



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Estudio de una transformación de fase por análisis térmico diferencial y emisión acústica

Antoni Planes Vila

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Estudio de una transformación de fase por análisis
térmico diferencial y emisión acústica.

Tesis para aspirar al grado de Doctor en Ciencias (Física)

Doctorando : Antoni Planes Vila.

Director: Dr. José Navarro Solé.



Agradecimientos.

Al laboratorio de "Traitement du Signal et Ultrasons" del "Institut National des Sciences Appliquées de Lyon", donde ha sido realizada enteramente la parte experimental de este trabajo, por su acogida y por las facilidades proporcionadas en todo momento.

Una especial mención al profesor J.L.Macqueron que por su constante entrega y aporte personal ha hecho posible este trabajo.

Al Servicio Científico de la Embajada de Francia en Madrid por su ayuda económica que ha permitido mi estancia en Francia.

A la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Barcelona y en particular a la Cátedra de Física por su soporte y colaboración.

Al profesor J.Navarro, director de este trabajo, por su ayuda y apoyo. Al profesor V.Torra por su interés y valiosos comentarios.

A los equipos de "Transformation sans diffusion" y de "Emission Acoustique" del I.N.S.A. de Lyon por las interesantes discusiones que hemos mantenido.

INDICE

página

Introducción	1
1. Transiciones de fase	3
1.1 Transformaciones martensíticas	6
1.1.1. Teorías fenomenológicas	7
1.1.2. Temperaturas de transformación	10
1.1.3. Transformaciones martensíticas termoelásticas	15
1.1.4. Transformación martensítica inducida por es- fuerzo	17
1.2. Transformaciones orden-desorden	17
1.2.1. Obtención de un estado de 'orden congelado'	20
1.2.2. Influencia del orden a larga distancia en la transformación martensítica	21
1.3. La emisión acústica en las transiciones de fase	22
1.3.1. Detección y tratamiento de la emisión acústica	23
1.3.2. Modelos	26
1.3.3. La emisión acústica asociada a la transforma- ción martensítica	30
2. Sistema experimental	32
2.1. Sistema de medida con programación de temperatura	33
2.1.1. Calorímetro E-4	35
2.1.2. Criostato y dispositivo de programación de temperatura	38
2.1.3. Sistema de adquisición y tratamiento de datos calorimétricos	40

2.1.4. Adquisición y tratamiento de las señales de E.A.	40
2.2. Sistema de medidas en condiciones isotermas	42
2.2.1. Calorímetro E-1 y sistema de adquisición	42
3. Resultados experimentales	45
3.1. La aleación ternaria Cu Zn Al	46
3.1.1. Estructura cristalográfica de la martensita	49
3.1.2. Preparación de las muestras	50
3.2. Muestras utilizadas	52
3.3. Calor latente de transformación	53
3.3.1. Técnica de medida	56
3.3.2. Ejemplo: aplicación al caso de una transforma- ción para-ferroeléctrica	59
3.3.3. Resultados experimentales	61
3.3.4. Medida de la entalpía de la transformación	67
3.3.5. Cinética de la transformación	71
3.4. Medidas simultáneas de la E.A. y de la entalpía de transformación	78
3.4.1. Correlación entre la potencia térmica y la E.A.	79
3.4.2. Diferencias entre las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$	83
3.4.3. Energía de la E.A.	85
3.4.3.1. Resultados	86
3.4.3.2. Distribución estadística de la energía de las señales de E.A.	88
3.5. Evolución de la transformación	92
3.5.1. Conclusiones	100

3.6. Influencia del orden en la transformación martensítica	102
3.6.1. Método experimental	104
3.6.2. Resultados experimentales	108
3.6.2.1. Energía liberada	109
3.6.2.2. Cinética del proceso	110
3.6.2.3. Energía de activación del proceso de orden	116
3.6.2.4. Evolución de las temperaturas de transformación con el tiempo	118
Conclusiones	120
Anexos	124
Anexo 1. Corrección de un termograma por filtraje inverso analógico	125
Anexo 2. Calibración del calorímetro por efecto Joule entre 120 K y 330 K	128
Anexo 3. Sistema de control y regulación de temperatura	131
Anexo 4. Cálculo numérico de Q	133
Anexo 5. Valores numéricos de $Q^{\beta \rightarrow M}$ y $Q^{M \rightarrow \beta}$ en función de los ciclos térmicos para las diferentes muestras.	135
Anexo 6. Atenuación de las ondas ultrasónicas	139
Referencias	143

INTRODUCCION

Introducción.

En este trabajo se presenta un estudio experimental de la transformación martensítica de la aleación ternaria Cu Zn Al.

