

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MONOCRISTALES DE CuAlBe ASOCIADO A TRANSFORMACIONES MARTENSÍTICAS

M.Sade^{1,2,3*}, F.C.Lovey^{1,3}, V.Torra⁴, A.Yawny^{1,2,3}

¹Centro Atómico Bariloche (CNEA), 8400 S.C.de Bariloche, ARGENTINA

²CONICET, ARGENTINA

³Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, ARGENTINA

⁴Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, ESPAÑA

E-mail: sade@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

Se estudian aspectos asociados al comportamiento mecánico vinculado a la transformación martensítica bcc-18R inducida mecánicamente en aleaciones CuAlBe monocristalinas. La composición de los monocristales utilizados es Cu-11.4 wt % Al-0.53 wt % Be, y la orientación cristalina de las muestras utilizadas es cercana a la [100] de la fase bcc, permitiendo de esta forma la formación de la martensita tipo 6R. En particular se estudia la dependencia de las tensiones críticas con la temperatura. Se destacan los siguientes resultados. En primer lugar, se observa un aumento de la histéresis asociada a la transformación bcc-18R con la temperatura y un apartamiento de la linealidad en la dependencia de las tensiones críticas de transformación y retransformación con la temperatura. En segundo lugar, se detectan variaciones en la deformación asociada a la transformación martensítica bcc-18R con la temperatura. Este comportamiento no es habitual ya que la deformación debería ser función sólo de la composición y de la orientación del eje cristalino. En tercer lugar, se verifica la existencia de un efecto anómalo en las curvas tensión deformación en la zona previa a la transición 18R-6R, zona que usualmente se considera corresponde a la deformación elástica de la fase 18R. Este comportamiento se adjudica a la presencia de una modificación estructural en la fase 18R a tensiones menores que la necesaria para obtener la fase 6R. Se encuentra una fuerte correlación entre la presencia de esta anomalía estructural y los efectos antes mencionados. La tensión crítica asociada a esta distorsión también presenta una dependencia con la temperatura de signo positivo y de magnitud inferior a la correspondiente a la transformación bcc-18R.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: CuAlBe, materiales con memoria, pseudoelasticidad, martensita.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de CuAlBe presentan transformaciones martensíticas para cierto rango de composiciones, provocando el Be una fuerte disminución de las temperaturas de transformación al sistema Cu-Al[1]. En particular para contenidos cercanos al 22 % at. de Al y 3 % at. de Be, la estructura de la fase bcc se ordena durante el enfriamiento mediante una transición de primer orden a una fase bcc con orden DO₃ (fase β) [2]. Dicha fase, cuya estructura puede ser retenida metaestablemente a temperaturas cercanas a ambiente mediante un enfriamiento rápido, es denominada austenita y transforma martensíticamente a una estructura de apilamiento de planos compactos tipo 18R denominada martensita (m). Esta transformación se puede obtener mediante cambios de temperatura o aplicación de tensiones mecánicas. En ambos casos la transformación presenta una histéresis y se pueden asociar al material temperaturas críticas de transformación térmica (M_s , M_f , A_s y A_f) y tensiones críticas de transformación mecánica ($\sigma^{\beta-18R}$ y $\sigma^{18R-\beta}$). Las temperaturas y tensiones críticas de transformación dependen habitualmente de la composición y de la historia termomecánica del material. En

particular se conoce como ciclo pseudoelástico al que resulta de obtener la transformación β -18R mediante aplicación de cargas mecánicas y la retransformación a la fase original mediante la disminución de la carga mecánica aplicada [3].

