



**INSTITUTO
SABATO**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTÍN
UNIVERSIDAD NACIONAL
DE COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA

**en CIENCIA Y TECNOLOGIA
de MATERIALES**

**INTERACCIÓN ENTRE PRECIPITADOS
Y LA TRANSFORMACIÓN
MARTENSÍTICA EN MONOCRISTALES
DE CuAlNi CON MEMORIA
DE FORMA**

Rafael Herschberg

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”

**Interacción entre precipitados y la transformación
martensítica en monocristales de CuAlNi con memoria
de forma^(*)**

por Bachelor Rafael Herschberg

Directores:

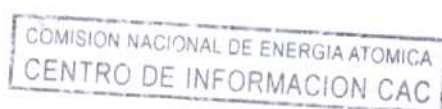
Dra. Rosana Gastien

Dra. Eugenia Zelaya

^(*) Tesis para optar al título de *Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2015



A la memoria de mi querido padre.

Gracias por todo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo representa el esfuerzo colectivo de muchas personas, gracias a su experiencia, sabiduría y buena disposición, esta tesis pudo ser escrita. Este el momento de expresar mi gratitud hacia cada uno de ellos.

A todos los organismos cuyo apoyo económico y disponibilidad de equipamiento permitieron la realización de este trabajo: CITEDEF (PIDDEF 015/11), CAB (Proyecto PICT 2012-0884) y CAC. Al Instituto Sábato (UNSAM-CNEA) por haberme becado durante los dos años de la maestría.

A toda la gente de CITEDEF que me ayudó en el día a día, a quienes les debo mucho. A la Dra. Rosana Gastien, por haber aceptado ser mi directora de tesis, por su constante ayuda y buena disposición, y por leer y corregir minuciosamente el manuscrito de mi tesis. A Ignacio Corro, Juan Beiroa y Abigail Araujo, les agradezco el haberme enseñado las diversas técnicas utilizadas y por hacerlo siempre con la mejor onda. A Cristina Corbellani, por enseñarme a pulir las muestras para el SEM. A Dante Gimenez por su asistencia en el uso del SEM. A la Dra. N. E. Walsøe de Reca, por siempre estar dispuesta a dar una mano.

A las personas del CAB-CNEA que me ayudaron durante el mes de junio y que hicieron mi estadía cómoda y agradable. A la Dra. Eugenia Zelaya, mi codirectora, por su infinita paciencia a la hora de enseñarme a manejar el TEM, por revisar mis datos experimentales y por mantener siempre una comunicación constante. A Carlos Gómez Bastidas, por haberme ayudado a preparar todas mis muestras para el TEM. Les agradezco especialmente a todos los miembros de la División Física de Metales, que de forma directa o indirecta hayan contribuido a este trabajo. También quiero agradecer a todas aquellas personas en Bariloche que no dudaron en darme una mano en caso de necesitarla.

A las personas del CAC-CNEA. A la Dra. Patricia Bozzano por facilitarme el uso del iTEM para realizar mediciones. A Ana Kurcin y a Diego Milione, que de no haber sido por ellos, mis últimos meses en el CAC hubiesen sido muy complicados. A mis

compañeros de maestría con quienes compartí clases, mates y asados: Leandro Clemente, Dilson Juan, Pablo Martínez, Juan José Tejada, Sergio Woloj, Abraham Becerra, Sandro Alcántar y Ramiro Alcar. Por último, quisiera agradecer a todos los profesores del Instituto Sábato por haberme enseñado tanto.

A mis amigos de toda la vida, por seguir estando a mi lado incluso después de tanto tiempo: Juan José Luna, Mariano Baldoneiro, Gustavo Gómez Garín, Pablo Gómez Garín, Leandro Fanelli, Ariana Baldoneiro y María Fernanda Valenzuela.

A Silvia Camacho, cuyo humor y consejos siempre me ayudaron a distenderme y a estar más relajado.

A mi familia, cuyo apoyo incondicional en todo momento permitió dedicarme a la maestría de forma intensiva: a mi mamá y a mi hermano Miguel. A aquellos que no se encuentran el día de hoy, pero siempre van a estar en mi corazón: mi papá y mi abuela.

Por último, a todos que no nombré pero contribuyeron a este trabajo.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
<u>RESUMEN</u>	1
<u>ABSTRACT</u>	2
 <u>Cap. 1: INTRODUCCIÓN</u>	
1.a. Características generales de las aleaciones con memoria de forma	3
1.b. Características generales de una transformación martensítica	5
1.c. Estructuras cristalinas	
1.c.1. Fase β	6
1.c.2. Estructuras de las martensitas inducidas	9
1.d. Características de las transformaciones inducidas por temperatura	11
1.e. Características de las transformaciones inducidas por carga aplicada	14
1.f. Diagramas de σ vs. T - Relación de Clausius-Clapeyron	17
1.g. Características de los precipitados y productos de tratamientos térmicos	19
1.h. Cambios en las transformaciones martensíticas tras tratamientos de envejecimiento: Antecedentes	20
1.i. Motivación de este trabajo de tesis	21
 <u>Cap. 2: MÉTODOS EXPERIMENTALES</u>	
2.a. Obtención de la aleación CuAlNi y crecimiento de monocristales	23
2.b. Preparación de muestras y observación mediante microscopía electrónica de barrido	25
2.c. Método de Laue de difracción de rayos X	27

2.d. Medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura por el método de las cuatro puntas	31
2.e. Ensayos mecánicos	
2.e.1. Preparación de las muestras	34
2.e.2. Ensayos mecánicos de tracción	35
2.f. Microscopía electrónica de transmisión	
2.f.1. Interacción entre los electrones y la materia	38
2.f.2. Teoría dinámica del contraste – Condición de dos haces	39
2.f.3. Distancia de extinción	41
2.f.4. Preparación de muestras	42
2.f.5. Difracción de electrones de haz convergente	44
2.f.6. Determinación del tamaño de precipitados γ en función del tiempo de recocido	47
2.f.7. Determinación de la densidad de precipitados γ	47

Cap. 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.a. Efecto de los tratamientos térmicos a 200 °C	
3.a.1. Efecto sobre las transformaciones inducidas por temperatura	51
3.a.2. Efecto sobre las transformaciones inducidas por aplicación de carga mecánica	55
3.b. Efectos de los tratamientos térmicos a 250 °C	
3.b.1. Efecto sobre las transformaciones inducidas por temperatura	59
3.b.2. Análisis de la microestructura resultante mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión	
3.b.2.a. Características generales de las muestras tratadas térmicamente	61
3.b.2.b. Análisis cualitativo de los diferentes estadios de la precipitación para diferentes tiempos de recocido	64
3.b.2.c. Análisis cuantitativo de los diferentes estadios de la precipitación para diferentes tiempos de recocido	67
3.c. Discusión	71

<u>Cap. 4: CONCLUSIONES GENERALES</u>	74
<u>REFERENCIAS</u>	75

INTERACCIÓN ENTRE PRECIPITADOS Y LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA EN MONOCRISTALES DE CuAlNi CON MEMORIA DE FORMA

RESUMEN

Para cierto rango de composiciones químicas de CuAlNi, esta aleación exhibe los efectos memoria de forma y pseudoelástico. Estos son producto de una transformación martensítica (TM) termoelástica inducida desde una fase β de alta temperatura obtenida a temperatura ambiente en forma metaestable. Esta transformación martensítica puede ser inducida por enfriamiento o por aplicación de carga mecánica.

Las aleaciones de CuAlNi son promisorias para su uso como núcleo actuador en dispositivos que tengan que funcionar a altas temperaturas. Por lo tanto, resulta interesante investigar la respuesta termo-mecánica de estas aleaciones para su uso específico a determinados rangos de temperaturas. Para esto, se estudian las aleaciones luego de ser sometidas a diversos tratamientos térmicos de envejecimiento.

En este trabajo se abordó el estudio de la respuesta termo-mecánica de monocristales de Cu-14.3% Al-4.1% Ni (%peso) junto con un análisis de la microestructura luego de someterlos a envejecimientos a 200 °C y 250 °C estando el material en fase β . A raíz de estos tratamientos térmicos se produce la precipitación de fases estables, con lo cual es primordial estudiar la interacción entre estos precipitados y las transformaciones martensíticas inducidas para comprender el comportamiento del material.

Para este análisis se utilizaron técnicas de difracción de rayos X, mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, ensayos mecánicos de tracción, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Palabras clave: Materiales con memoria de forma; Aleaciones base cobre; Transformaciones martensíticas; Tratamientos térmicos; Precipitación.

INTERACTION BETWEEN PRECIPITATES AND MARTENSITIC TRANSFORMATION IN SHAPE MEMORY CuAlNi SINGLE CRYSTALS

ABSTRACT

For a well-defined chemical composition range of CuAlNi, this alloy exhibits shape memory and pseudoelastic effects. Both effects are products of a thermoelastic martensitic transformation (MT) induced from a high temperature β phase obtained at room temperature in a metastable state. The martensitic transformation can be induced by cooling or by means of an applied mechanical load.

CuAlNi alloys are promising for their use in actuator devices that work at high temperatures. Therefore, it is interesting to study its thermomechanical response for its specific use at determined ranges of temperature. So, the alloys are studied after being subjected to different thermal aging treatments.

In this work the thermomechanical response of Cu-14.3% Al-4.1% Ni (%wt.) single crystals was studied with a microstructural analysis after thermal treatments at 200 °C and 250 °C applied to the β phase. Due to the thermal treatments, the precipitation of stable phases occurs. For this reason, it is imperative to study the interaction between the precipitates and the martensitic transformation induced in the alloy in order to understand the material behavior.

For the analysis, the following techniques were used: X-ray diffraction, electrical resistance vs. temperature measurements, tensile tests, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Key words: Shape memory materials; Copper base alloys; Martensitic transformations; Thermal treatments; Precipitation.

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1. a. Características generales de las aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma (en inglés *SMA: Shape Memory Alloys*) presentan efectos termo-mecánicos muy distintos a las aleaciones convencionales, los cuales son posibles por la presencia de una transformación martensítica (TM) de características reversibles.

La primera vez que se reportó la transformación martensítica en aceros fue a finales de 1890 por Adolf Martens, la cual es de carácter irreversible. El concepto de la TM termoelástica, que explica en parte la reversibilidad de este cambio de fase – indispensable para el efecto memoria de forma – fue propuesto en 1949 por Kurdjumov y Khandros, al estudiar de forma experimental las transformaciones inducidas por temperatura en aleaciones de CuZn y CuAl [1]. Aún así, recién en 1963 se encontró la primer aplicación ingenieril para esta clase de aleaciones cuando Buehler y sus colaboradores descubrieron el NiTi mientras estudiaban materiales aptos para protección contra el calor [2]. Ya para 1990, el negocio de las aleaciones con memoria de forma a nivel mundial excedía los 30 millones de dólares, y crecía a un ritmo de 25% anual. Además, se les han encontrado varias aplicaciones: estents cardiovasculares, interruptores eléctricos, marcos para anteojos, conectores electrónicos, arcos de ortodoncia, entre otros [3-6].

Las aleaciones con TM termoelástica presentan varios efectos, como por ejemplo, el de memoria de forma, el pseudoelástico, el de doble memoria de forma y el efecto goma, siendo los dos primeros los más importantes. El efecto memoria de forma consiste en deformar de manera aparentemente plástica al material estando por debajo de una cierta temperatura (M_f), pero luego al aumentar su temperatura por arriba de cierto umbral (A_f) la aleación recupera de manera total su forma macroscópica. Esto puede observarse esquemáticamente en el diagrama de tensión (σ) en función de deformación

(ϵ) en la Fig. 1.1 (a). Por otra parte, el efecto pseudoelástico consiste en recuperar su forma original tras haberle sido aplicada una carga mecánica, incluso cuando el material supera el rango de deformaciones del límite elástico (siempre manteniendo la temperatura por arriba del umbral A_f). Este comportamiento se encuentra ilustrado en el diagrama de tensión (σ) en función de deformación (ϵ) en la Fig. 1.1 (b). Estas propiedades singulares son generadas por transformaciones martensíticas, ya sean inducidas por carga aplicada o por temperatura.

Las únicas aleaciones que han alcanzado cierto grado de uso comercial son las de NiTi y las de base cobre, las cuales presentan características distintas. Las de NiTi policristalino presentan mayores deformaciones para el efecto memoria de forma (8%, mientras que sólo un 4% aproximadamente para las de base Cu), son térmicamente más estables, presentan una mayor resistencia a la corrosión, una mayor ductilidad y son biocompatibles. Por otra parte, las aleaciones de base Cu son mucho más económicas y presentan un proceso de fabricación más simple, pueden ser fundidas y extruidas al aire con facilidad, tienen un mayor rango de posibles temperaturas de TM y una mayor conductividad eléctrica y térmica. Ejemplos de las aleaciones base cobre son CuZnAl y CuAlNi y en algunos sistemas en los que se agrega un aleante en pequeñas proporciones para afinar el tamaño de grano. La desventaja principal de este segundo grupo de aleaciones radica en que son altamente susceptibles a la fractura intergranular, por lo cual son muy difíciles de producir a escala industrial [6].

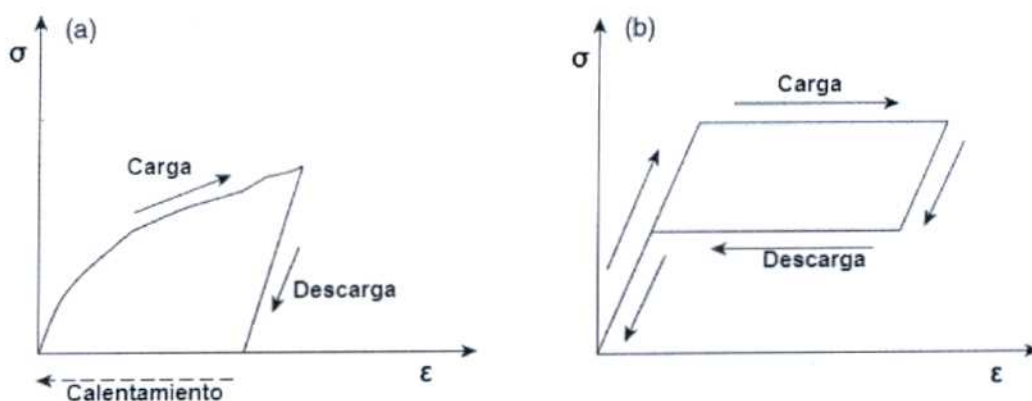


Fig. 1.1: Tensión (σ) en función de la deformación (ϵ) mostrando: (a) el efecto memoria de forma y (b) el efecto pseudoelástico [7].

1. b. Características generales de una transformación martensítica

La TM es un cambio de fase de primer orden sólido-sólido, atérmica, no difusiva y donde los átomos se mueven a distancias menores a las interatómicas por una distorsión de corte de la estructura cristalina. Como los átomos no difunden dentro de la matriz, la martensita hereda de su fase madre (β) la composición química, los defectos de la red cristalina y el ordenamiento atómico.

Como esta transformación no es difusiva – los átomos de la red no migran a otros sitios de la red cristalina – no hay cambios de composición química de la matriz y la transformación ocurre en tiempos muy cortos e independientes de éste. Por lo cual, si la transformación se induce por enfriamiento, a una dada temperatura la aleación presentará un cierto porcentaje de martensita generada, y su cantidad sólo aumentará a medida que la temperatura decrezca. Cabe destacar que la martensita generada presenta menor simetría cristalográfica que la fase madre.

A medida que la transformación toma lugar, en la interfaz entre la fase β y la martensita se genera un plano invariante que no presenta ni rotaciones ni distorsiones promedio - llamado plano de hábito - lo cual permite que la energía de deformación sea mínima, aún cuando en el material se generan deformaciones de corte que incluso provocan un cambio de volumen. Debido a que esta interfaz tiene la capacidad de moverse con facilidad es que a estas transformaciones martensíticas se las denominan “termoelásticas”. Este nombre se debe a que la variación total de energía libre consiste, principalmente, en dos términos: energía elástica y energía libre química. De esta forma, la interfaz entre la fase madre y la martensita se mueve fácilmente variando la temperatura, con lo cual la histéresis en las temperaturas de transformación es pequeña. Cuando se observa la microestructura resultante, la martensita presenta forma de placas finas o tipo agujas, tal como se puede apreciar en la Fig. 1.2.

Cuando la martensita retransforma a la fase de alta temperatura, no se produce la nucleación de la fase madre, sino que, las placas de martensita retroceden y se vuelven cada vez más delgadas. Microscópicamente hablando, lo que sucede es que todos los

átomos regresan a sus antiguas posiciones de equilibrio, generando que la muestra recupere su forma macroscópica anterior.

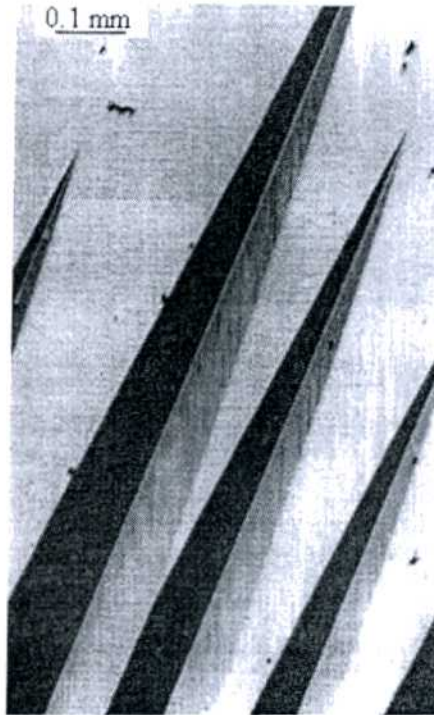


Fig. 1.2: Micrografía óptica donde puede observarse martensita 2H en forma de agujas en una aleación Cu-14.2% Al-4.2% Ni (% en peso) [3].

1. c. Estructuras cristalinas

1. c. 1. Fase β

Estas aleaciones presentan una fase madre β desordenada de estructura A2 (bcc) con una concentración electrónica (e/a) de aproximadamente 1,5. La Fig. 1.3 muestra un corte binario del sistema ternario al 3% en peso de Ni, y se puede apreciar que la mayor estabilidad de β se encuentra aproximadamente para 14% en peso de Al.

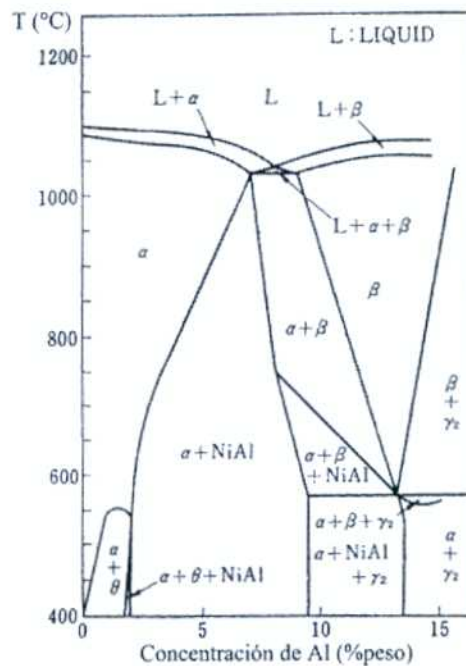


Fig. 1.3: Diagrama de fase para el sistema ternario de CuAlNi, con Ni al 3% en peso [3].

Para conseguir esta estructura a temperatura ambiente se debe enfriar rápidamente desde el rango de temperaturas en donde la fase madre es estable - aproximadamente entre 800 °C y 1000 °C. De esta manera se la puede obtener en forma metaestable a temperatura ambiente. A medida que la temperatura decrece durante el templado, la estructura cristalina presenta dos ordenamientos: el primer ordenamiento (B2) es a primeros vecinos; mientras que el segundo ordenamiento es a segundos vecinos (D0₃). Las temperaturas de ordenamiento B2 y D0₃ para Cu-13.4% Al-4.0% Ni (%peso) son 707 °C y 522 °C respectivamente [6].

La Fig. 1.4 muestra ocho celdas bcc, correspondientes a la estructura del CuAlNi. Si se define P_i^j como la probabilidad de que un átomo i (Cu, Al, Ni) esté en un sitio j (I, II, III, IV); para la fase madre, en su estado desordenado (A2) es:

$$P_i^I = P_i^{II} = P_i^{III} = P_i^{IV} \quad (1.1)$$

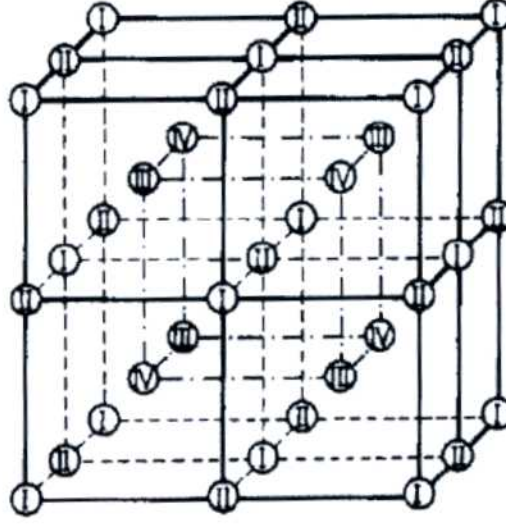


Fig. 1.4: Esquema donde se pueden visualizar las ocho celdas bcc. Los números romanos indican sitios en la red cristalina. Esquema extraído de [8].

