

# Estabilización de la fase martensítica en aleaciones de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ti-B

M. Stipcich, R. Romero

IFIMAT, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399 (7000) Tandil, Argentina, y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Argentina  
e-mail: mstipci@exa.unicen.edu.ar

Muestras policristalinas de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ti-B y monocristalinas de Cu-Zn-Al fueron sometidas a envejecimiento en fase martensítica inducida por tensión. En este trabajo se estudia el proceso de estabilización de la fase martensítica en función de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico. El cambio en la tensión de transformación inversa a fase  $\beta$  debido al proceso de estabilización, alcanza un valor de saturación en todos los casos estudiados siendo menor en las muestras de Cu-Zn-Al-Ti-B.

The stabilization in stress induced martensite due to aging as a function of aging temperature and time was studied in quenched monocrystals of Cu-Zn-Al and polycrystals of Cu-Zn-Al and Cu-Zn-Al-Ti-B. The stress shift due to stabilization, in both cases, reached a saturation value after long stabilization times, however the amount of stress change in Cu-Zn-Al-Ti-B is lower than in the Cu-Zn-Al samples.

## I. Introducción

La transformación martensítica termoelástica en aleaciones de Cu-Zn-Al es de considerable interés tecnológico debido a los fenómenos de memoria de forma y pseudoelasticidad asociados con la misma. Sin embargo sus aplicaciones, en especial las que requieren un uso prolongado en fase martensítica, están restringidas debido a que, como consecuencia de un proceso difusivo, el envejecimiento en dicha fase provoca corrimientos de las temperaturas de comienzo y final de la retransformación,  $A_s$  y  $A_f$ , con el tiempo. Este comportamiento, que ha dado lugar a numerosos estudios <sup>(1, 2, 3)</sup>, se conoce con el nombre de *estabilización* de la fase martensítica, y ha sido propuesto que en Cu-Zn-Al es debido al intercambio de átomos de Cu y Zn asistido por vacancias, cambiando consecuentemente el orden de largo alcance heredado de la fase de alta temperatura,  $\beta$  <sup>(3)</sup>. Varios métodos han sido ensayados a fin de inhibir la estabilización de la fase martensítica en Cu-Zn-Al: reducción de la concentración de vacancias mediante el templado y posterior envejecido de la muestra en la fase de alta temperatura <sup>(4)</sup>; laminado en caliente del material en fase  $\beta$  <sup>(5)</sup> y el agregado de diferentes tipo de aleantes <sup>(6, 7)</sup>.

Dado que la transformación puede inducirse también por efecto de una tensión, además del corrimiento de la temperatura de transformación inversa en martensita espontánea, el proceso de estabilización puede observarse cuando, luego de un tratamiento térmico apropiado, la fase martensita es inducida por tensión a una temperatura  $T_s$ , mayor que la temperatura de transformación espontánea  $M_s$ , dejando estabilizar esta fase a deformación constante; se encuentra que la tensión de retransformación a fase  $\beta$  ( $\sigma^{M \rightarrow \beta}$ ) ha disminuido con respecto a la  $\sigma^{M \rightarrow \beta}$  del material sin estabilizar, esto es equivalente al aumento de las temperaturas críticas de retransformación  $A_s$  y  $A_f$ . Siendo la estabilización un proceso térmicamente activado que es favorecido por la concentración de vacancias retenidas en el material, el corrimiento en  $\sigma^{M \rightarrow \beta}$  depende del tiempo, la temperatura de estabilización ( $t_s$  y  $T_s$ ) y de la concentración de

vacancias, siendo estas, a su vez, función de la temperatura de templado, del tiempo y de la temperatura de envejecimiento en fase  $\beta$  previo a la estabilización.

En este trabajo se presentan resultados acerca del proceso de estabilización de la fase martensítica inducida por tensión en muestras policristalinas de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ti-B con trabajado mecánico y monocristalinas de Cu-Zn-Al, con temperatura de transformación espontánea  $M_s \geq$  temperatura ambiente, sometidas a envejecimiento a temperaturas  $T_s$  dentro del rango  $323 \text{ K} \leq T_s \leq 373 \text{ K}$  por tiempos variables de hasta  $10^4$ s. Con el objetivo de estimar el rol que desempeña la microestructura y la composición, se comparan el grado de saturación de la estabilización de la fase martensítica entre los distintos tipos de muestras para cada temperatura de ensayo y se determina la energía de activación del proceso, en cada caso.