El análisis de sistemas monocristalinos permite analizar diversas propiedades evitando la influencia de los bordes de grano. En particular las consecuencias de ciclar pseudoelásticamente al material entre la fase austenítica y la estructura 18R difieren fuertemente según los sistemas tratados sean policristales o monocristales [4-6]. El ciclado de monocristales de CuAlBe tiene como efecto una notable estabilización de la fase martensítica. Este efecto se recupera, también de manera significativa a lo largo del tiempo luego de detener el proceso de ciclado. La estabilización de la fase martensítica obtenida mediante el ciclado mecánico será denominada estabilización dinámica para distinguirla de la estabilización obtenida en condiciones estáticas. En el caso del CuAlBe, la estabilización dinámica es considerablemente mayor en magnitud si la comparamos con la estabilización dinámica obtenida en aleaciones de CuZnAl [6-8]. Asimismo la recuperación posterior de la fase austenítica indica claramente la presencia de fenómenos difusivos que se superponen a la posible existencia de fenómenos de deformación asociados a procesos irreversibles [6,8]. Trabajos previos realizados para estudiar el efecto del ciclado pseudoelástico sobre monocristales de CuAlBe muestran variaciones significativas en las tensiones críticas de transformación y retransformación, en la histéresis asociada y cambios fuertes en la pendiente de la curva tensión-deformación (σ - ϵ). Por un lado la presencia de fenómenos difusivos que permiten explicar parte de dichas modificaciones requiere que los experimentos se realicen en condiciones de concentración de defectos puntuales bien conocidas [9-11]. Los factores mencionados y las variaciones detectadas en la histéresis del ciclo pseudoelástico requieren un conocimiento detallado del comportamiento mecánico de los monocristales de CuAlBe también en condiciones de concentración de defectos puntuales conocida. Los objetivos del presente trabajo consisten en caracterizar el comportamiento pseudoelástico básico asociado a la transformación de fases bcc-18R presentes en el sistema CuAlBe utilizando materiales monocristalinos en condiciones tales que aseguren una concentración de vacancias cercana a la del equilibrio. Por otro lado en parte de los trabajos publicados sobre el tema, se utilizaron cristales con orientación del eje cristalino cercano al $[100]_{\beta}$, lo que indica la potencial formación de la fase 6R en zonas del material con concentración de tensiones. Se tendrá particular cuidado en trabajar con tensiones mecánicas menores a las críticas para inducir la fase 6R.

2. DETALLES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

Se utilizaron monocristales de CuAlBe de composición nominal 22 % at.Al-3 %at. Be y resto Cu recibidos (Nimesis, Metz-Francia) en forma de alambres de longitud 200 mm y diámetros entre 1.3 y 1.6 mm. A partir de los alambres se obtuvieron muestras de 10 a 20 mm de longitud para la caracterización de la transformación martensítica inducida térmicamente y muestras de longitud 60 mm para los estudios mecánicos. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico de 15 min a 835 °C y templadas a 100 °C, temperatura a la cual se las dejó 4 hs. La superficie de las muestras fue tratada mediante pulido mecánico con lija 600 y pulido electrolítico en solución de ácido nítrico al 15 % en alcohol metílico con una tensión de 9 V. La determinación de las temperaturas de la transformación térmica se realizó mediante la medición de la variación de la resistencia eléctrica con la temperatura (método de 4 puntas). Las temperaturas de comienzo de la transformación (M_s) y de finalización de la retransformación (A_f), medidas en una de las muestras del monocristal utilizado luego del tratamiento térmico, resultaron iguales a 23 °C y 32 °C respectivamente. La determinación de la orientación del eje cristalino de las muestras se realizó mediante la técnica de Laue por reflexión utilizando un generador de rayos X Kristalloflex 760 de la firma Siemens. Se encontró que la orientación del eje cristalino del monocristal utilizado difiere en 8 grados de la orientación $[001]_{\beta}$ en dirección a la dirección $[011]_{\beta}$. Los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina electromecánica Instron 5567 con cámara de temperatura. Se utilizaron mordazas de apriete, siendo la longitud libre de muestra entre mordazas de 40 mm. Se utilizó un extensómetro MTS modelo 632.13F-20 con longitud calibrada igual a 10 mm centrado en la región central de la muestra. En todos los casos se utilizó una velocidad de deformación de 0.1 mm/min a los efectos de evitar la superposición de efectos térmicos derivados del cambio de entalpía asociado a la transformación martensítica.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la Figura 1 se pueden ver las curvas σ - ϵ obtenidas en tracción para las temperaturas 30 y 120 °C. En ambas se pueden apreciar claramente las tensiones críticas de transformación β -18R y 18R-6R.

