es la suma de un término de volumen más un término de interfase. Como hemos dicho más arriba en la muestra que nos ocupa podemos crear una interfase paralela a la superficie y de poca distorsión agregando fallas de carácter cúbico a la estructura 3R, sin embargo este tipo de fallas aumentan la energía libre de volumen. Por lo tanto, nuestros resultados indicarían que la martensita superficial tiende naturalmente a introducir fallas de carácter exagonal en su estructura, que no aumentan la energía libre de volumen, siempre que esto sea compatible con la obtención de una interfase razonablemente paralela a la superficie y de poca distorsión. Mientras estas consideraciones están de acuerdo con las conclusiones obtenidas por Barceló et al.^{66/} sobre la estabilidad de estructuras en martensita de volumen, otro interesante factor puede contribuir a la estabilidad, explicar la elección de variantes y la presencia de fallas exagonales en la martensita superficial de la muestra (023). Nos referimos a la posibilidad de disminuir la energía de interfase β /MS creando una interfase compuesta por porciones de planos de hábito (o interfases de poca distorsión) que tengan el mismo sistema de deslizamiento basal^{45/}. Así la variante 1, en la muestra (023), puede tener porciones de interfases pertenecientes a las

líneas $h_o^1 h_h^1$ y $h_o^5 h_h^5$. Trazando una línea paralela a $h_o^1 h_o^5$ que pase por (023) obtenemos los polos de las interfases que resultan ser las intersecciones de esta línea con $h_o^1 h_h^1$ y $h_o^5 h_h^5$ respectivamente.

(En la fig. V-4 se trazó esta línea de puntos)

En general cualquier muestra cuya superficie no se encuentre sobre $h_o^i h_h^i$ tendría una interfase compuesta donde las proporciones de cada interfase dependen de la posición de la muestra con respecto a las líneas $h_o^i h_h^i$ correspondientes. Sin embargo, esta configuración incrementa el área de la interfase total hasta un máximo que ocurre cuando ambos planos de baja distorsión se encuentran en proporciones iguales.

Parece haber un límite antes de este máximo sustentado en el hecho experimentalmente de que en la muestra (001) y en toda muestra que se encuentre cerca de este polo ($\sim 10^\circ$) no se observa martensita superficial.

Consideremos ahora las muestras con otras orientaciones que fueron estudiadas, ellas son: (111), (113), (112) y (123), martensita superficial con estructura exagonal se observa en todos estos casos. En la muestra (111) tenemos tres variantes igualmente probables, como se desprende de la figura V-4 y esto es lo que se observa experimentalmente. Solamente una variante esperaríamos y es lo que se observa en las otras tres muestras. Como la muestra (223) se encuentra sobre la línea $h_o^i h_h^i$ una interfase simple se formaría entre β y la martensita superficial, mientras que las muestras (111), (112) y (113) que se encuentran afuera de esta línea presentarían interfases compuestas.

En resumen, llegamos a la importante conclusión de que conociendo la posición de la superficie con respecto a la línea de interfases de distorsión mínima $h_o^i h_h^i$ podemos predecir el número y la estructura de las variantes que estarán presente en esa muestra. Así, podemos tener desde ninguna hasta cuatro variantes como máximo y, por otro lado, la estruc-

tura puede variar de 3R a 2H independientemente de la estructura de la martensita que se forma espontáneamente en el volumen.

Por último, discutiremos lo que sucede cuando enfriamos el material por debajo de la temperatura de transformación de volumen (en los casos en que esta temperatura es experimentalmente difícil de alcanzar). Como hemos mostrado en los resultados experimentales las placas de martensita de volumen absorben a la martensita superficial y no se observa una correspondencia sistemática entre la estructura y las variantes de las placas de martensita con aquellas de la martensita superficial. Este comportamiento podemos explicar desde el punto de vista de la energía de interfase. La interfase entre β y martensita superficial si bien es de baja energía, en general, no corresponde al plano de hábito ideal. Por lo tanto cuando disminuimos la temperatura y nos aproximamos a la temperatura de transformación en el volumen, es más favorable que crezca en el interior una placa con el plano de hábito ideal como interfase a que crezca la martensita superficial que tiene una interfase de mayor energía. Una vez que se produjo la transformación en el volumen la interfase martensita de volumen/martensita superficial será arbitraria y, en general, de alta energía haciendo inestable a esta última.

VII CONCLUSIONES

- 1- Los efectos de difracción tales como extra-máximos de intensidad que se observan en la fase bcc de aleaciones con base de metales nobles deben ser interpretados como provenientes de una estructura martensítica tipo 3R, 2H o intermedia entre ambas y no como provenientes de una fase ω u otros productos de descomposición o inestabilidades de la fase β .
- 2- Estas estructuras martensíticas están localizadas en una región superficial del material que se extiende hasta una profundidad estimada entre 70 y 100Å.
- 3- La estructura y el número de variantes de la martensita superficial está controlada por la orientación de la superficie y es independiente de la estructura de la martensita que se forma espontáneamente en el volumen.

La condición para que la martensita superficial aparezca es que su interfase con la matriz sea paralela a la superficie y de poca distorsión. Esta condición determina la estructura y el número de variantes. Así, la estructura 3R se forma cuando su respectivo plano de hábito $\{2\ 11\ 12\}_{\beta}$ es paralelo a la superficie y la estructura exagonal requiere el plano de interfase de mínima distorsión $\{223\}_{\beta}$ coincidente con la superficie. Orientaciones intermedias entre estos dos límites presentan estructuras que varían continuamente de 3R a 2H o viceversa. El número de variantes depende de la posición de la superficie con respecto a la línea que une los dos límites mencionados arriba. Interfases compuestas, que consisten en porciones de planos de hábito (o de poca distorsión) inclinados uno respecto del otro pero con el mismo sistema de deslizamiento basal, pueden existir para orientaciones que no yacen sobre la citada línea.

- 4- Mientras que la microestructura de la martensita superficial presenta analogías con la martensita de volumen (contraste de fallas de apilamiento con $b=\frac{1}{3}\ [100]_{3R}$), la dis-

tribución de las variantes y las interfases entre ellas concuerdan con los casos de volumen solamente cuando esto es cristalográfica y energéticamente posible.

- 5- Los ciclos de transformación-retransformación de la martensita superficial presentan una histéresis mucho mayor que la que se observa en la transformación de volumen, esto puede ser debido a procesos de difusión y/o nucleación.
- 6- La transformación martensítica de volumen ocurre independientemente de la estructura y variantes que existen en la superficie, absorbiendo a la martensita superficial.

Apendice A

Aplicación de la teoría general de difracción para cristales desordenados en una dimensión

Kakinoki y Komura^{46/} han desarrollado la teoría general de difracción para cristales desordenados en una dimensión. Un ejemplo importante de este tipo de desorden no dan las estructuras martensíticas, que son estructuras compactas con fallas de apilamiento sobre el plano basal. La secuencia de las fallas presenta en general una periodicidad básica que puede estar modificada por la presencia de fallas de apilamiento distribuidas al azar cuya densidad y caracter pueden variar con la composición e incluso de un grano a otro en un mismo material.

Experimentalmente este desorden en las fallas de apilamiento se observa en la distribución de intensidades a lo largo del eje C^* de la red recíproca tanto en experimentos de difracción de rayos-X como de electrones. La presencia de desorden en la secuencia de las fallas de apilamiento produce corrimiento y ensanchamiento de las reflexiones, provenientes de la estructura básica, como así también variación en sus intensidades. Kakinoki y Komura^{46/} han establecido que los efectos de difracción pueden ser descritos por una cierta cantidad de parámetros de fallas de apilamiento cuyo número debe ser mayor que el número de reflexiones observadas a lo largo de un período del eje C^* de la red recíproca. Para definir estos parámetros Kakinoki^{47/} ha considerado que una estructura compacta no puede presentar, en el apilamiento sobre el eje C , dos planos seguidos del mismo tipo. Hay así $R=3l$ ($l=2^{S-1}$) diferentes configuraciones para secuencias de s planos atómicos. El ha dividido estas R configuraciones en tres conjuntos cada uno con l configuraciones y luego introdujo parámetros $\alpha, \beta, \alpha', \beta'$, etc. que determinan la probabilidad de que una dada configuración de s planos atómicos continúe en otra configuración diferente cuando se agrega otro plano atómico.

Nishiyama et al.^{48/} y Kajiwara^{49/50/51/} analizaron fallas de apilamiento en martensita de aleaciones de Cu-Al y Cu-Zn que tienen una estructura básica ortorrómbica, es decir tres reflexiones en un período del eje C^* . En este caso $s=3$ y se necesitan cuatro parámetros de fallas de apilamiento para describir el desorden en la secuencia de apilamiento. Las configuraciones de tres planos atómicos están divididas de la siguiente manera[†]:

c	AB'C	BC'A	CA'B	A'B'C'	B'CA'	C'AB'
c'	AC'B	BA'C	CB'A	A'B'C'	B'AC'	C'BA'
h	AC'A	BA'B	CB'C	A'CA'	B'AB'	C'BC'
h'	AB'A	BC'B	CA'C	A'BA'	B'CB'	C'AC'

† La prima se refiere al orden

A partir de aquí los parámetros de fallas de apilamiento α, β, α' y β' están definidas de la siguiente manera:

Si tomamos la terna AB'C que pertenece al grupo c a esta terna le podemos agregar dos tipos de planos atómicos: A' y B'.

(i) Si agregamos el plano atómico A' obtenemos AB'CA' cuyas tres últimas letras determinan la terna B'CA' que pertenece al grupo c, decimos entonces que la terna c puede continuar en sí misma con una cierta probabilidad α .

(ii) Si en cambio agregamos el plano atómico B' la terna original AB'C continúa en la terna B'CB', que pertenece al grupo h', con una probabilidad $1-\alpha$.