Para el caso del ordenamiento B2 se cumple:

$$P_i^I = P_i^{II} \neq P_i^{III} = P_i^{IV} \quad (1.2)$$

Y para el ordenamiento D0₃:

$$P_i^I = P_i^{II} = P_i^{III} \neq P_i^{IV} \quad (1.3)$$

Para el caso particular del CuAlNi [6], el ordenamiento B2 se cumple:

$$P_{CuNi}^I = P_{CuNi}^{II} \quad y \quad P_{CuAl}^{III} = P_{CuAl}^{IV} \quad (1.4)$$

Y para el ordenamiento D0₃:

$$P_{CuNi}^I = P_{CuNi}^{II} = P_{CuAl}^{III} \neq P_{Al}^{IV} \quad (1.5)$$

1. c. 2. Estructuras de las martensitas inducidas

Las estructuras martensíticas inducidas por enfriamiento o por aplicación de carga mecánica consisten en apilamientos de planos compactos. Para caracterizar a las fases martensíticas se utilizó la notación Ramsdell, que con un número indica la cantidad de planos que se apilan en un período, mientras que la letra indica la simetría de la estructura resultante. Para el caso de la martensita 18R (también llamada β'), son 18 planos compactos los que se apilan en un período y tienen una simetría romboédrica, mientras que para la 2H (llamada γ'), consiste en 2 planos compactos repetitivos y presenta una simetría hexagonal.

Siguiendo el estudio hecho por Nishiyama y Kajiwaru [9], se describe el cambio estructural para la fase madre con estructura B2 (ver Fig.1.5), pero el razonamiento es similar para el caso en que la fase madre presente una estructura $D0_3$. A partir de la estructura B2, se puede pensar que el plano $(110)_{B2}$ se encuentra apilado de la forma $A_1B_1A_1B_1$ (Fig. 1.5 (b)). Cuando se genera el cambio de fase, el plano $(110)_{B2}$ cambia a un plano más compacto $(001)_m$ (ver Fig. 1.5 (c)) al contraerse a lo largo de la dirección $[001]_{B2}$ y elongando a lo largo de $[\bar{1}10]_{B2}$, así el ángulo indicado cambia desde $70^\circ 32'$ a uno cercano a los 60° . Al momento en que el plano se vuelve compacto como se muestra en Fig. 1.5 (c) se originan tres planos en la secuencia: A,B,C... y así se pueden originar distintas secuencias de apilamiento. Todas las martensitas inducidas presentan el mismo plano basal pero difieren en sus secuencias de apilamiento. Cuando se tiene en cuenta el ordenamiento, los átomos en el plano basal no forman hexágonos perfectos, sino que existe una distorsión debido a la diferencia de tamaños atómicos. Esta distorsión hace que la estructura β' (18R) se convierta en monoclinica, pero la estructura γ' (2H) no se encuentra afectada por esta distorsión. La secuencia de apilamiento para cada estructura es:

- 18R: AB' CB' CA' CA' BA' BC' BC' AC' AB'
- 2H: AB'

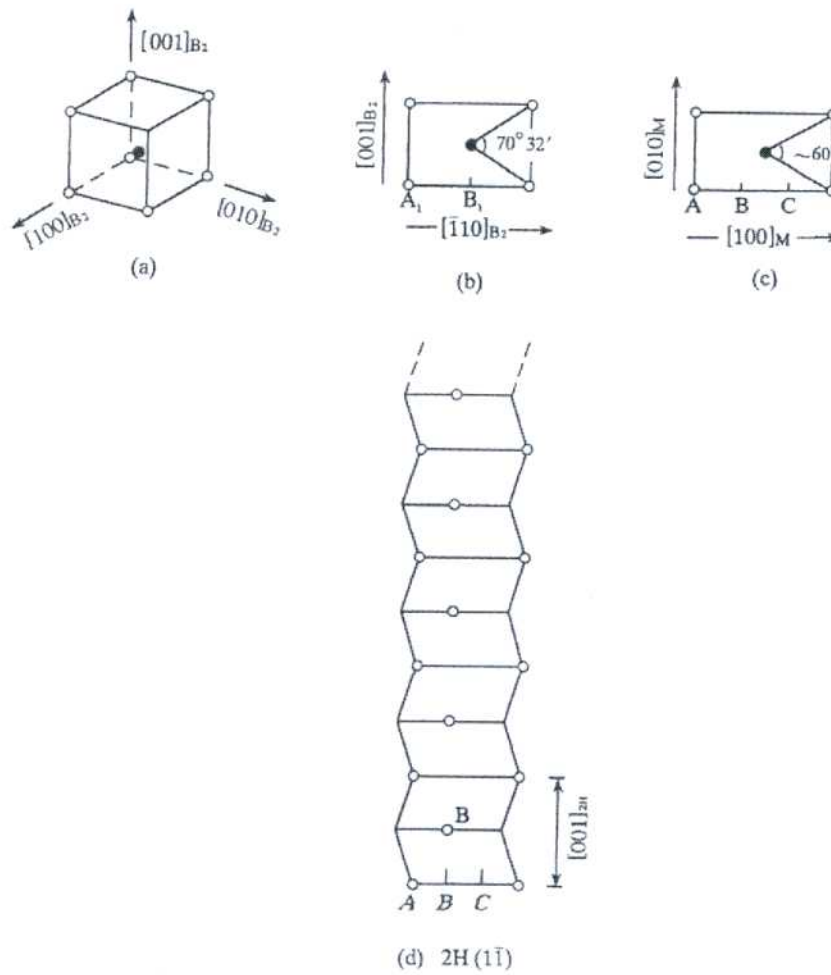


Fig. 1.5: Cambio estructural de B2 en la transformación martensítica. (a): fase β con ordenamiento B2, (b): plano $(110)_{B2}$, (c): plano $(001)_m$ luego de la transformación martensítica, (d): secuencia de apilamiento para $\gamma'(2H)$. Esquema extraído de [3].

La diferencia entre los planos sin primar y los primados proviene del orden heredado de la fase matriz. En la Fig. 1.6 (a) puede apreciarse un plano basal típico de las estructuras martensíticas mientras que en las Fig. 1.6 (b) y (c) se puede apreciar la secuencia de apilamiento para las estructuras γ' y β' respectivamente.

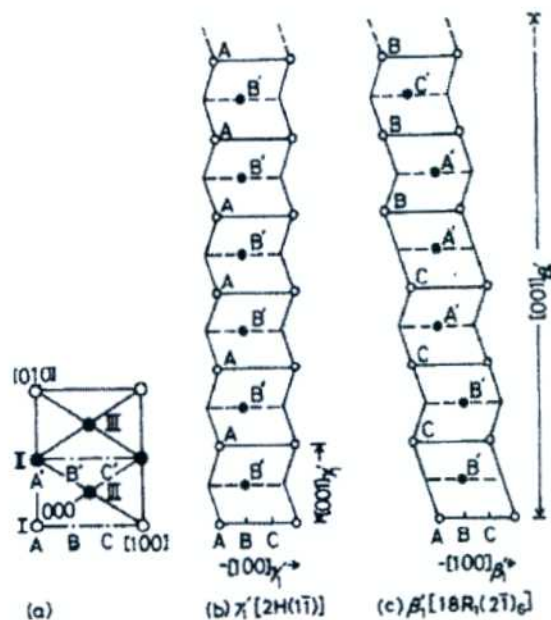


Fig. 1.6: (a) Plano basal de una martensita, (b) y (c): secuencia de apilamiento para las estructuras γ' y β' respectivamente. Los círculos abiertos representan átomos de Al, los círculos cerrados los de Cu-Ni y Cu-Al. Esquema extraído de [10].

1. d. Características de las transformaciones inducidas por temperatura

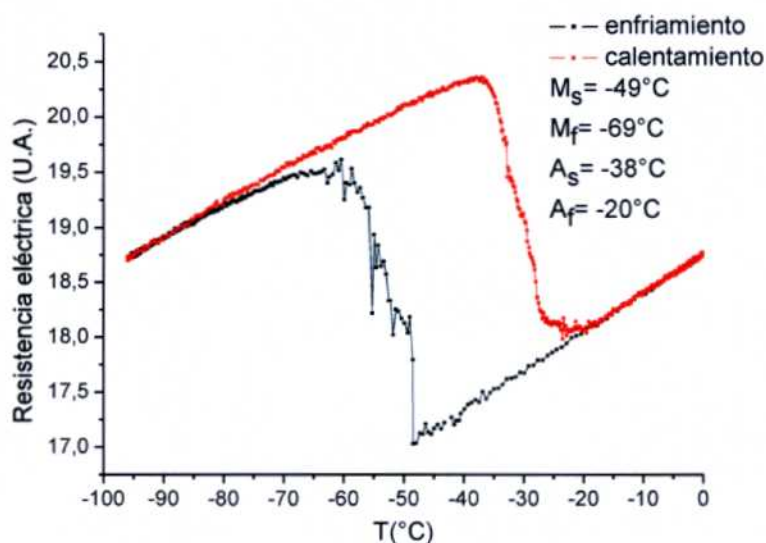
Una manera de inducir las TM a partir de la fase madre β es por enfriamiento, conocida como transformación espontánea. Para determinar estas temperaturas características (M_s , M_f , A_s y A_f) se mide alguna magnitud física que varía sensiblemente con el cambio de fase. En este caso se eligió la resistividad eléctrica, y se la registra en función de la temperatura de la muestra. Se mide esta magnitud física por el método de las cuatro puntas.

La martensita generada a partir del enfriamiento depende fuertemente de la composición química de la aleación y de los tratamientos térmicos aplicados a la muestra. Debido a esto, se pueden inducir las martensitas β' (18R), γ' (2H) o una mezcla de ambas. Al ser esta transformación inducida por temperatura, se pueden generar 24 variantes distintas de una dada martensita.

A partir de la fase madre, la muestra comienza a enfriarse hasta llegar a una temperatura específica, M_s , en donde comienza la TM. A medida que se continúa enfriando la aleación, la transformación martensítica avanza hasta que alcanza la M_f , indicando que la muestra se encuentra completamente en estado martensítico. Al calentar la muestra desde este estado, la temperatura aumenta hasta que alcanza la A_s , a partir de la cual la martensita comienza a retransformar a la fase madre. La retransformación continúa hasta que se alcanza la temperatura A_f , indicando que la muestra ya se encuentra nuevamente en fase β .

Las TM espontáneas fueron analizadas mediante mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Con esta técnica se obtienen curvas similares a las que muestra la Fig. 1.7. En estas curvas se pueden identificar las cuatro temperaturas características (M_s , M_f , A_s y A_f) y dos variables muy usadas:

- El ancho de histéresis: diferencia entre M_s y A_f
- El intervalo de transformación: diferencia entre M_f y M_s —en otras palabras, el sobreenfriamiento necesario para producir de manera completa el cambio de fase.



(a)

Fig. 1.7: Curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, para (a) la transformación martensítica a 2H o (b) 18R; (c) en caso en que se trate de una mezcla de ambas [6].

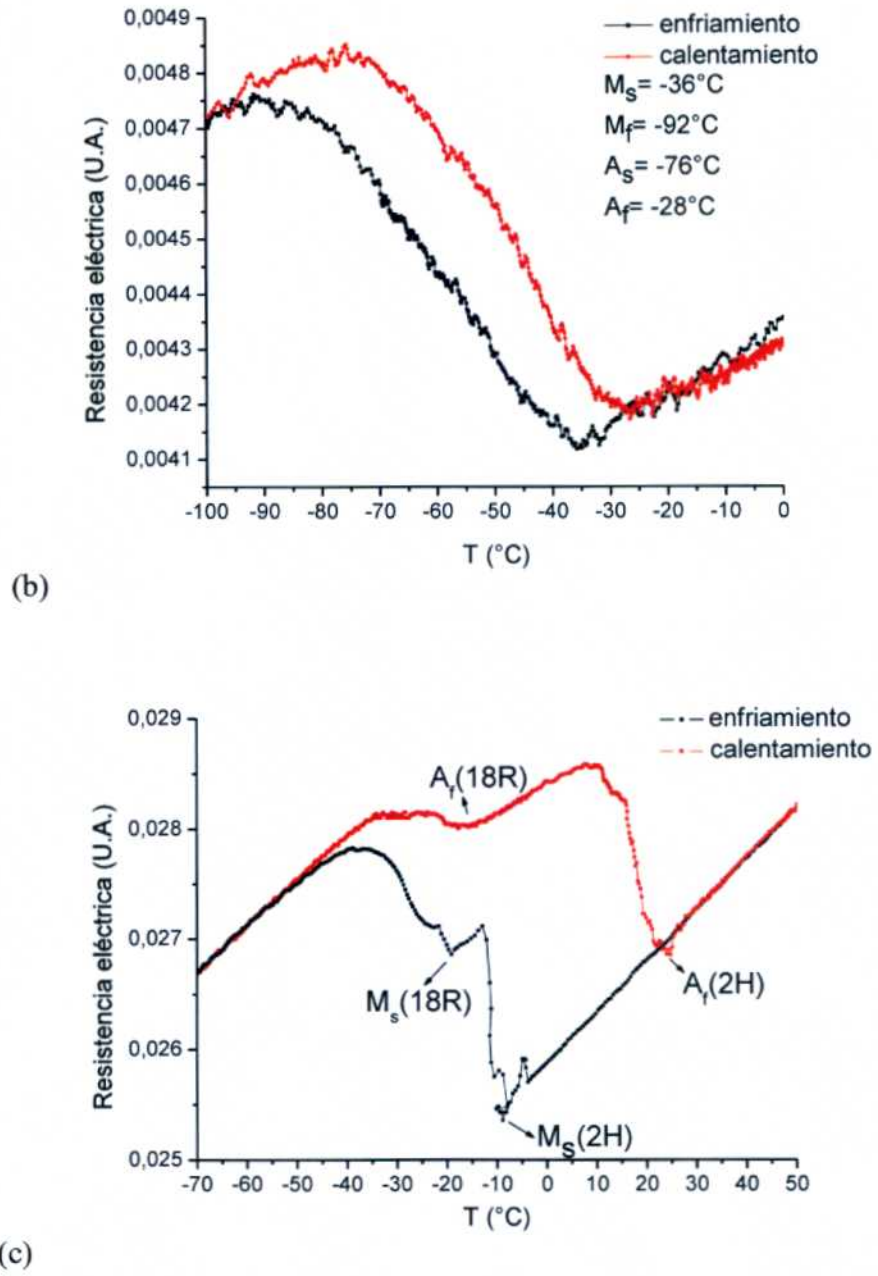


Fig. 1.7: Curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura, para (a) la transformación martensítica a 2H o (b) 18R; (c) en caso en que se trate de una mezcla de ambas [6].

En caso en que la martensita inducida fuese la 18R, presenta un ancho de histéresis de 5-15 °C y un intervalo de transformación de 10-40 °C. En cambio, la martensita 2H tiene un ancho de 20-50 °C y un intervalo de 10-20 °C. Además, para la martensita 2H, la variación de la resistencia eléctrica cuando la muestra llega a la temperatura M_s es mucho más notoria en comparación a la 18R [6].

1. e. Características de las transformaciones inducidas por carga aplicada

Otra forma de inducir el cambio de fase a partir de β es a través de la aplicación de carga mecánica. Este tipo de TM depende de un mayor número de variables en comparación a las generadas por cambio de temperatura: la composición química de la aleación, el tipo de carga aplicada, la temperatura del ensayo y la orientación cristalina de la muestra [11].

Al igual que para la transformación espontánea, las martensitas que pueden inducirse debido a cambios de carga aplicada son la 18R y la 2H. A diferencia del caso anterior, la martensita generada no presenta las 24 variantes, sino que simplemente presenta una, la más favorecida por el factor de Schmid (llamado μ). Este factor relaciona el ángulo que forma el eje tensil con la normal al plano de hábito (φ) junto con el ángulo que forma la dirección de cizalladura de la TM con el eje tensil (θ):

$$\mu = \cos \varphi \cos \theta \quad (1.6)$$

La Fig. 1.8 muestra un gráfico de tensión (σ) en función de la deformación (ε) para el caso en que la martensita inducida fuese la 18R – siempre y cuando la temperatura del ensayo fuese mayor a A_f . La primer parte de la curva se corresponde a una deformación lineal que indica una deformación elástica de la muestra según la Ley de Hooke. Luego se llega a una tensión crítica (σ_c), en la cual se origina el cambio de fase. A medida que continúa la transformación martensítica, la muestra sigue siendo deformada a cargas relativamente constantes. Al descargar, la transformación retrocede –generando así un ancho de histéresis – hasta que llega a una segunda tensión crítica (de

retransformación), en la que el material vuelve a tener completamente la estructura de la fase madre. Al continuar descargando, la deformación se hace menor pero en esta última etapa la disminución de la carga aplicada se corresponde nuevamente con la Ley de Hooke, y recupera en su totalidad su forma macroscópica inicial. Este es el llamado efecto pseudoelástico.

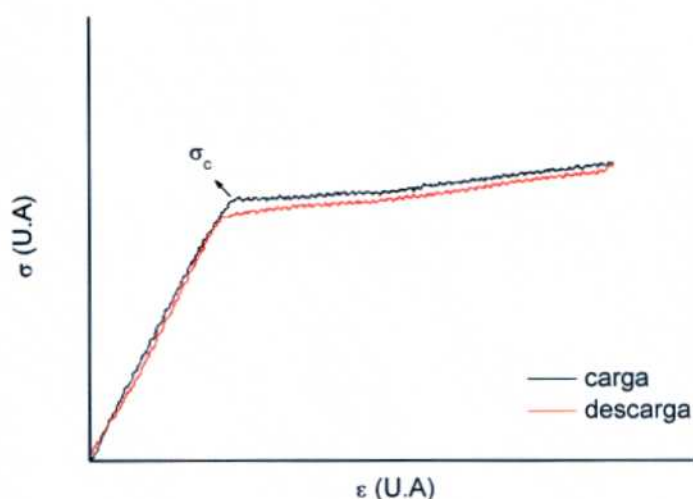


Fig. 1.8: Gráfico de tensión en función de la deformación para el caso en que la martensita inducida fuese 18R [6].

Por otra parte, cuando se induce la martensita 2H por aplicación de carga, el gráfico de σ en función de ϵ resulta ser bastante diferente (Fig. 1.9). Al igual que en el caso anterior, a medida que se aumenta la carga aplicada, la deformación aumenta siguiendo una relación lineal hasta que se comienza a inducir la martensita. Pero en este caso, a medida que aumenta la deformación, la muestra puede mostrar grandes variaciones de carga aplicada. Además una vez que se quita toda tensión sobre la muestra, la probeta presenta una deformación remanente aparentemente plástica. Debido a que dicha deformación consiste en martensita que no pudo retransformar cuando la carga había sido removida, es necesario calentar la muestra a temperaturas superiores a

A_f para que vuelva al estado β inicial. Así la aleación recupera su forma macroscópica inicial, y este es el llamado efecto memoria de forma.

También es posible que se induzca una mezcla de ambas (Fig. 1.10).

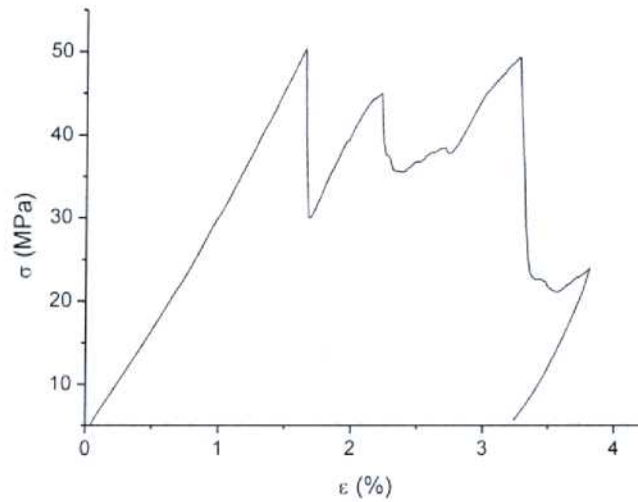


Fig. 1.9: Gráfico de tensión en función de la deformación para el caso en que la martensita inducida fuese 2H [6].

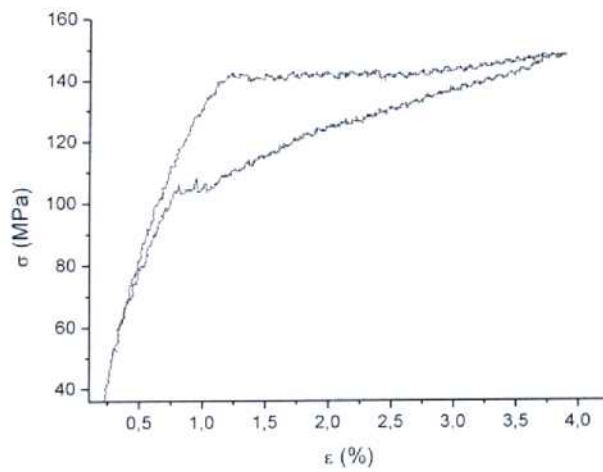


Fig. 1.10: Gráfico de tensión en función de la deformación para el caso en que la martensita inducida fuese una mezcla de 18R y 2H [6].

Cabe destacar la diferencia del significado de σ_c cuando se habla de este tipo de aleaciones en comparación a los metales tradicionales. En el contexto de este trabajo de tesis, σ_c se refiere a la tensión necesaria para que la transformación martensítica resulte ser inducida; en cambio para los metales convencionales, se refiere a la tensión a la cual la muestra comienza a sufrir una deformación plástica.

1. f. Diagramas de σ vs. T - Relación de Clausius-Clapeyron

Cuando la martensita es inducida por aplicación de carga mecánica, existe una relación entre la tensión crítica de transformación y la temperatura del ensayo, del tipo Clausius-Clapeyron. Esta relación es única para cada tipo de martensita que se induzca.

Para derivar la relación Clausius-Clapeyron, se considera:

- Una muestra a la que se le aplica una fuerza a una dada temperatura;
- El sistema de dos fases (matriz y martensítica), en equilibrio termodinámico a una temperatura T_0 en ausencia de fuerzas aplicadas;
- La deformación elástica en ambas fases es despreciable frente al cambio de longitud generada por la transformación;
- La energía para nuclear la fase martensítica es independiente de la temperatura y de la tensión aplicada;
- El cambio de volumen durante la transformación es despreciable, por lo cual la deformación ϵ puede aproximarse por la deformación de corte γ .