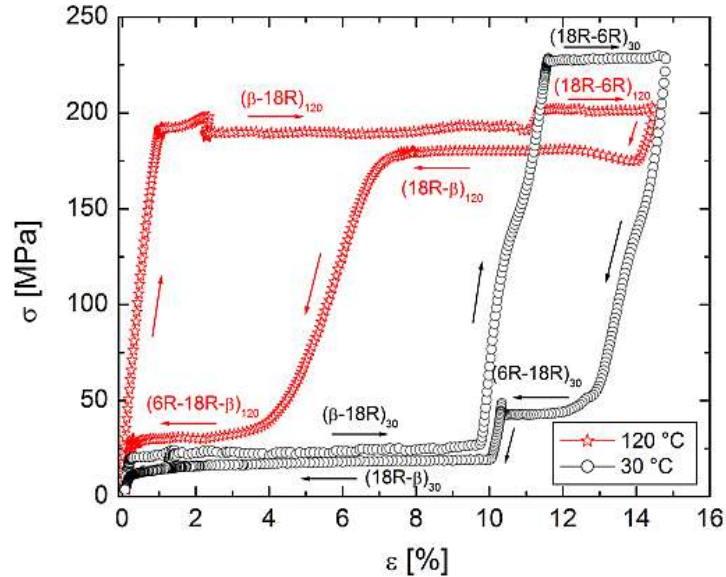


Figura 1. Curvas σ - ϵ obtenidas en tracción para las temperaturas 30 °C y 120 °C.

Asimismo, se puede observar para el ensayo realizado a 30 °C un leve cambio de forma a una tensión intermedia entre ambas tensiones de transformación. Dado que en este trabajo nos concentraremos en la transformación β -18R, los gráficos mencionados fijan un límite a la temperatura de ensayo si se pretende evitar la superposición de la transformación β -18R y la transformación intermartensítica 18R-6R. Es así que 120 °C ha sido la temperatura máxima de ensayo en el presente trabajo. La Figura 1 sugiere una variación de la histéresis β -18R con la temperatura. Este aspecto de la transformación se estudió detenidamente y la Figura 2 muestra varias curvas σ - ϵ obtenidas a diferentes temperaturas de ensayo, transformando en cada caso hasta completar la transición β -18R. En el mismo gráfico se muestra la continuación de la curva σ - ϵ para $T = 30$ °C hasta una tensión cercana, aunque inferior, a la tensión crítica para transformar a la fase 6R.

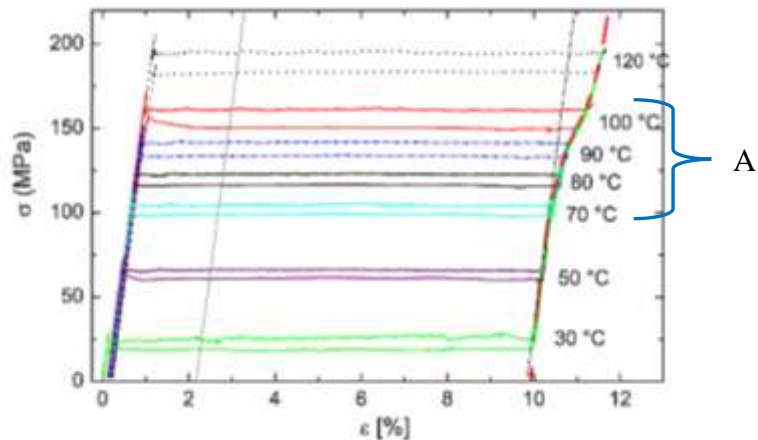


Figura 2. Curvas σ - ϵ a diferentes temperaturas de ensayo, hasta completar la transición β -18R.