De la misma manera se analizan todas las demás posibilidades, con lo que se obtienen las siguientes tablas:

	c	h'
c	α	$1-\alpha$
h	$1-\beta$	β

	c'	h
c'	α'	$1-\alpha'$
h'	β'	$1-\beta'$

2

La ecuación general de difracción en función de los cuatro parámetros ha sido dada por Nishiyama et al.^{3/}

(Ecuación 12) para los índices de Miller:

$$h = 3n \pm 1$$

$$k = \text{par}$$

$$l = \frac{18\varphi}{2\pi} \text{ donde } \varphi \text{ es una variable angular continua}$$

Dando valores a los parámetros y obteniendo los valores de φ para los cuáles la función de difracción (Ecuación 12 en ref. 48) es máxima se pueden derivar las estructuras martensíticas básicas, así por ejemplo, una estructura tipo 3R puede ser obtenida tomando $\alpha=0$, $\beta=0$, $\alpha'=\text{cualquier valor}$ y $\beta'=0$, que se puede expresar sintéticamente como $(0 \ 0 \ \alpha' \ 0)$. Si reemplazamos estos valores en las tablas 2 obtenemos que la continuación de una terna en otra está dada por: $ch'h$, que de acuerdo a 1 nos da la secuencia de apilamiento:

$$AB'CB'CA'CA'B$$

que corresponde a una estructura 18R (que denominamos genéricamente como 3R). Así mismo un conjunto de valores $(1 \ 1 \ \alpha' \ 0)$ nos da una estructura exagonal y $(\alpha \ \beta \ 1 \ \beta')$ una estructura fcc.

En la figura 1 se representa esquemáticamente la distribución de las reflexiones y las intensidades relativas a lo largo del eje C^* para cada una de estas estructuras. Las intensidades de las reflexiones están indicadas como: M (Medium), S (Strong) y W (Weak).

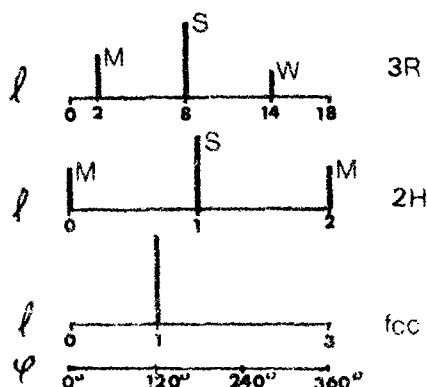


Figura 1:

Posiciones e intensidades relativas de las reflexiones a lo largo del eje C^* , para $h=3n-1$ y $k=\text{par}$, para las estructuras 3R, 2H y fcc respectivamente.

Nishiyama et al.^{48/} y Kajiwara^{49/} han demostrado que, en primera aproximación, se pueden describir las características de los diagramas de difracción eligiendo uno o dos parámetros efectivos y tomando los demás iguales a cero. Esta elección debe hacerse teniendo en cuenta la tendencia, hacia uno u otro tipo de fallas, que muestren los diagramas de difracción.

Si elegimos el conjunto de parámetros ($\alpha\beta\alpha$) y reemplazamos en la ecuación general de intensidad (Ecuac. 12 de ref. 48) obtenemos la solución:

$$a(\varphi)\beta^2 - b(\varphi)\beta + c(\varphi) = 0 \quad 3$$

para los índices de Miller: $k=\text{par}, \quad h=3n-1, \quad l = \frac{18\varphi}{360}$

donde:

$$\begin{aligned} a(\varphi) &= \text{Sen}(\varphi + 60^\circ) \\ b(\varphi) &= b_0(\varphi) + b_1(\varphi)\alpha \\ \begin{cases} b_0(\varphi) &= \text{Sen}(\varphi + 60^\circ) + 2 \text{Sen} 2\varphi + 3 \text{Sen}(3\varphi + 60^\circ) \\ b_1(\varphi) &= -\text{Sen}(\varphi + 60^\circ) + \text{Sen}(\varphi - 60^\circ) + 2 \text{Sen} 2\varphi \end{cases} \\ c(\varphi) &= c_0(\varphi) + c_1(\varphi)\alpha + c_2(\varphi)\alpha^2 \\ \begin{cases} c_0(\varphi) &= 3 \text{Sen}(3\varphi + 60^\circ) \\ c_1(\varphi) &= \text{Sen}(\varphi + 60^\circ) + 2 \text{Sen} 2\varphi - 3 \text{Sen}(3\varphi + 60^\circ) \\ c_2(\varphi) &= -2 \text{Sen} 2\varphi \end{cases} \end{aligned}$$

En la figura 2 se grafica los valores de β vs. α que satisfacen la ecuación 3, para valores fijos de φ .

De los diagramas de difracción experimentales se pueden obtener los valores de φ para los cuales existen máximos de intensidad, de la intersección de las curvas en la figura 2 obtenemos los valores de α, β que corresponden a esa distribución de intensidades.

Conocidos α y β se puede estimar la densidad de fallas de apilamiento, α_E , a través de la fórmula 4 dada por Kajiwara^{51/}.

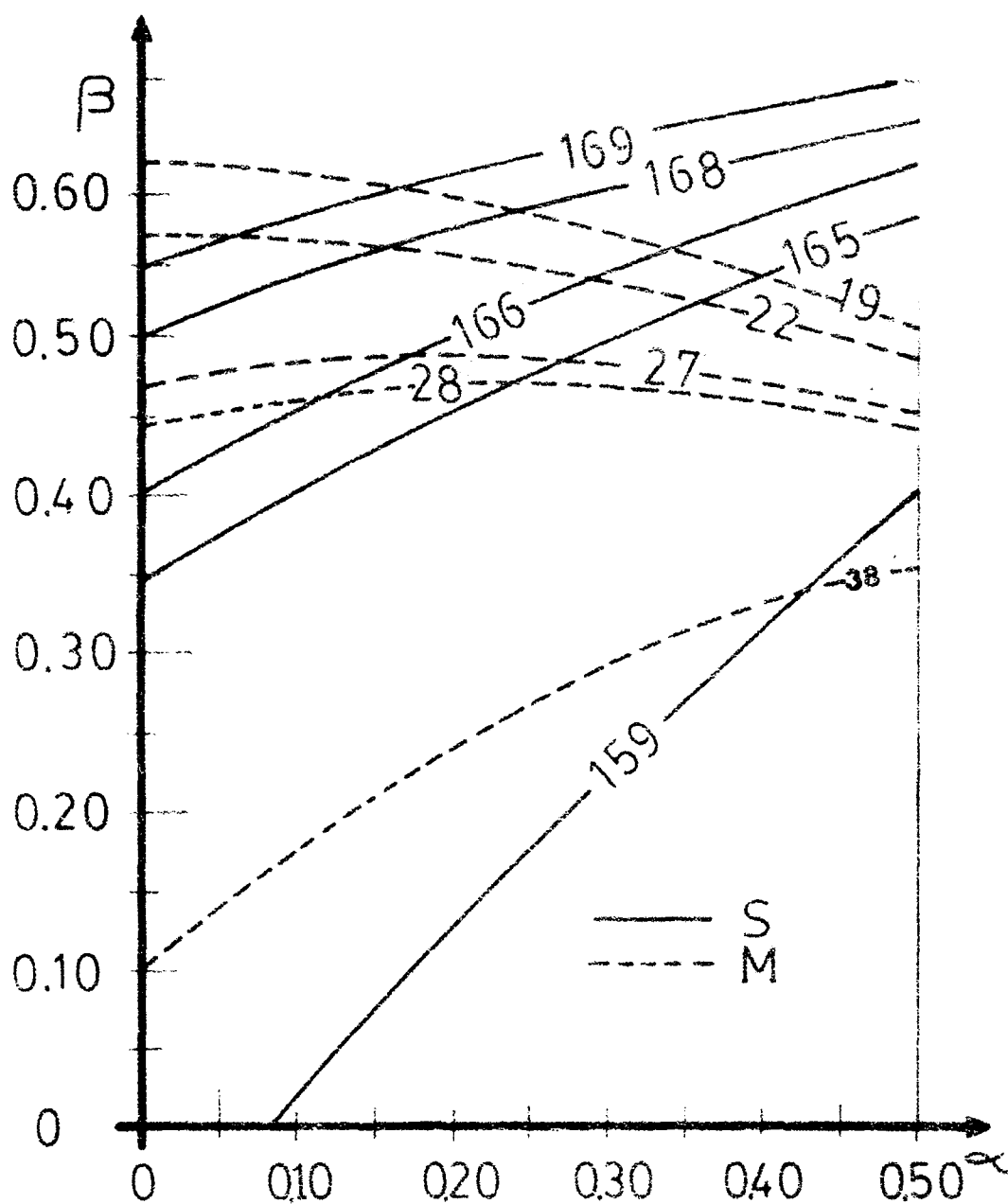


FIGURA 2: Curva de los valores de β vs. α que satisfacen a la ecuación 3, para valores fijos de φ .

REFERENCIAS

- 1 H.Warlimont y L.Delaey; Prog. in Mat.Sci., 18 (1974)
- 2 J.S.Bowles y J.K.Mackenzie; Acta Met., 2 (1954) 129,138, 224.
- 3 M.S.Wechsler, D.S.Lieberman y T.A.Read, Trans.AIME, 197 (1953) 1503
- 4 L.Kaufman y M.Cohen; Acta Met., 20 (1972) 333,779
- 5 M.A.Jaswon; Mechanism of Phase Transformation in Metals, Inst.Met.Monograph, 18 (1953) 173
- 6 M.Ahlers, Z.Metallkunde, 65 (1974) 636
- 7 G.B.Olson y M.Cohen; Met.Trans., 7A (1976) 1897
- 8 P.C.Clapp; Phys.Stat.Sol (b), 57 (1973) 561
- 9 Y.Murakami; J.Phys.Soc.Japan, 33 (1972) 1350
- 10 G.Guenin, M.Morin, P.F.Gobin, W.Dejonghe y L.Delaey Scripta Met. 11 (1977)
- 11 A.Nagasawa y Y.Ueda; J.Phys.Soc.Japan, 45 (1978) 1249
- 12 A.Nagasawa, N.Nakanishi, H.Morimoto, M.Takano, Y.Matsuo y T.Suzuki; J.Phys.Soc.Japan, 47 (1979) 535
- 13 M.Mori, Y.Yamada y G.Shirane; Solid Stat.Comm. 17 (1975) 127
- 14 G.Guenin, S.Hautecler, R.Pynn, P.F.Gobin y L.Delaey; Scripta Met. 13 (1979) 429
- 15 G.D.Sradrock, A.J.Perkins y R.F.Heheman ; Met.Trans., 2 (1971) 2769
- 16 C.M.Wayman, I.Cornelis y K.Shimizu; Scripta Met., 6 (1972) 507
- 17 H.Livingston y K.Mukherjee; J.App.Phys., 43 (1972) 4944
- 18 J.H.Everson, J.H.Chen y P.C.Clapp; Phys.Stat.Sol. (a) 59 (1980) 795
- 19 A.Nagasawa, K.Misunoya, N.Nakanishi, K.Enami y S.Nenno Scripta Met., 12 (1978) 409
- 20 K.Mukherjee, M.Chandrasekaran y F.Milillo; Shape Memory Effects in Alloys, Plenum Press, N.Y. (1975) 177
- 21 L.Delaey, A.J.Perkins y T.B.Massalski; J.Mat.Sci., 7 (1972) 1197