Después de estas consideraciones, la relación de Clausius-Clapeyron puede ser expresada en términos de la tensión resuelta (τ , definida como el producto entre la tensión aplicada y el factor de Schmid), la temperatura (T), el volumen de la muestra (V), la deformación de corte (γ) y el cambio de entropía de la transformación (ΔS):

$$\frac{d\tau}{dT} = -\frac{\Delta S}{V\gamma} \quad (1.7)$$

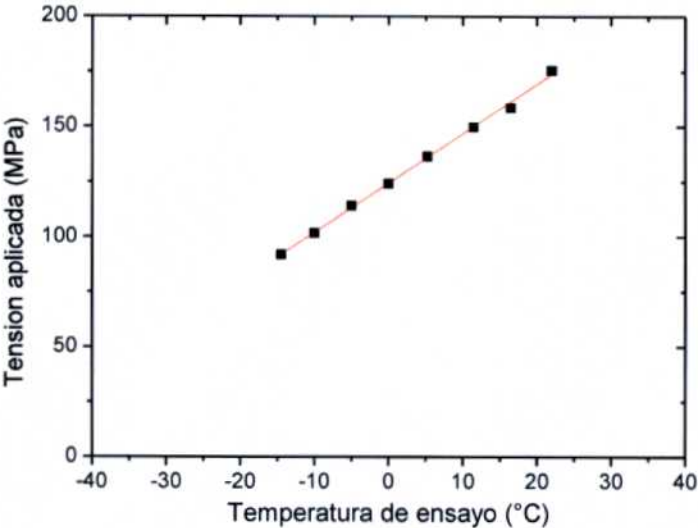


Fig. 1.11: Diagrama σ -T. Los puntos corresponden a σ_c cuando la martensita inducida bajo carga es la 18R [6].

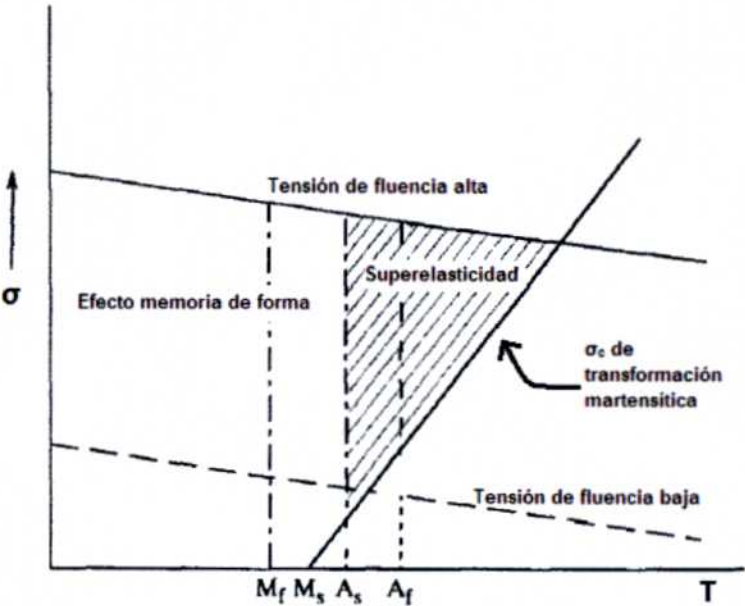


Fig. 1.12: Esquema de tensión en función de la temperatura [3].

A partir de la Fig. 1.11 se ve la relación lineal entre tensión crítica y temperatura dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron (ec. 1.7), e implica que en el rango de temperaturas de ensayo, el cambio de entropía es independiente de la temperatura para un determinado tipo de transformación martensítica [12,13].

Por otra parte, la Fig. 1.12 muestra que el efecto pseudoelástico puede ser posible o no dependiendo de la magnitud de la tensión de fluencia. También se puede ver que el rango de temperaturas de ensayo define si el efecto producido es el pseudoelástico o el de memoria de forma. De esta manera, la relación Clausius-Clapeyron define el rango de tensiones críticas y temperaturas para que los efectos pseudoelástico y memoria de forma sean posibles.

1. g. Características de los precipitados y productos de tratamientos térmicos

Para la composición química nominal estudiada, Cu-14.3% Al-4.1% Ni (%peso), como causa de los tratamientos de envejecimiento realizados pueden producirse precipitados compatibles con la fase γ (Fig. 1.3). Esta fase (Cu_9Al_4) tiene una estructura compleja bcc formada por $3 \times 3 \times 3$ celdas unidades bcc, con mayor contenido de Al que la fase madre y una diferencia de distancia interplanar de aproximadamente 1% [14]. Además, presenta un ordenamiento D_{8_3} (grupo espacial $\text{P}\bar{4}3\text{m}$) [15] y dos vacancias substitucionales en su estructura [16].

1. h. Cambios en las transformaciones martensíticas tras tratamientos de envejecimiento: Antecedentes

Como ya se ha citado anteriormente, estas aleaciones poseen una amplia gama de aplicaciones debido a los efectos pseudoelástico y memoria de forma. Además, al contar con la presencia de Ni, la difusión atómica y la precipitación de fases estables se ve retardada a temperatura ambiente y superiores. Sin embargo, debido a que el material será sometido a diversas temperaturas superiores a ambiente, es necesario realizar estudios sobre la microestructura y la evolución de las temperaturas características y tensiones críticas de TM después de diversos tratamientos térmicos realizados a distintas temperaturas y por diferentes períodos.

Con respecto a envejecimientos sobre muestras de CuAlNi monocristalinas, de similar composición química a la utilizada en este trabajo de tesis, existen en la bibliografía estudios realizados para diversos tratamientos térmicos. Por un lado, Corbellani y col. [17] estudiaron el efecto de los envejecimientos a temperatura ambiente y encontraron que la M_s podía aumentar hasta 10 °C luego de 15 días de tratamiento y que a medida que transcurría el tiempo la M_s tendía a estabilizarse. Este efecto tiene sus orígenes en la movilidad de vacancias retenidas y con un posterior ordenamiento a segundos vecinos.

Gastien y col. [14] estudiaron la evolución microestructural de CuAlNi con recocidos a 150 °C de hasta 100 h, encontrando precipitados y muy pequeños, distribuidos de forma heterogénea en la matriz pero preferencialmente cercanas a dislocaciones. También vieron variaciones en la M_s de hasta 20 °C causadas por ordenamientos en la red cristalina, y con mayores tiempos de envejecimiento, el aumento en la M_s llegaba a un estado asintótico. Con respecto a probetas de tracción envejecidas y posteriormente ensayadas, encontraron que las tensiones críticas de transformación y retransformación disminuían con el tiempo de tratamiento, habiendo un descenso más notorio en la tensión crítica de retransformación.

Estudios realizados por Rodriguez y Guenin mostraron que envejecimientos a distintas temperaturas generaban primeramente ligeros aumentos en las temperaturas características, y a medida que aumentaban la temperatura de recocido, éstas cambiaban de forma más pronunciada. Además encontraron que a mayores temperaturas de tratamiento térmico, la TM se degradaba más rápidamente. Adjudicaron estos cambios a ordenamientos a primeros y segundos vecinos, y a la precipitación de fases estables [18].

Por otra parte, Recarte y col. [19] estudiaron muestras envejecidas a 200 °C y encontraron aumentos en las temperaturas características que comienzan a originarse con procesos de ordenamiento a segundos vecinos. Kennon y col. [20] reportaron que envejecimientos hechos a temperaturas entre 200 °C y 450 °C resultaban en la pérdida del efecto memoria de forma la cual se veía precedida por un aumento de dureza causada por la precipitación de fases estables y estimaron el tiempo resultante para que el CuAlNi perdiese el efecto memoria de forma.

1. i. Motivación de este trabajo de tesis

Las aleaciones con memoria de forma más estudiadas hasta el día de hoy han sido las de NiTi [6], pero presentan las desventajas de tener un costo muy alto de producción, al igual que sus propiedades se degradan cuando el material es sometido a temperaturas mayores a ambiente.

Frente a estos inconvenientes, la mejor alternativa es utilizar aleaciones base Cu, ya sea CuZnAl o CuAlNi. Entre estas dos, la presencia del Ni disminuye la difusión atómica, por lo cual conserva sus propiedades de efecto memoria de forma y pseudoelástico a temperaturas mucho mayores a ambiente. Estudiar y descubrir la evolución de sus propiedades con su resultante microestructura tras haber sometido al material a tratamientos de envejecimiento es imperativo para poder desarrollar dispositivos que utilicen al máximo las propiedades únicas de estas aleaciones.

El objetivo principal de esta tesis es obtener y someter a monocristales de CuAlNi a tratamientos de envejecimiento a diversas temperaturas durante distintos periodos; analizar cómo cambian sus propiedades características y estudiar la evolución de su microestructura. Por último, encontrar una correlación entre los cambios microestructurales y en sus propiedades con vistas a prever la vida útil del material como núcleo actuador a temperaturas superiores a ambiente.

Capítulo 2: MÉTODOS EXPERIMENTALES

2. a. Obtención de la aleación CuAlNi y crecimiento de monocristales

Las aleaciones de CuAlNi se obtuvieron a partir de los metales de alta pureza Cu 99.999%, Ni 99.99% y Al 99.99%. Estos fueron cortados y atacados químicamente para remover capas de óxido, con un posterior lavado con agua y secados. Luego fueron pesados para obtener 50 g o 100 g de aleación, dependiendo si se deseaba crecer 2 o 4 monocristales respectivamente.

Debido a que los metales presentan temperaturas de fusión muy dispares, (1450 °C, 1083 °C y 660 °C para Ni, Cu y Al respectivamente) se realizó el proceso de aleación en dos etapas. Primeramente se preparó una aleación de Cu-Ni, para lo cual estos elementos fueron fundidos en un horno de arco bajo atmósfera de argón. Una vez obtenida ésta, se agregó Al y se encapsularon en una ampolla cilíndrica de cuarzo. Se realizó vacío a la ampolla mediante bomba mecánica hasta aproximadamente 10^{-4} mmHg y se purgó con argón. Al sellar la cápsula se dejó en ella una atmósfera de argón de 10 mmHg. Luego se realizó la fusión en un horno resistivo a 1100 °C, y se agitó la cápsula varias veces para asegurar la homogeneidad de la aleación. Posteriormente se templó en agua y hielo.

El lingote cilíndrico de 50 g (100 g) de aleación se dividió en dos (cuatro) partes y se cortaron longitudinalmente para compensar posibles gradientes de composición. Cada una fue pulida químicamente con una solución de ácido nítrico al 50% en agua destilada, y reencapsulada en ampollas de cuarzo bajo atmósfera de argón (Fig. 2.1). El crecimiento de los monocristales a partir de la aleación ternaria se realizó mediante el método de Bridgman. Este consiste en el movimiento de la cápsula a lo largo de un horno vertical resistivo. Como éste presenta un perfil de temperatura, se trabajó con un perfil (Fig. 2.2) tal que la temperatura máxima sea de aproximadamente de 1097 °C y un gradiente de temperatura en la zona de fusión de 10 °C/cm.

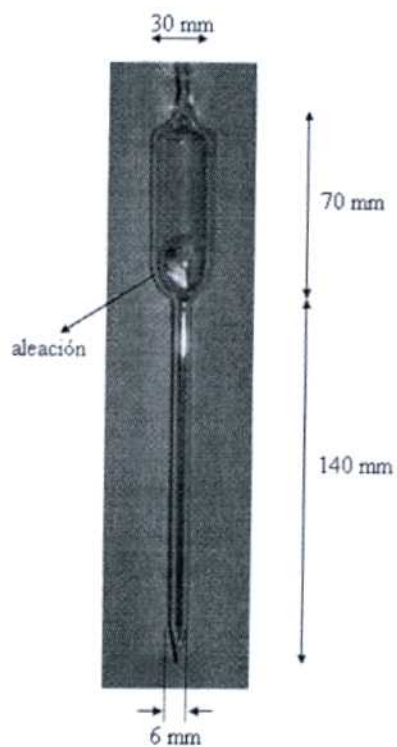


Fig. 2.1: Cápsula utilizada para el crecimiento de monocristales de CuAlNi [6].

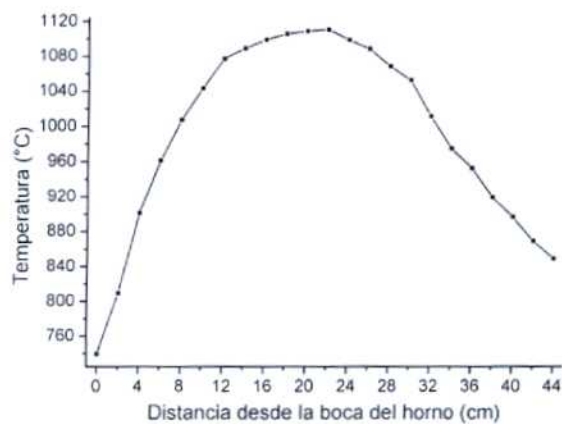


Fig. 2.2: Perfil de temperatura del horno resistivo usado para el crecimiento de monocristales de CuAlNi; distancia = 0 cm se corresponde a la boca superior del horno.

Se colocó la zona de mayor diámetro de la ampolla, donde se encontraba la aleación, en la zona más caliente del horno. Esta temperatura al ser levemente superior a la de fusión de la aleación, facilita el llenado de la parte más estrecha de la cápsula (cuya forma adoptará finalmente el monocristal) con la aleación fundida. Una vez llenada, se elevó la cápsula para que su extremo inferior, cuyo aspecto se asemejaba al de un lápiz, se encontrara en la zona de mayores temperaturas del horno. Luego se procedió al descenso de la misma a una velocidad aproximada de 2 cm/h. Al moverse lentamente a largo del horno, se produce la solidificación de la aleación ternaria con una única orientación cristalina. Puesto que la punta es lo primero en solidificar, ésta actúa como “semilla” para que el monocristal resultante creciera con una misma orientación. Una vez terminado el proceso de crecimiento, se retiró la cápsula del horno y se la templó rápidamente en agua y hielo, rompiéndose la cápsula y extrayendo finalmente el monocristal de CuAlNi, que posee una forma similar a la de un lápiz de aprox. 12 cm de largo y 5 mm de diámetro.

Para corroborar que efectivamente el “lápiz” de CuAlNi fuese monocristalino y que en el proceso no se originaron precipitados de fases estables, se realizó un pulido mecánico con papeles abrasivos de grit 400, 600, 800 y 1200 a lo largo del cristal, con un posterior ataque químico en una solución de ácido nítrico al 50% en agua destilada y se lo observó en un microscopio óptico.

2. b. Preparación de muestras y observación mediante microscopía electrónica de barrido

Debido a que la motivación de este trabajo de tesis es la de estudiar el efecto que produce la realización de tratamientos térmicos de envejecimiento sobre muestras de CuAlNi monocristalino con su consecuente precipitación de fase γ , resulta imperativo asegurarse que estos monocristales no presenten precipitados de fases estables antes de realizarle cualquier estudio. Para ello, se observaron las muestras en un microscopio

electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) previo a la realización de los tratamientos de envejecimiento.

Una vez obtenido el lápiz de CuAlNi, se cortó transversalmente un pequeño disco y se lo fijó a un dispositivo que permitía sujetarlo fácilmente para su posterior pulido. Luego utilizando una pulidora automática fue pulida mecánicamente utilizando papeles abrasivos de SiC de grit 400, 600 y 800 y entre cada papel fueron sumergidas en alcohol y lavadas utilizando una lavadora ultrasónica y secadas con aire caliente. Tras terminar con los papeles abrasivos se procedió a un pulido mecánico mucho más delicado, usando pasta de diamante con granulometrías de 6, 3 y 1 μm , las cuales eran embebidas en sus respectivos paños sintéticos de pelo corto con alcohol etílico. Cuando se cambió el papel grit 800 para pulir con la pasta de diamante, se procuró que la superficie de la muestra fuese del tipo espejo. A medida que se continuó con granulometrías menores, las líneas de pulido generadas por los papeles abrasivos desaparecían, dejando una superficie completamente lisa y reflejante, sin ninguna línea de pulido presente. Para cada grano de diamante se utiliza un paño distinto para que el pulido mecánico sea uniforme y de una sola granulometría. Durante esta segunda parte del proceso se evitó el contacto de la muestra ni de ningún material de laboratorio con el agua. El disco al tener durante esta etapa una superficie extremadamente reactiva, el contacto con el agua le generaría una capa de óxido superficial. Con respecto a los paños y al plato de la pulidora, la limpieza con alcohol es necesaria porque la pasta de diamante es sólo soluble en alcohol.

Una vez terminado el pulido mecánico en su totalidad se procedió al ataque químico. Para eso, se utilizó como electrolito una solución de 15% ácido nítrico en metanol, usando un cátodo de cobre y como ánodo la muestra sujeta a una pinza de acero inoxidable. Mediante una fuente de tensión constante, se aplicaron entre 2 y 4 pulsos de 11 V, con una duración aproximada de 4s. Posteriormente la muestra fue enjuagada en metanol, luego en alcohol y secada con aire caliente para luego ser analizada en el SEM de CITEDEF – Phillips 515 con una sonda EDAX 9000, operado a 20 kV. Durante esta etapa es importante evitar de forma constante el contacto de la superficie del disco con cualquier otro objeto que pudiese mancharla o arruinarla.

Una vez colocada la muestra dentro del SEM, se procedió a examinarla de forma exhaustiva. En caso de que no presentase ningún tipo de precipitados (Fig. 2.3) o inclusiones, se comenzó a determinar qué tipo de ensayos se realizarían con ese monocristal de CuAlNi. En caso en que se presentasen precipitados de fases estables, se realizaron recocidos de alta temperatura a 930 °C durante un mínimo de 8 h con un posterior templado en agua y hielo. Estos recocidos eran repetidos durante varios días, con el fin de que los precipitados de fases estables se disolviesen en la matriz de la fase madre β . En caso de ser necesario, se corta otro disco a partir del lápiz de CuAlNi y se lo prepara para ser nuevamente analizado en el microscopio electrónico de barrido.



Fig. 2.3: Micrografía SEM de uno de los precipitados de fases estables.

2. c. Método de Laue de difracción de rayos X

Debido a que por las características inherentes al método de fabricación de los monocristales no es posible la predeterminación de la orientación cristalina de los mismos, se recurrió al Método de Laue de difracción de rayos X para determinarla. Para esto se utilizó un difractómetro Philips PW 3710 con tubo de cobre operado a 40 kV y 20 mA. En alguna oportunidad se utilizó un tubo de cobalto operado a 40 kV y 30 mA.

Una vez obtenido el lápiz monocristalino, se realizó un corte transversal obteniendo un disco de aproximadamente de 5 mm de diámetro con 2 mm de espesor y con papeles abrasivos de SiC de grit 400 y 600 se pulió mecánicamente la superficie expuesta a la radiación. Ya teniendo la muestra (M) preparada, se la llevó al difractómetro -en donde se la colocó sobre un soporte y enfrente de ésta se habían puesto previamente una película radiográfica (P), un colimador (C) y la fuente de radiación (Fig. 2.4).

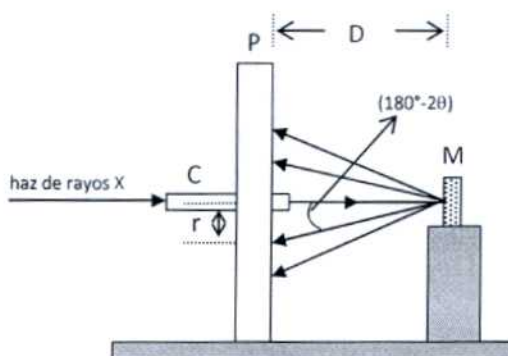


Fig. 2.4: Esquema del Método de Laue por difracción de rayos X [6].

El principio de este ensayo consiste en que, a partir de la fuente de Cu o de Co, se generan rayos X, que al atravesar el colimador (C), dispuesto en el agujero central de la película (P), inciden sobre la muestra (M). Los haces difractados por la muestra inciden sobre la película, generando una serie de spots que individualmente se corresponden con alguna familia de planos que cumple con la condición de Bragg. El ángulo de Bragg guarda una relación con la distancia entre la muestra y la película (D, fijada en 3 cm) junto con la distancia entre cada spot individual al centro de la película (r):

$$\tan(180^\circ - 2\theta) = \frac{r}{D} \quad (2.1)$$

Se expuso la muestra a la radiación durante 20 min en promedio y luego la placa fue revelada en un cuarto oscuro. La Fig. 2.5 muestra cómo queda la placa después de este proceso.

Para poder obtener la orientación cristalina de la muestra, se procedió a trasladar los spots generados sobre un papel calco apoyado por encima de la red de Wulff utilizando una red de Greninger. Con el uso de esta red, se calculó la distancia angular de cada spot individual al centro de la película, y con esa ubicación, dibujarla sobre el papel calco.

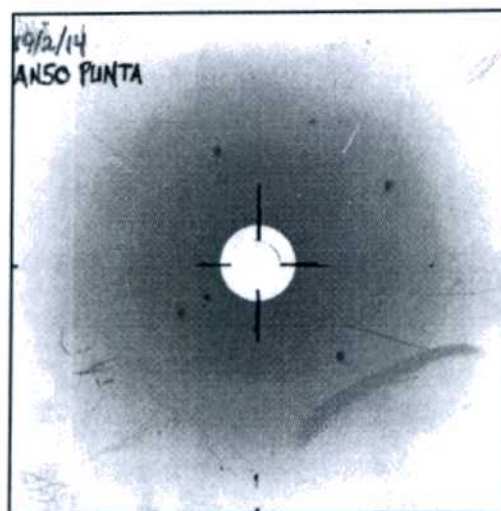


Fig. 2.5: Placa revelada. Cada spot corresponde a alguna familia de planos que cumple con la condición de Bragg.

Cuando se trasladaron los spots, se midieron las distancias relativas angulares entre sí. Para ello, se rotó el papel calco sobre la red de Wulff para que dos – o más – puntos se encontrasen sobre uno de los meridianos centrales, y así finalmente medir la distancia angular entre ellas. La distribución angular entre los puntos y sus intensidades relativas fueron finalmente comparados con distintos estereogramas de redes cúbicas generados por un programa de computadora (WinWulff 1.4.0 Stereographic Projections, JCrystalSoft 2006-2011). Una vez encontrada la proyección estereográfica que se ajustaba a la distribución de spots generada, se determinó la dirección correspondiente al centro de la película, coincidente con la orientación cristalina de la muestra analizada. Se aceptó un error de 2° en la determinación de las distancias angulares.