Las curvas σ - ϵ mostradas en este gráfico muestran los siguientes aspectos relevantes: a) la histéresis asociada a la transformación β -18R varía con la temperatura de ensayo, aumentando con el incremento de la temperatura y b) la deformación asociada con la transformación martensítica β -18R (extensión del “plateau”) aumenta con la temperatura de ensayo. La histéresis asociada a la transformación se obtuvo determinando la diferencia entre las tensiones críticas de transformación y retransformación ($\Delta\sigma = \sigma^{\beta-18R} - \sigma^{18R-\beta}$) medidas para un porcentaje de deformación igual a 2 %. Los valores de histéresis están graficados en función de la temperatura en la Figura 3.

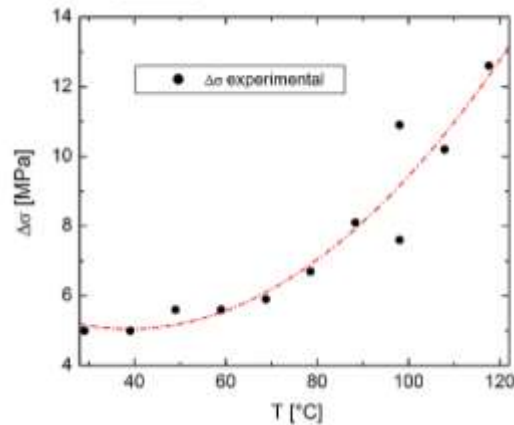


Figura 3.- Histéresis mecánica asociada a la transformación β -18R en función de la temperatura.

Otro aspecto novedoso es que la variación de las tensiones críticas de transformación con la temperatura no es lineal. En particular, la dependencia de la tensión de retransformación se aleja más de un comportamiento lineal que la variación correspondiente a la tensión de transformación. Las variaciones de $\sigma^{\beta-18R}$ y de $\sigma^{18R-\beta}$ con T se ajustan razonablemente con una función parabólica como se puede ver en la Figura 4. A los efectos de una mejor comparación, se grafica también el resultado de un ajuste lineal (2 rectas horizontales en trazo punteado). Los ajustes parabólicos describen el incremento de la diferencia entre las pendientes $d\sigma^{\beta-18R}/dT$ y $d\sigma^{18R-\beta}/dT$ a medida que se incrementa la temperatura. Resulta entonces que la variación de la tensión de retransformación con la temperatura juega un rol más significativo en la variación observada de la histéresis con la temperatura.

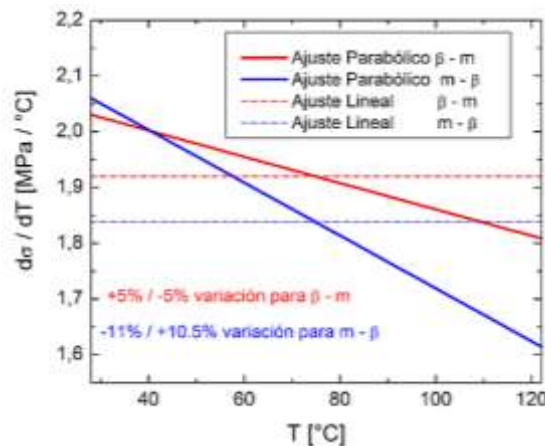


Figura 4.- $d\sigma^{\beta-18R}/dT$ y $d\sigma^{18R-\beta}/dT$ resultantes del ajuste parabólico de $\sigma^{\beta-18R}$ y de $\sigma^{18R-\beta}$ con T. Las 2 funciones constantes corresponden al ajuste lineal.

