

Análisis microestructural y comportamiento térmico en aleaciones policristalinas de Cu-Zn-Al y Cu-Zn-Al-Zr

Furlani, A.¹, Stipcich, M.² y Romero, R.²

SUMARIO

Se describe la obtención de datos experimentales sobre la caracterización de la transformación martensítica espontánea, en aleaciones de *Cu-Zn-Al-Zr*, con temperaturas de transformación espontánea M_s alrededor de temperatura ambiente, con laminado y sin él. Mediante microscopía óptica se efectúa el relevamiento microestructural y a través de mediciones resistométricas, se determinan las temperaturas características de transformación. Además se comparan los resultados obtenidos, con valores experimentales similares para aleaciones de *Cu-Zn-Al*, con el objeto de lograr información acerca del rol que desempeña el afinador de grano, *Zr*, durante el trabajado mecánico.

SUMMARY:

It is described the attainment of experimental data about the characteristics of the spontaneous martensitic transformation in *Cu-Zn-Al-Zr* alloys at temperatures of M_s spontaneous transformation near room temperature with and without rolled. The microstructural survey is carried out through optics microscopy, and the transformation characteristic temperatures are set up through resistometric measurements. It is also compared the obtained results with experimental values similar to those of *Cu-Zn-Al* alloys in order to get an information about the importance of the grain finisher, *Zr*, during the mechanic working.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones con memoria de forma base *Cu* han adquirido en los últimos años un particular interés tecnológico debido a su bajo costo y relativa facilidad de procesamiento. El excesivo crecimiento de grano, cuando son tratadas térmicamente a temperaturas correspondientes a las de la región de estabilidad de la fase β , deteriora en general las propiedades de las mismas y, por consecuencia, sus potenciales aplicaciones comerciales. El control del tamaño de grano en aleaciones de este tipo se realiza con el agregado de elementos afinadores adecuados [i,ii,iii], con la aplicación de tratamientos termomecánicos [iv, v], o con ambos [vi, vii]. En particular, se ha señalado que el *Zr* es uno de los elementos más indicados para el efectivo control del crecimiento de grano durante envejecimientos a temperaturas alrededor de 1100 K [i, ii], pero existe poca información acerca del tipo de microestructura generada, y el rol que desempeña la misma tanto durante el proceso de afinado como durante los tratamientos posteriores es algo escasa.

En este informe se presentan datos experimentales sobre la caracterización de la transformación

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Cuyo, Centro Universitario, (5500) Mendoza;

² Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Pinto 399, (7000) Tandil y Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

martensítica espontánea en aleaciones de *Cu-Zn-Al-Zr* con temperaturas de transformación espontánea *Ms* alrededor de temperatura ambiente, con laminado y sin él. A fin de lograr información acerca del rol que desempeña el afinador de grano durante el trabajado mecánico, se comparan los resultados obtenidos con datos experimentales similares para aleaciones de *Cu-Zn-Al*.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron muestras extraídas de lingotes de composición química según la tabla 1; la concentración electrónica estimada es de $e/a = 1.48$. Los metales utilizados para fabricar las aleaciones fueron de pureza comercial, fundidos en ampollas de cuarzo selladas a las que previamente se les había efectuado vacío con bomba mecánica. Los lingotes fueron homogeneizados a 1073K por 48 h. En el fundido y posterior enfriamiento de las aleaciones, se observó que la presencia de *Zr* afecta la superficie del lingote debido a una reacción con el cuarzo de la cápsula durante el fundido llegando, en algunos casos, a romperla durante la solidificación posterior. Por esta razón, el *Zr* fue introducido a las cápsulas empaquetado en láminas de *Cu*.

aleación- lingote	Cu	Zn	Al	Zr	Imp	Ms (teórica)	Ms (exper.)
1	74.007	17.516	7.450	1.004	≤ 0.023	267 K	283 K
2	75.611	15.388	7.967	1.031	≤ 0.023	317 K	332 K
3	76.340	15.631	8.030	-	-	296 K	303 K

Tabla I: composición de las aleaciones utilizadas (% en peso). Se indican las temperaturas de transformación espontánea experimental y teórica, calculada según [viii]

De los lingotes se cortaron trozos los que fueron laminados a 1123K hasta un 40% del espesor inicial y luego tratados térmicamente a igual temperatura durante 7500 s, a fin de asegurar una completa recristalización del material. De los mismos se cortaron láminas circulares de 2.0 mm de espesor y 25.0 mm de diámetro mediante una cortadora de disco de diamante de baja velocidad, los que finalmente fueron pulidos con lija de grano 000. Para su posterior análisis, las muestras fueron pulidas mecánicamente y atacadas químicamente con 10cc. de hidróxido de amonio, 10cc. de agua y 10cc. de persulfato de amonio para el revelado de la microestructura. La cuantificación y caracterización de la microestructura se realizó con ayuda de un adquisidor de imágenes incorporado a un microscopio óptico.