## II. Experimental

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron muestras extraídas de lingotes cuya composición química figura en la Tabla 1, fundidas en ampollas de cuarzo selladas a las que previamente se les había efectuado vacío con bomba mecánica; los mismos fueron homogeneizados al menos 48 h previo al corte. Los elementos utilizados fueron de pureza comercial. Para el agregado de Ti y B se utilizó una aleación maestra conocida industrialmente como AlTi5B1, siendo conocidas sus cualidades como afinador de grano en aleaciones similares a las utilizadas en este trabajo <sup>(8)</sup>.

De los lingotes cilíndricos se cortaron láminas cuyo espesor fue reducido hasta un 40% por laminado en caliente y luego tratadas térmicamente a 1073 K durante  $\approx 10000$  s; este tiempo se estima que es suficiente para que se complete el proceso de recristalización <sup>(9)</sup>, de esta manera, durante los tratamientos térmicos posteriores el tamaño de grano es aproximadamente constante. El tamaño de grano final fue 2.9 mm para Cu-Zn-Al y 0.8 mm para Cu-Zn-Al-Ti-B. Se observa que el agregado de Ti y B efectivamente inhibe el crecimiento de grano a altas temperaturas; los elementos agregados son principalmente encontrados en la forma de precipitación

|   | Cu    |       | Zn    |       | Al   |       | Ti   |      | B    |      | Si, Fe, V |       | Ms(exp) |
|---|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|-----------|-------|---------|
|   | %wt   | %at   | %wt   | %at   | %wt  | %at   | %wt  | %at  | %wt  | %at  | %wt       | %at   | [K]     |
| 1 | 76.34 | 69.12 | 15.63 | 13.76 | 8.03 | 17.12 | -    | -    | -    | -    | -         | -     | 299     |
| 2 | 76.04 | 68.57 | 15.57 | 13.65 | 8.00 | 16.99 | 0.30 | 0.36 | 0.08 | 0.40 | ≤0.01     | ≤0.03 | 313     |
| 3 | 76.67 | 69.32 | 15.20 | 13.36 | 8.13 | 17.32 | -    | -    | -    | -    | -         | -     | 285     |

Tabla I: Composición de las aleaciones utilizadas.

primaria de partículas de  $TiB_2$  <sup>(10)</sup>. De estas mismas muestras se extrajeron probetas de sección cuadrada de 4.0 mm x 4.0 mm x 11.5 mm mediante una cortadora de disco de diamante de baja velocidad, los que finalmente fueron pulidos hasta lija de grano 000. Los ensayos mecánicos se efectuaron con una máquina universal Shimadzu DSS 10T S a velocidad de deformación de  $4 \times 10^{-4} s^{-1}$ .

Para cada experiencia de estabilización se realizó un homogeneizado a 1073 K por 900 s, templado inmediatamente en agua a 373 K, permaneciendo a esta temperatura durante 900 s luego del cual se indujo la martensita por compresión y se estabilizó a temperatura  $T_s$  durante un tiempo  $t_s$ . Finalmente, se descargó la muestra, permitiéndole retransformar a fase  $\beta$ . De esta manera se determinó experimentalmente la magnitud de la estabilización mediante la diferencia  $\Delta\sigma = \sigma_m - \sigma_\beta$  entre la carga y la descarga de la muestra en función de  $t_s$  (Figura 1). El tiempo de envejecido previo a la inducción se estima que fue el suficiente como para permitir recuperar el orden en la fase  $\beta$  pero lo bastante corto como para retener una cantidad apreciable de vacancias. El rango de temperaturas de trabajo estuvo entre  $323 K \leq T_s \leq 373 K$  con tiempos de envejecimiento  $t_s$  variables de hasta 30000 s.