La variación de la deformación asociada a la transformación β -18R con la temperatura es un resultado inesperado. Dicha deformación, para los sistemas monocristalinos, es función de la composición y de la orientación del eje cristalino, parámetros ambos independientes de la temperatura. La Figura 2 sugiere que dicha

variación puede estar asociada a la deformación que se visualiza en la curva obtenida a 30 °C, indicada con la letra A en dicha figura. Esto se puede inferir observando que la unión de los “plateau” asociados a las transformaciones β -m siguen la curva de dicho cambio de forma. Esta particularidad en el comportamiento será referida en lo que sigue como “distorsión estructural de la fase 18R” (DE^{18R}), entendiendo que su presencia implica una pequeña deformación de dicha fase. La DE^{18R} ha sido observada para todas las muestras cuyos resultados se muestran en este trabajo y en otros experimentos realizados con monocristales cuyos resultados no se presentan aquí. La deformación asociada a esta distorsión llega a un máximo del 1%.

Los resultados obtenidos indican que la $\sigma^{\beta-18R}$ es más sensible a la temperatura en comparación con la tensión asociada a la DE^{18R} . Esto lleva a una superposición creciente de ambos fenómenos a medida que la temperatura se incrementa. Por ser este un aspecto importante, la dependencia de la tensión asociada a la DE^{18R} fue estudiada en detalle en lo que sigue. A los efectos de resaltar el efecto, se extendió el estudio a un rango de temperaturas más amplio. Para ello, además de considerar los ensayos realizados a temperaturas mayores o iguales a 30 °C, se obtuvo un monocristal de la fase 18R que fue luego traccionado a diversas temperaturas. A los efectos de obtener un monocristal de martensita se transformó a $T = 50$ °C una muestra hasta obtener la transformación β -18R completa. Se enfrió la muestra hasta $T < M_f$ manteniendo la deformación constante. Se llevó luego dicha probeta completamente transformada a la fase 18R monocristalina, a varias temperaturas menores a M_s y en cada una de ellas se la traccionó, llegando hasta una temperatura mínima de -70 °C. La Figura 5 muestra las tensiones críticas de la DE^{18R} en función de la temperatura. Un ajuste lineal de los valores obtenidos permitió obtener una dependencia tipo Clausius-Clapeyron con una relación de 0,4 MPa/K. Los resultados experimentales muestran una histéresis muy pequeña asociada a esta distorsión estructural. La existencia de una pendiente muy bien definida de σ^{DS} vs. T permite estimar un cambio de entropía entre la fase 18R y la fase 18R distorsionada, aproximadamente 50 veces más pequeña que la asociada a la transformación β -18R.

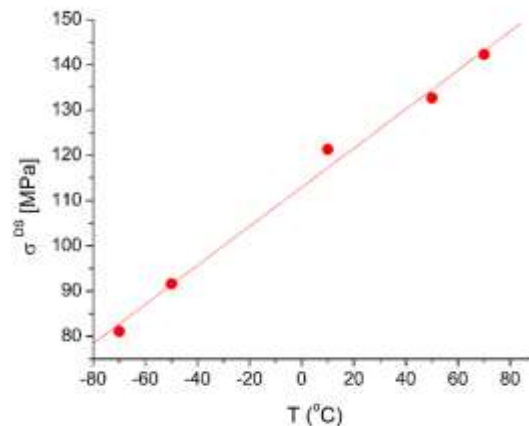


Figura 5.- Tensiones críticas para inducir la distorsión estructural de la fase 18R en función de la temperatura.