El estudio ha sido realizado mediante el uso de un dispositivo de medida, original, que permite acoplar dos técnicas, en principio, tan diferentes como el análisis térmico diferencial y lo que denominaremos técnica de emisión acústica (E.A.).

La elección del tema estudiado se ha realizado evidentemente en función de las características del sistema experimental. La transformación martensítica de la aleación Cu Zn Al presenta, en este sentido, una serie de ventajas importantes. Por un lado la transformación tiene lugar a temperaturas poco elevadas (tengamos en cuenta que el dispositivo experimental no nos permite trabajar por encima de los 373 K). Durante la transformación se genera una emisión acústica importante que podremos medir simultáneamente con la entalpía de transformación. Además, el tema, de gran interés en la actualidad, ofrece un campo de trabajo amplio con muchos aspectos poco estudiados.

Hemos previsto, básicamente, dos tipos de medidas. Por un lado utilizando el calorímetro en forma clásica para medir la entalpía de transformación. Por otro lado, aprovechando la utilización de un conector de inercia, que permite acelerar considerablemente la respuesta del calorímetro, para realizar un estudio cinético que puede ser comparado con el obtenido simultáneamente a partir de las medidas de la emisión acústica. Hay que destacar que las características del calorímetro empleado a tal fin (JLM-E 4)

son determinantes para llevar a término nuestro propósito.

Además tenemos la posibilidad de utilizar un sistema calorimétrico clásico (JLM-E 1) de alta sensibilidad para realizar medidas en condiciones isoterma.

Ambos calorímetros utilizan como detectores termopilas semiconductoras.

En el primer capítulo presentamos un estudio bibliográfico general sobre la transformación martensítica y la emisión acústica.

En el capítulo segundo describimos en forma detallada el dispositivo experimental utilizado.

Finalmente, en el capítulo tercero presentamos todos los resultados experimentales obtenidos y avanzamos algunas interpretaciones.

CAPITULO 1

TRANSICIONES DE FASE

1. Transiciones de fase.

Es interesante clasificar las transiciones de fase a partir de propiedades generales a todas ellas. Se ha comprobado, a partir de conocimientos teóricos y experimentales, que en el punto de transformación las singularidades del potencial termodinámico presentan un carácter universal. Estas singularidades pueden ser de naturaleza idéntica para sistemas físicos muy diferentes. Parece, pues, natural clasificar las transiciones de fase a partir de ellas.

Una primera clasificación fue propuesta por Ehrenfest, el cual tenía en cuenta las discontinuidades del potencial termodinámico o de sus derivadas en el punto de transición. Así, según Ehrenfest una transición de orden n es aquella que hace aparecer discontinuidades en magnitudes ligadas a la derivada n -ésima del potencial termodinámico. Son de interés las transiciones de primer y segundo orden, aunque no se descarta la posibilidad de transiciones de orden superior.

Las transiciones de primer orden ponen de manifiesto un calor latente ($L = T_c \Delta S$; T_c , temperatura de transición), las de segundo orden no. Esta clasificación presenta el inconveniente de considerar que la naturaleza de las singularidades proviene de dicha discontinuidad, pero se ha comprobado experimentalmente que dichas singularidades pueden tener un carácter mucho más sutil.

Más tarde Landau(1,2) puso de manifiesto que las transformaciones sin calor latente se caracterizan por una variación continua de ciertas propiedades del sistema y por un cambio discontinuo de su simetría (elementos de simetría del sistema). Así, en el caso de tran-

siciones de segundo orden no es posible observar las dos fases, una en presencia de la otra. Se observa tan sólo el cambio continuo de una en la otra. Las dos fases son idénticas a la temperatura T_c . La simetría en el punto de transición debe contener todos los elementos de simetría de las dos fases. Por tanto si G_0 es el grupo de simetría para $T > T_c$ el grupo de simetría a T_c es G_0 mientras que a $T < T_c$ será G_1 tal que $G_1 \subset G_0$ ($G_0 \neq G_1$). No hay ninguna limitación de este tipo en el caso de las transiciones de primer orden.

Según esta clasificación se distinguen pues dos tipos de transiciones:

- i) Transiciones para las cuales la simetría de ambas fases no tiene ninguna relación. Se trata de transiciones de primer orden ya que no se puede pasar de forma continua de una fase a la otra.
- ii) Transiciones para las cuales el grupo de simetría de la fase menos simétrica, G_1 , es un subgrupo del grupo de simetría de la fase más simétrica, G_0 . En este caso se puede definir un parámetro de orden asociado al cambio de simetría. La transición es de segundo orden si este parámetro varía de forma continua durante la transición. En caso contrario será de primer orden.