### III. Resultados

A las diferencias en tensiones,  $\Delta\sigma$ , es necesario convertirlas en diferencia en tensiones resueltas,  $\Delta\tau$ , para que las determinaciones entre diferentes muestras sean comparables, esto se realiza mediante la utilización de las curvas  $\sigma$  vs  $T$  y la relación  $\Delta\tau = M \Delta\sigma$  (con  $M$  constante para cada muestra), valiéndose de la relación de Clausius-Clapeyron,  $d\tau/dT = \Delta S/\gamma V$  tomando para la entropía de transformación,  $\Delta S = 1.448 J/K.mol$ , y de la deformación de transformación  $\gamma = 0.196$ , y el volumen molar  $V = 7.547(cm^3/mol)$  <sup>(11)</sup>. Los valores promedio de  $M$  para las muestras policristalinas fueron  $0.45 \pm 0.02$  para Cu-Zn-Al y  $0.30 \pm 0.02$  para Cu-Zn-Al-Ti-B.

En la figura 1-a se muestra una curva típica tensión - deformación para una probeta de Cu-Zn-Al sin estabilizar. Los puntos de apartamiento de la linealidad previo y posterior al plateau en el ciclo pseudoelástico, son tomados como las tensiones críticas de transformación  $\sigma_m$  y retransformación  $\sigma_\beta$ , respectivamente. En el caso de las muestras monocristalinas, las tensiones críticas de transformación se obtuvieron a partir de la intersección entre las rectas determinadas por la zona elástica y la pseudoelástica.

La diferencia inicial promedio entre la carga y la descarga fue  $\Delta\tau_0 = (7.5 \pm 0.7)$  MPa para muestras policristalinas de Cu-Zn-Al,  $\Delta\tau_0 = (3.6 \pm 0.3)$  MPa para las muestras monocristalinas y  $\Delta\tau_0 = (12.0 \pm 0.5)$  MPa para Cu-Zn-Al-Ti-B, con  $\Delta\tau_0 = (\sigma_{M_0} - \sigma_{\beta_0})/M$ . El alto valor de  $\Delta\tau_0$  observado para las muestras con afinador puede ser asignado a su pequeño tamaño de grano y/o la interacción martensita - precipitado. La curva tensión - deformación presentada en la figura 1-b muestra las características de los ciclos pseudoelásticos obtenidos para muestras con estabilización; en este caso, una muestra de Cu-Zn-Al a  $T_s = 346 K$  por 600s. Se puede observar el marcado incremento en  $\Delta\sigma$  debido al proceso de estabilización.

En las figuras 2, 3 y 4 se presentan la diferencia

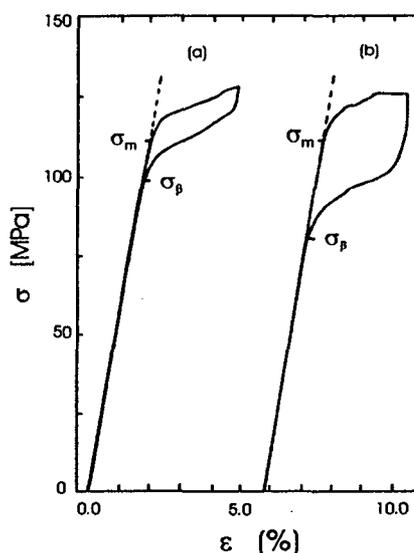


Figura 1: Muestra de Cu-Zn-Al sin estabilización (a) y con estabilización(b); para más detalles, ver el texto.

en tensión resuelta entre carga y descarga en cada ciclo,  $\Delta\tau_s$ , con  $\Delta\tau_s(T,t) = \Delta\tau(T,t) - \Delta\tau_0$ , y  $\Delta\tau(T,t) = [\sigma_M(T) - \sigma_\beta(T,t)]/M$ , en función de  $t_s$ , para distintas temperaturas de envejecimiento, sobre muestras policristalinas de CuZnAl y Cu-Zn-Al-Ti-B y monocristalinas de Cu-Zn-Al, respectivamente. El comportamiento observado es similar para todos los tipos de muestras y puede dividirse en tres partes. Una primer etapa de incubación, durante la cual no se observa variación alguna en  $\Delta\tau_s$ , es seguida por un significativo crecimiento con  $t_s$ , hasta finalmente alcanzar un valor de saturación,  $\Delta\tau_{sat}$ . Este valor de saturación es alcanzado más rápidamente con el

incremento de la temperatura de ensayo, sin embargo la magnitud del efecto es mayor en las muestras monocristalinas y policristalinas de Cu-Zn-Al, que en las policristalinas de Cu-Zn-Al-Ti-B.

