

04.81.05

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

"ESTABILIDAD DE LAS ESTRUCTURAS DE FASE MARTENSITICA EN  
ALEACIONES DE Cu Zn Al"

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



Dr. Manfred Ahlers  
Asesor Científico



Gabriel N. Barceló  
Doctorando

San Carlos de Bariloche

1 9 8 1

A mi esposa y a mis hijos,  
por su maravillosa compañía  
y por las horas que les quité  
para dedicarlas a este trabajo.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente al Dr. Manfred Ahlers su magnífico y docto asesoramiento, así como su constante disposición y la importante cuota de confianza que tuvo a bien depositar en mí.

Agradezco también al Dr. Ricardo Rapacioli el fundamental apoyo que me brindó a lo largo de todo este trabajo asesorándome desde su amplio conocimiento de los temas relacionados con el mismo, en particular en los experimentos con microscopia electrónica.

Quiero agradecer también:

Al Lic. Carlos Lovey por su apoyo en el microscopio electrónico.

Al Dr. Muthuswami Chandrasekaran por su colaboración en la interpretación de los diagramas de difracción de electrones.

Al Sr. Raúl Stucke por su eficiencia y disposición en las tareas de apoyo técnico, así como por la perfección de los dibujos.

Al Dr. Eduardo Savino por sus comentarios sobre el formalismo empleado.

Al Dr. Alan G. Crocker por sus comentarios sobre el Capítulo II.

Al personal de Secretaría por dar a este trabajo la forma externa que lo hace más presentable.

Al Ing. Carlos Layán, de Y.P.F., porque sin comprenderme, me apoyó en una decisión fundamental de mi vida.

Al personal de la División Metales del CAB por su constante colaboración.

Al personal de la Imprenta de la División Electromecánica del CAB por su buena voluntad en la impresión de esta tesis.

A todo el personal del Centro Atómico Bariloche.

A mi madre

A la Srta. Ester Moricz que pasó en limpio este trabajo robándole horas a su descanso.

## RESUMEN

Cuando se aplican tensiones sobre cristales de una fase martensítica de aleaciones con base de metales nobles, se observan muchas veces modos de deformación particulares, asociados a un cambio de forma que suele ser parcial o totalmente reversible ante la desaparición de las tensiones.

En el presente trabajo se estudió el efecto goma (o rubber), una transformación por tensiones de la fase martensítica a una fcc, y se propuso una transformación de esta misma fase a una estructura hexagonal. Para obtenerla se dedujo un sistema de deformación que proporcionó resultados experimentales satisfactorios. La estabilidad de las fases en juego en las transformaciones se discutió por medio de un formalismo que incluye energías de interacción química entre pares. La aleación empleada fue CuZnAl a diferentes concentraciones.

Un monocristal martensítico puede obtenerse aplicando tensiones sobre un monocristal de nuestra fase  $\beta$  ordenada, mantenida en forma metaestable algo por encima de la temperatura de transformación martensítica espontánea ( $M_s$ ). La estructura resultante posee un orden heredado de la fase de alta temperatura.

Si estos cristales, ya en fase martensítica, son sometidos a una tensión con la misma dirección y sentido contrario a aquélla que sirvió para inducirlos desde la fase  $\beta$ , aparecen en él bandas de deformación que abarcan toda la sección del cristal. Estas bandas desaparecen al quitar la tensión, pero quedan retenidas al mantenerla durante 24 hs. El efecto se denomina goma (rubber).

Al hacer el análisis de la transformación en nuestros materiales, se encontró que la fase resultante es una nueva variante de la misma estructura. La fuerza de recuperación se discute con un modelo que se basa en pares de átomos desordenados existentes en la fase  $\beta$ , que en ella poseen energía

de formación iguales y que pasan con la transformación a configuraciones distintas desde el punto de vista energético, según sea el sentido de la tensión de transformación.

Cuando un monocristal martensítico obtenido por tracción a partir de una muestra de fase  $\beta$  con eje tensil cercano a  $(100)_\beta$ , es tensionado más allá de la transformación martensítica total, se observa un nuevo modo de deformación que provoca un color rosado sobre su superficie. Al quitar la tensión, la transformación desaparece, y el cristal recupera su forma original. La fase inducida resultó ser cúbica centrada en las caras. Se confeccionó un modelo que explica la transformación por fallas de apilamiento en los planos compactos de la martensita y las energías de transformación se describen por interacciones químicas entre pares.

En una tercera parte, se propusieron varios mecanismos posibles para obtener por tensiones una transformación de la martensita a una estructura hexagonal; se ensayaron los mismos y se obtuvo la transformación, cuya baja tensión crítica implicó que las energías libres de la fase martensítica y la hexagonal son muy semejantes.

Finalmente, se hizo una discusión del formalismo empleado en el análisis de los resultados; es decir, del modelo de interacciones químicas entre pares, definiendo su rango de validez, y las suposiciones necesarias para su aplicación en cada caso.

## ABSTRACT

When martensitic crystals of noble metal-based alloys are subjected to stresses, particular deformation modes are observed, associated with a shape change which is often completely or partially reversible on withdrawing the stress.

In this work, we have studied the rubber effect, and a stress induced transformation from the martensite to an fcc phase. By selecting an appropriate deformation system a transformation from the martensite to the hexagonal phase could also be observed. The stability of the phases involved in the transformation is discussed using a formalism which includes pairwise chemical interaction energies. The alloys used are CuZnAl of various concentrations.

A martensite single crystal can be obtained by applying a stress on a single crystal of the ordered  $\beta$  phase in its metastable supercooled state at a temperature somewhat higher than that for spontaneous martensitic transformation ( $M_s$ ). The resulting structure possessing an order inherited from the high temperature phase.

If these crystals are stressed on the same axis and opposite direction than the stress which served to induce them, deformation bands appear, covering the whole cross section of the sample. These bands disappear again on withdrawing the stress immediately, but are retained after keeping the stress applied for 24 hours. The phenomena is called "rubber" effect.

On analysing the transformation in our materials, the new phase was found to be a new variant of the same structure. The driving force for recovery is attributed to disordered atom pairs existing already in the  $\beta$  phase, but passing to different configurations on transformations to martensite, depending on the direction of the stress.

When a martensite single crystal induced by tension with a tensile axis close to  $(100)_\beta$ , is stressed beyond its complete martensitic transformation, a new deformation mode is observed, which yields a pink colour on its surface. On withdrawing the stress, the crystal regains its original shape. The phase which is induced is face centered cubic. A model is proposed, which explains the transformation by stacking faults movements on the martensite close packed planes. The transformation energies are analysed in terms of pairwise chemical interaction energies.

In a third part, it was successfully attempted to obtain a stress induced phase transformation of the martensite to a hexagonal structure, by appropriately selecting the stress axes. The corresponding critical stress is low and implies that the free energies of the martensitic and hexagonal phase are very similar.

Finally, a discussion of the formalism used in the analysis of the results is presented, defining its validity range, and the assumptions needed for its use in each case.

INDICE

INTRODUCCION	1
I. CONSIDERACIONES PREVIAS Y TECNICAS EXPERIMENTALES	3
<u>I.1. EL MATERIAL Y LA TRANSFORMACION MARTENSITICA</u>	3
I.1.1. La fase $\beta$ de alta temperatura	3
I.1.2. Descripción del orden	3
I.1.3. La estructura martensítica	4
I.1.3.1. El plano basal	5
I.1.3.2. El apilamiento	5
I.1.3.3. La distorsión monoclinica	6
I.1.4. La transformación martensítica	7
I.1.4.1. Cristalografía de la transformación	7
I.1.4.2. La transformación por temperatura	12
I.1.4.3. Temperatura de transformación vs. concentración	12
I.1.4.4. La transformación inducida por tensiones	13
I.1.4.5. Termodinámica de la transformación	14
I.1.5. Transformaciones inducidas por tensión en la fase martensítica	16
<u>I.2. METODOS EXPERIMENTALES</u>	18
I.2.1. Preparación de aleaciones	18
I.2.2. Crecido de monocristales	18
I.2.3. Maquinado de probetas	18
I.2.4. Obtención de monocristales en fase martensítica	19
I.2.5. Electropulido para microscopía ótica (M.O.)	19
I.2.6. Dispositivos de deformación	20
I.2.7. Dispositivos para orientación de monocristales	20
I.2.8. Muestras para microscopía electrónica (M.E.)	21
I.2.9. Equipos	21
<u>I.3 TECNICAS DE ANALISIS DE RESULTADOS</u>	24
I.3.1. Caracterización de los diagramas de Laue de las fases martensíticas	24
I.3.2. Orientación de planos cristalinos por el método de dos superficies	26
I.3.3. Orientación de planos cristalinos por el método de multisuperficies	27

II.	SEUDOELASTICIDADES DE LA FASE MARTENSITICA	29
II.1.	<u>DETALLES EXPERIMENTALES</u>	29
II.2.	<u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>	29
II.2.1.	Cristalografía y parámetros de la transformación	30
II.2.2.	Las tensiones de transformación	31
II.2.3.	Ciclado	32
II.2.4.	Microscopía óptica	32
II.2.5.	Otras experiencias	35
II.3.	<u>DISCUSION</u>	35
II.3.1.	Cristalografía	35
II.3.1.1.	La transformación	35
II.3.1.2.	El efecto del ciclado	39
II.3.2.	La fuerza impulsora de la retransformación	40
III.	LA TRANSFORMACION A fcc	46
III.1.	<u>INTRODUCCION</u>	46
III.2.	<u>DETALLES EXPERIMENTALES</u>	46
III.3.	<u>RESULTADOS</u>	48
III.4.	<u>DISCUSION</u>	53
III.4.1.	Cristalografía de la transformación	53
III.4.2.	Termodinámica de la transformación	55
III.5.	<u>CONCLUSIONES</u>	61
IV.	TRANSFORMACION A hcp	65
IV.1.	<u>INTRODUCCION</u>	65
IV.2.	<u>LA TRANSFORMACION</u>	65
IV.2.1.	Posibles mecanismos para la transformación	
	18 R - hcp	65
IV.2.2.	Estudio de las alternativas	66

IV.3.	<u>DETALLES EXPERIMENTALES, RESULTADOS Y DISCUSION DE LAS OPCIONES</u>	67
IV.3.1.	Opción b	67
IV.3.1.1.	Detalles experimentales	67
IV.3.1.2.	Resultados experimentales	68
IV.3.1.3.	Discusión	68
IV.3.2.	Opción c	68
IV.3.2.1.	Detalles experimentales	68
IV.3.2.2.	Resultados experimentales	69
IV.3.2.3.	Discusión	69
IV.3.3.	Opción d	69
IV.3.3.1.	Detalles experimentales	69
IV.3.3.2.	Resultados experimentales	70
IV.3.3.3.	Discusión	73
IV.3.3.3.1.	Cristalografía de la transformación	73
IV.3.3.3.2.	Estabilidad de las fases	74
V.	DISCUSION GENERAL	80
V.1.	<u>DEL FORMALISMO USADO PARA DESCRIBIR EL ORDEN</u>	80
V.1.1.	El coeficiente	81
V.1.2.	La aproximación $c/a = 1$	83
V.1.3.	La variación de $m_{AB}^i$ con la composición	86
V.1.4.	Número de vecinos significativos para el cálculo	87
VI.	CONCLUSIONES	
VI.1.	<u>DEL TRABAJO EXPERIMENTAL</u>	91
VI.2.	<u>DEL ANALISIS DE LOS RESULTADOS</u>	92
	APENDICE 1	A1
	APENDICE 2	A5
	APENDICE 3	A8
	APENDICE 4	A12
	APENDICE 5	A14
	APENDICE 6	A16
	<u>REFERENCIAS</u>	

## INTRODUCCION

Las transformaciones martensíticas fueron descubiertas en los aceros, donde juegan un papel fundamental en las propiedades mecánicas del material resultante. Alrededor de 1934, y casi simultáneamente en varios laboratorios, se encontraron en aleaciones de base cobre. G.V. Kurdimov et al. profundizaron particularmente en este sistema. Más tarde se descubrieron en sistemas basados en Au, Ag, Ti y Zr.

Las aleaciones con base de metales nobles tienen en común, en general, un rango de concentraciones en donde existe una fase  $\beta$ , en equilibrio a altas temperaturas. A temperaturas menores, el rango de concentraciones de equilibrio para esta fase  $\beta$  disminuye, e incluso en algunas aleaciones la región  $\beta$  se cierra, hacia bajas temperaturas con un eutectoide.

Por templeado de esta fase  $\beta$  suele producirse una transformación de fase sin difusión, denominada transformación martensítica, cuyo resultado es en general una estructura compacta. Tal estructura puede obtenerse también por deformación de la fase  $\beta$  en estado metaestable por sobreenfriamiento debajo de su temperatura de equilibrio (lo que a menudo da lugar al comportamiento denominado pseudoelástico). Además de este efecto, las aleaciones mencionadas suelen mostrar otras particularidades, como los efectos memoria de forma, goma, etc.

Todos estos fenómenos, junto con la posibilidad de obtener, a partir de sistemas relativamente sencillos un conocimiento de la transformación que permita una aproximación al tema en los aceros, instigó en los últimos años, al estudio de la transformación en sistemas con base de metales nobles.

El tema se comenzó a estudiar en la División Metales del Centro Atómico Bariloche en 1968 con la aleación binaria CuZn, agregándose a partir de 1974 el sistema CuZnAl, que presenta la transformación en un rango más amplio de temperaturas.

En estos trabajos se observó la existencia de varios fenómenos de los ya mencionados, resultantes de la aplicación de tensiones sobre la fase martensítica, tales como el efecto goma y la inducción por tensiones de una fase fcc<sup>2/</sup>. La variedad de estos efectos, la posibilidad de obtener diversas fases de una misma aleación a igual concentración y temperatura, pasando de una a otra por tensiones y las características que estos fenómenos otorgan a las propiedades mecánicas de la fase martensítica, indujo al estudio detallado de las mismas. El posterior análisis de los resultados abrió un área muy interesante ya que al aplicar el modelo de potenciales de interacción química a este tipo de transformaciones, cuya energía puede medirse a partir de la tensión de transformación, se obtuvo una aproximación que permite discutir el papel que juegan, sobre la estabilidad de las fases, factores tales como los distintos tipos de orden y las interacciones entre vecinos.

En este trabajo se estudió detalladamente el efecto goma y la transformación de la estructura martensítica a una fcc, discutiéndose en ambos casos la estabilidad de las fases en función de los potenciales de interacción química. Luego se postuló la factibilidad de una transformación por tensiones de la estructura martensítica a una fase hexagonal, proponiéndose el sistema de tensiones que lo provoca. La transformación se encontró experimentalmente y se sacaron conclusiones sobre la estabilidad relativa de las fases martensítica y hexagonal. Finalmente, se discute el rango de validez de la aproximación empleada y los factores a tener en cuenta al aplicarla.

## I. CONSIDERACIONES PREVIAS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

### I.1. EL MATERIAL Y LA TRANSFORMACION MARTENSITICA

#### I.1.1. La fase $\beta$ de alta temperatura y la transformación

Las aleaciones de CuZn y CuZnAl, al igual que muchas otras con base de metales nobles, presentan dentro de un cierto rango de concentraciones una fase  $\beta$ , bcc, de alta temperatura.

Para CuZn, en las composiciones estudiadas en este trabajo, la estructura  $\beta$  tiende a ordenarse en largo alcance según un esquema B2<sup>1/</sup> (que implica orden en primeros vecinos) mientras que para CuZnAl, existe un ordenamiento B2 por debajo de una temperatura de alrededor de 500°C y otro a un orden D03 (que implica orden en segundos vecinos) a una temperatura que es función de la composición<sup>2/</sup>.

Esta fase  $\beta_1$ , puede retenerse por templado, en forma metaestable, a temperaturas inferiores a su rango de equilibrio. La fase metaestable así obtenida transforma, por debajo de una temperatura llamada  $M_s$ , y por un proceso sin difusión, a una estructura martensítica denominada  $\beta_1^{\prime 1/}$ . Esta transformación puede obtenerse también, y siempre a partir de la fase  $\beta_1$  metaestable, tensionando el material a una temperatura superior a  $M_s$ .

#### I.1.2. Descripción del orden

A los efectos de describir el orden, la red  $\beta$ , bcc, puede descomponerse idealmente en cuatro subredes que denominaremos I, II, III, y IV, como se muestra en la fig.I-1-1. Observese que no existen vecinos próximos de la misma subred.

El orden puede expresarse, entonces, para un ordenamiento B2 ó D03, en términos de las probabilidades de ocupación de los distintos tipos de átomos en cada una de estas subredes.

Definiremos los parámetros  $p_A^i$  como la probabilidad de ocupación de un átomo de la especie A en la subred  $i$ .

El órden B2 puede entonces definirse como  $p_A^{III} = p_A^{IV}$  y el D03 como  $p_A^{III} \neq p_A^{IV}$ .

Con esto, y para nuestras composiciones, podemos expresar en órden B2 perfecto (es decir, el ordenamiento máximo para 0°K en la red perfecta) como:

$$\begin{array}{ll} p_{Cu}^I = p_{Cu}^{II} = 1 & p_{Cu}^{III} = p_{Cu}^{IV} = 2 C_{Cu} - 1 \\ p_{Zn}^I = p_{Zn}^{II} = 0 & p_{Zn}^{III} = p_{Zn}^{IV} = 2 C_{Zn} \\ p_{Al}^I = p_{Al}^{II} = 0 & p_{Al}^{III} = p_{Al}^{IV} = 2 C_{Al} \end{array}$$

Y el orden D03<sup>3/</sup>

$$\begin{array}{lll} p_{Cu}^I = p_{Cu}^{II} = 1 & ; & p_{Cu}^{III} = 4 C_{Cu} - 2 & ; & p_{Cu}^{IV} = 0 \\ p_{Cu}^I = p_{Al}^{II} = 0 & ; & p_{Zn}^{III} = 3 - 4 C_{Zn} & ; & p_{Zn}^{IV} = 1 - 4 C_{Zn} \\ p_{Al}^I = p_{Al}^{II} = 0 & ; & p_{Al}^{III} = 0 & & ; & p_{Al}^{IV} = 4 C_{Al} \end{array}$$

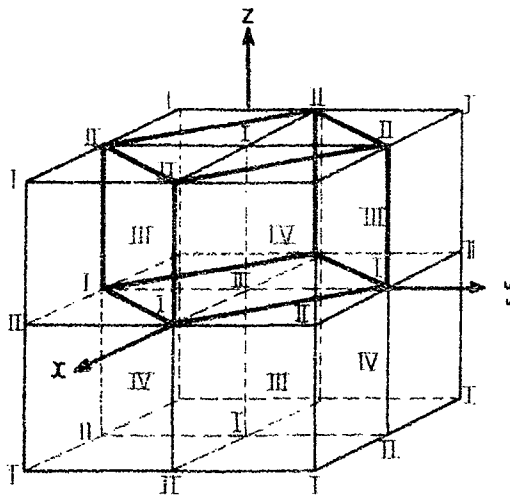


Fig. I-1-1 : Subredes de B'; la estructura bcc puede descomponerse en 4 subredes. Se dibuja la celda fcc producto de una transformación de Bain según el eje : Z

### I.1.3. La estructura martensítica

La estructura resultante de la transformación martensítica esta

configurada por una red compacta con apilamiento ABCBCACAB. El modelo de la celda sobre el que se trabajará se explica en los puntos siguientes:

#### I.1.3.1. El plano basal

Se grafica en la fig. I-1-2; los números que acompañan a los sitios atómicos corresponden a la subred de  $\beta$  de la cual proviene cada sitio (ya que la transformación es sin difusión). Se dibujan también las capas B y C inmediatamente superiores a la A que conforma el plano basal.

Se vé que para el orden B2 la celda elemental tiene una base cuya área es  $1/2$  de la que debe considerarse para el orden D03. Esto proviene del hecho que en B2 las subredes I y II son indistinguibles entre sí, al igual que las III y IV.

#### I.1.3.2. El apilamiento

Como se verá más adelante, la transformación martensítica se produce de manera tal que en la fase resultante no existen vecinos próximos pertenecientes a la misma subred de  $\beta$ .

Esto implica que, en la fig. I-1-2 cada sitio del plano B esté apilado sobre tres del plano A provenientes de tres subredes distintas. Por ejemplo un sitio de la capa B proveniente de una subred 1 está apilado sobre sitios 2,3 y 4 de la subred A inferior. Y lo mismo ocurre para los sitios de la subred C apilada sobre la B, etc.

En la secuencia ABCBCA, los puntos de cada subred de ésta última capa A no están apilados sobre los mismos sitios que los de la primera, sino que los sitios 1 de la primera capa A están sobre los de la 2 de la última y viceversa, y los sitios 3 la primera encima de los 4 de la última y viceversa.

Ambos apilamientos pueden diferenciarse como A y A', B y B' etc.

Para orden B2, este factor no tiene ninguna ingerencia por la indistinguibilidad de las subredes I con II y III con IV vis

ta más arriba, por lo que la periodicidad de la celda puede expresarse como ya se vió, con 9 planos ABCBCACAB cerrándose la misma con el décimo plano A. La estructura se llama 9R.

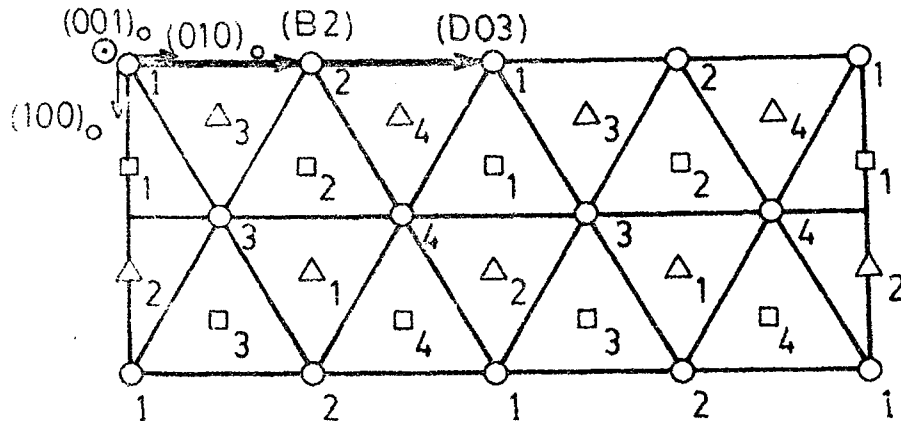


Fig. I-1-2: Plano basal y dos planos subsiguientes de la celda ortorrómbica para orden B2 y D03. Se grafican los ejes  $(010)_0$  para ambos ordenamientos con un origen común y sus extremos diferenciados con la sigla correspondiente.

Para orden D03, puede verse que la secuencia es AB'CB'CA'CA'BA', por lo que se necesitan 18 planos para completar el período AB'CB'CA'CA'BA'BC'BC'AC'AB'A cerrándose con el plano 19 (A). La red se denomina 18R.

### I.1.3.3. La distorsión monoclinica

Las estructuras martensíticas reales encontradas en nuestras aleaciones, presentan una distorsión monoclinica respecto de la celda ortorrómbica modelada en los dos puntos anteriores, esto es, la dirección  $[001]_0$  no es perpendicular al plano basal y la  $[100]_0$  no lo es al plano  $(100)_0$ , fig. I-1-3.

El grado de monoclinicidad suele expresarse refiriendo la estructura real a una fct correspondiente que surgiría de rea-

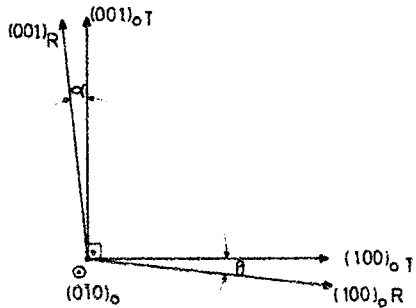


Fig. I-1-3: Monoclinicidad de la celda real, plano  $(010)_o$ .

lizar en la 9 R las fallas de apilamiento para pasar a una secuencia ABCABC.

La celda elemental de esta estructura tetragonal centrada en las caras se caracteriza por la variable  $c/a$  donde "c" es el parámetro de red en una de las direcciones tipo  $\langle 100 \rangle$  que es distinto del correspondiente a las otras dos, cuyo parámetro de red se denomina "a".

Los valores de  $c/a$  pueden medirse por técnicas de rayos X y se demuestra que son dependientes de la concentración y del tipo de orden 4,5,6,7/.

#### I.1.4. La transformación martensítica

##### I.1.4.1. Cristalografía de la transformación

Una de las características principales de las transformaciones martensíticas consiste en que durante la misma, las fases matriz y resultante están generalmente separadas por una interfase plana. Esta interfase se denomina plano de hábito.

Wechsler, Lieberman y Read<sup>8/</sup>, basándose en datos experimentales de la época, plantean un modelo fenomenológico de la transformación que tiene como condición fundamental la existencia de un plano de hábito promedio sin distorsión.

Las transformaciones que sufre la red cristalina matriz para pasar a la red resultante, en este modelo fenomenológico, se separan en tres componentes.

1) Una distorsión homogénea o de Bain, que implica un cambio en la forma de la celda, producto exclusivamente de dilataciones o contracciones de los ejes cristalográficos, esto es, sin deformaciones de corte.

2) Una deformación de corte puro (inhomogénea).

Las dos transformaciones anteriores están relacionadas entre sí por la condición de existencia de un plano de hábito promedio sin distorsión.

3) Una rotación rígida de la red resultante para hacer coincidir el plano de hábito resultante en la fase hija con el de la matriz.

Para la transformación  $\beta$ -martensita, podemos detallar estos tres pasos como sigue<sup>9/</sup>:

La distorsión homogénea o de Bain implica una elongación de uno de los ejes  $x, y, z$  de la red dibujada junto con acortamientos iguales de los otros dos (En la figura se da el ejemplo para la dilatación de Bain en la dirección  $z$ ) hasta obtener que los lados de la nueva celda (marcados con trazos más gruesos) cumplan la relación  $c/a$  medida (ver "Distorsión monoclinica") con el cambio de volumen por átomo observado. Esta nueva celda es una fct, con las siguientes relaciones de correspondencia: ( $b$  simboliza fase " $\beta$ " y " $f$ " fase fct):

$$(100)f // (110)b \quad ; \quad (010)f // (1\bar{1}0)b \quad ; \quad (001)f // (00\bar{1})b$$

Luego de la deformación homogénea no se crean vecinos próximos provenientes de la misma subred de  $\beta$  (ver fig. I-1-1-) por no existir deformación de corte.

Esta nueva celda fct posee 4 planos compactos  $(111)f$  con la configuración del plano A de la figura I-1-2 y un apilamiento ABCABCABC para cada uno de ellos. En cualquiera de estos sistemas pueden producirse las fallas de apilamiento (deformación inhomogénea) para llegar a la secuencia final (ABCBCACAB) en principio en tres direcciones  $(211)f$  posibles pero, como puede observarse en la fig. I-1-2, sólo una conserva el orden, en cuanto que luego de la transformación, no se crean nuevos sitios provenientes de la misma subred como vecinos próximos.

Cada una de las doce variantes obtenidas hasta ahora, tienen dos soluciones posibles para el plano de hábito, por lo que existen dos rotaciones distintas pero cristalográficamente equiva-

lentes en la base de  $\beta$  que llevan estos dos planos sin distorsión a coincidir con el correspondiente plano de hábito sin distorsión de  $\beta$ . Esto da un total de 24 variantes posibles de la estructura 18 R para cada orientación de  $\beta$ .

Las relaciones de correspondencia tipo entre la red fcc producto del Bain y la celda ortorrómbica que se define para la martensita son

$$(001)_o // (111)_f ; (100)_o // (11\bar{2})_f ; (010)_o // (1\bar{1}0)_f$$

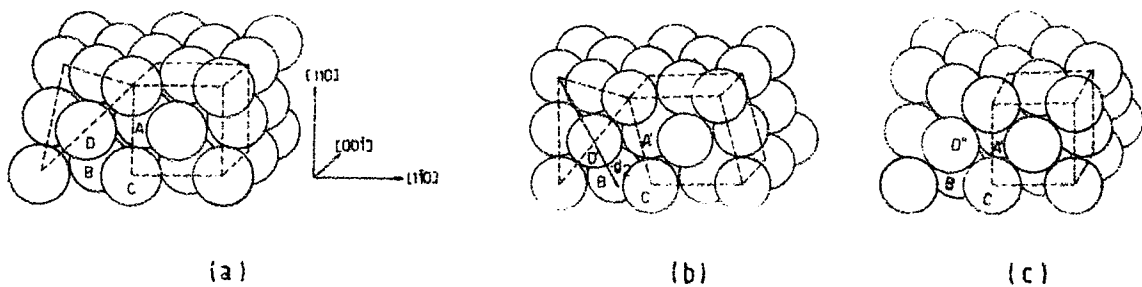


Fig. 1-1-4: a) Una estructura bcc., una celda tetragonal centrada en las caras y un plano  $[01\bar{1}]$ . b) Estructura intermedia después del primer corte. Plano compacto y la flecha indicando la dirección de corte secundario. c) La estructura final fcc con la celda unidad fcc.

Ahlers<sup>10/</sup> describe la transformación con un modelo que da cuenta de ciertas particularidades de la misma como la nucleación en aceros y el efecto memoria de forma en aleaciones con base de metales nobles. Este modelo que no da resultados cristalográficos distintos a la teoría fenomenológica, difiere de ella sólo en la descripción del fenómeno y consiste básicamente en descomponer la distorsión de Bain en dos deformaciones de corte (o Shears) más una distorsión homogénea más pequeña que la de la teoría fenomenológica. De esta manera se da cuenta de movimientos de los planos que justifican los fenómenos antes mencionados.

El modelo plantea una deformación de corte primario en un sistema  $(110)$ ,  $[\bar{1}10]$  que se grafica en las figs. 1-1-4-a y 1-1-5-a. Luego del mismo, tenemos un sistema de planos compactos que se

vé en la fig. I-1-4-b; en la fig. I-1-5-a, los átomos de los sitios A', B y C están en un plano compacto; pero el apilamiento no es el correcto para una estructura compacta: En la fig. I-1-5-b se vé la posición del átomo D' del plano inmediato superior al configurado por A', B y C luego del shear primario. El shear secundario se produce entonces en el plano proveniente de  $(011)_\beta$  en las direcciones provenientes de  $[\bar{0}1\bar{1}]_\beta$  ó  $[\bar{0}\bar{1}1]_\beta$ . Fig. I-1-5 b y c.

