

29
2 ej.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS



"ESTUDIO DE LOS DEFECTOS ASOCIADOS A LA EVOLUCION DE LAS
TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION MARTENSITICA EN FUNCION
DE LA TEMPERATURA DE TEMPLADO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A :

Martha Teresita Ochoa Lara

México, D. F.

Abril de 1992



FALLA EN GEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Página
Resumen	1
Introducción	2
CAPITULO I. LA TRANSFORMACION MARTENSITICA	4
1.1 TRANSFORMACIONES DE FASE	4
1.2 LA TRANSFORMACION MARTENSITICA	5
1.2.1 Propiedades y características de la Transformación martensítica.	5
1.2.2 Transformaciones martensíticas anisotérmicas e isotérmicas	7
1.2.3 Termodinámica de la transformación martensítica	7
1.2.4 Martensitas termoelásticas y no termoelásticas	10
1.2.5 Propiedades de las transformaciones martensíticas	13
1.2.6 Nucleación	15
1.2.7 Morfología de la fase martensítica	17
1.3 TRANSFORMACION MARTENSITICA EN LA ALEACION Cu-Zn-Al	17
1.4 DEFECTOS	23
1.4.1 Precipitados	23

1.4.2	Dislocaciones	24
1.4.3	Dislocaciones mixtas	26
1.4.4	Dominios de orden	27
1.5	ESTUDIOS ANTERIORES SOBRE LA INFLUENCIA DEL ORDENAMIENTO ATOMICO EN LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION MARTENSITICA	30
1.5.1	Estudios anteriores sobre la influencia de la temperatura de templado en las temperaturas de transformación.	30
1.5.2	Estudios sobre la influencia de ordenamiento atómico en las temperaturas de transformación	37
CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL		41
2.1	TRATAMIENTO TERMICO Y MEDIDA DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION MARTENSITICA	41
2.2	ESTUDIO DE LAS MUESTRAS POR TECNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION	47
2.2.1	Preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión	47
2.2.2	Observación de las muestras en el microscopio electrónico de transmisión	48

CAPITULO III. RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES	51
3.1 RESULTADOS	51
3.1.1 Resultados de calorimetría diferencial de barrido	51
3.1.2 Resultados obtenidos por técnicas de microscopía electrónica de transmisión	59
3.2 DISCUSION DE RESULTADOS	69
3.2.1 Resultados calorimétricos	69
3.2.2 Efecto de los precipitados y los anillos de dislocaciones en la temperatura de transformación martensítica	73
3.3 CONCLUSIONES	75
APENDICE A. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	77
APENDICE B. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION	81
B.1 Descripción del aparato	81
B.2 Poder de resolución	85
B.3 Difracción de electrones y la ley de Bragg	86
B.4 Red recíproca y esfera de Ewald	87
BIBLIOGRAFIA	89

RESUMEN

Se utilizó la técnica de Calorimetría Diferencial de barrido para medir las temperaturas de transformación martensítica de muestras de la aleación con memoria de forma Cu-Zn-Al, después de haber sido sometidas a un tratamiento térmico. Las temperaturas de transformación medidas se relacionaron con las temperaturas de templado, mediante consideraciones sobre la evolución del grado de ordenamiento atómico para cada muestra durante el tratamiento térmico aplicado. Se estudiaron con microscopía electrónica de transmisión los efectos producidos durante la transformación martensítica por defectos tales como precipitados y anillos de dislocaciones principalmente.

INTRODUCCION

El objetivo principal de este trabajo es estudiar los efectos producidos por la temperatura de templado en la temperatura de transformación martensítica en muestras de aleaciones con memoria de forma Cu-Zn-Al, y estudiar la influencia de defectos tales como precipitados γ y anillos de dislocaciones durante la transformación martensítica.

El presente trabajo describe los resultados de ese estudio y expone algunas conclusiones interesantes sobre la cinética asociada a las diferentes temperaturas de templado. Para ello hemos dividido la presentación de la siguiente manera.

El primer capítulo consta de tres partes que resumen nuestra búsqueda bibliográfica y son: la teoría acerca de la transformación martensítica, la descripción de los defectos tales como precipitados γ , anillos de dislocaciones, dislocaciones y fronteras de dominio y por último algunos de los trabajos realizados anteriormente con el tema de este estudio.

El segundo capítulo se refiere al desarrollo experimental realizado en este trabajo, y considera principalmente las Técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión.

El tercer capítulo contiene la descripción de los resultados, la discusión de ellos y las conclusiones.

Además se incluyen dos pequeños apéndices. El apéndice A se refiere a la descripción de la técnica de calorimetría diferencial de barrido y el apéndice B contiene una explicación acerca de los principales aspectos de la Microscopía Electrónica de Transmisión.

CAPITULO 1

LA TRANSFORMACION MARTENSITICA

1.1 TRANSFORMACIONES DE FASE

Un material, desde el punto de vista microscópico, puede presentar regiones o zonas, llamadas fases, que se distinguen unas de otras por su estructura cristalina.

Una transformación de fase implica un rearrreglo o reacondicionamiento, por medio de una fuerza motriz, del conjunto de átomos que conforman dicha fase. Es decir una diferencia de energía libre del estado inicial y final.

Sabemos que Gibbs clasificó las transformaciones en homogéneas y heterogéneas (8). Las primeras ocurren si todas las partes de un arreglo se transforman al mismo tiempo. Las heterogéneas existen cuando en el material pueden distinguirse regiones que se han transformado y otras que todavía no lo han hecho. Además, las transformaciones se han clasificado atendiendo al mecanismo de transformación: en transformaciones no difusivas y difusivas, nucleación y crecimiento. En el caso de este trabajo,

solo se tratarán las primeras.

1.2 LA TRANSFORMACION MARTENSITICA

Históricamente, se ha denominado fase martensítica (o Martensita simplemente) a la obtenida por medio de un templeado partiendo de la fase γ de los aceros que a su vez se le denominó fase Austenítica (o Austenita). Con el tiempo, para otras aleaciones los nombres Austenita y Martensita se extendieron a la fase madre y a la que resulta del proceso de enfriado respectivamente. La transición de fase ocurrida entre las fases Austenítica y Martensítica es conocida como la Transformación Martensítica (6).

1.2.1 Propiedades y características de la transformación martensítica.

La transformación martensítica es de tipo displacivo, es decir, que no existe difusión de átomos durante la reacción, sino un movimiento colectivo y coordinado de un gran número de átomos en una región de la matriz. La velocidad de crecimiento de la transformación es en general del orden de la del sonido en el material en cuestión, y puede medirse por medio de una señal eléctrica producida por la interacción de electrones en la interfase (6).

Desde el punto de vista termodinámico, las transformaciones de fase en estado sólido pueden clasificarse en transformaciones de primer orden, si las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos son discontinuas, o de segundo orden, si las primeras derivadas de los potenciales termodinámicos son continuas y las segundas discontinuas. La transformación martensítica es de primer orden, lo que significa que las cantidades físicas relacionadas con las primeras derivadas, como son la deformación, la presión, el volumen sean discontinuos. Por ejemplo, una consecuencia de la discontinuidad del volumen es la formación de interfaces entre la austenita y la martensita.

Durante la transformación martensítica se produce una deformación homogénea y se da una correspondencia biunívoca entre los átomos de la red original y la transformada.

Matemáticamente, la deformación es homogénea si las componentes de los desplazamientos de cada punto del cuerpo deformado son función lineal de las coordenadas del punto en la red original. Sea H la matriz que representa la deformación homogénea y X un vector en la estructura original que se convierte en Y en la red deformada: $Y = H X$. Una característica geométrica y macroscópica de la deformación homogénea es que las líneas rectas se transforman en líneas rectas y los planos en planos. Esto puede observarse en el Microscopio óptico.

La transformación martensítica tiene la característica de presentar un plano de hábito, el cual separa la fase Austenítica

de la Martensítica y el cual es invariante durante la transformación martensítica. Otra característica de este plano es que sus índices son irracionales.

1.2.2 Transformaciones martensíticas anisotérmicas e isotérmicas.

Una transformación martensítica es anisotérmica cuando no necesita energía térmica para activarse. En otras palabras, si la temperatura se mantiene constante, la transformación no continuará. La transformación se llama isotérmica cuando al mantener la temperatura constante continúa ocurriendo. En la transformación martensítica, ésta es anisotérmica.

1.2.3 Termodinámica de la transformación martensítica

Es común denotar por M_s a la temperatura a la cual comienza la formación de la fase Martensítica, y M_f a la temperatura a la que termina este proceso. En el caso de la transformación inversa (la transición de martensita a austenita cuando se eleva la temperatura), a la temperatura a la que se inicia la formación de austenita se le denota por A_s y a la temperatura a la que cesa por A_f .

Cuando se vuelve a calentar el sistema, es decir al llevarse a cabo la transformación inversa, se observa que existe un ciclo de histéresis (Fig.1.1), por lo que las temperaturas de transformación M_s y A_f no coinciden, así como tampoco A_s y M_f .

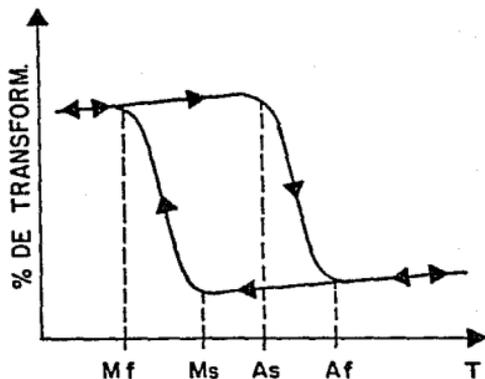


Fig. 1.1 Ciclo de Histéresis de la transformación martensítica. Tomado de la Ref. (10)

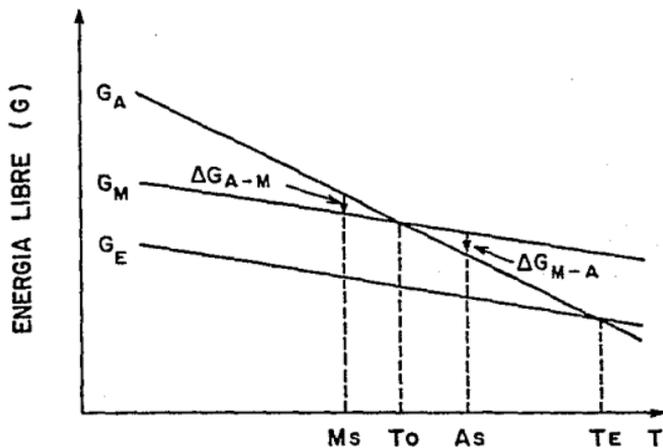


Fig 1.2 Gráfica esquemática de energía libre de Gibbs de las fases Austenítica (GA), Martensítica (GM) y Estable (GE), en función de la temperatura. Dibujo tomado de la Ref. (10)

La fuerza motriz que impulsa la transformación martensítica es la diferencia entre la energía libre de Gibbs de la fase austenítica G_A y de la fase martensítica G_M (figura 1.2) y por medio de ella es posible la formación de las placas de Martensita en la Austenita. Esto implica cambios de volumen y formación de interfases, así como deformación elástica e incluso plástica de la fase madre. Para el caso de la aleación Cu-Zn-Al, es útil analizar el diagrama de energía libre de Gibbs de las fases austenítica y martensítica (Fig. 1.2), así como la de las fases estables (α y γ) G_E durante todo el proceso.

Las observaciones que pueden ser hechas a partir de la gráfica anterior son:

- 1) $G_E < G_M$ en todo el intervalo
- 2) Las fases estables E (α y γ) son más estables abajo de T_E , es decir en el intervalo en el que $G_E < G_A$. Este hecho se debe a que la diferencia de energía libre de Gibbs entre la Austenita y la fase estable (ΔG_{A-E}) en ese intervalo es mayor que cero, lo cual indica que el paso de la Austenita a la fase estable debería ser un proceso espontáneo. Como en este proceso se desea conservar ("congelar") la Austenita a bajas temperaturas (α temperatura ambiente), debe ser evitada la formación de las fases estables lo que se logra enfriando rápidamente.
- 3) T_0 es la temperatura en la cual $G_A = G_M$. En el intervalo en el que $T < T_0$, $G_M < G_A$. Este hecho indica que la formación de la Martensita debería ser espontáneo en ese intervalo de temperatura a partir de T_0 , aunque en realidad comienza a

formarse en $T = M_s$ ($M_s < T_o$). La razón de esto es que al formarse las plaquetas de Martensita se forman interfases en la matriz, así como deformaciones elásticas y/o plásticas de la Austenita. Por este motivo es necesario " sobre-enfriar " a la fase austenítica para lograr que la diferencia de energía libre compense estas contribuciones a la energía total. Así, $\Delta G_A - \Delta G_M$ es la fuerza motriz con la que se lleva a cabo la transformación martensítica .

1.2.4 Martensitas termoelásticas y no termoelásticas.

Las transformaciones martensíticas anisotérmicas pueden clasificarse como :

- 1) Martensitas termoelásticas.
- 2) Martensitas no termoelásticas.

Las martensitas termoelásticas tienen la propiedad de conservar un equilibrio termodinámico a cada temperatura entre la energía térmica y la elástica, mientras que las no termoelásticas no lo presentan.

Para generar Martensita no-termoelástica, se requiere de una fuerza motriz grande ($\Delta G_A - M$) durante la transformación. Esto implica que exista un sobre-enfriamiento ($T_o - M_s$) grande también, mientras que en el caso de las termoelásticas, tanto la fuerza motriz como el sobre-enfriamiento son pequeños. Para las no-termoelásticas se tiene un ciclo de histéresis grande con respecto a las termoelásticas (por ejemplo en el caso de Fe-Pt

desordenado). Las placas de la Martensita termoelástica crecen más lentamente (inclusive es posible verlas crecer en el microscopio óptico).

Durante la transformación martensítica, el volumen cambia. En el caso de las termoelásticas el cambio de volumen es pequeño (1% aprox.), respecto a las no termoelásticas, por lo que esta diferencia se ha llegado a considerar una condición necesaria para tener una Martensita termoelástica. Otra característica de esta última es que en general las estructuras muestran un alto grado de ordenamiento atómico.

La fuerza motriz necesaria para formar las placas de martensita no termoelástica es mayor que para la termoelástica. Las placas en el caso de la primera crecen hasta cierto tamaño, mientras se generan nuevas que cesarán su crecimiento en las mismas circunstancias aunque la temperatura siga descendiendo. En cambio en la segunda crecen todas las placas generadas (nuevas y viejas), hasta ocupar el volumen disponible.

Como se explicó anteriormente, en las Martensitas no termoelásticas la deformación de corte y el sobre-enfriamiento ($T_0 - M_s$) son grandes, por lo que se cree que el mecanismo de crecimiento permanente no ocurre y las placas crecen rápidamente hasta su dimensión final. En cambio en las termoelásticas, la deformación de corte y su sobre-enfriamiento son pequeños, lo que implica que el crecimiento de la Martensita solo se detiene cuando el cambio en la energía libre de Gibbs ($\Delta G_A - M$) se equilibra con la energía de deformación generada en la Austenita. Dicho de otra

manera, no existe flujo plástico y el equilibrio que se alcanza es entre la energía de deformación elástica y la diferencia de energía libre, proporcionada por el estado de energía libre más bajo de la fase Martensítica. Conforme la temperatura desciende hay más energía libre disponible para crecer o para formar placas, las que dejan de crecer cuando han ocupado el volumen disponible ó cuando han generado una cantidad de deformación suficiente para llegar a otro estado de equilibrio .