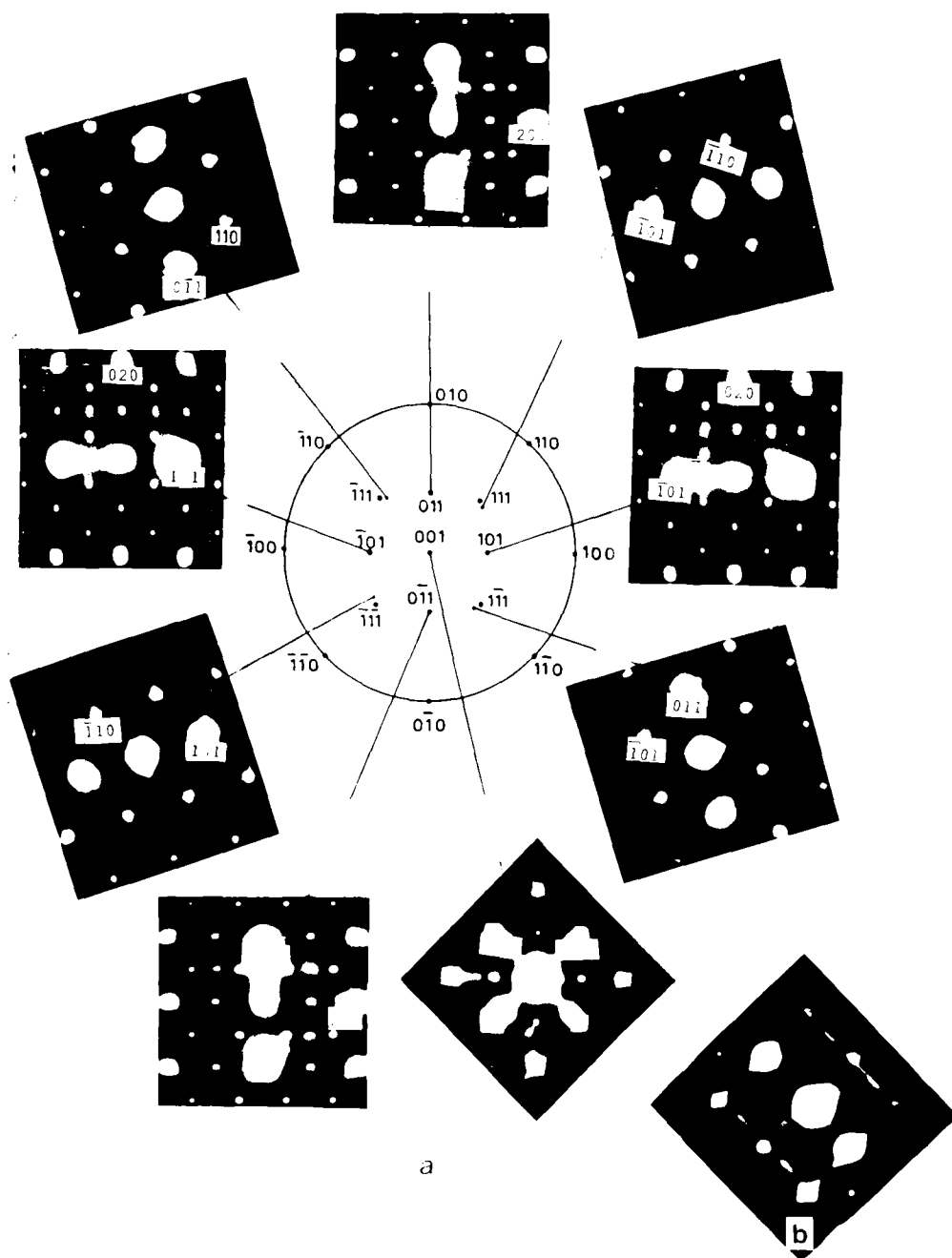
- 22 K.Otsuka, C.M.Wayman y H.Kubo; Met.Trans., 9A (1978) 1075
- 23 H.Kubo, A.Hamabe y K.Shimizu; Scripta Met. 10 (1976) 547
- 24 A.Nagasawa; J.Phys.Soc.Japan, 35 (1973) 489
- 25 M.Chandrasekaran y K.Mukherjee; a ser publicado en Met. Trans.
- 26 H.Kubo, K.Shimizu y C.M.Wayman; Met Trans., 8A (1977) 493
- 27 A.Nagasawa, J.Phys.Soc.Japan, 40 (1976) 93
- 28 A.Nagasawa, K.Mizunoya, N.Nakanishi, K.Enami y S.Nenno Scripta Met., 12 (1978) 409
- 29 H.Morikawa, K.Shimizu y Z.Nishiyama; Trans. JIM, 8 (1967) 145
- 30 W.Vandermeulen y A.Deruyttere; Met.Trans., 4 (1973) 1659
- 31 A.Prasetyo, F.REynaud y H.Warlimont; Acta Met.; 24 (1976) 100
- 32 S.Sato y K.Takesawa; Trans. JIM, 9 (1968) 525
- 33 K.Otsuka, C.M.Wayman y H.Kubo; Met.Trans., 9A (1978) 1075
- 34 C.L.Covey, K.M.Tatteff; Scripta Met., 10 (1976) 909
- 35 A .Prasetyo, F.REymaud y H.Warlimont; Acta Met., 24 (1976) 651
- 36 M.Chandrasekaran, L.Delaey, J.Van Paemel y R.Rapacioli; Z.Metallk., 67 (1976) 323
- 37 A.Nagasawa, A.Gyobu, K.Enami, S.Nenno y N.Nakanishi; Scripta Met. 10 (1976) 895
- 38 Y.Murakami, L.Delaey y G.Smeesters-Dullenkop f; Trans.JIM, 19 (1978) 317
- 39 E.Gillan y D.V.Wield; Scripta Met., 10 (1976) 965
- 40 Y.Murakami y S.Kachi; Trans. JIM, 20 (1979) 159
- 41 S.L.Sass; J.Less-Common Metals, 28 (1972) 157
- 42 L.Delaey, G.Van Tendeloo, J.Van Landuyt y Y.Murakami Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT 1979, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.
- 43 M.Ahlers; Scripta Met. 8 (1974) 213
- 44 M.Ipohorski; "Preparación de láminas delgadas metálicas para microscopía electrónica" CNEA 6 (1971)
- 45 H.Tas, L.Delaey y A.Deruyttere; Met.Trans., 4 (1973) 2833
- 46 J.Kakinoki y Y.Komura; Acta Cryst., 19 (1965) 137
- 47 J.Fakinoki; Acta Cryst., 23 (1967) 875

- 48 Z.Nishiyama, J.Kakinoki y S.Kajiwara; J.Physc.Soc.Japan
20 (1965) 1192
- 49 S.Kajiwara; J.Physc.Soc.Japan, 22 (1966) 795
- 50 S.Kajiwara; J.Physc.Soc.Japan, 27 (1969) 712
- 51 S.Kajiwara; J.Physc.Soc.Japan, 30 (1971) 768
- 52 T.Tadaki, M.Tokoro y K.Shimizu; Trans. JIM, 16 (1975) 285
- 53 H.Kubo y K.Shimizu; Trans. JIM, 17 (1976) 330
- 54 K.Shimizu; Mem.Inst.Sci.Ind.Res., Osaka Univ., 34 (1977) 9
- 55 S.Chakravorty y C.M.Wayman; Acta Met., 25 (1977) 989
- 56 H.Kubo y C.M.Wayman; Conference on Martensitic Transformations, ICOMAT 1979, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.
- 57 A.A.Fochettino y M.Ipohorski; Determinación de Profundidades y Espesores en Láminas Delgadas Mediante Técnicas de Estereo-Microscopía Electrónica. Publicación CNEA, Gerencia de Tecnología, 1972.
- 58 T.A.Schroeder y C.M.Wayman; Acta Met., 25 (1977) 1375
- 59 T.Saburi y C.M.Wayman; Acta Met., 27 (1979) 979
- 60 M.Chandrasekaran y K.Mukherjee; A ser publicado en Met. Trans. (1981)
- 61 M.Chandrasekaran; Comunicación Privada
- 62 R.Rapacioli, Tesis, Instituto Balseiro (1979)
- 63 G.A.Somorjai; Science, 201, N°4355 (1978) 489
- 64 G.A.Somorjai; Treatise on solid state chemistry, Vol.6A (1976) Editado por N.B.Hannay
- 65 R.Rapacioli y M.Ahlers; Scripta Met 7 (1973) 977
- 66 G.Barceló, Tesis, Instituto Balseiro (1981)
- 67 M.G.Lagally, Surface Physics of Materials, Vol.II Editado por J.M.Blakely
- 68 J.A.Appelbaum; Surface Physics of Materials, Vol.I Editado por J.M.Blakely

ALBUM DE FOTOGRAFIAS
DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

ALBUM DE FIGURAS CORRESPONDIENTES AL CAPITULO III

(Resultados experimentales)



FUGURA 1 :

a) Diagramas de difracción obtenidos rotando una muestra con la superficie paralela a (001). Los ejes de zona de los diferentes diagramas se muestran en la proyección estereográfica. Nótese la ausencia de reflexiones extras.

b) Eje de zona [001] de una muestra (001) adelgazada con un pulido "rápido", donde se observan reflexiones extras,

Los índices se refieren a la estructura bcc B_2 .