4. DISCUSIÓN

A los efectos de analizar la variación de la histéresis asociada a la transformación β -18R con la temperatura se presenta en la Figura 6 un ciclo de dicha transformación obtenida a 30 °C conjuntamente con una extrapolación lineal de la deformación elástica de la fase 18R. Se ve claramente que ambas curvas se separan y en particular la diferencia en deformación entre ambas curvas coincide con la deformación correspondiente a la distorsión estructural de la fase 18R a cada temperatura. La deformación asociada a dicha distorsión estructural de la fase 18R (ϵ^{DS}) en función de la temperatura se puede observar en la Figura 7. En la misma figura se puede observar la variación de la histéresis de la transformación β -18R en función de la temperatura. Resulta bien visible que se obtiene la misma variación con la temperatura para la deformación ϵ^{DS} y para la histéresis asociada a la transición β -18R. Esto sugiere que el incremento de la histéresis asociada a la transformación β -18R no es un

fenómeno difusivo y que se puede entender adecuadamente considerando que a partir de una dada temperatura, la transformación β -18R se superpone a la distorsión estructural de la fase 18R. De esta manera, la retransformación estaría ocurriendo entre una fase 18R distorsionada y la fase austenítica.

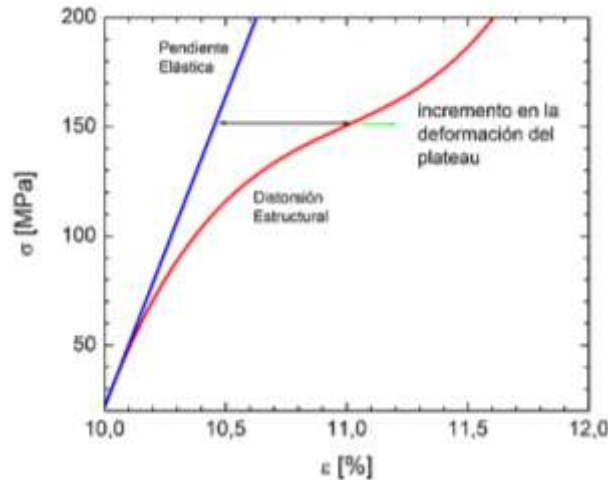


Figura 6. Transformación β -18R obtenida a 30 °C conjuntamente con una extrapolación lineal de la deformación elástica de la fase 18R

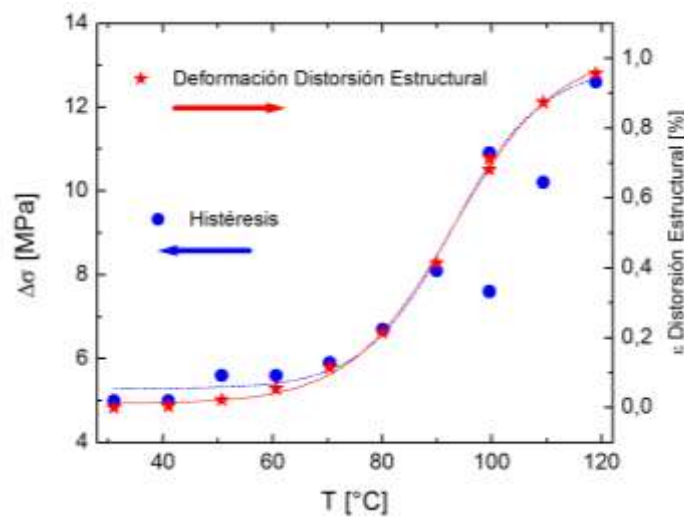


Figura 7. Histéresis mecánica de la transformación β -18R y la deformación asociada a la Distorsión Estructural en función de la temperatura

Una distorsión estructural similar a la detectada en el presente trabajo fue observada en la estructura 2H obtenida por transformación martensítica en aleaciones de CuZnAl [12]. En ese caso la deformación asociada a la distorsión era del 0.8 %, del mismo orden que la detectada en los monocristales de CuAlBe aquí estudiados. En el sistema CuZnAl esta distorsión fue asociada a un cambio en los parámetros de red tendiente a disminuir la distorsión tetragonal que normalmente se observa en el plano basal de las fases martensíticas de las aleaciones base Cu. Un análisis detallado de este punto se enviará a publicar a corto plazo y no se hará mayor referencia al mismo en el presente trabajo.

