

# Precipitados $\gamma$ y estabilización de la martensita en una aleación CuZnAl

M.L. Castro<sup>1</sup>, J. Pons<sup>2</sup>, E. Cesari<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, 7000 Tandil, ARGENTINA; tel. + 54 2293 442821; Fax+ 54 2293 444190; mlcastro@exa.unicen.edu.ar

<sup>2</sup>Departament de Física, Universitat de les Illes Balears, Ctra. de Valldemossa Km 7.5, E 07071 Palma de Mallorca, ESPAÑA

En este trabajo se presentan resultados acerca del efecto de introducir precipitados de fase  $\gamma$  en la fase  $\beta$  de una aleación CuZnAl con temperatura de transformación martensítica de 50°C, sobre la estabilización por templado y por envejecido de la fase martensítica de la misma.

In this work, we present results about the effect of introducing  $\gamma$  phase precipitates in a  $\beta$  CuZnAl alloy, on the martensite stabilization.

## Introducción

El envejecimiento prolongado en la fase martensítica de aleaciones CuZnAl produce un corrimiento de las temperaturas de transformación inversa, efecto conocido como estabilización de la martensita<sup>(1,2)</sup>. La martensita puede también ser estabilizada por templado desde temperaturas en la región de estabilidad de la fase  $\beta$ , la fase de alta temperatura, sin envejecimiento. La estabilización se considera como debida a un proceso de re-ordenamiento en la martensita, y se sugiere que es asistido por la alta concentración de vacancias retenidas en el templado<sup>(3,4)</sup>. J. Janssen et al.<sup>(5)</sup> proponen que el anclaje de las interfaces por vacancias es responsable de la estabilización térmica y mecánica de la martensita; es por ello que cualquier tratamiento térmico que reduzca las vacancias, reducirá asimismo la extensión de la estabilización.

Los tratamientos térmicos llevados a cabo para retener la fase  $\beta$  a temperatura ambiente tienen una fuerte influencia sobre la transformación martensítica. Algunos de estos tratamientos permiten introducir precipitados de otra fase en la matriz, haciendo posible el estudio de su efecto sobre la transformación martensítica (TM). En particular, varios tratamientos térmicos (TT) generan diversas distribuciones de precipitados  $\gamma$  en la fase matriz  $\beta$ -CuZnAl<sup>(6,7)</sup>. Por ejemplo, al templar desde temperaturas próximas a la temperatura de orden B2 se produce una distribución de precipitados tipo  $\gamma$ ; los que luego pueden hacerse crecer mediante calentamientos rápidos, obteniéndose así distintas cantidades de fase  $\gamma$  en la matriz. Existen numerosos trabajos acerca del efecto de distintas distribuciones de precipitados sobre la TM<sup>(8,9,10)</sup>, y en particular, J.García et al.<sup>(11)</sup> observaron que la presencia de precipitados  $\gamma$  inhibe la estabilización producida por envejecimiento en martensita, probablemente mediante la reducción del exceso de vacancias en dos formas: vacancias estructurales presentes en los precipitados, y las dislocaciones creadas alrededor de ellos, que actúan como sumideros.

En este trabajo se presentan resultados acerca del efecto de introducir precipitados de fase  $\gamma$ , que requieren de la presencia de vacancias para su formación, sobre la estabilización por templado y por envejecimiento de la fase martensítica, en una aleación monocristalina CuZnAl

con temperatura de transformación martensítica (Ms) de 50 °C.

## Procedimiento experimental

Las muestras corresponden al monocristal de composición Cu-12.68 Zn- 17.67 Al (%at), con Ms (nominal) de 50°C. Los tratamientos térmicos a los que se sometieron, luego de un tratamiento de envejecimiento a 1120K, son:

T1 (tomado como referencia): templado en agua a 373K, y enfriado en el baño hasta temperatura ambiente.

T2: templado a 773K en baño de sales, seguido de templado a 343 K y enfriado en el baño hasta temperatura ambiente.

T3: templado a 273K, en mezcla de hielo y agua.

Posteriormente, las muestras fueron sometidas a calentamientos rápidos (FH) a 673 K; temperatura en la que permanecen por tiempos variables (entre 10 y 100 s) antes de ser templadas en una mezcla de hielo y agua a 273K. Estos tratamientos tienen por objeto generar y/o hacer crecer precipitados tipo- $\gamma$ . Las muestras fueron luego envejecidas en martensita (40°C), en un baño de aceite de silicona construido para tal fin. Se estudió la estabilización de la fase martensítica de las muestras sometidas a los distintos TT, 24 h después de realizados éstos y luego de ser envejecidas en martensita por 1, 4, 8 y 16 semanas, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El grado de estabilización es cuantificado evaluando la diferencia en la temperatura de pico de la curva de re-transformación en dos ciclos calorimétricos consecutivos, puesto que con el primer calentamiento a alta temperatura se recupera la fase  $\beta$  y las temperaturas "normales" de la transformación martensítica. En todos los casos analizados, se cortaron y prepararon muestras para realizar observaciones SEM y TEM, y así caracterizar la distribución de precipitados.