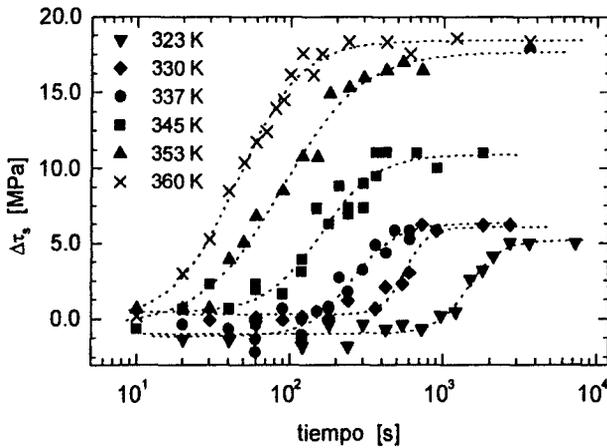


Figura 2: Variación de  $\Delta\tau_s$  como función del tiempo de estabilización para muestras policristalinas de Cu-Zn-Al, ( $\Delta\tau_s$  medido al 3% de transformación). Las líneas de punto son sólo para ayuda visual.

#### IV. Discusión

En este trabajo se estudió la influencia del proceso de envejecimiento en fase martensítica sobre la tensión de transformación entre las fases martensita y  $\beta$  para aleaciones policristalinas de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Ti-B y muestras monocristalinas de Cu-Zn-Al. Dada la relación existente entre tensiones y temperaturas críticas de inducción, los resultados encontrados tienen una aplicación general.

Se encuentra que el agregado de Ti-B tiene una considerable influencia sobre el proceso de estabilización de la fase martensítica en Cu-Zn-Al y varios aspectos puede ser remarcados. En primer lugar, la pendiente promedio de la porción lineal de  $\Delta\tau$  en las Figuras 2, 3 y 4 como una función del  $\ln t$ , ( $d\Delta\tau/d\ln t$ ), es  $(2.89 \pm 0.03)$  MPa para Cu-Zn-Al-Ti-B y  $(4.03 \pm 0.09)$  MPa y  $(7.2 \pm 0.02)$  para monocristales y policristales de Cu-Zn-Al, respectivamente. Estos valores indican que la adición de Ti-B disminuye considerablemente la velocidad a la cual se produce la estabilización. Además, de las figuras 2, 3 y 4, la energía de activación del proceso ( $Q$ ) puede ser determinada a partir del tiempo necesario para alcanzar la mitad del valor de  $\Delta\tau$  máximo para cada temperatura de ensayo ( $t_{0.5}$ ), obteniéndose  $Q = (0.87 \pm 0.05)$  eV y  $Q = (0.86 \pm 0.02)$  eV, para muestras policristalinas y monocristalinas de Cu-Zn-Al, respectivamente; y  $Q = (1.04 \pm 0.08)$  eV para Cu-Zn-Al-Ti-B (figura 5). Los valores de energía de activación para Cu-Zn-Al son similares a los obtenidos por diferentes investigadores, estudiando este proceso <sup>(3, 12, 13)</sup>. Consecuentemente, dentro del error experimental, se observa que la energía de activación es  $\approx 20\%$  mayor en muestras con el agregado de Ti-B.