Con la información encontrada a partir de este ensayo se pudo tener una mejor idea de qué destino darle al monocristal. Aquellas muestras cuya orientación se encontraba cerca del (100) fueron destinadas a ensayos de tracción; aquellas cercanas al (110) fueron destinadas para muestras para microscopía electrónica de transmisión; y aquellas cercanas al (111) para ensayos de resistividad en función de la temperatura. El criterio usado para determinar el futuro uso del monocristal fue:

- La tensión crítica para la transformación (σ_c) aumenta a medida que la orientación cristalina se aleja del (100) (Fig. 2.6). Así, hay cierta posibilidad de que la tensión de fractura sea menor que σ_c , generando la rotura temprana de la probeta.
- En caso en que la orientación sea cercana a (110), los spots de difracción correspondientes a los precipitados γ son más intensos, los cuales son ideales para luego ser observados en el microscopio electrónico de transmisión (TEM).
- Muestras con cualquier orientación cristalina son aptas para estudiar los efectos de los envejecimientos sobre las transformaciones martensíticas inducidas por enfriamiento [16]. Así, como orientaciones cercanas al (111) son desfavorables tanto para realizar ensayos mecánicos como para estudiar los precipitados mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión, se utilizaron éstas específicamente para realizar ensayos de resistividad en función de la temperatura.

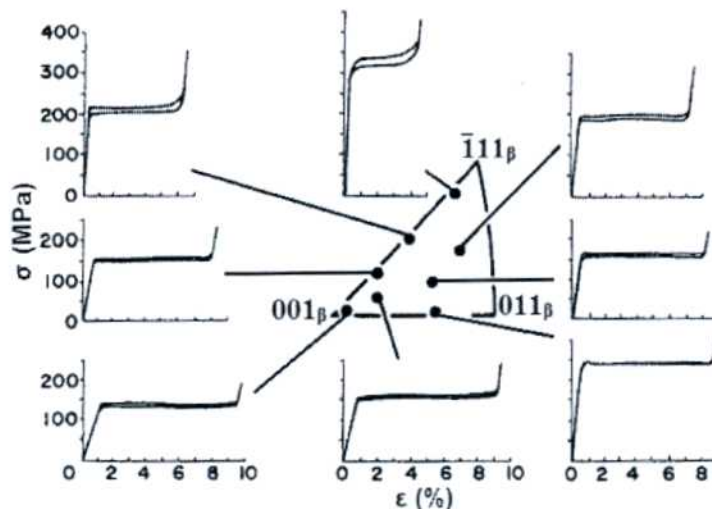


Fig. 2.6: Diferentes curvas de σ vs. ϵ a distintas orientaciones del eje tensil en transformaciones $\beta \leftrightarrow \beta'$ para monocristales de CuAlNi [21].

2. d. Medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura por el método de las cuatro puntas

Para poder determinar las temperaturas características de la transformación martensítica (M_s , M_f , A_s , A_f) es necesario medir una propiedad física que cambie abruptamente cuando la muestra sufre una transformación de fase. En este caso, se midió la caída de tensión de la muestra en función de la temperatura (directamente proporcional a la resistencia eléctrica) y se utilizó el método de las cuatro puntas.

El equipo fue construido en CITEDEF y está compuesto por un multímetro HP34401A, un módulo de adquisición de temperatura USB-TC, un conector DB9 y una fuente de corriente constante (regulable de 0 a 200 mA) de tipo Howland, que posee una entrada de control con la cual se selecciona su polaridad.

Para poder realizar este ensayo, primero se debe preparar la muestra. A partir del lápiz monocristalino de CuAlNi, se realizaron cortes utilizando una cortadora con hoja diamantada a lo largo del eje del cristal, para obtener muestras de aproximadamente 2.5 cm de largo, 0.5 cm de ancho y 2 mm de espesor. Se estima que utilizando un monocristal entero se pueden llegar a obtener hasta 16 muestras para este tipo de ensayos. Ya obtenidas, se pulieron mecánicamente con un papel abrasivo de SiC de grit 600 para que los cables de conexión pudiesen quedar bien soldados a la muestra.

Luego, se procedió a soldar 5 cables a la muestra: dos que aplicaban una corriente constante y controlada, dos que medían la caída de potencial, y una termocupla tipo K que registraba la temperatura de la muestra. Los cables que aplican corriente y miden la caída de potencial tienen 0.2 mm de diámetro y mediante el conector se conectan al multímetro y a la fuente de corriente (Fig. 2.7).

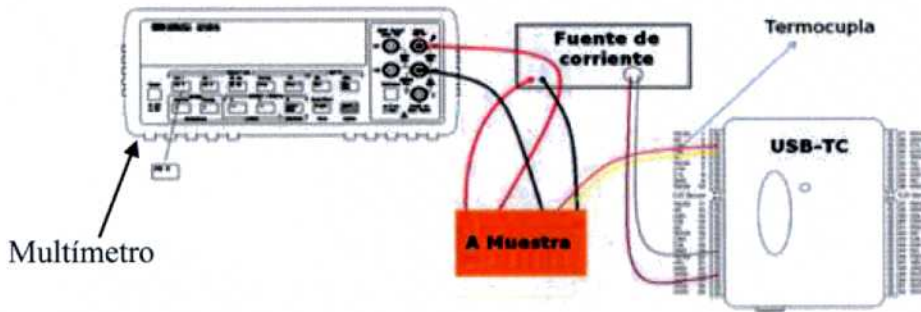


Fig. 2.7: Esquema de conexionado del equipo [22].

Una vez soldados los cables, la muestra se colocó en un contenedor de latón. Este contenedor es cerrado y tiene una geometría que minimiza la convección dentro del mismo. Para enfriar la muestra este contenedor lleva adosado un dedo frío de cobre que se sumerge en un termo de nitrógeno líquido, utilizando un sistema de guías que permite cambiar la porción del dedo frío dentro del nitrógeno líquido. De esta forma se pudieron alcanzar temperaturas mínimas de $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para luego calentar la muestra, se utiliza un calefactor que permite variar la velocidad de calentamiento al estar conectado a un controlador de potencia (Fig. 2.8).

Para la toma de datos se utiliza un programa hecho en LabVIEW, de la empresa National Instruments, el cual mide la caída de potencial en la muestra a medida que se va variando la temperatura. El programa invierte la polaridad de la fuente y en cada una toma una medición de la caída de tensión. Luego, realiza una semisuma entre las dos mediciones y mientras registra la temperatura de la muestra. Finalmente exporta los datos a un archivo txt. Esto permite realizar un gráfico de la caída de potencial en función de la temperatura. A partir de éstos, fue posible determinar las temperaturas características de la transformación martensítica (M_s , M_f , A_s , A_f) usando el criterio de apartamiento de la linealidad. Además, se registró el ancho de histéresis de la transformación como la diferencia entre A_f y M_s .

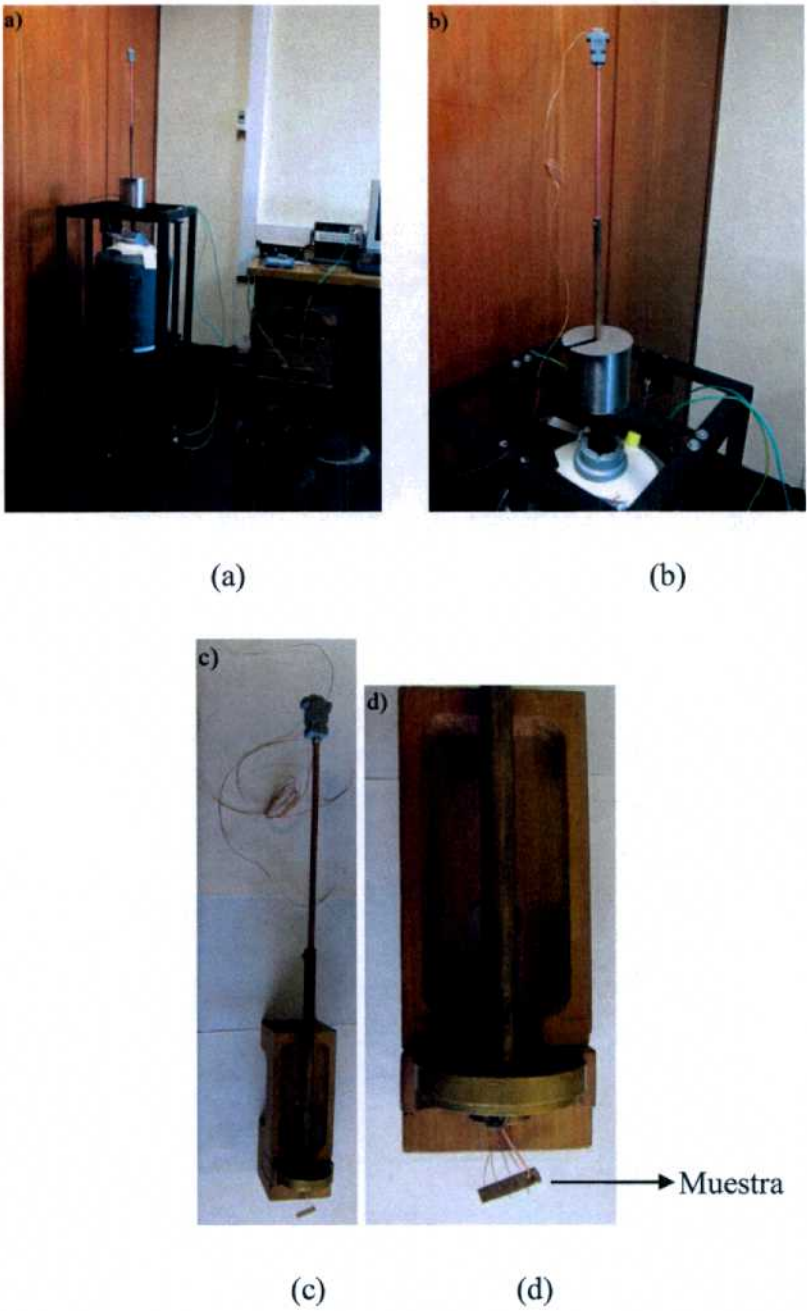


Fig. 2.8: (a) Foto del equipo de medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura; (b), (c) y (d) detalles de cómo se posicionó la muestra al momento del ensayo [22].

2. e. Ensayos mecánicos

2. e. 1. Preparación de las muestras

Aquellos monocristales de CuAlNi con orientaciones cercanas al (100), se los destina para hacer probetas de tracción. En general de cada cristal se pueden llegar a extraer 4 probetas. La preparación de las probetas constó de dos etapas. Primero se mecanizó la parte central de cada probeta hasta llevarlas a un diámetro aproximado de 3.5 mm. Luego se seccionó el cristal en probetas y se rebajó la parte central (zona útil) de cada una de ellas hasta un diámetro de 3 mm por electroerosión. Este proceso permite introducir daño mínimo en las probetas (Fig. 2.9 y Fig. 2.10).

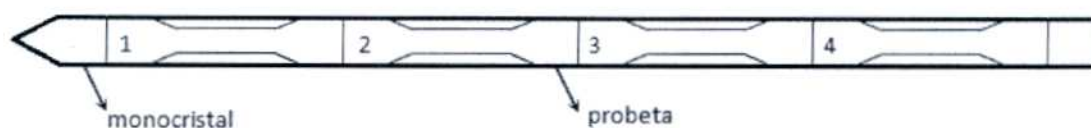


Fig. 2.9: Esquema mostrando la manera en que se extrajeron del monocristal las probetas para ensayos de tracción [6].

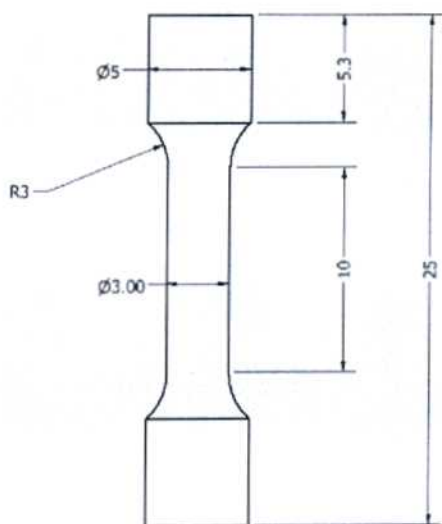


Fig. 2.10: Esquema de las probetas de tracción (todas las medidas en mm).

Una vez obtenidas las probetas, se les realizó recocidos a 930 °C con un posterior templado en agua y hielo, para garantizar que la fase madre β estuviese presente de forma metaestable a temperatura ambiente en caso en que el mecanizado hubiese producido algún cambio microestructural en las probetas. Luego se las mantuvieron a temperatura ambiente durante 5 días, para posibilitar que las mismas se aproximaran al estado de orden correspondiente. Luego se pulieron mecánicamente con papeles abrasivos de grit 400, 600, 800 y 1200 de su zona útil, con el fin de eliminar irregularidades superficiales productos del maquinado.

Posteriormente se realizó un pulido electrolítico de las probetas. Como electrolito se utilizó ácido nítrico al 15% en metanol, cátodo de cobre y como ánodo el acero inoxidable de la pinza con la que se sujetaba la probeta. Mediante una fuente de tensión continua se aplicaron alrededor de 6 pulsos de 11 V de aprox. 4s de duración cada uno. Luego se invirtió la probeta y se realizaron otros 6 pulsos de igual duración. Por cada vez que se invirtió la probeta, se enjuagó sucesivamente en alcohol metílico y agua destilada con un posterior secado. Así, se obtuvo una superficie libre de rayas provenientes del pulido mecánico, sin rastros de oxidación, preparada para posteriores ensayos mecánicos. Este proceso se utiliza para eliminar sitios de nucleación y propagación de fisuras que puedan provocar la fractura de la probeta durante la realización del ensayo.

2. e. 2. Ensayos mecánicos de tracción

Para la realización de ensayos mecánicos se utilizaron máquinas de ensayos EMIC DL1000 perteneciente a CITEDEF e Instron 5567 con cámara de temperatura Instron 3119-005 de la División Física de Metales (CAB-CNEA). Debe definirse previamente el modo en la que serán ensayadas las probetas. Los ensayos pueden ser realizados en modo carga, deformación o desplazamiento.

Para esta clase de ensayos, donde la aplicación de una carga mecánica genera una transformación martensítica, no resulta ventajoso el uso de modo carga porque las

tensiones asociadas a un determinado porcentaje de cambio de fase pueden variar durante la realización del ensayo. Además, la presencia de un plateau (Fig. 1.8) genera dificultades al momento del experimento.

En caso de elegir el modo deformación, pueden surgir inconvenientes al momento de usar un extensómetro ya que el mismo puede interferir de manera negativa en el ensayo debido a la gran deformación que puede sufrir la probeta. Como consecuencia de esto, se trabajó en modo desplazamiento, fijando los límites mínimo y máximo del desplazamiento del pistón actuador o de los travesaños de la máquina.

Para la realización de ensayos pseudoelásticos se utilizaron bajas velocidades de deformación (0.1-0.2 mm/min, ensayos cuasi-estáticos) y un sistema de mordazas como muestra la Fig. 2.11. Así, la muestra puede acomodarse a la deformación cuando se produce el cambio de fase. Los límites de desplazamiento para los ensayos se definieron con anterioridad, tomando como mínimo el comienzo de la deformación elástica de la fase β y como máximo el correspondiente a aprox. un 80% de la transformación martensítica.

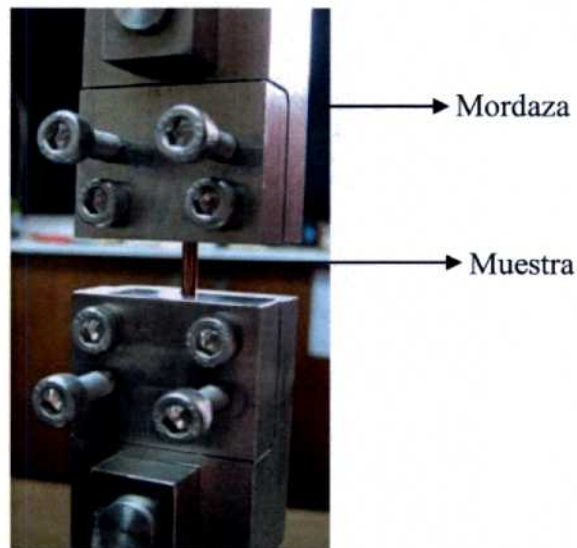


Fig. 2.11: Sistema de mordazas utilizado para la realización de ensayos de tracción a temperatura ambiente.

Para poder trazar las curvas de Clausius-Clapeyron (Fig. 1.11) a temperaturas mayores a las de ambiente, fue necesario mantener la temperatura constante en la probeta mientras simultáneamente se realizaba un ensayo de tracción en la máquina de ensayos EMIC DL 1000. Para esto se utilizaron unas mordazas especiales, encargadas de transmitir a la muestra la sollicitación axial y de proveer la potencia térmica necesaria.

El conjunto está formado por un par de mordientes para fijar la probeta, resistencias tipo cartucho que proveen la potencia térmica y un sistema de crucetas que cumple la función de alinear la muestra con el eje de carga. La adquisición de datos (temperatura y desplazamiento) se obtiene con una termocupla del tipo K y con un sensor LVDT. Las señales de los instrumentos son transmitidas a una placa USB-TC conectada a una PC donde se registran los valores mediante un software llamado LabVIEW. El dispositivo utilizado se puede observar en la Fig. 2.12 [23].

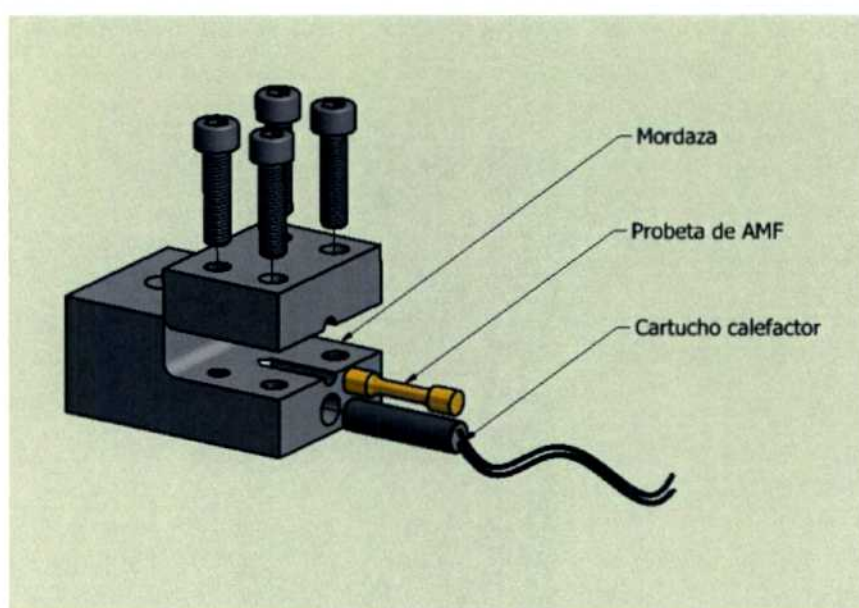


Fig. 2.12: Detalle de la mordaza especial utilizada para ensayos de tracción a temperaturas mayores a ambiente (AMF: aleación con memoria de forma) [23].

2. f. Microscopía electrónica de transmisión

2. f.1. Interacción entre los electrones y la materia

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es empleada para determinar microestructuras, parámetros de red, cambios de composición, defectos generados en una matriz, entre otras. La interacción entre los electrones de alta energía y la materia genera una gran cantidad de señales que son propias de la muestra y brindan información acerca de ésta [24].

Los procesos productos de esta interacción (Fig. 2.13) se clasifican en:

- A. Difusión elástica: Procesos que cambian la trayectoria del haz incidente, manteniendo su energía constante (difracción de electrones y electrones retrodispersados).
- B. Difusión inelástica: Procesos en donde se modifican la trayectoria y la energía del haz incidente (electrones secundarios, electrones Auger, fonones, entre otros).

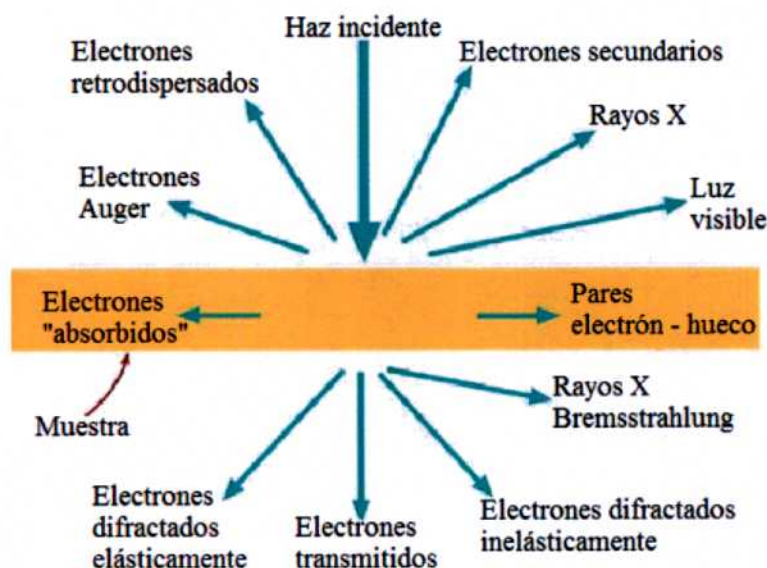


Fig. 2.13: Esquema de las diversas señales producidas entre la interacción entre un haz de electrones de alta energía con la materia [24].

2. f. 2. Teoría dinámica del contraste – Condición de dos haces

La imagen vista en un TEM es producto de la interacción entre los electrones provenientes del filamento del microscopio al atravesar la muestra a ser observada. La interacción entre ambos es de carácter elástico: los electrones incidentes sólo ven afectados sus trayectorias manteniendo su energía constante. Se utiliza la teoría dinámica del contraste para analizar dicha interacción.