## Resultados

### I. Resultados calorimétricos

Todas las muestras presentan en el estado sin envejecimiento en martensita, un corrimiento de pico en los dos primeros ciclos. Por ejemplo en la Figura 1 se presenta el 1° y 2° ciclo de re-transformación para las muestras sometidas a T1, T2 y T3. Como puede observarse además del corrimiento del pico (mayor para

T3, menor para T1), existe también una "deformación" del primero de ellos para el caso de T2 y T3: se extienden en un amplio rango de temperatura. Este es un comportamiento típico de aquellas muestras que experimentan estabilización durante el templado. En el caso de las muestras con FH de 10 s, se observa el corrimiento de pico, y solo en el caso de las muestras con T2 el ensanchamiento del 1° pico es notable. Similares características presentan las muestras sometidas a un FH de 40 s (Figura 1, inferior). Con un FH de 100 s, el corrimiento entre los picos es menor, todos se encuentran desplazados a mayores temperaturas, los 1° ciclos de las que poseen T2 y T3 están extendidos en temperatura, característica que mantiene el 2° ciclo también, en el caso de la muestra con T3.

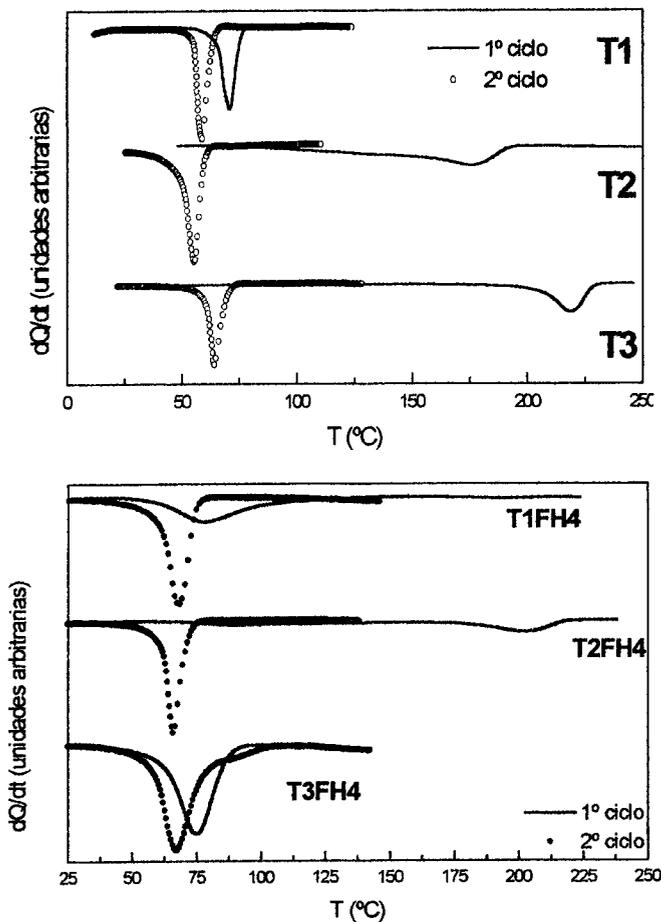


Figura 1: Curvas calorimétricas de muestras con distintos tratamientos térmicos, sin envejecimiento en martensita.

Las muestras envejecidas en martensita presentan un corrimiento de pico que aumenta con el tiempo de envejecimiento. Este corrimiento es mayor para las muestras sometidas a T1 que para el resto, al menos en las primeras semanas de envejecimiento. Con una semana de envejecimiento el pico de la muestra T1 se corre 1.5°C, mientras que el de las demás se mantiene por debajo de 0.5°C, siendo nulo en la mayoría de los casos, por ejemplo ver Figura 2 (superior) correspondiente a 1 semana de envejecimiento para muestras con T1 y T2. Cabe mencionar, que en todos los casos, el pico

correspondiente a la transformación directa en el 1° y 2° ciclo coinciden, lo que indica que la fase  $\beta$  se ha recuperado durante el primer calentamiento a alta temperatura (calentamiento durante el 1° ciclo calorimétrico).