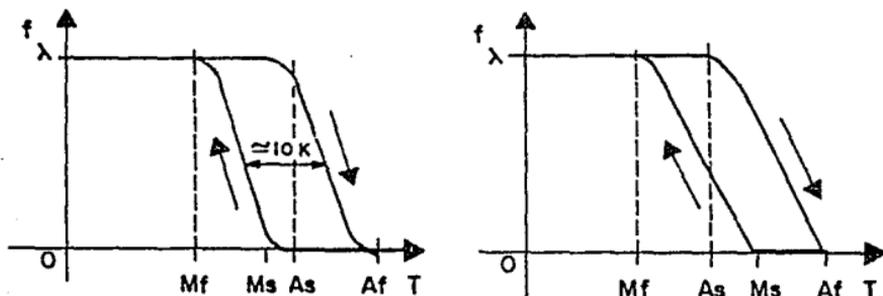


Fig. 1.3 Ciclos de histéresis correspondientes a las transformaciones martensíticas a) tipo I y b) Tipo II. Dibujo tomado de (6).

En el caso de las martensitas termoelásticas, puede ocurrir que al realizarse la transformación inversa, la energía elástica acumulada actúe en el mismo sentido que la energía térmica, lo que ayuda a formar la austenita prematuramente, por lo que se tendría que $M_s > A_s$. Si ocurre esto, la transformación martensítica se clasifica como termoelástica de tipo I y si $M_s < A_s$ será de tipo II (6). La Figura 1.3 muestra los ciclos de histéresis correspondientes a estas transformaciones.

1.2.8 Propiedades de las transformaciones martensíticas

1) Pseudoelasticidad.

Esta propiedad se presenta cuando a la muestra, estando en fase austenítica, le es aplicada una carga que la deforma, la que al ser retirada permite a la muestra recuperar totalmente su forma original. Lo interesante es que el fenómeno continúa presentándose aunque se logren deformaciones relativamente

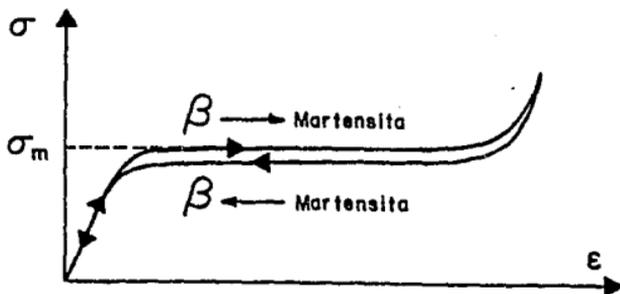


Fig. 1.4 Pseudoelasticidad. Gráfica tomada de la ref. (a).

grandes, que en un intervalo en que se esperaría que el material mostrara un comportamiento plástico. La razón por la que este efecto se da, es que a partir de un esfuerzo σ_m (ver Figura 1.4) la aplicación del esfuerzo induce la transformación de fase martensítica, en lugar de una deformación plástica. La Figura 1.4 esquematiza el comportamiento del material al serle aplicada una carga (σ).

2) Efecto memoria de forma.

Se produce cuando se deforma la muestra mediante un esfuerzo estando en la fase martensítica de manera que su forma externa cambie y luego se sube la temperatura hasta obtener una temperatura mayor que A_f . En este caso la muestra recuperará la forma que tenía cuando estaba en la fase austenítica. Podemos decir que la forma original de la Austenita se ha "memorizado" (6).

Se ha observado que este fenómeno se presenta generalmente en aleaciones ordenadas y con transformación martensítica de tipo termoelástico. La Figura 1.5 ilustra este fenómeno.

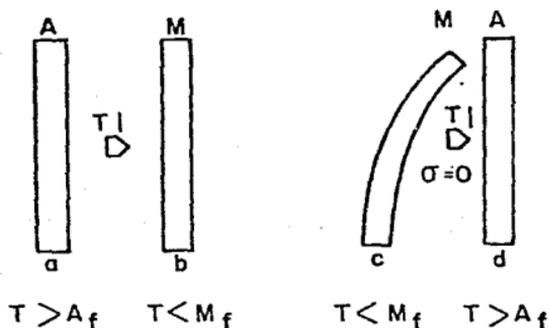


Fig. 1.5 Efecto memoria de forma. En a) la muestra se encuentra en fase austenítica a una temperatura mayor que A_f ; b) la muestra se lleva a la fase martensítica por medio de un enfriamiento rápido a una temperatura menor que M_s ; c) se aplica un esfuerzo, deformando la muestra; d) se realiza la transformación inversa hasta obtener la fase austenítica nuevamente a una temperatura mayor a A_f y se observa que la muestra presenta la forma original. Tomado de la Ref. (6)

3) Doble efecto de memoria de forma.

En este caso, se dice que se memoriza tanto la forma de la muestra en la fase austenítica como la de la fase martensítica. Lo cual se logra mediante la aplicación de un tratamiento termo-mecánico. En la Figura 1.6 se esquematiza este fenómeno (6).

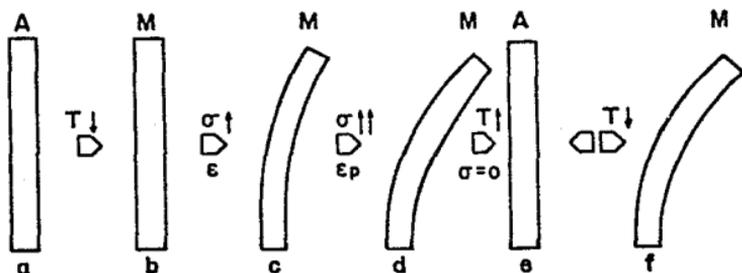


Fig. 1.6 Doble efecto memoria . En a) la muestra se encuentra en la fase austenítica; b) se lleva a cabo el enfriamiento rápido (no ha cambiado la forma de la muestra); c) se aplica un esfuerzo; d) se llega al estado martensítico y se deforma plásticamente la muestra cambiando la forma de la muestra; e) se realiza la transformación inversa (calentando) y se recupera la forma original; f) se vuelve a bajar la temperatura hasta llegar nuevamente a la fase martensítica, en la que la muestra retoma la forma que se le dio ahí en el primer ciclo. Tomado de la Ref. (6)

1.2.6 Nucleación

Actualmente no se tiene una explicación clara acerca del origen de la transformación y el crecimiento de las placas de martensita. Las teorías propuestas explican bien alguna parte del proceso, pero implican contradicciones en algunos detalles, o simplemente no pueden comprobarse.

Como primera explicación, se recurrió a la teoría clásica de nucleación que predice la formación de embriones elipsoidales que van creciendo hasta alcanzar un tamaño crítico. A partir de ese tamaño crítico la transformación ocurre y los embriones crecen rápidamente para formar las placas de martensita. Sin embargo, el tamaño predicho por la teoría para los elipsoides es muy grande por lo que la energía requerida para formarlos tendría que ser más de la disponible (6).

Otra teoría maneja la idea de que en la austenita existieran núcleos subcríticos elipsoidales que crecerían durante la transformación mediante el deslizamiento de dislocaciones. El principal inconveniente de esta teoría es que implica tener antes de la transformación núcleos elipsoidales de 600 Å, aproximadamente, los cuales nunca han sido detectados (6).

Otra teoría estudia la nucleación en función de la estabilidad de la red con respecto a deformaciones y considerando que la deformación es homogénea. En efecto, se tiene que las constantes elásticas se relacionan con los potenciales de interacción entre los átomos, y con las fuerzas elásticas de restauración de las posiciones atómicas respecto a pequeñas deformaciones. Se introdujo el concepto "Modo suave" que se define como la anulación de una (o más) constantes elásticas. Esto significa que los átomos desplazados una pequeña distancia continuarán haciéndolo en vez de regresar al equilibrio, ya que una o más constantes elásticas se anularían. La estabilidad se recupera con un cambio en las posiciones de equilibrio, lo cual

tendría como consecuencia un cambio en el valor de las constantes elásticas. La idea de considerar la inestabilidad de la red como el origen de la transformación es muy interesante, ya que además se ha observado que una de las constantes de la fase β disminuye cuando la temperatura disminuye. Sin embargo, aunque esta teoría aporta más información para una teoría de la nucleación y crecimiento de las placas de martensita, dado que las constantes elásticas no son cero antes de la transformación, no queda totalmente explicado el fenómeno de nucleación (6).

1.2.7 Morfología de la fase martensítica.

La fase martensítica puede identificarse microscópicamente (a nivel microscopía óptica o electrónica) como una serie de plaquetas similares a un maclado, como puede verse en la fotografía de la Figura 3.3. La Martensita puede aparecer también en forma de " mariposa ", " listón " y placas.

1.3 TRANSFORMACION MARTENSITICA EN LA ALEACION Cu-Zn-Al

La transformación martensítica estudiada en este trabajo es la que ocurre en una aleación Cu-Zn-Al, y será explicada a continuación comenzando por mostrar en la Figura 1.7 el diagrama de fases correspondiente. Este diagrama de fases es un diagrama pseudo-binario, ya que muestra las fases obtenidas a diferentes

composiciones de Cobre y zinc para un porcentaje en peso constante del 8% de aluminio (B).

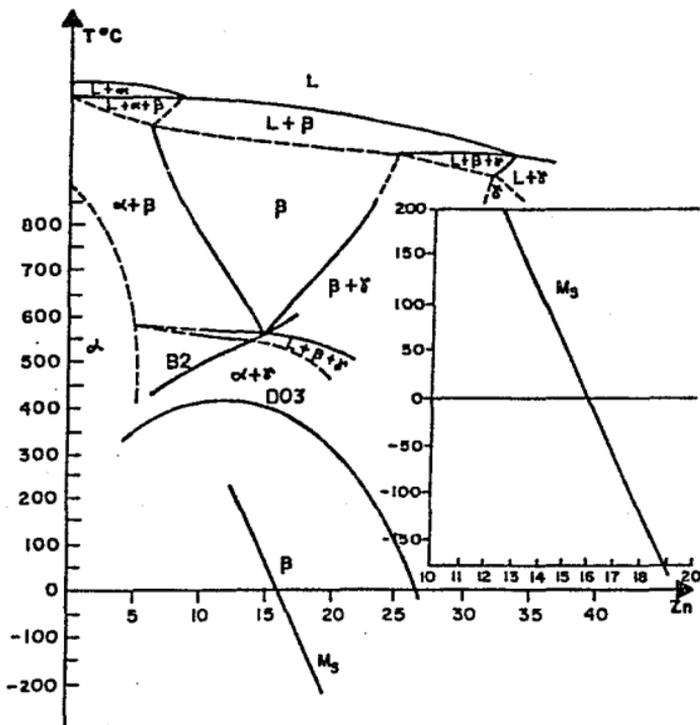


Fig. 1.7 Diagrama de fases de la aleación Cu-Zn-Al (8% en peso de Al). Tomado de la Ref. (a)

En el sistema Cu-Zn-Al, la fase austenítica o fase β es estable a alta temperatura y tiene una estructura cúbica centrada en el interior (bcc) desordenada (es decir que los átomos de Cu, Zn y Al ocupan sitios al azar en la celda unitaria).

La fase β , cuyo dominio de estabilidad termodinámica se encuentra a temperaturas mayores que aproximadamente 800°C , puede ser obtenida a bajas temperaturas (temperatura ambiente por ejemplo) mediante un enfriamiento rápido o un templeado. Durante dicho templeado, varios procesos ocurren: 1) Al bajar la temperatura a 800°C aproximadamente, la fase β se transforma en la fase B2 ordenada, cuya estructura sigue siendo cúbica centrada en el interior de estequiometría ideal AB. La Figura 1.8 ilustra la distribución de los átomos en la celda unitaria B2. Los átomos de cobre ocupan las aristas de la celda y los de aluminio y zinc los centros de la misma. Este ordenamiento ocurre, aún durante un templeado rápido, porque la distancia que se requiere que los átomos recorran para lograrlo es en general pequeña (8).

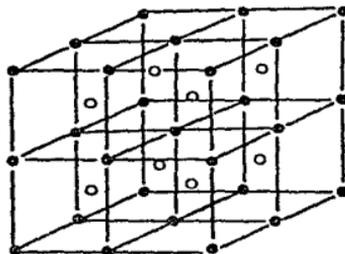


Fig. 1.8 Celda unitaria correspondiente a la estructura B2.
Tomado de la Ref. (8)

2) Cuando se alcanza una temperatura menor, a 500°C aproximadamente, se produce un nuevo estado de orden atómico de tipo DO3 o L21, cuyas estequiometrías ideales son AsB y AzBC , respectivamente. El que se forme alguna de estas dos estructuras depende de la concentración atómica de los constituyentes de la aleación. En la Figura 1.9 se esquematizan las celdas unitarias correspondientes a estas dos estructuras (8).

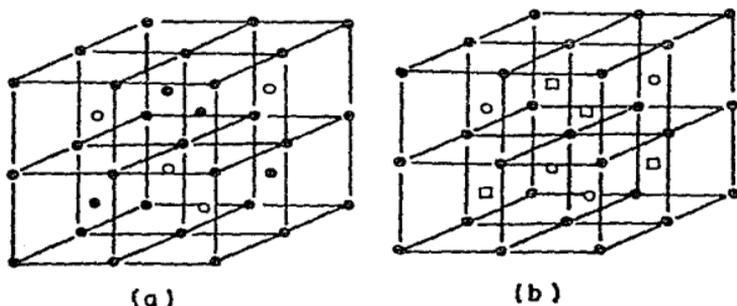
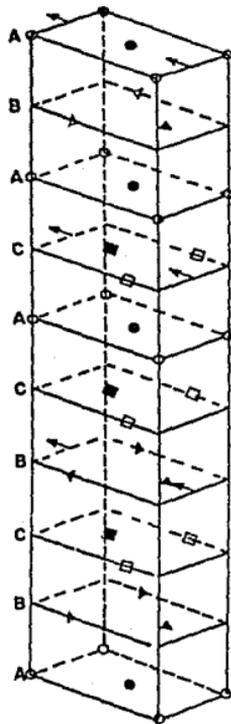


Fig. 1.9 Celdas unitarias correspondientes a las estructuras a) DO3 y b) L21. Tomado de la Ref. (8)

La importancia de continuar descendiendo la temperatura rápidamente es el evitar la formación de las fases termodinámicamente estables ($\alpha + \gamma$) en esta región del diagrama de fases. Por otra parte, cuando se alcanza la línea llamada M_s (ver la Figura 1.7) se tendrá, a partir de ella, el crecimiento de la fase Martensítica, cuya estructura es ortorrómbica de tipo OR o 1BR, dependiendo si se origina a partir de la estructura B2 o de las estructuras DO3 y L21, respectivamente. La Figura 1.10

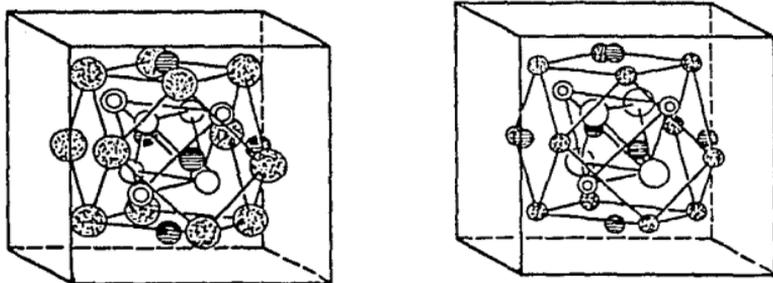


N9R - β_2^1

Fig. 1.10 Celda unitaria correspondiente a la estructura de la fase martensítica PR. Tomado de la Ref. (d)

muestra la estructura ortorrómbica tipo BR C la estructura 1BR corresponde al doble de planos apilados en las direcciones b y c.