Existen casos en los cuales la simetría de ambas fases es idéntica ($G_1 = G_0$) y la transición puede ser de primer o segundo orden. Es el caso de la transformación líquido-gas.

En su teoría fenomenológica Landau (1) da las condiciones necesarias para que una transición sea de segundo orden. Su teoría se basa en la hipótesis de la analiticidad del potencial termodinámico a T_c y en consideraciones de simetría. La hipótesis hecha por Landau es falsa pero conduce a resultados aceptables.

El estudio de las transiciones de fase con variación continua de un parámetro de orden se basa en el modelo de Ising, aplicado inicialmente al caso de transiciones magnéticas, y en el modelo de Heisenberg propuesto para describir las estructuras magnéticas ordenadas.

En el caso de transformaciones de fase en estado sólido, que nos interesan particularmente, es conveniente tener en cuenta la clasificación estructural dada por Buerger (3). En este sentido se distingue entre transformaciones "reconstructivas" y transformaciones "displacivas". Las primeras suponen rotura de los enlaces químicos y reconstrucción de la nueva fase por difusión. En el segundo caso los desplazamientos relativos de los iones son pequeños en relación con el parámetro de red "a". Estos desplazamientos se producen de forma cooperativa y correlacionada para un gran número de iones. Se admite que en estas condiciones no hay difusión y que por tanto la composición de las dos fases es la misma.

Es importante tener en cuenta que las transformaciones reconstructivas sólo pueden producirse a temperatura suficientemente elevada como para permitir la difusión. En cambio, las transformaciones displacivas pueden producirse, en principio, a cualquier temperatura.

1.1. Transformaciones martensíticas.

Se puede definir una transformación martensítica como una transformación de fase estructural en estado sólido, de primer orden (coexistencia de ambas fases), displaciva (sin difusión) y con deformación homogénea de la red que tiene lugar entre fases metaestables (4).

El hecho de que la transformación sea de primer orden supone la existencia de un calor latente de transformación y la posibilidad de existencia de ambas fases simultáneamente, lo cual implica la existencia de una interfase. Ambas fases tendrán la misma composición química ya que la transformación se realiza sin difusión.

La deformación homogénea de la red lleva consigo el problema de la acomodación. La solución conduce, en general, a la existencia de un plano invariante (no deformado y no rotado) que coincide con la interfase. Este plano se suele llamar plano habitual.

1.1.1. Teorías fenomenológicas.

Se ha intentado reproducir las características de la transformación estructural a partir de teorías cristalográficas fenomenológicas. Estas teorías suponen la existencia de un plano invariante (interfase matriz-martensita).

A escala macroscópica la transformación se puede asimilar a una cizalladura paralela al plano invariante. La transformación vectorial que caracteriza el paso de la fase inicial a la fase final es afín y se puede representar por una matriz P . Si x es un vector de la fase inicial e y el vector transformado tendremos pues,

$$y = P x \quad [1.1]$$

P es la deformación macroscópica, es decir, la matriz de deformación afín con plano invariante.

Para un monocristal de fase original dado, existe cierto número de posibles orientaciones equivalentes de la martensita resultante. Ca-

da una de ellas viene definida por el plano invariante y la deformación. Estas orientaciones o variantes se distribuyen de tal forma que tienden a minimizar la deformación del cristal. La aplicación de un esfuerzo externo puede favorecer una de las variantes. Si el esfuerzo se aplica de forma conveniente se podrá obtener un cristal de martensita (el cual presentará una sola variante) (5). Ver figura 1.1