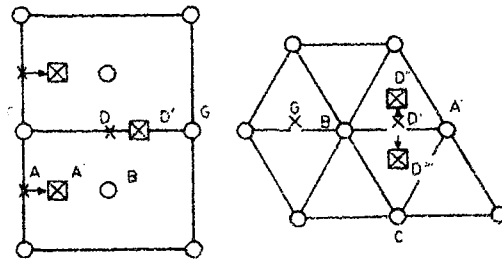


Fig. I-1-5: a) Movimiento de los átomos durante el corte primario en  $(110)_\beta$  (las cruces denotan átomos en el plano inmediato superior al de los círculos).  
b) Desplazamientos durante el corte secundario en el plano secundario.

Si las fallas se producen todas en la misma dirección, la estructura resultante es fcc; si son en direcciones opuestas en cada plano respecto del anterior, se tiene un hcp; y con dos fallas en dirección proveniente de  $[\bar{0}1\bar{1}]_\beta$  por cada una según la proveniente de  $[\bar{0}\bar{1}1]_\beta$ , la distorsión de la interfase es mínima y el apilamiento es ABCBCACAB. Es de hacer notar que luego del corte primario, las direcciones y planos que constituyen los sistemas de deslizamiento dejan de ser paralelos a las direcciones y planos correspondientes en la matriz.

El formalismo matemático del modelo de Ahlers, se expresa en los siguientes pasos:

1º) Se aplica a cada vector de la red original (subíndices "m") una matriz de cambio de base  $(o_1 R_{5,m})$  que cambia las coordenadas de las que definen dicha red original a las ortonormales en las que el corte primario se expresa de manera simple y que es

$(p_1, d_1, t_1)$ : respectivamente: plano y dirección de corte primario y la normal a ambos .

2°) En esta nueva base se expresa el corte primario:

$$(o_1 P o_1) = \begin{vmatrix} \epsilon_{11} + 1 & 0 & 0 \\ \gamma_1 & \epsilon_{12} + 1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{13} + 1 \end{vmatrix}$$

3°) Un nuevo cambio de coordenadas hacia un sistema sencillo para el corte secundario (base ortonormal según  $p_2 =$  plano de corte secundario,  $d_2$  dirección de corte secundario,  $t_2$  normal a las dos anteriores)

$$(o_2 R_6 o_1)$$

4°) Corte secundario

$$(o_2 P_2 o_2) = \begin{vmatrix} \epsilon_{21} + 1 & 0 & 0 \\ \gamma_2 & \epsilon_{22} + 1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{23} + 1 \end{vmatrix}$$

5°) Una transformación final al sistema de ejes más cómodo para describir la estructura ortorrómbica:  $(f R_7 o_2)$

6°) Una deformación homogénea

$$(fBf)$$

Con lo que la matriz total de deformación queda:

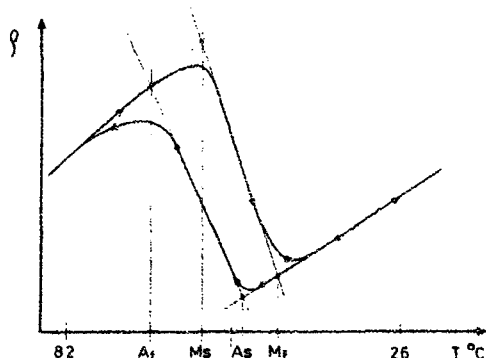
$$F = (f B f) (f R_7 o_2) (o_2 P_2 o_2) (o_2 R_6 o_1) (o_1 P_1 o_1) (o_1 R_5 m)$$

Es de hacer notar que en el modelo de Ahlers, las fallas de apilamiento que llevan a la secuencia 18R corresponden a un  $\gamma_2$  total = 0.

### I-1-4-2 La transformación por temperatura

Los métodos experimentales para registrar la transformación son varios: Microscopía óptica, Microscopía electrónica, ultrasonido, emisión acústica y resistividad. Esta última técnica proporciona un método directo para obtener gráficas de la transformación en función de la temperatura.

Una curva de resistividad eléctrica vs. temperatura de una muestra sometida a un ciclo de transformación martensítica por temperatura se grafica en la fig. I-1-6. En ella se observa que existe una pequeña histéresis de la transformación del orden de 10K entre Ms y Af. Para una muestra recocida a 400°C y templada (La histéresis es una función ligeramente dependiente del tratamiento térmico). Se muestran también en la gráfica los puntos



de la transformación a los que se adjudica la denominación Ms y Mf (martensite start y final), comienzo y fin de la transformación  $\beta$ -18R respectivamente y As y Af, (Austenite start y final) comienzo y fin de la retransformación (la terminología está tomada de la transformación en aceros).

Fíg. I-1-6

### I-1-4-3. Temperatura de transformación vs. concentración

Pops<sup>11/</sup> y Pops y Ridley<sup>12/</sup> midieron la variación de la temperatura de transformación martensítica Ms en aleaciones ternarias con base CuZn en función de la concentración de un tercer elemento obteniendo la relación empírica:

$$Ms = 3280 - 80 Zn + 8Ni - 30Ag - 12Au - 140Cd - 90 Ga - 145 In - 80 Ge - 175 Sn - 120 Si - 150 Sb - 110 Al$$

donde Ms está expresado en K y los símbolos de elementos repre-

sentan las concentraciones en porcentajes atómicos.

Estos resultados demuestran que no existe correlación aparente entre el parámetro  $e/a$  y la estabilidad de las fases en juego, como sería de esperar para aleaciones de las llamadas ("compuestos electrónicos"<sup>13/</sup>).

En 1974, Ahlers<sup>7/</sup> demostró la existencia de una relación lineal entre la temperatura  $M_s$  y el parámetro  $c/a$  de tetragonalidad mencionado en I-1-3-3 (la distorsión monoclinica) para mediciones de otros autores en aleaciones de CuZnGa, CuZnAl, CuZn y CuZnSi. En base a esto y a la relación existente entre las concentraciones de Zn y de un tercer elemento X en aleaciones binarias CuZn y CuX con la misma  $M_s$ , el autor demuestra que se pueden calcular aleaciones ternarias CuZnX con una  $M_s$  prefijada.

#### I-1-4-4. La transformación inducida por tensiones

Si aplicamos tensiones a un monocristal de algunas aleaciones de base Cu en fase  $\beta_1$  metaestable a una temperatura algo superior a  $M_s$ , superado un cierto valor de la tensión se produce la transformación martensítica. Los diagramas tensión-deformación del fenómeno se muestran en la fig. I-1-7 para distintas temperaturas de ensayo. Se vé que entre las tensiones de trans-

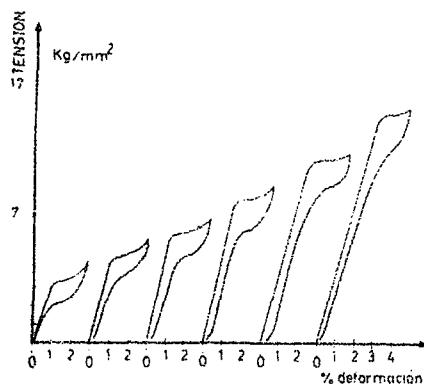


Fig. I-1-7: Del trabajo de Pops<sup>11/</sup>.

estado de tensiones previas, en las que  $M_s = f(\sigma)$ <sup>14,15/</sup>.

formación y retransformación existe una histéresis del orden de  $10 \text{ MN/m}^2$ . Estos gráficos han sido tomados de un trabajo de Pops<sup>14/</sup> y corresponden a CuZnSi. Si llamamos  $\sigma_m$  a la tensión a la cual comienza la transformación, se observa que  $\sigma_m$  aumenta con la diferencia entre la temperatura de ensayo y  $M_s$  siendo 0 para  $T = M_s$ .

Un comportamiento equivalente se encuentra para muestras sometidas a cambios de temperatura en un

Greninger y Mooradian<sup>16/</sup> descubrieron este comportamiento para policristales de CuZn en la fase  $\beta_1$  metaestable por encima

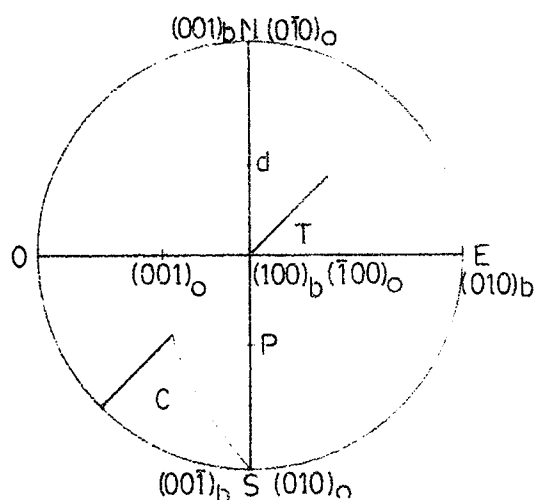


Fig. 1-1-8: Relaciones de correspondencia entre las fases  $\beta$  y martensita, inducida por tensiones.

sobre una proyección estereográfica tipo para la dirección  $\{100\}$  de la fase  $\beta_1$ .

de Ms. El proceso comienza, en una muestra monocristalina, con la aparición de trazas en la superficie que, aumentando la deformación coalescen en una única zona que luego crece a expensas de la matriz. La estructura resultante es, en general, una variante única de la fase 18R.

Las relaciones de correspondencia cristalográfica entre la martensita resultante y la matriz se muestran en la fig. I-1-8, según el trabajo de Arneodo, Ahlers<sup>17/</sup>

#### I-1-4-5- Termodinámica de la transformación

Por tratarse de un proceso sin cambio de composición, nuestras transformaciones martensíticas pueden considerarse como procesos termodinámicos de sistemas con un sólo componente, entre dos fases que llamaremos  $\beta$  y  $m$  (martensita).

Podemos decir, entonces, que para las dos fases simultáneamente en equilibrio, sus energías libres deben ser iguales:

$$\Delta G_i^{\beta-m} = G^\beta - G^m = 0$$

La diferencia en la energía libre entre las dos fases está dada por:

$$\Delta G^{\beta-m} = \Delta H^{\beta-m} - T_0 \Delta S^{\beta-m} \quad (I-1)$$

y para el equilibrio

$$\Delta G^{\beta-m} = \Delta H^{\beta-m} - T_0 \Delta S^{\beta-m} = 0$$

Generalmente se acepta que la temperatura  $T_0$  de equilibrio entre las dos fases se encuentra entre  $M_s$  y  $A_f$ . Como la diferencia entre estos dos valores es muy pequeña, respecto de los valores absolutos, podemos tomar  $T_0 = M_s$  sin cometer mayor error.

Con esta consideración, y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron, modificada, Arneodo-Ahlers<sup>17/</sup> obtienen, para monocristales en fase  $\beta$  transformados por tensión a distintas temperaturas:

$$\Delta S = \gamma \frac{d\tau_m}{dT} \quad (I-2)$$

donde  $\gamma$  = deformación resuelta por unidad de volumen para la transformación.

$\tau_m$  = Tensión resuelta de transformación ( $\tau_m = \sigma_m \mu_m$ , con  $\mu_m$  = factor de Schmidt)

$T$  = Temperatura de la transformación.

$\Delta S$  = Cambio de entropía en la transformación

Por otra parte, considerando el hecho que la temperatura de transformación  $M_s$  depende del c/a de la estructura fcc equivalente resultante<sup>7/</sup>, y por lo tanto del orden, en<sup>18,19,20/</sup> se plantea la estabilidad de las fases en juego en la transformación martensítica, utilizando dos términos, uno electrónico y otro dependiente del orden(13); para ello utiliza un formalismo que expresa la contribución del orden con términos que dependen de las energías de interacción químicas entre átomos, que se definen :

$$w_{AB}^{(i)} = - 2V_{AB}^{(i)} + V_{AA}^{(i)} + V_{BB}^{(i)}$$

donde  $w_{AB}^{(i)}$  es la energía de interacción química entre átomos de las especies A y B ubicados como  $i$  vecinos y  $V_{AA}^{(i)}$ ,  $V_{AB}^{(i)}$ ,  $V_{BB}^{(i)}$  las energías de interacción correspondientes, los valores de  $w_{Cu Zn}^{(1)}$  pueden obtenerse de Inden<sup>21,24/</sup>

Estos cálculos, junto con consideraciones sobre el cambio de entropía sirven para cotejar con los valores experimentales

obtenidos por la eq. (I-2) en el trabajo<sup>17/</sup> y con mediciones de las energías de falla de apilamiento en la estructura fcc desordenada correspondiente a la fase  $\alpha$  de equilibrio a baja temperatura de nuestras aleaciones dadas por otros autores<sup>23,24/</sup>.

El formalismo se usa también en<sup>19/</sup> para cotejar los datos experimentales de<sup>25/</sup>.

#### I-1-5. Transformaciones inducidas por tensión en la fase martensítica.

Las fases martensíticas de aleaciones con base de metales nobles, presentan, ante sollicitaciones mecánicas, una serie de modos de deformación que en algunos casos es permanente y en otros desaparece al quitar la tensión, pero no corresponden a una verdadera deformación plástica en el sentido que ésta última conserva la periodicidad y la orientación cristalográfica de la estructura mientras que los modos a los que nos referimos no.

Algunos ejemplos de este tipo de deformación son el efecto goma (o rubber) observado en In-Tl<sup>26,27/</sup>, Au-Cd<sup>28,29,30/</sup>, Cu-Au-Zn<sup>31/</sup>, Cu-Al-Ni<sup>32/</sup> y Cu-Al-Zn<sup>33/</sup> y transformaciones que involucran distintas estructuras compactas como hcp, fcc y varios apilamientos intermedios entre estos dos<sup>34 a 40,2/</sup>.

Sin embargo, las explicaciones dadas al efecto goma para otros materiales, no son aplicables a los latones estudiados en el presente trabajo; en efecto, en el trabajo<sup>30/</sup> la estructura Au-Cd corresponde a la llamada "Estructura de Olander" en la cual el avance de la interfase de la transformación genera defectos en la red resultante que contribuyen elevando su energía libre. Otra justificación típica es la dada por Birnbaum y Read<sup>29/</sup> basada en la división de superdislocaciones. En nuestro caso, los reajustes necesarios para nuestra transformación son demasiado pequeños.

Estos modos de deformación son verdaderas transformaciones de fase de tipo martensítico en cuanto que transforman el material de una estructura cristalina a otra, o a una orien-

tación distinta de la misma, por un proceso sin difusión, concepción que se corrobora especialmente en los casos en que la transformación es reversible desde el punto de vista cristalográfico, ya que la estructura resultante luego de la retransformación es prácticamente idéntica a la existente antes de la transformación.

Las transformaciones de este tipo son fuertemente dependientes de la orientación<sup>40,41,33,9/</sup>

Tanto la transformación "goma" como las transformaciones inducidas por tensión entre fases martensíticas proveen una valiosa herramienta para el estudio de la estabilidad de esas estructuras al permitir comparar sus energías libres por medio de las energías mecánicas necesarias para pasar de unas a otras, herramienta que no ha sido aún aprovechada debidamente.

## I-2- METODOS EXPERIMENTALES

### I-2-1- Preparación de aleaciones

Las aleaciones se fundieron partiendo de metales puros de 99,99% y 99,999% según se indica en cada caso en recipientes de Vycor cerrados en atmósfera de argón, en hornos resistivos, permaneciendo media hora en estado líquido (alrededor de 1100°C), enfriando luego en aire hasta 800°C y luego templado en agua a temperatura ambiente.

### I-2-2- Crecido de monocristales

Trozos de alrededor de 15 g de las aleaciones así obtenidas fueron luego cortados y encapsulados en recipientes de Vycor de 2 cm de diámetro que contaban, en su parte inferior con un tubo también de Vycor del diámetro y longitud deseado para el monocristal a crecer, que llamaremos molde, y que posee su extremo inferior en punta a aprox. 15° todo cerrado bajo atmósfera de argón.

El conjunto se suspendió luego en un horno resistivo que consta de tres zonas: una de alta temperatura ( $\approx 1050$  °C) una de gradiente (10°C/cm) y finalmente una de homogeneización (800°C) Primeramente se colocó la zona del recipiente donde se encontraba el material en la región de alta temperatura hasta conseguir su fusión total; obteniéndose luego el descenso del material fundido dentro del molde. En ese estado se levantó el conjunto hasta dejar el extremo inferior del molde en la zona de alta temperatura y se hizo bajar el conjunto a una velocidad de 2 cm/h hasta que todo el molde se encontrara en la zona de homogeneización, sacándose el conjunto posteriormente y templándose en agua a temperatura ambiente.

### I-2-3- Maquinado de probetas

Excepto en las experiencias en que específicamente se indica otra cosa; las probetas de tracción, cilíndricas, se maqui-

naron por electroerosión a partir de los monocristales obtenidos por el método indicado más arriba, en un torno de una máquina ServoMet que posee un registro de intensidad de la chispa con 7 puntos, correspondiendo un terminado más fino a los números más altos. El maquinado inicial se realizó en el punto 1 de erosión, terminándose la superficie con erosión sucesiva en los puntos 3, 5 y 6. La geometría final fue la de una probeta de tracción, con una zona central rebajada hasta el diámetro deseado, y dos cabezas cilíndricas del diámetro original del monocristal.

Las probetas de compresión para las experiencias de efecto goma se cortaron también por electroerosión, del cuerpo central de probetas de tracción. Las probetas de compresión de las experiencias de relevamiento de fases inducidas por tensiones a partir de la martensítica, se cortaron en forma primástica por electroerosión en el punto 5 de la máquina ServoMet, en un goniómetro adecuadamente orientado o bien cilíndricos en las mismas condiciones con la herramienta de la Fig.I-2-1.

#### I-2-4. Obtención de monocristales en fase martensítica

Los monocristales  $\beta$ , obtenidos como se indica más arriba, fueron transformados cuando fue preciso, en monocristales martensíticos como se indica:

Luego de maquinada la muestra en forma de probeta de tracción, se la sometió a tensiones a  $T > M_s$  hasta obtener la transformación por tensiones de toda la zona entre las cabezas de la probeta; luego de esto se templó la muestras hasta  $T < M_s$  manteniendo la tensión aplicada quedando retenida una sola variante de martensita en toda la zona indicada.

#### I-2-5-Electropulido para microscopía óptica (M.O.)

En los casos en que fue necesarios observar las probetas en el banco metalográfico se pulió la superficie con papel esmeril 600 y posteriormente por electropulido con una solución de ácido nítrico al 10% en alcohol metílico bajo una diferencia de potencial para las muestras típicas de 1.8 V/ a 20°C de tempera-

tura; comprobándose en todos los casos por M.O. que éste tratamiento no induce transformaciones espúreas.

#### I-2-6-Dispositivos de deformación

Para las probetas de tracción se usaron mordazas como las graficadas en la fig. I-2-2a con un valor de  $a = 3$  mm, excepto en las experiencias de hcp en que se usaron los dispositivos de la fig. I-1-2b insertados en mordazas como las de la fig. I-2-2a pero de  $a = 4$  mm. Estos mismos dispositivos poseían una rosca hembra en su parte posterior, donde se ajustaban los machos del aparato de deformación bajo microscopio óptico que se representan en la fig. I-2-3. Este último aparato fue diseñado por el Lic. Bolcich para experiencias con probetas planas y permite la observación simultánea con la confección de un gráfico tensión-deformación.

#### I-2-7-Dispositivos para orientación de monocristales

A los efectos de determinar las orientaciones cristalográficas de los planos de las transformaciones observados en M.O. se advirtió la conveniencia de poseer un goniómetro con un grado de libertad adicional a los existentes en la división y que implicara un eje de rotación igual al eje de las probetas y normal a la dirección del haz de rayos X y a la dirección de observación. Esto permitiría una mayor flexibilidad de los métodos de observación junto con una menor probabilidad de error al trabajar sobre la red de Wolff y mayor rapidez en las mediciones.

De estas consideraciones surgió el diseño de la fig. I-2-4 que se adapta al goniómetro de Industrial Research Co. que forma parte del equipo de la máquina Servo Met de electroerosión. Este dispositivo se presenta en el M.O. con el adaptador de la fig. I-2-5.

#### - Muestras para mediciones de resistividad

Se utilizaron muestras de tracción con los tratamientos que se indican en la sección correspondiente y se midió resis-

tividad por un método potenciométrico.

#### I-2-8-Muestras para microscopía electrónica (M.E.)

Se cortaron por electroerosión en las orientaciones adecuadas que se indican en cada caso. Su espesor fue de 3/10 mm y su sección varió entre circular o elíptica para las muestras sacadas de probetas cilíndricas hasta rectangular para las obtenidas a partir de probetas prismáticas.

Se utilizó el método del disco<sup>42/</sup> para el pulido, empleándose en el inicial una solución de 25% de ácido fosfórico en agua y en el pulido final una solución al 10% de ácido nítrico en alcohol metílico; la diferencia de potencial en este último fue de 1.8 V y la temperatura de 20 °C.

#### I-2-9-Equipos

Se utilizaron los siguientes equipos:

- Máquina de deformación: Instron Mod. de mesa TM, con capacidad para 100 Kg, con celda de carga Instron DRM, con capacidad hasta 500 Kg.  
Polangi, Equipo construido en la División Metales con capacidad de carga hasta 1000 lbs., celda de carga marca Langham-Thomson LT1, registrador Segrans "Servorad".
- Banco Metalográfico: Reichert Me F2 con lámpara de filamento o de mercurio, con filtro polarizador y analizador, platina giratoria graduada a la 1/10 de grado.
- Microscopio Electrónico Philips modelo E-M 300, 100 KV
- Equipo de Rayos X Philips modelo PW 1310/01/03, 60 KV
- Potenciómetro Leeds & Northrup modelo K-3
- Máquinas de deformación Instron Modelo 1123-Capacidad 2.500 Kg. con celda de carga Instron capacidad 500 Kg.

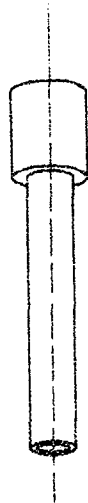
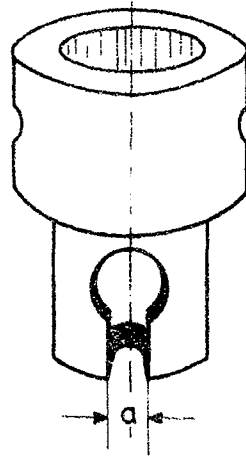
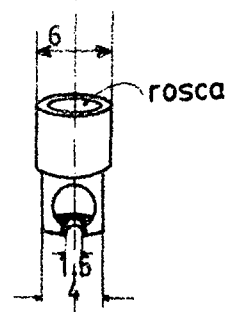


Fig. I-2-1 : Herramientas para obtención de probetas cilíndricas por electroerosión

Fig. I-2-2 : Mordazas de deformación para probetas: a) de sección = 2.8 mm; b) de sección = 1.6 mm



a



b

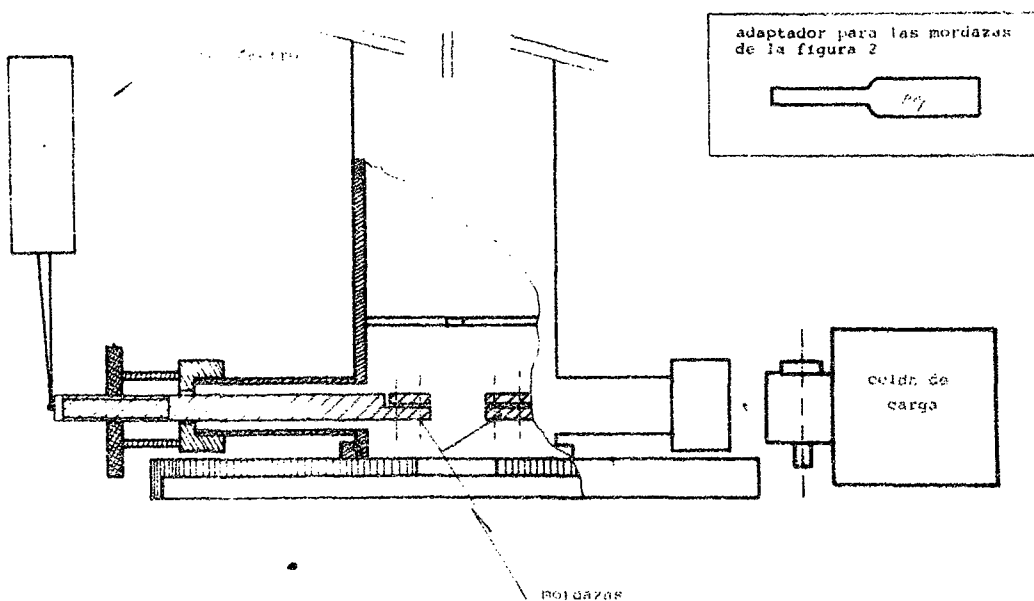


Fig. I-2-3: Dispositivo de deformación bajo microscopía óptica.

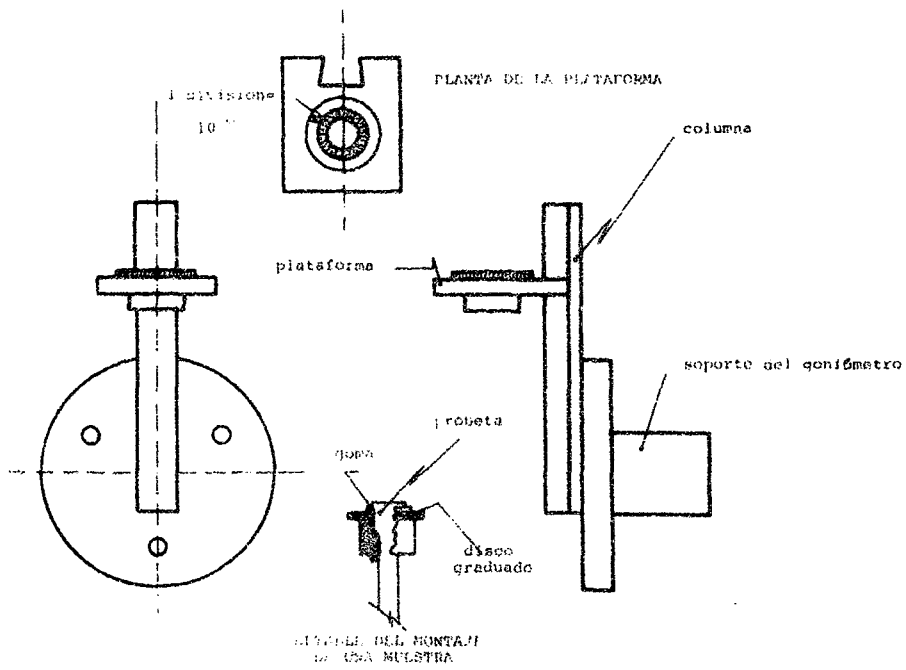


Fig. 1-2-4 : Portamuestras de observación en microscopio óptico y de exposición para difracción de rayos X.

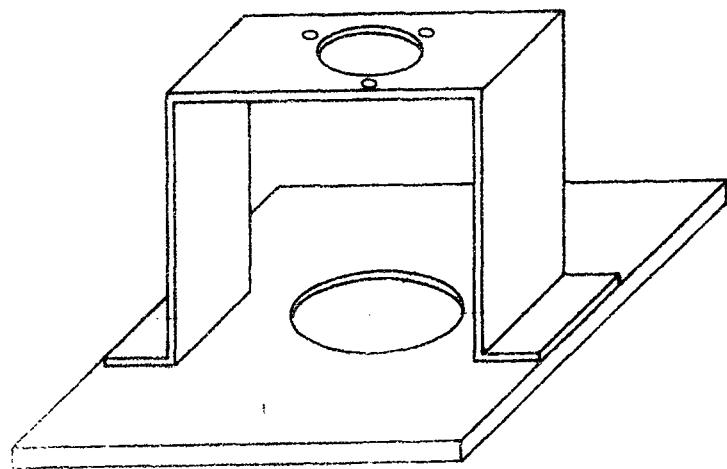


Fig. 1-2-5: Dispositivo de montaje en microscopio óptico del portamuestras de la figura 1-2-4

### 1.3. TECNICAS DE ANALISIS DE LOS RESULTADOS

#### 1.3.1. Caracterización de los diagramas de Laue de las fases martensíticas.

La estructura 18 R de la fase martensítica en las aleaciones de CuZnAl estudiadas está conformada por una red con menor simetría que las estructuras comunes (bcc. fcc. hcp). Esto causa un gran número de planos atómicos no equivalentes para los que se cumple la ley de Bragg. Por ello el número de puntos que se obtiene en una placa Laue es extremadamente alto y el diagrama demasiado complicado para indexar. Por ello se eligió como diagrama característico el correspondiente al plano  $(001)_o$  que es equivalente a uno  $\{111\}_f$  (fcc) con puntos adicionales.

Se tomó entonces una placa tipo, de este plano basal de la martensita y se la comparó con la correspondiente a un monocristal de Cu (fcc) para un plano  $\{111\}_f$ . Los resultados indicaron que existe una correlación entre los puntos del diagrama de  $\{111\}_f$  con algunos del  $(001)_o$ .

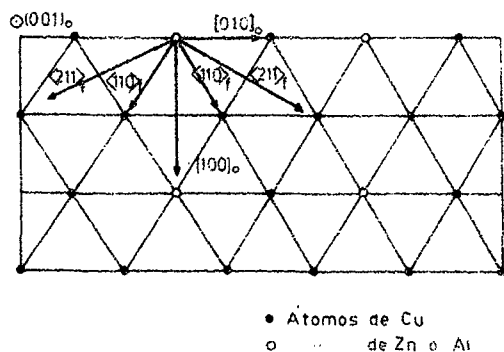


Fig. I-3-1: Direcciones  $[100]_o$  y  $[010]_o$  sus "cuasi" equivalentes  $\langle 211 \rangle_f$  y  $\langle 110 \rangle_f$  de fcc.

Haciendo uso de esta correlación, y aprovechando las relaciones de correspondencia fcc-ortorrómbico dadas más arriba encontramos a  $90^\circ$  del  $(001)_o$ , tres planos correspondientes a  $\{211\}_f$  uno de los cuales es el  $(100)_o$  y tres correspondientes a  $\{110\}_f$ , uno de los cuales es el  $(010)_o$  (fig. I-3-1). Estudios hechos con M.E.<sup>25/</sup> de

todos los planos correspondientes al  $\{211\}_f$  y al  $\{110\}_f$  ubicados a  $90^\circ$  de  $(001)_o$ , permitieron, comparando los diagramas de difracción de electrones de ellos con los dados en la literatura<sup>1/</sup> individualizar los  $(100)_o$  y  $(010)_o$ .

Como el diagrama Laue obtenido para el plano basal no posee características repetitivas que permitan distinguir las direcciones  $(100)_o$  y  $(010)_o$  de las otras  $\{211\}_f$  y  $\{110\}_f$  correspondientes, se correlacionó la orientación de esos planos con

parámetros macroscópicos de la probeta y de la deformación para la transformación obtenida por tensión. Estas correlaciones coincidieron con las halladas por Arneodo y Ahlers<sup>17/</sup> para CuZn.