Esta teoría resuelve la ecuación de Schrödinger no relativista para un electrón de energía E que incide sobre un potencial periódico – el material – el cual se lo considera cristalino, infinito y sin defectos. Se proponen ondas de Bloch como soluciones a este problema y se trabaja para el caso particular de dos haces. Debido a que las ondas retrodispersadas son de baja intensidad, se descartan como soluciones a la ecuación de Schrödinger. Como condiciones de contorno se plantea el caso simétrico de Laue, que establece que los planos difractores son perpendiculares a la superficie del material (Fig. 2.14).

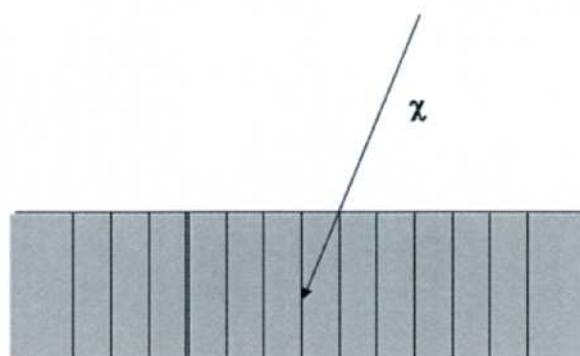


Fig. 2.14: Esquema del caso simétrico de Laue, que establece que los planos que difractan son perpendiculares a la superficie de la muestra, donde χ representa el vector de onda emitida [24].

De esta forma, la intensidad del haz difractado (I_g) fuera de la condición de Bragg queda expresado en términos del espesor (t), la distancia de extinción (ξ_g) y el vector de desviación (s_g):

$$I_g = \frac{\sin^2 \left(\pi t \sqrt{s_g^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \right)}{1 + (s_g \xi_g)^2} \quad (2.2)$$

Cabe destacar que ξ_g es un valor que depende del material, del orden atómico y del vector g difractado, en tanto s_g es el vector que mide la desviación de la condición exacta de Bragg (Fig. 2.15).

Por otra parte, la intensidad del haz transmitido (I_0) queda expresada como:

$$I_0 = 1 - I_g \quad (2.3)$$

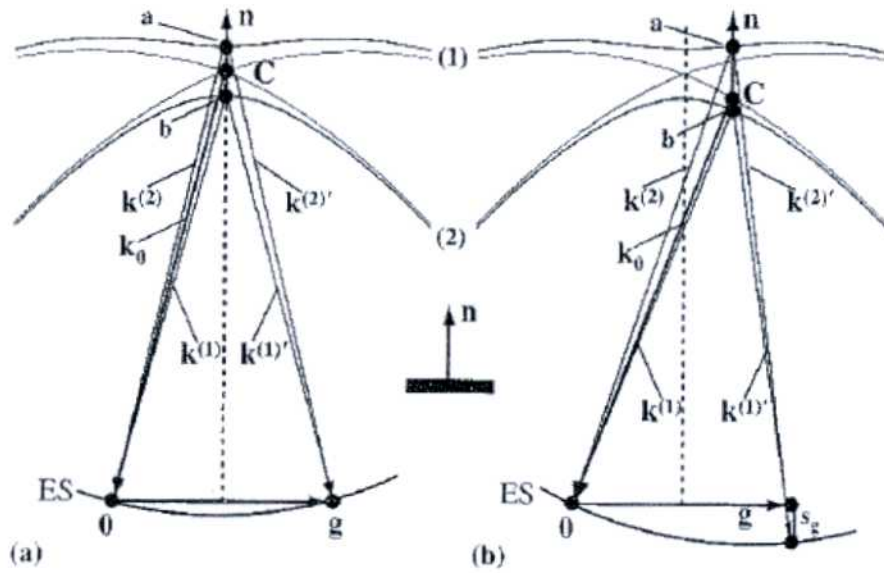


Fig. 2.15: Superficies de dispersión para la condición de dos haces para (a) la orientación exacta de Bragg y (b) fuera de ésta, con un s_g positivo [25].

Cuando el electrón incide sobre la muestra se genera una serie de haces difractados, a la que cada uno se corresponde con una familia de planos cristalinos. Al

rotar la muestra cristalina de manera tal que queden excitados solamente el haz transmitido y un único difractado, el vector de onda del haz difractado difiere del transmitido en un vector de la red recíproca $\mathbf{g}$.

Utilizando la apertura sobre el patrón de difracción se pueden obtener dos tipos de imágenes. Al seleccionar el haz transmitido, se logran eliminar todos los haces difractados por la muestra, y se genera una imagen en campo claro (BF). En cambio, si se selecciona uno de los haces difractados, se obtiene una imagen en campo oscuro (DF) [26].

2. f. 3. Distancia de extinción

La longitud de extinción es un valor muy utilizado en el análisis de la microscopía electrónica de transmisión, el cual puede ser expresada como:

$$\xi_{\mathbf{g}} = \frac{\pi V_c}{\lambda F_{\mathbf{g}}} \quad (2.4)$$

Este valor depende del volumen de la celda unitaria (V_c), de la longitud de onda del electrón incidente (λ) y del factor de estructura de la aleación ($F_{\mathbf{g}}$). A su vez, $F_{\mathbf{g}}$ se define como la suma de f_j de todos los átomos de la celda unitaria que se encuentran en la posición $\mathbf{j}$ (ρ_j) multiplicadas por un factor, donde $\mathbf{g}$ es el vector de la red recíproca:

$$F_{\mathbf{g}} = \sum_j f_j e^{-2\pi i (\mathbf{g} \cdot \overrightarrow{\rho_j})} \quad (2.5)$$

En particular para este trabajo de tesis, para el cálculo de $\xi_{\mathbf{g}}$ se utilizó $\mathbf{g} = (2 \ 2 \ 4)$. Además se tomó λ como 0.0025 nm (correspondiente a electrones de energía de 200 keV) y al volumen V_c como 0.1988 nm³, siendo el parámetro de red igual a 5.836 Å, determinado por Otsuka y col. [27].

Por otra parte, a partir del análisis de la Fig. 1.4, se pueden observar que los sitios de red $\mathbf{j}$ (I, II, III, IV), son:

- Para los átomos en I: $(0,0,0)$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
- Para los átomos en II: $(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$
- Para los átomos en III: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$
- Para los átomos en IV: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$

Reemplazando estos valores en la ecuación (2.5) se obtiene:

$$F_g = 4(f_I + f_{II} + f_{III} + f_{IV}) \quad (2.6)$$

Debido a que la composición nominal utilizada para este trabajo de tesis es Cu-28.1% Al-3.7% Ni (% at) cuyo ordenamiento es del tipo D0₃, F_g queda expresado en función de f_{Cu} , f_{Al} y f_{Ni} como:

$$F_g = 16(0.682f_{Cu} + 0.2841f_{Al} + 0.037f_{Ni}) \quad (2.7)$$

Reemplazando los valores de 1.777 Å; 0.875 Å y 1.763 Å para f_{Cu} , f_{Al} y f_{Ni} respectivamente [28], F_g toma un valor de 2.437 nm, el cual es multiplicado por un factor de corrección relativista, y así toma un valor final de 3.38 nm. Reemplazando en ec. (2.4) ξ_g es igual a 73.75 nm. En la Sección 2. f. 7 se verá cómo alternativamente, se puede calcular la longitud de extinción en base al método de haz convergente para $g = (2 \ 2 \ 4)$.

2. f. 4. Preparación de muestras

A partir del monocristal de CuAlNi, se cortaron pequeños discos de forma ovalada de aproximadamente 5 mm x 6 mm de diámetro que luego fueron sometidos a recocidos de 30, 60, 120, 180 y 300 minutos a 250 °C en un horno resistivo y luego se templaron al aire. A partir de cada uno, se extrajeron dos discos de 3 mm de diámetro mediante electroerosión, empleando una máquina Metals Research, modelo servomet SMD. Luego éstas fueron pulidas mecánicamente con un papel abrasivo de SiC de grit

600 con el fin de que su espesor estuviese entre los 100 μm y los 200 μm y de que ambas caras estuviesen libres de óxido y paralelas entre sí.

Posteriormente fue pulida electroquímicamente con un equipo marca Struers con una celda modelo Tenupol 3. Este sistema *double-jet* genera el pulido del disco que impulsa dos chorros de electrolito de forma simétrica hacia su centro (Fig. 2.16).

El electrolito está compuesto de:

- ❖ 500 ml de agua destilada
- ❖ 250 ml de alcohol etílico
- ❖ 250 ml de ácido ortofosfórico (mín. 85 %)
- ❖ 50 ml de alcohol propílico
- ❖ 5 g de urea

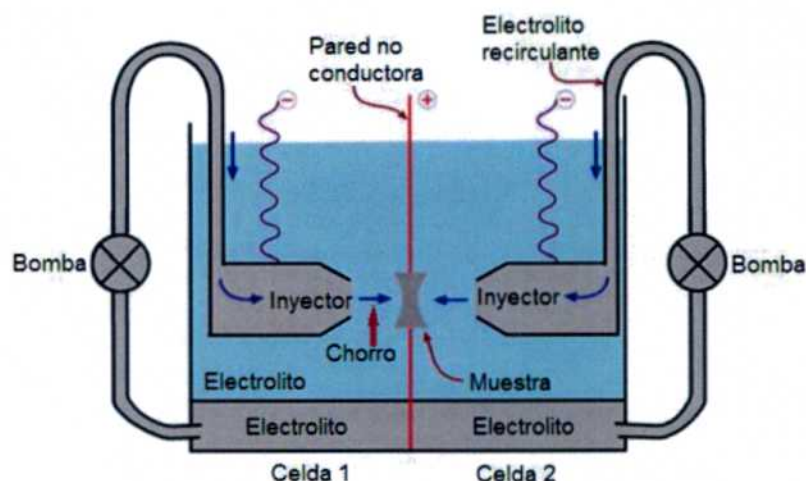


Fig. 2.16: Esquema del funcionamiento del sistema *double-jet* [24].

Se trabajó a una temperatura de aproximadamente 5 °C a una tensión constante de 12 V. Se termina el pulido automáticamente cuando se perfora la parte central del disco. Luego, la muestra fue enjuagada cuatro veces (durante 1 min por cada lavado) con agua destilada y secada con papel absorbente.

Finalizada la limpieza de la muestra, se la colocó en un portamuestras especial (Fig. 2.17) y puesta en el TEM para su estudio. Se utilizó un microscopio Philips

CM200UT operado a 200 kV, perteneciente a la División Física de Metales (CAB-CNEA).

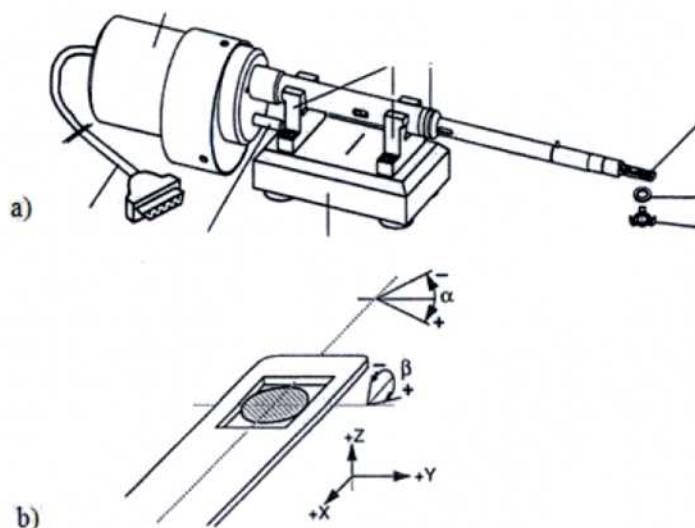


Fig. 2.17: (a) Diagrama del portamuestras y (b) detalle de la punta del portamuestras, en donde se coloca el disco de CuAlNi envejecido [29].

2. f. 5. Difracción de electrones de haz convergente

Históricamente, la difracción de electrones de haz convergente (CBED por sus siglas en inglés) fue una técnica desarrollada por Kossel y Möllenstedt, la cual permite estudiar zonas nanométricas.

Para obtener un patrón de esta clase se procedió a converger el haz hasta obtener un diámetro nominal de 35 nm sobre el disco de CuAlNi con el control de la lente condensadora 2 (lente C2, Fig. 2.18) para obtener una mayor convergencia de haz sobre la muestra y se pasó al modo difracción.

El patrón de difracción está formado por discos cuyos diámetros aumentan con el ángulo de convergencia del haz incidente – el cual depende de la abertura de la segunda

lente condensadora (Fig. 2.19). Para obtener patrones de CBED en condición de dos haces, se rotó ligeramente la muestra desde el eje de zona $[1\ 1\ 0]_{\beta}$ para que la reflexión de $\mathbf{g} = (2\ 2\ 4)$ estuviese fuertemente excitada.

Al obtener patrones de difracción de CBED en condición de dos haces y en la condición de bajo ángulo 2α (Fig. 2.19.A), se observan franjas paralelas entre sí de las cuales se puede calcular el espesor local de la muestra (Fig. 2.20) (ver Sección 2. f. 7).

Cabe destacar que a medida que el ángulo de convergencia del haz incidente aumenta (α) (Fig. 2.19 B y C), los discos difractados comienzan a solaparse hasta que dejan de distinguirse de forma individual.

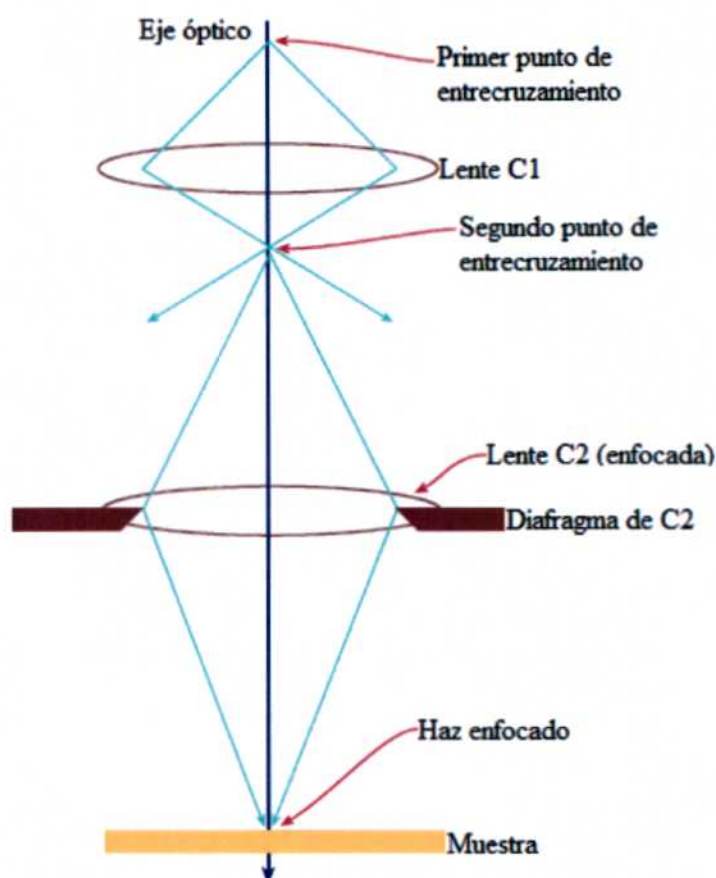


Fig. 2.18: Esquema de un haz convergente de electrones [24].

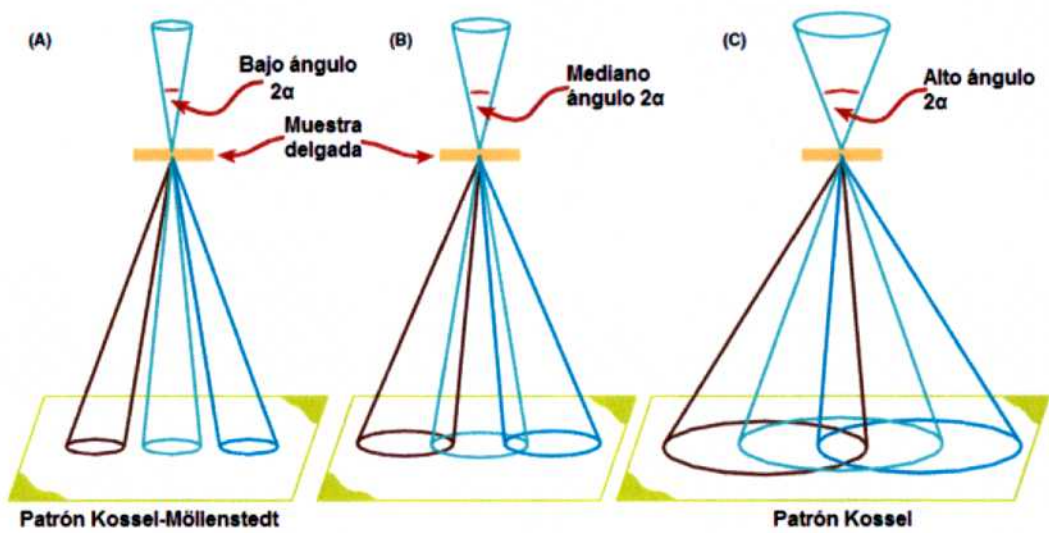


Fig. 2.19: Esquemas de patrones de difracción en haz convergente [24].

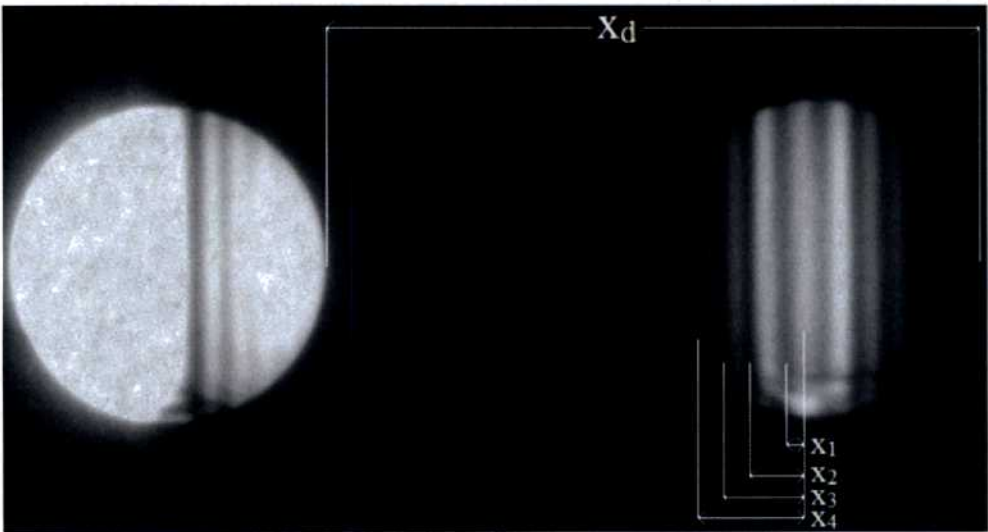


Fig. 2.20: Patrón de CBED en condición de dos haces con $\mathbf{g} = (2\ 2\ 4)$ fuertemente excitada, para una muestra tratada térmicamente a 250 °C durante 30 min.

2. f. 6. Determinación del tamaño de precipitados γ en función del tiempo de recocido

Para estudiar la evolución del tamaño de los precipitados en función del tiempo de tratamiento térmico a 250 °C, se midió el diámetro medio de cada precipitado en micrografías de campo claro y campo oscuro con magnificación de 6000X y 8100X. Para cada tiempo de tratamiento térmico se midió un total aproximado de 150 precipitados. Todas las mediciones realizadas sobre las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión fueron analizadas con el software iTEM (iTEM copyright©1986-2009. Olympus Soft Imaging Solutions GmbH).

2. f. 7. Determinación de la densidad de precipitados γ

Se define densidad de precipitados como número de precipitados en un dado volumen de la muestra, dado por supuesto que en dicha región el espesor es aproximadamente constante. Además, se seleccionaron áreas equivalentes a aproximadamente $3.1 \times 10^6 \text{ nm}^2$ (fotos correspondientes a una magnificación de 11.000X) al momento de contar los precipitados γ .

Por otra parte, para determinar el espesor local de la muestra (t) se utilizó la técnica de haz convergente en condición de dos haces para $\mathbf{g} = (2\ 2\ 4)$, para todas las muestras en los 5 tratamientos térmicos realizados. En la Fig. 2.20 se observa la imagen del patrón de difracción donde pueden apreciarse las franjas oscuras propias de la modulación de s en el disco correspondiente a la reflexión $\mathbf{g}$.

Para relacionar las mediciones de x_i (la distancia entre la franja central y cada una de las franjas oscuras) con t es necesario utilizar la ecuación (2.2) de la intensidad del haz difractado. Al rotar la muestra un cierto ángulo α entonces es posible escribir s_g (Fig. 2.21) como:

$$s_g = g\alpha = \frac{xg}{L} = \frac{x}{dL} \quad (2.8)$$

Donde L es la longitud de cámara nominal y d , la distancia interplanar correspondiente a la reflexión g .

Por otro lado, se define la magnitud x_d como:

$$\frac{x_d}{L} = 2\theta = \frac{\lambda}{d} \rightarrow L = \frac{dx_d}{\lambda} \quad (2.9)$$

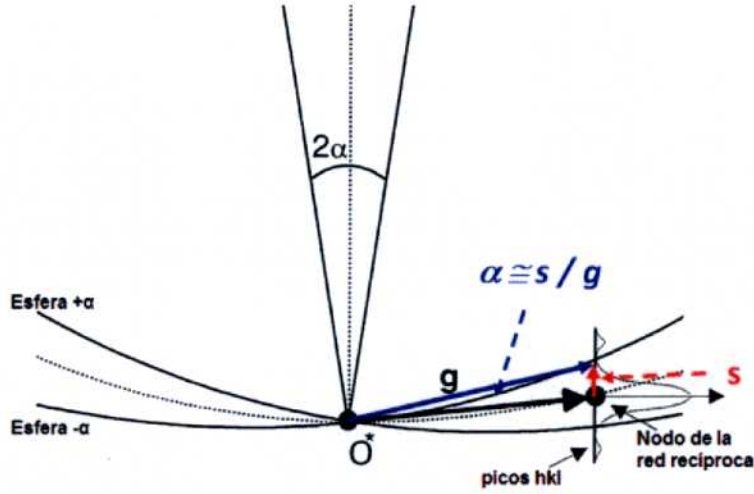


Fig 2.21: Esquema de la esfera de Ewald para un haz de electrones incidentes para un rango de ángulos (2α) [24].