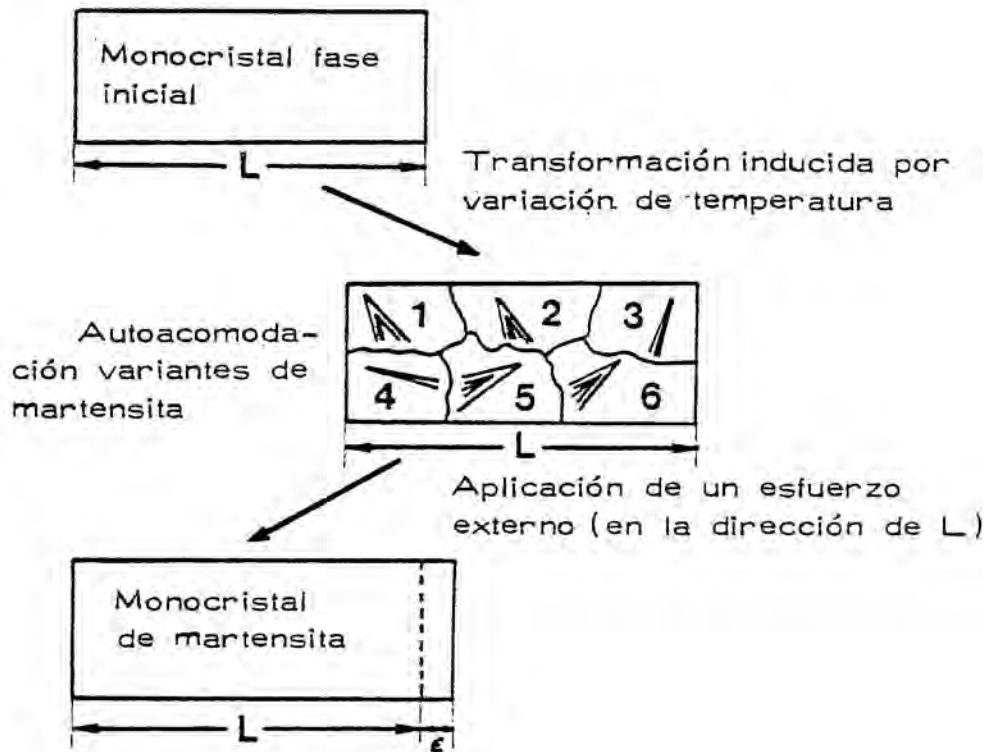


Fig.1.1.Obtención de una sola variante de martensita por aplicación de un esfuerzo externo (según C.M.Wayman).

A nivel microscópico la estructura cristalográfica de ambas fases se puede determinar, por ejemplo, a partir de medidas con rayos X. Esto lleva a considerar la transformación estructural como

una deformación homogénea de red que puede representarse mediante una matriz B (67), que no es única. Se escoge aquella que hace intervenir un número de movimientos atómicos mínimo.

Es importante señalar que a nivel microscópico existen unas relaciones cristalográficas de orientación entre las dos fases. Estas relaciones suponen un paralelismo entre dos planos densos, uno de cada fase, y entre una dirección densa contenida en el anteriormente citado plano denso de la fase inicial y una dirección densa de la fase producto.

Por ejemplo, en el caso de las aleaciones Fe-C estas relaciones reciben el nombre de relaciones de orientación de Kurdjumov-Sachs(8) y son las siguientes :

$$(0\ 1\ 1)_{\text{mart}} // (1\ 1\ 1)_{\text{f.i}}$$

$$[1\ \bar{1}\ 1]_{\text{mart}} // [1\ 0\ \bar{1}]_{\text{f.i}}$$

En general, a partir de la deformación homogénea de la red no se deducen ni la deformación macroscópica ni las relaciones de orientación. Es decir que las matrices P y B no coinciden. Existe pues, además de la deformación homogénea de la red, una deformación de red invariante que permite obtener P a partir de B aplicando, eventualmente, una rotación. Por lo general se obtiene un buen resultado a partir de una cizalladura C más una rotación R . En estas condiciones se tiene,

$$P = R C B \quad [2.1]$$

Este tipo de teorías son las llamadas teorías cristalográficas o

fenomenológicas. En general predicen las observaciones experimentales de forma excelente pero tienen el inconveniente de no ser unívocas, ya que la matriz B se puede escoger de diversas maneras, lo cual supone que los movimientos atómicos no quedan determinados.

1.1.2. Temperaturas de transformación.

Ya hemos visto que la transformación martensítica se realiza sin difusión, lo que supone que la composición de las dos fases es la misma. Esto implica que termodinámicamente una tal transformación se puede tratar como una transformación alotrópica de un sólido puro.

La transformación se inicia a una temperatura M_s ("martensite start") y, en el caso de las transformaciones atérmicas, prosigue siempre que $dT/dt \neq 0$. Las transformaciones isoterma (ejemplo: la del Fe C Mn) son térmicamente activadas y prosiguen aún cuando $dT/dt = 0$.

Se considera que a una temperatura M_f ("martensite finish") la muestra está completamente transformada. De forma análoga para la transformación inversa se definen las temperaturas A_s y A_f ("austenite* start" y "austenite finish").

La temperatura M_s no coincide con la temperatura T_0 (temperatura de equilibrio químico). En todos los casos $M_s < T_0$, lo cual implica la necesidad de una diferencia de energía libre química entre las dos fases necesaria para vencer las energías de origen no químico, estas últimas relacionadas principalmente con las energías de superficie y deformación (9).