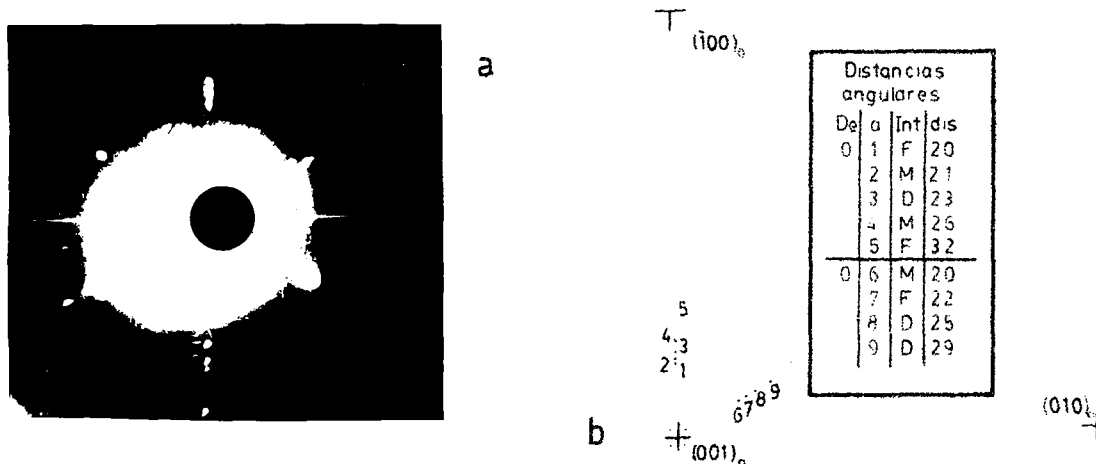


Fig. 1-3-2 a y b: Diagrama Laue de un plano basal de martensita; a) Diagrama b) Interpretación, se indican las distancias angulares, las intensidades se codifican: f: fuerte, m = media; d = débil.

Un diagrama Laue típico aparece en la figura 1-3-2a. El mismo, tiene una aparente simetría C-3, alrededor de  $(001)_0$ ; las distancias angulares son experimentales y tienen un error de  $\pm 1^\circ$ . Los ejes ortorrómbicos corresponden a  $c/a = 1$  (ver I-1-3-3) y las intensidades indicadas son las que se observan con más frecuencia, pero suelen variar, posiblemente con la estabilización de la fase.

En la Fig. 1-3-2b se muestran las posiciones relativas de los planos  $(001)_0$ ,  $(100)_0$  y  $(010)_0$  para un diagrama Laue del  $(001)_0$  típico del que se muestra sólo un fragmento. Debido a la aparente simetría C3 del diagrama para definir el  $(100)_0$  y el  $(010)_0$  correcto, es necesario recurrir a las relaciones de correlación de la fig. I-1-b.

Para orientar un monocristal de martensita inducido por tensión, se procedió entonces primeramente a ubicar el plano basal. Una vez obtenido esto se determinó la posición de los planos equivalentes a  $\{211\}_f$  y  $\{110\}_f$  y de entre estos se ubicaron los  $(100)_0$  y  $(010)_0$  de acuerdo con las correlaciones de Arneodo y Ahlers<sup>17/</sup>.

### I.3.2. Orientación de planos cristalinos por el método de dos superficies

Es un método que permite, en función de las trazas de un plano cristalino visibles sobre dos superficies macroscópicas de un cristal, definir la posición de ese plano relativa a una superficie y una dirección del cristal estudiado.

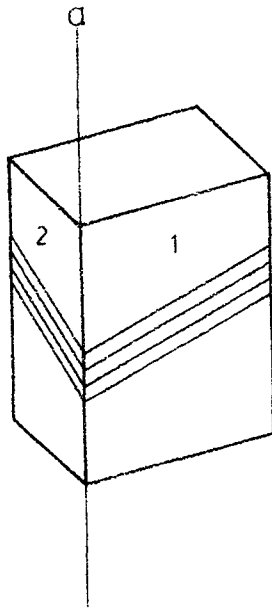
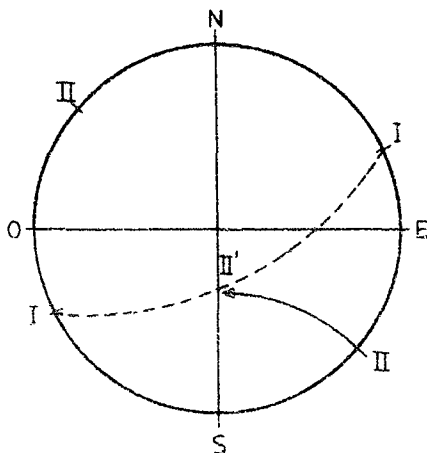


Fig. I-3-3: Trazas de un deslizamiento en probetas prismáticas. Se toman como referencia las superficies 1 y 2 y el eje a.

En la fig. I-3-3 aparece una muestra prismática como las usadas en algunos experimentos; las superficies 1 y 2 y la arista a se usarán como referencia. La proyección estereográfica de la fig. I-3-4 corresponde al plano de la superficie 1 con la arista a en dirección N-S; las trazas analizadas determinan sobre esta proyección los puntos I. Girando el cristal en dirección O-E un ángulo igual al que separa las superficies 1 y 2, tenemos la superficie 2 paralela a la proyección, y sus trazas determinan los puntos II.

Si ahora volvemos a la orientación original, el punto II se mueve sobre un paralelo hasta el lugar II'. Los tres puntos I, II' y I determinan la traza del plano en la proyección estereográfica paralela a la superficie 1 con la dirección a según N-S.



Si ahora volvemos a la orientación original, el punto II se mueve sobre un paralelo hasta el lugar II'. Los tres puntos I, II' y I determinan la traza del plano en la proyección estereográfica paralela a la superficie 1 con la dirección a según N-S.

Fig. I-3-4: Determinación de la posición de un plano de deslizamiento relevado por el método de dos superficies.

### I.3.3. Orientación de planos cristalinos por el método de multisuperficies

El procedimiento anterior puede generalizarse para probetas cilíndricas. Partiendo de un plano arbitrario y con el eje de la probeta en dirección N-S, se marcan sobre la circunferencia exterior de la proyección estereográfica los puntos correspondientes a la intersección del plano relevado con dicha circunferencia exterior para cada ángulo  $\varphi$  de rotación de la probeta sobre su eje en el dispositivo descrito en la parte "Métodos experimentales"

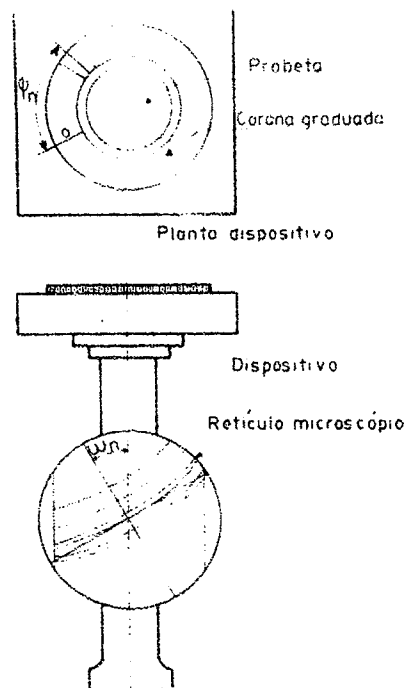


Fig. I-3-5: Trazas de un deslizamiento en probetas cilíndricas vistas en M.O.; la probeta aparece montada en el portamuestras de la Fig. I-2-4.

El ángulo  $\omega$  que da esta intersección corresponde al de la tangente a las trazas, como se indica en las figs. I-3-5 y I-3-6.

Las experiencias se hicieron tomando como plano de referencia el punto 0 de  $\varphi$  del dispositivo de medición y relevando la tangente de la traza cada  $20^\circ$ . Posteriormente,

se hicieron girar en la proyección estereográfica los puntos correspondientes, como en la fig. I-3-6, hasta su posición para la proyección de referencia y se dibujaron las trazas aproximando graficamente entre los puntos así obtenidos.

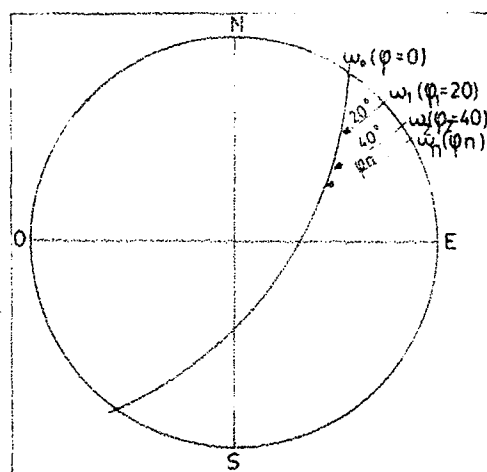


Fig. I-3-6: Determinación de la posición de un plano de deslizamiento relevado por el método de multisuperficies. (Ver también Fig. I-3-5.)

Por otra parte, cuando se trata con sistemas de deformación, existe un ángulo  $\varphi$  para el que las trazas desaparecen de la superficie totalmente. Este ángulo corresponde a una dirección sobre el plano de deslizamiento para la cual el desplazamiento es paralelo a la superficie de la probeta. Podemos decir entonces, que el vector de deslizamiento es normal a esa dirección y, al estar ubicada sobre el plano de deslizamiento, queda totalmente definido, como se indica en la fig. I-3-6.

## II. SEUDOELASTICIDAD DE LA FASE MARTENSITICA (EFECTO GOMA)

### II.1. DETALLES EXPERIMENTALES

Se utilizó una aleación Cu 12% at Zn: 18% at Al que tiene  $M_s = 50^\circ\text{C}$  obtenida a partir de material de pureza 99.99%. Se obtuvieron a partir de la aleación monocristales en fase  $\beta$  y luego monocristales martensíticos por los métodos indicados en el Capítulo "Técnicas Experimentales". Las probetas para compresión se cortaron a partir de estos monocristales martensíticos de la parte central de la probeta de tracción.

### II.2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Si una probeta en la que se ha obtenido un monocristal de fase martensítica en su parte central, con los métodos indicados más arriba, es comprimida según su eje, se observa la aparición de anchas bandas que se extienden a través de toda la sección de la muestra (Fig. II-2-1). La interfase entre las bandas y la matriz es plana. Las bandas desaparecen al quitar la tensión.



Fig. II-2-1: Micrografía de bandas del efecto goma.

Manteniendo la tensión aplicada luego de la aparición de las bandas durante 24 hs., las mismas ya no desaparecen al descargar, permitiendo el estudio de la nueva fase.

### II.2.1. Cristalografía y parámetros de la transformación:

La primera parte del trabajo experimental consistió en identificar las placas Laue de la estructura martensítica para lo que se desarrolló la técnica indicada en "Técnicas Experimentales".

Las placas Laue de ambas zonas de la probeta, muestran la misma estructura; es decir, la estructura obtenida por compresión del monocristal martensítico originalmente inducido por tracción es una nueva variante de la misma estructura. Esto se confirma en el trabajo 25/ con microscopía electrónica (M.E.).

Por otra parte, no se encontraron diferencias entre los diagramas de difracción de rayos X tomados inmediatamente después de la transformación y luego de la estabilización.

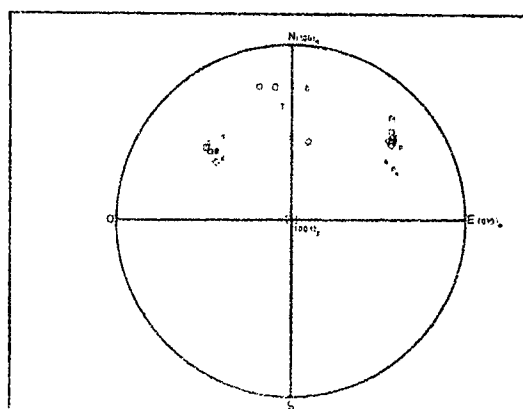


Fig. II-2-2: Efecto goma: Planos y direcciones de hábito experimentales y los correspondientes del modelo discutido en el texto.

En la fig. II-2-2, se muestran las orientaciones del plano y dirección (P y d) de la transformación respecto de los ejes ortorrómbicos de la variante hija y de la matriz. Los valores correspondientes a distintas muestras se indican con símbolos distintos. Los puntos llenos P, P<sub>0</sub> y d corresponden a orientaciones calculadas. La cantidad de la deformación de corte se midió con microscopía óptica (M.O.) y resultó ser igual a 0.32 +/- 0.01.

### II.2.2. Las tensiones de transformación

Las tensiones de transformación se midieron comprimiendo probetas obtenidas a partir de muestras inducidas como monocristales martensíticos por tracción. Estas muestras se cortaron de 35 mm de largo y 3 mm de diámetro, luego de estabilizarse el monocristal de martensita durante 30 días a temperatura ambiente.

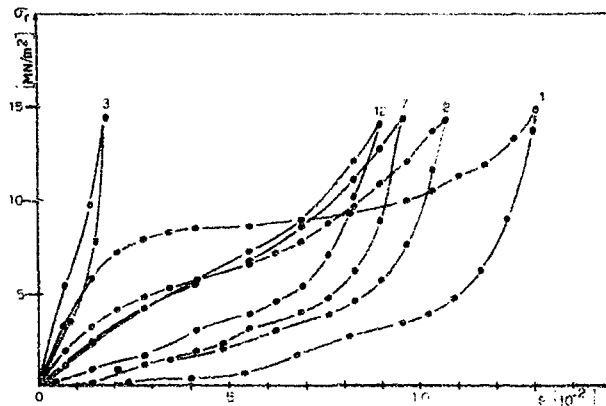


Figura II-2-3: Ciclo de la transformación goma y efectos del ciclado.

El gráfico de tensión-deformación se muestra en la fig. II-2-3; los ejes son tensión (carga dividida por sección inicial) vs. deformación (elongación dividida por longitud inicial). El factor de Schmidt de la muestra era  $\mu = 0.49$ .

Para el primer ciclo, la tensión crítica resuelta para la transformación es de  $\tau(1) = 8 \text{ MN/m}^2$ . Luego de la transformación casi total de la muestra, la tensión comienza a aumentar más rápidamente.

Al descargar, la tensión permanece más baja que en el ciclo de ida y llega a cero cuando prácticamente toda la muestra ha retransformado. La deformación residual corresponde fundamentalmente a deformación de los extremos de la muestra debida a las mordazas y a una pequeña zona cerca del centro de la muestra. Todos los ciclos subsiguientes se graficaron (fig. II-2-3) partiendo del origen.

### II-2-3. Ciclado

En el ciclo N° 2, la muestra transforma a una tensión menor (alrededor de  $4 \text{ MN/m}^2$ ) y el endurecimiento es más rápido. La tensión máxima del ensayo se alcanza a menores deformaciones, probablemente debido a la deformación remanente del primer ciclo. La curva de retransformación es prácticamente igual a la del primer ciclo.

En los 25 ciclos siguientes, las curvas cambiaron relativamente poco, y las pendientes de endurecimiento fueron progresivamente mayores. Luego de los 25 ciclos, el endurecimiento comenzó a hacerse más rápido y la deformación reversible menor.

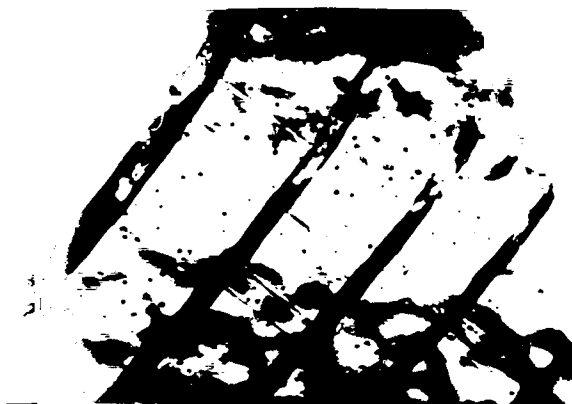
### II.2.4. Microscopia Óptica

Los resultados se suplementaron con microscopia óptica. Se deformó una muestra en forma repetida bajo observación. La deformación durante el primer ciclo comenzó con la formación de bandas que se extendían a través de toda la sección de la muestra, con interfase plana, como ya se dijo más arriba; y la transformación se produjo por crecimiento de estas bandas o aparición de nuevas hasta que todas ellas se unieron en una sola en toda la zona central de la probeta. En los extremos permanecieron algunas bandas de la estructura original.

Al descargar, la retransformación se llevó a cabo por la aparición de bandas de la estructura original que crecieron a expensas de la región previamente transformada. Luego de quitada completamente la tensión, quedaron trazas de la estructura hija en los extremos de la muestra y unas pocas bandas en la zona central; esto justificaría la deformación remanente del primer ciclo ya indicada.

En los 25 ciclos siguientes, el comportamiento no varió mucho, con las bandas variante hija apareciendo y desapareciendo excepto unas pocas en la zona central y en los extremos de la muestra.

Luego de los 25 ciclos, comenzaron a quedar más bandas de la estructura hija luego de quitar la tensión y se observó la aparición de nuevos sistemas en dirección diferentes de los originales; algunos entre las bandas y otros incluso a través de ellas. Estas nuevas trazas se hicieron cada vez más numerosas en el ciclado.



*Figura II-2-4: Micrografía del efecto del ciclado en la transformación goma. Las marcas pequeñas aparecen por el ciclado.*

En la figura II-2-4, se observa una micrografía de una zona luego del ciclo de descarga, en la que se observan las bandas originales del efecto goma y las nuevas trazas mencionadas para los últimos ciclos que son casi perpendiculares a las bandas.

El endurecimiento del efecto goma se relaciona, aparentemente, con la aparición de estas últimas trazas ya que en la zona en que surgieron ya no volvieron a aparecer nuevas bandas del efecto goma, y las ya existentes no crecieron durante el siguiente ciclo de compresión.

La orientación de las nuevas placas se realizó por el método de multisuperficies y se muestra en la figura II-2-5; con respecto a las orientaciones del eje tensil de la muestra y a la orientación del plano de interfase de rubber original, también se muestran la dirección de deslizamiento para la transformación original y la dirección calculada para las bandas posteriores, que no pudo determinarse experimentalmente. La discusión para esta determinación se hace más adelante. La orientación de los ejes ortorrómbicos, que había sido determinada previamente por rayos X en el monocristal martensítico antes del ciclado se indica también en la figura, así como la orientación de los ejes de la fase  $\beta$  de alta temperatura, obtenidos conociendo sus relaciones con los ortorrómbicos de la martensita matriz.

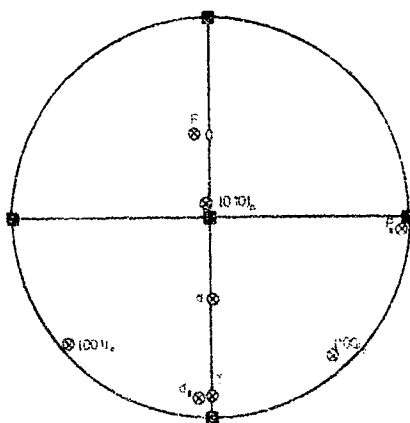


Figura II-2-5: Plano y direcciones de hábito del efecto goma y de las marcas productos del ciclado.

### II.2.5. Otras experiencias

- Cuando se deforma el monocristal martensítico a temperatura de aire líquido la nueva variante no estabiliza, ni aun dejándola comprimida durante 7 días.

- Si se enfría la muestra por debajo de  $0^{\circ}\text{C}$  inmediatamente después de su transformación por tracción desde la fase  $\beta$ , no aparece el efecto goma; esto es, al comprimir este monocristal a esas temperaturas, aparece la nueva variante y al quitar la carga, la misma permanece inalterada. Esto se verificó también en una muestra con  $M_s = 10^{\circ}\text{C}$ . Cuando esta muestra se calentó posteriormente a  $90^{\circ}\text{C}$  durante 30 min. conservándola en estado martensítico por aplicación de tensiones y se enfrió luego nuevamente a  $0^{\circ}\text{C}$ , apareció el efecto goma.

- Una muestra parcialmente transformada por compresión a la variante de rubber y estabilizada, vuelve a ser monocristal de la variante original al aplicarle tracción, pero al quitar la tensión aparece nuevamente la zona transformada.

- Se transformó un monocristal de  $\beta$  en uno de martensita por compresión en lugar de tracción. Luego de la estabilización de esta variante aparece el efecto goma ante tracción.

En definitiva, podemos afirmar que existe un proceso térmicamente activado que estabiliza la variante de martensita que se haya formado, ya sea por tracción o por compresión; una vez concluida la estabilización, otra variante que puede inducirse por tensiones sobre el mismo eje tensil es menos estable y desaparece al quitar las mismas.

## II.3. DISCUSION

### II.3.1. Cristalografía

#### II.3.1.1. La transformación

La transformación cristalográfica asociada al efecto goma puede dividirse en tres pasos:

- 1° Un "reshuffling" o reacomodamiento primario de los planos compactos.
- 2° Un desplazamiento en un sistema distinto del de reacomodamiento original.
- 3° Un nuevo reacomodamiento en un tercer sistema.

En la fig. II-3-1, se observa una celda elemental definida en la estructura 18R de acuerdo con la conveniencia de este modelo. La misma está delimitada por:

- 1° Dos planos compactos de la estructura matriz (paralelos al plano del dibujo).
- 2° Dos superficies que serán paralelas al plano de interfase.
- 3° Dos superficies que serán paralelas a los planos compactos de la estructura hija.

Nótese que los planos PCL y CLO no son perpendiculares ni al plano basal ni entre sí. El dibujo no es una perspectiva, sino una visión en planta de la celda definida.

Los planos compactos de la estructura matriz son paralelos al del dibujo. Los sitios pertenecientes a los sucesivos planos compactos se dibujan como: plano 1:  $\circ$ ; plano 2:  $\Delta$ ; plano 3:  $\square$ ; y plano 4:  $\diamond$ . Estos planos están apilados uno sobre el otro según la progresión de estos números.

Para una mejor comprensión del dibujo se muestra sólo la superficie externa de la celda; además, los vecinos próximos ubicados sobre dicha superficie están unidos entre sí por líneas más gruesas. Se indica también la orientación de los ejes ortorrómbicos de la estructura matriz.

Detalle de la transformación:

- 1° El primer reacomodamiento implica un movimiento de los planos atómicos compactos de la red original en la dirección  $(100)_o$  y  $(\bar{1}00)_o$  de manera que la posición resultante es la indicada en la figura II-3-2. En esta figura no se muestra el reacomodamiento de todos los átomos para simplificar el dibujo.

Esta transformación está asociada a una dilatación de un 5.4% según la normal a los planos compactos. Esta dilatación es fruto de no cambiar la distancia entre vecinos próximos en los planos paralelos al plano de hábito.

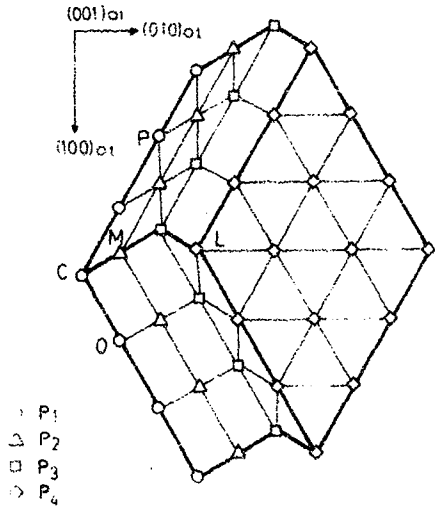


Fig. II-3-1: Una celda elemental definida en la red 18R.

Fig. II-3-2: Reacomodamiento primario en el efecto goma

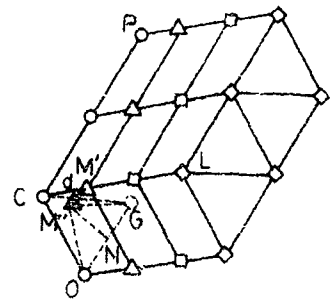
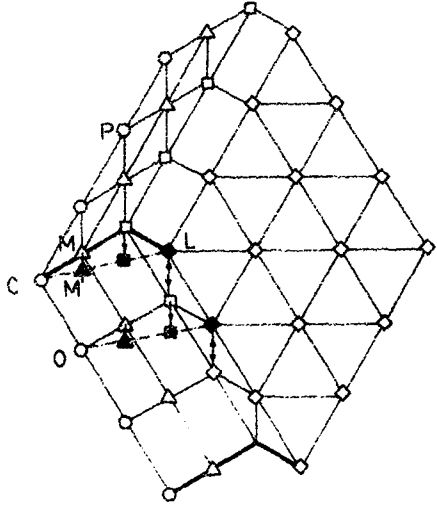


Fig. II-3-3: Deformación de corte en la transformación goma.

$\vec{M'M''}$  Contenido en  $\vec{PCL}$

En la fig. II-3-2, se marcan como figuras llenas las posiciones de algunos sitios de la red luego del reacomodamiento primario. Estos sitios están unidos con los originales por los vectores de acomodamiento correspondientes en cada caso. En el caso del plano 4, la suma de los vectores de reacomodamiento de los dos planos inferiores es igual y de signo opuesto al vector de reacomodamiento de él mismo, por lo que éste plano queda en la misma posición respecto del plano 1, salvo la ya mencionada dilatación del 5.4% en dirección  $(001)_0$ .

2°) El desplazamiento se produce en el plano definido por los vectores  $\overline{CL}$  y  $\overline{CP}$  en la dirección  $d$ , (paralela a  $PM'$ ) y se muestra en la fig. II-3-3. En ella el átomo indicado como G es parte del plano basal de la celda y el punto N no corresponde a ningún átomo; es el punto medio entre G y O. En su posición final, el átomo ubicado originalmente en M en la fig. II-3-1 pasa al sitio  $M''$  donde forma un plano compacto con el G y O. Se forma así el sistema de planos compactos paralelos al  $M''GO$  que todavía no posee el apilamiento adecuado, ya que están en posiciones equivalentes a los planos compactos originales luego del reacomodamiento primario.

3°) El nuevo reacomodamiento se produce por movimiento de estos plano primarios entre sí tales que el plano de interfase promedio permanece inalterado y lleva a un apilamiento AB CBCACAB en el nuevo sistema. El mecanismo propuesto es el más sencillo que justifica el paso directo de una orientación de la martensita a la otra y es totalmente coherente con el propuesto en el trabajo 25/, que a su vez se deriva de 10/. Los desplazamientos en juego en la transformación no implican la aparición de dislocaciones ni bordes de bajo ángulo, ni tampoco un desacomodamiento de átomos que dé lugar a defectos puntuales.

Los detalles del cálculo aparecen en el Apéndice 2 y dan por resultado los puntos  $d$  y  $P_0$  que figuran con símbolos llenos en la fig. II-2-2. Se ve que el acuerdo de la dirección del corte del modelo es bueno, pero no así el plano de hábito de la transformación que cae fuera del error experimental.

Tal desviación puede deberse a que la dilatación en la matriz en dirección normal a su plano basal y la correspondiente dilatación equivalente en la variante hija provoca una distorsión en la interfase que puede compensarse por un corrimiento de la misma. Sin embargo, una forma sencilla de describir la transformación consiste en suponer que existe entre las dos variantes, una fina capa de estructura  $\beta$  original<sup>25/</sup>. En efecto si se dibujan en una proyección estereográfica las relaciones cristalográficas entre la fase  $\beta$  y las distintas variantes de martensita posibles, quedan cerca de cada plano  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  cuatro planos de hábito de la transformación correspondientes a cuatro variantes distintas; dos de ellas con la dirección de desplazamiento de la transformación casi opuesta a las de las otras dos. Se tiene, por tanto, dos pares de sistemas de transformación con sus planos de hábito cerca de un mismo  $\langle 110 \rangle_{\beta}$  y con direcciones de desplazamiento casi opuestas.

Si el mecanismo de transformación de una variante a la otra incluye un pasaje por la fase  $\beta$ , que se mantiene retenida en la interfase en forma de una capa delgada, la interfase macroscópica medida tendrá una orientación intermedia entre las dos interfases  $\beta$ -martensita de las variantes en juego. La dirección de desplazamiento será la diferencia entre los desplazamientos para formar la martensita para una y otra variante a partir de  $\beta$ . Los resultados para un par se muestran en la fig. II-2-2 como d y P. "d" es la misma que en el modelo anterior, y P difiere de  $P_0$  pero cae dentro de las mediciones.

La conclusión es que existe entre ambas variantes de martensita una fina capa de  $\beta$  que, al desplazarse con la interfase permite el pasaje de una variante que se encuentra delante, a la otra que va quedando detrás de ella.

#### II.3.1.2. El efecto del ciclado<sup>43/</sup>

Como se ve en la fig. II-2-5, el polo  $P_{II}$  de las trazas de las bandas que aparecen con el ciclado, se encuentra cerca de una dirección  $[100]_{\beta}$ . Por lo tanto, las trazas no

pueden deberse a desplazamientos en el plano compacto  $(001)_\alpha$ , ni a nuevas variantes de martensita porque en ambos casos la interfase estaría cerca de  $(001)_\beta$ . Es posible, sin embargo, que las trazas se deban a macla dentro de la martensita. El maclado de la martensita hexagonal y ortorrómbica fue observado por Speidel y Warlimont<sup>38/</sup> para Cu-Al luego de deformación plástica. Tass, Delaey y Deruyttere<sup>9/</sup> analizaron las orientaciones posibles para estas maclas y encontraron una cerca de  $\langle 100 \rangle_\beta$  a la que llamaron "macla de segunda clase". La orientación de la interfase de macla aparece en  $P_{II}$  y la dirección de macla obtenida por Tass et al. es  $d_{II}$ . Como una dirección distinta de  $d_{II}$  conduciría a cambios de la estructura, se concluye que las marcas que aparecen durante el ciclado son idénticas a las de maclas de segunda clase del trabajo 9/.

### II.3.2. La fuerza impulsora de la retransformación

Las razones para la mayor energía libre de la fase hija, en ausencia del factor determinante de una nueva estructura como consecuencia de la transformación deben buscarse ya sea por la creación de nuevos defectos puntuales o lineales, ya sea por la modificación de la energía de los defectos ya existentes o de los bordes de dominio de orden, debido a la transformación.

De lo expuesto anteriormente, surge que el mecanismo de la transformación no implica la aparición de nuevos defectos puntuales ni lineales por cuanto el avance de la interfase no crea defectos puntuales y un mecanismo por dislocaciones no justificaría la estabilización; tampoco puede justificarse un mecanismo en que participen los dominios de orden porque el efecto no depende del tamaño de esos dominios.

Queda entonces por analizar el cambio en el desorden de corto alcance debido a la transformación.