Durante todo el proceso descrito, la Austenita puede conservarse como una fase metaestable a bajas temperaturas debido a un enfriamiento rápido. El proceso de templado puede producir además inestabilidad de la fase β , debido a que las vacancias presentes a alta temperatura fueron "congeladas", y a baja temperatura el material tiende hacia su estabilidad termodinámica por medio de la difusión del exceso de vacancias. Este mecanismo puede llevar a la formación de precipitados de fase γ , si la aleación es mantenida a temperaturas mayores a la temperatura



- = Cu (2) en 0.856 0.500 0.500 etc. = Cu(1) en 0.356 0 0 etc.
 = Cu (4) en 0.325 0.325 0.325 etc. = Cu(3) en -0.170 -0.170 -0.170 etc.
 = Cu (5) en 0.605 0.605 0.605 etc. = Cu(6) en 0.315 0.315 0.033 etc.
 = Al (8) en 0.809 0.809 0.536 etc. = Al(7) en 0.115 0.115 0.115 etc.

Fig. 1.11 Conglomerados atómicos que generan la estructura de la fase γ en el sistema Cu-Al. Tomado de la Ref. (12)

ambiente (150°C y mayores). La fase γ en la aleación Cu-Zn-Al tiene una estructura cúbica compleja que puede ser equivalente a la más conocida fase γ del sistema Cu-Al, puesto que la forma de la celda es la misma aunque el tipo y número de átomos en el caso de la aleación Cu-Zn-Al es diferente. La Figura 1.11 ilustra los dos conglomerados que generan la estructura cúbica de la fase γ en la aleación Cu-Al. Uno de ellos está centrado en el origen y el otro en el punto $(1/2, 1/2, 1/2)$, y están formados por 28 átomos cada uno. Para el caso de la aleación Cu-Al, el primer conglomerado consta de 22 átomos de cobre y 4 de aluminio mientras que el segundo contiene 14 cobres y 12 aluminios. (12)

1.4 DEFECTOS

1.4.1 Precipitados

La formación de precipitados corresponde al proceso de creación de una nueva fase en la matriz a través de nucleación y crecimiento, térmicamente activados. Debido a que esta nueva fase crece a expensas de la matriz su estructura depende, entre otros factores, de la composición de la aleación y de cómo se llevó a cabo el proceso. En el Capítulo 4 se muestra la imagen de microscopía electrónica de este tipo de defectos inmersos en la fase β de la aleación Cu-Zn-Al que funciona como la matriz.

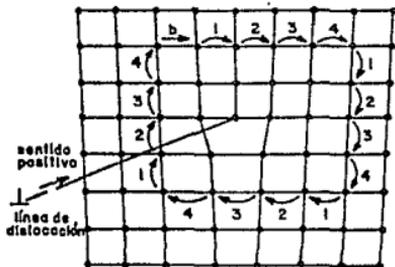
1.4.2 Dislocaciones

Las dislocaciones son defectos lineales de los cristales y son responsables de algunas propiedades mecánicas de los materiales como la ductilidad y la resistencia mecánica. En términos generales existen dos tipos de dislocaciones: dislocación de borde y dislocación de tornillo (5).

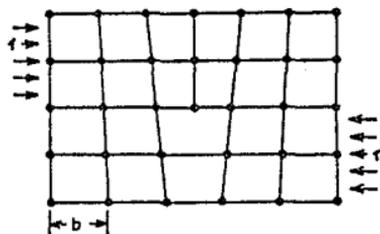
Para comprender fácilmente cómo es una dislocación de borde se considera un medio plano o semiplano que es insertado entre dos planos de un cristal perfecto, como se ilustra en la Figura 1.12a. Es conveniente, para el estudio de este tipo de defectos, considerar las siguientes definiciones:

1. Línea de dislocación.- es la línea que recorre el borde del semiplano dentro del cristal.

2. El vector de deslizamiento o de Burguers: este vector es el que caracteriza la distorsión introducida por la dislocación, y puede ser visualizado de la siguiente manera: considérese un plano perpendicular (llamado plano de deslizamiento) a la línea de dislocación, sobre el cual se traza un circuito cuadrado, alrededor de esta última, tomando n aristas de celdas unitarias por cada dirección. Si el circuito no se cierra, esto implica la existencia de una dislocación. Se llama vector de Burguers al que cierra el circuito incompleto y nótese que en este caso es perpendicular a la línea de dislocación. (Ver Fig. 1.12b)



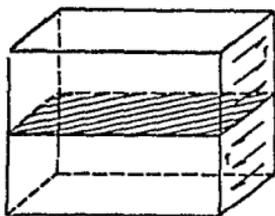
(a)



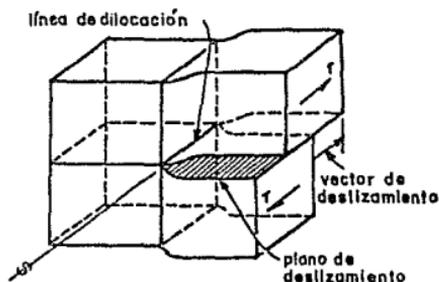
(b)

1.12 Esquematisación de a) Una dislocación de borde y b) El vector de Burguers correspondiente. Tomado de la Ref. (3)

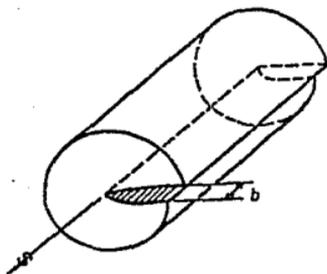
La dislocación de tornillo puede generarse tomando un cristal perfecto y aplicándole un esfuerzo cortante en un extremo (como se muestra en la Figura 1.13a). El resultado es un desarreglo de los planos en forma de escalera de caracol (Fig. 1.13c). Las Figuras 1.13 b y 1.13 c representan cuáles son, para este caso, la línea de dislocación, el plano de deslizamiento y el vector de Burguers, el cual resulta ser paralelo a la línea de dislocación. Este último se obtuvo al trazar un circuito en un plano perpendicular a la línea de dislocación como se ve en la Figura 1.13d, pero, debido al deslizamiento helicoidal que existe entre los planos, el circuito queda incompleto y la línea que une los puntos inicial y final del mismo es el vector de Burguers.



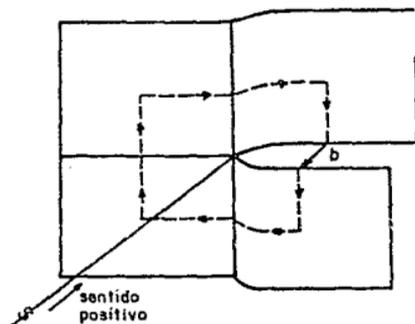
(a)



(b)



(c)



(d)

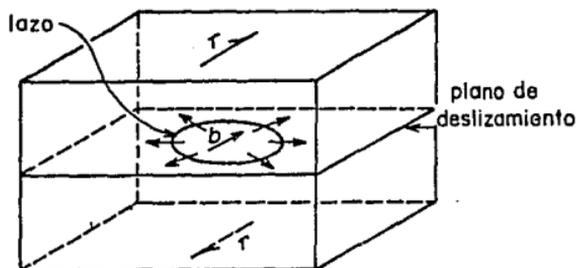
1.18 a) La dislocación de tornillo; b) Desplazamiento en forma de helicoidal producido por dislocaciones de tornillo y c) Vector de Burguers de una dislocación de tornillo. Tomado de la Ref. (5)

1.4.3 Dislocaciones mixtas

Si el vector de Burguers, B , no es ni perpendicular ni paralelo a la línea de dislocación, sino que forma un ángulo entre 0° y 90° , se tiene una dislocación mixta. Es decir, que el

segmento de dislocación en cuestión es una combinación de dislocación de borde y de tornillo.

Las dislocaciones mixtas pueden aparecer en el Microscopio Electrónico de Transmisión como líneas rectas o como anillos. La Figura 1.14 esquematiza una dislocación mixta en forma de anillo junto con su plano de deslizamiento.



1.14 Esquemática de una dislocación en forma de anillo. Tomado de la Ref. (5)

1.4.4 Dominios de orden

Se llama dominio a una región ordenada (desde el punto de vista atómico) dentro de un cristal. La frontera que separa dos regiones ordenadas, se conoce como frontera de dominio o frontera de antifase. La Figura 1.15 muestra de manera esquemática dos cristales limitados por una frontera de grano (que es una frontera que separa dos cristales o granos entre sí). En cada uno de ellos hay dominios: el de arriba tiene tres y el de abajo dos. La línea que delimita los dominios es la frontera de dominio.

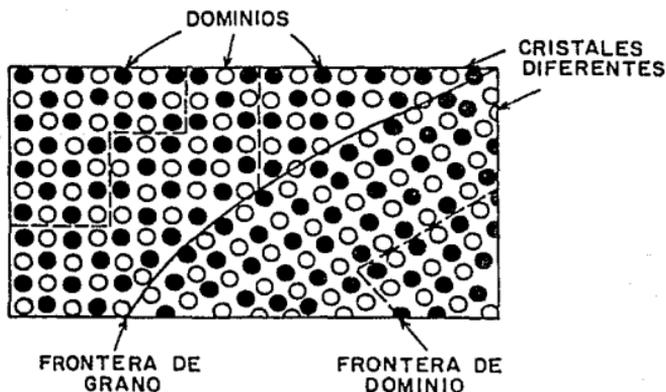


Fig. 1.15 Esquema que representa los dominios de orden. Tomado de la R.F. (7)

Los dominios de orden se manifiestan en un patrón de difracción de electrones como una serie de puntos débiles y equidistantes, que no coinciden necesariamente con el patrón de la red fundamental correspondiente a la estructura del material. Este efecto está relacionado con el factor de estructura de los átomos que intervienen y con la periodicidad que presentan los dominios de orden en la muestra (Fig. 1.16) En el capítulo 3 se muestra una fotografía de la imagen de fronteras de dominio, tomada en el Microscopio Electrónico de Transmisión (Fig. 3.5 a y b).

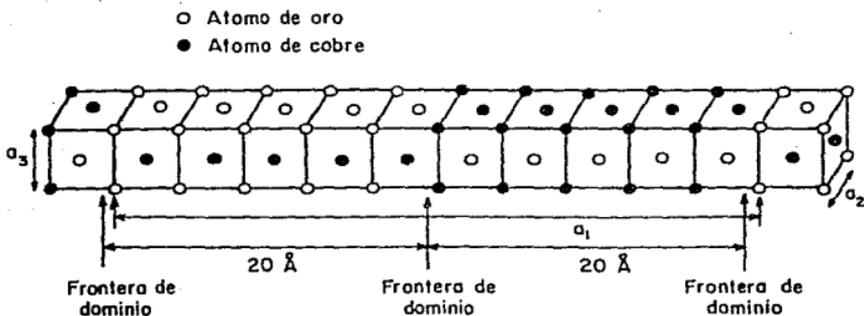
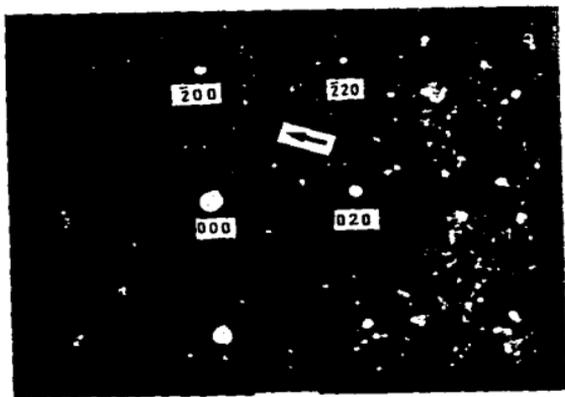


Fig. 1.16 Super-red generada por dominios de orden que se repiten periódicamente. Tomada de la Ref. (2)



1.17 Patrón de difracción que muestra la presencia de dominios de orden. Se señala con una flecha uno de los puntos originados por los dominios. Fotografía obtenida en el Microscopio Electrónico de transmisión Jeol 1200-Ex, del IIM, UNAM

1.5 ESTUDIOS ANTERIORES SOBRE LA INFLUENCIA DEL ORDENAMIENTO ATÓMICO EN LAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION MARTENSITICA.

1.5.1 Estudios anteriores sobre la influencia de la temperatura de templado en las temperaturas de transformación.

Entre los estudios hechos acerca de la influencia del ordenamiento atómico en las temperaturas de transformación martensítica se encuentra el de los autores A. Planes, J. L. Macqueron, R. Rapacioli y G. Guenin que lleva por título "Martensitic transformation quenching effects in Cu-Zn-Al shape-memory alloys" (13) . A continuación describimos de manera detallada sus resultados, ya que ese trabajo sirve de antecedente directo al realizado por nosotros en esta tesis. En su trabajo, Planes et al plantean sus resultados y conclusiones acerca de los efectos térmicos durante la transformación martensítica de unas muestras de la aleación Cu-Zn-Al, después de un templado realizado a partir de temperaturas, denominadas temperaturas de templado T_q , elegidas entre 27°C (300 K) y 827°C (1100 K).

Su procedimiento experimental consiste en mantener cada muestra a 850°C (1123 K) durante 800 segundos a fin de que la fase β se estabilice y después se realiza un enfriamiento rápido partiendo de esta temperatura hasta la temperatura de templado elegida T_q . A esta temperatura, se deja envejecer la muestra durante un tiempo cuya duración depende de dos condiciones: que sea suficientemente largo para alcanzar un estado de equilibrio termodinámico (orden atómico y concentración de vacancias

estables), y que a su vez sea lo suficientemente corto para evitar la precipitación de fases estables (principalmente fase γ). Este tiempo es elegido empíricamente, ya que para cada temperatura suele ser distinto, y puede ser del orden de segundos hasta minutos. La siguiente etapa consiste en templar desde la temperatura T_q hasta 0°C (273K) en una mezcla de agua y hielo (ver Fig.1.18), lo cual permite "congelar" el estado termodinámico establecido en T_q .

Para medir el efecto del envejecimiento a T_q sobre las temperaturas de transformación martensítica M_s , M_f y austenítica A_s , A_f de la aleación ellos recurren a técnicas de calorimetría diferencial de barrido. Partiendo de 0°C (273 K), enfrían lentamente la muestra hasta detectar, las temperaturas correspondientes al inicio (M_s) y al final (M_f) de la transformación martensítica. Por último dejan que el sistema se caliente para hallar las temperaturas de inicio (A_s) y fin (A_f) de la transformación austenítica. Cuando la muestra alcanza la temperatura ambiente permiten otro envejecimiento que puede ser del orden de horas, y vuelven a realizar un enfriado lento para medir de nuevo M_s , M_f ; posteriormente realizan un calentamiento lento y miden A_s y A_f . Todo esto, con el objeto de estudiar si el envejecimiento a temperatura ambiente provoca nuevos cambios en esas temperaturas características. Todas las etapas descritas hasta aquí se esquematizan en la Figura 1.18. La M_s nominal de sus muestras es de -14°C (259 K).