* La primera transformación de estas características que se estudió es la de la fase austenita del acero en fase martensita por temple. El término se ha conservado en el caso de otros materiales.

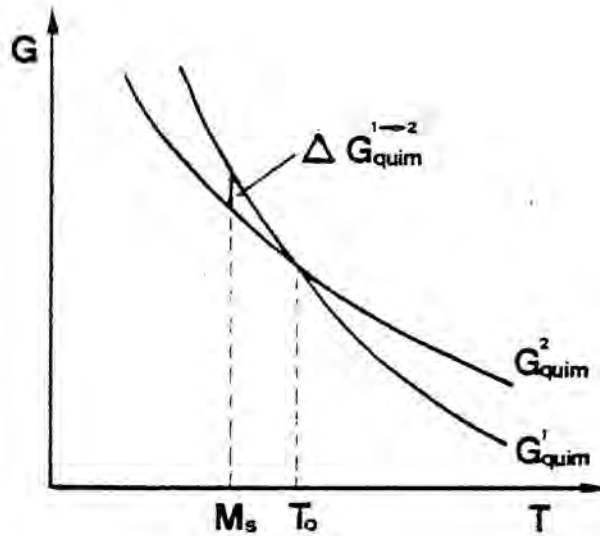


Fig.2.1,Esquema de la variación de la energía libre de las fases inicial y final en función de la temperatura. Definición de M_s y T_0 .

La diferencia de energía libre suplementaria o fuerza motriz química necesaria para que la transformación tenga lugar vendrá dada por :

$$-\Delta G_{exc} = \Delta G_{quim}^{1 \rightarrow 2} = G_{quim}^2 - G_{quim}^1 \quad \text{para } T = M_s \quad [3.1]$$

Se define la histéresis de la transformación como la diferencia de temperaturas de transformación de un mismo dominio en las transformaciones directa e inversa. Si se tiene en cuenta que el primer dominio que se transforma en el proceso $1 \rightarrow 2$ es el último en hacerlo en el proceso $2 \rightarrow 1$ (9) es claro que para el primer dominio la histéresis valdrá

$$\Delta T = |A_f - M_s| \quad [4.1]$$

Se distinguen transformaciones con valores de ΔT grandes, como

por ejemplo la del Fe Ni (10,11) y transformaciones con valores de ΔT pequeños (Au Cd, Cu Zn, etc.) (12).

En el caso de una aleación (Fe ; 30% Ni) Kaufmann y Cohen (9) encuentran, a partir de medidas de resistividad, el siguiente ciclo de histéresis

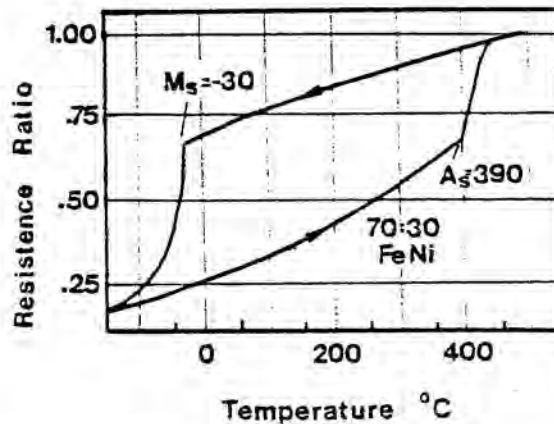


Fig.3.1. Ciclo de histéresis correspondiente a la aleación (Fe ; 28% Ni) según Kaufmann y Cohen (9).

En este tipo de transformaciones los mismos autores han definido T_o , temperatura de equilibrio químico, como

$$T_o = \frac{M_s + A_s}{2} \quad [5.1]$$

El conocimiento de T_o es importante para determinar la diferencia de energía libre entre las dos fases en función de la temperatura. Así, si conocemos las temperaturas M_s y T_o y somos capaces de medir la entalpía de transformación podremos obtener una expresión analítica aproximada de ΔG en función de T . Para ello partimos de la ecuación de Gibbs-Helmholtz que nos permite escribir :

$$\Delta G^{1 \rightarrow 2} = \Delta H^{1 \rightarrow 2} + T \left(\frac{\partial \Delta G^{1 \rightarrow 2}}{\partial T} \right)_P \quad [6.1]$$

donde $\Delta G^{1 \rightarrow 2}$ es la diferencia total de energía libre (es decir química y no-química). Suponemos que el término no-químico no depende de T . Podemos escribir la expresión anterior de la forma:

$$d \left(\frac{\Delta G^{1 \rightarrow 2}}{T} \right) = - \frac{\Delta H^{1 \rightarrow 2}(T)}{T^2} dT \quad [7.1]$$