Observemos la fig. II-3-4. En ella aparecen dos celdas fcc obtenidas formalmente a partir de las celdas bcc de

la fig. I-1-1, por una deformación de Bain en la dirección  $\underline{a}$  señalada en la figura como  $\langle 100 \rangle_{\beta}$ ; los números corresponden a los sitios definidos con caracteres romanos en la fig. I-1-1 para describir el orden de acuerdo con I.1.2.

Supongamos que en la fase  $\beta$ , un átomo de un sitio 3 intercambia su posición con uno del sitio 4 ubicado en una dirección paralela al eje de Bain  $\underline{a}$  y otro átomo de otro sitio 3 hace lo mismo con otro de un sitio 4 ubicado respecto de él en una dirección normal a dicho eje de Bain. Para el material en la fase de alta temperatura, estos dos defectos son totalmente equivalentes: ambos implican el intercambio de dos átomos ubicados como segundos vecinos y, en la fase  $\beta$ , estarán presentes en cantidades iguales.

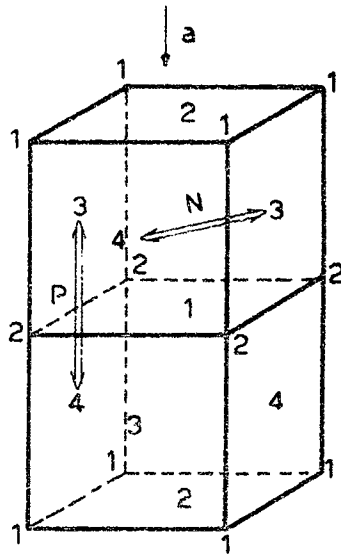


Figura II-3-4: Dos celdas elementales de la fase fcc correspondientes a la martensita. Los sitios 3 y 4 que eran equivalentes en la fase  $\beta$  de alta temperatura, ya no lo son luego de la transformación de Bain.

Si ahora efectuamos la transformación martensítica, el orden de la fase hija es heredado de la matriz y el defecto señalado corresponderá al intercambio de átomos segundos vecinos (nnn) si el eje entre los átomos en cuestión se ubica paralelo al de Bain; y entre primeros vecinos (nn) si lo hace normal a tal eje. Ambas configuraciones tienen distintas energías de formación y, en equilibrio térmico, estarán

presentes en distintas concentraciones. Ahora bien, las dos variantes obtenidas por el efecto goma poseen ejes de Bain normales entre sí. Si ahora se transforma la variante original propuesta de martensita en otra con distinto eje de Bain, entonces uno de los dos pares 3-4 posibles ubicados como nn pasa a nnn, el que era nnn pasa a nn, y uno queda como nn; con lo que estos pares cambian su contribución a la energía de la fase respecto de la que tenían antes de la transformación de rubber. Sólo si se restablece el equilibrio, se reducirá la diferencia de energía entre las variantes y desaparecerá la fuerza impulsora. Tampoco debe existir la fuerza impulsora si luego de la transformación desde  $\beta$ , se impide por algún medio un reordenamiento en la martensita. Estas predicciones fueron confirmadas experimentalmente (II-2-2).

Para el cálculo de las contribuciones de estos pares de las fases se harán algunas suposiciones:

- 1° La fase  $\beta$  original tiene orden de largo alcance perfecto correspondiente a OK, excepto por el desorde de corto alcance aludido. Esta aproximación es razonable, ya que estamos estudiando el material a temperaturas mucho menores a la de ordenamiento (TDO3 = 700K).
- 2° El orden de largo alcance de la martensita es el heredado de  $\beta$ . Suposición de acuerdo con toda la evidencia experimental (M.E.).
- 3° La concentración de estos pares desordenados es suficientemente baja como para que no haya interacción entre ellos.
- 4° La energía del par puede calcularse por medio de las energías de interacción química definidas en I.1.4.5 y éstas dependen sólo de la distancia entre los átomos y de la naturaleza de éstos y no, por lo demás, de la estructura. Por lo tanto, como la distancia entre los vecinos en bcc y en la martensita es prácticamente la misma, supondremos las energías de interacción químicas entre los vecinos iguales para ambas fases.

Podemos describir la estructura martensítica como una fcc con fallas de apilamiento sobre un sistema de planos compactos con una densidad de una cada tres planos.

Si consideramos la interacción entre los. y 2os vecinos, podemos analizar la estructura martensítica como una fcc por cuanto tanto los. como 2os vecinos están ubicados o en un mismo plano compacto o en planos contiguos. Sin embargo, algunos 3os. vecinos están ubicados en un segundo plano respecto del plano de referencia, cosa que causa la aparición en la martensita de distancias interatómicas que no existen en fcc.

Ahora bien, de los 24 terceros vecinos de un átomo dado que existen en una estructura fcc, sólo seis están ubicados en un segundo plano respecto del del átomo de referencia. De estos seis vecinos, situados en fcc a una distancia  $d = 1.2247 a$  (con  $a =$  parámetro de red de la estructura fcc), dos pasan, en los planos que sufren la falla de apilamiento, a ubicarse a  $d = 1.1550 a$ . y cuatro pasan a  $1.3540 a$ . Para el cálculo supondremos que hasta terceros vecinos la estructura puede asimilarse a una fcc.

La distancia a 4os. vecinos es considerablemente mayor y por ello parece razonable cortar la serie en 3os. vecinos.

5° Las energías de interacción para 2os. vecinos puede suponerse del orden de 0, ya que los valores obtenidos experimentalmente para los. y 3os. vecinos tienen signos opuestos para todos los pares posibles en nuestra aleación 22,44,20/. Por otra parte, la red fcc tiene 6 segundos vecinos contra 24 terceros. Por todo esto, despreciaremos la contribución de segundos vecinos.

6° Las energías de interacción entre Al y Zn son del orden 0 2/..

Como el orden es el heredado de  $\beta$ , las probabilidades de ocupación de los distintos átomos en los distintos sitios serán las indicadas en I.1.2; y, al pasar de  $\beta$  a martensita, definimos las nuevas probabilidades de ocupación:

$$p_A^1 = p_A^2 = p_A^I = p_A^{II} ; p_A^3 = p_A^{III} ; p_A^4 = p_A^{IV} .$$

Todos los átomos que fueron nn en  $\beta$ , (I-III; I-IV; II-III; II-IV), siguen siéndolo en martensita, cualquiera sea la variante inducida. Por lo tanto el desorden de estos vecinos no contribuye.

Es suficiente entonces considerar el desorden en los pares I-II y III-IV; pero  $p_A^1 = p_A^2$  para cualquier A y cualquiera sea la variante inducida; luego, no se puede definir desorden por intercambio de átomos de sitios 1 con 2. Queda sólo por considerar el intercambio de átomos de los sitios III con IV.

Por analogía con I.1.4.5, definiremos la energía de interacción química en la fase martensítica entre un átomo A y uno B ubicados como vecinos  $i$  como

$m_{AB}^i = -2M_{AB}^i + M_{AA}^i + M_{BB}^i$ , donde  $M_{AB}^i$ ,  $M_{AA}^i$ ,  $M_{BB}^i$  son las energías de interacción entre átomos AA, AB y BB ubicados como vecinos  $i$  en la estructura martensítica.

Se puede entonces evaluar la energía de formación de un par AB desordenado contando la diferencia en la energía de interacción total cuando dos átomos de tipo A, B, son intercambiados en sus posiciones en 3 y 4, sin cambiar las ocupaciones de los átomos alrededor. Las energías de formación ( $E_F^M$ ) dependerán de si los átomos quedan como nn o nnn en la estructura martensítica.

Si la línea definida por el par se ubica normal (N) al eje de Bain, los átomos quedan como vecinos próximos en fcc; si se ubica paralela a dicho eje (P) quedan como nnn (fig. II-3-4).

( $E_F^{Mi}(AB, N(P))$  indica energía de formación en la fase martensítica de un par desordenado A,B ubicado normal (paralelo) al eje de Bain considerando la interacción entre vecinos  $i$  ( $i$  inexistente implica energía total) y el superíndice  $i$ , cada vez que aparece, implica interacción entre vecinos  $i$ . Despreciaremos además,  $m_{ZnAl}^{(i)}$  para todo ( $i$ ) por ser 0 para  $i = 1$  y  $2$  <sup>36/</sup>).

Las distintas energías de formación para los distintos pares son:

$$E_F^M(\text{CuZn}, N) = E_F^1(\text{CuZn}, N) + E_F^3(\text{CuZn}, N) =$$

$$= \left[ 6(2C_{\text{Cu}} - 1)m_{\text{CuZn}}^1 + 6C_{\text{Al}}(m_{\text{CuAl}}^1 - m_{\text{CuZn}}^1) \right] - \left[ 16(2C_{\text{Cu}} - 1)m_{\text{CuZn}}^3 - 16C_{\text{Al}}(m_{\text{CuAl}}^3 - m_{\text{CuZn}}^3) \right]$$

$$\begin{aligned}
E_F^M(\text{CuAl}, N) &= M_F^1(\text{ZnAl}, N) + E_F^3(\text{ZnAl}, N) = \\
&= \left[ 3(2C_{\text{Cu}} - 1)(m_{\text{CuZn}}^1 + m_{\text{CuAl}}^1) + 6C_{\text{Al}}(m_{\text{CuZn}}^1 - m_{\text{CuAl}}^1) \right] - \\
&\quad - \left[ 8(2C_{\text{Cu}} - 1)(m_{\text{CuZn}}^3 + m_{\text{CuAl}}^3) + 16C_{\text{Al}}(m_{\text{CuZn}}^3 - m_{\text{CuAl}}^3) \right] \\
E_F^M(\text{ZnAl}, N) &= E_F^1(\text{ZnAl}, N) + E_F^3(\text{ZnAl}, N) = \\
&= \left[ 3(2C_{\text{Cu}} - 1)(m_{\text{CuAl}}^1 - m_{\text{CuZn}}^1) \right] - \left[ 8(2C_{\text{Cu}} - 1)(m_{\text{CuAl}}^3 - m_{\text{CuZn}}^3) \right] \\
&\hspace{15em} \text{(II-3-1)}
\end{aligned}$$

y para los pares paralelos al eje de Bain:

$$E_F^{M_1}(\text{AB}, P) = 4/3 E_F^{M_1}(\text{AB}, N) , \text{ y}$$

$$E_F^{M_3}(\text{AB}, P) = E_F^{M_3}(\text{AB}, N) \quad \text{(II-3-2)}$$

La contribución de un par AB dado desordenado, a la energía es:

$$E_{\text{th}} = \frac{1}{3}n_0 E_F^M(P) \exp\left(-\frac{E_F^M(P)}{kT}\right) + \frac{2}{3}n_0 E_F^M(N) \exp\left(-\frac{E_F^M(N)}{kT}\right)$$

Aquí  $n_0$  es la proporción de pares posibles sobre el total de la red, de los cuales 1/3 es paralelo al eje de Bain y 2/3 normal al mismo.

La nueva variante de martensita tiene su eje de Bain normal al de la variante original; entonces un par tipo P pasa a ser N, y uno N pasa a ser P. La contribución energética de la nueva variante inmediatamente después de formada es, entonces:

$$\begin{aligned}
E_{\sigma} &= \frac{1}{3}n_0 E_F^M(N) \exp\left(-\frac{E_F^M(P)}{kT}\right) + \frac{1}{3} \left[ E_F^M(N) + E_F^M(P) \right] \exp\left(-\frac{E_F^M(N)}{kT}\right) \\
E_{\sigma} - E_{\text{th}} &= \frac{1}{3}n_0 \left[ E_F^M(N) - E_F^M(P) \right] \left\{ \exp\left(-\frac{E_F^M(P)}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_F^M(N)}{kT}\right) \right\} \\
&\hspace{15em} \text{(II-3-3)}
\end{aligned}$$

$$\text{Usando } m_{\text{CuZn}}^1 = w_{\text{CuZn}}^1 = 955 \text{ k } \underline{22/}; m_{\text{CuAl}}^1 = 1345 \text{ k } \underline{44/} \text{ y}$$

$$m_{\text{CuZn}}^3 = -260 \text{ k y } m_{\text{CuAl}}^3 = -357 \text{ k } \underline{20/}$$

obtenemos

$$E_F^M (\text{CuZn}, N) = 4656 \text{ k ; } E_F^M (\text{CuZn}, P) = 5560 \text{ k ;}$$

$$E_F^M (\text{CuAl}, N) = 4034 \text{ k ; } E_F^M (\text{CuAl}, P) = 4814 \text{ k ;}$$

$$E (\text{AlZn}, N) = 778 \text{ k ; } E (\text{AlZn}, P) = 934 \text{ k}$$

Si suponemos que los pares desordenados están presentes en el material en forma proporcional a  $\exp(-E_F^M/kT)$ , los pares CuZn y CuAl estarán presentes en cantidades despreciables frente a los ZnAl, por lo que consideraremos sólo la contribución de estos últimos.

$$\text{En el orden perfecto es } n_o = \frac{1}{4} P_{\text{Zn}}^{\text{III}} P_{\text{Al}}^{\text{IV}} = 3.6 \times 10^{-2}.$$

$$\text{Con estos valores en (3) tenemos } E_\sigma - E_{\text{th}} = 5.7 \times 10^{-2} \text{ k.}$$

Es de hacer notar que en el trabajo 19/ considerando hasta primeros vecinos se obtiene  $E_\sigma - E_{\text{th}} = 1.6 \times 10^{-1} \text{ [k]}$ .

Si definimos un factor  $\alpha$  tal que  $E_F^M(P) = \alpha E_F^M(N)$ , tenemos para nuestros cálculos hasta los. vecinos  $\alpha = 1.33$ , y hasta 3os. vecinos,  $\alpha = 1.20$ .

En la fig. II-3-5 se muestran gráficos de  $E_\sigma - E_{\text{th}}$  vs  $E_F^M(N)$  para distintos valores de  $\alpha$ . Se ve que para  $\alpha = 1.20$  la curva tiene un máximo muy ancho que vale  $6.48 \times 10^{-2} \text{ k}$  para  $E_F^M(N) = 550 \text{ k}$  y se reduce a  $5.5 \times 10^{-2} \text{ k}$  en  $E_F^M(N) = 360 \text{ k}$  y  $800 \text{ k}$  por lo que vemos que un error en la elección de  $E_F^M(N)$  no afecta mayormente los resultados en tanto se mantenga constante  $\alpha$ . Para  $\alpha = 1.33$  el máximo es de  $1.8 \times 10^{-1}$  para  $E_F^M(N) = 500 \text{ k}$  y se reduce a  $1.4 \times 10^{-1}$  para  $E_F^M(N) = 300 \text{ k}$  y  $800 \text{ k}$ .

Según los resultados experimentales la tensión de transformación es de  $8 \text{ MN/m}^2$  para el primer ciclo y  $4 \text{ MN/m}^2$  para los ciclos siguientes; la tensión de retransformación es  $\tau = 0$  para todos los ciclos, la cantidad de deslizamiento es  $a = 0.32 \pm 0.01$ .

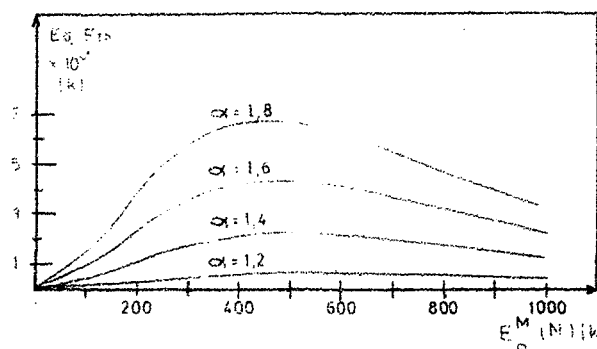


Figura II-3-5:  $E_{\sigma} - E_{th}$  vs  $E_F^M(N)$  para distintos valores de  $\alpha = \frac{E_F^M(P)}{E_F^M(N)}$

Si la histéresis en la tensión es la debida a la energía que se disipa por el movimiento de la interfase, y suponemos que la tensión del primer ciclo es más alta debido a un reacomodamiento de defectos durante el primer pasaje de la interfase, y si imaginamos iguales las energías perdidas por el movimiento de aquélla durante la transformación y la retransformación, podemos suponer  $\tau_{fr} = (\tau_+ - \tau_-)/2$ , y la componente  $\tau_E = \tau_+ - \tau_{fr} = 2MN/m^2$  donde  $\tau_E$  es la tensión efectiva de la transformación. La energía de la transformación medida en términos de  $k$  (constante de Boltzmann por  $1K$ ) es  $E_{\tau} = 0.58k$ .

El acuerdo es mucho mejor considerando sólo hasta los. vecinos; esto se debe probablemente al hecho que los valores de las energías de interacción química usados para los los. vecinos corresponden a los valores efectivos obtenidos para las transformaciones orden-desorden considerando sólo los. y 2os. vecinos. Este punto se tratará en forma más amplia en la discusión general, al final de este trabajo. Los detalles del cálculo están en el Apéndice 2.

## II. LA TRANSFORMACION A fcc

### III.1. INTRODUCCION

Un monocristal martensítico de CuZn obtenido por tracción según el método indicado en I.2.4. y con eje tensil cerca de  $(100)_\beta$ , al continuar tensionando, sufre -a una determinada carga- una nueva transformación asociada a un deslizamiento<sup>40/</sup>. Luego de la transformación, la muestra tiene un color rosado característico.

En el trabajo 40/ se demuestra que el sistema de deslizamiento corresponde al plano compacto  $(001)_\alpha$  y la dirección tipo  $\langle 100 \rangle_\alpha$  de la celda ortorrómbica definida en la martensita. Tal sistema es el adecuado para pasar del apilamiento 18R al correspondiente a una red fcc. La conclusión de los autores es que se trata de una nueva fase ordenada con apilamiento cercano a fcc.

Como se vió en el Capítulo I, la concentración de electrones no es el único factor que incide en la estabilidad de la martensita, ya que la temperatura  $M_s$  no depende de  $e/a$  y sí de  $c/a$  (tetragonalidad de la celda fct equivalente). Resulta interesante entonces, poder separar ambas contribuciones, cosa que es imposible con la aleación binaria; en este trabajo se realizaron dos series de experimentos con aleaciones de CuZnAl: una con  $e/a$  cte. y otra con  $c/a$  cte., obteniéndose la dependencia de la diferencia de energía entre las dos fases con la concentración de electrones por un lado y con un parámetro dependiente de la tetragonalidad por el otro.

### III.2. DETALLES EXPERIMENTALES

Los monocristales de CuZnAl utilizados -obtenidos por los métodos indicados oportunamente y que poseían la orientación adecuada (cercana a  $(100)_\beta$ )- fueron maquinados como probetas de tracción.

Se utilizaron aleaciones de diversas composiciones, fundidas a partir de material de pureza 99.999, en dos grupos: uno con e/a constante = 1.48 con temperatura  $M_s$  diferente, y la otra con  $M_s$  constante de alrededor de  $-50^\circ\text{C}$  pero diferentes e/a.

Las orientaciones de los ejes tensiles de las muestras obtenidas para la fase  $\beta$  por el método de Laue, se indican en la fig. III-2-1. Las características principales de las muestras se detallan en la Tabla III-1. Todas las muestras, luego de preparadas, fueron calentadas a  $800^\circ\text{C}$  durante 30' y luego enfriadas en aire. Se evitó el templeado para eliminar los efectos que el mismo tiene en las transformaciones de la aleación<sup>2/</sup>.

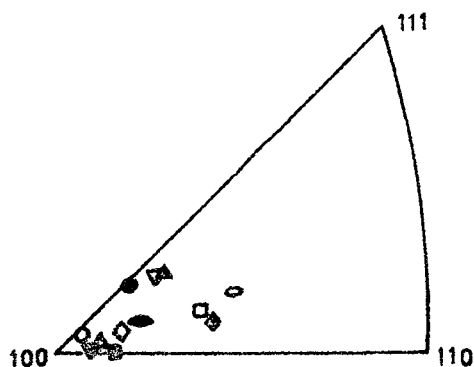


Fig. III-2-1: Orientación de los ejes tensiles referidos a la red bcc; los símbolos corresponden a los de la Tabla III-1.

En las muestras con  $M_s$  mayor que la temperatura ambiente, se indujo el monocristal de martensita como se indica en I.2.4 y posteriormente, luego del enfriado hasta temperatura ambiente para retener la martensita, se realizó la nueva deformación a temperatura ambiente. Las probetas con  $M_s$  debajo de temperatura ambiente, se deformaron en forma continua a una temperatura superior a  $M_s$  hasta obtener las dos transformaciones:  $\beta$  - 18R y 18-R - nueva fase.

Sample	alloy	Symb	composition (at %)			T <sub>exp</sub> °C	M <sub>s</sub> °C	Z <sub>cr</sub> MN/m	
			Cu	Zn	Al			Z <sub>B</sub>	Z <sub>ret</sub>
81	I	◇	63	26.7	10.3	-197	-250	184	
82 p	II	▽	66.5	19	14.5	-65	-133	162	
82 c	II	●	"	"	"	-65	-133	147	
78 p	III	■	69	14.4	16.6	17	-1	127	54
78 c	III	■	"	"	"	17	-1	117	52
88 c	IV	▲	70	12	18	17	62	114	61
49	IV	▽	"	"	"	20	74	120	
50	IV	●	"	"	"	20	77	127	
57 c	V	◇	66.8	20.2	13	0	-45	113	66
57 p	V	◇	"	"	"	-4	-45	117	56
48	V	○	"	"	"	20	-53	116	
65 p	VI	□	67.9	16.1	16	-27	-78	153	81
71	VI	▼	"	"	"	1	-69	146	77
59	VI	○	"	"	"	20	-47	155	
63 c	VII	▽	68.9	12.1	19	-28	44	161	95
51	VII	△	"	"	"	-25	-22	178	
124 p	VIII	●	64	24	12	-187	-206	183	
124 c	VIII	●	"	"	"	-187	-206	186	

Tabla III-2-1: Tensiones críticas de transformación ( $\tau_{cr}$ ) para el comienzo de la transformación ( $\tau_B$ ) y el comienzo de la retransformación ( $\tau_{retr}$ ). T<sub>exp</sub> es la temperatura del experimento. Las orientaciones se muestran en la fig. III-2-1.

### III.3. RESULTADOS

En la fig. III-3-1 se muestra un diagrama de tensión-deformación, típica a partir de un monocristal de  $\beta$ .

Al cargar, a una tensión  $\sigma_s^{\beta-m}$  (carga dividida por sección inicial) comienza a inducirse la martensita, lo que se completa en  $\sigma_f^{\beta-m}$ . A partir de ese punto la tensión comienza a aumentar rápidamente hasta que en  $\sigma_B$  la martensita comienza a deformar sin mayor endurecimiento al mismo tiempo que aparecen anchas bandas de un tono rosado que crecen hasta abarcar todo el cristal. Al descargar, la nueva fase empieza a desaparecer en  $\sigma_{ret}$ , pero en general no desaparece totalmente, y la retransformación a  $\beta$  ocurre antes, en  $\sigma_s^{m-\beta}$ .

La curva puede variar con la posición y la temperatura de ensayo. Si  $\beta_B$  es pequeño o si  $\sigma s^{\beta-m}$  es alta para la temperatura de ensayo,  $\sigma_{retr.}$  puede quedar debajo de  $\sigma s^{m-\beta}$ .

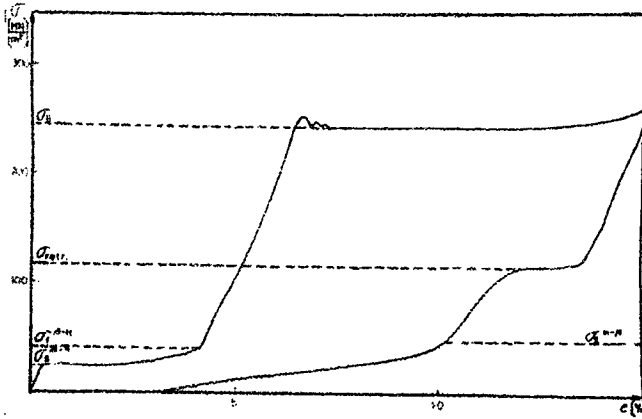


Fig. III-3-1: Ciclo de la transformación. Tensión  $\sigma$  vs. deformación  $\epsilon$ . Los demás símbolos se explican en el texto.

La tensión  $\tau_B$  crítica resuelta del deslizamiento en el sistema de deslizamiento se obtuvo a partir de  $\sigma_B$ , teniendo en cuenta la relación de orientación entre  $\beta$  y martensita, el cambio de orientación del eje tensil y la disminución de la sección del cristal durante la transformación  $\beta$  - martensita.

Por M.O. se obtuvo el plano de deslizamiento en cristales estabilizados en la nueva fase por un mecanismo aún desconocido que actúa en algunas circunstancias al dejar el cristal cargado. El mismo resultó el  $(001)_O$  de la celda ortorrómbica definida en la martensita. Por otra parte, en el trabajo 20/ por método de observación con M.E., los autores indican que resulta de estos procesos una estructura fcc ordenada.

En nuestro caso, se concluyó que la estructura resultante es una fcc ordenada en la mayor parte del cristal. El sistema de deformación será  $2/ (001)_O [\bar{1}00]_O$ .

Los resultados de las  $\tau_B$  y  $\tau_{retr.}$  medidas se detallan en la Tabla III-1 y se grafican en las figs. III-3-2 a III-3-4. La dispersión en los resultados es debida a las

oscilaciones en la curva tensión-deformación cerca de  $\sigma_B$  que introducen cierta incerteza en la determinación de este valor y quizá también por pequeñas variaciones en la composición de las distintas muestras que introducen grandes variaciones en  $\sigma_B$ , como puede comprobarse en las figs. III-3-3 y III-3-4. Esto está confirmado también por las diferencias en Ms para una misma composición nominal.

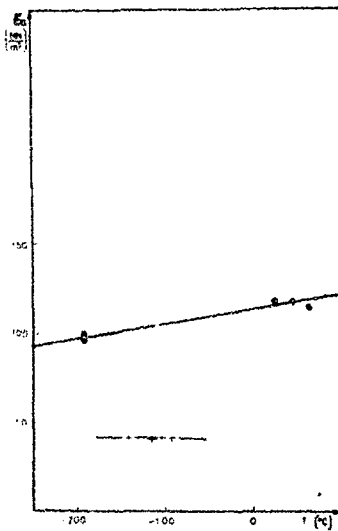


Fig. III-3-2: Dependencia de la temperatura de la tensión crítica resuelta (TCR)  $\tau_B$  para Cu 14.4% at. Zn, 16.6% at. Al (círculos llenos) y para Cu 39.6% at. Zn (cruces, de ref. 40/).

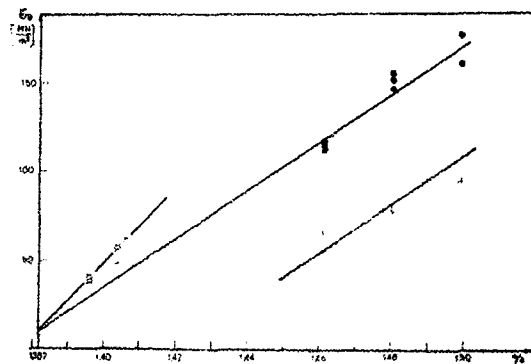


Fig. III-3-3: TCR  $\tau_B$  en función de e/a a Ms = cte. = -50°C para CuZnAl durante la transformación (círculos llenos) y la retransformación (cruces), y para CuZn (cruces inclinadas) durante la transformación (de ref. 40/).

En la fig. III-3-2 se muestra la influencia de la temperatura de ensayo sobre  $\tau_B$ , obtenida para una muestra con Ms = -1°C, que ha sido sometida a ciclos de carga y descarga a diferentes temperaturas. Luego de cada ciclo, la muestra fue recalentada a 800°C para eliminar todo defecto que pudiera introducirse durante el ciclo. La secuencia de las temperaturas fue: 22°C, -192°C, 24°C, -192°C, 62°C y 44°C.

Dentro del error experimental no se observa influencia del número de ciclos sobre la tensión de la transformación. Como se ve en la fig. III-3-2, hay una pequeña disminución de  $\tau_B$  con la temperatura de ensayo mucho menor que la correspondiente a las variaciones de composición para el rango de temperaturas usadas en los ensayos.

En la fig. III-3-3, se grafican  $\tau_B$  y  $\tau_{retr.}$  como función de concentración de electrones para aleaciones ternarias con  $M_s$  constante de alrededor de  $-50^\circ\text{C}$ , junto con los resultados del trabajo 40/ para CuZn.

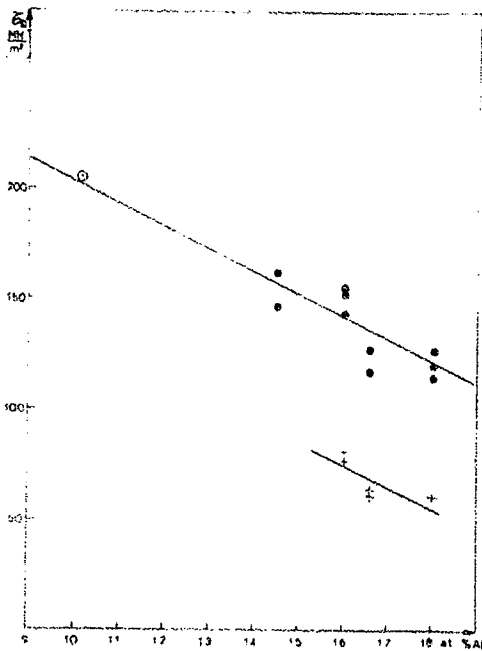


Fig. III-3-4: TCR  $\tau_B$  en función de  $C_{Al}$  a  $e/a$  cte. = 1.48 para CuZnAl, durante la transformación (círculos llenos) y la retransformación (cruces). El círculo abierto es el valor para la muestra 81 ajustado a  $e/a = 1.48$ , usando la fig. III-3-3.

En la fig. III-3-4, se grafican  $\tau_B$  y  $\tau_{retr.}$  en función de la concentración de aluminio para concentración de electrones ctes. = 1.48.

