

EL EFECTO DOBLE MEMORIA EN Cu-Zn-Al.

E. Cingolani, M. Ahlers, M. Sade

Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, CC. 439, (8400) San Carlos de Bariloche.

El efecto memoria de forma simple se utiliza en las aplicaciones y se explica considerando el cambio de forma asociado a la transformación martensítica en estas aleaciones. Por otro lado las aplicaciones del efecto doble memoria son limitadas y las causas del mismo no están claras. Se consideran como causantes: a) tensiones internas, b) dislocaciones, c) martensita estabilizada. El hecho de que estos tres efectos aparezcan simultáneamente dificulta considerablemente el problema. Se hicieron mediciones con técnicas de ensayos mecánicos y dilatométrica en monocristales de Cu-Zn-Al, de forma de introducir dislocaciones y dejar núcleos de martensita estabilizada en forma controlada. Los resultados de estas mediciones indican que es la martensita estabilizada la que está jugando el rol principal en la aparición del efecto doble memoria. La deformación plástica participa a través de la estabilización y no por la energía libre de las dislocaciones. Con esta descripción se pueden interpretar los distintos métodos usados en la literatura para lograr el efecto doble memoria.

The shape memory effect is used in the applications and is explained considering the shape change associated with the martensitic transformation in these alloys. In contrast, the applications of the two way memory effect are limited and the causes of it are not clear. The considered causes are: a) internal stresses, b) dislocations, c) stabilized martensite. The fact that these three effects appear simultaneously make considerably difficult the problem. Experiments were performed in Cu-Zn-Al single crystals using mechanical and dilatometric techniques, in such a way of introducing dislocations and leave stabilized martensite nuclei in a controlled way. The results of this experiments show that the stabilized martensite plays the main role in the two way memory effect. The plastic deformation participate through the stabilization, not through the free energy of the dislocations. With this description the mechanisms of different two way memory effect training methods used in the literature can be interpreted.

I. INTRODUCCIÓN

Las causas de la ocurrencia del efecto doble memoria de forma (TWME) no están todavía claras a pesar de que exista un considerable número de trabajos en esa dirección¹⁻⁵. En buena medida, es la interrelación entre los diversos factores que aparecen, lo que oscurece el problema. Estos factores son: tensiones residuales debidas a arreglos de dislocaciones, energía libre de dislocaciones, y existencia de núcleos de martensita retenida en la fase austenítica. La separación de estos factores no ha resultado sencilla, y si bien se conocen métodos muy eficientes para entrenar a una muestra con doble memoria, se observan como efectos concomitantes tanto dislocaciones como núcleos de martensita. En este trabajo el énfasis se centra en experimentos que permiten separar la contribución al efecto doble memoria de las dislocaciones y los núcleos de martensita retenida.

Experimentos de deformación plástica de la fase martensítica en compresión⁶ muestran que las dislocaciones que se producen son del mismo tipo que las que quedan remanente luego del entrenamiento por

ciclos térmicos o mecánicos⁷. Un camino alternativo para inducir el efecto doble memoria parece ser entonces la introducción de dislocaciones a través de deformación plástica. Este camino se sigue primeramente donde se deforma la fase martensítica en compresión a una temperatura por encima de A_f y luego se mide en un dilatómetro como esto favorece la nucleación del fenómeno. Por otra parte otros autores han medido el efecto doble memoria a partir de envejecimiento a altas temperaturas de la fase martensítica³. A diferencia de esos trabajos en la segunda parte se cuantifica el efecto doble memoria en monocristales utilizando un dilatómetro de alta sensibilidad, midiéndose como depende éste de la cantidad de martensita retenida en la muestra. En este tipo de experimentos se asegura de no introducir ningún tipo de deformación plástica adicional.

II. MUESTRAS Y TÉCNICA EXPERIMENTAL

Se utilizaron muestras monocristalinas de Cu-Zn-Al para compresión de forma cilíndrica de unos 10 mm

de largo por 4 mm de diámetro (Tabla 1). Los tratamientos térmicos se hicieron acorde a la literatura de forma de minimizar la estabilización de la martensita⁵.