Integrando esta expresión entre T y M_S obtenemos

$$\frac{\Delta G^{1 \rightarrow 2}}{T} \Big|_T^{M_S} = - \int_T^{M_S} \frac{\Delta H^{1 \rightarrow 2}(T)}{T^2} dT \quad [8.1]$$

Si el dominio de integración $[T, M_S]$ es pequeño, podemos desarrollar $\Delta H^{1 \rightarrow 2}(T)$ en serie de potencias de $(T - M_S)$ y despreciando términos de orden superior al primero podemos escribir

$$\Delta H^{1 \rightarrow 2}(T) = \Delta H^{1 \rightarrow 2}(M_S) + \left(\frac{\partial \Delta H^{1 \rightarrow 2}}{\partial T} \right)_{T=M_S} (T - M_S) \quad [9.1]$$

donde

$$\frac{1}{m} \left(\frac{\partial \Delta H^{1 \rightarrow 2}}{\partial T} \right)_{T=M_S} = \Delta C_P^{1 \rightarrow 2} \quad [10.1]$$

Sustituyendo la expresión [9.1] en [8.1] obtenemos

$$- \frac{\Delta G^{1 \rightarrow 2}(T)}{T} = \Delta H^{1 \rightarrow 2}(M_S) \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{T} \right) - M_S m \Delta C_P^{1 \rightarrow 2} \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{T} \right) - m \Delta C_P^{1 \rightarrow 2} \ln \frac{M_S}{T} \quad [11.1]$$

ya que

$$\Delta G^{1 \rightarrow 2}(M_s) = 0 \quad [12.1]$$

Teniendo en cuenta que

$$\Delta G^{1 \rightarrow 2}(T) = \Delta G_{\text{quim}}^{1 \rightarrow 2}(T) + \Delta G_{\text{exc}} \quad [13.1]$$

a $T = T_0$

$$\Delta G^{1 \rightarrow 2}(T_0) = \Delta G_{\text{exc}} \quad [14.1]$$

Obtenemos:

$$\frac{-\Delta G_{\text{exc}}}{T_0} = \Delta H^{1 \rightarrow 2}(M_s) \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{T_0} \right) - m \Delta C_p^{1 \rightarrow 2} \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{T_0} \right) - m \Delta C_p^{1 \rightarrow 2} \ln \frac{M_s}{T_0} \quad [15.1]$$

podemos, pues, escribir

$$\Delta G_{\text{exc}} = \Delta H^{1 \rightarrow 2}(M_s) \frac{M_s - T_0}{M_s} - m \Delta C_p^{1 \rightarrow 2} \frac{M_s - T_0}{M_s} - T_0 m \Delta C_p^{1 \rightarrow 2} \ln \frac{M_s}{T_0} \quad [16.1]$$

que nos da una expresión de la fuerza motriz química necesaria para que la transformación tenga lugar.

En la aproximación $\partial H / \partial T = 0$ obtenemos

$$\Delta G_{\text{exc}} = \Delta H^{1 \rightarrow 2} \frac{M_s - T_0}{M_s} \quad [17.1]$$

Las ecuaciones [16.1] y [17.1] permiten tener una idea de las interacciones no-químicas asociadas a la transformación.

Damos a continuación ΔG_{exc} , así como $\Delta H^{1 \rightarrow 2}$ y $T_0 - M_s$ para diferentes aleaciones en la aproximación $(\partial H / \partial T) = 0$.

Tabla 1.1. Valores numéricos de $\Delta H^{1 \rightarrow 2}$, $(T_o - M_s)$ y ΔG_{exc} para diferentes aleaciones.

Aleación	$\Delta H^{1 \rightarrow 2}$ (cal/mol)	$T_o - M_s$ (K)	ΔG_{exc} (cal/mol)
Ti Ni (13)	370	20	22
Cu Al (14)	40 - 65	20 - 60	4.6 ± 1.8
Au Cd (15)	70	10	2.8
Fe Ni 28% (15)	460	140	200

1.1.3. Transformaciones martensíticas termoelásticas.

Las transformaciones martensíticas con valores de histéresis pequeños se denominan termoelásticas. Dunne y Wayman (16) distinguen dos tipos de transformaciones termoelásticas: las de clase I y las de clase II. En las primeras el intervalo entre las temperaturas M_s y M_f es pequeño, siendo $A_s > M_s$ (ejemplo: transformación del Au Cd). En las segundas el intervalo entre M_s y M_f es grande y $M_s > A_s$ (ejemplo: Cu Zn; Cu Zn Al; Fe₃ Pt ordenado; etc.).