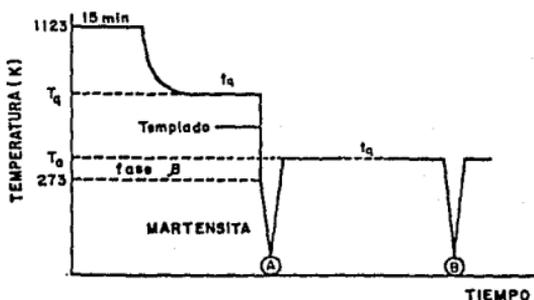


Fig. 1.18 Esquema del experimento descrito en la Ref. (11)

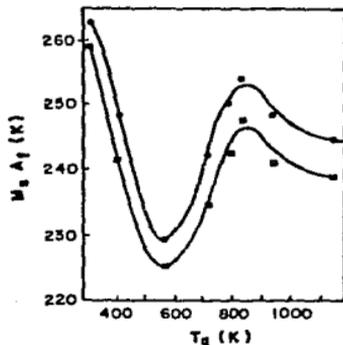


Fig. 1.19 Variación de las temperaturas de transformación M_s ● y A_f ■ con la temperatura de templado T_q . Tomado de la Ref. (12)

Entre sus resultados mencionan que las temperaturas de transición M_s y A_f son afectadas en forma apreciable por el templado desde T_q , y presentan la gráfica mostrada en la Figura 1.19 de variación de M_s y A_f respecto a T_q . El estado de referencia de las muestras es el de una muestra templada en aire desde 1123 K, que resulta en $M_s=259K$ y que corresponde al

tratamiento térmico que permite una mayor estabilidad de las temperaturas de transformación con el tiempo.

Un comportamiento similar al de las temperaturas de transformación M_s y A_f en función de T_q lo presentan otras magnitudes como son el calor Q y la entalpía de transformación ΔH . El calor Q se obtiene por medio de la siguiente ecuación:

$$Q = (|Q|^{\beta-M} + |Q|^{M-\beta}) / 2 \quad (1.1)$$

donde $Q^{\beta-M}$ y $Q^{M-\beta}$ son los calores perdido y absorbido correspondientes a las transformaciones martensítica e inversa respectivamente. La entalpía de transformación puede obtenerse como:

$$\Delta H = T_0 \Delta S \quad (1.2)$$

donde T_0 es la temperatura de equilibrio entre la fase β y la fase martensítica, que a su vez se calcula como:

$$T_0 = (M_s + A_f) / 2 \quad (1.3)$$

y ΔS es el valor absoluto del cambio en la entropía de

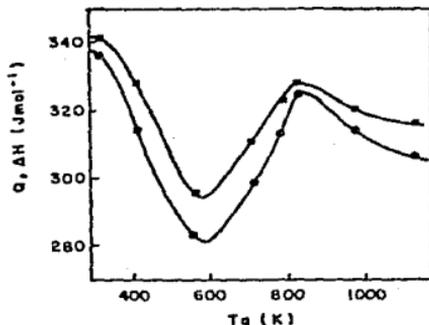


Fig. 1.20 Variación de Q (●) y ΔH (■) después del templado como funciones de T_q . Tomado de la Ref. (19).

transformación que se obtiene como sigue:

$$\Delta S = \int_{M_0}^{M_f} d|Q|^{\beta-M} T = \int_{A_0}^{A_f} d|Q|^{\beta-M} T \quad (1.4)$$

Las gráficas correspondientes para Q y ΔH se muestran en la Figura 1.20.

Si se considera que las energías asociadas con los efectos de trabajos (fricción), durante las transformaciones de ida y vuelta, son casi iguales para cada T_q , la diferencia entre ΔH y Q da el valor de la energía reversible. Esta energía incluye la energía de deformación elástica y la energía interfacial. La energía reversible se almacena durante la transformación martensítica y se libera durante la transformación austenítica.

La energía disipada se calcula considerando el área del ciclo de histéresis (resultado de graficar la fracción de volumen de martensita transformada como función de la temperatura), obtenido después del templado y multiplicándola por ΔS . La Figura 1.21 muestra el comportamiento de esta energía como función de T_q .

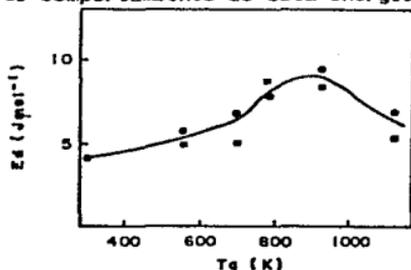


Fig. 1.21 Energía disipada por efectos irreversibles: ● inmediatamente después del templado y un envejecimiento a temperatura ambiente. Tomado de (18).

Planes et al encuentran que en materiales templados se observa la formación de defectos, los cuales se clasifican como no permanentes y permanentes. Los primeros, que suelen ser vacancias o desorden atómico, pueden eliminarse con un envejecimiento a baja temperatura ($T_q < 127^{\circ}\text{C}$), mientras que los segundos, como son los precipitados, no desaparecen.

Basándose a su vez en los resultados de otros autores (14), (15), (16) y (17), como explican que las variaciones de M_s , A_f y la entalpía en función de T_q se relacionan con el cambio del orden atómico en el sistema. Además, los templados desde diferentes temperaturas alteran el orden en la estructura DO₃, mientras que el de B2 se conserva inalterable. El máximo ordenamiento se presenta a 800 K mientras que el mayor desorden ocurre para templados desde T_q entre 500 K y 600 K, es decir donde se encuentra el mínimo de la curva de la Figura 1.10. Para $T_q > 600$ K ellos suponen que el grado de orden se incrementa, pero existe una más alta concentración de vacancias. Con estas suposiciones explican que abajo de 600 K disminuyen los valores de M_s , A_f y la entalpía respecto a T_q , y aumentan los mismos para $T_q=600$ K.

Encuentran que la entropía de transformación no depende de T_q y explican que esto se debe al carácter no difusivo de la transformación martensítica.

Después de un envejecimiento de 24 horas a temperatura ambiente de la aleación, tanto las temperaturas de transformación martensítica y austenítica como la entalpía tienden hacia los

valores del estado de referencia. Esto aclara por qué el exceso de vacancias y el desorden desaparecen en un templado a baja temperatura, resultando en un incremento en M_s y A_f . Otra consecuencia del envejecimiento es que tanto las temperaturas de transformación M_s y A_f , como la entalpía vuelven a presentar el mismo comportamiento respecto a T_q , solo que el valor máximo de la curva se presenta ahora en $T_q = 427^\circ\text{C}$ (700K) y no en 527°C (800K). Para explicar esto, ellos proponen que los precipitados tipo γ , cuya mayor probabilidad de aparición es a 527°C (800 K), tienden a bajar, o incluso invertir, las temperaturas de transformación. Sin embargo, ellos no llevan a cabo un estudio experimental al respecto.

Después del templado, la energía elástica reversible respecto a T_q presenta un comportamiento opuesto al de M_s y A_f (Fig.1.22), que es explicado considerando que la constante elástica de corte aumenta cuando lo hace el desorden en la red D03, pero el efecto es tan débil que difícilmente explica el

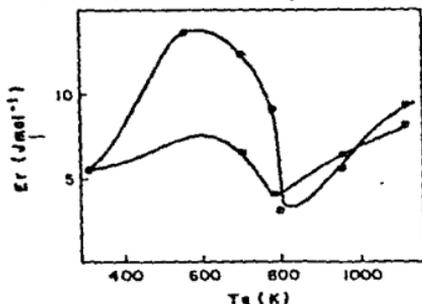


Fig. 1.22 Energía reversible (energía de deformación elástica almacenada); ● justo después del templado; ■ después del templado y envejecimiento. Tomado de la Ref. (13).

aumento de la energía de deformación elástica almacenada. Sin embargo, por el momento, no hay una mejor explicación de dicho fenómeno.

La energía disipada por efectos irreversibles, que no desaparecen con un envejecimiento, presenta un máximo en $T_q=527\text{ }^\circ\text{C}$ (800 K). Esto lo relacionan con los efectos asociados de los precipitados que producen fuerza friccional sobre las interfases al crecer o retransformarse las placas de martensita.

Estos autores concluyen que las temperaturas de transformación y la entalpía son alteradas por el desorden atómico debido al templado, pero no estudian precipitados ni otro tipo de defectos.

1.5.2 Estudios sobre la influencia del ordenamiento atómico en las temperaturas de transformación..

T. Tadaki, M. Takamori y K. Shimizu en su artículo "Thermal cycling effect in Cu-Zn-Al shape memory alloys with B2 and DO3 type ordered structures in parent phase" (16) describen los resultados sobre la influencia del ordenamiento atómico en las temperaturas de transformación. Ellos prepararon dos aleaciones de Cu-Zn-Al, una de ellas con orden DO3 llamada aleación A (Cu 12.5 Zn-19.4 Al (at %)) y la otra con orden B2 llamada aleación B (Cu 29.1Zn-6.7Al(at%)). Sobre cada muestra realizaron un total de 10^4 ciclos de transformación (cada ciclo se compone de una transformación martensítica seguida de una transformación

austenítica) entre 77K (-196°C), temperatura menor que M_f , y 288K (15°C), temperatura mayor que A_f . En 1, 10, 10^2 , 10^3 y 10^4 ciclos midieron la M_s por medio resistividad y obtuvieron la gráfica de la Fig.1.23, que muestra que en el caso de la aleación con orden DO3 la temperatura de transformación martensítica M_s baja conforme aumenta el número de ciclos, mientras que para la aleación con orden B2 aumenta. Este efecto puede ser atribuido al desorden causado por las dislocaciones introducidas durante los ciclos térmicos aplicados.

Por otro lado, por medio de técnicas de Microscopía electrónica de Transmisión, de Microscopía Óptica y de rayos X

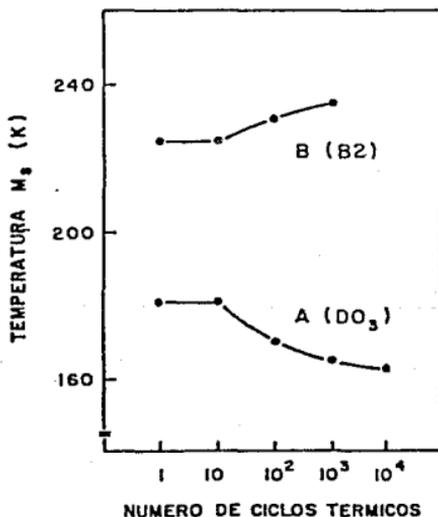


Fig. 1.23 Cambio en la temperatura de transformación M_s en las aleaciones A y B con el número de ciclos térmicos. Tomado de [10].

observan, en el caso de la aleación A la presencia de martensita acicular (β_1' tipo β_1') y de martensita en forma de agujas (β_2' tipo β_2'). Conforme aumenta el número de ciclos la martensita en forma de agujas disminuye, mientras la martensita acicular aumenta. En lo que se refiere a la aleación B se tiene inicialmente martensita β_2' la cual aumenta conforme se aplican los ciclos.

En la fase madre de ambas aleaciones se observa un aumento de dislocaciones conforme aumenta el número de ciclos térmicos. Sin embargo, en la aleación B la densidad de dislocaciones es mayor que en A, lo que puede deberse al diferente tipo de martensita en cada aleación. Las dislocaciones causan desorden en la estructura porque se altera la estructura por el desacomodo de los planos cristalográficos.

Con técnicas de rayos X se midieron en la aleación A las intensidades de las reflexiones de super red de DO3 correspondiente a (111), (200) reflexiones fundamentales en (220). Conforme se aplicaron los ciclos térmicos se notó una disminución en las intensidades de las reflexiones, lo que indica un aumento en el desorden. Para la aleación B no se detectaron prácticamente reflexiones de super red porque se tenía poco aluminio y los factores de estructura de Cu y Zn son similares; las reflexiones de super red fueron observadas en este caso con Microscopía Electrónica de Transmisión.

Por medio de rayos X a baja temperatura se midieron los cambios en el ángulo entre los ejes a y c de las celdas de

martensita, lo que indicó un aumento en el desorden, sobre todo en el caso de la aleación B.

En conclusión, la disminución de M_s en la aleación A y su aumento en la aleación B son una consecuencia de desorden atómico, como resultado del incremento en la densidad de dislocaciones producidas por el ciclo térmico.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 TRATAMIENTO TERMICO Y MEDIDA DE LA TEMPERATURA DE TRANSFORMACION MARTENSITICA.

Se obtuvo una aleación Cu-Zn-Al (75% at. Cu, 17% at Zn y 8% at Al) por fusión de cobre (99.99), Zn(99.9) y Al (99.99) en un horno de inducción. De esta aleación se cortaron varias muestras de forma cilíndrica, con las siguientes dimensiones: 3.00 mm \pm 0.025 mm de diámetro y del orden de 1 cm de largo. El peso promedio de las muestras, era de 320 mg.

Cada una de las muestras fue calentada a una temperatura de 850 °C durante quince minutos con el fin de estabilizar la fase β y enseguida se aplicó un enfriamiento rápido a partir de este estado hasta llegar a una temperatura llamada "temperatura de templado", denotada por T_q , con T_q entre 250 °C y 600 °C.

El enfriamiento de la muestra se realizó sacando rápidamente la muestra de un horno de mufla que se encuentra a 850°C y colocandola en otro de convección forzada que llevará rápidamente (del orden de 15 segundos) a la muestra a la

temperatura T_q elegida.

La siguiente etapa del proceso consistió en permitir un envejecimiento a la muestra estando ésta a la temperatura T_q . El tiempo de envejecimiento, para cada T_q , debe elegirse suficientemente largo para alcanzar una situación atómica estable y suficientemente corto para evitar precipitación de fases. Este tiempo de envejecimiento debe elegirse empíricamente. Los tiempos de envejecimiento a T_q fueron elegidos de acuerdo al trabajo de A. Planes et al. (13), descrito en el capítulo anterior. Posteriormente se realiza un templado hasta 0°C , para lo cual se saca la muestra del horno con temperatura de templado T_q y se sumerge lo más pronto posible en una mezcla de agua con hielo.

Finalmente se mide la temperatura de transformación martensítica por medio de la técnica de calorimetría diferencial de barrido. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (ver Figura 2.1) que contiene dos portamuestras, uno para la muestra de estudio y otro para la de referencia. Cada uno de estos dos portamuestras es un elemento peltier, que transmite la información acerca de los cambios energéticos de las muestras en forma de señal eléctrica a una graficadora. La graficadora registra además la temperatura promedio del sistema (calorímetro y muestras) por medio de la señal proveniente de una resistencia de platino (Pt-100), la cual está embebida en la masa de cobre del calorímetro. El calorímetro se aisló térmicamente para que se enfriara lentamente al introducirlo en un dewar que contiene nitrógeno líquido en el fondo (Fig. 2.2).