La existencia de la distorsión estructural de la fase 18R tiene directa influencia sobre la magnitud de la deformación asociada a la transformación martensítica β -18R, siendo esta deformación mayor en el rango de temperaturas donde la distorsión estructural está presente. Esto permite explicar la disminución de la pendiente

$d\sigma^{\beta-18R}/dT$ con el incremento de la temperatura. Esto se desprende del análisis de los factores que intervienen en la definición de $d\sigma^{\beta-18R}/dT$ en la relación de Clausius-Clapeyron. Consideramos aquí que $\Delta S^{\beta-18R}$ es independiente de la temperatura. La distorsión estructural de la fase 18R también involucra un cambio de entropía, lo que se evidencia por la variación de la tensión mecánica necesaria para inducir dicha distorsión con la temperatura. Sin embargo este cambio de entropía es considerablemente menor al existente entre la austenita y la fase 18R. El motivo radica esencialmente en que la deformación asociada a la distorsión estructural (ϵ^{DS}) es aproximadamente 10 veces menor que $\epsilon^{\beta-18R}$ y que $d\sigma^{DE}/dT$ es 5 veces menor que $d\sigma^{\beta-18R}/dT$. El hecho de tener un cambio de entropía asociado a la distorsión estructural de la fase 18R considerablemente menor al existente entre la austenita y la fase 18R valida el análisis aquí realizado.

Resulta conveniente analizar la posible injerencia de fenómenos difusivos sobre el cambio de histéresis presente con la temperatura de ensayo. Los posibles efectos difusivos a tener en consideración aquí son aquellos presentes en la estructura austenítica, como ser cambio de orden sin carga mecánica aplicada o bajo carga, y aquellos presentes en la fase martensítica, en particular la estabilización de dicha fase que claramente podría llevar a un cambio de histéresis en el material. Cambios significativos en la concentración de vacancias en cualquiera de las 2 fases puede influir en los fenómenos difusivos mencionados. Por un lado, en experimentos propios previos a los descritos en el presente trabajo, la austenita fue llevada a su estado asintótico en lo referente a la concentración de vacancias mediante adecuados tratamientos térmicos a 100 °C. Adicionalmente, la transición de orden de la fase bcc tiene lugar a temperatura suficientemente alta lo que permite presumir que no se retiene desorden de este tipo como consecuencia de los enfriamientos desde altas temperaturas. De hecho, las variaciones de temperaturas de transformación han sido asociadas por otros autores a cambios en la concentración de vacancias en el material [2]. El efecto de cambios de orden de la fase bcc bajo una tensión mecánica aplicada y de la estabilización martensítica para diversas temperaturas ha sido estudiado en experimentos adicionales que no se detallarán aquí por falta de espacio. Sin embargo, podemos mencionar que aquellos experimentos realizados para estudiar la estabilización estática en condiciones de equilibrio de vacancias indican un crecimiento de la histéresis menor al reportado en los experimentos del presente trabajo. A modo de ejemplo, a una temperatura de 100 °C, la estabilización estática de la martensita provoca un incremento de la histéresis asociada a la transición β -18R de 3 MPa luego de 24 hs de estabilización. Valores considerablemente menores se observan para temperaturas más bajas que la mencionada. Variaciones del mismo orden de magnitud se originan en cambios de orden de la fase β sometida a una carga mecánica, en forma similar al efecto analizado en monocristales de CuZnAl [13].