Combinando las ecuaciones (2.8) y (2.9) es posible escribir s_g como:

$$s_g = \left(\frac{x}{x_d}\right) \left(\frac{\lambda}{d^2}\right) \quad (2.10)$$

Teniendo en cuenta que la ecuación (2.2) se anula cuando el argumento del seno es igual a un número entero de veces π , se obtiene:

$$n\pi = \pi t \sqrt{s_g^2 + \frac{1}{\xi_g^2}} \quad (2.11)$$

Reescribiendo ec. (2.11), se llega a la ecuación (2.12):

$$\left(\frac{s_g^i}{n_i}\right)^2 = \left(\frac{1}{t}\right)^2 - \left(\frac{1}{n_i \xi_g}\right)^2 \quad (2.12)$$

A partir de un patrón de CBED se midieron las distancias entre la franja central y cada una de las oscuras (x_i) y la distancia entre ambos discos (x_d) y, utilizando la ecuación (2.10), se calculó el valor de s_g^i . A partir de la medición de varios x_i , se graficó $(s_g^i/n_i)^2$ en función de $(1/n_i)^2$, donde n_i numera los mínimos de intensidad.

Al no ser posible conocer de antemano el valor n_i de la primera franja oscura, se tomaron distintos valores de n_1 , y se determinaron distintos valores de t y de ξ_g a partir de la ordenada al origen y de la pendiente respectivamente, a partir de la ec. 2.12 (Fig. 2.22). Para determinar el valor del primer n , para luego obtener los valores finales de t y de ξ_g , se adoptó como n válido aquel que proporcionara un valor de ξ_g más cercano al calculado en la Sección 2. f. 3. De existir dos valores posibles que satisficieran este criterio y con una diferencia de correlación lineal menor al 10%, se tomaba como válido el menor valor de n .

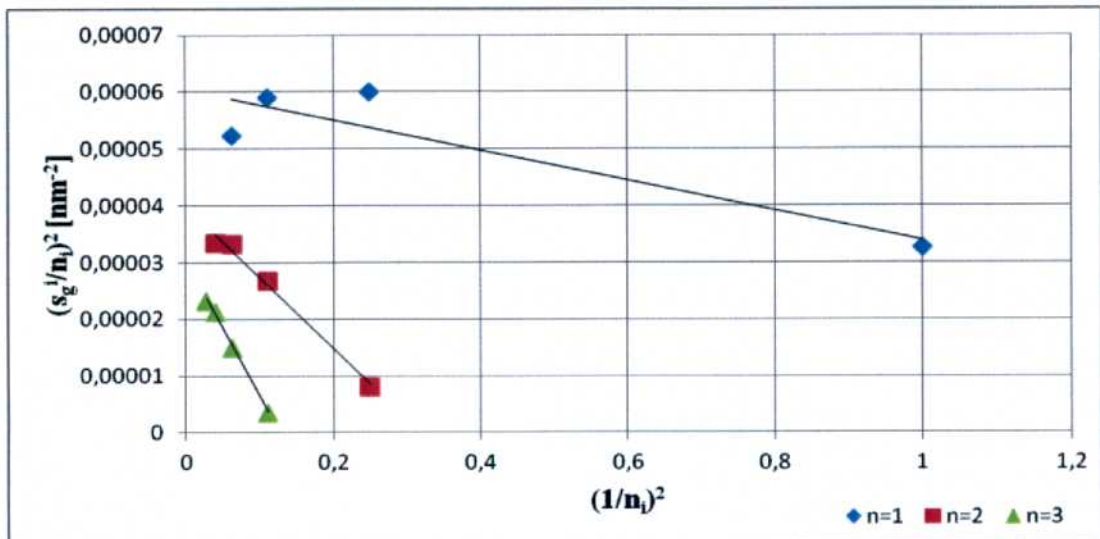


Fig. 2.22: Diagrama $(s_g^i/n_i)^2$ vs. $(1/n_i)^2$ utilizado para calcular el espesor y la longitud de extinción, correspondiente a la Fig. 2.20. En este caso en particular se utilizó $n=3$.

Luego se tomó una fotografía en campo claro centrada donde se realizó el cálculo del espesor y se procedió a contar la cantidad de precipitados presentes. Para estimar el número de precipitados en caso de encontrarse alineados en cadena y no fuese posible distinguirlos individualmente, se midió el área total de la cadena y luego se lo dividió por el diámetro medio al cuadrado (en otras palabras, se lo divide por el área de un precipitado ideal, suponiendo que son cuadrados perfectos cuyos lados son iguales al diámetro medio). También se procedió a rotar la muestra en la zona de análisis porque ayuda a distinguir a los precipitados individualmente.

Por último, se estudió la evolución de la fracción de precipitados y con respecto a la matriz con el tiempo de recocido. Esta fracción se calcula como el producto entre la densidad de precipitados y el volumen de un precipitado ideal, cuyos lados son iguales al diámetro medio calculado y cuya altura es la mitad de éste.

Capítulo 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez obtenidos los monocristales de CuAlNi en su estado “virgen” (Cap. 2, Sección 2.a), fueron seccionados en muestras para las diferentes técnicas de caracterización (Cap. 2, Secciones 2.c, 2.d y 2.e). Luego de los tratamientos de envejecimiento a 200 °C y 250 °C se volvieron a realizar estos ensayos con el fin de estudiar los efectos que pueden causar estos tratamientos térmicos sobre las transformaciones martensíticas y en su microestructura. Se analizaron las consecuencias de los tratamientos de envejecimiento sobre las TM inducidas por temperatura y sobre las inducidas por aplicación de carga mecánica. Finalmente, se realizó un estudio exhaustivo de la microestructura final por diversas técnicas de microscopía.

3. a. Efecto de los tratamientos térmicos a 200 °C

3. a. 1. Efecto sobre las transformaciones inducidas por temperatura

La transformación martensítica inducida por enfriamiento para la aleación de composición química nominal Cu-14.3% Al-4.1% Ni (%peso), previo a cualquier tratamiento térmico, es del tipo $\beta \leftrightarrow 2H$ (Fig. 3.1).

Se estudió el efecto de los tratamientos térmicos de envejecimiento a 200 °C sobre la transformación martensítica inducida por enfriamiento a través de mediciones de resistencia eléctrica en ciclos de enfriamiento-calentamiento. De esta forma se registraron tanto las temperaturas críticas de cambios de fase (M_s , M_f , A_s y A_f) como la evolución en el tipo de martensita inducida. A partir de la Fig. 3.2 se puede observar una evolución en la transformación martensítica, en donde pasa de ser del tipo $\beta \leftrightarrow 2H$ a $\beta \leftrightarrow 18R$ luego de 48 h de recocido a 200 °C. Aún así, tal como se puede apreciar en las Figs. 3.3 y 3.4, a mayores tiempos de recocido la TM se va degradando. Como

consecuencia de esto, los efectos pseudoelástico y memoria de forma van desapareciendo.

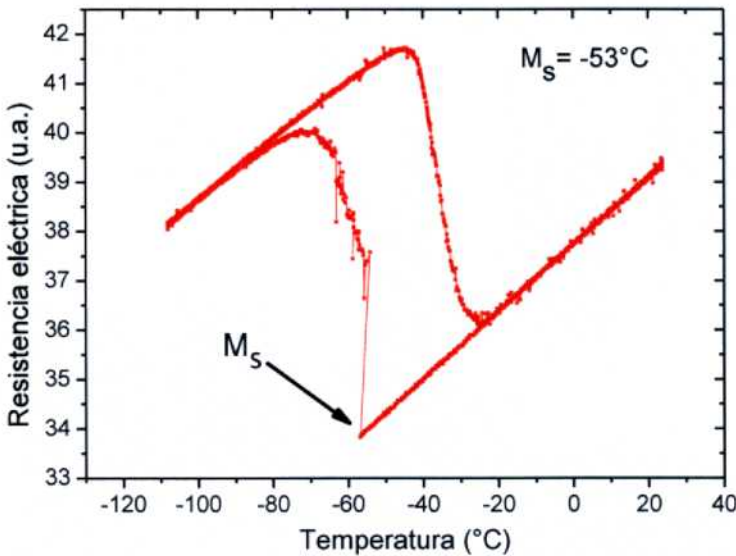


Fig. 3.1: Transformación martensítica en muestras monocristalinas de composición nominal Cu-14.3% Al-4.1% Ni (%peso), en su estado virgen.

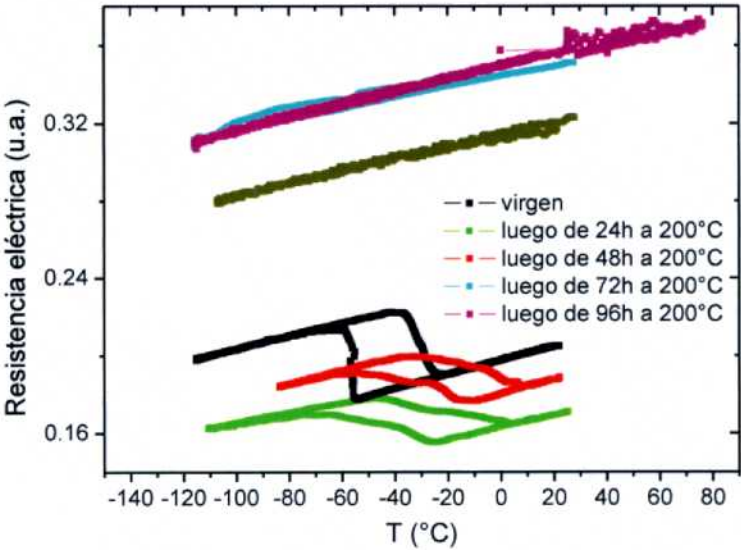


Fig. 3.2: Evolución de la TM luego de recocidos isotérmicos a 200°C , comparación con la muestra en su estado virgen.

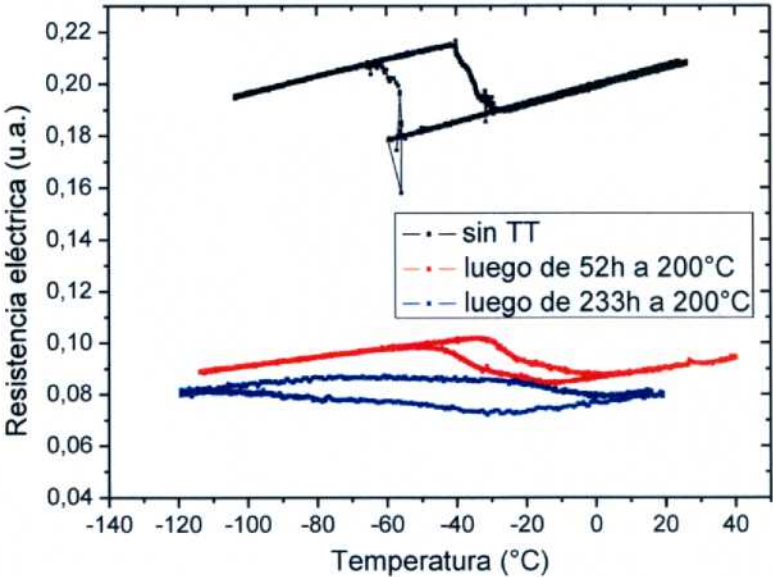


Fig. 3.3: Evolución de la transformación martensítica después de 52 h y 233 h de recocido a 200 °C, comparación con la TM obtenida sin TT.

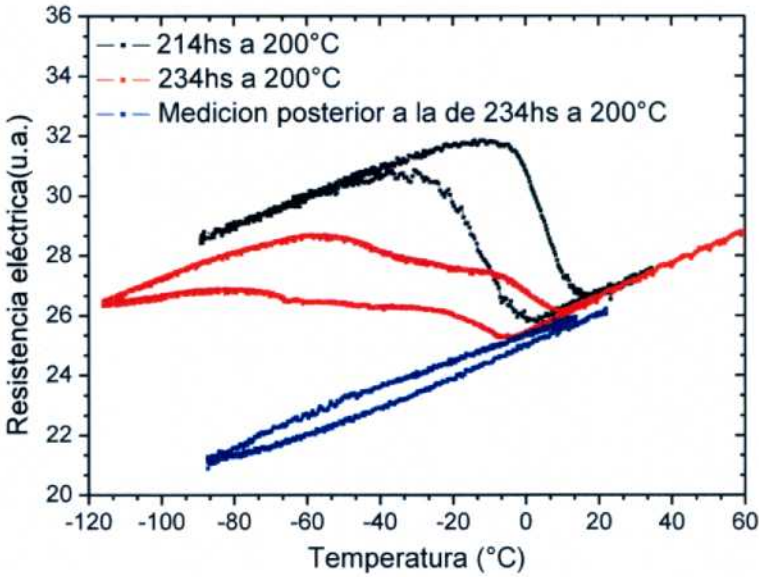


Fig. 3.4: Transformación martensítica para tiempos muy largos de tratamiento térmico a 200 °C (curvas negra y roja) y transformación martensítica para la misma muestra pero sin recocidos posteriores luego de 234 h de recocido (curva azul).

En lo que respecta a la TM inducida por enfriamiento se puede observar que este comportamiento presenta varias etapas a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento. Primero la transformación del tipo $\beta \leftrightarrow 2H$ va aumentando su temperatura crítica M_s entre 30 y 50 °C con el tiempo de envejecimiento (ver Tabla 3.1). Luego cambia el tipo de transformación a una del tipo $\beta \leftrightarrow 18R$ y a partir de ese cambio, la M_s no varía significativamente. Un ejemplo de esto puede verse en la Fig. 3.5, donde pueden observarse las curvas de una muestra luego de 174 h de envejecimiento a 200 °C, tiempo al cual ya la TM cambió a $\beta \leftrightarrow 18R$. Este tipo de TM se mantiene y también los valores de sus temperaturas características, como puede notarse en la curva de la citada figura luego de 194 h a 200 °C.

Muestra	Tiempo a 200°C (h)	ΔM_s (°C)
A1	26	12
	46	19
	66	27
	86	30
	106	37
	126	42
	146	43
	166	43
A2	16	34
	36	36
	56	38
	80	38
	100	40
	140	43
	160	50
	180	50

Tabla 3.1: Evolución de M_s en función del tiempo de recocido a 200 °C. ΔM_s fue definida como la diferencia entre la M_s después de un cierto tiempo de recocido y la correspondiente en estado virgen. Las muestras A1 y A2 pertenecen al mismo monocristal de composición nominal Cu-14.3Al-4.1Ni (%peso).

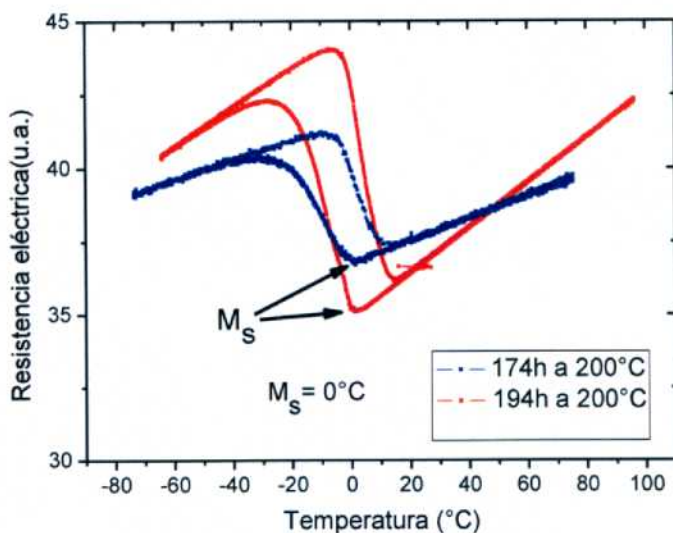


Fig. 3.5: Transformación martensítica inducida por enfriamiento para una muestra con 174 h y 194 h a 200 °C.

3. a. 2. Efecto sobre las transformaciones inducidas por aplicación de carga mecánica

El tipo de martensita que se induce por aplicación de carga mecánica depende de la orientación cristalina de la muestra, de su composición química, del tipo de carga aplicada y de la temperatura del ensayo [30]. Debido a esto fue necesario primero caracterizar a las muestras en su estado virgen. Se encontró que la martensita inducida a temperatura ambiente para muestras monocristalinas de composición química nominal Cu-14.3% Al-4.1% Ni (%peso) en modo tracción es del tipo 18R. Luego, se realizaron ciclos pseudoelásticos a mayores temperaturas y se registraron las tensiones críticas de transformación (σ_c) para cada temperatura (Fig. 3.6), en los que puede observarse que la tensión crítica aumenta con la temperatura de ensayo.

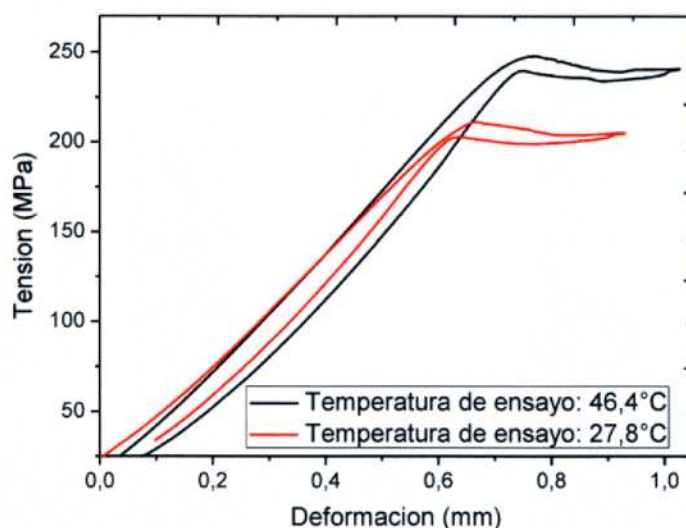


Fig. 3.6: Transformación martensítica inducida por aplicación de carga mecánica del tipo $\beta \leftrightarrow 18R$ a dos temperaturas de ensayo distintas para una dada una muestra virgen.

De esta forma se realizaron diagramas σ -T, llamados rectas de Clausius Clapeyron (rectas CC) (Capítulo 1, Sección 1.f) para cada muestra previo a cualquier tratamiento térmico y se determinaron sus respectivas pendientes. En la Fig. 3.7 se presenta un tipo de diagrama que se obtuvo para una muestra virgen. Según la ec. 1.7, para este tipo de transformación martensítica, la pendiente de la recta CC se encuentra cercano a 1 MPa/K [6] en tensión resuelta. Para el caso en particular que se presenta en la Fig. 3.7, se obtuvo un valor de la pendiente de (0.95 ± 0.01) MPa/K, el que es muy cercano al que reporta la bibliografía.

Para estudiar el efecto de los tratamientos térmicos sobre este tipo de cambio de fase, se realizaron recocidos isotérmicos a 200 °C sobre la muestra a distintos tiempos. En función de éstos, se realizaron nuevos ensayos mecánicos a distintas temperaturas y se graficaron nuevos diagramas σ -T y se los comparó con el obtenido para la muestra en su estado virgen.

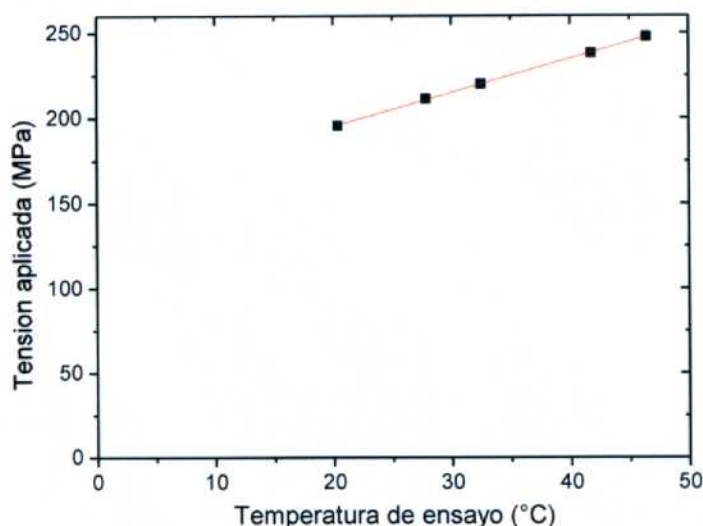


Fig. 3.7: Diagrama σ -T para una muestra sin tratamiento térmico, de orientación cristalina del eje tensil (001), con factor de Schmid $\mu = 0.48$. Los puntos corresponden a una transformación inducida por aplicación de carga mecánica del tipo $\beta \leftrightarrow 18R$.

La Fig. 3.8 muestra los diagramas σ -T para una muestra antes y después de diversos tratamientos isotérmicos a 200 °C. Puede observarse que la recta CC se desplaza hacia la derecha a mayores tiempos de recocido, lo que significa que a una dada temperatura de ensayo, σ_c es cada vez menor. Por otra parte, al no observarse cambios en las pendientes de las rectas, ΔS del cambio de fase (ec. 1.7) es independiente del tiempo del recocido. Como consecuencia de estos resultados, se asocia el efecto del tratamiento térmico con un corrimiento en la M_s (cuando la recta CC toma un valor de σ_c equivalente a cero, la temperatura correspondiente es la M_s). De esta forma, también se puede pensar en un corrimiento en temperatura (ΔT) de la TM inducida por carga con el tiempo de envejecimiento a 200 °C.

Debido a que se planea utilizar esta clase de aleaciones como núcleos para dispositivos actuadores, fue necesario simular las condiciones de trabajo. Así, se realizaron ciclados pseudoelásticos (repetición sucesiva de ciclos de transformación-retransformación, con una velocidad de deformación de 2-3 mm/min) después de una

cantidad de horas de tratamiento térmico. De esta manera se analizó cómo se comportaría el material luego de envejecimientos si debiera realizar sucesivos ciclos de transformación-retransformación cuando se encuentre en servicio.