Los resultados de las figs. III-3-3 y III-3-4 pueden resumirse en las ecuaciones:

a) para  $M_s = -50^\circ\text{C}$ :

$$\tau_B = -510 + 1.36 \times 10^3 (e/a - 1) \text{ (MN/m}^2\text{)}$$

b) para  $e/a = 1.48$ :

$$\tau_B = 305 - 1.024 \times 10^3 C_{Al} \text{ (MN/m}^2\text{)}$$

Además, se realizó el siguiente experimento con un monocristal de  $M_s = -206^\circ\text{C} : (124/2)$ :

Una vez maquinado como probeta de tracción, se lo sometió al tratamiento térmico ya mencionado (y que llamaremos 1), manteniéndolo a  $800^\circ\text{C}$  durante 30' y luego enfriándolo lentamente para asegurar el mayor ordenamiento DO3 posible. Luego, se indujo el monocristal martensítico y posteriormente la fase fcc por tracción a  $-184^\circ\text{C}$ , midiéndose la tensión de transformación y descargándose a posteriori el monocristal. Se sometió después la misma muestra a tratamiento térmico (que llamaremos 2) nuevamente a  $800^\circ\text{C}$  durante media hora y se la enfrió lentamente hasta  $265^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se la templó en agua a  $20^\circ\text{C}$ . Este tratamiento térmico produce un ordenamiento B2 completo y evita el ordenamiento DO3<sup>44/</sup>. La tensión de transformación a fcc se midió entonces en las mismas condiciones observándose que no había cambio en la misma, dentro del error experimental. Se concluyó que el orden DO3 no contribuye a la diferencia de energía entre las fases 18R y fcc. La ausencia de orden DO3 luego del templado desde  $265^\circ\text{C}$ , se comprobó repitiendo el tratamiento 2 en la misma muestra y cortando de ella discos en orientación de un plano (001) que fueron pulidos por el método del disco ya indicado y observados por M.E. dentro de las 4 horas siguientes al tratamiento.

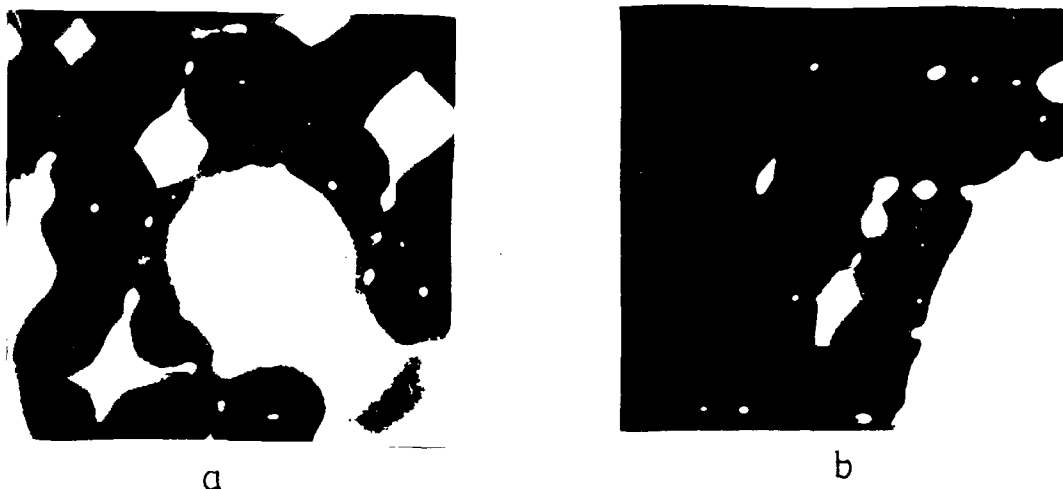


Fig. III-3-5, a y b.: Diagramas de difracción de electrones para una aleación de CuZnAl sometida a los tratamientos 1 y 2, respectivamente.

El diagrama de difracción correspondiente se muestra en la fig. III-3-5-b que puede compararse con el III-3-5-a correspondiente a un disco cortado de la misma muestra luego del tratamiento térmico 1.

### III.4. DISCUSION

#### III.4.1. Cristalografía de la transformación

La estructura 18R vista en el plano  $(010)_o$  tiene el aspecto de la fig. III-4-1, despreciando la distorsión monoclinica; en ella se grafican 6 capas correspondientes al apilamiento definido en I.1.3.2 y se indica la dirección de los ejes  $[100]_o$  y  $[001]_o$ .

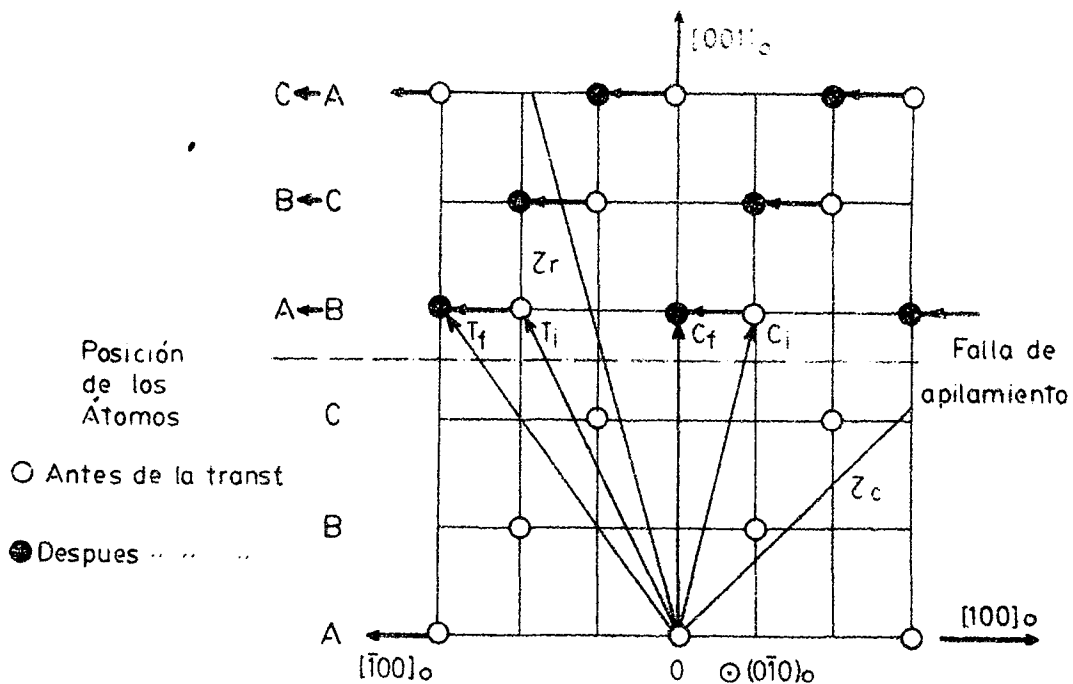


Fig. III-4-1: Plano  $(010)_o$  de la estructura ideal (sin distorsión monoclinica). Se muestran las direcciones y sentidos que deben tener las tensiones para obtener la transformación 18R - fcc.

Para llegar de esta estructura a una fcc, sólo es necesario realizar en el sistema de los planos compactos  $(001)_o$  las fallas de apilamiento que se indican, cada tres planos y en la dirección  $[\bar{1}00]_o$ .

En la fig. I-1-2, se vio que existen tres desplazamientos equivalentes en direcciones correspondientes a  $\langle 211 \rangle_f$  de fcc, pero que sólo las fallas de apilamiento en dirección  $\langle 100 \rangle_o$  ó  $\langle \bar{1}00 \rangle_o$  conservan el orden en el sentido que, luego de producirse las fallas, no quedan como vecinos próximos átomos provenientes de una misma subred de las definidas en I-1-2 en la estructura  $\beta$  de alta temperatura.

Definiremos ahora, en la esfera de proyección estereográfica, 4 cuadrantes alrededor del eje  $[010]_o$  y limitados por el plano  $(001)_o$  y el plano normal a  $[100]_o$ . La proyección estereográfica resultante, sin considerar la distorsión monoclinica, aparece en la fig. III-4-2, orientada según una dirección  $[100]_\beta$  de la fase bcc de alta temperatura. Para simplificar la figura y su interpretación, no se incluye la diferencia en orientación entre los planos de la estructura ortorrómbica y los planos de  $\beta$  de los cuales aquéllos derivan; tal diferencia es  $\leq 6^\circ$ .

Volviendo a la fig. III-4-1 adoptaremos el siguiente criterio:

Definiremos un vector entre dos átomos contenidos en el plano  $(010)_o$  ortorrómbico, a uno y otro lado del plano de falla y en un mismo cuadrante que la dirección de la tensión (fig. III-4-2). La condición necesaria para que se active la falla de apilamiento que provoca la transformación, en la dirección adecuada es que tal vector sea: a) más largo después de producida la transformación que antes de la misma si la tensión es de tracción; b) más corto luego de la transformación si es de compresión.

En la fig. III-4-1 se ven dos direcciones posibles que provocan la falla de apilamiento 18R - fcc para tensiones de tracción y compresión respectivamente, junto con los correspondientes vectores entre átomos. Se ve que para tensiones definidas en el cuadrante denominando  $T_{mf}$ , de la fig. III-4-2, un vector entre dos átomos que corta al plano de falla es mayor después de la transformación 18R - fcc que antes de la misma, y la inversa sucede para tensiones definidas en el cuadrante  $C_{m-f}$ .

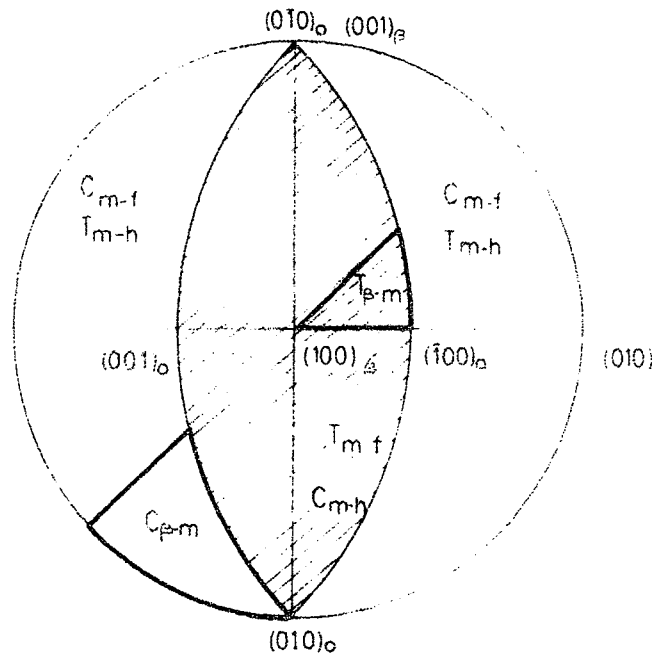


Figura III.4.2: Proyección estereográfica tipo para una red bcc. Se dibujan los ejes ortorrómbicos correspondientes luego de la transformación  $\beta$ -martensita despreciando el corrimiento de los mismos con la transformación, que no pasa de  $6^\circ$ .

En la fig. III-4-2, se dibuja también el triángulo estereográfico correspondiente a la obtención de monocristales de martensita por tracción y compresión (fig. I-1-8). Se ve que el triángulo de inducción por tracción cae en el cuadrante  $T_{m-f}$ . Dentro de ese cuadrante se encuentra también la zona experimental de inducción de la fase fcc por tracción, que se señala más oscura. En ella, el factor de Schmidt del sistema  $(001)_0 [100]_0$  es suficientemente alto y se opera la transformación 18R-fcc en lugar de procesos de deformación competitivos. El factor de Schmidt constituye en definitiva, la condición más restrictiva para la transformación.

### III.4.2. Termodinámica de la transformación

El cambio de la energía libre de Gibbs para un proceso isotérmico, puede expresarse:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S - \tau\Delta\varepsilon$$

y según la relación de Claussius - Clapeyron:

$$\Delta S = \gamma \frac{d\tau}{dT} \quad (\text{III-4-1})$$

Para nuestra transformación, se ve en la fig. III-3-2 que  $d\tau/dT$  es pequeña, comparando con la variación de  $\tau$  con la composición y también lo es  $\gamma$ ; por lo tanto, podemos despreciar el término en la entropía frente al correspondiente al trabajo. Se observa entonces que en el equilibrio de las dos fases, todo el cambio de entalpía se debe al trabajo mecánico aplicado en la transformación.

Descompondremos el cambio de entalpía en un término correspondiente a la contribución de los electrones y otro que depende del orden de largo alcance en la estructura<sup>13/</sup>. Un tercer término, que incluiría la contribución de los fonones puede despreciarse por ser las temperaturas de Debye de las dos fases muy similares<sup>17/</sup>.

La contribución de la configuración puede expresarse en términos de las energías de interacción entre pares, como se menciona en el Capítulo I y ha sido ya utilizado en el Capítulo II, y en las referencias 18/, 19/ y 20/.

Definiremos nuevamente:

$m_{AB}^i$  = energía de interacción química en la fase martensítica entre un átomo de la especie A y uno B ubicados como  $i$  vecinos;

$m_{AB}^i = -2M_{AB}^i + M_{AA}^i + M_{BB}^i$  ; siendo  $A \neq B$  y  $M$  = energías de interacción.

Además, refiriéndonos a las subredes de fase de alta temperatura ya mencionadas en I.1.2, definiremos las variables:

$p_A^j$  = probabilidad de ocupación de un átomo de la especie A en la subred  $j$ , y

$$x_A = \frac{1}{4} (p_A^I + p_A^{II} - p_A^{III} - p_A^{IV}) \quad ;$$

$$y_A = \frac{1}{2} (p_A^I - p_A^{II}) \quad ; \quad z_A = \frac{1}{2} (p_A^{III} - p_A^{IV})$$

para orden B2:  $X_A \neq 0$ ,  $Y_A = Z_A = 0$ ; y

para orden DO3:  $X_A \neq 0$ ,  $Y_A = 0$ ,  $Z_A \neq 0$ .

Dado que primeros y segundos vecinos en fcc y hcp ideales (y por lo tanto, en todos los planos de la estructura 18R), se encuentran en un mismo plano o en planos contiguos, y que las relaciones entre éstos no cambian con la transformación de uno a otro apilamiento, deberemos considerar interacciones de terceros vecinos y posteriores. Como se vio en el Capítulo II, los terceros vecinos en hcp son dos y se encuentran a una distancia de  $1.1547 a_{fcc}$  y los cuartos vecinos en hcp son 18 y se encuentran a  $1.2247 a_{fcc}$ . Los terceros vecinos en fcc son 24 y están también a  $1.2247 a_{fcc}$ . La alta multiplicidad de estos vecinos justifica que jueguen un papel importante en la estabilidad de las fases.

Como no consideraremos interacciones entre átomos que estén más lejos que dos capas atómicas entre sí, podemos considerar la diferencia en energía de interacción entre las fases fcc y martensita como 2/3 de la que existe entre fcc y hcp. Entonces podemos definir la diferencia en la entalpía entre las dos fases como:

$$E^{fcc} - E^M = \Delta(E_{el}^{fcc} - E_{el}^M) - \sum_{AB} \Delta^{(1)} E_{AB}^{fcc-M} (C_A C_B + X_A X_B) - \sum_{AB} \Delta^{(2)} E_{AB} (C_A C_B - X_A X_B) - \sum_{AB} \Delta^{(3)} E_{AB}^{fcc-M} Z_A Z_B$$

(III-4-2)

El primer término de la derecha de la igualdad, describe la parte que es insensible al orden y depende solamente de la concentración de electrones e/a. Para las composiciones utilizadas en este trabajo, aproximaremos

$(E_{el}^{fcc} - E_{el}^M)$  por una función lineal de e/a.

$$\Delta^{(1)} E_{AB}^{fcc-M}, \quad \Delta^{(2)} E_{AB}^{fcc-M} \quad \text{y} \quad \Delta^{(3)} E_{AB}^{fcc-M}$$

se derivan en el Apéndice 3 y son:

$$\Delta^{(1)} E_{AB}^{fcc-M} = \frac{2N}{3} (-m_{AB}^{(3)} + m_{AB}^{(4)})$$

$$\Delta^{(2)} E_{AB}^{fcc-M} = \frac{4N}{3} m_{AB}^{(4)} \quad (\text{III-4-3}) \quad \underline{20/}$$

$$\Delta^{(3)} E_{AB}^{fcc-M} = \frac{N}{3} (-m_{AB}^{(3)} + m_{AB}^{(4)})$$

Los superíndices de los  $m$  corresponden a los vecinos en hcp, pero al igual que en el Capítulo II, supondremos que las energías de interacción química son sólo función de la distancia entre los átomos y por lo tanto:  $m_{AB}^{(3) fcc} = m_{AB}^{(4) hcp}$

Haremos ahora algunas observaciones respecto de las ecuaciones (2) y (3):

- 1°) Supondremos  $m_{AlZn}^{(i)} = 0$  para todo  $i$  por los mismos motivos que en el Capítulo II.
- 2°) En la ecuación (2), aparece un término en  $Z_A Z_B$ , que es la contribución del orden DO<sub>3</sub> a la diferencia de energía entre las fases. Pero vimos que, experimentalmente, tal contribución, de existir, cae dentro del error experimental para la aleación VIII.

Como el factor que aparece en el coeficiente de  $Z_A Z_B (m_{AB}^{(3)} - m_{AB}^{(4)})$  también aparece en  $\Delta^{(1)} E_{AB}^{fcc-M}$ , estudiaremos los factores  $(C_A C_B + X_A X_B)$  y  $Z_A Z_B$  para las probetas medidas.

Suponiendo que se ha obtenido el máximo orden de largo alcance posible en las aleaciones -lo cual es razonable por ser las temperaturas de ordenamiento suficientemente altas respecto de la de ensayo- tenemos para  $A = Cu, B = Zn, Al$ :

$$(C_A C_B + X_A X_B) = C_B (2C_{Cu} - 1)$$

$$(C_A C_B - X_A X_B) = C_B \quad ; \quad Y$$

$$Z_{Cu} Z_{Al} = -2C_{Al} (2C_{Cu} - 1)$$

$$Z_{Cu} Z_{Zn} = (2C_{Cu} - 1) (1 - 2C_{Cu} + 2C_{Al})$$

Para la aleación VIII,  $Z_{Cu}Z_{Zn} = -.067$  y  $Z_{Cu}Z_{Al} = -.011$ ,  $(C_A C_B + X_A X_B)$  toma su máximo valor ( $= .069$ ) para la aleación I y  $A = Cu$ ,  $B = Zn$ .  $Z_A Z_B$ , a su vez, lo hace para la aleación IV y es  $Z_{Cu}Z_{Zn} = .144$ . En todos los casos, el orden de los coeficientes de  $\Delta^{(i)} E_{AB}^{fcc-M}$  es el mismo, por lo que podemos desprestigiar los términos que contienen  $(m_{AB}^{(4)} - m_{AB}^{(3)})$  frente al correspondiente a  $m_{AB}^{(4)}$ .

Queda por evaluar  $m_{CuZn}^{(4)}$  y  $m_{CuAl}^{(4)}$ . La relación  $m_{CuAl}^{(4)}/m_{CuZn}^{(4)}$  puede evaluarse como sigue: El orden de largo alcance en la martensita causa una pequeña distorsión de la red que depende de la composición y está ligada a la temperatura  $M_s$ . En el trabajo 18/ se demuestra que  $m_{AB}^{(4)}$  juega un papel fundamental en la estabilidad de estas aleaciones y por ello, en la temperatura  $M_s$  de transformación  $\beta$ - martensita. Por lo tanto, es posible deducir  $f$  calculando el número  $f$  de átomos de Al que hay que introducir en una aleación binaria CuZn cuando sacamos un átomo de Zn, para no cambiar el  $M_s$ . Esto da  $m_{CuAl}^{(4)}/m_{CuZn}^{(4)} = f = 1.375$ . Con lo que la diferencia de energía entre las fases, queda:

$$E^{fcc} - E^M = \Delta(E_{el}^{fcc} - E_{el}^M) - \frac{4}{3} m_{CuZn}^{(4)} (C_{Zn} + f C_{Al}) \quad (III-4-4)$$

y podemos proponer una ley lineal para:

$$\Delta(E_{el}^{fcc} - E_{el}^M) = \Delta E_{el}^O (e/a - 1) .$$

La diferencia de energía  $E^{fcc} - E^M$  puede obtenerse experimentalmente a partir de las curvas de tensión-deformación para la transformación. En efecto, como se demuestra en el Apéndice IV, la energía por unidad de volumen asociada a una transformación de este tipo, es decir, a una en la que un arreglo uniforme de dislocaciones se mueve bajo la influencia de una tensión resuelta  $\tau$  en su plano y en su dirección de deslizamiento es, en unidades de la constante de Boltzman por 1 K:

$$(E^{fcc} - E^M) = \tau_t \alpha$$

siendo  $\alpha = \frac{\beta}{Nk}$

$\tau_t$  = tensión reversible necesaria para la transformación

$\beta = \frac{b}{h}$  ;  $b$  = vector de Burgers;  $h$  = distancia entre planos de acción de las dislocaciones.

$N$  = número de átomos por unidad de volumen

$k$  = constante de Boltzman.

(Ver Apéndice V).

Ahora bien, la tensión de transformación observada es debida no sólo al cambio de apilamiento que provoca la dislocación parcial en su plano (y que suponemos calculable por  $E^{fcc} - E^M$ ), sino también por cierta fuerza de fricción irreversible que se ejerce contra el avance de la dislocación en la transformación y también en la retransformación. Esta es la causa de la histéresis observada en el ciclo.

Por lo tanto, debemos hacer ciertas suposiciones respecto de la histéresis, que denominaremos  $\tau_{fr}$ , para obtener valores para  $\tau_t$ , a partir de  $\tau_B = \tau_t + \tau_{fr}$  ( $\tau_B$  = tensión de transformación medida).

El límite superior de  $\tau_{fr}$  está dado por  $60 \text{ MN/m}^2$  que es la histéresis total. Si la histéresis está dada sólo por la resistencia al paso de la dislocación de la estructura de la solución sólida, entonces debiera ser independiente de la dirección de movimiento de la dislocación y  $\tau_{fr} = 1/2 \times 60 \text{ MN/m}^2$ . Si la densidad de dislocaciones aumenta con la deformación, es de esperar una mayor tensión de fricción en la retransformación que en la transformación; entonces sería:  $\tau_{fr} \leq 30 \text{ MN/m}^2$ .

Se puede obtener otra estimación a partir de la tensión de deformación de la fase  $\alpha$  desordenada de  $\text{CuZn}^{45/}$ , extrapolando para  $e/a = 1.48$  y suponiendo que no es afectada por el orden. Se debe considerar también el vector de Burgers menor de la dislocación parcial respecto del de la deformación. Esta estimación da  $\tau_{fr} \leq 15 \text{ MN/m}^2$  20/.

En la ecuación 4, para  $e/a = 1.48$ , es  $C_{Zn} = .48 - 2C_{Al}$ ; entonces, podemos obtener  $m_{CuZn}^{(4)}$  de la pendiente de la recta de la fig. III-3-4. El resultado es:  $m_{CuZn}^{(4)} = - 258 [k]$ .

Las  $m_{AB}^{(i)}$  se expresan en unidades de la constante de Boltzman por 1 K.

Además, puede calcularse  $m_{CuZn}^{(4)}$  para una concentración de electrones alrededor de  $e/a = 1.40$  a partir de la fig. III-3-4<sup>20/</sup>. La línea de la aleación terciaria describe la influencia de  $e/a$  sobre  $\tau$  para  $M_s$  constante; la diferencia con las aleaciones de CuZn viene toda del término de orden debido al cambio de átomos de Zn por otros de Al que provoca un cambio en la  $M_s$ ; esta contribución es:

$-\frac{4}{3} m_{CuZn}^{(4)} (.382 - C_{Zn})$ , de donde se extrae  $m_{CuZn}^{(4)} = - 110 k$  para  $e/a = 1.40$ .

### III.5. CONCLUSIONES

1°) Los valores de  $m_{CuZn}^{(4)}$  dependen de la composición. Esto es de esperarse ya que las mediciones efectuadas por rayos X<sup>46/</sup>, que permitieron deducir valores de energía de interacción entre pares en varios sistemas con orden de corto alcance, demostraron que oscilan con amplitud decreciente con el aumento de la distancia entre los pares. Este comportamiento ha sido justificado por el apantallamiento parcial de cargas por electrones de conducción<sup>47/</sup>.

En la aproximación de electrones libres, las energías de interacción química para átomos suficientemente alejados entre sí, está dada por:

$$m_{AB}^{(i)} = \phi_{AB} (\cos (2k_F \cdot r_i + \varphi_{AB}) / r_i^3) \quad (III.5)$$

donde  $\phi_{AB}$  y  $\varphi_{AB}$  son constantes,  $r_i$  es la distancia entre los vecinos considerados y  $k_F$  el vector de onda de la superficie de Fermi para electrones libres.

Como  $k_F$  depende de la concentración de electrones, es de esperar que  $m_{AB}^{(i)}$  dependa de la composición.

2°) Restando de las energías medidas (los  $\tau_B$ ) la contribución del orden, se debieran obtener los valores de las energías de falla de apilamiento para la estructura desordenada. Las energías de falla de apilamiento pueden calcularse para nuestra transformación como  $\Gamma = \tau \times b$  (siendo  $b$  = vector de Burgers de la dislocación parcial que causa la falla). Esto se hizo en 20/ para Cu .396 Zn y para Cu .48 Zn; este último extrapolando de la fig. III-3-4 para la aleación ternaria hasta  $C_{Al} = 0$ .

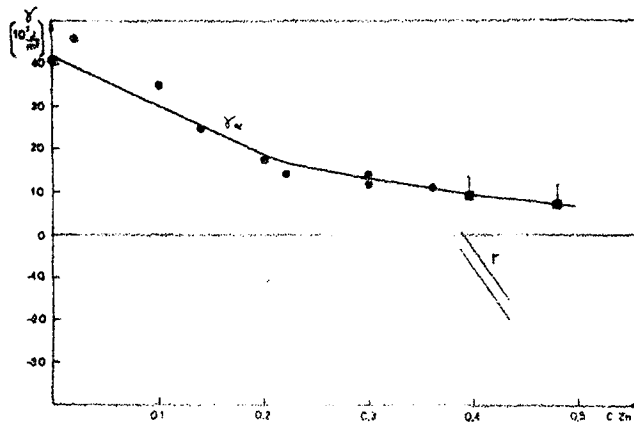


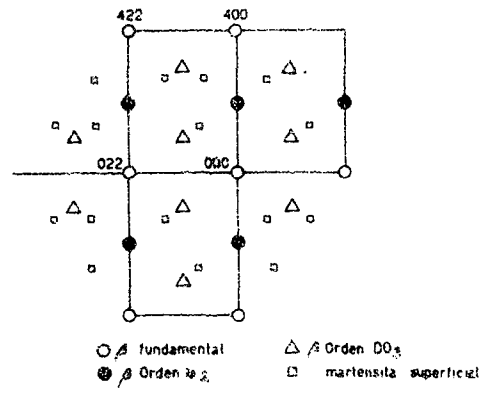
Fig. III-5-1: Energía de falla de apilamiento (EFA) en función de concentración de Zn en CuZn. Círculos llenos: EFA para la fase  $\alpha$ . Líneas indicadas  $\Gamma$ : Rango de EFA para martensita 18R ordenada. Cuadrado lleno: EFA calculada para 18R desordenada; la barra indica el rango de incerteza (ver texto).

En la fig. III-5-1 se muestran los resultados. En ella se ha considerado la estructura 18R como una fcc con fallas de apilamiento y se calculó la diferencia en energía entre 18R y fcc por falla de apilamiento: la que se indica en la figura con un cuadrado asociado a una barra. El cuadrado corresponde a una tensión de fricción nula y la barra indica el rango de incerteza introducido por la fricción, si se admite para ella un valor de hasta  $1/2$  de la histéresis.

Como ya se discutió, es de esperar un valor menor que  $1/2$  de la histéresis para la tensión de fricción, por lo que la tensión de transformación real se espera esté más cerca del cuadrado. Se muestra en la misma figura, la diferencia en energía por falla de apilamiento entre 18R y fcc ordenado (que se indica como  $\Gamma$ ). Las dos líneas indican fricción 0 y fricción igual a  $1/2$  de la histéresis. Se ven también en la figura las energías  $\gamma$  de falla de apilamiento para la fase  $\alpha$  desordenada de CuZn, de acuerdo con las mediciones de nodos de varios autores<sup>23,24/</sup>. Los valores de la fase  $\gamma$  se han extrapolado usando una relación lineal entre  $\log \gamma$  y  $(c/(c+1))^2$  donde  $c = 3(e/a - 1)$  <sup>24/</sup>. Esta relación empírica describe muy bien el comportamiento de varias aleaciones binarias de base Cu en un gran rango de concentraciones. El acuerdo entre los valores de  $\gamma$  extrapolados de los datos de fase  $\alpha$  y los deducidos de la martensita a baja tensión de fricción, es excelente. Esto implica que la regularidad de las fallas de 18R no influye en la estabilidad de la estructura, dentro del error experimental.

La estructura 18R, entonces, puede comprarse con la fcc y la hexagonal, ya que difiere de ellas sólo en la densidad de fallas de apilamiento, poseyendo una densidad intermedia entre ellas. Es evidente que la 18R es más estable que la fcc porque las energías de transformación 18R - fcc son positivas. Queda entonces por estudiar la diferencia de energía entre 18R y la hcp; tal estudio ayudará a definir el papel que juega sobre la estabilidad de la estructura martensítica, la condición que aparece durante la transformación  $\beta$  - martensita y que obliga a la estructura hija a adoptar un apilamiento que provoque la menor distorsión en la interfase entre las dos fases en juego.

INTERPRETACION DE LOS DIAGRAMAS DE DIFRACCION



De las figuras III-3-5 a y b

## IV. TRANSFORMACION A HCP

### IV.1. INTRODUCCION

En el capítulo anterior, se estudió una transformación 18R-fcc obtenida por deslizamiento de los planos compactos  $(001)_O$  en dirección  $[\bar{1}00]_O$  y vimos que la fase fcc resultante de la misma era más energética que la 18R original. Resultó interesante la posibilidad de estudiar la estabilidad de la fase 18R respecto de una posible estructura hcp que pudiera inducirse a partir de ella activando fallas de apilamiento en la dirección adecuada.

### IV.2. LA TRANSFORMACION

#### IV.2.1. Posibles mecanismos para la transformación 18R-hcp

Nuestra primera premisa es no alterar el orden para evitar los efectos que esto acarrearía sobre la energía de la transformación. Para ello, las fallas de apilamiento en el plano basal deben hacerse en la dirección  $[100]_O$  ó  $[\bar{1}00]_O$  (fig. III-4-1). Consideramos, además, el vector de Burgers mínimo que corresponde a una dislocación de falla de apilamiento  $b = 1/3[100]_O$  por ser el menos energético.

La única falla de apilamiento posible en la dirección  $[\bar{1}00]_O$  lleva, como vimos en el Capítulo anterior, a una estructura fcc.

En la Fig. IV-2-1, se ve la estructura 18R en un plano  $(0\bar{1}0)$ . Las fallas de apilamiento necesarias para la transformación a hcp, entonces, son las que se grafican en la misma, y se pueden obtener, ya sea mediante una tensión de tracción en el cuadrante comprendido entre el plano  $(001)_O$  y el  $(100)_O$  o una de compresión en el definido por  $(001)_O$  y  $(\bar{1}00)_O$ .