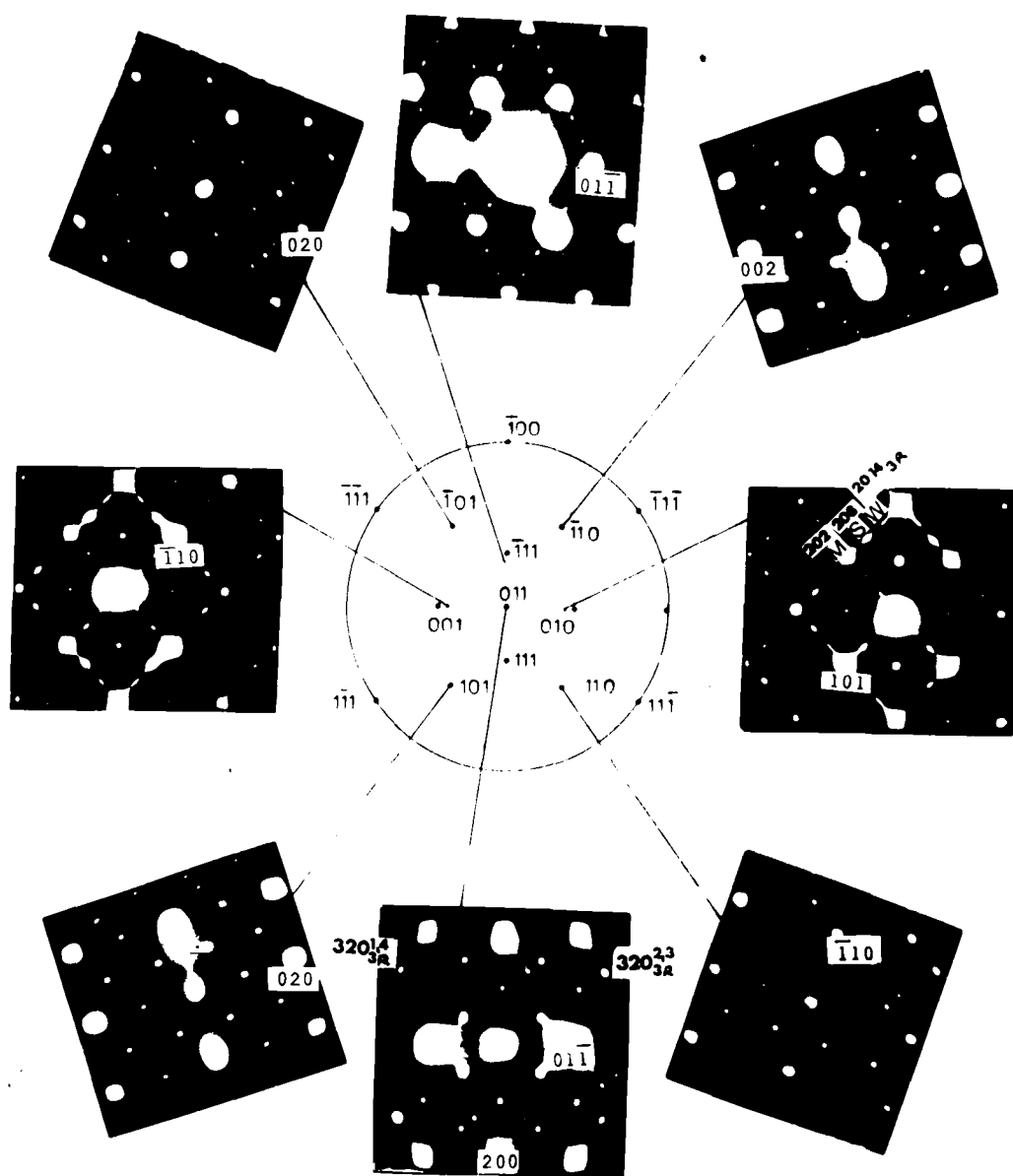


FIGURA 2: Diagramas de difracción obtenidos rotando una muestra con la superficie paralela a (011). Nótese la presencia de reflexiones extras algunas de las cuales están indexadas con el subíndice 3R.

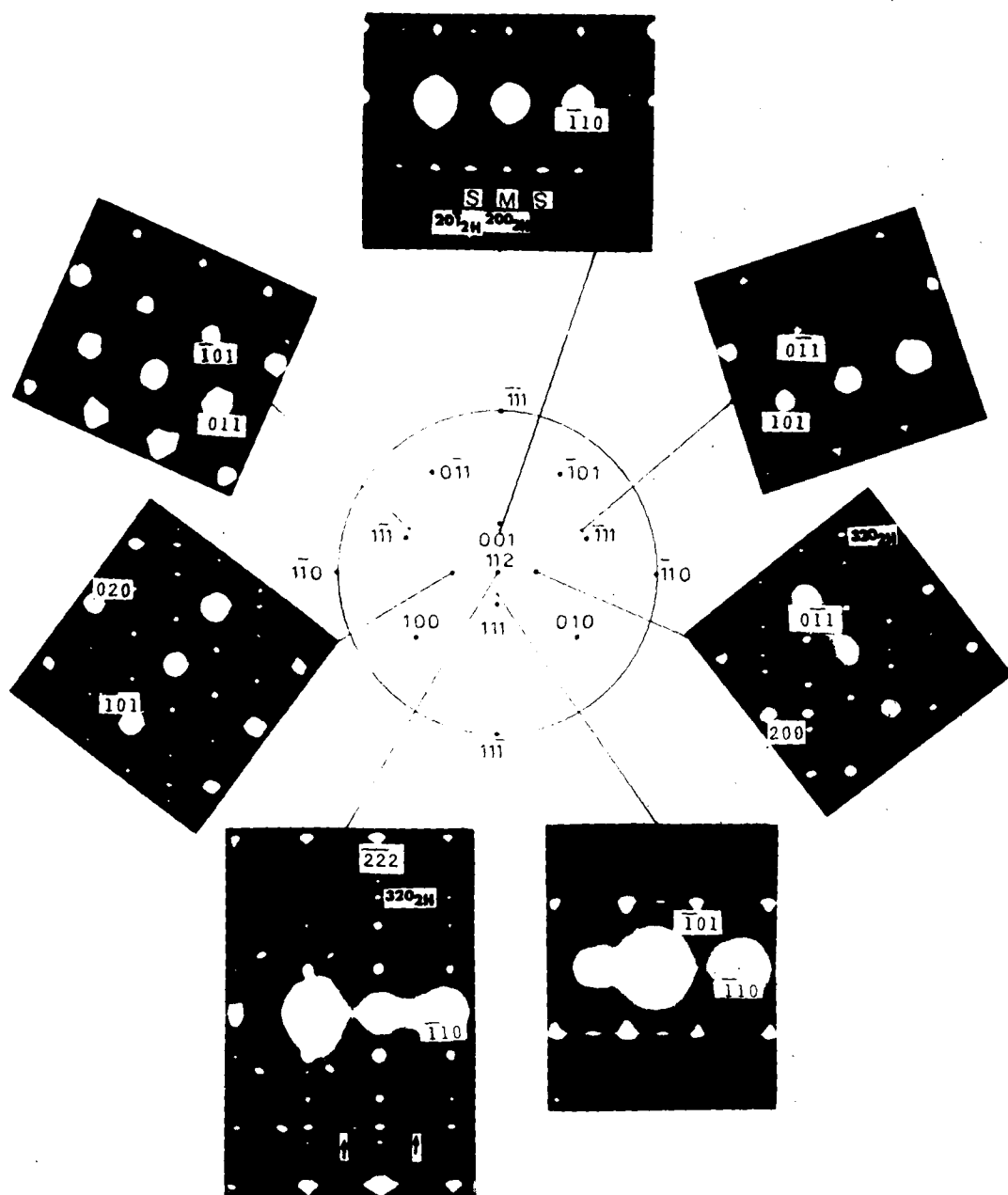


FIGURA 4: Diagramas de difracción obtenidos rotando una muestra (112) . Algunas reflexiones extras están indexadas con el subíndice $2H$.

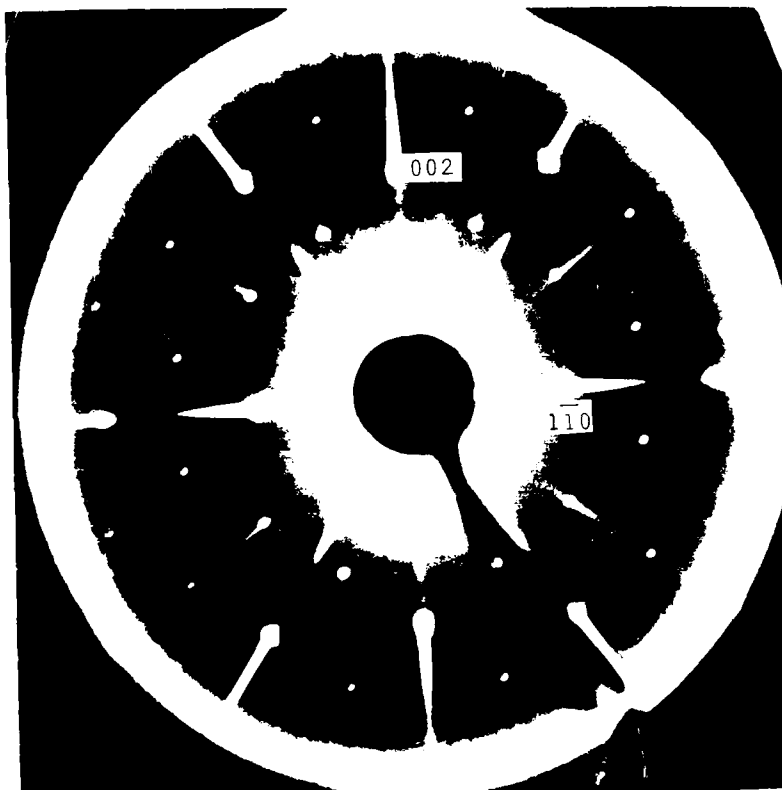


FIGURA 7: Diagrama de difracción del eje de zona $[011]_{\beta}$ de una muestra (011) tomado con el método de precesión de rayos-x. Nótese la ausencia de reflexiones extras.



FIGURA 8: Diagrama de difracción del eje de zona $[001]_{\beta}$ de una muestra (011) tomado con el método de precesión de rayos-x. Nótese la ausencia de reflexiones extras.