En cualquiera de los dos casos lo que ocurre es que la deformación asociada a la transformación no supera el límite elástico del material; no hay pues deformación plástica. La energía de deformación queda almacenada en forma de energía elástica (17,18). Así pues, al hacer el balance energético correspondiente a la transformación inversa habrá que tener en cuenta un término negativo favorable a la transformación.

Evidentemente una transformación termoelástica ideal sería completamente reversible, pero en el caso real siempre hay que tener en cuenta un término de energía no elástica que es el causante de la

pequeña histéresis (16) (ejemplo : rozamiento de la interfase en el proceso de crecimiento (17)).

Podremos, pues, escribir :

Transformación directa, para $T = M_s$

$$\Delta G_{\text{quim}}^{1 \rightarrow 2} + \Delta G_{\text{no-quim}} = 0 \quad [18.1]$$

Transformación inversa, para $T = A_f$

$$\Delta G_{\text{quim}}^{2 \rightarrow 1} + \Delta G_{\text{no-quim}}^{\text{elas}} + \Delta G_{\text{no-quim}}^{\text{no-elas}} = 0 \quad [19.1]$$

con

$$|\Delta G_{\text{no-quim}}^{\text{elas}}| + |\Delta G_{\text{no-quim}}^{\text{no-elas}}| = \Delta G_{\text{no-quim}} \quad [20.1]$$

Se deduce que sólo los materiales con un límite elástico elevado serán capaces de transformarse termoelásticamente. Será importante también que la deformación engendrada por la transformación sea pequeña. En este sentido Christian (19) ha propuesto las siguientes propiedades para caracterizar una transformación martensítica termoelástica :

- i - Fuerza motriz química pequeña.
- ii - Componente de cizalladura pequeña.
- iii - Cambio de volumen pequeño.
- iv - Matriz con elevado límite elástico.

En las transformaciones termoelásticas de clase II la definición dada en [5.1] de T_o deja de ser válida puesto que $A_s < M_s$. Wayman y Tong (20) justifican en este caso la siguiente expresión de T_o

$$T_o = \frac{M_s + A_f}{2} \quad [21.1]$$

1.1.4. Transformación martensítica inducida por esfuerzo.

La transformación martensítica puede inducirse a una temperatura $T > M_s$ por aplicación de un esfuerzo externo. Para una carga dada la temperatura de transformación suele denominarse M_s^σ .

Existe una temperatura M_d por encima de la cual es imposible que la transformación tenga lugar.

En el caso particular de las transformaciones termoelásticas, la transformación inducida por esfuerzo externo conduce a unas propiedades de gran interés como son la pseudoelasticidad y el efecto de memoria de forma (21-24).

Un estudio termodinámico de la transformación inducida por aplicación de un esfuerzo uniaxial (25) conduce a una ecuación del tipo Clausius-Clapeyron modificada

$$\frac{dF}{dT} = \frac{-Q(F)}{T_o(F) \Delta l^{1-2}} \quad [22.1]$$

donde $Q(F)$ es el calor latente de transformación, F el esfuerzo aplicado, $T_o(F)$ la temperatura de transformación y Δl^{1-2} la variación de longitud de una fase con respecto a la otra en la dirección del esfuerzo.

1.2. Transformaciones orden-desorden.

Si consideramos una solución cristalina AB diremos que esta solución está desordenada si los átomos A y B están distribuidos al azar en las posiciones de la red. En caso contrario diremos que está ordenada. Para una aleación el paso de la fase ordenada a la desordenada se manifiesta generalmente por una fuerte anomalía en

el calor específico a una cierta temperatura T_c , llamada temperatura crítica de orden.

En algunas aleaciones se ha comprobado que la ausencia de fase ordenada era debido a que la temperatura T_c correspondiente era demasiado baja para permitir la difusión. En ciertos casos se ha observado la aparición de una fase ordenada favoreciendo la difusión por irradiación (26,27).

Los primeros estudios teóricos de este tipo de transformaciones tienen su origen en los trabajos de Bragg y Williams (28). Se define un parámetro de orden a larga distancia S que toma el valor 1 cuando la matriz está perfectamente ordenada y 0 en el caso en que los átomos están distribuidos al azar. S puede tomar valores intermedios para situaciones de orden intermedias. En estas condiciones $S = 0$ para $T \gg T_c$. Se define un parámetro de orden a corta distancia, diferente de cero a toda temperatura, como la diferencia de probabilidades de encontrar un vecino igual y un vecino diferente para un átomo dado.