Ahora podemos completar la proyección estereográfica de la estructura 18R con las direcciones de tracción y compresión que producen la transformación a hcp; se ven en la

figura III-4-2 y se indican respectivamente  $T_{m-h}$  y  $C_{m-h}$  y muestra que la condición necesaria, pero no suficiente para obtener una transformación martensita-hexagonal por tensiones es aplicar tracción en los cuadrantes indicados  $T_{m-h}$  o compresión en los  $C_{m-h}$ .

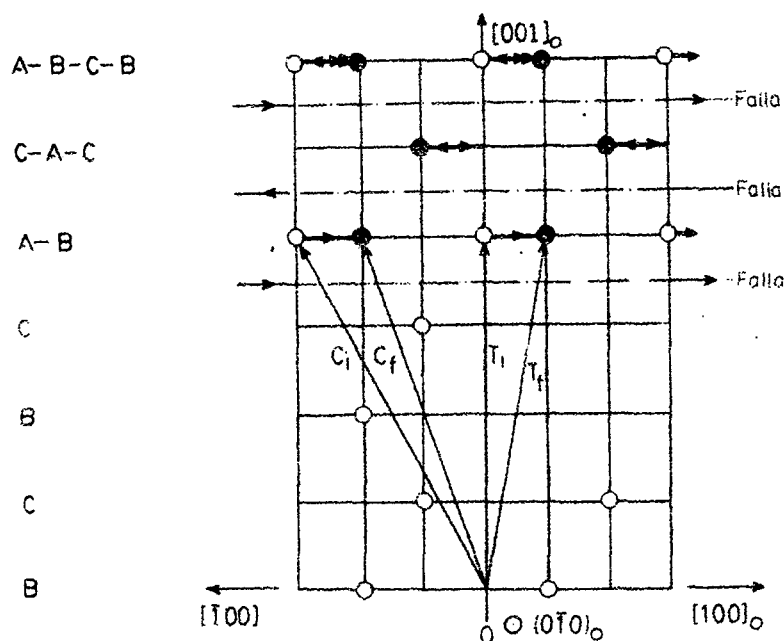


Fig. IV-2-1: Plano  $[010]_o$  para la transformación 18R-hcp. Se dibujan las fallas de apilamiento necesarias.

#### IV.2.2. Estudio de las alternativas

Analicemos las variantes posibles para conseguir una transformación 18R-hcp (fig. III-4-2).

- a) Eje tensil cercano a  $(100)_\beta$ , por compresión en un monocristal martensítico inducido por tracción con el mismo eje tensil. - Parece ser la opción más sencilla, pero no es válida por cuanto se observó experimentalmente que existe un proceso competitivo de menor tensión de transformación: el efecto goma (Capítulo II de esta tesis).

- b) Eje tensil cercano a  $(100)_\beta$ , por compresión, en un monocristal martensítico inducido por compresión en el triángulo designado  $C_{\beta-m}$  en la fig. III-4-2. - Se ensayó.
- c) Eje tensil cercano a  $(\bar{1}01)_\beta$ , por compresión en un monocristal obtenido por tracción en el triángulo  $T_{\beta-m}$  o por compresión en el  $C_{\beta-m}$ . Con esto se perjudica la variante de rubber del caso a que puede repetirse en el caso b. - Se ensayó.
- d) Eje tensil cercano a  $(010)_\beta$  por tracción en un monocristal obtenido por tracción en el triángulo  $T_{\beta-m}$  o por compresión en el  $C_{\beta-m}$ . - Se ensayó.

### IV.3. DETALLES EXPERIMENTALES, RESULTADOS Y DISCUSION DE LAS OPCIONES

#### IV.3.1. Opción b

##### IV.3.1.1. Detalles experimentales

Se utilizó una aleación de Cu 12% at. Zn, 18% at. Al, ( $M_s = 50^\circ\text{C}$ ), fundida a partir de material de pureza 99.999%. Se indujeron monocristales de martensita por compresión por el procedimiento ya indicado. Se cortaron luego por electroerosión muestras de forma de prisma rectangular de 4mm x 3mm x 1.5 mm, con el eje tensil adecuado. Se pulió la superficie de las muestras por electroerosión. Al aplicar tensión de compresión aparece una transformación reversible que estabiliza manteniendo la tensión aplicada durante 24 hs. a temperatura ambiente. Se analizó la orientación del plano de hábito con correlaciones entre difracción de rayos X por el método de Laue y microscopía óptica por el método de dos superficies y la estructura resultante por microscopía electrónica. Se midió la tensión de transformación con la máquina Instron de mesa.

#### IV.3.1.2. Resultados experimentales

El plano de hábito de la transformación está cerca del  $(101)_{\beta}$  de la figura III-4-2.

La estructura resultante es 18R con la misma orientación relativa respecto de la martensita matriz que la que se presenta en el efecto goma.

La tensión resuelta de la transformación es la misma que la del efecto goma.

#### IV.3.1.3. Discusión

Se trata de una nueva forma de inducir el efecto goma en un monocristal de martensita. Reviste las mismas características que el que aparece para monocristales inducidos por tensión en el triángulo estereográfico  $T_{\beta-m}$  de la fig. III-4-2.

### IV.3.2. Opción c

#### IV.3.2.1. Detalles experimentales

Se utilizaron sólo dos monocristales obtenidos por compresión en el triángulo  $C_{\beta-m}$  con el mismo material y procedimientos de la opción b, ya que los monocristales obtenidos a partir de  $\beta$  por tracción con las facilidades existentes en el laboratorio serían de sección muy pequeña. Se cortaron muestras de las mismas dimensiones y por el mismo procedimiento que en la opción b pero con el nuevo eje tensil. Al aplicar una tensión de compresión aparece una transformación no reversible al descargar. Se cortó una probeta cilíndrica con la misma orientación del eje tensil para analizar, por microscopía óptica y por el método de multisuperficies el plano y la dirección de la transformación. Se midió la tensión de transformación con la máquina Instron de mesa. Se analizó la estructura resultante mediante microscopía electrónica.

#### IV.3.2.2. Resultados experimentales

Aparece un sistema de deslizamiento próximo a  $\{111\}_\beta$ ,  $\langle 1\bar{1}0 \rangle_\beta$ , a  $66 \text{ MN/m}^2$ .

#### IV.3.2.3. Discusión

Por no tratarse del sistema requerido no se continuó analizando esta alternativa.

#### IV.3.3. Opción d

##### IV.3.3.1. Detalles experimentales

La confección de probetas de tracción exigió trabajar con monocristales de  $d = 1 \text{ cm}$ . Se usó el mismo material que en los casos anteriores y los monocristales martensíticos fueron inducidos por compresión en el triángulo  $C_{\beta-m}$  de la fig. III-4-2. Posteriormente, se cortaron por electroerosión con una herramienta que se muestra en la fig. I-2-1 muestras cilíndricas de  $d = 3 \text{ mm}$  y  $L = 1 \text{ cm}$  que fueron adelgazadas en su parte central con papel de lija en una máquina agujereadora, hasta llevar dicha parte central a un diámetro de aproximadamente  $d = 1.6 \text{ mm}$ . No se usó para este fin la máquina de electroerosión porque es prácticamente imposible maquinarse en el torno de la misma, muestras de las dimensiones indicadas, especialmente por las dificultades que se presentan en el centrado de las mismas.

Se pulió, luego del maquinado, la superficie de las muestras con un pulido electroquímico y se observó al M.O. con luz polarizada para comprobar que no se hubieran inducido nuevas variantes; lo mismo se controló con difracción de rayos X (Laue) observando la nitidez de los puntos de difracción obtenidos de la superficie lateral de las probetas.

Algunas de estas probetas fueron ensayadas en una máquina Instron de mesa y otras fueron tensionadas en una máquina de tracción adaptada al microscopio óptico que se dibuja en la fig. I-2-3.

Se tomaron placas Laue de una probeta en la dirección del plano basal de la red ortorrómbica antes y después de transformar completamente.

Se cortaron, de probetas parcial y totalmente transformadas muestras para M.E., a efectos de identificar las estructuras en juego y sus relaciones cristaloqráficas; posteriormente se sometió a una de las probetas a calentamiento bajo observación en el M.E.

#### IV.3.3.2. Resultados experimentales

La curva de tensión-deformación del ensayo en la máquina Instron se muestra en la fig. IV-3-1; sus características principales son las mismas que las de las curvas de tensión-deformación para el aparato de observación simultánea.  $\tau$  significa carga sobre sección inicial por factor de Schmidt.

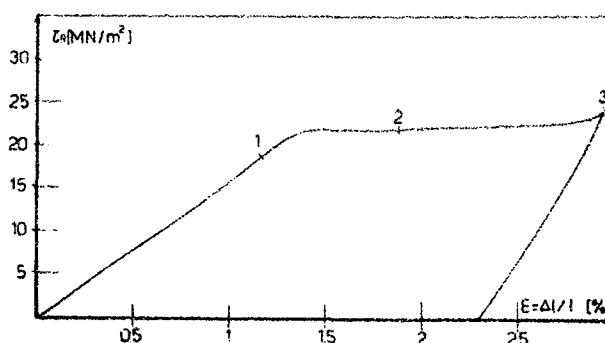


Fig. IV-3-1: Diagrama tensión-deformación para la transformación 18R-hcp.

Se ve un "plateau" que promediado sobre 6 muestras -3 de ellas ensayadas con la máquina Instron y 3 con el aparato adaptado al M.O.- dan una tensión de transformación resuelta de  $\tau_r = 20\text{MN/m}^2$ . El principio del plateau (punto 1 de la fig. IV-3-1) corresponde a la fotografía de la fig. IV-3-2-a.

Las líneas que se observan en ella aumentan su densidad y ancho al aumentar la deformación (fig. IV-3-2-b), punto 2 de la curva y finalmente se cierra totalmente en el punto 3 de la curva (fig. IV-3-2-c). Al descargar el cristal luego de completada la transformación, la tensión cae por una pendiente distinta que la de la carga inicial. Si se detiene el ensayo en algún punto intermedio, no hay recuperación alguna de la deformación. Al recargar, la tensión sube hasta el valor del "plateau" donde continúa la deformación.

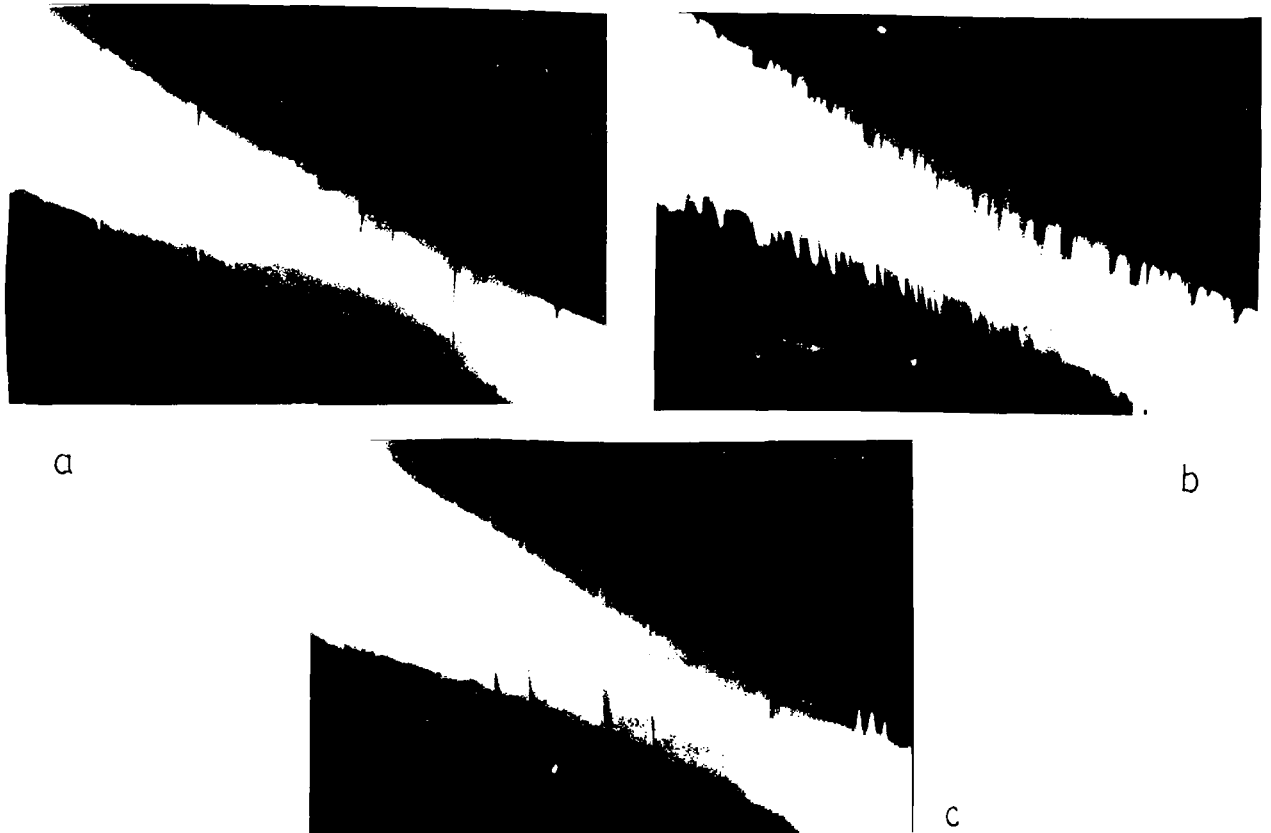


Fig. IV-3-2 (a,b,c): La transformación 18R-hep en el microscopio óptico. Las micrografías a, b y c corresponden respectivamente a los puntos 1, 2 y 3 de la figura IV-3-1.

El plano y la dirección de deslizamiento de las bandas observadas, analizadas por el método de multisuperficies, se muestran en la fig. IV-3-3; se ve que coinciden, dentro del error experimental con el sistema  $(001)_0 [100]_0$ .

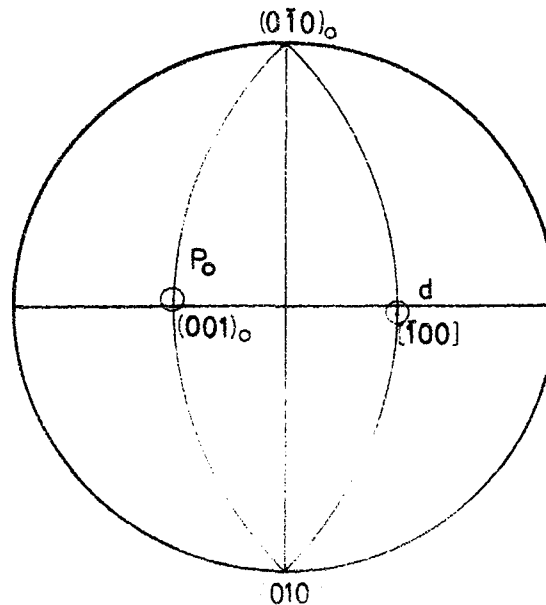


Fig. IV-3-3: Orientación del plano y dirección de hábito de la transformación 18R-hcp.

Los diagramas Laue tomados antes y después de la transformación corresponden al plano basal del 18R.

En el microscopio electrónico, en las probetas transformadas totalmente, se observa una gran mayoría de grandes zonas de estructura 18R y unas pocas pequeñas de la misma estructura pero que guarda con la primera una relación de macla  $(001)_o [100]_o$ .

En las muestras de M.E. de probetas parcialmente transformadas, aparecen cuatro morfologías bien definidas (figs. IV-3-4 y IV-3-6):

- 1°) Grandes zonas de la estructura 18R original.
- 2°) Grandes zonas de una estructura 18R que guarda con la original una relación de macla igual a la encontrada para muestras totalmente transformadas.
- 3°) Grandes zonas con una estructura hcp con plano basal común al de la 18R y  $[100]_o // [1\bar{1}00]_h$  (figs. IV-3-4 y IV-3-5).
- 4°) Grandes zonas de una macla muy fina entre las variantes 18R de los puntos 1° y 2° de esta serie (figs. IV-3-7 y IV-3-8).

Los planos de interfase entre estas zonas son paralelos a  $(001)_O$ .

Se procedió a calentar la muestra en el dispositivo de calentamiento del M.E. en dos etapas, una hasta  $120^\circ\text{C}$  y la segunda hasta  $600^\circ\text{C}$ , con un enfriamiento intermedio hasta temperatura ambiente.

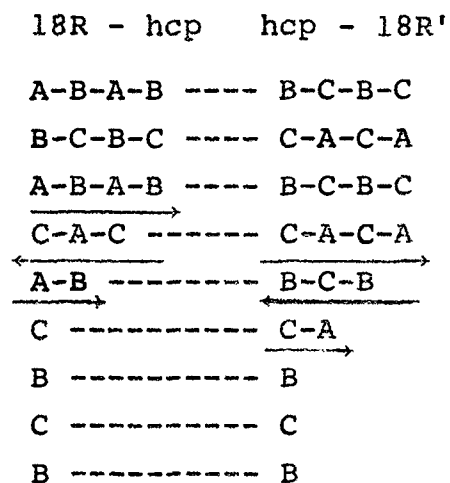
En el primer calentamiento se observó que a  $50^\circ\text{C}$  desaparecen las zonas 18R y hexagonal grandes, dando lugar a la aparición de una estructura bcc en su lugar. Sin embargo, la región 18R maclada se mantuvo hasta  $120^\circ\text{C}$ . Al reducir se la temperatura debajo de  $50^\circ\text{C}$ , se ven regiones de hcp maclada donde antes había una sola variable de hcp y también en algunas de las regiones donde antes había 18R. En la segunda etapa de calentamiento, las regiones de 18R maclada se mantuvieron sin alteraciones incluso a  $600^\circ\text{C}$ ; al bajar la temperatura nuevamente, aparecen policristales de 18R y hcp en las demás zonas.

#### IV.3.3.3. Discusión

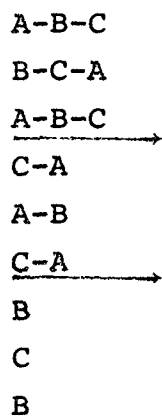
Las experiencias muestran la transformación 18R-hcp propuesta en IV-2-1 acompañada por una inmediata hcp-18R' (donde 18R' simboliza la variante maclada respecto de la original), más una posible transformación directa 18R-18R'.

##### IV.3.3.3.1. Cristalografía de la transformación

Se trata en todos los casos de deslizamientos en el plano basal en dirección  $[100]_O$ . Para la transformación 18R-hcp-18R', se pueden esquemmatizar así:



y para la transformación directa 18R - 18R':



#### IV.3.3.3.2. Estabilidad de las fases

Si bien no se pudo definir si existe la transformación que denominamos 18R - 18R', directa, sí sabemos que existe la 18R - hcp y la hcp - 18R.

La tensión de transformación medida ( $20 \text{ MN/m}^2$ ) está dentro del rango estimado en el Capítulo III para la fricción por movimiento de las fallas de apilamiento en el plano compacto (III.4.2.).

Si separamos como en el Capítulo III, la tensión de transformación medida  $\tau_t$  en una parte debida a la diferencia

de energía entre las fases  $\tau_r$  y otra debida a la fricción  $\tau_i$ , entonces, para la transformación martensita-hexagonal:

$$\tau_t^{m-h} = \tau_i^{m-h} + \tau_r^{m-h}$$

pero:  $\tau_t^{m-h} = \tau_t^{h-m'}$

entonces:

$$\tau_i^{m-h} + \tau_r^{m-h} = \tau_i^{h-m'} + \tau_r^{h-m'} \quad (\text{IV-3-1})$$

podemos suponer que:

$$\tau_i^{m-h} = \tau_i^{h-m'} \quad (\text{IV-3-2})$$

porque exigen el movimiento de un arreglo igual de dislocaciones de falla de apilamiento. Además, podemos decir que:

$$\tau_r^{m-h} = -\tau_r^{h-m'}$$

pero de (1) y (2), también  $\tau_i^{m-h} = \tau_i^{h-m'}$

luego

$$\tau_r^{m-h} = \tau_r^{h-m'} = 0$$

y podemos decir que las dos estructuras son iguales desde el punto de vista energético.

Si queremos tratar esta transformación con el mismo formalismo usado en el Capítulo III, tendríamos, despreciando la contribución de los fonones y de la entropía vibracional:

$$\Delta E^{m-hcp} = \Delta E_{el}^{m-hcp} + \Delta E_{\text{configuracional}}^{m-hcp}$$

pero si suponemos interacción de hasta dos capas atómicas solamente (hasta cuartos vecinos), y decimos, por lo tanto por analogía con el Capítulo III:

$$\Delta E^{m-hcp} = \frac{1}{3} \Delta E^{fcc-hcp}$$

tendríamos incompatibilidades con los resultados de ese Capítulo. Entonces, o bien suponemos una diferencia no despreciable en la entropía vibracional que compense el  $\Delta E_{\text{conf.}}$

o bien incluimos esa diferencia en la energía de electrones promedio  $\Delta E_{el}^{m-hcp}$  que entonces dejaría de ser extrapolable de  $\Delta E_{el}^{fcc-m}$  y sería  $\Delta E_{el}^{m-hcp} \neq \frac{1}{3} \Delta E_{el}^{fcc-hcp}$ .

Respecto de las contribuciones electrónicas, no se puede agregar nada por desconocimiento de la validez de la aproximación usada para la transformación a fcc en este caso. Para la contribución de la entropía vibracional deberíamos conocer la temperatura de Debye de la fase hexagonal ordenada, la que no ha sido medida. En la discusión final, se estudia en detalle la aproximación de la parte configuracional.

Fig. IV-3-4: Microscopía electrónica,  
zona a: fase hexagonal; zona b: 18R



a

b

Fig. IV-3-5: Diagrama de  
difracción de la zona a  
de IV-3-4

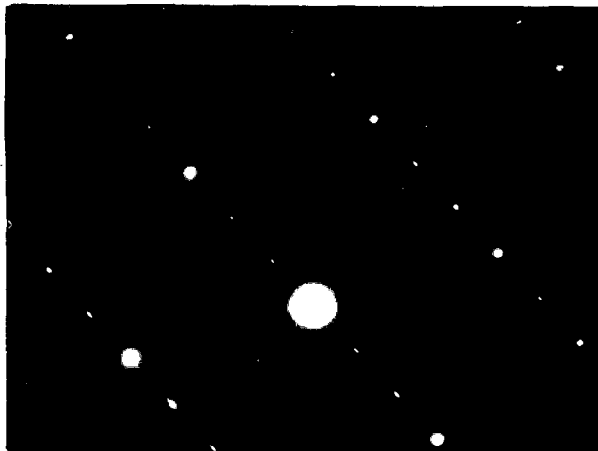
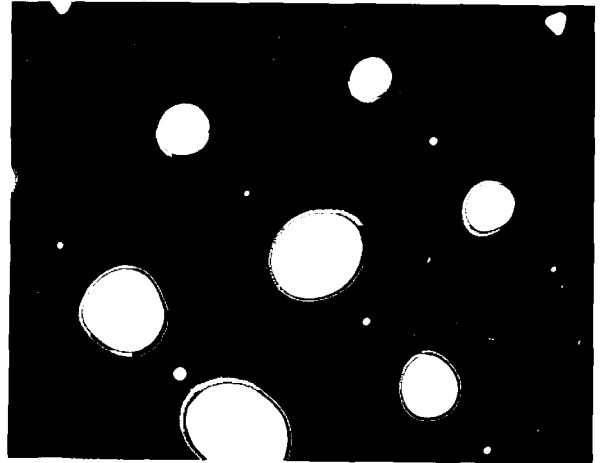


Fig. IV-3-6: Diagrama de difrac-  
ción de la zona b de IV-3-4.

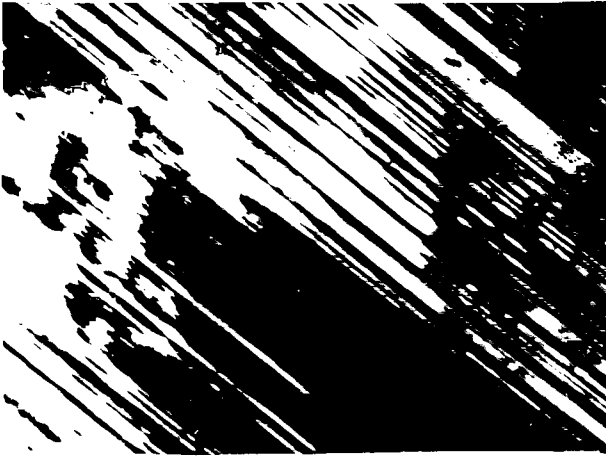


Fig. IV-3-7: Microscopía electrónica: Zona 18R con macla fina en plano basal.

Fig. IV-3-8: Diagrama de difracción de IV-3-7.

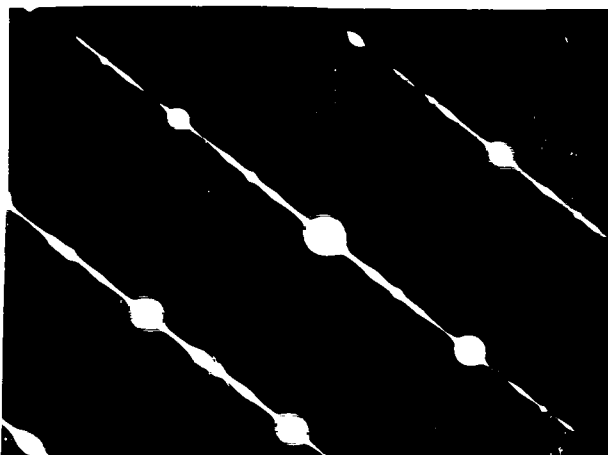
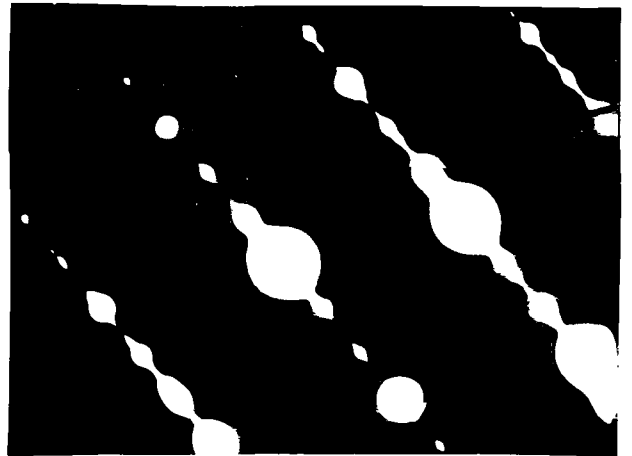
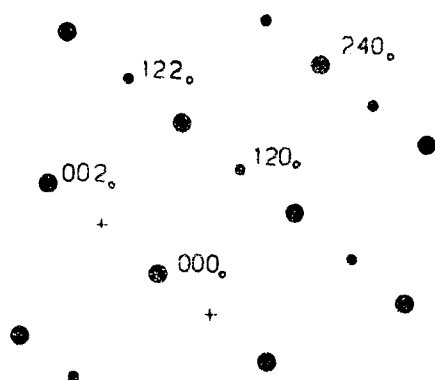


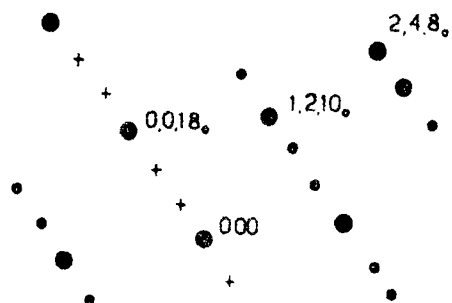
Fig. IV-3-9: Diagrama de difracción de la figura IV-3-4, zona de interfase.

INTERPRETACION DE LOS DIAGRAMAS DE DIFRACCION



De la figura IV-3-5

De la figura IV-3-6



La figura IV-3-9 corresponde a los diagramas de IV-3-5 y IV-3-6 sumadas.

## V. DISCUSION GENERAL

### V.1. DEL FORMALISMO USADO PARA DESCRIBIR EL ORDEN

El cálculo de estabilidad de las fases en latones en función de los potenciales de interacción química entre pares ha dado muy buenos resultados en varios trabajos<sup>18,20,21,22,44/</sup> y resultados razonables en otros<sup>19/</sup> pero surgen dificultades cuando queremos introducir terceros vecinos en el análisis del efecto goma (Capítulo II) que había dado resultados aceptables con primeros vecinos, y además, cuando queremos analizar con el mismo formalismo la experiencia 18R-hcp. Por otra parte, si en el Capítulo III, extrapolamos  $\tau_B$  de la fig. III-3-4 hasta  $C_{Al} = 0$ , el resultado debiera ser el mismo de la extrapolación de  $\tau_B$  para la aleación binaria CuZn de la figura III-3-3 hasta  $e/a = 1.48$ . La diferencia no parece deberse exclusivamente a que el rango usado para definir la recta extrapolada es pequeño y es notorio que en la fig. III-3-3 ambas rectas extrapolan a un mismo punto para  $e/a = 1.382$  lo que equivale a decir que para una misma concentración de electrones y una misma  $M_s$  (una aleación con  $e/a = 1.382$  tiene una  $M_s = -50^\circ\text{C}$  para CuZn) ambas aleaciones tienen la misma diferencia de energía entre fcc y 18R, a pesar que CuZnAl tiene orden D03 y CuZn, B2; un resultado que confirma lo ya visto en cuanto a que el orden D03 no juega un papel significativo en la estabilidad<sup>20/</sup>, y todo esto contribuye a dar crédito a la validez de esas rectas.

Los motivos para las incompatibilidades pueden buscarse en:

- 1°) La aproximación de  $\Delta E = \alpha\tau$ , al comparar nuestros datos experimentales con los teóricos, con un mismo  $\alpha$  para todas las aleaciones.
- 2°) La aproximación hecha en todos los cálculos de  $c/a = 1$  para la estructura fcc equivalente a nuestra 18R.
- 3°) El hecho que las energías de interacción química varían con la composición.
- 4°) El número de vecinos que entran en el cálculo es insuficiente.

### V.1.1. El coeficiente

En el apéndice 4, se ve la forma en que se deriva el coeficiente  $\alpha$  que es para fallas regularmente separadas en un sistema de planos compactos.

$$\alpha = \frac{\beta}{Nk'} \quad \text{con} \quad \beta = \frac{b}{h} \quad (\text{V-1-1})$$

$b$  = vector de Burgers de la dislocación de falla que provoca la transformación.

$h$  = distancia entre dos fallas

$N$  = número de átomos por unidad de volumen

$k'$  = constante de Boltzmann x 1 K.

Estudiaremos la variación de  $\beta$  y  $N$  con la composición.