La determinación de las temperaturas características se realizó sobre muestras de sección rectangular de (3 x 3 x 25) mm mediante medidas resistométricas, de acuerdo al método de las cuatro puntas.

RESULTADOS OBTENIDOS

Microestructura de la aleación

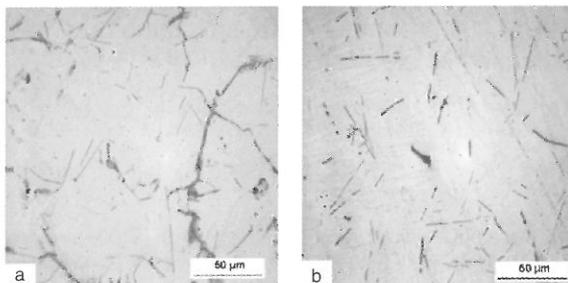


Figura 1: muestra de *Cu-Zn-Al-Zr*, sin trabajado mecánico (a) y laminada (b) (10 x).

En el pulido, en las muestras sin modificador de grano sólo se revela la fase matriz (β). En las muestras con el agregado de Zr , en cambio, la microestructura característica se presenta en la figura 1 (a y b) sin y con trabajado mecánico, respectivamente. En ambos tipos de muestras, se observan partículas precipitadas alargadas, de borde muy agudos, de tamaño entre $10\mu\text{m}$ y $30\mu\text{m}$ de diámetro y entre $100\mu\text{m}$ y $300\mu\text{m}$ de largo, dispersas en forma aproximadamente uniforme en el volumen del grano. En las muestras sin laminado, además, se observa que en los bordes de grano se forman pequeños conglomerados de partículas de tamaño levemente mayor que el de las mencionados anteriormente. En las muestras laminadas se encuentran, también, precipitados algo más pequeños y menos alargados pero de características microestructurales muy similares por lo que se estima que serían del mismo tipo, producto de la fractura durante el laminado en caliente.

Aún no se ha realizado una determinación de la composición de la fase precipitada; se estima que podría tratarse de algún compuesto rico en Zr , como los comúnmente encontrados en aleaciones de composición similar [1] o se podría tratar de partículas de algún compuesto de Zr con algunos de los componentes que forman la aleación.

La fracción de volumen de partículas precipitadas es similar para muestras con y sin laminado, siendo alrededor de $f_v = (3.6 \pm 0.3)\%$.

TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS

En las Figuras 2 (a) y (b) se muestra el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura de ensayo, de muestras laminadas de $Cu-Zn-Al$ y $Cu-Zn-Al-Zr$. Las temperaturas características de transformación espontánea (M_s , M_f , A_s y A_f) se determinaron a partir del apartamiento de las rectas determinadas por las zonas correspondientes a la fases β y M (ver figura 2 - a). La histéresis en el ciclo $\beta \leftrightarrow M$, es similar para ambos tipos de muestras. Considerando que el cambio de entropía (ΔS) durante la transformación es la misma para el material con y sin afinador de grano, de acuerdo a [1], se puede estimar la energía disipada en la transformación espontánea (ΔE), resultando $\Delta E = 15.9 \text{ J/mol}$ para $Cu-Zn-Al$ y $\Delta E = 11.2 \text{ J/mol}$ para $Cu-Zn-Al-Zr$. El comportamiento de la resistividad, dentro de un rango de temperaturas de ensayo más amplio, para una muestra laminada de $Cu-Zn-Al-Zr$ se presenta en la figura 3. El cambio de pendiente de la curva obtenida corresponde al ordenamiento del tipo $L2_1$ que presenta el material alrededor de la temperatura indicada en la figura ($T_{L2_1} \approx 680 \text{ K}$). De acuerdo a la composición de la muestra [1], la temperatura de orden esperada estaba alrededor de $T_{L2_1} \approx 660 \text{ K}$.