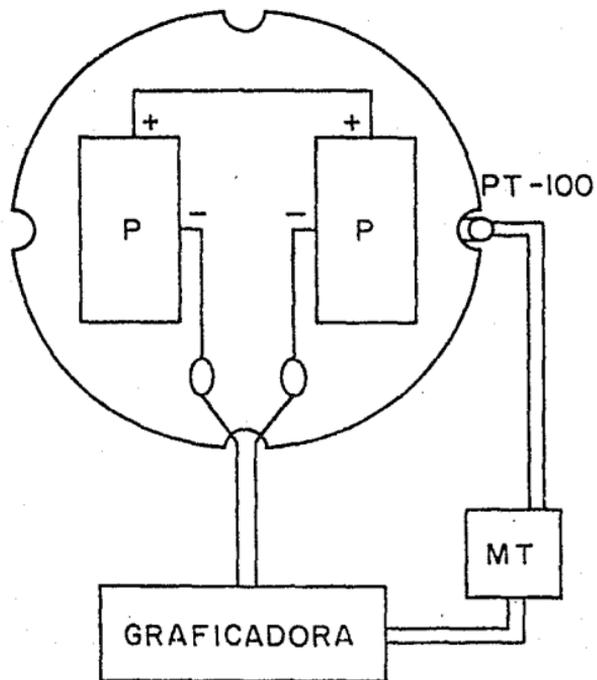


Fig. 2.1 Representación esquemática del calorímetro diferencial de barrido utilizado en el experimento. P=elemento platino, MT=medidor de temperatura y PT-100=resistencia del platino.

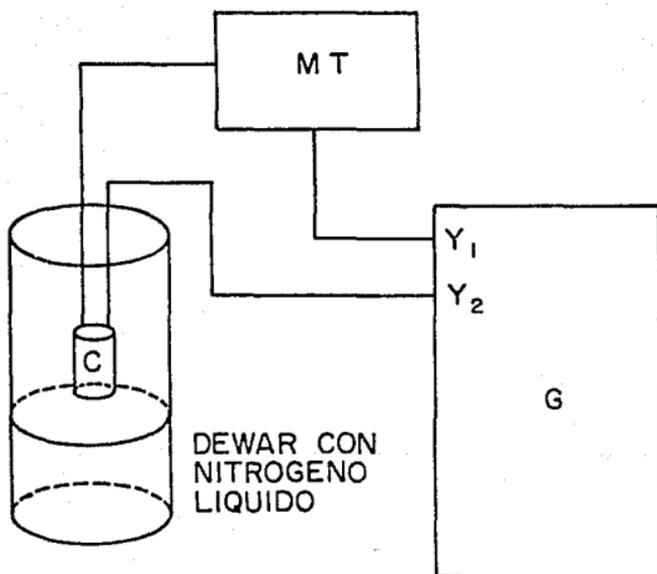


Fig. 2.2 Montaje del experimento de calorimetría diferencial de barrido. MTmedidor de temperatura, Ggraficadora.

El proceso calorimétrico comienza prácticamente cuando termina el templado, en el que la muestra alcanza la temperatura de 0 °C. Conforme se realiza el enfriamiento del sistema, la graficadora registra al principio una línea casi horizontal, la línea de base, lo cual significa que la muestra de estudio y la de referencia mantienen la misma absorción o emisión de energía, pero al llegar a la temperatura a la que comienza la transformación martensítica se produce un pico. La temperatura a la que se empieza a formar el pico en la gráfica es la temperatura de transformación martensítica M_s . Además la temperatura M_f en la que el pico se vuelve a hacer línea recta es a la que concluye la transformación. La técnica utilizada para medir el valor de M_s y M_f consistió en tomar una regla y trazar una línea recta que une a la línea de base antes y después de la transformación, y considerar los puntos en donde la curva calorimétrica se separa de tal línea recta. De manera análoga se determinan A_s y A_f durante la transformación inversa. Las gráficas obtenidas de este tipo se presentan en el capítulo III. La Figura 2.3 representa gráficamente los tratamientos térmicos descritos aquí.

Como estado de referencia se tomó el utilizado por Planes et al., es decir, aquel en el que se temple desde 850 °C en aire hasta temperatura ambiente (25 °C), y su temperatura de transformación martensítica correspondiente se midió también por Calorimetría Diferencial de Barrido.

Idealmente, la muestra de referencia en el calorímetro diferencial debe tener el mismo peso que la de estudio y la misma

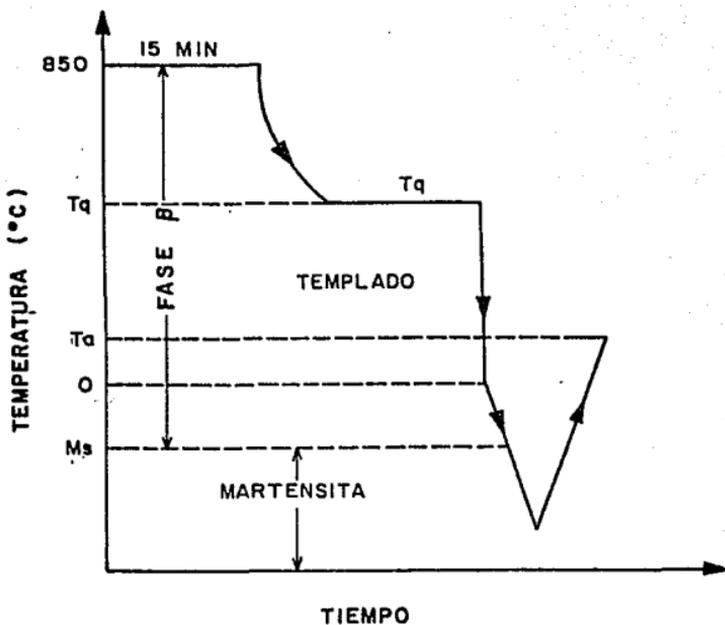


Fig. 2.3 Gráfica que esquematiza las diferentes etapas del experimento.

capacidad calorífica, pero con la diferencia de que ésta última no sufriera una transformación martensítica o austenítica, como la primera. Para cumplir con estas condiciones fue necesario fabricar una aleación de Cu-Al-Be de composición cercana, pero que, dado el

contenido de berilio, no mostraba transformación martensítica hasta una temperatura del cero absoluto (0 K).

2.2 ESTUDIO DE LAS MUESTRAS POR TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION

La segunda parte del experimento consistió en observar las muestras por medio de técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión, para lo cual fue utilizado el microscopio electrónico de transmisión modelo Jeol 1200-EX, con un poder de resolución del orden de 4 \AA y un voltaje acelerador máximo de 120 KV, instalado en el IIM de la UNAM.

2.2.1 Preparación de las muestras para microscopía electrónica de transmisión.

Una vez terminada la calorimetría de las muestras, éstas fueron cortadas con una sierra de carburo de silicio para obtener rodajas circulares de 3mm de diámetro que fueron pulidas, por ambos lados, con lijas de agua hasta grado 800. Se pulieron hasta lograr en las muestras un espesor del orden de 300 micras, aproximadamente. El siguiente paso en la preparación de las muestras para su observación con el microscopio electrónico de transmisión es someterlas a un electropulido. La técnica utilizada, llamada electropulido por doble chorro, permite obtener muestras en cuyo centro haya un orificio pequeñísimo (típicamente

1-5 μm de diámetro), y cuyas orillas, vistas en un corte transversal estén en forma de cuña o playa. Esto es con el fin de que los haces de electrones puedan traspasar las zonas más delgadas (las cuales deben tener un espesor máximo de 2000 \AA), y proporcionen la mejor información acerca del material estudiado.

Para realizar el electropulido se utilizó un sistema de doble chorro marca Struders. El electrolito utilizado fue una solución de ácido nítrico. El voltaje utilizado fue de aproximadamente 20 volts, lo que implicaba una corriente de 200 mA. Fue necesario enfriar con nitrógeno líquido la solución, es decir mantenerla entre -10°C y 0°C aproximadamente, durante el electropulido, porque su acción sobre el material era muy rápida a temperatura ambiente. Terminado este proceso fue necesario lavar las muestras con metanol para detener la acción del ácido y secarlas cuidadosamente con papel filtro.

2.2.2 Observación de las muestras en el Microscopio Electrónico de Transmisión.

Las muestras que se estudiaron se eligieron de modo que sus temperaturas de templado T_q coincidieran con los ordenamientos B2 y D03 para comparar los defectos presentados por ambas. Las temperaturas correspondientes a los ordenamientos B2 y D03 se conocen por medio del diagrama de fases mostrado en la Figura 1.7.

Para observar las muestras en el Microscopio Electrónico

de Transmisión, éstas se colocaron en el portamuestras de inclinación y rotación modelo EM - STH10 . Gracias al uso de dicho portamuestras fue posible orientar las muestras para obtener y fotografiar los patrones de difracción de bajos índices para las fases γ (precipitados), martensítica y β (austenítica) que fueron indexados. Se obtuvieron fotos de imagen de las fases γ , β y martensita, que incluyen principalmente defectos tales como: dominios de orden, dislocaciones, así como anillos de dislocaciones.

Se dió importancia especial a dos muestras: la de $T_q=600^\circ\text{C}$ y la de $T_q=500^\circ\text{C}$. Se eligieron estas dos porque sus temperaturas de templado T_q son ligeramente mayor y ligeramente menor que la del ordenamiento del tipo B2 respectivamente; temperatura a la que es de esperarse una disminución en la densidad de vacantes dado el proceso de ordenamiento B2. Esto permitió estudiar las diferencias en número y tamaño de defectos tales como precipitados y anillos de dislocaciones que actúan como posibles obstáculos para el crecimiento de placas de martensita.

A partir de las fotos de los precipitados γ , se calculó su tamaño promedio considerando tres fotos por muestra y midiendo con vernier los lados de los precipitados. Los valores obtenidos se convirtieron de cm a μm en base a la escala proporcionada por la foto. Para conocer la densidad promedio de los precipitados se consideraron también tres fotos a baja amplificación ($\times 10\ 000$) por muestra y se contó el número de ellos por unidad de área, y se calculó el número de precipitados por cm^2 .

El patrón de difracción de martensita se indexó comparando con otros similares del mismo material ya indexados reportados en la literatura (6).

El patrón de difracción de la fase γ se indexó con el método común de asociar índices, y luego se completó la información con ayuda de la referencia 15.

CAPITULO III

RESULTADOS, DISCUSION Y CONCLUSIONES

3.1 RESULTADOS

Con el objeto de presentar los resultados en forma organizada se ha dividido esta sección en dos subsecciones, correspondientes precisamente a las dos técnicas principales utilizadas en la tesis: la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido y el estudio de las muestras realizado con Microscopía Electrónica de Transmisión.

3.1.1 Resultados de calorimetría diferencial de barrido

La Figura 3.1 muestra los segmentos de las gráficas obtenidas por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido. La información deducida de las mismas sobre las temperaturas de transformación (M_s , M_r , A_s y A_D) se lista en la Tabla 3.1 para las diferentes muestras, junto con la temperatura de templado T_q correspondiente. A fin de conocer la relación entre esta última y

las primeras, fueron graficados sus valores como se aprecia en la Figura 3.2 . Nótese que, en cada una de las gráficas de la Fig. 3.1, la escala para la curva de enfriamiento es diferente de la de calentamiento. Esto es resultado de que el enfriamiento no se realiza con la misma velocidad que el calentamiento durante un ciclo. Sin embargo, en cada caso se trató de presentar las curvas de enfriamiento y calentamiento de manera que las escalas respetaran cualitativamente los valores en temperatura. La muestra 1 es la muestra de referencia que solo recibió el templeado desde 650°C en aire hasta temperatura ambiente. Es importante hacer notar que la transformación martensítica es un reacción exotérmica y la transformación austenítica es una reacción endotérmica.

La incertidumbre para la temperatura de templeado T_q se tomó como la máxima variación en la lectura proporcionada por el horno de convección forzada, es decir $\pm 1^\circ\text{C}$. Para las temperaturas de transformación M_s , M_f , A_s y A_f el error considerado fue de $\pm 2^\circ\text{C}$, que resulta principalmente de la dificultad de definir el inicio y el final de los picos de transformación.

TABLA 3.1

MUESTRA	T_q ($\pm 1^\circ\text{C}$)	M_s ($\pm 2^\circ\text{C}$)	M_f ($\pm 2^\circ\text{C}$)	A_s ($\pm 2^\circ\text{C}$)	A_f ($\pm 2^\circ\text{C}$)
1	25	- 52	- 79	- 75	- 47
2	250	- 70	- 94	- 90	- 62
3	500	- 57	- 87	- 83	- 51
4	550	- 53	- 82	- 63	- 50
5	600	- 58	- 85	- 81	- 51

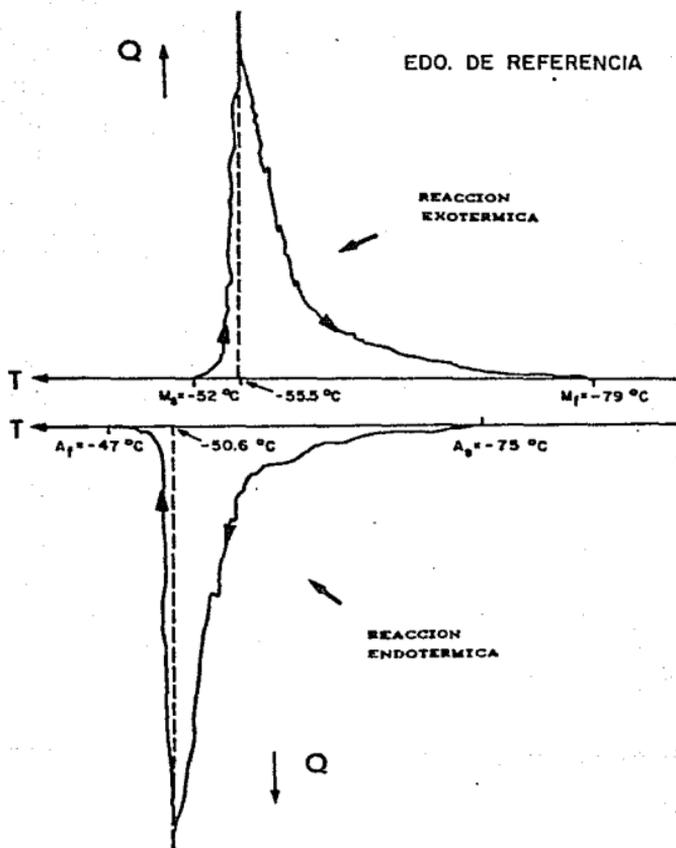


Fig. 8.1 a) Segmentos de la gráfica de calor (Q) vs. temperatura (T) obtenida por la técnica de calorimetría diferencial de barrido para la muestra de referencia. Ambos segmentos son obtenidos en un mismo experimento y pertenecen a la gráfica del mismo.

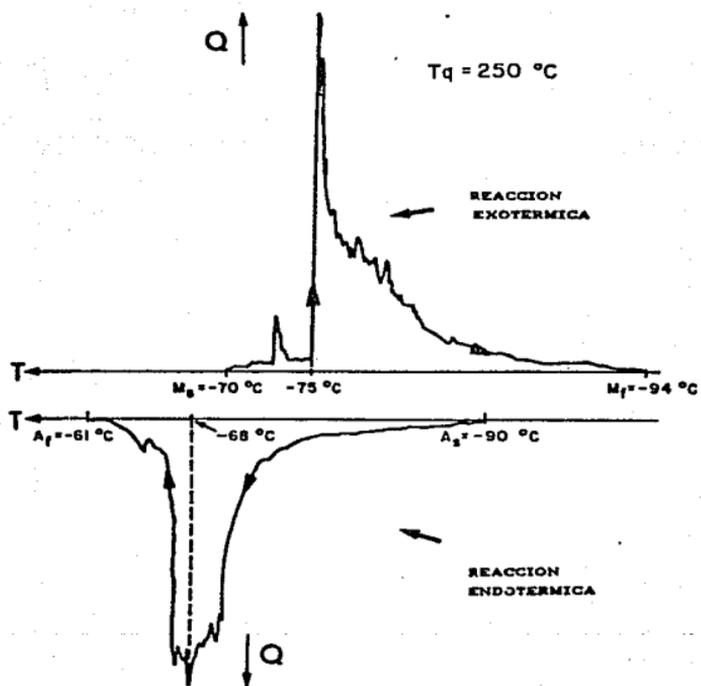


Fig. 2.1 b) Segmentos de la gráfica de calor (Q) Vs. temperatura (T) obtenida por la técnica de calorimetría diferencial de barrido para la muestra con $T_q = 250\text{ }^\circ\text{C}$. Ambos segmentos son obtenidos en un mismo experimento y pertenecen a la gráfica del mismo.