Teniendo en cuenta el carácter difusional del proceso en estudio y que mediante espectroscopía de

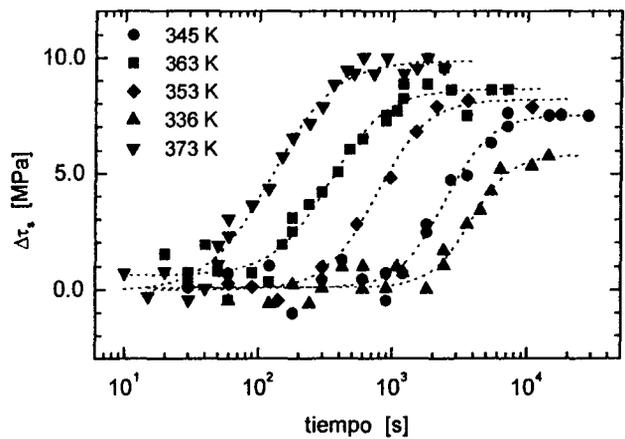


Figura 3: Variación de  $\Delta\tau_s$  como función del tiempo de estabilización para muestras policristalinas de Cu-Zn-Al-Ti B, ( $\Delta\tau_s$  medido al 3% de transformación). Las líneas de punto son sólo para ayuda visual.

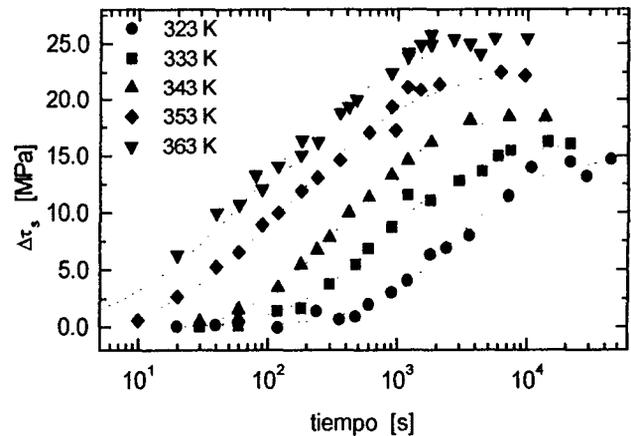


Figura 4: Variación de  $\Delta\tau_s$  como función del tiempo de estabilización para muestras monocristalinas de Cu-Zn-Al, ( $\Delta\tau_s$  medido al 3% de transformación). Las líneas de punto son sólo para ayuda visual.

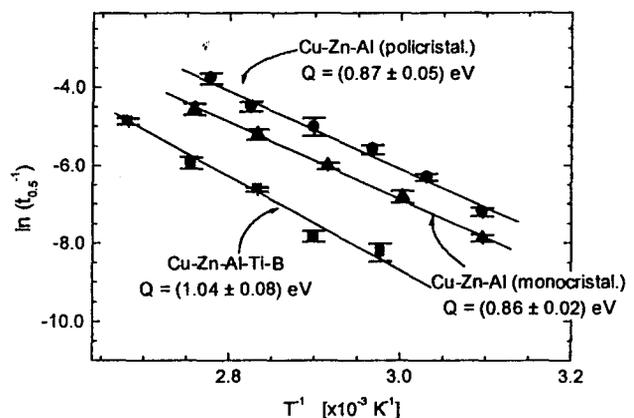


Figura 5: energía de activación del proceso, para los tres tipos de muestras utilizadas

aniquilación de positrones se ha obtenido una energía de migración de vacancias para Cu-Zn-Al en fase martensítica de 0.85 eV <sup>(14)</sup>, aproximadamente igual al valor de energía de activación obtenido por nosotros para muestras sin afinador, los presentes resultados sugieren

que en aleaciones con el agregado de Ti-B las vacancias retenidas por templado son menos móviles que en aquellas aleaciones sin afinador. Este comportamiento podría ser atribuido a un efecto de ligadura entre las vacancias y los átomos de soluto (Ti, B, o ambos), presentes en pequeñas cantidades en la aleación. En ese sentido recientemente se ha reportado que el agregado de Ti a aleaciones de Cu-Zn-Al disminuía o retardaba la estabilización de la martensita <sup>(6, 7)</sup> adjudicando el fenómeno a la ligadura entre átomos de Ti y vacancias.