Sin embargo, se observa que el envejecimiento prolongado en la fase martensítica (por ejemplo, por 16 semanas) produce estabilización de la misma, aún en muestras con FH (Figura 2, inferior).

No se observa una evolución apreciable en el calor de transformación durante los envejecimientos, aunque si cabe mencionar que estos son menores en muestras sometidas a mayores tiempos de FH. Considerando los cambios de entropía medidos en las distintas muestras, y tomando como referencia el correspondiente a T1, algo menos del 90 % transforma martensíticamente en las muestras con los TT y FH de 10 s; algo menos, del orden del 65 %, en las que poseen FH de 40 s y en T1 con FH de 100 s. En el caso de T2 y T3 con FH de 100 s, solo transforma el 50 % de la muestra.

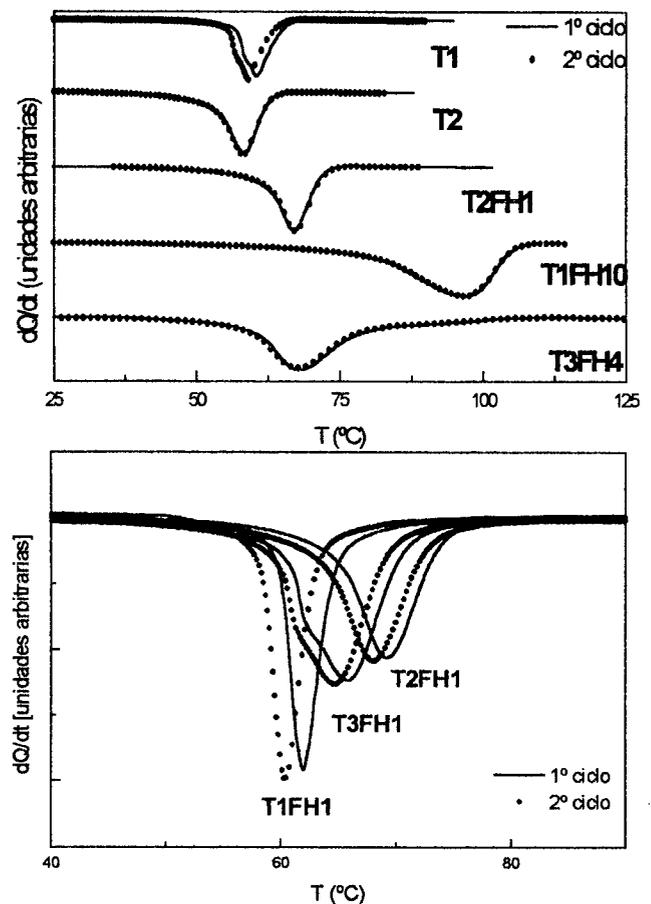


Figura 2: Curvas calorimétricas de muestras con distintos tratamientos térmicos, con envejecimiento en martensita: 1 semana (superior), 16 semanas (inferior)

### Observación microscópica

La observación microscópica de las distintas muestras permitió establecer cuáles eran los casos en que los tratamientos térmicos habían generado precipitados y las características de estos. En la mayoría de los casos la

microestructura contiene distribuciones de precipitados y con distinta densidad y tamaño medio de partícula; los tratamientos térmicos que no generan precipitados son el T1 (Figura 3) y el T3.

De este estudio se encontró también que en el caso de las muestras con FH y tratamiento térmico previo T2 o T3, los precipitados presentaban una distribución espacial particular: muchos de ellos se encuentran alineados formando cadenas con direcciones preferenciales, que "dibujan" placas de martensita (se ubican en sus interfasas) o bien, en direcciones que podrían corresponder a las de plano basal de la martensita (Figura 4b). Esta distribución particular no se observa en las muestras provenientes de T1 [Figura 4a].