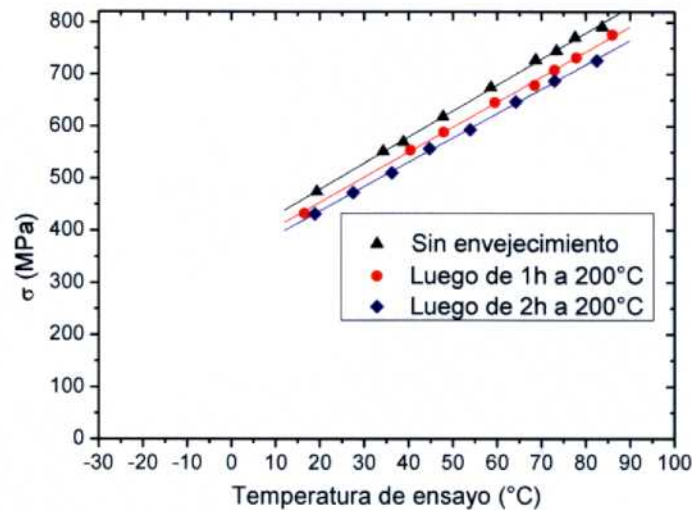


Fig. 3.8: Diagramas σ -T para una muestra virgen y luego de recocidos a 200 °C.

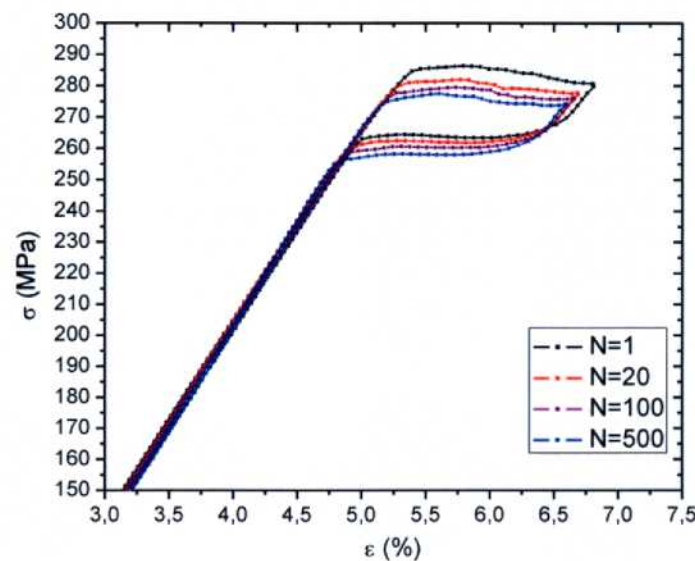


Fig. 3.9: Evolución de la martensita inducida bajo carga en un ciclado pseudoelástico, para una muestra con un tratamiento térmico de 42 h a 200 °C.

En la Fig. 3.9 se ven ciclos extraídos de un ciclado realizado luego de un recocido de 42 horas a 200 °C. Se ve un descenso en las tensiones críticas y una evolución entre el primer ciclo y los subsiguientes. Además se muestran los ciclos número 1, 20, 100 y 500, y se observa que esta evolución se produce aproximadamente en los primeros 100 ciclos. En estos primeros ciclos aparece una disminución del ancho histéresis que luego será discutida en la Sección 3.c.

3. b. Efectos de los tratamientos térmicos a 250 °C

3. b. 1. Efecto sobre las transformaciones inducidas por temperatura

Habiendo encontrado que los tratamientos térmicos a 200 °C causan aumentos en la M_s y descensos en σ_c , se decidió realizar recocidos isotérmicos a una temperatura ligeramente más elevada, así los tiempos involucrados para observar estos efectos resultan menores. Se eligió una temperatura de tratamiento térmico de 250 °C y se realizó el mismo seguimiento que el descrito en las secciones anteriores.

Se realizaron ensayos de resistividad en función de la temperatura a distintos tiempos del tratamiento térmico. Debido al uso de distintas muestras, pero pertenecientes al mismo monocristal (de igual composición química), para normalizar los datos se definió ΔM_s como la diferencia entre la M_s después de un cierto tiempo de recocido y la correspondiente en su estado virgen.

Al graficar ΔM_s en función del tiempo de tratamiento térmico, se encontró que la M_s aumenta hasta que luego de 60 min de tratamiento alcanza un estado estacionario con ΔM_s de aproximadamente 45 °C (Fig. 3.10).

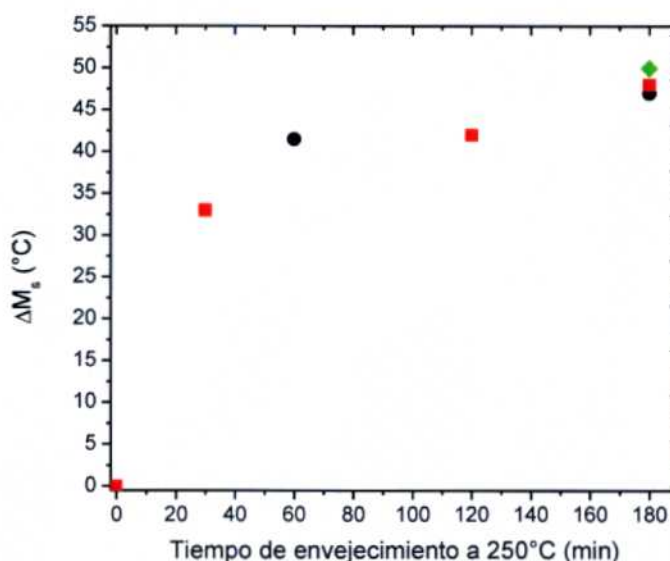


Fig. 3.10: Variación de M_s (ΔM_s) en función del tiempo de recocido a 250 °C. Cada color se corresponde a una muestra distinta (todas de igual composición química).

Por otra parte, se pueden observar en la Fig. 3.11 ciclos de resistividad vs. temperatura realizados a la misma muestra, en estado virgen (curva en rojo) y para comparar el ciclo que se obtiene luego de 180 min de tratamiento (curva en verde). En la citada figura se puede apreciar el aumento en la M_s pero además, se ve una disminución en el ancho de histéresis (la diferencia entre M_s y A_f) y un aumento en el intervalo de transformación (la diferencia entre M_f y M_s). Estos datos indican que el tratamiento térmico después de 180 min genera un cambio en el tipo de martensita inducida por enfriamiento. En su estado virgen, la muestra induce una martensita del tipo 2H y después del tratamiento de envejecimiento de 180 min, se induce una martensita del tipo 18R. Este hecho se corresponde con el mismo tipo de comportamiento observado para las muestras con envejecimientos a 200 °C: cambia el tipo de TM de $\beta \leftrightarrow 2H$ a $\beta \leftrightarrow 18R$ y aumenta el valor de la M_s en alrededor de 50 °C. Se observan los mismos efectos pero a tiempos menores, ya que la temperatura de envejecimiento es levemente superior.

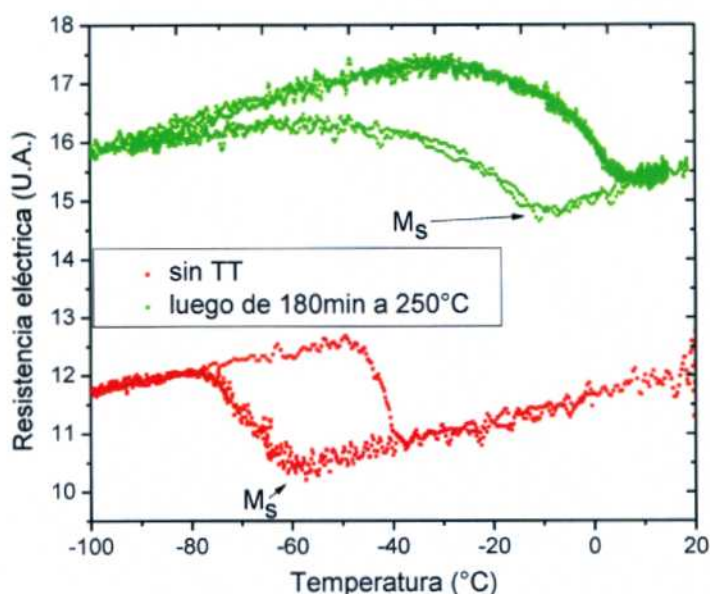


Fig. 3.11: Resistencia vs. temperatura de una misma muestra, en su estado virgen (rojo) y luego de un tratamiento térmico a 250 °C durante 180 min (verde).

3. b. 2. Análisis de la microestructura resultante mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión

3. b. 2. a. Características generales de las muestras tratadas térmicamente.

Se decidió realizar recocidos isotérmicos a 250 °C sobre muestras vírgenes y observar su microestructura mediante diferentes técnicas de microscopía electrónica de transmisión (Cap. 2, Sección 2.f), con el fin de poder relacionar los cambios de la matriz con la evolución en las temperaturas características de la transformación martensítica inducida por cambios de temperatura.

El patrón de difracción de las muestras envejecidas en fase β en eje de zona $[1\ 1\ 0]_\beta$ (Fig. 3.12) muestra que la aleación se encuentra ordenada a primeros y segundos vecinos (reflexiones correspondientes a B2 y D0₃ respectivamente). Por otra parte se

pueden ver, ya en la muestra recocida por 60 min, reflexiones extra, propias de la fase γ . En esta muestra también se pueden observar zonas de $2\ \mu\text{m}$ de diámetro donde sólo se observan las reflexiones correspondientes a B2 y D0₃ (Fig. 3.12 (b)). A medida que aumenta el tiempo de tratamiento térmico, las intensidades indexadas como pertenecientes a la fase γ se vuelven más intensas, lo que corresponde a un aumento de esta fase con respecto a la fase madre. Asimismo, después de los 60 min de recocido no se observó ninguna zona donde el patrón de difracción de un área de $2\ \mu\text{m}$ de diámetro que no revelara la existencia de reflexiones indexables como fase γ .

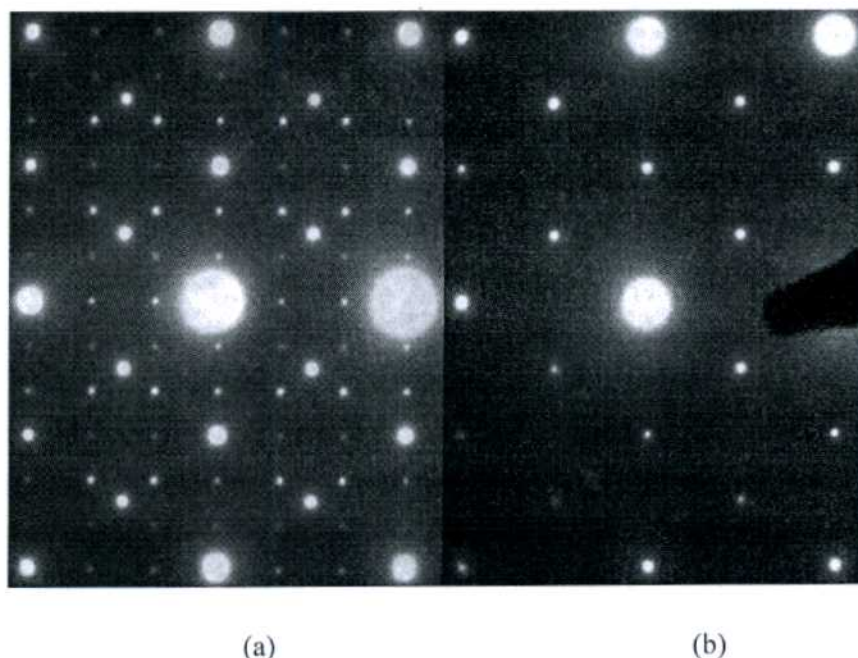


Fig. 3.12: (a) Patrón de difracción del eje de zona de $[1\ 1\ 0]_{\beta}$ para una muestra con 120 min de recocido a $250\ ^{\circ}\text{C}$. (b) Patrón de difracción del eje de zona de $[1\ 1\ 0]_{\beta}$ para una muestra con 60 min de recocido a $250\ ^{\circ}\text{C}$, donde sólo se ven las reflexiones correspondientes a B2 y D0₃. (c) Diagrama interpretativo del cuadrante superior derecho de (a). Se indican las reflexiones correspondientes de la fase β y de la fase γ .



Fig. 3.12: (a) Patrón de difracción del eje de zona de $[1\ 1\ 0]_{\beta}$ para una muestra con 120 min de recocido a 250 °C. (b) Patrón de difracción del eje de zona de $[1\ 1\ 0]_{\beta}$ para una muestra con 60 min de recocido a 250 °C, donde sólo se ven las reflexiones correspondientes a B2 y DO_3 . (c) Diagrama interpretativo del cuadrante superior derecho de (a). Se indican las reflexiones correspondientes de la fase β y de la fase γ .

Micrografías en eje de zona $[1\ 1\ 0]_{\beta}$ en campo claro y en campo oscuro (Fig. 3.13) muestran dislocaciones con contraste de línea doble y la presencia de los precipitados γ de morfología rectangular con lados paralelos a las direcciones $[1\ 0\ 0]_{\beta}$ y $[1\ 1\ 0]_{\beta}$. Esta microestructura fue observada incluso en las primeras etapas del tratamiento térmico. También pudo notarse que los precipitados tendían a nuclear preferencialmente cerca de las dislocaciones en forma de cadenas, tal como lo indica la

flecha en la Fig. 3.13 (a). Se vio que dichas cadenas no presentaban ninguna dirección preferencial: se alineaban de acuerdo a la dislocación en donde nucleaban y crecían.

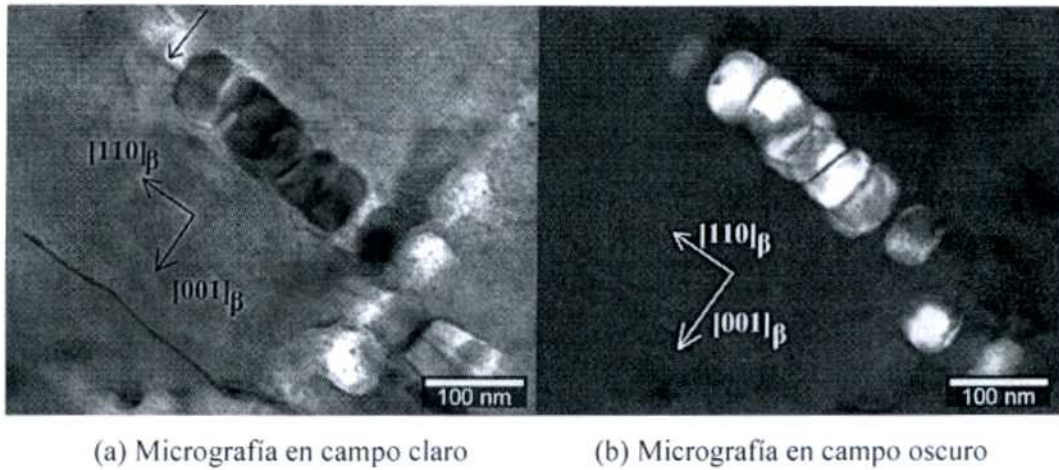


Fig. 3.13: Micrografías de la misma zona para un muestra con 60 min de recocido a 250 °C.

3. b. 2. b. Análisis cualitativo de los diferentes estadios de la precipitación para diferentes tiempos de recocido

Después de someter muestras vírgenes a distintos tiempos de tratamiento térmico a 250 °C, se observó la presencia de precipitados γ . Durante los primeros 30 min de recocido, se encontraron pocos precipitados de tamaño menores a la centena de nm y dispersos de forma heterogénea por toda la matriz de la fase madre (Fig. 3.14 (a)). Por otra parte, en las muestras recocidas hasta 60 min se aprecia un aumento del número de precipitados aunque aún se distinguen dislocaciones libres (Fig. 3.15) las cuales pueden constituir sitios preferenciales para la nucleación de dicha fase (Fig. 3.13). También se pudo observar inclinando la muestra debidamente que los precipitados se formaban siempre sobre una dislocación, tanto en las muestras recocidas por 30 min como en las recocidas por 60 min.

Se pueden evidenciar cualitativamente dos etapas distintas de crecimiento de los precipitados de fase estable γ . Por un lado, durante los primeros 120 min de tratamiento térmico, se encontró que los precipitados aumentaban su tamaño de forma considerable. Se observó además que los precipitados continuaban creciendo alrededor de las dislocaciones donde nuclearon, y comenzaban a definir durante estos estadios su morfología rectangular. Cabe destacar que los precipitados γ mantenían sus caras en contacto cuando se formaban las cadenas (Fig. 3.14 (b)), lo cual concuerda con las observaciones de Miyazaki y col. [31]. Estas cadenas de precipitados de fase γ no presentaban ninguna dirección preferencial: se alineaban de acuerdo a la dirección de la dislocación en donde nucleaban. Además, durante este período, se ve un mayor número de precipitados γ en la matriz de la fase madre β . Sin embargo, desde los 120 min hasta los 300 min de tratamiento térmico se observó, de manera cualitativa, que los precipitados continuaban aumentando su tamaño, pero a un ritmo menor al registrado previamente. Realizando una comparación simple entre las imágenes obtenidas con la misma magnificación, puede notarse que a 300 min de tratamiento térmico había un menor número de precipitados que a los 30 min de recocido (Fig. 3.14).

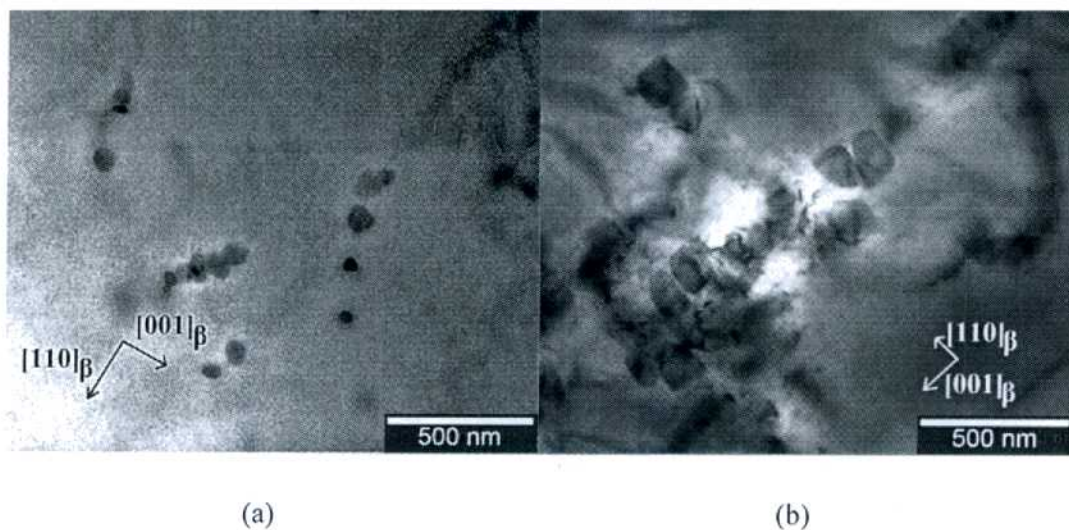
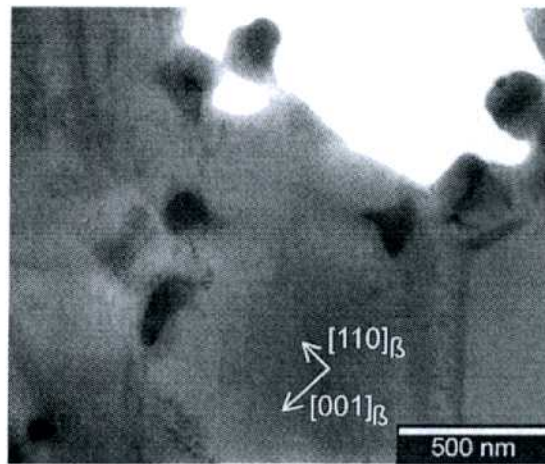


Fig. 3.14: Micrografías de muestras con recocidos de (a) 30 min, (b) 120 min y (c) 300 min a 250 °C.



(c)

Fig. 3.14: Micrografías de muestras con recocidos de (a) 30 min, (b) 120 min y (c) 300 min a 250 °C.

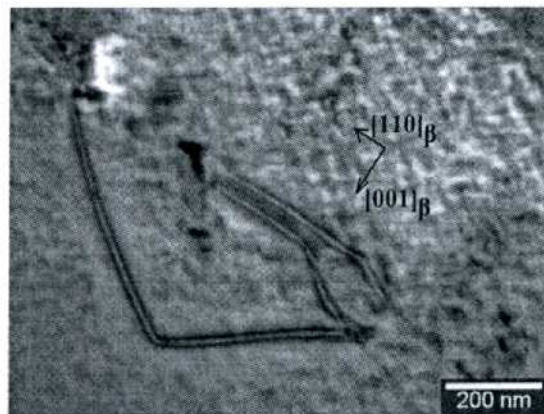


Fig. 3.15: Micrografía donde se observan 3 pares de dislocaciones libres de precipitados, correspondiente a una muestra con 60 min de recocido a 250 °C.

Esto significa que, si bien a mayor tiempo de tratamiento de recocido los precipitados de fase γ presentaban un tamaño considerable, luego de 120 min de tratamiento térmico, los precipitados parecen decrecer en número.