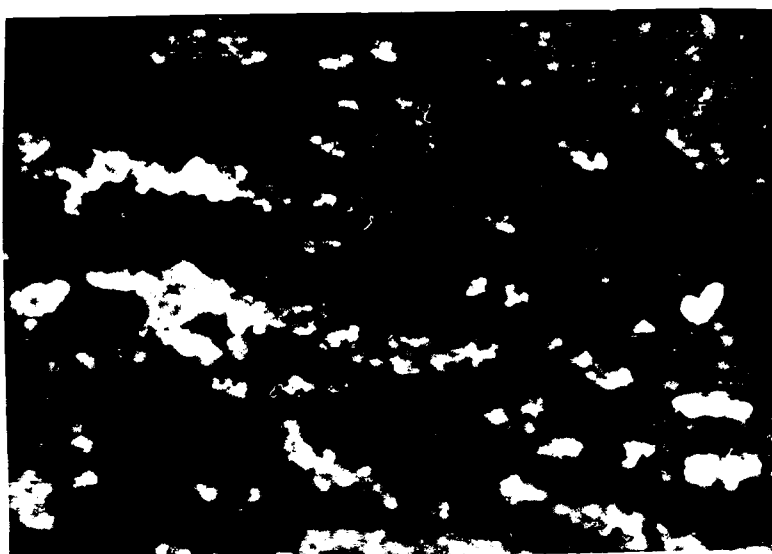


FIGURA 9: Campo oscuro tomado con la reflexión 320_{3R} de las variantes 1 y 4 de la martensita superficial (Ver fig.2).

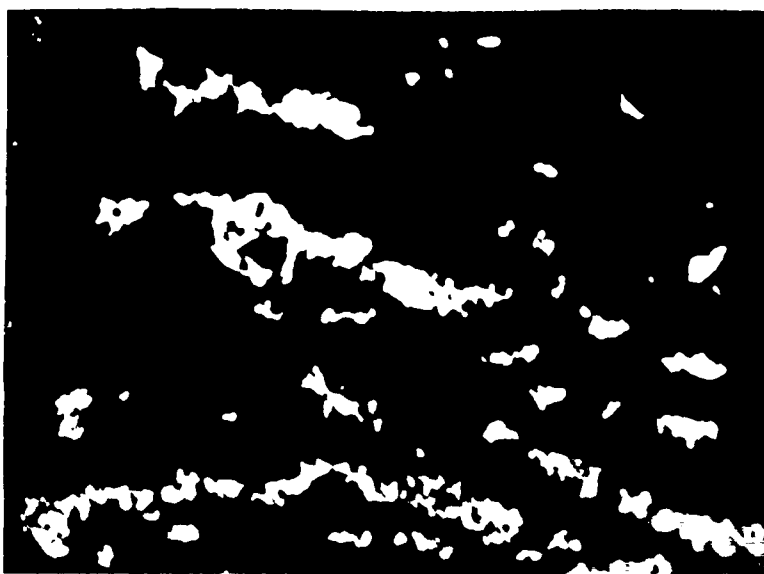


FIGURA 10: Campo oscuro tomado con la reflexión 208_{3R} de la variante 4 (Ver fig. 2).

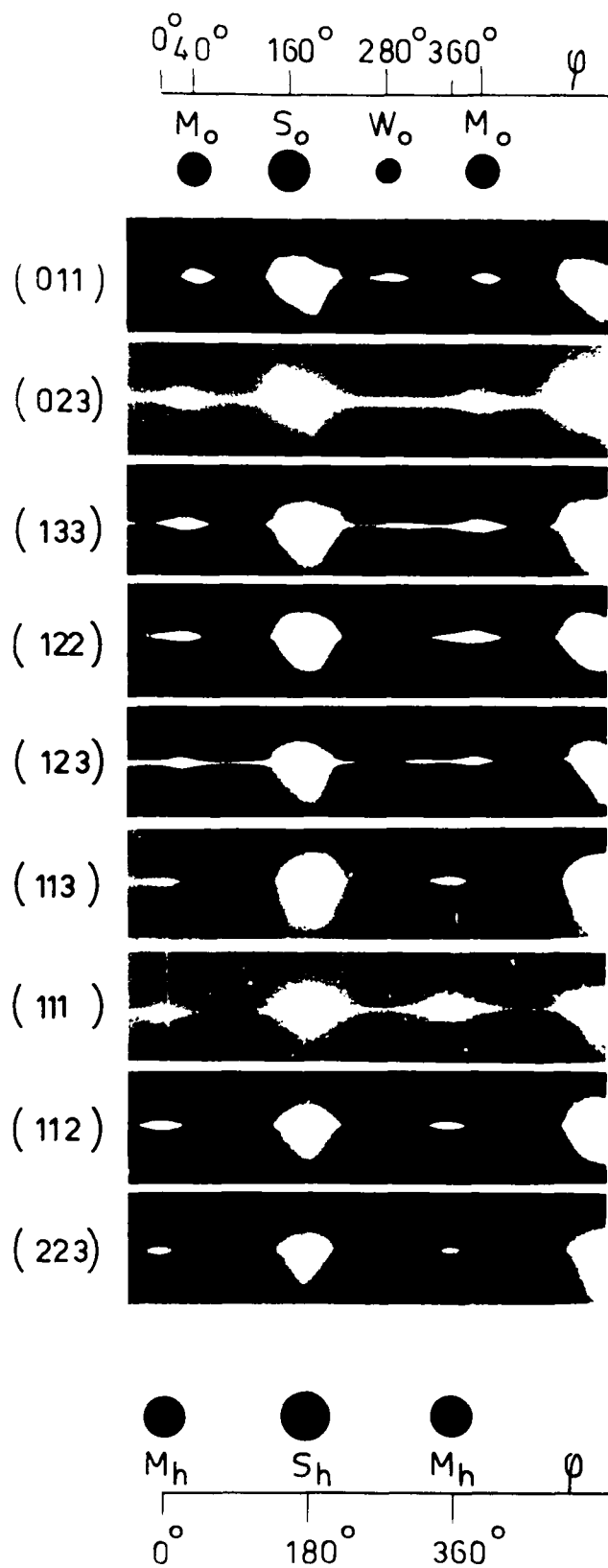


FIGURA 13. Distribución de intensidades a lo largo de un período del eje C^* de la martensita superficial ($h = 3n-1$, $k = \text{par}$) de muestras con distintas orientaciones que se indican a la izquierda de su respectivo diagrama.

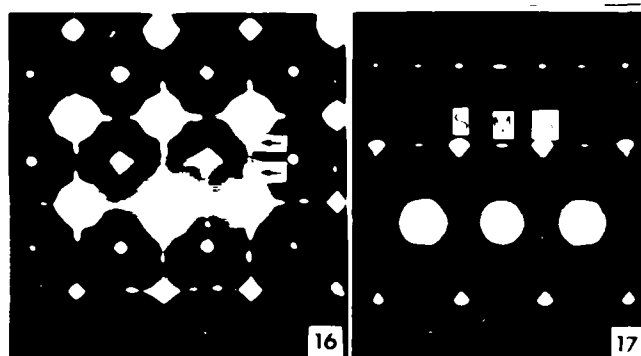
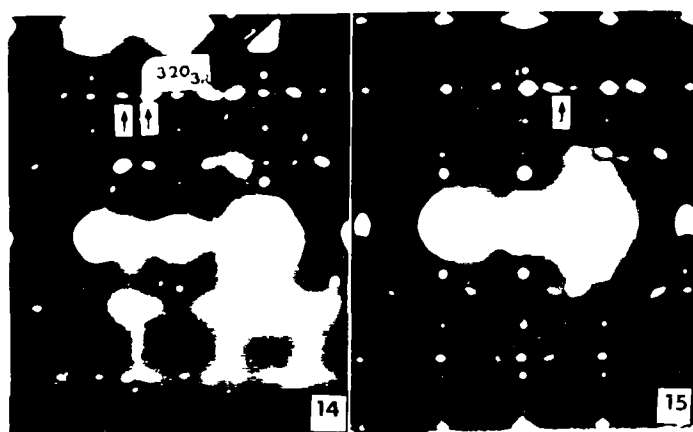


FIGURA 14: Diagrama de difracción del eje de zona $[112]_p$ de la muestra (011). Las reflexiones señaladas con una flecha indican que existe una distorsión monoclinica en la estructura de la martensita superficial.

FIGURA 15: Diagrama de difracción del eje de zona $[112]_p$ de la muestra (123). Aquí también se observan reflexiones que indican una distorsión monoclinica.

FIGURA 16: Diagrama de difracción del eje de zona 001 de una muestra (011) de Cu-Al-Ni. Nótese la presencia de reflexiones correspondientes a una estructura 3R.

FIGURA 17: Diagrama de difracción del eje de zona $[111]_p$ de una muestra (112) de Cu-Zn. Nótese la modulación correspondiente a una estructura 2H.