Muestras	Cu %	Zn %	Al %	Ms °C
A7	76.50	15.39	8.11	19
E1 E3 E4	74.09	18.61	7.30	-4.5
C1..C4 C6	72.61	20.72	6.61	-90
F1 F3 F4	72.61	20.72	6.61	-90
H2 H3 H5	74.24	18.61	7.14	-40

Tabla 1: Características de las muestras utilizadas. Las concentraciones están dadas en porcentaje en peso. La orientación se da por sus índices respecto de los ejes principales de la red cúbica.

La técnica experimental consistió de dos etapas: la primera de deformación en la máquina de ensayos mecánicos y la segunda de medición del efecto doble memoria en un dilatómetro. A la primera etapa se la puede considerar de inducción o "entrenamiento". La segunda etapa es de medición del efecto previamente inducido. Los ensayos se hicieron a una temperatura $T_{def} > A_f$ que se tomó 40 °C por encima de M_s . En algunas muestras fue necesario verificar el sistema de deformación plástica operante, lo que se hizo mediante técnicas de rayos x y análisis de trazas. La deformación plástica se midió de la curva del ensayo. Para cuantificar la martensita retenida a temperatura ambiente, se midió el cambio de longitud de la muestra resultante de la deformación mecánica con un calibre micrométrico con una precisión del 0.1 %. El dilatómetro utilizado fue armado en el laboratorio utilizando un sensor inductivo HBM W1 E/O con una sensibilidad de 10^{-4} mm. El sistema de control de temperatura se hizo utilizando un flujo de aire líquido evaporado y luego calentado, esto permite que el dilatómetro pueda trabajar en un rango continuo de temperaturas entre -140 °C y 240 °C con una velocidad de ± 2 °C/min.

El entrenamiento que se utilizó tiene la característica de ser realizado una sola vez, es decir no se hicieron ciclos mecánicos. Es esto lo que lo diferencia de trabajos previos donde el entrenamiento en las máquinas de deformación consiste en repetir n veces un cierto camino en el diagrama σ - ϵ - T .

II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

DEFORMACIÓN PLÁSTICA Y DOBLE MEMORIA

Un conjunto de 15 muestras provenientes de los clavos C, E, F y H de la Tabla 1 fueron sometidas a ensayos de deformación plástica en compresión en la fase martensítica. Se tomaron muestras de M_s bajas, de forma tal de poder deformar a temperaturas a las cuales no se produjera estabilización por difusión. En todas las muestras se encontró el sistema de deslizamiento sobre plano basal de la martensita 18R en la dirección del mínimo vector de la red, esto es $(001)_0 [010]_0$ en coordenadas ortorrómbicas, tal como reporta Cuniberti *et al.*⁶. Es importante destacar que aun cuando no hubiera ningún tipo de entrenamiento, la transformación vista en el dilatómetro presenta un cambio de forma menor al 0.4 %, debido a la autoacomodación imperfecta de variantes⁵. Con esto existe un umbral de eficiencia por debajo del cual no se puede suponer la aparición del efecto doble memoria. En la Fig. 1 se gráfica el doble memoria normalizado vs la deformación plástica introducida. En la Fig. 2 se muestra el porcentaje de martensita retenida como función de la deformación plástica.

Observaciones:

- La introducción, por deformación plástica de la martensita, de dislocaciones del mismo tipo que las que se encuentran luego de entrenamientos que dan lugar al doble memoria favorece efectivamente la aparición de este efecto.