Para una transformación en general, producida por fallas de apilamiento en el plano basal de una red compacta, que involucre un arreglo periódico de fallas, todas de vector  $\pm 1/3 [100]_O$ , se puede generalizar fácilmente la ecuación V-1-1 dando

$$\beta = \frac{\sum b_i}{n_2 h'} = \frac{n_1 b}{n_2 h'}$$

donde  $n_1$  es el número neto de dislocaciones activadas cada  $n_2$  planos compactos y  $h'$  es la distancia entre planos compactos. Si definimos  $b$  positivo  $n_1$  puede ser mayor o menor que cero, según sea el sentido de desplazamiento neto.

Si  $h$  es la proyección de  $h'$  sobre la dirección  $[001]_O$ , como  $b \cdot h \neq 0$ , debemos hacer:

$$\beta = \frac{n_1 b}{n_2 h'} = \frac{n_1 |b|}{n_2 |h| \sin \varphi} = \frac{n_1 |b|^2}{n_2 |b \times h|}$$

Como se ve en el apéndice 5, en la fase fcc ideal, los versores de nuestra celda elemental monoclinica valen:

$$[100]_O = \frac{1}{2} \left[ \frac{\bar{1}}{\gamma} ; \frac{\bar{1}}{\gamma} ; 2\gamma^2 \right]$$

$$[010]_O = \left[ \frac{1}{\gamma} ; \frac{\bar{1}}{\gamma} ; 0 \right]$$

$$[010]_O = 2 \left[ \frac{8\gamma^6 + 1}{\gamma(2\gamma^6 + 1)} ; \frac{8\gamma^6 + 1}{\gamma(2\gamma^6 + 1)} ; \frac{7\gamma^2 + 2\gamma^8}{2\gamma^6 + 1} \right]$$

donde  $\gamma = \sqrt[3]{\frac{c}{a}}$

para la transformación martensita -fcc, es:

$$n_1 = 1 \quad b = \frac{1}{3} [100]_o$$

$$n_2 = 3 \quad h = \frac{1}{18} [001]_o$$

$$\beta = \frac{1 + 2\gamma^6}{9 \sqrt{2} \gamma^3} \quad (\text{V-1-2})$$

Para las aleaciones extremas usadas:

$$c/a = .9515 \Rightarrow \beta = .2321 \quad (\text{aleación IV})$$

$$c/a = .902 \Rightarrow \beta = .2288 \quad (\text{aleación I})$$

$$\text{Para } c/a = 1 \text{ es } \beta = .2375$$

La variación de N se puede calcular en función del cambio del parámetro de red con la composición medido por varios autores. En el trabajo de Massalski y King<sup>49/</sup>, los autores presentan una recta que describe el volumen por átomo de aleación de CuZn a T ambiente en función de la composición. Como los valores para la fase  $\alpha$  extrapolan sobre la misma recta que los de la fase  $\beta$ , supondremos que no hay cambio de volumen en la transformación  $\beta-\alpha$ . Como sabemos que en la transformación martensítica  $\beta-18R$  el cambio de volumen es muy pequeño, supondremos el mismo número de átomos por unidad de volumen para la fase  $\alpha'$  ( $\alpha$  ordenada) y la martensítica a una misma composición y temperatura.

En el apéndice 6, se obtiene una recta donde se ve que los valores del parámetro de red en función de la composición n atómica para CuZn, y CuAl, medidos por distintos autores extrapolan bien a menos de un .1% sobre la misma recta, por lo que supondremos que los valores correspondiente para CuZnAl pueden interpolarse en ésta sumando directamente las concentraciones de Zn y Al y entrando con ese valor en la recta.

El resultados es que para

$$N[\text{at}/\text{cm}^3] = \frac{4}{a_0^3} \times 10^{24}; \text{ con } a_0 \text{ parámetro de red fcc medido}$$

es para:  $C(\text{Zn}+\text{Al}) = .37 \Rightarrow a_0 \Rightarrow 3.7003 \Rightarrow N = .7895 \times 10^{23}(\text{Aleac.I})$

y para :  $C(\text{Cu}+\text{Al}) = .30 \Rightarrow a_0 \Rightarrow 3.68448 \Rightarrow N = .7997 \times 10^{24}(\text{Aleac.IV})$

Si tomamos las composiciones extremas para controlar las variaciones en el factor  $\alpha$ , será:

$$\text{Aleac.I} : \alpha_I = \frac{\alpha}{Nk} = .2131$$

$$\text{Aleac.IV} : \alpha_{IV} = \frac{\alpha}{Nk} = .2167$$

Si comparamos en la ecuación:

$$\Delta(E_{el}^{fcc} - E_{el}^M) - \frac{4}{3} m^{(4)}_{CuZn} (C_{Zn} + f C_{Al}) = \alpha \tau$$

la variación de 2% para el coeficiente  $\alpha$ , en la misma, corresponde a una variación del 44% en  $(C_{Zn} + f C_{Al})$  y vemos que el cambio en  $\alpha$  no es una variación que justifique las discrepancias señaladas.

#### V.1.2. La aproximación $c/a = 1$

Si consideramos la distorsión monoclinica, las distancias a vecinos se dispersan, esto es, de  $N$  vecinos que se encontraban a una distancia  $r$  algunos pasan a ocupar diversas distancias más alejadas y otros distancias más cercanas. El resultado se grafica en la figura V-1-1 para 2os. y 3os. vecinos de fcc con  $c/a = .952$  correspondiente a  $M_s = 50^\circ\text{C}$ . Las absisas corresponden a la distancia  $r$  y las ordenadas al número de vecinos que pasa a ocupar cada distancia  $r$ .

A partir de este punto, tendremos que suponer una forma para el potencial de interacción química entre pares.

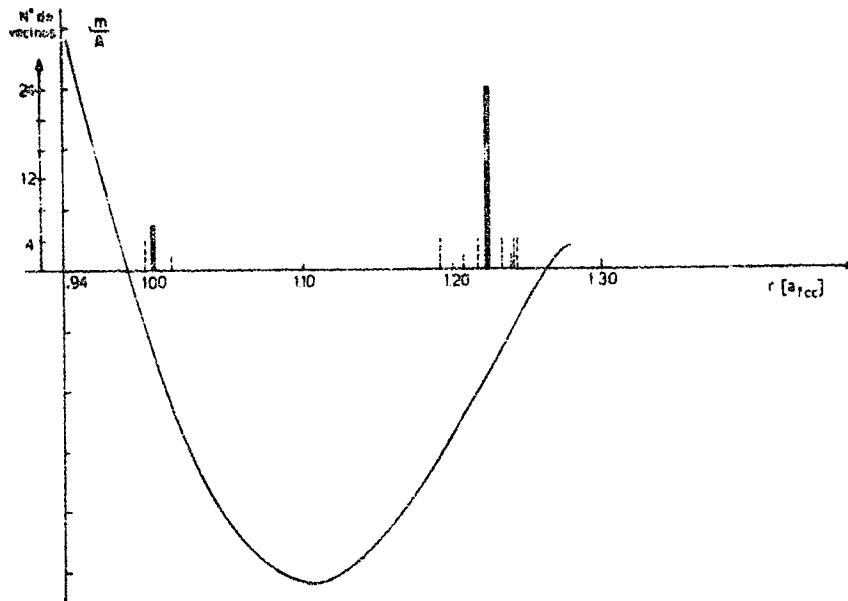


Fig. V-1-1: *Dispersión de 2os. y 3os. vecinos para  $c/a = .95$ . Se compara con una función de la forma V-1-3.*

Se ha dicho<sup>50/</sup> que las grandes distancias a las que actúan los potenciales de interacción química se deben al apantallamiento incompleto de las impurezas cargadas por parte de los electrones de conducción, con vector de onda  $k < k_F$ , ( $k_F$  = vector de onda sobre la superficie de Fermi), y que la perturbación en la carga, a distancias suficientemente grandes de la impureza es:

$$\Delta\rho = - \frac{K \cos(2k_F r + \varphi)}{r^3}, \text{ donde } K \text{ y } \varphi \text{ son independientes de } r,$$

caracterizan a la impureza.

Aquí suponemos que el volumen atómico de la impureza es igual que el de la matriz; en consecuencia, podemos escribir la energía de interacción química para distancias  $r$  suficientemente grandes como:

$$m_{AB}^i(r) = \phi_{AB} \frac{\cos(2K_F r + \varphi)}{r^3} \quad (V-1-3)$$

Ahora bien, los los. y 2os. vecinos se encuentran fuera del rango de validez de esta función, los valores obtenidos experimentalmente por Inden<sup>21/</sup> para las energías de interacción química se grafican en la figura V-1-2 en función de la distancia, junto con los valores correspondientes para cuartos vecinos obtenidos a partir de la transformación 18R-fcc, todo en función de  $r$ . La recta que se ajusta a las energías de interacción de los los. y 2os. vecinos tiene una pendiente mucho mayor que las correspondientes a los vecinos siguientes; y por ello, una variación de  $c/a$  (que varía consecuentemente la distancia  $r$  entre vecinos) afectará sobre todo a estos vecinos más próximos.

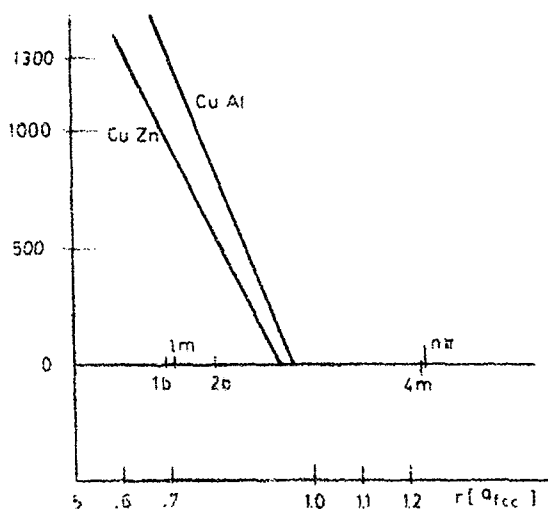


Fig. V.1.2: Valores medidos para  $m$  hasta  $r = 1.20$ .

Una consecuencia adicional de la dispersión de los vecinos, es que los 1os. y 2os. ya no son los mismos en la red hcp que en fcc y por lo tanto éstos deberán considerarse en el cálculo de la transformación fcc-18R si el mismo se quiere hacer más exacto.

Para evaluar el efecto del factor dispersión de los vecinos al considerar el c/a real, en la fig. V-1-1, se compara tal dispersión con la función

$$\frac{m}{A} = \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$$

para  $e/a = 1.48$  en el rango de 2os. y 3os. vecinos. Para hacer posible el cálculo supondremos en una primera aproximación que la diferencia en energía que provocan los vecinos que se alejan es compensada por la que causan los que se acercan. En todo caso, podemos decir sin cometer mayor error, que las energías de interacción química obtenidas en el capítulo III corresponden a vecinos ubicados en una distancia intermedia dentro del rango de dispersión de los. vecinos correspondientes.

### V.1.3.: La variación de $m_{AB}^i$ con la composición

Dada la forma de la ecuación V-1-3. tomada para  $m_{AB}^i$ , es de esperar una variación de  $m_{AB}^i$  con la composición, a través de  $k_F$ , que varía con la concentración de electrones. Para las aleaciones usadas en las experiencias 18R-fcc, el rango de concentración de electrones va de 1.382 a 1.5; esta variación provoca <sup>20/</sup> para cuartos vecinos, una diferencia del término  $2k_F r$  igual al 17.8% que es demasiado grande para ser despreciada. Esto podría justificar, en parte, el hecho que  $\tau_B$  para CuZn de la fig. III-3-3 para  $e/a = 1.48$  y en la fig. III-3-4 para  $C_{Al} = 0$ , no extrapolen al mismo valor. Pero, para la forma de la función V-1-3, este cambio en  $k_F$  representa una diferencia del 15% en el valor de  $m^4$  y no alcanza a cubrir la diferencia del 40% entre las extrapolaciones

antes mencionadas. Desconociéndose la dependencia real de  $m_{AB}^i$  con la concentración de electrones, no se puede decir más al respecto.

#### V.1.4. Número de vecinos significativos para el cálculo

De acuerdo con la forma de la ecuación V-1-3, la contribución de cada vecino a la energía configuracional varía como  $1/r_i^3$ , donde  $r_i$  es la distancia entre vecinos. Como el número  $N$  de vecinos variará aproximadamente como  $r_i^2$ , es de esperar que la contribución de todos los  $N$  vecinos  $i$  de- crezca como  $1/r_i$ . Por otra parte, si hacemos un gráfico de vecinos  $i$  vs. distancia para los 9 primeros vecinos de hcp, de la tabla del trabajo 18/ (despreciando la tetragonalidad), vemos que el número de vecinos con distintas distancias al átomo de referencia, por unidad de distancia, aumenta con  $r$ ; esto es que, en promedio, la diferencia en distancia a un vecino  $i$  y a uno  $i + 1$  disminuye cuanto mayor sea  $i$ . Esto hace suponer que habrá un límite en las distancias  $r_i$  a con- siderar, pasado el cual, el cristal puede asimilarse a un continuo y la energía configuracional total se reduce a una integral sobre una densidad uniforme de átomos. Para trans- formaciones como las que estudiamos, el cambio de volumen durante la transformación es despreciable y esa integral no contribuye a la diferencia de energía entre una y otra fase.

Para un arreglo de átomos real, si consideramos vã- lida la expresión V-1-3, la contribución a la energía confi- guracional de los vecinos incluidos en un semiperíodo cual- quiera de esa función para un átomo de referencia de la es- pecie A, será:

$$E_{\text{conf}}^h = \sum_i \sum_B \sum_j m_{AB}^i(r_i) N_i p_B^j k_j^i \quad (\text{V-1-4})$$

donde  $h$  es el semiperíodo,  $i$  el número de orden del vecino,  $N_i$  el número de vecinos  $i$ ,  $p_B^j$  la probabilidad de encontrar un átomo B en la subred  $j$  y  $k_j^i$  la posibilidad de que un vecino  $i$  provenga de una subred  $j$  (de las definidas en el Capítulo I).

Las sumas son sobre todas las subredes, todos los tipos de átomos y todos los vecinos del semiperíodo.

Como lo que queremos es obtener una idea de la convergencia hacia el continuo de la función  $\Delta E_{\text{conf}}$ , supondremos un átomo de A inmerso en una matriz de B y que la fase  $\varphi = 0$ , con lo que la ecuación V-1-4 queda:

$$E_S^h = \sum_i m^i(r_i) N_i$$

$$E_S^h = A_{AB} \sum_i \frac{\cos(2k_F r_i)}{r_i^3} N_i \quad (\text{V-1-5})$$

donde la suma es sobre todos los vecinos de distinto  $i$  del semiperíodo.

Con las mismas suposiciones, la integral de un semiperíodo, para una densidad uniforme de átomos es:

$$E_I^h = A_{AB} \int \frac{\cos 2k_F r_i}{r_i^3} dN$$

para  $\rho = \frac{4}{a_{\text{fcc}}}$  si tomamos  $r$  en unidades de  $a_{\text{fcc}}$  y  $k_F$  en unidades de  $1/a_{\text{fcc}}$ :

$$dN = 4 \times 4 \pi r^2 dr = 16 \pi r^2 dr$$

$$E_I^h = A_{AB} 16 \pi \int \frac{\cos(2k_F r_i)}{r} dr \quad (\text{V-1-6})$$

La sumatoria de la diferencia entre las contribuciones del continuo calculadas por integración numérica y de la red ideal a la energía dada para una estructura fcc en cada semiperíodo aparece graficada en la figura V-1-3. En ella se toman las contribuciones a partir del 5to. semiperíodo (3os. vecinos) para  $A_{AB} = 1$ . Podemos suponer que la energía total se aproxima al continuo cuando las diferencias entre los semiperíodos de ambas aproximaciones comienzan a ser despreciables frente a la suma de las contribuciones de la red ideal, que también se muestra en la figura V-1-3.

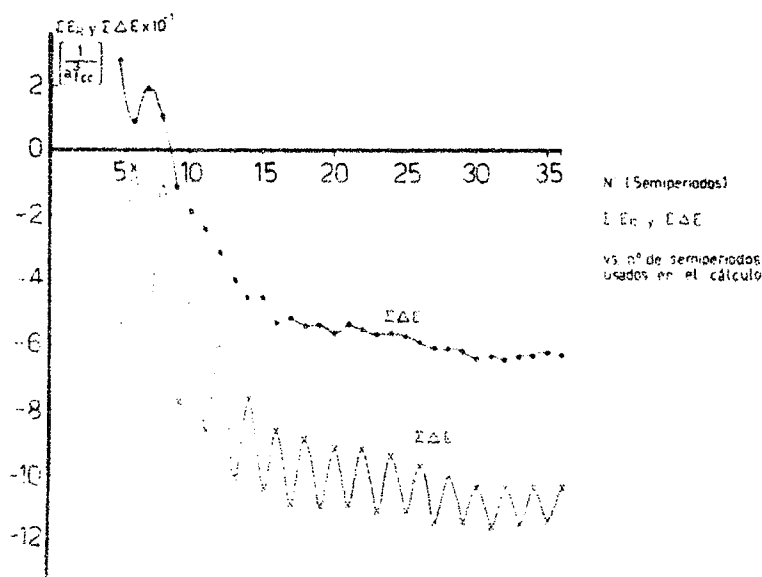


Fig. V-1-3: Comparación entre las contribuciones del continuo y de la red ideal a la energía total para  $m$  de la ecuación V-1-3.

Si adoptamos como criterio un error del 1% tendremos que tomar hasta 36 semiperíodos aproximadamente (185 vecinos,  $10 a_{fcc}$ ); sin embargo, considerando la convergencia de la función de la red ideal, el error que estaremos cometiendo es de  $\approx 5\%$ . Si aceptamos como criterio un 10% de error, podremos cortar la serie en 16 semiperíodos (36 vecinos,  $4.35 a_{fcc}$ ) y el error de la convergencia sería del mismo orden.

Vemos entonces que si aceptamos para la energía de interacción química la forma dada por la ecuación V-1-3, los potenciales de interacción química obtenidos en las experiencias tienen la validez de potenciales efectivos, e incluyen las contribuciones de los vecinos posteriores. Para una aplicación satisfactoria del formalismo empleado, deben entonces considerarse una gran cantidad de variables y ajustar el mismo según las nuevas experiencias que se realicen. Sobre el

particular, las transformaciones martensíticas inducidas por tensiones mecánicas que se estudien de ahora en más, pueden arrojar más luz sobre el tema, permitiendo un conocimiento más profundo de las distancias a considerarse al evaluar la interacción entre vecinos de la red, y de la forma en que estos vecinos interactuen.

## VI. CONCLUSIONES

### VI.1. DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

VI.1.1. Se desarrolló un método para orientación de la estructura 18R obtenida por deformación de un monocristal  $\beta$  en base a los diagramas de difracción de rayos X por el método de Laue y a parámetros macroscópicos de la transformación.

VI.1.2. La orientación de la estructura resultante de las transformaciones por tensiones en monocristales de CuZnAl, corresponde en todos los casos a lo observado por Arneodo-Ahlers<sup>17/</sup> para CuZn.

VI.1.3. El efecto goma aparece en una estructura martensítica para orientaciones y sentidos adecuados del eje tensil, que favorecen una variante distinta de la existente.

VI.1.4. La interfase puede jugar un papel importante en estas transformaciones. La transformación del efecto goma se puede describir considerando el pasaje de la estructura por una fase  $\beta$  que está presente en forma de una delgada capa en la interfase.

VI.1.5. Para monocristales martensíticos inducidos por tracción en una probeta con el eje tensil a una distancia no mayor de  $22^\circ$  de  $(100)_\beta$ , se puede inducir una fase fcc ordenada al seguir tensionando; la transformación provoca un cambio en el color de la muestra.

VI.1.6. La fase fcc ordenada es más energética que la 18R, a pesar que los 1os. y 2os. vecinos son los mismos.

VI.1.7. La tensión de la transformación 18R-fcc es fuertemente dependiente de  $c/a$  y de  $e/a$ ; no así de la temperatura de ensayo ni del orden D03.

VI.1.8. Un monocristal 18R inducido por tensiones pasa, al ser tensionado en la dirección adecuada (Capítulo IV) a una fase hcp ordenada y a mayores deformaciones a una fase 18R' que tiene una relación de macla  $(001)_O$   $[100]_O$  respecto de la anterior. Las tensiones en juego son muy bajas comparadas con las de la transformación 18R-fcc.

## VI.2. DEL ANALISIS DE LOS RESULTADOS

VI.2.1. El efecto goma es provocado por un proceso térmicamente activado. El desorden de corto alcance puede justificar este fenómeno.

VI.2.2. La inclusión de 3os. y 4os. vecinos en el cálculo para el efecto goma en función de las energías de interacción química provoca resultados más alejados de los valores experimentales que incluyendo hasta 2os. vecinos. La razón parece ser la necesidad de incluir más vecinos en el cálculo, junto con el carácter de energías de interacción química efectivas que tendrían las  $m$  calculadas por Inden.

VI.2.3. Las únicas direcciones para las fallas de apilamiento en la red 18R que cumplen con la condición de no provocar vecinos próximos provenientes de la misma subred son la  $[100]_O$  y la  $[\bar{1}00]_O$ .

VI.2.4. Las energías de interacción química obtenidas a partir de la transformación 18R-fcc poseen el signo que predice la discusión. La magnitud puede estar influida por vecinos más lejanos.

VI.2.5. La tensión de transformación 18R-hcp es del orden de la supuesta para la histéresis en la transformación 18R-fcc (que también se produce por movimiento de dislocaciones parciales de falla de apilamiento). La conclusión es que la fase hcp ordenada tiene la misma energía libre que la 18R.

VI.2.6. Para analizar los resultados de la transformación 18R-hcp se deben hacer suposiciones adicionales respecto de distintos parámetros de la estructura (temperatura de Debye, estructura electrónica, etc.).

VI.2.7. Respecto de las discrepancias en los resultados del modelo usado, se vio que la suposición  $c/a = 1$  no afecta mayormente a través del factor  $\alpha$  de  $\Delta E = \alpha \tau$  pero puede suponerse que afecta a través de la dispersión de los vecinos. El factor  $e/a$  tiene injerencia pero no alcanza a justificar por sí solo la discrepancia. Finalmente, el número de vecinos considerado en el cálculo implica que las energías de interacción química son efectivas.

VI.2.8. El formalismo utilizado para analizar la contribución de la configuración a la energía libre, a lo largo de este trabajo, puede perfeccionarse con los modelos obtenidos para nuevas transformaciones martensíticas inducidas por tensiones, otorgando valiosa información sobre las interacciones entre átomos en una estructura ordenada.

## APENDICE 1

## EFECTO GOMA

Modelo Fenomenológico

Definiremos la relación entre la red ortorrómbica y la fct equivalente según las siguientes correspondencias:

$$1/2 [\bar{2}11]_{ft} \rightarrow [100]_o$$

$$[0\bar{1}1]_{ft} \rightarrow [010]_o$$

$$6 [111]_{ft} \rightarrow [001]_o$$

y la matriz de cambio del sistema ortorrómbico se define como

$$(X_t) = C_1 [X_o] \text{ donde: } X_t \text{ es cualquier vector en el sistema fct tetragonal}$$

$C_1$  es la matriz de cambio

$X_o$  es el vector correspondiente en el sistema ortorrómbico

Los paréntesis indican en este caso y de ahora en más, vector fila y los corchetes vector columna.

Así definida, la matriz  $C_1$  es:

$$C_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 6 \\ 1/2 & -1 & 6 \\ 1/2 & 1 & 6 \end{pmatrix}$$

Por su parte, considerando la distorsión tetragonal, para poder operar con vectores en una base ortonormal, referiremos todo a una red cúbica ideal que tenga igual volumen que la fct equivalente. La matriz de paso de fct a fcc se define:

$$(X_c) = C_2 [X_t] \quad \text{con } X_c = \text{vector en el sistema ortonormal}$$

$$C_2 = \text{matriz de cambio del sistema fct al ortonormal.}$$

y:

$$C_2 = \begin{pmatrix} (c/a)^{2/3} & 0 & 0 \\ 0 & (c/a)^{-1/3} & 0 \\ 0 & 0 & (c/a)^{-1/3} \end{pmatrix}$$

Para la aleación utilizada, del trabajo de Ahlers<sup>7/</sup>, extrapolando para  $M_s = 50^\circ\text{C}$ , es:

$$c/a = 0.952$$

$$y \quad C = C_1 \cdot C_2 = \begin{pmatrix} -.9677 & 0 & 5.806 \\ .4919 & -.9837 & 5.9024 \\ .4919 & .9837 & 5.9024 \end{pmatrix}$$

con esta transformación los vectores quedan expresados en términos de  $a$ , parámetro de red de la celda fcc de referencia.

Los ejes ortorrómbicos, expresados en la red ideal fcc estarán, entonces según:

$$\bar{X}_C = C [100]_O = (-.9677 ; .4919 ; .4919)$$

$$\bar{Y}_C = C [010]_O = ( 0 ; -.9837 ; .9837)$$

$$\bar{Z}_C = C [001]_O = (5.806 ; 5.9024 ; 5.9024)$$

Luego del acomodamiento primario, se forma la dirección compacta  $\bar{CL}$  dada, en los ejes ortorrómbicos por (poniendo el origen en C, fig. II-3-1):

$$(CL)_O = \left( \frac{1}{6} ; \frac{3}{4} ; \frac{1}{6} \alpha \right) \quad (\text{donde } \alpha \text{ es la dilatación perpendicular al plano basal de la fase matriz, causada por el acomodamiento primario y, como figura en el texto vale } 1.054)$$

$$C_C = C (CL)_O = (1.1812 ; .2171 ; 1.6926).$$

Además, en el mismo plano, se encuentra el vector:

$$(\bar{CP})_O = (1 ; 1/2 ; 0)$$

$$(\bar{CP})_O = C [1 \ 1/2 \ 0] = (.9677 ; -.9835 ; .00005)$$

$$\bar{P} = (\bar{CL})_O \times (\bar{CP})_O = (1.6643 ; 1.6379 ; -1.3718)$$

Los cosenos directores de la normal a este plano con los ejes ortorrómbicos son:

$$\begin{aligned}\cos\varphi_1 &= \frac{\bar{P} \cdot \bar{X}_C}{|\bar{P}| |\bar{X}_C|} = - .4586 \rightarrow \varphi_1 = 117.30^\circ \\ \cos\varphi_2 &= \frac{\bar{P} \cdot \bar{Y}_C}{|\bar{P}| |\bar{Y}_C|} = - .7858 \rightarrow \varphi_2 = 141.79^\circ \\ \cos\varphi_3 &= \frac{\bar{P} \cdot \bar{Z}_C}{|\bar{P}| |\bar{Z}_C|} = .4079 \rightarrow \varphi_3 = 65.93^\circ\end{aligned}$$

En la figura II-3-3 se han dibujado algunos de los átomos de la fig. II-3-2 después del acomodamiento primario y también el sitio G, correspondiente al plano basal de la celda definida.

Se ve que el vector:

$$\frac{1}{4} \left( \frac{5}{9} \frac{1}{2} \frac{\bar{1}}{18} a \right)$$

lleva al sitio M a M' por un movimiento en el plano de interfase, hasta ubicarse en una relación de plano compacto con los sitios O y G. En efecto, las condiciones necesarias y suficientes para que M' esté conformando un plano compacto con O y G son que: a)  $\overline{M''N}$  sea normal a  $\overline{ON}$  y b) su módulo sea igual a  $\sqrt{6}/4a = .6124 a$ .

Condición a):

$$\begin{aligned}(\overline{M''N})_O &= (\overline{OM'})_O = (\overline{M'M''})_O - (\overline{ON})_O = \left( \frac{\bar{1}0}{18} ; 0 ; \frac{\alpha}{18} \right) - \\ &\quad + \frac{1}{4} \left( \frac{5}{9} ; \frac{\bar{1}}{2} ; \frac{\alpha}{18} \right) - \\ &\quad - \left( \frac{\bar{1}}{4} ; \frac{1}{8} ; 0 \right) = \\ &= \left( \frac{\bar{1}}{6} ; \frac{\bar{1}}{4} ; \frac{\alpha}{24} \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(\overline{MN})_C &= c[\overline{MN}]_O = (.4302; .4302; - .0698) \\ (\overline{ON})_O &= \left( \frac{1}{4} \frac{1}{8} 0 \right) ; (\overline{ON})_C = c[\overline{ON}]_O = (.25 ; - .25 ; 0) \\ (\overline{M''N})_C \cdot (\overline{ON})_C &= 0\end{aligned}$$

con lo que se cumple la condición a).

Condición b):

$$(M^*N)_C = \sqrt{.4302^2 + .4302^2 + (-.0698)^2} = .6124$$

En la base ortonormal, la dirección propuesta es:

$$(dc) = C[do] = (-.969 ; .4269 ; - .5736)$$

La orientación de la dirección de corte propuesta es:

$$\cos \lambda_1 = \frac{d \cdot X_C}{|d| |X_C|} = .5852 \quad \lambda_1 = 54.18^\circ$$

$$\cos \lambda_2 = \frac{d \cdot Y_C}{|d| |Y_C|} = -.6127 \quad \lambda_2 = 127.79^\circ$$

$$\cos \lambda_3 = \frac{d \cdot Z_C}{|d| |Z_C|} = -.5223 \quad \lambda_3 = 121.48^\circ$$

## APENDICE 2

Efecto Goma: Estabilidad de las variantes en juego.

("tipo" equivale a "proveniente de subred".)