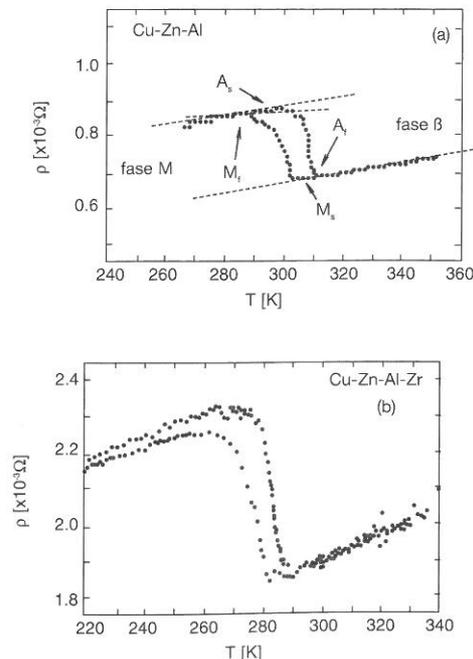


Figura 2: ciclo $\beta \leftrightarrow M$ para Cu-Zn-Al; se indican las temperaturas de transformación espontánea.

Es importante destacar que se observa un corrimiento entre las temperaturas M_s calculadas teóricamente a partir de la composición de la aleación de *Cu-Zn-Al-Zr* y la encontrada experimentalmente ($\Delta M_s \approx 15$ K); si bien se encuentra dentro del apartamiento esperado resultante del proceso normal de fabricación [x], es algo mayor que el correspondiente observado para *Cu-Zn-Al* ($\Delta M_s \approx 7$ K).

CONCLUSIONES PARCIALES

Con respecto a la microestructura observada:

Comparando las muestras de *Cu-Zn-Al* con las de *Cu-Zn-Al-Zr*, se observa la presencia de precipitados finos y alargados ricos en *Zr*, con el agregado de afinador de grano.

No se observan cambios importantes ni en la microestructura característica ni en la fracción de volumen precipitada con el laminado de las muestras de *Cu-Zn-Al-Zr*.

Durante el trabajado mecánico en caliente, parte de las partículas precipitadas se fracturan.

Con respecto a las temperaturas características de transformación:

El agregado de *Zr* en aleaciones base *Cu-Zn-Al* tiende a aumentar las temperaturas de transformación espontánea en aproximadamente 15 K.

La histéresis observada en el ciclo $\beta \leftrightarrow M$ para las aleaciones de *Cu-Zn-Al* es similar al observado en las muestras con afinador de grano.

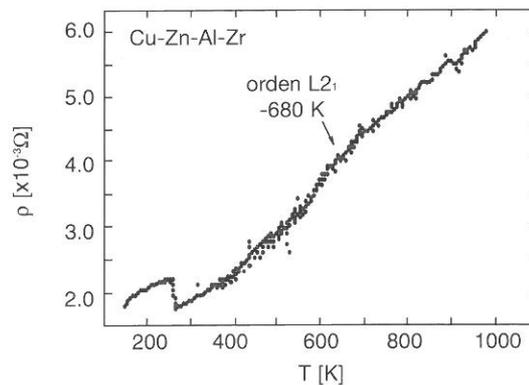


Figura 3: comportamiento de la resistividad de una muestra laminada de *Cu-Zn-Al-Zr* en función de la temperatura.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- i J.S.Lee et al; "Grain Refinement of *Cu-Zn-Al* Shape Memory Alloys", *Metallography* 19 (1986), p.401;
- ii D.N.Adnyana; *Metallography* 18 (1985), p.187;
- iii R.W.Cahn; 'Physical Metallurgy', ed.R.W.Cahn and P.Hassen, 3ra de., p.1595, Holanda, North-Holland Physics Publishing;
- iv R.Elst, et al; "Grain Refinement During Solidification of β -*Cu* Based Alloys", *Z.Metallkde.* 77 (1986), p.421;
- v G.N.Sure, et al; *Met.Trans.* 15A (1984), p.1613;
- vi G.N.Sure, et al; *Met.Trans.* 15A (1984), p.1613;
- vii H.Morawiec, et al; *Z.Metallkde* 81 (1990), p.419;
- viii M Ahlers; "Martensite and Equilibrium Phases in *Cu-Zn* and *Cu-Zn-Al* Alloys", *Progr. in Mat. Sc.* 30 (1986), p.135;
- ix R.Romero and J.L.Pelegrina; *Phys. Review B* 50 (1994), p.9046;
- x R. Rapacioli and M. Ahlers; *Scripta Metall.* 11 (1977), 1147;
- xi R. Romero; tesis doctoral, 1988, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.