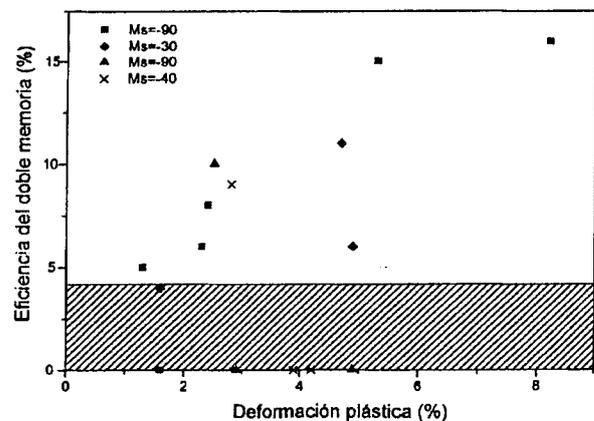


Fig. 1: Eficiencia del efecto doble memoria versus la cantidad de deformación plástica introducida en la fase martensítica. La zona rayada marca la región donde no se puede asegurar que el cambio de forma se deba a este efecto o sea autoacomodación de variantes.

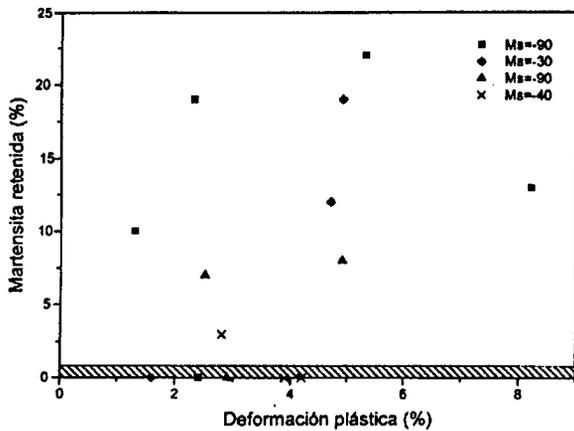


Fig. 2: Mediciones de como aparece el efecto de la martensita retenida como consecuencia de la deformación plástica. La zona inferior rayada indica el error del 1% con que se puede determinar la martensita retenida. La martensita retenida se mide como la fracción de la muestra que no retransformó al subir la temperatura hasta ambiente.

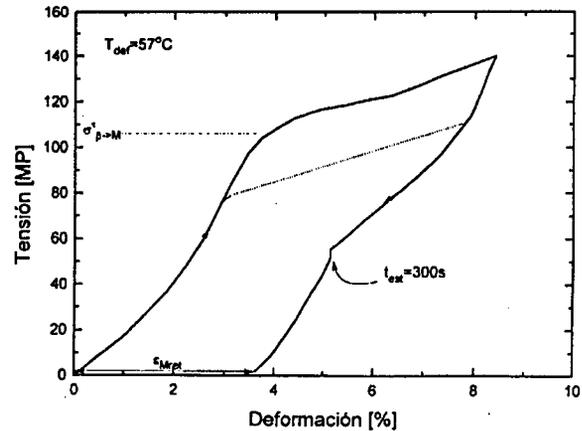


Fig. 3: Deformación de la muestra A7 en la máquina de ensayos. Con línea de trazas se marca la retransformación que tiene lugar si no se diera la estabilización. t_{est} es el tiempo que se dejó semiretransformada la muestra antes de descargar.

•Se nota un aumento en la eficiencia del doble memoria en función de la deformación plástica introducida. Sin embargo parece necesaria una deformación plástica muy grande (~2%) para obtener una eficiencia del orden del 10 % que es lo que se obtiene mediante entrenamientos por ciclajes, donde la deformación plástica residual es por lo menos 10 veces menor ⁴.

•Asociada con esta deformación queda en la muestra una fracción apreciable de martensita retenida que no retransforma luego de calentar hasta temperatura ambiente (Fig. 2). Teniendo en cuenta que a las bajas temperaturas que se indujo la martensita, ésta no se estabiliza en el mecanismo por el cual la martensita no retransforma deben participar las dislocaciones.