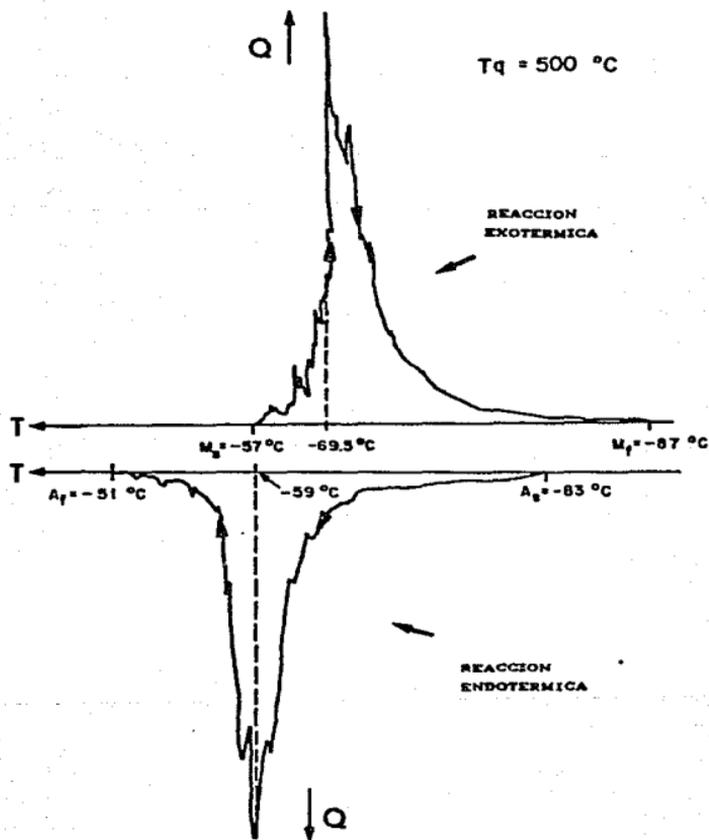


Fig. 3.4 c) Segmentos de la gráfica de calor (Q) vs. temperatura (T) obtenida por la técnica de calorimetría diferencial de barrido para la muestra con $Tq=500^{\circ}\text{C}$. Ambos segmentos son obtenidos en un mismo experimento y pertenecen a la gráfica del mismo.

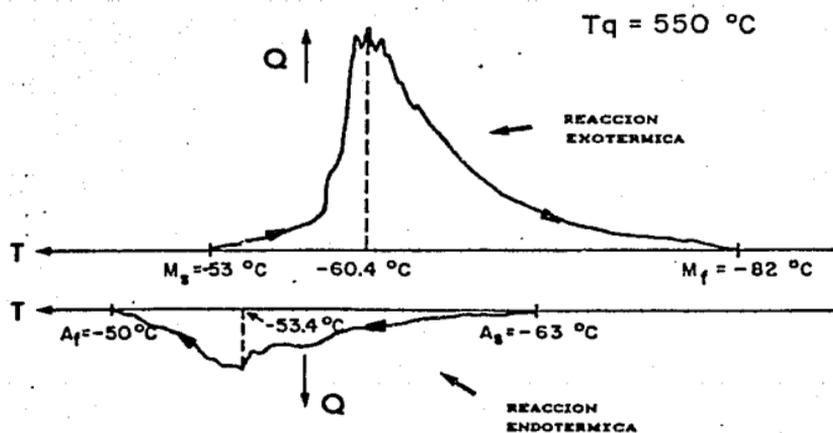


Fig. B.1 d) Segmentos de la gráfica de calor (Q) Vs. temperatura (obtenida por la técnica de calorimetría diferencial de barrido para la muestra con $T_q=550\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ambos segmentos son obtenidos en un mismo experimento y pertenecen a la gráfica del mismo.

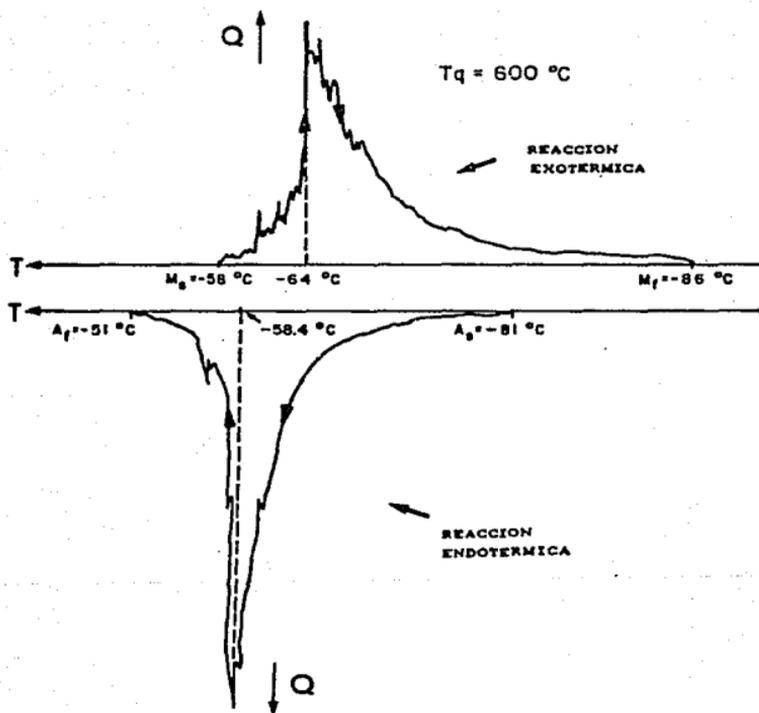


Fig. 3.1 e) Segmentos de la gráfica de calor (Q) Vs. temperatura (obtenida por la técnica de calorimetría diferencial de barrido para la muestra con $T_q=600\text{ }^\circ\text{C}$). Ambos segmentos son obtenidos en un mismo experimento y pertenecen a la gráfica del mismo.

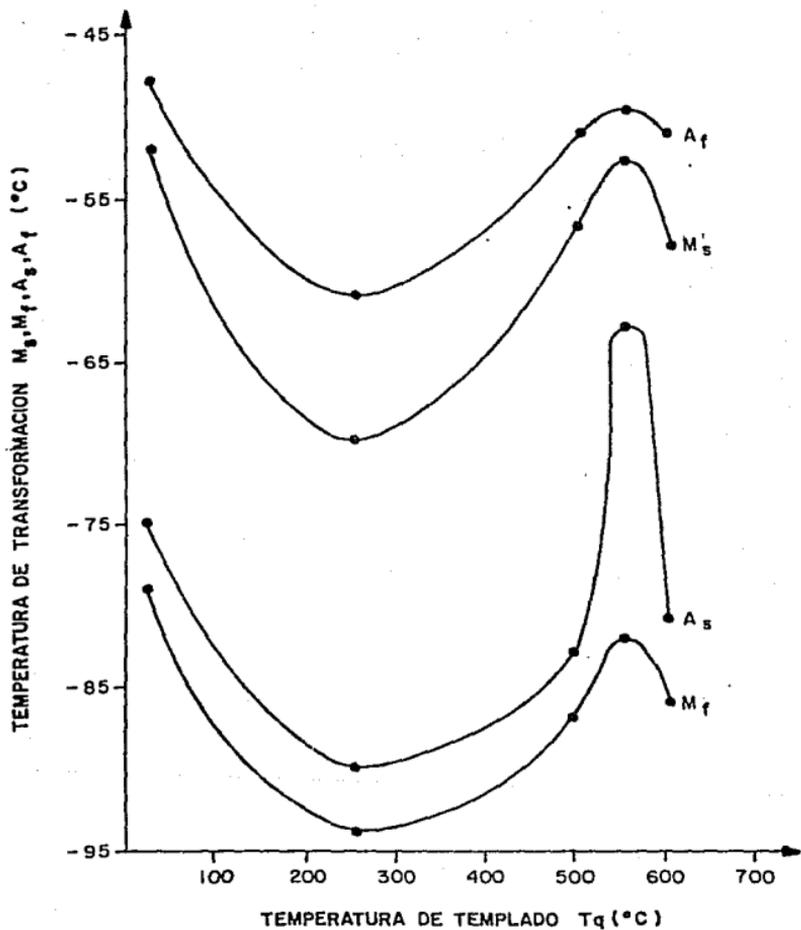


Fig. 2.2 Gráfica que ilustra la dependencia de las temperaturas de transformación M_s , M_f , A_s y A_f con la temperatura de templeado T_q .

3.1.2 Resultados obtenidos por técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión

Un primer resultado obtenido de las observaciones realizadas por técnicas de Microscopía Electrónica de Transmisión, fue la presencia de la fase martensítica en las muestras tratadas térmicamente. Esto es ilustrado en la Figura 3.3 por las fotografías de imagen de campo claro y por el patrón de difracción representativo de la fase martensítica que se muestra en la Figura 3.4.

Estas observaciones resultan interesantes si consideramos que fueron hechas a temperatura ambiente, y que las temperaturas M_s del volumen son menores a -50°C . Esta aparente contradicción puede ser explicada tomando en cuenta que las observaciones se llevaron a cabo en láminas delgadas. En ellas existe una relajación importante de la red, como resultado de la elevada proporción de superficies libres comparada con el volumen. Tal relajación superficial ha sido reportada como responsable de la formación de "martensita superficial" (6). Dicha martensita "superficial" aparece a temperaturas considerablemente superiores a la M_s del volumen, y su formación depende de la orientación cristalográfica de la superficie libre de la fase β (6). En nuestro caso la martensita fue observada en las regiones cercanas a la perforación central de la muestra de microscopía electrónica, regiones en las cuales el espesor es muy reducido ($\leq 500 \text{ \AA}$), y por



Fig. 8.8 a) Fase martensítica en la muestra con $T_q=500^{\circ}\text{C}$; b) la misma fase en la muestra con $T_q=600^{\circ}\text{C}$. Fotografías obtenidas en el MET Jeol-120EX del IIM, UNAM.

lo tanto la proporción de la superficie es muy importante con respecto al volumen.

Una segunda causa de la aparición de martensita a temperatura ambiente es el estado de deformación de los bordes de las muestras, en las zonas cercanas a la perforación central. En efecto, como vimos en el capítulo I, la aplicación de un esfuerzo puede incrementar el valor de M_s , y dado el método de preparación, en tales zonas puede existir un estado de esfuerzos que induzca la formación de martensita a temperaturas mayores a la M_s del volumen.

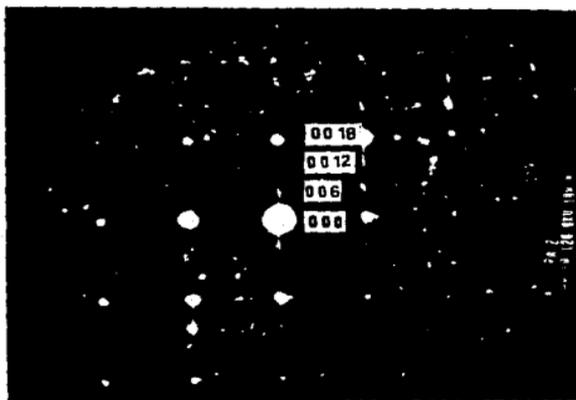


Fig. 3.4 Patrón de difracción correspondiente a la fase martensítica superpuesta con el patrón tipo (100) de la fase β , obtenido en el MET JEOL-1200EX del IIM,UNAM.

Entre los defectos presentados por las muestras en fase β se observó la presencia de fronteras de dominio correspondientes al orden B2. La Figura 3.5 a) y b) presenta la imagen de campo claro y campo oscuro, respectivamente, de fronteras de dominio B2 observadas en el microscopio electrónico de transmisión. Además, los patrones de difracción de las fases martensítica y gama (precipitados) mostraron puntos de superred, debidos a los dominios de orden, como puede apreciarse en las Figuras 3.4 y 3.7.

Estudiando las muestras cuyas temperaturas de templeado T_q eran 500°C y 800°C se encontró una gran cantidad de precipitados de la fase γ . Dichos precipitados crecieron a temperatura ambiente hasta alcanzar sus dimensiones finales después de casi un mes, como lo demostraron observaciones periódicas en el Microscopio Electrónico de Transmisión, hechas justo después del tratamiento térmico y durante los siguientes meses. Además se detectó una diferencia entre las dos muestras en la cantidad de precipitados presentes por unidad de área y en el tamaño promedio de los mismos una vez alcanzada su dimensión máxima, datos que son mostrados en la Tabla 3.2. Para medir el tamaño se observó que en general los precipitados presentan formas geométricas tendientes a un cuadrilátero, por lo que se tomaron medidas con un vernier ($\pm 0.001\text{cm}$) de los largos y anchos en los negativos fotográficos y se tomó un promedio obtenido de todos los precipitados contenidos en tres fotos para cada muestra. Para obtener el número de precipitados por unidad de área, se tomaron también tres fotos por

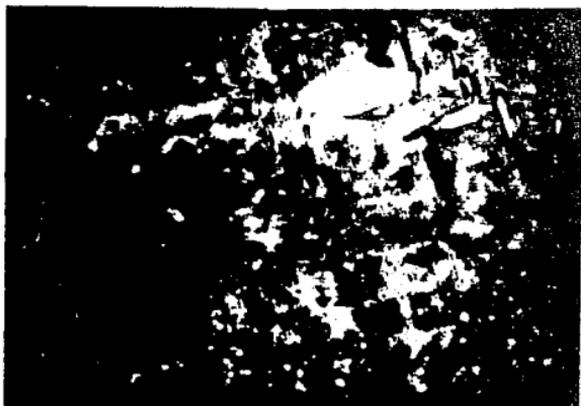


Fig. 8.3 a) Fotografía de campo claro de fronteras de domino; b) Fotografía de campo oscuro de la misma zona. Ambas fueron tomadas en el MET JEOL-1200EX

cada muestra y se contaron los precipitados a simple vista dividiendo el valor resultante entre el área. Posteriormente se multiplicaron el ancho y el largo mencionados para hallar el área correspondiente que se convirtió a μm^2 . La incertidumbre tanto para el tamaño y la densidad de precipitados fue tomada como la mayor de las desviaciones presentadas en cada caso.

TABLA 3.2

MUESTRA	NUMERO DE PRECIPITADOS POR μm^2 $\delta = \pm 5.4 \times 10^{-2} \mu\text{m}^{-2}$	TAMANO PROMEDIO DE LOS PRECIPITADOS (μm) $\delta = \pm 0.5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$
3KT _q =500°C	8.8	0.37
5KT _q =600°C	1.5	0.52

Dos de las fotografías de imagen en campo claro de los precipitados se presentan en la Figura 3.6. Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran los patrones de difracción correspondientes a la fase γ , en las orientaciones (100) y (110), respectivamente.