3. b. 2. c. Análisis cuantitativo de los diferentes estadios de la precipitación para diferentes tiempos de recocido

Habiendo tratado las muestras a recocidos isotérmicos de 250 °C durante cinco diferentes períodos, se encontró que el tamaño medio de precipitados crece al aumentar el tiempo de recocido, tal como se muestra en la Fig. 3.16. Los errores en la medición del diámetro medio de precipitados para cada tiempo está dado por el error estadístico de cada medición. Como puede notarse, el crecimiento de los precipitados a medida que aumenta el tiempo de recocido no es lineal. De hecho, la curva de crecimiento parece estar marcada por dos etapas diferentes. En la primera etapa, hasta los 150 min aproximadamente el crecimiento parece lineal. En la segunda etapa, el tamaño de precipitado sigue creciendo (de 175 nm a 182 nm) pero con una pendiente mucho menor a la de la etapa anterior. Durante los primeros 180 min crece a un ritmo aproximado de 0.73 nm/min mientras que para los 120 min restantes crece a un valor de 0.06 nm/min. Este mismo comportamiento puede observarse cualitativamente en la Fig. 3.14. En esta figura puede apreciarse que el crecimiento de los precipitados es mucho más abrupto entre los 30 y los 120 min de recocido que entre los 120 y los 300 min de recocido.

Más aún, si se observan las micrografías de la microestructura (Fig. 3.14) se puede apreciar que en las primeras etapas de tratamiento térmico se encuentran una gran cantidad de dislocaciones que promueven la nucleación y crecimiento de precipitados y (Fig. 3.15). Sin embargo, luego de los 120 min ya no se encuentran defectos matriciales disponibles para la nucleación de dichos precipitados.

Por otra parte, en la Fig. 3.17 puede apreciarse la evolución del número de precipitados por unidad de volumen con el tiempo de recocido. Para realizar esta medición se mantuvo constante el área de conteo de precipitados y se midió el espesor de la muestra de acuerdo a lo explicado en la Sección 2. f. 7. Si bien los errores en esta curva son del 17 % en promedio (la magnitud de las barras de error está dada por los errores acarreados en la medición del espesor de la muestra), puede notarse la tendencia evolutiva del número de precipitados por unidad de volumen siguiendo la curva roja de

la Fig. 3.17. Cada medición, para cada tiempo de recocido, tiene asociada la medición de los precipitados en un área de aprox. $3.1 \times 10^6 \text{ nm}^2$ en al menos 2 zonas diferentes.

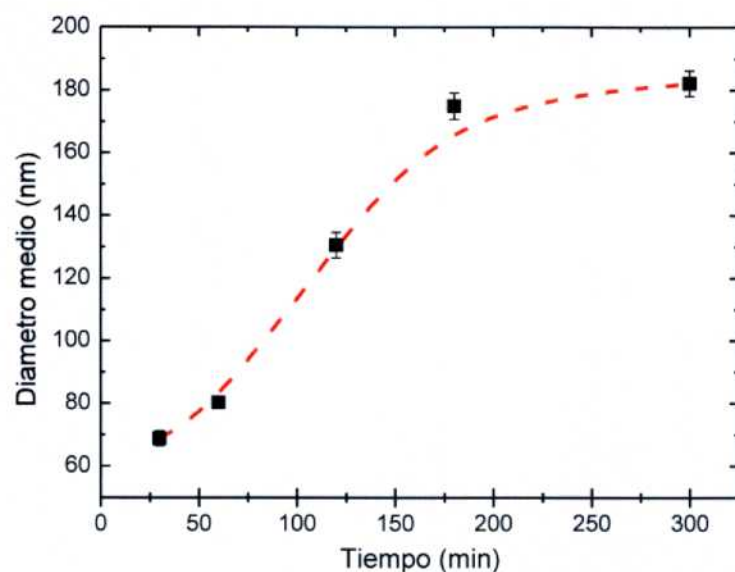


Fig. 3.16: Evolución del diámetro medio con respecto al tiempo de tratamiento térmico a 250 °C. El error de cada punto es el error estadístico de las mediciones.

Como puede notarse en la Fig. 3.17, la evolución del número de precipitados por unidad de volumen parece estar caracterizado por dos etapas bien definidas. En la primera etapa, la curva evidencia un crecimiento monótono del número de precipitados hasta los 100 min de recocido aproximadamente. En la segunda etapa, en cambio, el número de precipitados por unidad de volumen decrece fuertemente. Este comportamiento puede también verse reflejado de manera cualitativa en las Fig. 3.14 (a) y Fig. 3.14 (c) tomadas con la misma magnificación y en zonas de similar espesor. Como puede observarse el número de precipitados es mayor en la muestra recocida durante 30 min que en la recocida por 300 min.

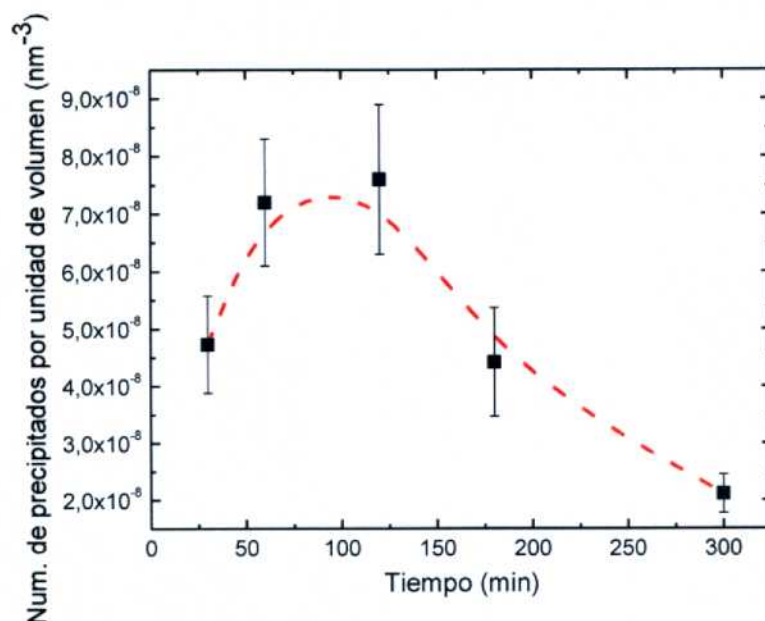


Fig. 3.17: Densidad de los precipitados en función del tiempo de recocido a 250 °C. La curva roja es una guía para el ojo.

Para verificar que los tratamientos térmicos promovían la generación de precipitados de fase estable, se calculó la fracción de γ con respecto a la matriz β (definido como el producto entre la densidad y el volumen de un precipitado ideal). Se puede apreciar a partir de la Fig. 3.18 que la fracción de γ aumenta con el tiempo de tratamiento térmico. Además, se presenta un crecimiento abrupto en los primeros 90 min de tratamiento térmico (se incrementa la fracción de γ en un orden de magnitud) y luego continúa de forma moderada hasta los 300 min de recocido (ésta solamente aumenta un 5% para un período del doble de tiempo). Además, presenta un comportamiento semejante al del crecimiento del diámetro medio (Fig. 3.16).

En resumen, teniendo en cuenta el comportamiento de las curvas de las Fig. 3.16, Fig. 3.17 y Fig. 3.18 puede notarse que existen 2 etapas evolutivas. En la primera etapa, donde aún existen dislocaciones libres, los precipitados tienden a nuclearse y crecer de manera constante. Cabe recordar que la fase γ tiene dos vacancias substitucionales en su estructura [16]. Por esta razón, es energéticamente favorable la nucleación de los

precipitados en defectos donde existen vacancias, tales como dislocaciones, bordes de grano u otros precipitados. En este caso, al ser un monocristal de fase β , el único defecto disponible son las dislocaciones.

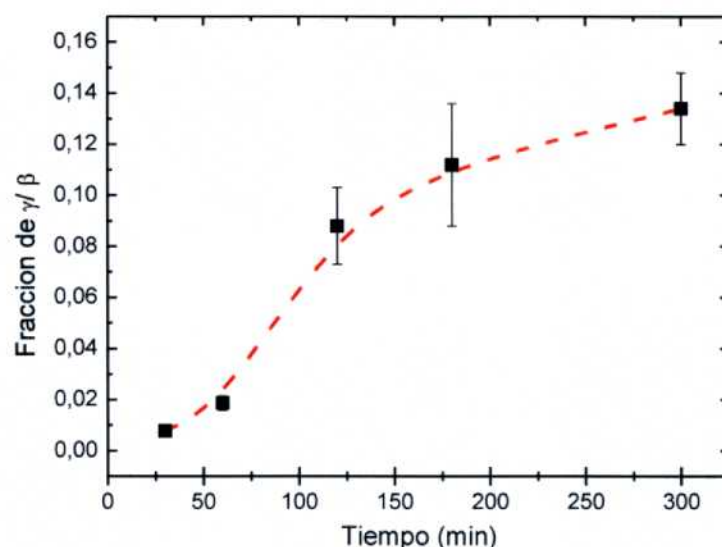


Fig. 3.18: Evolución de la fracción de precipitados γ con respecto a la fase madre β a medida que aumenta el tiempo de recocido a 250 °C. La curva roja es una guía para el ojo.

En la segunda etapa, los sitios de posible nucleación de precipitados están colmados de fase γ . Cabe recordar que luego de los 120 min de recocido no se observaron dislocaciones libres de precipitados. Por este motivo, no es energéticamente favorable la nucleación y consecuentemente el número de precipitados por unidad de volumen no crece. Más aún, dado que el crecimiento de los mismos está delimitado por la presencia de los precipitados vecinos, los precipitados tienden a unirse. Es decir, el proceso de crecimiento de precipitados comienza una etapa de coalescencia de los mismos. En lugar de crecer cada precipitado individualmente, dos o más precipitados forman un solo precipitado de mayor tamaño. Por este motivo, si bien el diámetro medio de los mismos sigue creciendo, el número de precipitados desciende. Sin embargo, este

nuevo proceso de unión de precipitados contribuye energéticamente de manera favorable para el aumento de fracción de fase γ , tal como se observa en la Fig. 3.18.

3. c. Discusión

Se ha observado que los tratamientos térmicos de envejecimiento a 200 °C y 250 °C producen cambios en las transformaciones martensíticas inducidas en monocristales de composición nominal Cu-14.3% Al-4.1% Ni (%peso).

En las transformaciones inducidas por enfriamiento, se observan cambios que pueden separarse en tres etapas a medida que aumenta el tiempo de recocido. En una primera etapa, se observa un aumento en la temperatura crítica M_s (temperatura de comienzo de la TM) que aumenta con el tiempo de duración del tratamiento térmico. Este aumento en el valor de M_s es de unos 30 °C a 50 °C. En una segunda etapa, si se extiende el tratamiento de envejecimiento, cambia el tipo de TM y deja de aumentar el valor de M_s . Finalmente, en la última etapa, para tiempos de envejecimiento de alrededor de 200 h a 200 °C se observa una degradación del material en lo que respecta a sus propiedades características, ya que deja de observarse la TM.

Estas etapas de cambios en la TM inducida por enfriamiento pueden deberse a un aumento en el grado de orden de la estructura cristalina, ya reportados por otros autores [19, 32]. Otro posible efecto atribuye el cambio en la M_s y en el tipo de martensita inducida a la presencia de precipitados γ . Los precipitados γ , al tener una composición química con mayor contenido en Al que la fase madre β (Capítulo 1, Sección 1.g) producen una leve disminución de Al en la fase β , o por lo menos alrededor de los precipitados [33]. Este leve cambio en la composición química de la matriz podría producir un aumento en la M_s [34] y un cambio en el tipo de martensita inducida [32]. Sin embargo, como puede observarse en la Fig. 3.18, la fracción de fase γ luego de 20 min de recocido a 250 °C es inferior al 2%. En tanto, a los 20 min de recocido, el incremento de M_s ya supera los 30 °C (Fig. 3.10). De esta manera, la fracción en

volumen de fase γ no produce un cambio en la composición química de la fase β que justifique el aumento en la M_s observado. Es decir, los cambios de M_s solo pueden atribuirse al efecto producido por la culminación de los procesos de ordenamiento.

Respecto de la tercera etapa, donde el ciclo se degrada, puede asociarse dicha degradación al aumento de fracción de volumen de la fase γ . Como se ha visto anteriormente en sistemas base Cu con memoria de forma, los precipitados tienden a degradar los ciclos de TM [35]. Esto se produce ya que los precipitados funcionan como anclas insolubles que impiden el avance del frente de transformación martensítica. De esta manera, cada vez más zonas pueden quedar atrapadas entre los precipitados sin lograr transformar de β a martensita o viceversa. Esto indicaría que un 12% de fracción de volumen de fase γ alcanza para inhibir la transformación martensítica en estas aleaciones.

Resumiendo, la evolución del ciclo de TM al aumentar el tiempo de recocido (Fig. 3.10) parece estar gobernada por dos efectos. A tiempos de tratamiento térmico a 250 °C menores a 30 min, la culminación de procesos de ordenamiento logra incrementar la M_s hasta 50 °C. A tiempos de recocido mayores a 100 min, la fracción de volumen de precipitados γ finalmente inhibe la TM.

Referente a los cambios producidos por los envejecimientos en la TM inducida por aplicación de carga mecánica, la disminución de las tensiones críticas pueden deberse también a un aumento en el grado de orden de la fase β . Aunque también el aumento en el ancho de histéresis es usualmente adjudicado a la presencia de precipitados γ [36, 37]. En [38] Araujo y col. mediante observaciones en TEM de muestras envejecidas y cicladas pseudoelásticamente informaron que las dislocaciones producto del ciclado se alojan alrededor de los precipitados γ . Durante los primeros ciclos pseudoelásticos se necesita más energía para acomodar estas dislocaciones alrededor de los precipitados. Esto indicaría por qué los primeros ciclos tienen un ancho de histéresis mayor que los siguientes (Fig. 3.9).

Finalmente, teniendo caracterizada la respuesta de estos materiales, con y sin tratamiento de envejecimiento, se dispone de información suficiente como para poder

diseñar dispositivos cuyo núcleo actuador es un material con memoria de CuAlNi, pudiéndose aprovechar la ventaja de éstos de mantener o poder controlar sus propiedades distintivas.

Capítulo 4: CONCLUSIONES GENERALES

Se ha estudiado la respuesta térmica y mecánica de monocristales de composición nominal Cu-14.3% Al-4.1% Ni (%peso) envejecidos en fase β a 200 °C y 250 °C.

Estos tratamientos térmicos producen precipitación de fases estables, con lo cual es importante estudiar la interacción entre esta nueva fase y las transformaciones martensíticas inducidas en este material. Este análisis tiene como objetivo final comprender y optimizar el comportamiento del material para futuras aplicaciones que impliquen el uso de material inteligente a temperaturas superiores a ambiente.

Los resultados obtenidos luego de los tratamientos de envejecimiento realizados al material permiten concluir que:

- En las transformaciones inducidas por enfriamiento, se observa que la M_s (temperatura de comienzo de la TM) aumenta entre unos 30 a 50 °C con el tiempo de duración del tratamiento térmico. Luego cambia el tipo de TM y deja de aumentar el valor de M_s . Para tiempos de envejecimiento de alrededor de 200 h a 200 °C deja de observarse la TM. El aumento de M_s puede deberse a culminación de procesos de ordenamiento de la red cristalina, mientras que la desaparición de TM está directamente ligada a la alta fracción de volumen de los precipitados γ .
- En las transformaciones inducidas por aplicación de carga mecánica, se ha observado una disminución de las tensiones críticas con el tiempo de envejecimiento. También se ha observado un aumento en el ancho de histéresis durante los primeros ciclos de los ciclados pseudoelásticos. La disminución en las tensiones críticas son atribuidas a procesos de ordenamiento de la red cristalina y el aumento en el ancho de histéresis en los primeros ciclos a la ubicación de dislocaciones alrededor de los precipitados γ presentes.



REFERENCIAS

- [1] G. V. Kurdjumov, L. G. Khandros, Dokl. Akad. Nauk SSSR **66** (1949) 211.
- [2] D. C. Lagoudas, ed. *Shape Memory Alloys, Modeling and Engineering Applications*. Springer Science+Business Media (2008).
- [3] K. Otsuka, C. M. Wayman, eds. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, UK (1998).
- [4] T.W. Duering, K. N. Melton, D. Stöckel, C. M. Wayman. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Butterworth-Heinemann (1990).
- [5] K. Otsuka, X. Ren, Intermetallics **7** (1999) 511.
- [6] R. Gastien. Tesis doctoral. FCEyN, UBA, Argentina (2005).
- [7] K. Yamauchi, I. Ohtaka, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, eds. *Shape memory and superelastic alloys, Technologies and applications*. Woodhead Publishing Limited (2011).
- [8] R. Rapacioli, M. Ahlers, Acta Metall. **27** (1979) 777.
- [9] Z. Nishiyama, S. Kajiwara, Jpn. J. Appl. Phys. **2** (1963) 278.
- [10] K. Otsuka, H. Sakamoto, K. Shimizu, Acta Metall. **27** (1979) 585.
- [11] R. Gastien, C. E. Corbellani, H. N. Álvarez Villar, M. Sade, F. C. Lovey, Mater. Sci. Eng. A **349** (2003) 191.
- [12] R. Gastien, C.E. Corbellani, M. Sade, F.C. Lovey. Scripta Mater. **50** (2004) 1103.
- [13] R. Gastien, C.E. Corbellani, M. Sade, F.C. Lovey. Scripta Mater. **54** (2006) 1451.

- [14] R. Gastien, C. E. Corbellani, V. E. A. Araujo, E. Zelaya, J. I. Beiroa, M. Sade, F. C. Lovey, *Mater. Charact.* **84** (2013) 240.
- [15] V. Recarte Callado. Tesis doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco (1997).
- [16] A.J. Bradley, C.H. Gregory, *Phil. Mag.* **12** (1931) 143.
- [17] C. E. Corbellani, R. Gastien, P. B. Bozzano, M. Sade, F. C. Lovey. *Influencia sobre la transformación martensítica de envejecimientos a temperaturas moderadas en CuAlNi monocristalino*. Congreso SAM/CONAMET 2007. San Nicolás (2007).
- [18] P. Rodriguez, G. Guenin, *Mater. Sci. Eng. A* **129** (1990) 273.
- [19] V. Recarte, R. B. Pérez-Sáez, M. L. Nó, J. San Juan, *J. Mater. Res.* **14** (1999) 2806.
- [20] N. F. Kennon, D. P. Dunne, L. Middleton, *Metall. Trans. A* **13** (1982) 551.
- [21] H. Horikawa, S. Ichinose, K. Morii, S. Miyazaki, K. Otsuka *Metall. Trans. A* **19** (1988) 915.
- [22] J. I. Beiroa, I. Corro, V. E. A. Araujo, R. Gastien, M. Sade. *Equipo para medir resistencia eléctrica en función de la temperatura en muestras metálicas*. 98ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche (2013).
- [23] I. Corro. Práctica profesional supervisada. UTN-FRBA, Argentina (2014).
- [24] D. B. Williams, C. B. Carter. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. Springer Science+Business Media (2009).
- [25] M. De Graef. *Introduction to Conventional Transmission Electron Microscopy*. Cambridge University Press (2003).

- [26] B. Fultz, J. M. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer Science+Business Media (2007).
- [27] K. Otsuka, K. Shimizu, *Trans JIM*, **15** (1974) 103.
- [28] *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*, First online edition (2006).
- [29] Manual de operaciones del microscopio electrónico de transmisión CM200UT.
- [30] R. Gastien, C. E. Corbellani, M. Sade, F. C. Lovey, *Acta Mater.* **53** (2005) 1685.
- [31] T. Miyazaki, H. Imamura, H. Mori, T. Kozakai, *J. Mater. Sci.* **16** (1981) 1197.
- [32] J. Van Humbeeck, D. Van Hulle, L. Delaey, J. Ortín, C. Seguí, V. Torra, *Trans. Japan Inst. Met.* **28** (1987) 383.
- [33] Doherty RB. Diffusive phase transformations in the solid state. In: Cahn RW, Haasen P, editors. *Physical metallurgy*. 4th ed. North-Holland (1996). p. 1363–506.
- [34] V. Recarte, R.B. Perez-Saez, E.H. Bocanegra, M.L. No, J. San Juan, *Mat. Sci and Eng. A* **273** (1999) 380.
- [35] M. Ahlers, *Prog. in Mat. Sci.* **30** (1986) 135.
- [36] D. Roqueta, F.C. Lovey, M. Sade, *Scr. Mater.* **34** (1996) 1747.
- [37] F.C. Lovey, V. Torra, A. Isalgué, D. Roqueta, M. Sade, *Acta Metall. Mater.* **42** (1994) 453.
- [38] V.E.A. Araujo, R. Gastien, E. Zelaya, J.I. Beiroa, I. Corro, M. Sade, F.C. Lovey. *J. of Alloys & Comp.* **641** (2015) 155.

Publicaciones surgidas del Trabajo de Tesis:

- R. Herschberg, V.E.A. Araujo, J.I. Beiroa, C. Gomez Bastidas, R. Gastien, E. Zelaya. "Estudio de la precipitación en monocristales de CuAlNi con tratamientos isotérmicos a 250°C y su relación con la transformación martensítica". *99° Reunión Nacional de Física*, Tandil, septiembre 2014. Presentación mural.

Proyectos en los que participó este Trabajo de Tesis:

- Subsidio otorgado por el Programa de Investigación y Desarrollo para la Defensa - PIDDEF. Subsecretaría de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico. Secretaría de Planeamiento – Ministerio de Defensa. PIDDEF 015/11
Título del Proyecto: Optimización de la respuesta térmica y mecánica de aleaciones con memoria de forma base cobre para su utilización como dispositivo actuador a temperaturas mayores que ambiente.
Período: 2011-2015
Director: Dra. R. Gastien
Integrantes: V.E.A. Araujo, J.I. Beiroa, I. Corro, C.E. Corbellani, R. Gastien
Monto asignado: aprox. \$300000.-
- Proyecto PICT 2012-0884
Título del proyecto: Efecto de la micro y nanoestructura sobre la estabilidad de fases y el comportamiento mecánico en materiales con memoria de forma.
Investigador responsable: Dr. M. Sade
Período: 2013-2018
Grupo responsable: F. Lovey, A. Condó, N. Haberkorn
Grupo colaborador: E. Zelaya, A. Yawny, R. Gastien, J. Malarría, C. Corbellani, V. Araujo, V. Torra, J. Guiempel, F. De Castro Bubani, S. Jaureguizahar, R. Romero.
Monto total; \$ 330000.- (incluyendo una beca)