EFFECTO DOBLE MEMORIA POR ESTABILIZACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

Con el fin de determinar cómo el envejecimiento a temperaturas altas estabiliza martensita que luego da lugar a doble memoria, se sometió una muestra a un ciclo de transformación $\beta \rightarrow M$ por compresión en el cual la tensión se mantuvo siempre por debajo de la de deformación plástica. Esta deformación se hizo a una temperatura $T_{def} = 57 \text{ }^\circ\text{C} > A_f$. Una vez en martensita se descargó y se dejó la muestra semiretransformada un tiempo $t_{est} = 300\text{s}$ (tiempo de estabilización en martensita). Este ensayo de deformación se grafica en la Fig. 3. Al descargar completamente se encontró una

deformación ϵ_{Mret} , remanente atribuida a martensita estabilizada que queda retenida. A continuación se ciclo térmicamente a través de la transformación en el dilatómetro. Los ciclos térmicos sucesivos alcanzan temperaturas máximas crecientes de forma tal de retransformar gradualmente la martensita estabilizada y observar la eficiencia del doble memoria que resulta. Los ciclos en el dilatómetro se muestran en la Fig. 4, donde se muestra la forma de medir el cambio de for-

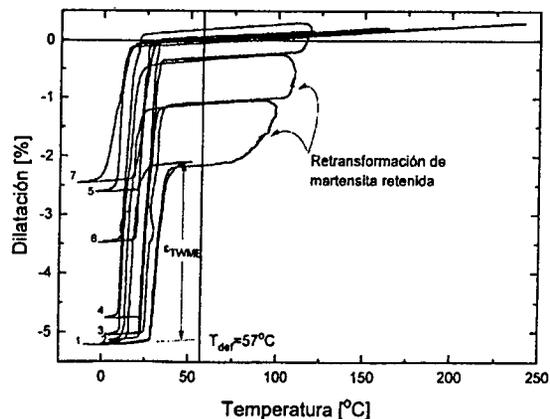


Fig. 4: Ciclos de dilatometría de la muestra A7. Los números indican el ciclo en cuestión. El cero corresponde a la muestra en su longitud inicial antes del entrenamiento. ϵ_{TWME} es el cambio de forma en la transformación, asociado al doble memoria.

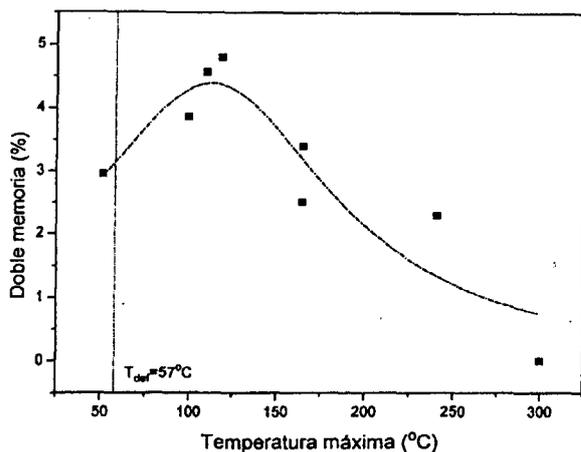


Fig. 5: Doble memoria en función de la temperatura de recocido máxima alcanzada. Con una línea vertical se marca la temperatura de deformación. Las líneas de punto y traza son de ayuda visual y representa el tipo de comportamiento encontrado

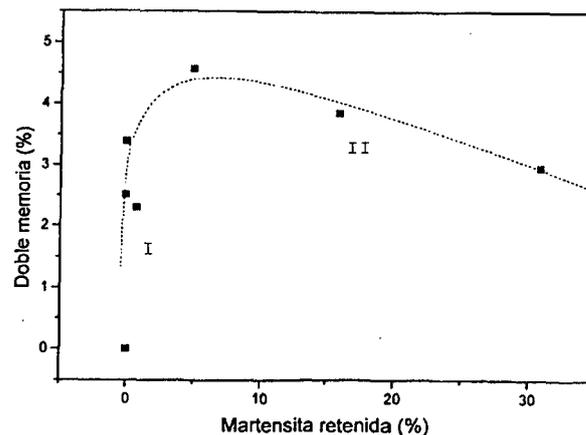


Fig. 6: Doble memoria vs fracción de martensita retenida. La martensita retenida se cuantificó como la fracción de muestra en fase martensítica a temperaturas por encima de A_f . La línea de trazas esquematiza el tipo de comportamiento. Se marcan con I y II dos regiones en las cuales el doble memoria evoluciona diferentemente según haya más o menos martensita retenida.

ma por doble memoria ϵ_{TWME} . En la Fig. 5 se gráfica este cambio ϵ_{TWME} en función de la temperatura máxima alcanzada. En la Fig. 6 se vuelve a graficar este mismo cambio de forma en función de la fracción de muestra en estado martensítico. Si en las Figs. 5 y 6 se quiere tener la eficiencia se debe dividir la ordenada por $\epsilon_{\beta \rightarrow M}^f = 7\%$ (cambio de forma al transformar totalmente en la variante entrenada) en este caso, con lo que se obtiene una eficiencia máxima del 65 %.