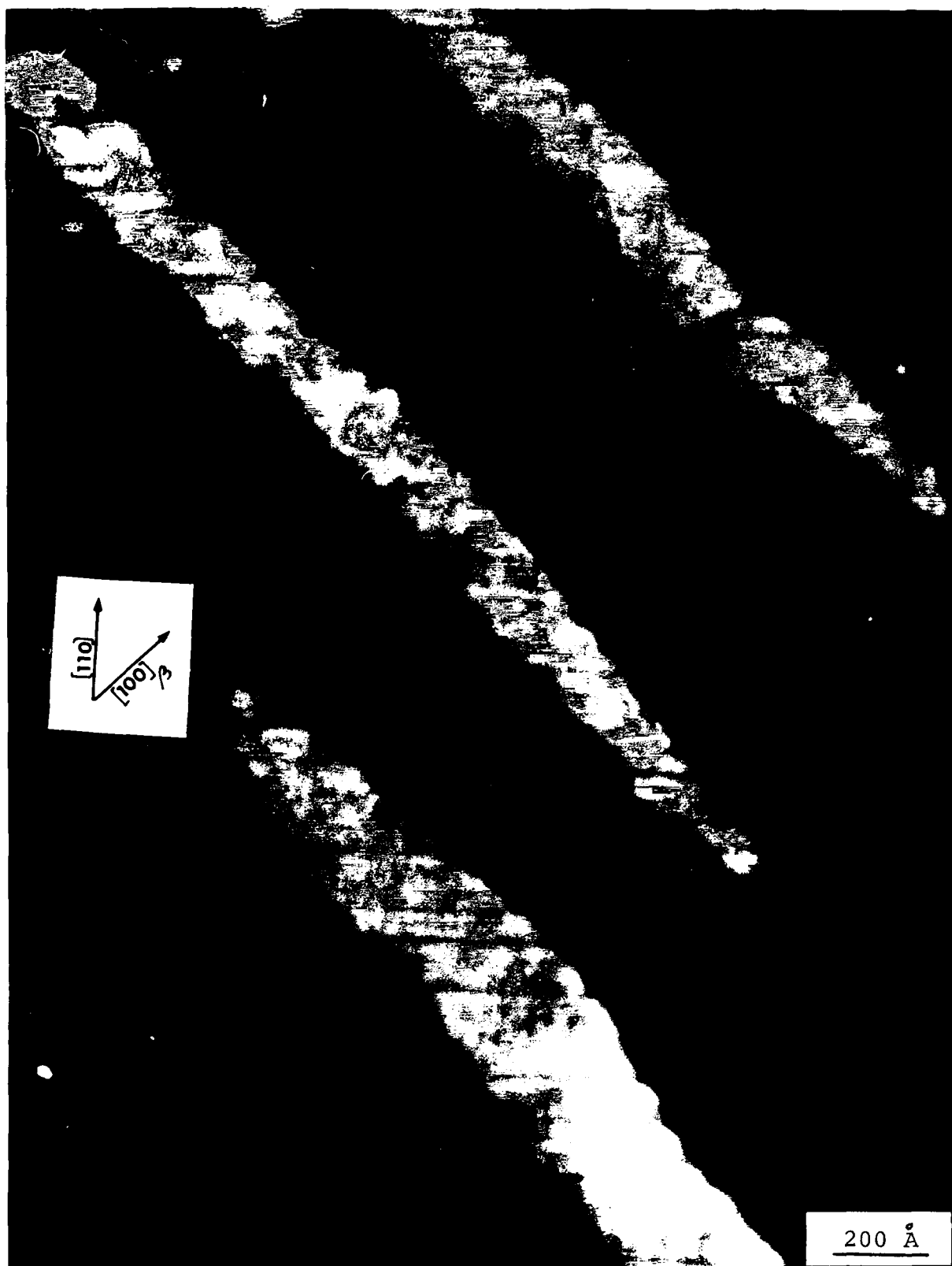


FIGURA 18: Campo oscuro tomado con la reflexión 208_{3R} de la variante 3 de la martensita superficial en una muestra (011). El haz de electrones incide en la dirección $\sim [001]_{\beta}$.



FIGURA 19: Campo oscuro tomado con la reflexión 208_{3R} de la variante 1 en la misma región de la figura 18. Nótese el contraste de las fallas internas y la interfase entre ambas variantes.

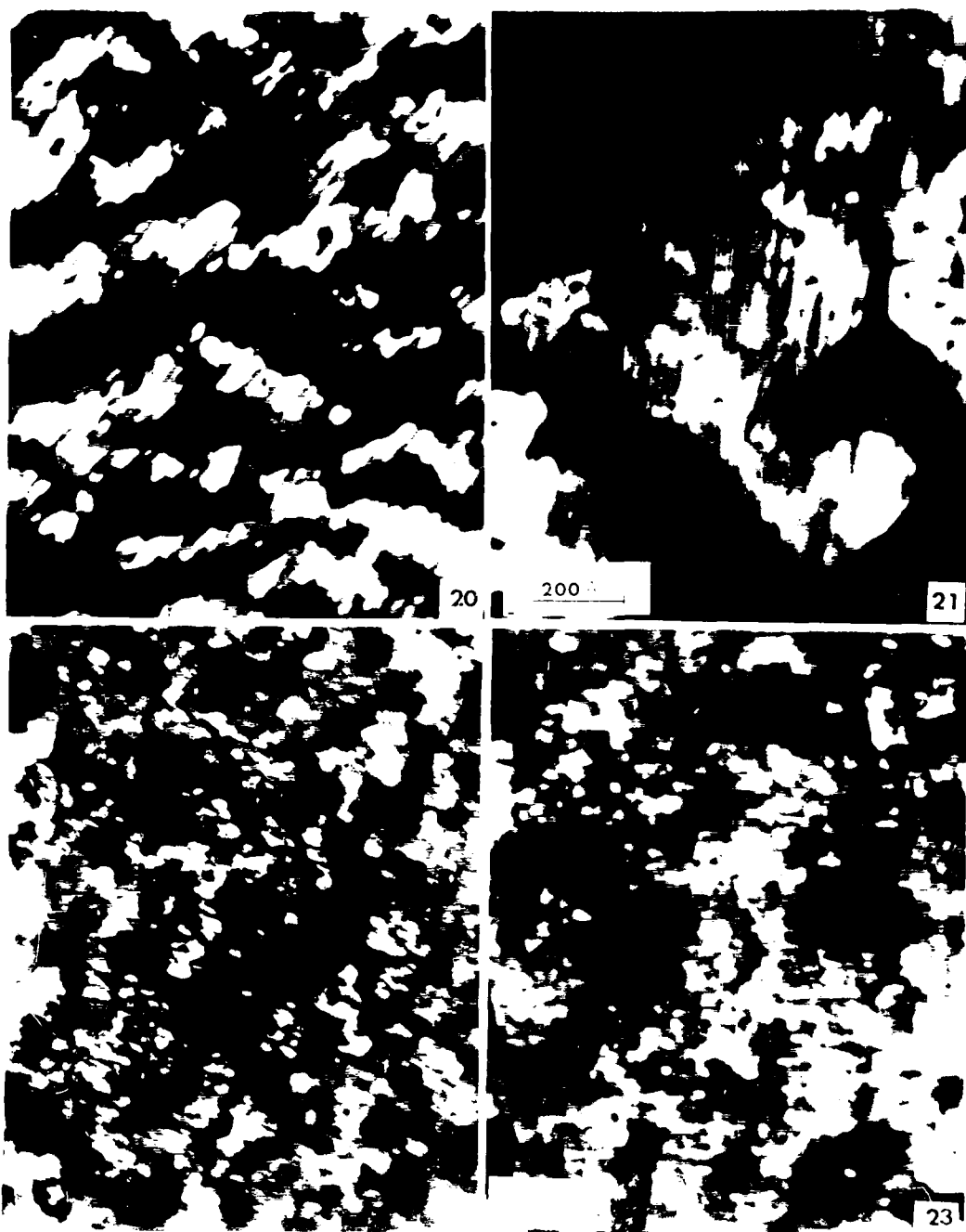


FIGURA 20: Campo oscuro tomado con la reflexión 208_{3R} de la variante 2 en una muestra (023) (Pulido "lento"). La zona oscura corresponde a la variante 4.

FIGURA 21: Lo mismo que la anterior pero la muestra adelgazada con el pulido "rápido".

FIGURA 22: Campo oscuro tomado con la reflexión 208_{3R} de la variante 1 de la martensita superficial en una muestra (122), la zona oscura corresponde a la variante 2.

FIGURA 23: Campo oscuro tomado con la reflexión 208_{3R} de la variante 1 en una muestra (133)