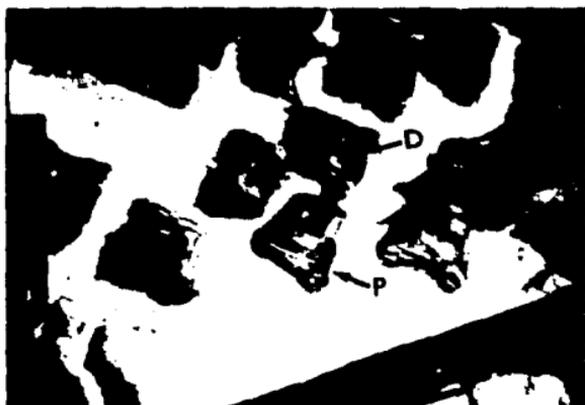


Fig. 2.6 Fotografías de imagen de campo claro de los precipitados (P) hallados en las muestras 3 y 5. En la superficie de los precipitados se aprecian varias dislocaciones (D). Fotografías tomadas en el MET JEOL-1200EX, del IIM, UNAM

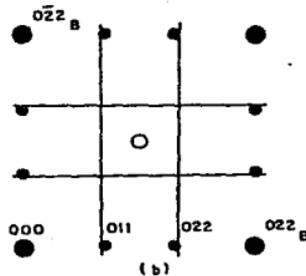
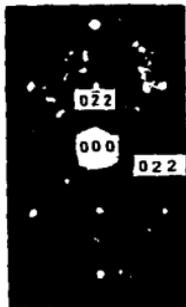


Fig. 9.7 a) Patrón de difracción correspondiente a la fase γ (precipitados) en la orientación 100 (tomado en el MET Jeol-1200EX del IIM, UNAM y b) diagrama explicativo de a), donde se indica el origen de cada reflexión: \bullet -matriz β + punto de precipitado; \circ - puntos de super-red β DOS; \ominus -punto de precipitado. Diagrama tomado de (15).

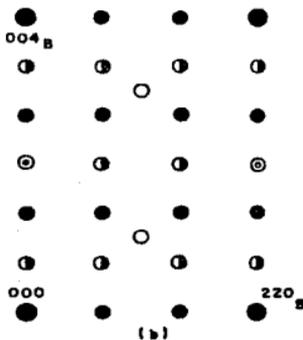
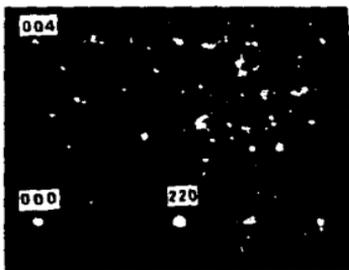


Fig. 9.8 a) Patrón de difracción correspondiente a la fase γ (precipitados) en la orientación 110 (tomado en el MET Jeol-1200EX del IIM, UNAM y b) Diagrama explicativo de a), donde se indica el origen de cada reflexión: \bullet -matriz β + punto de fase γ ; \circ -puntos de super-red β DOS; \oplus -punto de fase γ ; \ominus -puntos de super-red γ y β B2; \oplus -puntos de super-red γ . Diagrama tomado de (15).

Por otra parte, se observó la presencia de dislocaciones en varias regiones de las muestras, pero en particular, sobre los precipitados, como se aprecia en la Figura 3.6.

Se localizaron algunos precipitados, que claramente estorban el crecimiento de las plaquetas de martensita como se ilustra en la fotografía de la Figura 3.9. En ella se ve cómo las plaquetas se interrumpen precisamente en la zona en la que se encuentran los precipitados, los cuales deben haberse formado antes del crecimiento de la martensita y hacen notar la dirección en la que crecían las plaquetas. Esta foto nos permite ver que este tipo de defectos influyen negativamente en el crecimiento de la martensita durante la transformación.



Fig. 3.9 . Fotografía que muestra dos precipitados (P) impidiendo el crecimiento de placas de martensita. Fotografía tomada en el Microscopio Electrónico de Transmisión Jeol 1200-Ex del IIM, UNAM.

Un hecho similar al anterior, pero con anillos de dislocaciones fue observado también y puede ser apreciado en la fotografía de la Figura 3.10. Esta fotografía muestra claramente cómo un anillo de dislocaciones se localiza exactamente en donde una plaqueta de martensita se interrumpe y después del anillo ya no continúa, mientras que todas las demás que rodean a ésta sí siguen creciendo, lo que hace ver que este defecto tiene la capacidad suficiente para evitar la formación de plaquetas de martensita.



FIG. 3.10 Fotografía de imagen de un anillo de dislocaciones (A) estorbando el crecimiento de placas de martensita. Fotografía tomada en el Microscopio Electrónico de Transmisión Jeol 1200-EX del IIM, UNAM.

3.2 DISCUSION DE RESULTADOS

3.2.1 Resultados calorimétricos.

La gráfica de la Figura 3.2 reproduce la relación medida en este trabajo entre la temperatura de transformación martensítica M_s y la de templado T_q . Esta relación se considera similar a la de Planes et al. (13) discutida en el Capítulo 2. La explicación de la forma de la gráfica ha sido ya discutida por Planes et al., como se mencionó en el capítulo 2: ellos suponen que el mínimo presentado por la curva se debe al desorden producido por el tratamiento térmico en la estructura D03. Sin embargo, estos autores no dan una explicación general del comportamiento de la curva en todo el intervalo de temperaturas. En nuestro caso, pensamos que podemos aportar una explicación general. Para ello es conveniente hacer notar que todas las muestras son mantenidas inicialmente a la misma temperatura de 850 °C, y por esta razón todas ellas tienen al inicio la misma concentración elevada de vacancias. Por otra parte, sabemos que la concentración estable de vacancias depende de la temperatura, de modo que cuando se hace el templado a la temperatura T_q una parte de las vacancias estará en equilibrio y otra fuera de equilibrio. Conforme T_q es más baja habrá un mayor porcentaje de vacancias fuera de equilibrio, que son las que permiten los procesos de difusión, tales como la precipitación y el ordenamiento atómico.

Con estas ideas en mente, podemos proponer una

explicación general del comportamiento de la temperatura de transformación M_s con la temperatura de templado T_q en todo el intervalo de temperaturas, para esto la gráfica que representa la relación entre la temperatura de templado y la de transformación martensítica se ha dividido en tres zonas (Fig. 3.11) de acuerdo a los siguientes intervalos de temperatura:

- a) Zona I: $T_{s2} \approx 550^\circ\text{C} < T_q < 850^\circ\text{C}$.
- b) Zona II: $T_{D05} \approx 250^\circ\text{C} < T_q < T_{s2} \approx 550^\circ\text{C}$.
- c) Zona III: $T_a < T_q < T_{D05} \approx 250^\circ\text{C}$. T_a es la temperatura ambiente.

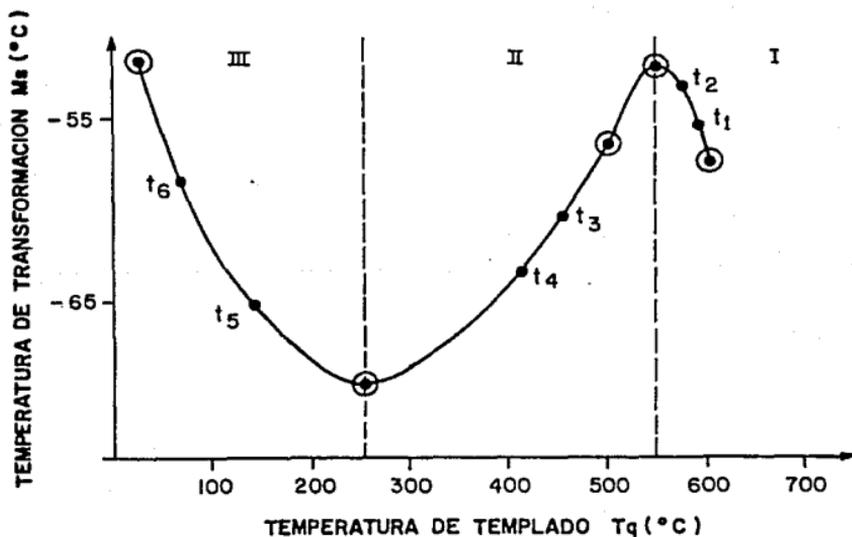


Fig. 3.11 La figura representa las tres zonas en que se ha dividido la gráfica de la figura 3.2

En el caso de la zona I, el único proceso difusivo que tiene lugar, cuando se mantiene la muestra a una temperatura de templado T_q constante, es la eliminación de vacancias fuera de equilibrio. No hay ordenamiento atómico ni precipitación debido a que este intervalo de temperatura (550°C a 850°C) corresponde al intervalo de estabilidad de la fase β desordenada. De este modo, pasado el tiempo de relajación t_q , el sistema alcanza un equilibrio estable con una densidad de vacancias estables que depende de la temperatura T_q . Al templar desde T_q hasta 0°C ocurren al menos dos procesos: el ordenamiento atómico y la precipitación. En el caso de la precipitación, el proceso es más lento, y el templado permite solamente la formación de núcleos pequeños de fase γ , que como hemos visto pueden crecer posteriormente a temperatura ambiente. En el caso del ordenamiento, el proceso es rápido y el grado de orden (B2) alcanzado dependerá esencialmente de la densidad de vacantes disponibles.

Consideremos dos muestras con temperaturas t_q diferentes T_1 y T_2 pertenecientes a la Zona I, donde $T_1 > T_2$ como se indica en la Figura 3.11. Inicialmente ($T=850^{\circ}\text{C}$), ambas muestras tienen la misma densidad de vacancias en equilibrio. Cuando las dos muestras son llevadas a sus temperaturas T_q respectivas, se tendrá que en la muestra con una $T_q = T_2$ habrá mayor cantidad de vacancias fuera de equilibrio que en la muestra con $T_q=T_1$. Durante el tiempo de estancia a T_q en ambas muestras las vacancias alcanzan el equilibrio. Es importante notar que la muestra con temperatura T_q

mayor (T_1) tendrá un número de vacancias en equilibrio mayor. Como consecuencia de esto al realizar el templado hasta 0°C , la muestra con temperatura $T_q = T_1$ podrá ordenarse más en la estructura B2 que la muestra con $T_q = T_2$ al pasar por la temperatura de orden B2 (550°C). El ordenamiento puede darse durante el templado porque, como se explicó en el Capítulo I, este es un proceso difusivo a muy corto alcance por lo que no requiere mucho tiempo para llevarse a cabo. Recordemos también que (Capítulo 1) los resultados de Tadaki et al (16) muestran que la temperatura de transformación martensítica aumenta cuando se incrementa el desorden en la estructura B2. De acuerdo con esto y con nuestro razonamiento anterior, la muestra con $T_q = T_2$ debe tener una M_s mayor que la de $T_q = T_1$, lo cual es compatible con la forma de la gráfica en la zona I.

Para el caso de la zona II debemos considerar también que inicialmente (en $T=850^\circ\text{C}$) existe en las muestras la misma densidad de vacantes en equilibrio. Cuando se baja la temperatura hasta una T_q tal que $T_{D0} < T_q < T_{D2}$ tendremos una parte de la totalidad de vacancias en equilibrio y otra parte fuera de equilibrio.

Si ahora consideramos dos temperaturas T_2 y T_1 (Fig. 3.11) ocurre que en T_1 hay más vacancias fuera de equilibrio disponibles para ordenar la estructura B2, y como consecuencia se alcanzará un mayor grado de orden B2 en T_1 que en T_2 . Esto implica, de acuerdo a lo planteado por Tadaki et al, que la temperatura de transformación M_s será menor en T_1 que en T_2 lo que

nuevamente coincide con la forma de la gráfica de la Figura 3.2 en la zona II..

En la zona III ocurre que al bajar la temperatura de 850°C a $T_q < T_{p05}$, y mantener durante un tiempo t_q , la concentración de vacancias fuera de equilibrio permite ordenar la muestra en la estructura D03.

Si consideramos dos muestras cuyas temperaturas de templado son T_s y T_t (ver la Fig. 3.11). Tenemos que en T_t hay más vacancias fuera de equilibrio que en T_s , porque $T_t < T_s$. Esto implica que la muestra con $T_q = T_t$ estará más ordenada en la estructura D03 que la muestra con temperatura con $T_q = T_s$. Como en este intervalo predomina el ordenamiento en la estructura D03 entonces de acuerdo a lo planteado por Tadaki et al la muestra más ordenada ($T_q = T_t$) tendrá mayor M_s , que también coincide con la forma de la gráfica en esa zona.

En síntesis podemos decir que los argumentos basados en la concentración de vacancias fuera de equilibrio permiten dar una explicación general en todo el intervalo de temperaturas de la gráfica de la Figura 3.11.

3.2.2 Efecto de los precipitados y los anillos de dislocaciones en la temperatura de transformación martensítica.

Otra parte del trabajo consistió en observar el tipo de defectos como son los precipitados y los anillos de dislocaciones producidos por el tratamiento, que pueden influir en el

crecimiento de las placas martensíticas y en el comportamiento de la curva M_s vs T_q .

El efecto general de los precipitados y es el de modular la variación de las temperaturas de transformación y de la energía disipada por efectos irreversibles. Esta última es igual al Área del ciclo de histéresis multiplicada por el cambio en la entropía ΔS .

El efecto de "frenado" de plaquetas de martensita que puede observarse en la Figura 3.9, debe resultar en una disminución en la temperatura de transformación M_s . La misma conclusión puede deducirse de las observaciones hechas sobre los anillos de dislocaciones (ver Fig. 3.10).

Sin embargo, aunque tanto los precipitados y como los anillos de dislocación provocan una disminución en la temperatura de transformación M_s , el efecto del orden B2 y D03 sobre esa temperatura, que hemos discutido en párrafos anteriores, es el efecto dominante. El estado de orden B2 y D03 determina el valor de la constante elástica c' que, como vimos en el capítulo I, define las temperaturas de transformación.

Es importante mencionar que nuestras observaciones sobre la interacción de los precipitados y los anillos de dislocación con las plaquetas de martensita, aportan una prueba de que el máximo en la energía disipada, observado por Planes et al. [13] para $T_q=800K$, se debe efectivamente a efectos de "fricción" o "frenado".

Recordemos que el máximo relativo en M_s observado en este

trabajo, a una temperatura T_q aproximadamente igual a la temperatura de orden B2 (≈ 550), fue explicado por nosotros como debido a un incremento en el desorden B2, como resultado de un menor número de vacantes "disponibles" para el proceso de ordenamiento. Esta idea está en perfecto acuerdo con la formación preferencial de precipitados y anillos de dislocaciones a temperaturas de templado cercanas al máximo relativo, ya que su formación implica una disminución adicional en la densidad de vacantes "disponibles" para el ordeamiento B2.

El efecto de los precipitados y anillos de dislocaciones sobre las temperaturas de transformación es entonces doble y en sentidos opuestos. Por una parte, una fracción de las vacancias fuera de equilibrio a T_q son "utilizadas para la formación de los precipitados y anillos de dislocaciones, lo que lleva a un incremento en el desorden B2 y por lo tanto a un incremento en M_s . Por otra parte, la formación de esos defectos permanentes debe contribuir a una pequeña disminución de M_s dados los efectos de "fricción" mencionados. Así, las curvas observadas en la Figura 3.2 deben ser las resultantes de ambas contribuciones.