Observaciones:

- No es necesaria la deformación plástica para la estabilización de la martensita. Esta se produce aún luego de un pequeño tiempo (300 s. en este caso) a temperaturas del orden de 50 °C. Este tiempo es del orden del tiempo que dura cualquiera de los entrenamientos usados normalmente.

- Esta martensita estabilizada no comienza a retransformar sino a temperaturas por encima de aquella a la cual fue estabilizada (T_{def}). Al alcanzar una temperatura máxima $T_{m\acute{a}x}$ Y enfriar, la martensita que no retransformó no lo hace si no se llega nuevamente a temperaturas por encima de $T_{m\acute{a}x}$. Es decir, un calentamiento lento como el usado en estos experimentos y el posterior enfriamiento favorece la estabilización de martensita a temperaturas cada vez mayores.

- Se encuentra TWME de magnitud mayor que el que se encuentra por otros tipos de entrenamiento, en

estas mediciones $\epsilon_{TWME} \approx 5\%$ comparado con 1.5% según Stalmans *et al*⁴.

- A medida que se retransforma la martensita estabilizada el doble memoria evoluciona según dos regímenes (Figs. 5 y 6). Existe una fracción crítica de martensita retenida por encima de la cual el TWME aumenta al retransformar martensita y por debajo de la cual el TWME se desvanece. Esta fracción es muy pequeña (< 1 % de la muestra).

III. CONCLUSIONES

Son los núcleos de martensita retenida los que están determinando la aparición del efecto doble memoria. Estos núcleos no retransforman sino se los calienta a temperaturas cientos de grados por encima de su A_f nominal. Alcanza con una fracción menor al 1% de martensita estabilizada en la fase beta a temperatura ambiente para que se manifieste el doble memoria en cantidad apreciable. Es decir asegurar que en una muestra no queden núcleos de martensita retenida debe hacerse muy cuidadosamente. La deformación plástica de la martensita en compresión que introduce dislocaciones del mismo tipo que las que se ven en muestras con efecto doble memoria no es en sí el factor que decida la aparición del efecto doble memoria. Al menos su influencia queda enmascarada por la retención de martensita en cantidad apreciable como efecto con-

comitante. Esto no descarta la posibilidad de que un arreglo particular de dislocaciones pueda favorecerlo. La deformación plástica asiste al efecto a través de retener martensita de una variante particular que luego al enfriar crece dando lugar al efecto estudiado. En cualquier tipo de entrenamiento que incluya la inducción de martensita a temperaturas por encima de ambiente el mecanismo de estabilización estará activado y no podrá ser despreciado en la evaluación de las causas del doble memoria.

REFERENCIAS

1. J. Perkins, R. O. Sponholz, *Metall. trans. A*, **15A**, 313 (1984)
2. L. Contardo, G. Guenfn, *Acta metall. mater.* **38**, 1267 (1990)
3. J. M. Guilemany, J. Fernandez, B. G. Mellor, *Scripta metall.* **24**, 1941 (1990)
4. R. Stalmans, J. Van Humbeeck, L. Delaey, *Acta metall. mater.* **40**, 501 (1992)
5. E. Cingolani, Trabajo especial U. N. C. (1992)
6. A. Cuniberti, M. Ahlers, R. Romero, *Scripta metall.* **26**, 495 (1992)
7. M. Sade, A. Uribarri, F. Lovey, *Phil. Mag.* **55**, 445 (1987)
8. A. Abu Arab *Tesis de doctorado U. N. C.* (1989)