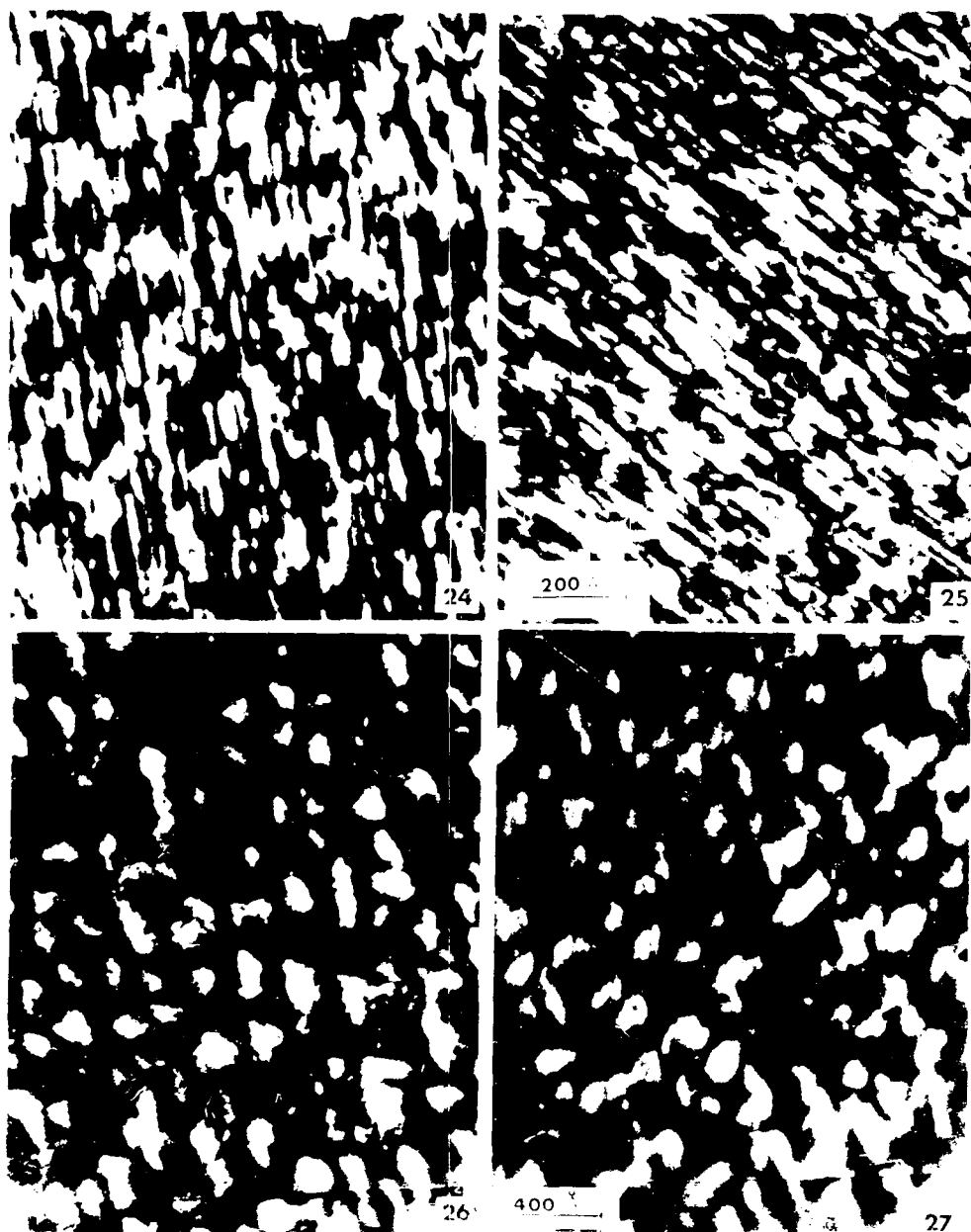
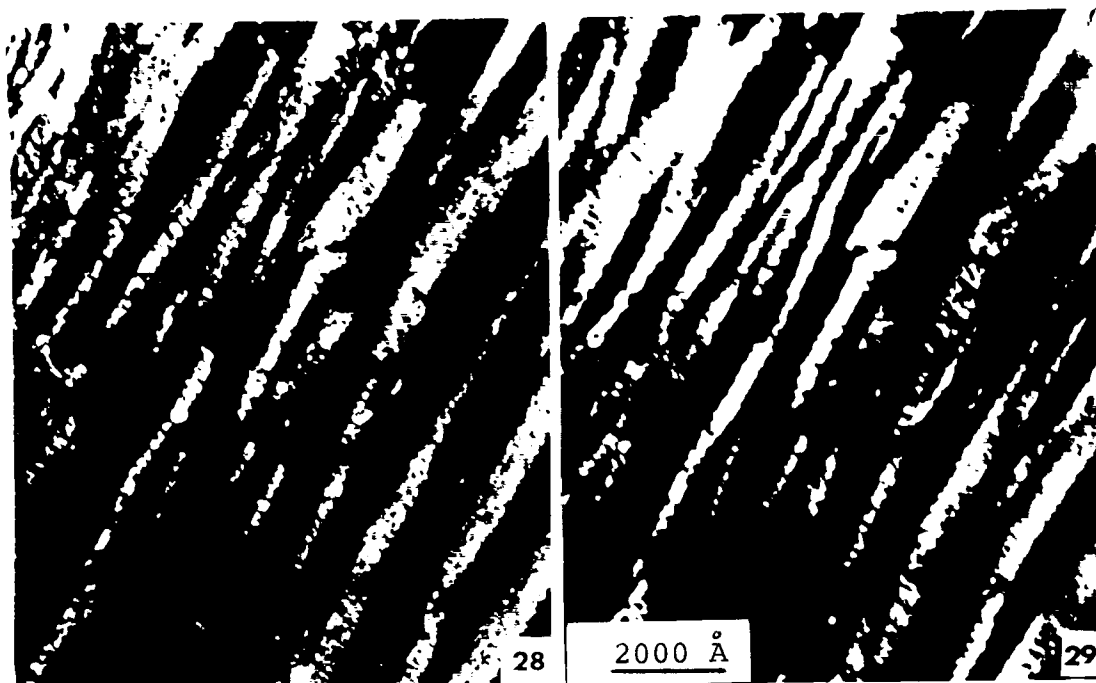


FIGURA 24: Campo oscuro tomado con la reflexión 208_{3R} en una muestra (123)

FIGURA 25: Campo oscuro tomado con la reflexión 201_{2H} en una muestra (112)

FIGURA 26: Campo oscuro tomado con la reflexión 110_{2H} de la variante 1 en una muestra (111). El haz de electrones incide en la dirección $\sim [111]_{\beta}$

FIGURA 27: Lo mismo que la anterior pero para la variante 2.



Figuras 28 y 29: Por estereo en campo oscuro tomados con la reflexión 320_{3R} de las variantes 1 y 3 en una muestra (011)

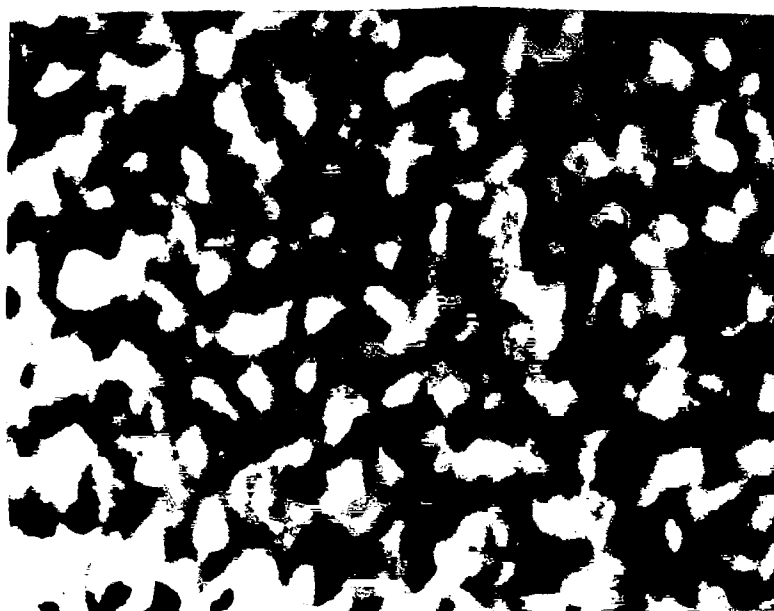


FIGURA 34: Campo oscuro tomado con las reflexiones 020_{2H} y 002_{β} . El haz de electrones incide en la dirección $[110]_{\beta}$.

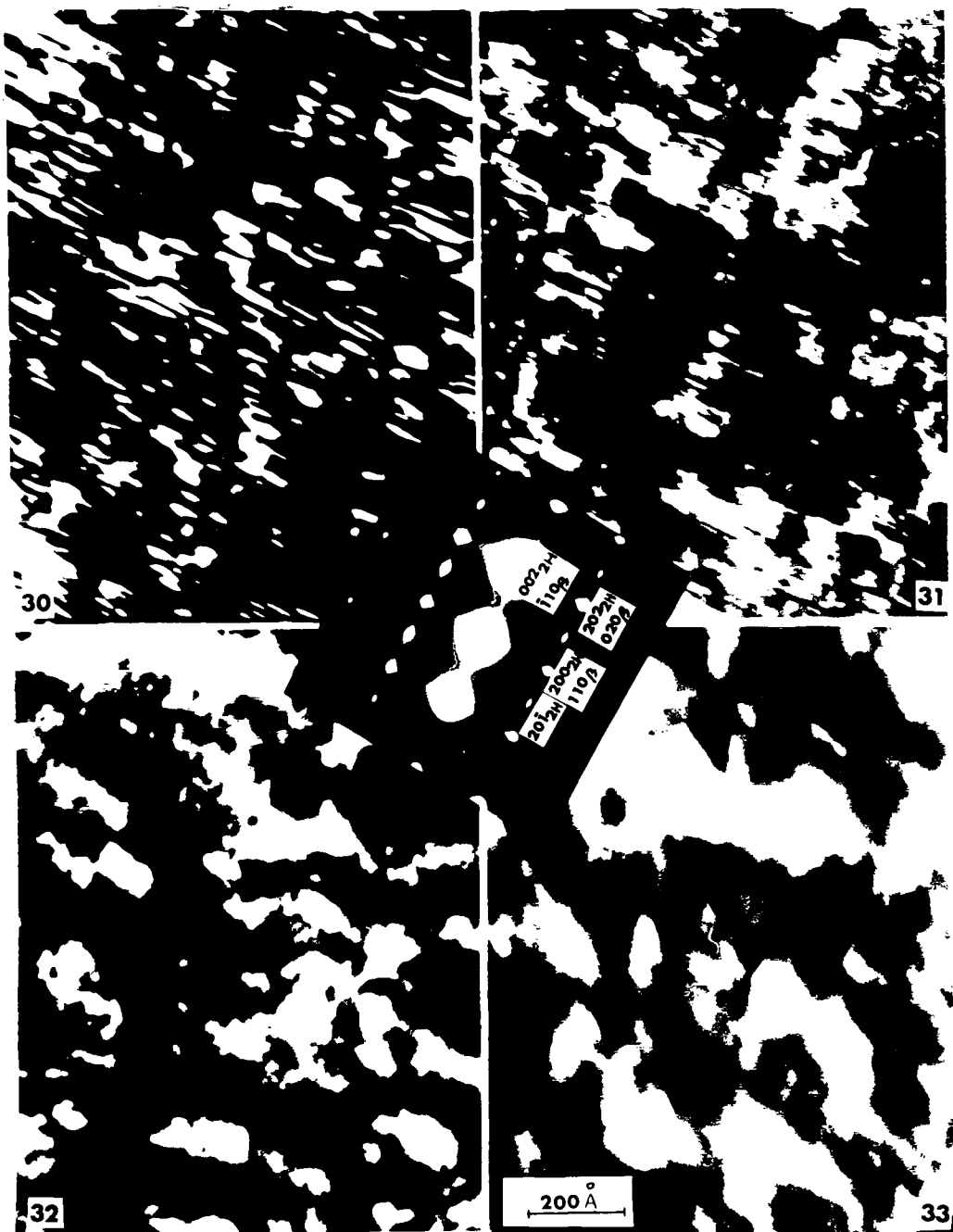


FIGURA 30: Campo oscuro tomado con la reflexión $20\bar{1}_{2H}$ en una muestra (223). El haz de electrones incide en la dirección $\sim[001]_{\beta}$

FIGURA 31: Campo oscuro tomado con las reflexiones 200_{2H} y 110_{β} . Nótese el contraste producido por las fallas internas.

FIGURA 32: Campo oscuro tomado con las reflexiones 002_{2H} y 110_{β} , aquí el contraste producido por las fallas internas ha desaparecido.

FIGURA 33: Campo oscuro tomado con las reflexiones 202_{2H} y 020_{β} .