3.3 CONCLUSIONES

1. El tratamiento térmico que consistió en templar a una temperatura T_q las muestras de Cu-Zn-Al (65% at Cu, 27% at Zn y 8% at Al) provoca un cambio en el valor de la temperatura de

transformación martensítica M_s que se refleja en la curva de la Fig. 3.2. Para explicar esta dependencia dividimos la gráfica en tres zonas (Fig. 3.11). Cada una de las cuales la explicamos como una consecuencia del grado de orden en las estructuras B2 y DO3. Tal ordenamiento depende de la densidad de vacantes "efectivas" según la zona considerada. Nuestro análisis está en perfecto acuerdo con la curva experimental y permite una explicación de su comportamiento en todo el intervalo de temperaturas.

2. Los defectos tales como los precipitados y los anillos de dislocaciones influyen en el crecimiento de las placas martensíticas durante la transformación, por efectos de fricción y por absorber vacancias fuera de equilibrio, evitando que éstas contribuyan a ordenar la muestra. Estos efectos de fricción influyen también en la variación de la energía disipada.

3. Industrialmente puede ser útil el aplicar este tratamiento a las aleaciones con memoria de forma con el fin de alterar su ciclo de histéresis y temperaturas de transición en forma controlada.

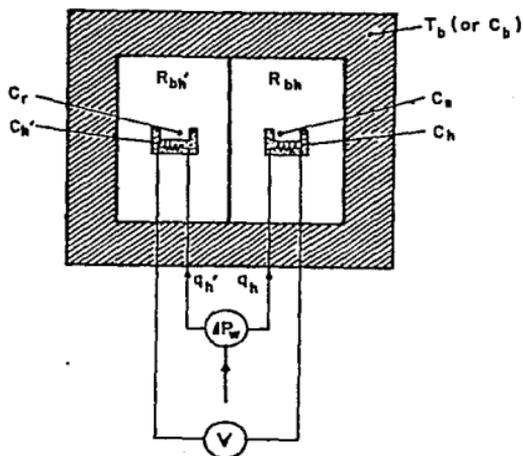
APENDICE A

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La Calorimetría diferencial de barrido (DSC) es un método de análisis térmico, por medio del cual es posible obtener un registro de los cambios de fase que sufre una muestra durante un proceso térmico, con respecto a una muestra de referencia. Este análisis permite calcular por ejemplo capacidades caloríficas, calores específicos y calores y entropías de transformación (11).

Por medio de esta técnica es posible conocer los cambios de entalpía que va sufriendo una muestra durante en proceso térmico. La entalpía (H) del sistema se relaciona con el calor absorbido o cedido por el sistema a presión constante de la siguiente manera: el calor absorbido (o cedido) por un sistema a presión constante es igual a su incremento (o decremento) en entalpía. Si el cambio en la entalpía es positivo ($\Delta H > 0$), el sistema absorbió calor y se dice que ocurrió una reacción endotérmica. Cuando el cambio es negativo ($\Delta H < 0$), el sistema perdió calor y se dice que se tiene una reacción exotérmica (17).

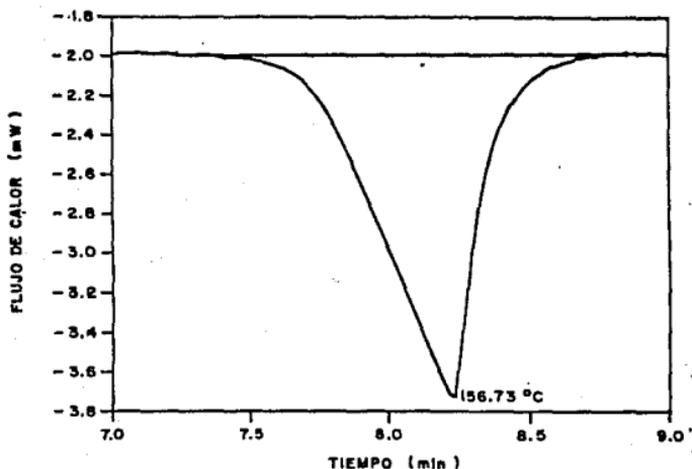
El aparato utilizado en esta técnica de análisis se conoce como calorímetro diferencial de barrido, del cual se



A.1 Esquema de un calorímetro diferencial de barrido. (11)

q_h , es la energía de compensación, la cual es medida por V . Esta energía, equivale a la diferencia de cambio de entalpía de los subsistemas: portamuestras más muestra y portamuestras de referencia más muestra de referencia. La información debida a este proceso es registrado en una graficadora y cuando la muestra de estudio sufre un cambio en una región de temperatura, éste es registrado en la gráfica en forma de pico (Figura A.2). Si tenemos un cambio positivo en la entalpía, se tiene una reacción endotérmica lo que se indica en la gráfica como un pico hacia

DSC



A.2 Gráfica obtenida por calorimetría. El pico indica que se tiene un cambio de fase. En este caso se tiene una reacción endotérmica, ya que el sistema gana calor. Cortesía de la Quím. Carmen Vázquez.

arriba o hacia abajo del eje horizontal, según el diseño que se tenga. Si ocurrió una reacción exotérmica el pico es graficado en sentido contrario al pico de la reacción endotérmica.

La muestra de referencia debe elegirse de modo que no sufra cambios debidos al cambio de temperatura. El tamaño de la desviación a un cambio de fase, tomado a partir de la línea de referencia (donde la diferencia de voltaje es cero), permite medir

el cambio en la capacidad calorífica de la muestra. El área del pico corresponde al cambio en entalpía de la transformación y los puntos en donde el pico se inicia y termina nos indican las temperaturas de inicio y final de la transformación de fase.

APENDICE B

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), es un instrumento de investigación muy importante, para realizar diversos estudios acerca de la estructura cristalina, las características microestructurales de un material.

B.1 DESCRIPCION DEL APARATO.

Las partes que conforman un Microscopio Electrónico de Transmisión son descritas a continuación:

1) Producción de un haz de electrones:

Así como un Microscopio Óptico requiere de luz para iluminar una muestra que se está observando, el Microscopio Electrónico de transmisión utiliza como fuente de iluminación un haz de electrones, el cual es generado al calentar un filamento (que puede ser de wolframio o LaB₆) aplicando una diferencia de potencial (120 KV, por ejemplo) capaz de provocar, por emisión termoiónica, la salida de los electrones de dicho filamento. Este está colocado en la parte superior del microscopio, de modo que el

haz de electrones es dirigido hacia abajo atravesando la muestra de estudio.

En realidad, cuando el haz de electrones toca la superficie de la muestra se produce una interacción entre ambos, que da como resultado que no todo el haz atraviese la muestra. Muchos electrones son rechazados, y dependiendo del proceso en el que se forman son clasificados como: electrones Auger, electrones retrodispersados, electrones incidentes, electrones difractados, electrones secundarios, electrones absorbidos, rayos X, entre otros. Los haces de electrones que logran atravesarla se denominan haz transmitido y haz difractado. Ambos proporcionan información acerca de la estructura del material, por medio de la formación de la imagen o del patrón de la muestra.

Por otra parte el valor de la longitud de onda de los electrones depende del valor que tenga el voltaje acelerador, y puede calcularse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{(2MeV_e (1 + eV/2Mc^2))^{1/2}} \quad (B.1)$$

Donde M_e es la masa del electrón; V es el voltaje acelerador del MET; e es la carga del electrón; c es la velocidad de la luz y h es la constante de Planck.

Es importante notar que la velocidad que alcanzan los electrones dentro del Microscopio Electrónico de Transmisión es del orden de la velocidad de la luz, por lo que en la ecuación anterior considera una corrección

relativista a la masa del electrón.

2) Las lentes magnéticas:

En términos generales, las funciones de las lentes magnéticas son dirigir (condensar) el haz electrónico hacia la muestra, de modo que sea atravesada por dicho haz, y amplificar su imagen o su patrón de difracción de manera de poder observarlos en una pantalla fluorescente.

Una lente magnética se compone de una bobina que es energizada con una corriente eléctrica produciéndose un campo magnético, el cual es modificado cuando es variada la corriente. Además, debe considerarse que los electrones son partículas cargadas eléctricamente por lo que su trayectoria es susceptible de ser desviada con un campo magnético. De acuerdo a esto es posible dirigir el haz electrónico hacia la muestra controlando los campos magnéticos producidos por las lentes, por medio de las corrientes eléctricas que alimentan a las bobinas ya mencionadas. La trayectoria que sigue el haz durante este proceso se presenta esquemáticamente en la Figura B.1.

El conjunto de lentes del Microscopio Electrónico de Transmisión (como puede verse en la fig. B.1 a) consiste en una lente condensadora que tiene como función iluminar la muestra; una lente objetiva que se encarga de formar la primera imagen de la muestra así como producir el enfoque correspondiente, y por último, un sistema de amplificación y proyección sobre una pantalla fluorescente el cual se logra mediante la utilización de las lentes intermedia y proyectora, respectivamente.

Además, otro problema causado por la presencia de partículas extrañas es la contaminación de la muestra, lo cual implica que se tendría información distorsionada acerca de la misma.

4) Dimensiones de una muestra adecuada:

Para llevar a cabo la observación de una muestra con el Microscopio Electrónico de Transmisión es necesario que ésta cubra ciertos requisitos dimensionales: tener forma circular con un diámetro de 3mm y un espesor máximo, en la zona de observación, aproximadamente del orden de 1000 Å.

B.2 PODER DE RESOLUCION.

La eficacia de un sistema óptico, y en particular la de un Microscopio Electrónico de Transmisión, está relacionada con su poder de resolución, el cual se puede definir como la distancia más corta entre dos puntos o líneas que pueden ser reconocidas como dos imágenes diferentes.

El poder de resolución puede calcularse para el Microscopio electrónico por medio de la siguiente ecuación:

$$\alpha = 1.41 \sqrt{\lambda/C_s} \quad (B.2)$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones y C_s es el coeficiente de aberración esférica de la lente objetiva. En el caso del Microscopio Jeol-1200Ex su poder de resolución es del orden de 2 Å.

B.3 DIFRACCION DE ELECTRONES Y LA LEY DE BRAGG

Cuando en Microscopía Electrónica de Transmisión se habla de la difracción de electrones no es posible hacerlo sin hacer alusión a la ley de Bragg, la cual es necesario describir a continuación:

Fisicamente, esta ley dice que un haz es difractado solo si atraviesa un conjunto de planos orientados a un cierto ángulo con respecto al haz incidente, lo cual se representa en la Figura B.2 a) y matemáticamente se expresa esta ley con la siguiente ecuación:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \lambda \quad (B.3)$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar de la familia de planos hkl ; θ es el ángulo al que el haz fue difractado, con respecto al haz incidente; λ es la longitud de onda del haz electrónico y n es un número que indica que se pueden tener múltiplos enteros de λ .

Existe la forma vectorial de esta ley, para lo cual es necesario explicar los conceptos de esfera de Ewald y red recíproca.

B.4 RED RECÍPROCA Y ESFERA DE EWALD.

La red recíproca es obtenida, matemáticamente, aplicando una transformada de Fourier a la red real. Como consecuencia del uso de esta construcción, se tiene que las distancias en la red real se transforman, en la red recíproca, en el inverso de ellas. Es decir que si la distancia real es grande entonces la distancia recíproca es pequeña. En particular, una familia de planos de la red real se transforma, en la red recíproca, en un punto.

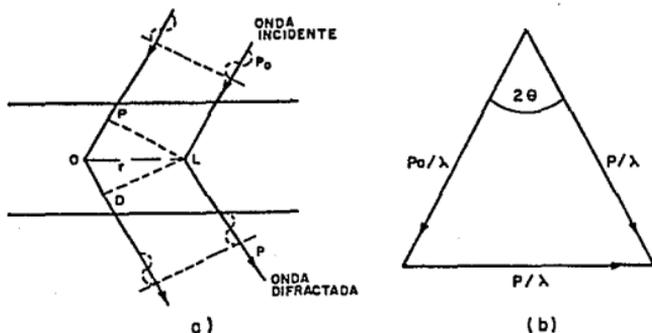
La representación de la ley de Bragg en el espacio recíproco se ilustra en la Figura B.2 b. En ella se están considerando los vectores asociados a los haces de electrones incidente (\vec{K}_0) y difractado (\vec{K}), cuyas magnitudes son iguales, ya que se está suponiendo que el choque es inelástico y cuyo valor es el inverso de la longitud de onda del haz ($1/\lambda$). La desviación entre ambos vectores es 2θ , igual que en la Figura B.2a. La relación vectorial entre ambos vectores queda expresada como:

$$\vec{K} - \vec{K}_0 = \vec{g} \quad (B.4)$$

Donde el vector \vec{g} pertenece a la red recíproca. Esta es la representación vectorial de la ley de Bragg.

Volviendo a la Figura B.4b, se observa que es posible considerar a la magnitud de los vectores de onda K y K_0 como el radio de una esfera y el punto de origen de los primeros como el

centro de la segunda, cuya superficie se formaría de todos los puntos del espacio recíproco que cumplen con la ley de Bragg. Esta construcción geométrica se llama esfera de Ewald. Cabe hacer notar que dicha esfera tiene un radio muy grande ($1/\lambda$), por lo que la superficie de ella puede considerarse como un plano. Este efecto se observa en un patrón de difracción como en los ejemplos de patrones de difracción se dan en el capítulo 3.



B.2 Representación de la ley de Bragg a) en la red real y b) en el espacio recíproco. (2)

BIBLIOGRAFIA

1. Barrio Paredes, R. A., *Formación de imágenes en el Microscopio Electrónico*. México, D.F., UNAM, 1982.
2. Edington, J.W., *Monograph on Electron diffraction in the electron Microscope*. Eindhoven, the Macmillan Press LTD, 1973.
3. Hirsh, Howie, Nicholson, Pashley y Whelan. *Electron microscopy of thin crystals*. Butterworths, Londres, 1965.
4. Jeol, *Manual del microscopio electrónico de Transmisión Jeol 1200-Sx*, Tokio, Jeol LTD., 1986.
5. Verhoeven, D. John, *Fundamentos de metalurgia Física*. México, D.F., Limusa, 1987.
6. Ries Jara, David, *Etude des dislocations de l'alliage Cu-Zn-Al en phase β ; liaison avec les transformations martensitiques thermoélastiques (tesis doctoral)*. Lyon, Francia, 1984.
7. Reed-Hill, Robert E., *Physical metallurgy principles*. Nueva York, D Van Nostrand Company, INC, 1964.
8. Christian, J.W., *The theory of transformation in metals and alloys*. Oxford, Pergamon Press, 1965.
9. Shewmon, Paul G., *Transformation in metals*, Nueva

York, Mc Graw Hill, 1969.

10. Swalin, *Thermodynamics of solids*, Nueva York, J. Wiley, 1962.
11. Mackenzie, R.C., *Diferential thermal analysis*, Londres, Academic Press INC. LTD., 1972.
12. Avalos, M., *Metaografía electrónica de la fase y del sistema Cu-Al. Tesis de maestría*, México, D.F., 1974.
13. Planes, A., Macqueron, J.L., Rapacioli, R., y Guenin, G., *Philosophical magazine* 4, 61 (1990) 221.
14. Auguet, C., Cesari, E., Rapacioli R. y Mañosa Ll., *Scripta Metall.*, 23 (1989) 579.
15. Lovey, F.C., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., Chandrasekaran, M. y Amelinckx, S., *Acta Metallurgica*, 32 (1984), 879.
16. Tadaki, T., Takamori, M. y Shimizu, K., *Transp. Jpn. Inst. Met.*, 28 (1987) 120.
17. Lupis, C.H., *Chemical Thermodynamics of materials*, Nueva York, North-Holland, 1983.