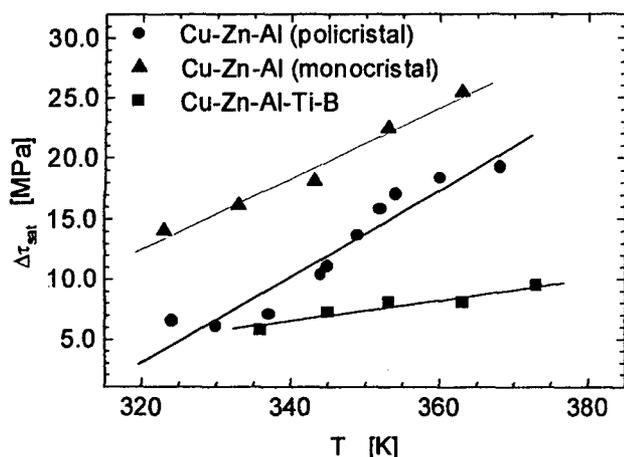


Figura 6:  $\Delta\tau_{sat}$  en función de la temperatura de ensayo.

Otro resultado por demás notable, encontrado con el agregado de Ti-B a las aleaciones de Cu-Zn-Al es su influencia sobre los valores encontrados para  $\Delta\tau_{sat}$ . Aún cuando el tratamiento térmico previo realizado es el mismo en todos los casos, en muestras con afinador  $\Delta\tau_{sat}$  es menor que en las de Cu-Zn-Al para todo el rango de temperaturas estudiado (Figura 6). Además, la pendiente de la curva  $\Delta\tau_{sat}$  vs T, es  $(0.36 \pm 0.04)$  MPa/K y  $(0.29 \pm 0.03)$  MPa/K para muestras de Cu-Zn-Al policristalinas y monocristalinas, respectivamente; y es  $(0.09 \pm 0.02)$  MPa/K para muestras de Cu-Zn-Al-Ti-B.

Por otra parte valores de  $\Delta\tau_{sat}$  para monocristales de Cu-Zn-Al templadas desde 773 K, fueron superiores a los encontrados en este trabajo por un factor ocho <sup>(3)</sup>. Consecuentemente, es claro que tanto la microestructura como los tratamientos térmicos previos juegan un papel importante en el proceso de estabilización.

En nuestro caso, fijando el tratamiento térmico previo, la explicación más simple para los diferentes valores de  $\Delta\tau_{sat}$  podría recaer en las distintas microestructuras de las muestras, a saber, diferentes tamaños de grano y presencia de precipitados, pero las diferencias observadas en las pendientes de las curvas  $\Delta\tau_{sat}$  vs T y en las energías de activación entre las muestras con y sin Ti-B indican una influencia adicional de dichos elementos sobre el proceso de estabilización en este tipo de aleaciones.

## Referencias

- 1 M.Ahlers: Proc. Intl. Conf. on Martensitic Transformation (JIM. Nara. 1986) p.786.
- 2 M.Chandrasekaran, E. Cesari, J.Wolska, Y.Hurtado, R.Stalmans and J.Dutkiewicz. Proc. ESOMAT'94 Journal de Phisique IV C2 143 y referencias sugeridas en ese trabajo.
- 3 A. Abu Arab and M. Ahlers; Acta Metall. **36** (1988) 2627.
- 4 J. Van Humbeeck, J.Jansen, Mwanba Ngoie and L.Delaey, Scripta Metall. **18** (1984). 893.
- 5 X.Duan and W.M.Stobbs Scripta Metall **23** (1989) 441.
- 6 Z.G.Wei and D.Z.Yang. J. Mater. Sci. Technology **11** (1995) 409.
- 7 Z. G. Wei and D.Z. Yang. Materials Letters **27**(1996) 171.
- 8 H.Morawiec, et al; Z. Metallkde **81** (1990), p.419.
- 9 M.Stipcich and R.Romero; a publicar.
- 10 H.Morawiec, Z.Bojarski, J. Lelatko, and K. Joszt; Z. Metallkde Bd. **81** (1990) H. 6.
- 11 R.Romero and J.L.Pelegrina; Phys. Review B **50** (1994) p.9046.
- 12 G.Scarbrook, J.M.Cook and W.M.Stobss; Metall. Trans. **A15** (1984) 1977.
- 13 M.Matel, R.Rapacioli and G.Guénin; Proc. Int. Conf. on MArtensitic Transf. p 880 Japan Inst. Metals (1986).
- 14 D.Segers, J. Van Humbeeck, L.Dorikens-Vanpraet, Y.Lemahieu and M.Dorikens; Scripta Metall. **22** (1988) 521.