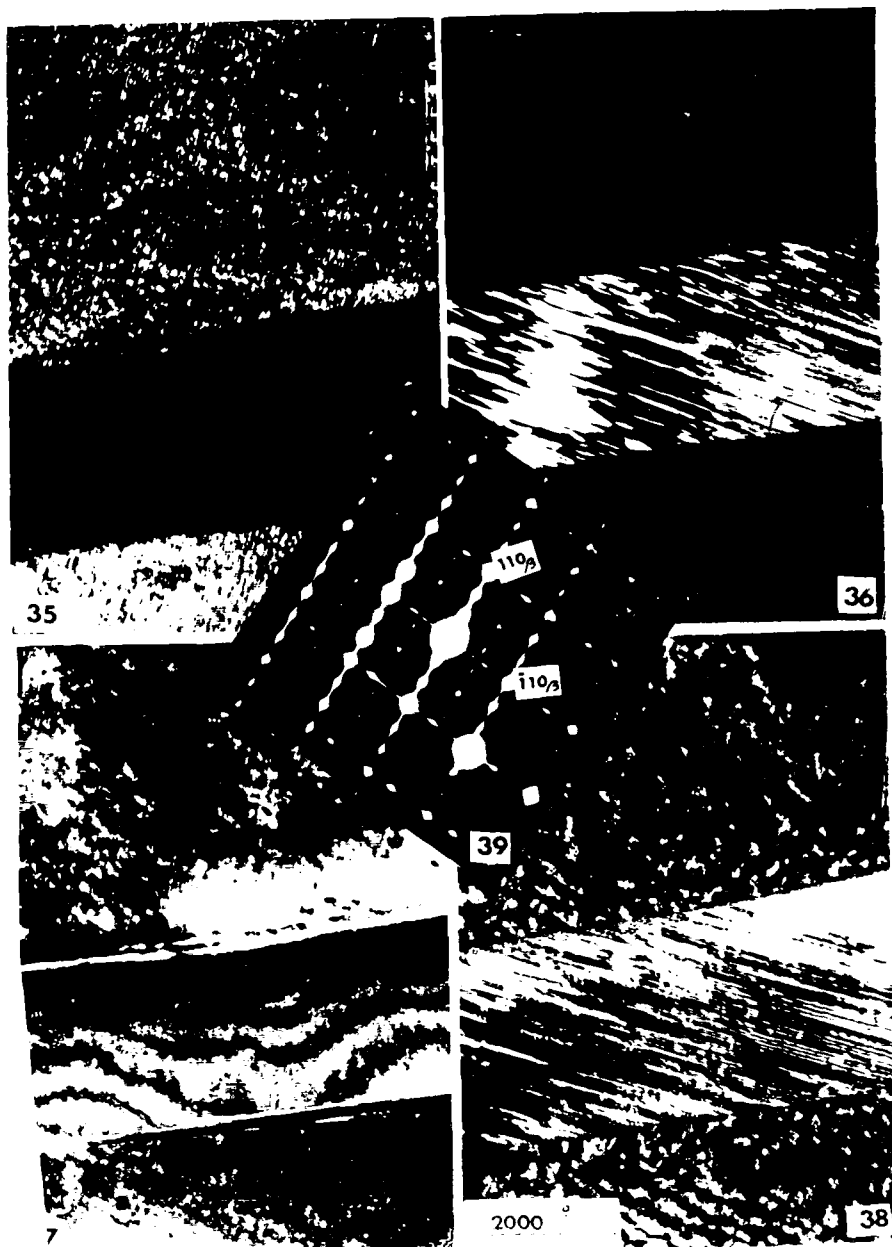


FIGURA 35: Campo oscuro tomado con la reflexión 208_{β} de la martensita superficial en una muestra (123). El haz de electrones incide en la dirección $[001]_{\beta}$.

FIGURA 36: Campo oscuro de la placa de martensita de volumen.

FIGURA 37: Campo oscuro tomado con la reflexión 110_{β} y la concurrente con ésta de la martensita superficial y β de la placa de martensita de volumen.

FIGURA 38: Idem anterior pero con la reflexión $\bar{1}10_{\beta}$

FIGURA 39: Diagrama de difracción del eje de zona $[001]_{\beta}$ donde se observan las reflexiones extras provenientes de la martensita superficial (en dirección $[\bar{1}10]_{\beta}$) y de la placa de martensita de volumen (en la dirección $[\bar{1}10]_{\beta}$).

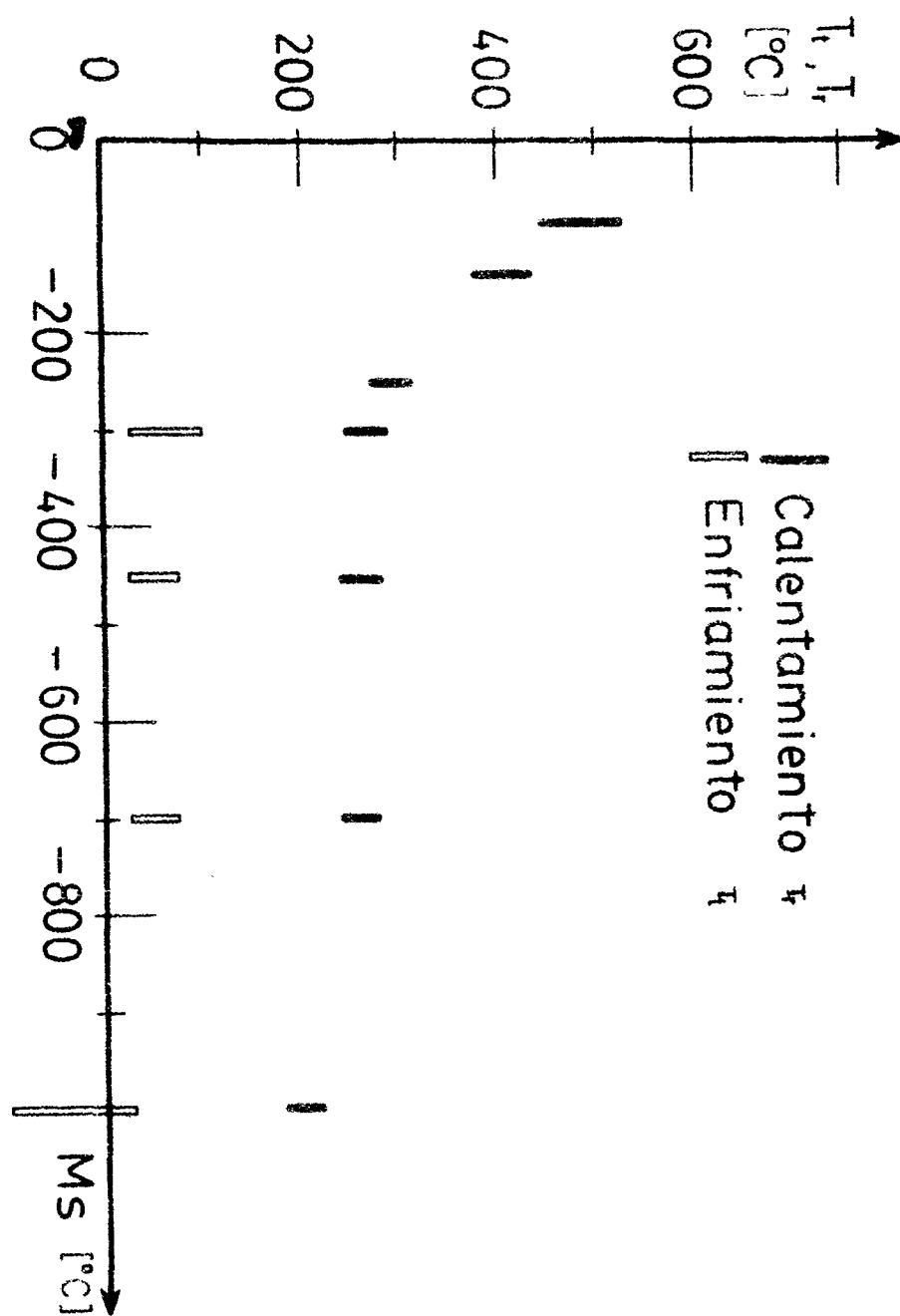
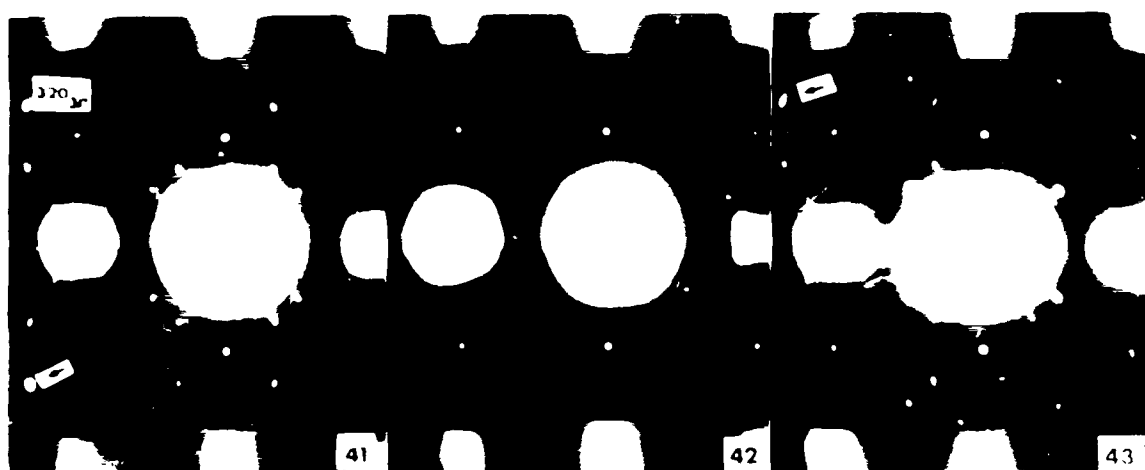


FIGURA 40: Rango de temperaturas en el que la martensita superficial desaparece (T_r) y reaparece (T_t) versus la temperatura hipotética extrapolada de transformación en el volumen (M_s)



FIGURAS 41, 42, 43: Diagramas de difracción del eje de zona $[011]_B$ en una muestra (011), antes de calentar (hay mart.sup.) a $\sim 280^\circ\text{C}$ (la mart.sup. y el orden DO_3 del volumen desaparecen) y enfriando a temperatura ambiente la martensita superficial reaparece.