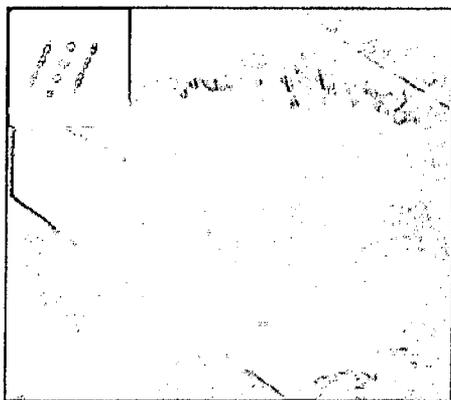
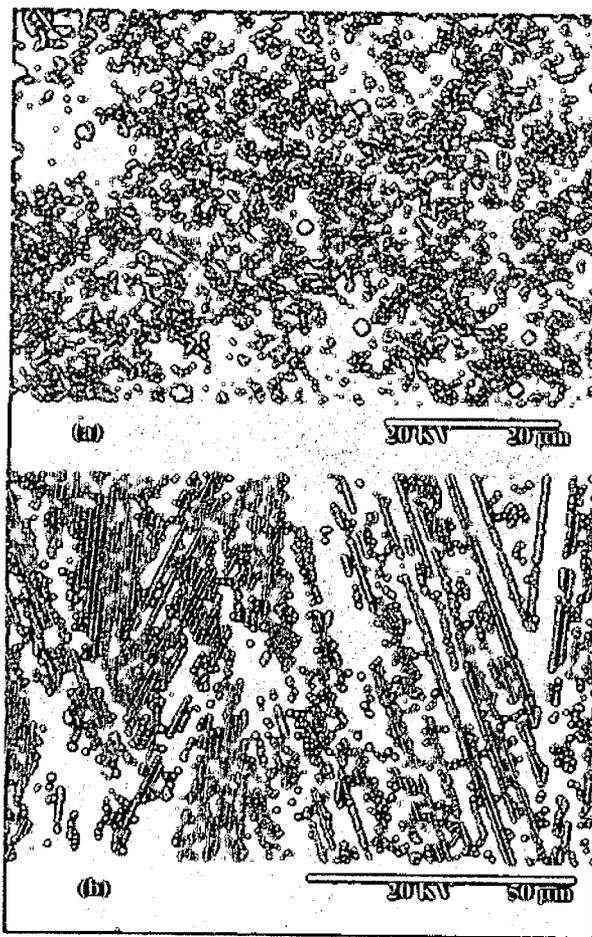


Figura 3: Micrografía TEM correspondiente a una muestra con T1 (x 50k).

### Conclusiones

La presencia de los precipitados de fase  $\gamma$  en la fase  $\beta$  tiene sus efectos sobre la estabilización de la martensita tanto por templado como por envejecimiento. Los tratamientos térmicos T2 y T3 provocan, debido al templado, una fuerte estabilización de la martensita, pero sin embargo, esta estabilización es mucho menor en las muestras con tratamiento térmico de "calentamientos rápidos" (o sea, que contienen precipitados de fase  $\gamma$ ), que también implican un templado. Es posible que esta disminución en el grado de estabilización este directamente relacionada con la disminución del número efectivo de vacancias, puesto que éstas han sido requeridas en la formación de los precipitados de la fase  $\gamma$ . Sólo en el caso de las muestras provenientes de T2, el efecto del templado se mantiene quizás motivado por la existencia de una alta saturación de vacancias generadas en el templado inicial, y que no se agotan en la formación de los precipitados  $\gamma$ . Es muy notorio el efecto de los precipitados  $\gamma$  en la estabilización por envejecimiento. La martensita de las muestras que poseen precipitados  $\gamma$  no estabiliza con el envejecimiento en martensita, al menos en las primeras semanas. De todos modos, se observa la existencia de una estabilización remanente, a largo plazo, en todos los casos, con y sin precipitados.



Micrografías SEM correspondientes a muestras con FH de 100 s. pero luego de T1 en (a), y de T3 en (b).

### Referencias

1. A. Arab, M. Chandrasekaran and M. Ahlers: Scripta Metall. 18 (1984), 893.
2. M. Ahlers: Procc. ICOMAT 86 (1986), 786.
3. G. Scarsbrook, J. Cook and W. Stobbs: J. de Phys. C4-43 (1982), 703.
4. L. Delaey, T. Suzuki and J. Van Humbeeck: Scripta Metall. 18 (1984), 899.
5. J. Janssen, J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran, N. Mwamba and I. Delaey: Journal de Pysique C4-43 (1982), 639.
6. R. Rapacioli and M. Chandrasekaran: Procc. ICOMAT (1979), 596.
7. F. Lovey, R. Rapacioli and M. Chandrasekaran: Phys. Status Solidi A 68 (1981) K105.
8. J. Pons and E. Cesari, Thermochemica Acta 145 (1989), 237.
9. C. Auguet, E. Cesari, R. Rapacioli and Ll. Mañosa: Scripta Met. 23 (1989), 579.
10. E. Cesari, J. Pons and M. Chandrasekaran: Advanced Materials 93 (1994), 903.
11. J. Garcia, J. Pons and E. Cesari: Mat. Res. Bull. 31 (1996), 709.