5. CONCLUSIONES

Se estudió el comportamiento mecánico asociado a la transformación pseudoelástica β -18R en monocristales de CuAlBe con orientación cercana al $[100]_{\beta}$. La transformación martensítica β -18R presenta una histéresis mecánica dependiente de la temperatura. La deformación asociada a la transformación β -18R también varía con la temperatura. Ambos resultados se pueden explicar por la presencia de una distorsión estructural de la fase 18R. Esta presenta una dependencia de la tensión mecánica para inducirla con la temperatura tipo Clausius-Clapeyron y una deformación aproximadamente igual al 1%. El cambio de entropía asociado a dicha distorsión es así 50 veces menor aproximadamente que el cambio de entropía asociado a la transición β -18R.

REFERENCIAS

1. S. Belkahl, H.Flores Zuñiga, G. Guenin, "Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys", Mat.Science and Eng.A (1993) 119-124.
2. L. Mañosa,, M.Jurado,A.González-Comas, E.Obradó, A.Planes, J.Zarestky, C.Stassis,R.Romero, A.somoza, M.Morin "A comparative study of the post-quench behaviour of Cu-Al-Be and Cu-Zn-Al shape memory alloys", Acta Mater. 46 (1998) 104-1053.
3. M. Ahlers, "Martensite and equilibrium phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys"; - Prog. Mater. Sci., v.30 n.3 (1986) pp.135-186.

4. S.Montecinos, A.Cuniberti, “ Thermomechanical behavior of a CuAlBe shape memory alloy”; Journal of Alloys and Compounds 457 (2008) 332-336.
5. S.Montecinos, A.Cuniberti, A.Sepúlveda, “Grain size and pseudoelastic behaviour of a Cu-Al-Be alloy”; Materials Characterization 59 (2008)117-123.
6. N.Siredey, A.Eberhardt, “Fatigue behavior of Cu-Al-Be shape memory single crystals”; Mat Science and Eng. A290 (2000) 171-179.
7. A.Yawny, F.C. Lovey and M. Sade, “ Pseudoelastic fatigue of Cu-Zn-Al single crystals: the effect of concomitant diffusional processes” ; Mat. Science and Eng. A., A290 (2000)108-121.
8. M.Sade, F.C.Lovey, V.Torra and A. Yawny, “Pseudoelastic cycling in Cu-Al-Be single crystals: Interaction with diffusive phenomena”; ESOMAT 2009 06036 (2009), DOI:10.1051/esomat/200906036, published by EDP Sciences 2009, (www.esomat.org).
9. E.Cingolani,R.Stalmans,J.Van Humbeeck, M.Ahlers, “Influence of thermal treatments on the long range order and the two way shape memory effect induced by stabilization in Cu-Al-Be single crystals”; Mat. Science and Eng.A268 (1999) 109-115.
10. S.Kustov,J.Pons,E.Cesari, J.Van Humbeeck, M.Morin, “Stabilization and hyperstabilization of Cu-Al-Be β'_1 martensite by thermal treatment and plastic deformation”;Mat.Science and Eng. A 378 (2004) pp.283-288.
11. R.Romero, A.Somoza, A.Planes and L.Mañosa, “Quenching Investigations on DO3 Cu-Al-Be”; Materials Science Forum Vols. 255-257 (1997) pp.581-583.
12. P.Arneodo Larochette, A.M.Condó, M.Ahlers, “Stability and stabilization of 2H martensite in Cu-Zn-Al single crystals”, Philosophical Magazine, 85 (2005) 2525.
13. J.L.Pelegrina, M.Ahlers, “Influence of a constant stress during isothermal β phase ageing on the martensitic transformation in a Cu-Zn-Al shape memory alloy”; Scripta Materialia 50 (2004) 423-427.

AGRADECIMIENTOS

Para la realización de este trabajo se contó con financiación de la ANPCyT (PICT 2284-07) y de la UNCu - SeCTyP(06-C321). NIMESIS (Metz, Francia) colaboró significativamente con los monocristales de CuAlBe utilizados en el presente trabajo. V.Torra agradece al MICINN (España) una beca para realizar una estadía en el CAB (ref.:PR2008-0235)

Nombre archivo: T2_Sade_M_n1