En la red fcc (fig. I-1-1):

Cada átomo de un sitio 3 tiene	[	1os. vecinos: 4 tipo 1, 4 tipo 2, 4 tipo 4 2os. " : 4 tipo 3, 2 tipo 4 3os. " : 8 tipo 1, 8 tipo 2, 8 tipo 3
--------------------------------	---	--

Cada átomo de un sitio 4 tiene	[	1os. vecinos: 4 tipo 1, 4 tipo 2, 4 tipo 3 2os. " : 4 tipo 4, 2 tipo 3 3os. " : 8 tipo 1, 8 tipo 2, 8 tipo 4
--------------------------------	---	--

Para el desorden tipo (N) (cambio de un átomo de un sitio 3 por uno de un sitio 4 en posición de primeros vecinos según un eje normal al de Bain):

El átomo 3 pasa a tener	[	1os. vecinos: 4 tipo 1, 4 tipo 2, 3 tipo 3, 1, tipo 4 2os. " : 4 tipo 4, 2 tipo 3 3os. " : 8 tipo 1, 8 tipo 2, 8 tipo 4
-------------------------	---	--

y

El átomo 4 pasa a tener	[	1os. vecinos: 4 tipo 1, 4 tipo 2, 3 tipo 4, 1 tipo 3 2os. " : 4 tipo 3, 2 tipo 4 3os. " : 8 tipo 1, 8 tipo 2, 8 tipo 3
-------------------------	---	---

y el  $\Delta \text{Vec} = \text{vecinos después del cambio} - \text{vecinos antes del cambio}$  es:

$$\Delta \text{Vec} (3) = \begin{bmatrix} \text{1os. } 3 \text{ tipo 4} - 3 \text{ tipo 3} \\ \text{2os. } 2 \text{ tipo 3} - 2 \text{ tipo 4} \\ \text{3os. } 8 \text{ tipo 3} - 8 \text{ tipo 4} \end{bmatrix}$$

y

$$\Delta \text{Vec} (4) = \begin{bmatrix} \text{1os. } 3 \text{ tipo 4} - 3 \text{ tipo 3} \\ \text{2os. } 2 \text{ tipo 3} - 2 \text{ tipo 4} \\ \text{3os. } 8 \text{ tipo 3} - 8 \text{ tipo 4} \end{bmatrix}$$

Para el desorden tipo (P) (cambio de un átomo de un sitio 3 por uno de un sitio 4 en posición de segundos vecinos según un eje paralelo al de Bain):

$$\text{El átomo 3 pasa a tener} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{los. vecinos: 4 tipo 1, 4 tipo 2, 4 tipo 3} \\ \text{2os. " : 5 tipo 4, 1 tipo 3,} \\ \text{3os. " : 8 tipo 1, 8 tipo 2, 8 tipo 4} \end{array} \right.$$

$$\text{El átomo 4 pasa a tener} \quad \left[ \begin{array}{l} \text{los. vecinos: 4 tipo 1, 4 tipo 2, 4 tipo 4} \\ \text{2os. " : 5 tipo 3, 1 tipo 4} \\ \text{3os. " : 8 tipo 1, 8 tipo 2, 8 tipo 3} \end{array} \right.$$

$$\Delta \text{vec. (3)} = \left[ \begin{array}{l} \text{los. vecinos: 4 tipo 3 - 4 tipo 4} \\ \text{2os. " : 3 tipo 4 - 3 tipo 3} \\ \text{3os. " : 8 tipo 4 - 8 tipo 3} \end{array} \right.$$

$$\Delta \text{vec. (4)} = \left[ \begin{array}{l} \text{los. vecinos: 4 tipo 4 - 4 tipo 3} \\ \text{2os. " : 3 tipo 3 - 4 tipo 4} \\ \text{3os. " : 8 tipo 3 - 8 tipo 4} \end{array} \right.$$

Con todo esto, y con las definiciones dadas en el texto, queda, despreciando la contribución de 2os. vecinos y los  $m_{\text{ZnAl}}^i$ :

$$E_F^{\text{M1}}(\text{CuZn}, N) = 6(1 - 2C_{\text{Cu}})m_{\text{CuZn}}^1 + 6C_{\text{Al}}(m_{\text{CuZn}}^1 - m_{\text{CuAl}}^1)$$

$$E_F^{\text{M3}}(\text{CuZn}, N) = -16(1 - 2C_{\text{Cu}})m_{\text{CuZn}}^3 - 16C_{\text{Al}}(m_{\text{CuZn}}^3 - m_{\text{CuAl}}^3)$$

$$E_F^{\text{M1}}(\text{CuAl}, N) = 3(1 - 2C_{\text{Cu}})(m_{\text{CuZn}}^1 + m_{\text{CuAl}}^1) - 6C_{\text{Al}}(m_{\text{CuZn}}^1 - m_{\text{CuAl}}^1)$$

$$E_F^{\text{M3}}(\text{CuAl}, N) = -8(1 - 2C_{\text{Cu}})(m_{\text{CuZn}}^3 + m_{\text{CuAl}}^3) + 16C_{\text{Al}}(m_{\text{CuZn}}^3 - m_{\text{CuAl}}^3)$$

$$E_F^{\text{M1}}(\text{ZnAl}, N) = 3(1 - 2C_{\text{Cu}})(-m_{\text{CuZn}}^1 + m_{\text{CuAl}}^1)$$

$$E_F^{\text{M3}}(\text{ZnAl}, N) = -8(1 - 2C_{\text{Cu}})(-m_{\text{CuZn}}^3 + m_{\text{CuAl}}^3)$$

y, como se mencionó en el texto:

$$E_F^{M1}(AB,P) = 4/3 E_F^{M1}(AB,N) ; E_F^{M3}(AB,P) = E_F^{M3}(AB,N)$$

entonces, con todo esto resulta, para  $m_{CuZn}^1 = 995$  k;  $m_{CuAl}^1 = 1.345$  k  
 $m_{CuZn}^3 = -206$  k y  $m_{CuAl}^3 = -357$  k:

$$E_F^{M1}(CuZn,N) = 2713 \text{ k}; E_F^{M1}(CuZn,P) = 3617 \text{ k}$$

$$E_F^{M3}(CuZn,N) = 1943 \text{ k}; E_F^{M3}(CuZn,P) = 1943 \text{ k}$$

$$E_F^M(CuZn,N) = 4656 \text{ k}; E_F^M(CuZn,P) = 5560 \text{ k}$$

$$E_F^{M1}(CuAl,N) = 2339 \text{ k}; E_F^{M1}(CuAl,P) = 3119 \text{ k}$$

$$E_F^{M3}(CuAl,N) = 1695 \text{ k}; E_F^{M3}(CuAl,P) = 1695 \text{ k}$$

$$E_F^M(CuAl,N) = 4034 \text{ k}; E_F^M(CuAl,P) = 4814 \text{ k}$$

$$E_F^{M1}(ZnAl,N) = 468 \text{ k}; E_F^{M1}(ZnAl,P) = 624 \text{ k}$$

$$E_F^{M3}(ZnAl,N) = 310 \text{ k}; E_F^{M3}(ZnAl,P) = 310 \text{ k}$$

$$E_F^M(ZnAl,N) = 778 \text{ k}; E_F^M(ZnAl,P) = 934 \text{ k}$$

APENDICE 3

Diferencia de energía entre las fases fcc y 18R en función de las energías de interacción química

$$C_A, C_B, X_A, X_B, Z_A, Z_B$$

Definiciones:

$C_A$ : Concentración de A

$p_A^i$ : Probabilidad de encontrar un átomo A en la subred i (fig. I-1-1)

$$X_A = 1/4 (p_A^I + p_A^{II} - p_A^{III} - p_A^{IV})$$

$$Z_A = 1/2 (p_A^{III} - p_A^{IV})$$

por otra parte

$$4C_A = p_A^I + p_A^{II} + p_A^{III} + p_A^{IV}$$

Las probabilidades de ocupación<sup>3/</sup> son:

$$\begin{array}{lll} p_{Cu}^I = 1 & p_{Zn}^I = 0 & p_{Al}^I = 0 \\ p_{Cu}^{II} = 1 & p_{Zn}^{II} = 0 & p_{Al}^{II} = 0 \\ p_{Cu}^{III} = 4C_{Cu} - 2 & p_{Zn}^{III} = 3 - 4C_{Cu} & p_{Al}^{III} = 0 \\ p_{Cu}^{IV} = 0 & p_{Zn}^{IV} = 1 - 4C_{Al} & p_{Al}^{IV} = 4C_{Al} \end{array} \quad (3-1)$$

$$16C_A C_B = (p_A^I + p_A^{II} + p_A^{III} p_A^{IV}) (p_B^I + p_B^{II} + p_B^{III} + p_B^{IV})$$

$$16X_A X_B = [(p_A^I + p_A^{II}) - (p_A^{III} + p_A^{IV})] [(p_B^I + p_B^{II}) - (p_B^{III} + p_B^{IV})]$$

"A priori" sabemos que estos factores aparecerán en sumatorias  $\sum_i m_{AB}^i \Psi_{AB}$  (donde las  $\Psi$  son combinaciones de los X, C y Z), y que  $m_{AlZn}^i = 0$  para todo i, entonces podemos hacer:

A = Cu, B = Zn, Al, y:

$$16(C_A C_B - X_A X_B) = 2[(p_A^I + p_A^{II})(p_B^{III} + p_B^{IV}) + (p_A^{III} + p_A^{IV})(p_B^I + p_B^{II})] \quad (3-2)$$

$$16(C_A C_B + X_A X_B) = 2[(p_A^I + p_A^{II})(p_B^I + p_B^{II}) + (p_A^{III} + p_A^{IV})(p_B^{III} + p_B^{IV})]$$

$$16(C_A C_B + X_A X_B) = \frac{1}{8} \sum_i p_A^i p_B^i + p_A^I p_B^{II} + p_A^{II} p_B^I + p_A^{III} p_B^{IV} + p_A^{IV} p_B^{III}$$

pero

$$p_A^I p_B^{II} = p_A^{II} p_B^I = 0 \quad \text{por ser } p_B^I = p_B^{II} = 0 \quad (3-3)$$

entonces:

$$(C_A C_B + X_A X_B) = \frac{1}{8} (\sum_i p_A^i p_B^i + p_A^{III} p_B^{IV} + p_A^{IV} p_B^{III}) \quad (3-4)$$

$$Z_A Z_B = \frac{1}{4} (p_A^{III} - p_A^{IV})(p_B^{III} - p_B^{IV}) = \frac{1}{4} (p_A^{III} p_B^{III} + p_A^{IV} p_B^{IV} - p_A^{III} p_B^{IV} - p_A^{IV} p_B^{III})$$

$$\text{pero por (3-3)} \quad p_A^{III} p_B^{III} + p_A^{IV} p_B^{IV} = \sum_i p_A^i p_B^i$$

$$y \quad Z_A Z_B = \frac{1}{4} (\sum_i p_A^i p_B^i - p_A^{III} p_B^{IV} - p_A^{IV} p_B^{III}) \quad (3-5)$$

Estabilidad de la fase hcp por energías de interacción química: las interacciones con hasta 4os. vecinos de una estructura hcp está dada por:

$$\text{los. vecinos : } E_{AB_1}^h = \frac{4}{2} \sum_{AB} m_{AB} [p_A^I (p_B^I + p_B^{II} + p_B^{III} + p_B^{IV}) + p_A^{II} (p_B^I + p_B^{II} + p_B^{III} + p_B^{IV}) + p_A^{III} (p_B^I + p_B^{II} + p_B^{IV}) + p_A^{IV} (p_B^I + p_B^{II} + p_B^{III})]$$

$$\begin{aligned} \text{2os. vecinos: } E_{AB_2}^h = \sum_{AB} \frac{1}{2} m_{AB}^2 [p_A^I (4p_B^I + 2p_B^{II}) + p_A^{II} (4p_B^{II} + 2p_B^I) + p_A^{III} (4p_B^{III} + 2p_B^{IV}) + \\ + p_A^{IV} (4p_B^{IV} + 2p_B^{III})] \end{aligned}$$

$$\text{3os. vecinos: } E_{AB_3}^h = \sum_{AB} m_{AB}^3 [p_A^I p_B^I + p_A^{II} p_B^{II} + p_A^{III} p_B^{III} + p_A^{IV} p_B^{IV}]$$

$$\begin{aligned} \text{4os. vecinos: } E_{AB_4}^h = \sum_{AB} \frac{1}{2} m_{AB}^4 [6p_A^I (p_B^I + p_B^{III} + p_B^{IV}) + 6p_A^{II} (p_B^{II} + p_B^{III} + p_B^{IV}) + \\ + 6p_A^{III} (p_B^{III} + p_B^I + p_B^{II}) + 6p_A^{IV} (p_B^{IV} + p_B^I + p_B^{II})] \end{aligned}$$

Para fcc, los 1os. y 2os. vecinos son iguales, los 3os. vecinos corresponden a 4os. vecinos de hcp (cuya nomenclatura estamos usando) y son:

$$\begin{aligned} \text{4os. vecinos: } E_{AB_4}^f = \frac{1}{2} m_{AB} 8p_A^I (p_B^I + p_B^{III} + p_B^{IV}) + 8p_A^{II} (p_B^{II} + p_B^{III} + p_B^{IV}) + \\ + 8p_A^{III} (p_B^{III} + p_B^I + p_B^{II}) + 8p_A^{IV} (p_B^{IV} + p_B^I + p_B^{II}) \end{aligned}$$

Entonces la diferencia entre fcc y hcp será:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{conf.}}^{\text{fcc-hcp}} = \sum_{AB} m_{AB}^3 \sum_i p_A^i p_B^i + \sum_{AB} m_{AB}^4 [\sum_i p_A^i p_B^i + (p_A^I + p_A^{II}) (p_B^{III} + p_B^{IV}) + \\ + (p_A^{III} + p_A^{IV}) (p_B^I + p_B^{II})] = \\ = \sum_{AB} \sum_i p_A^i p_B^i (m_{AB}^4 - m_{AB}^3) + \sum_{AB} m_{AB}^4 8(C_A C_B - X_A X_B) , \end{aligned}$$

$$\text{y como, de (4) y (5): } \sum_i p_A^i p_B^i = 2Z_A Z_B + 4(C_A C_B + X_A X_B)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{conf.}}^{\text{fcc-hcp}} = \sum_{AB} 4(C_A C_B + X_A X_B) (m_{AB}^4 - m_{AB}^3) + \sum_{AB} 2Z_A Z_B (m_{AB}^4 - m_{AB}^3) + \\ + 8 \sum_{AB} m_{AB} (C_A C_B - X_A X_B) \end{aligned}$$

Si suponemos la diferencia de energía entre 18R y fcc como 2/3 de la existente entre hcp y fcc, y haciendo:

$$\Delta^{(1)} E_{AB}^{\text{fcc-M}} = \frac{2N}{3} (m_{AB}^4 - m_{AB}^3)$$

$$\Delta^{(2)} E_{AB}^{\text{fcc-M}} = \frac{4N}{3} m_{AB}^4 \quad (3-6)$$

$$\Delta^{(3)} E_{AB}^{\text{fcc-M}} = \frac{N}{3} (m_{AB}^4 - m_{AB}^3)$$

podemos escribir:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{conf.}}^{\text{fcc-M}} = & \sum_{AB} \Delta^{(1)} E_{AB}^{\text{fcc-M}} (C_A C_B + X_A X_B) - \sum_{AB} \Delta^{(2)} E_{AB}^{\text{fcc-M}} (C_A C_B - X_A X_B) - \\ & - \sum_{AB} \Delta^{(3)} E_{AB}^{\text{fcc-M}} Z_A Z_B \end{aligned}$$

APENDICE 4

Energía asociada al movimiento de dislocaciones actuantes en planos paralelos regularmente espaciados

El trabajo realizado por una dislocación que se mueve bajo la acción de una tensión  $\tau$  con vector de Burgers  $b$  una distancia  $dx$  es  $\tau b dx$  (fig. 4-1).

$dW = \tau b w dx$ , donde  $w$  es el largo de la dislocación

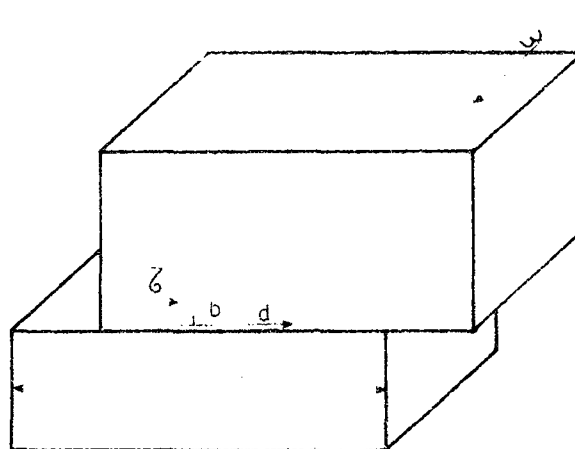


Figura 4-1: Dislocación moviéndose en su plano de acción bajo una tensión  $\tau$ .

Cuando se movió todo el largo  $L$  de su plano de acción, el trabajo será

$$W = \tau b w L .$$

Si los planos de acción paralelos están espaciados una distancia  $h$ , el trabajo por unidad de volumen será:

$$W = \frac{\tau b w L}{w L h}$$

$$W = \tau \frac{b}{h}$$

La energía por átomo será entonces, haciendo  $\frac{b}{h} = \beta$ :

$$\Delta E = \frac{\tau \beta}{N} \quad \text{con } N = \text{número de átomos por cm}^3;$$

y si se quiere expresar la energía en unidades de  $k'$  (constante de Boltzman x 1K)

$$\Delta E = \frac{\tau \beta}{N k'} = \alpha \tau \quad \text{con } \alpha = \frac{\beta}{N k'} \quad .$$

APENDICE 5

Estudio de la tetragonalidad de la estructura fct, y la consiguiente monoclinicidad de la 18R real

5.1. La estructura fct.

5.1.1. Obtención de los parámetros c y a:

En función de los versores  $a'$  de una red cúbica ortogonal tomada como referencia que posea el mismo volumen por celda unidad, será:

$$c \cdot a^2 = V_{\text{celda}} = a'^3 \quad (5-1)$$

$$\frac{c}{a} = \frac{V}{a^3} = \frac{a'^3}{a^3} \quad \left\{ \begin{array}{l} a = \sqrt[3]{\frac{a'}{c/a}} \\ c = a' \left( \sqrt[3]{\frac{c}{a}} \right)^2 \end{array} \right.$$

Podemos decir, entonces que los vectores base de la red fct en la base ideal, serán haciendo  $\alpha = \sqrt[3]{c/a}$  y  $a' = 1$ :

$$(100)_{\text{fct}} = \frac{1}{\alpha}(100)_i; \quad (010)_{\text{fct}} = \frac{1}{\alpha}(010)_i; \quad (001)_{\text{fct}} = \alpha^2(001)_i$$

Como las relaciones de correspondencia entre la red ortorrómbica y la fct se expresan:

$$(100)_o = \frac{1}{2}(\overline{11}2)_{\text{fct}}; \quad (010)_o = \left( \frac{1}{\alpha}; \frac{1}{\alpha}; 0 \right);$$

$$(001)_o = 6 \left( \frac{1}{\alpha}; \frac{1}{\alpha}; \alpha^2 \right)$$

Esto vale para el pasaje directo de las direcciones en la celda a las direcciones correspondientes en la celda ortorrómbica. Sin embargo, si bien podemos considerar que haciendo las rotaciones correspondientes, las direcciones  $[100]_o$  y  $[010]_o$  se pueden volver a poner paralelas a la  $[\overline{11}2]_{\text{fct}}$  y  $[1\overline{1}0]_{\text{fct}}$

respectivamente, luego de la transformación, no ocurre lo mismo con la  $[001]_o$ , ya que las fallas de apilamiento que llevan de la red fct a la ortorrómbica la alejan de la  $[111]_{fct}$  correspondiente debido a la tetragonalidad de la celda fct. En la figura 5-1 se grafica este efecto.

Con esto se puede demostrar que para la estructura real es:

$$[001]_o = 2 \left[ \frac{8\alpha^6 + 1}{\alpha(2\alpha^6 + 1)} ; \frac{8\alpha^6 + 1}{\alpha(2\alpha^6 + 1)} ; \frac{7\alpha^2 + 2\alpha^8}{(2\alpha^6 + 1)} \right]$$

y la terna de vectores se completa con:

$$[100]_o = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\alpha} ; \frac{1}{\alpha} ; 2\alpha^2 \right]$$

$$[010]_o = \left[ \frac{1}{\alpha} ; \frac{1}{\alpha} ; 0 \right]$$

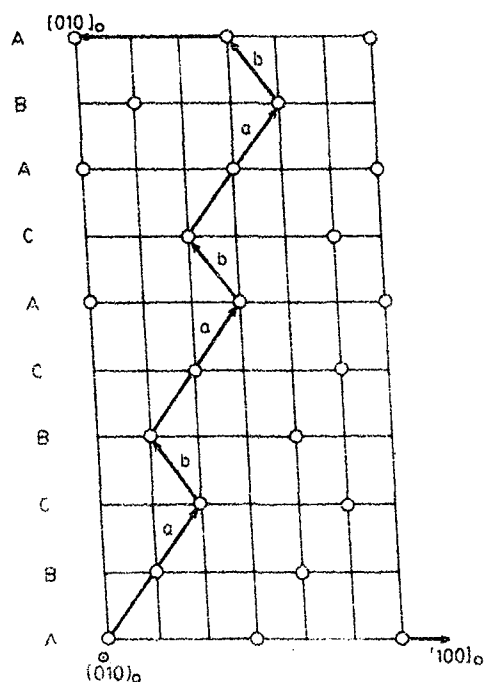


Figura 5.1: Obtención del eje  $(010)_o$  de la red real,  $[001]_o = 3\bar{a} + 3b - [100]_o$ .

## APENDICE 6

Cálculo del número de átomos por unidad de volumen para la fase martensítica de CuZnAl

Masslaski y King<sup>49/</sup> midieron volúmenes por átomos a temperatura ambiente para CuZn, obteniendo diversas variaciones lineales de ese parámetro con la composición para las distintas fases. Las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se ajustan a una misma recta. Podemos suponer, entonces, que en la transición  $\alpha$ - $\beta$  por temperatura a una dada composición, no hay cambio de volumen. Como sabemos que en la transformación martensítica  $\beta$ -18R tampoco la hay, podemos suponer que las fases  $\alpha$  y  $\beta$  tienen el mismo volumen por átomo.

En este Apéndice se hace un compendio de valores obtenidos por distintos autores para CuZn y CuAl y se ajusta a esos valores una recta por cuadrados mínimos. Los valores de esa recta para la aleación IV ( $C_{Zn} + C_{Al} = .30$ ) se comparan con los obtenidos por otros métodos.

Los valores obtenidos por Obinata y Wasserman para CuAl<sup>51/</sup> y por Beck y Smith<sup>51/</sup> y Rao y Anatharaman<sup>51/</sup> para CuZn del parámetro de red  $a_0$  de la fase fcc de esas aleaciones en función de la concentración Al y Zn respectivamente son:

CuAl			CuZn					
Obinata y Wasserman			Beck y Smith		Rao y Anatharaman			
C%	$a_0$	Å	C%	$a_0$	Å	C%	$a_0$	Å
0	3.6152		29.98	3.6824		0	3.6147	
4.63	3.6272		31.30	3.6860		11.41	3.6400	
6.97	3.6333		33.12	3.6902		19.26	3.6590	
11.0	3.6436		35.14	3.6950		28.71	3.6797	
17.26	3.6589		36.36	3.6982		33.56	3.6974	
18.98	3.6637							

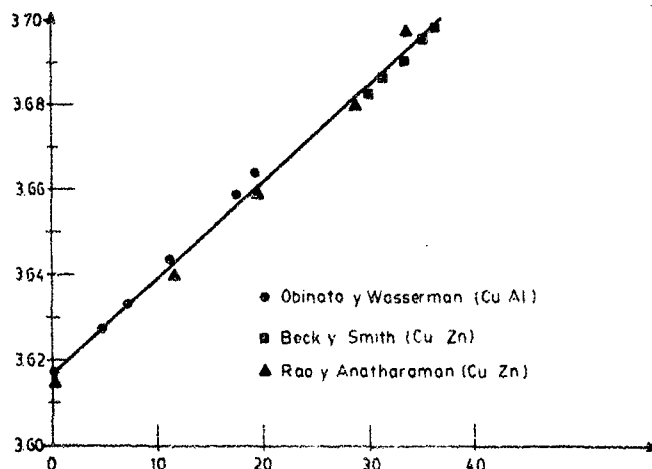


Figura 6-1: Parámetro de red de la celda fcc ideal, vs. concentración de Zn y Al en aleaciones binarias CuZn y CuAl.

Los puntos se grafican en la fig. 6-1 y la recta ajustada por cuadrados mínimos es:

$$a_0 = 3.6165 + .22661 \times C$$

donde  $C = (C_{Al} + C_{Zn})$  (concentraciones atómicas).

Esta recta arroja un valor para  $C_{Zn} + C_{Al} = .30$  (Aleación IV),

$$a_0 = 3.6840, \text{ y } N = \frac{4}{a_0^3} \times 10^{23} = .7997 \times 10^{24}.$$

Compararemos ahora con otros métodos de cálculo, tomando este valor como referencia.

-Del gráfico de Massalski y King<sup>49/</sup>:

$$V = 12.48 \text{ \AA}^3/\text{at} = 12.48 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{at}.$$

$$N = .80128 \times 10^{23} \text{ at/cm}^3; \quad \frac{\Delta N}{N} = .002$$

-Según volúmenes atómicos dados por Massalski y King<sup>52/</sup>, para aleaciones binarias:

$$\Omega_{Cu} = 11.8 \text{ \AA}^3/\text{at.}, \quad \Omega_{Zn} = 14.15 \text{ \AA}^3/\text{at.}, \quad \Omega_{Al} = 14.2 \text{ \AA}^3/\text{at.}$$

para la aleación 4, el volumen promedio por átomo podemos suponerlo;

$$\Omega_T = \Omega_{Cu} \times C_{Cu} + \Omega_{Zn} \times C_{Zn} + \Omega_{Al} \times C_{Al} =$$

$$\Omega_T = 12.556 \text{ \AA}^3/\text{at.}$$

$$N = .7964 \times 10^{23} \text{ at./cm}^3; \quad \frac{\Delta N}{N} = .004$$

-Si interpolamos a partir de las concentraciones atómicas de los elementos puros:

$$N = 8.45 \times 7 + 6.55 \times .12 + 6.02 \times .18 = .77856 \times 10^{23} \text{ at/cm}^3$$

$$\frac{\Delta N}{N} = .026$$

-Finalmente, si lo calculamos en base al volumen molar:

$$1 \text{ mol} = 7.68 \text{ cm}^3 \quad N_1 [\text{mol/cm}^3] = .1302 \text{ mol/cm}^3$$

$$N = N_1 \times N_0 = .1302 \text{ mol/cm}^3 \times 6.023 \times 10^{23} \text{ at./mol}$$

$$N = .7842 \times 10^{23} \text{ at./cm}^3; \quad \frac{\Delta N}{N} = .019$$

y vemos que por gruesa que sea la estimación, estamos dentro del 3% de toda otra estimación posible; si estimamos a partir de valores medidos para  $a_0$  en las aleaciones binarias, la diferencia entre los valores calculados no pasa del .4%.

## REFERENCIAS

1. Warlimont-Delaey, Progress in Material Sciences, 18 (1974)
2. Rapacioli R., Tesis doctoral presentada ante la Universidad Nacional de Cuyo (1979)
3. Ahlers M., Comunicación personal.
4. Delaey L. & Warlimont H., Z. fur Metallkunde, 57, 793 (1966)
5. Khan A.Q., Van Der Perre G. & Delaey L., J. of Mat.Sci. 7, 1401 (1972)
6. Delaey L., Z. Metallkunde, 58, 388 (1967)
7. Ahlers M., Scripta Met., 8, 213 (1974)
8. Wechsler M.S., Lieberman D.S. & Read T.A., Trans. AIME 197, 1503 (1953)
9. Tas H, Delaey L. & Derruyttere A., Met. Transactions 4, 2833 (1973)
10. Ahlers M., Z. Metallkunde, 65, 636 (1974)
11. Pops H., Trans. AIME, 236, 1532 (1966)
12. Pops H. & Ridley N., Met. Transactions, 1, 2653 (1970)
13. Barrett C., Massalski T., Structure of Metals, 3rd. Ed. 1966 (Mc Graw-Hill)
14. Pops H., Met. Transactions 1, 251 (1970)
15. Hornbogen E. & Wasserman G., Z. Metallkunde, 47, 427 (1956)
16. Greninger A.B. & Mooradian V.G., Trans. AIME 28, 337 (1938)
17. Arneodo W. & Ahlers M., Acta Met. 22, 1475 (1974)
18. Ahlers M., Z. Metallkunde 70, 379 (1979)
19. Ahlers M., Barceló G. & Rapacioli R., Scripta Met. 12, 1075 (1978)
20. Barceló G., Ahlers M. & Rapacioli R., Z. Metallkunde, 70, 732 (1979)
21. Inden G., Z. Metallkunde, 66, 577 (1975)
22. Inden G., Z. Metallkunde, 66, 648 (1975)
23. Gallagher P.C.S., Met. Transactions, 1, 2429 (1970)
24. Carter C.B., Ray I.L.F., Phil. Mag. 35, 189 (1977)
25. Barceló G., Rapacioli R. & Ahlers M., Scripta Met. 12, 1069 (1978)

26. Burkart M.W. & Read T.A., Trans. AIME 197, 1516 (1953)
27. Basinski Z.S. & Christian J.W., Acta Met. 2, 101 (1954)
28. Chang L.C., Read T.A., Trans. AIME 189, 41 (1951)
29. Birnbaum H.K. & Read T.A., Trans. AIME 218, 662 (1960)
30. Lieberman O.S., Schmerling M.A. & Kare R.W. in "Shape Memory Effects in Alloys", ed. J. Perkins, Plenum Press (1975)
31. Miura S, Maeda S. & Nakanishi R. Phil. Mag. 30, 565 (1974)
32. Sakamoto H., Otsuka K, Shimizu K., Scripta Met. 11, 607 (1977)
33. Rapacioli R., Chandrasekaran M., Ahlers M. & Delaey L. in "Shape Memory Effects in Alloys" ed. J. Perkins, Plenum Press, 1975
34. Kurdjumov G.V. & Bull G., Acad. Sci. USSR, Chem.Sec. 2, 27 (1936)
35. Grenninger A.B., Trans. AIME 133, 204 (1939)
36. Kajiwara S., J. Phys. Soc. Japan, 23, 656 (1957)
37. Kajiwara S., Trans. Japan Inst. Metall., 9, (Suppl), 543 (1968)
38. Speidel M.O., Warlimont H., Z. Metallkunde, 59, 841 (1968)
39. Tas H., Delaey L. & Derruyttere A., Z. Metallkunde 64, 855 y 866 (1973)
40. Arneodo W., & Ahlers M., Scripta Met. 7, 1287 (1973)
41. Tas H., Delaey L, Derruyttere A., Scripta Met. 5, 1117 (1971)
42. Ipohorski M., "Preparación de láminas delgadas metálicas para microscopia electrónica" CNEA 6 (1971)
43. Ahlers M., Barceló G., Annals ICOMAT/79, 649, Boston (USA)
44. Rapacioli R. & Ahlers M., Scripta Met. 11, 1147 (1977)
45. Haasen P., Suppl. Trans. Jap. Inst. Met, 9, 40 (1968)
46. Wilkins S.W., Shirley C.G., J. Appl. Cryst. 8, 107 (1975)
47. Friedel J., Nuovo Cim. (Suppl.) 7, 287 (1958)
48. Gilman J.J., "Micromechanics of Flow in Solids" McGraw Hill, USA (1969)
49. Masalski T, King H. Journal de Physique et le Radium 23, 607 (1962)
50. Fridel J., Nuovo Cim. (Suppl.) 7, 287 (1958)
51. Pearson, W.B., "A Handbook of lattice spacings and structures of metals" Pergamon Press - Freeband 1958
52. Massalski T. & King H.W., Progress in Mat. Sci. 10 (1963)
53. Lovey F., Chandrasekaran M, Rapacioli R. & Ahlers M., Z. Metallk. 71, 37 (1980)