Considerando interacciones entre primeros vecinos, Bragg y Williams calculan las variaciones de S en función de la temperatura T , en el caso de una aleación binaria AB. No tienen en cuenta la existencia, para $T > T_c$ de un orden a corta distancia. El modelo de Bragg y Williams es de hecho isomorfo al modelo de Ising en la aproximación de campo medio.

Teniendo en cuenta interacciones entre segundos vecinos Murakami et al. (29) aplican el mismo modelo en el caso de aleaciones ternarias.

Recientemente G. In den (30) ha aportado algunas modificaciones al modelo para tener en cuenta el orden a corta distancia. Teniendo en cuenta interacciones entre primeros y segundos vecinos ha deter-

minado el diagrama de fases para diversas aleaciones en fase β (31).

Existen teorías más sofisticadas que estudian la cinética de transformación orden-desorden (32). Representan niveles de aproximación superior del modelo de Ising. Todas ellas parten de un modelo físico. Los principales modelos pueden clasificarse de la forma siguiente:

- i) "reacciones químicas", para el cual se escogen los coeficientes de reacción de tal modo que se obtenga el estado de orden esperado (en el equilibrio). La teoría de Diennes (33) es un ejemplo de este modelo.
- ii) "ecuaciones estocásticas de naturaleza markoviana" en el cual las velocidades de intercambios atómicos se expresan en términos de parámetros termodinámicos. Ejemplos de esta teoría son la ya citada de Williams y Bragg y la de Vineyard (34).
- iii) "ecuaciones fenomenológicas de difusión" en el cual se parte de una ecuación de difusión tipo Onsager, formulada en forma discontinua a partir de una energía libre, función de la concentración local. Encontramos en este apartado la teoría de Cook, de Fontaine y Hilliard (35).

Estos modelos se pueden deducir todos ellos de una misma ecuación maestra, aplicando en cada caso un tipo particular de simplificación (36). Es interesante tener en cuenta, además, el modelo de Kikuchi (37) más reciente, que trata la cinética de orden mediante el método PPM (Path Probability Method). El modelo representa una generalización del principio de mínima energía libre en el caso de procesos fuera del equilibrio.

1.2.1. Obtención de un estado de "orden congelado".

Hemos visto que el parámetro de orden a larga distancia varía con la temperatura. A una temperatura dada corresponde pues un estado de orden de equilibrio. Por otro lado el proceso de puesta en orden (y desorden) se efectúa por difusión, y sabemos que el coeficiente de difusión depende de la temperatura. Si una aleación alcanza el estado de equilibrio con respecto al orden (S_1) a una cierta temperatura T_1 y la enfriamos a una velocidad suficiente φ ($\varphi = dT/dt$) hasta una temperatura T_2 seremos capaces de obtener a la temperatura T_2 un estado de orden (S'_1) diferente del correspondiente al equilibrio a esta temperatura (S_2). El estado de orden que se alcanza después del proceso de enfriamiento no tiene porque coincidir con el estado de orden a T_1 . La diferencia entre S_1 y S'_1 depende no sólo de φ sino de la aleación en cuestión (es decir del coeficiente de difusión propio de la aleación). Así, como señalan Murakami et al. (38), en el caso de aleación ternaria Cu Zn Au la formación de estructuras ordenadas a larga distancia no se puede evitar ni con un enfriamiento extremadamente rápido. Si después del proceso de enfriamiento mantenemos la muestra a la temperatura T_2 , y si T_2 es suficientemente elevada para permitir la difusión, la muestra volverá al estado de equilibrio en un proceso de relajación térmicamente activado. Este proceso de vuelta al equilibrio ha sido poco estudiado y su cinética no se conoce bien. Recientemente se ha aplicado el modelo de Kikuchi al estudio de este tipo de procesos (39).

1.2.2. Influencia del orden a larga distancia en la transformación martensítica.

La transformación martensítica tiene lugar, en general, en aleaciones metálicas y por ello es importante tener en cuenta la influencia del estado de orden en la transformación.

Wayman y sus colaboradores han realizado un estudio de la influencia del orden en la transformación (40), en el caso de una aleación Fe Pt de composición cercana a $\text{Fe}_3 \text{Pt}$. Esta aleación tiene gran interés pues puede obtenerse con parámetros de orden a larga distancia comprendidos entre 0 y 1 con bastante facilidad.

Los resultados muestran que la transformación se realiza cada vez de forma más reversible a medida que el parámetro de orden aumenta. Para un parámetro de orden suficientemente elevado, la transformación adquiere todas las propiedades características de las transformaciones termoelásticas. Wayman deduce que la pérdida de simetría de la red cristalina debida a la variación de orden hace que el límite elástico aumente de tal forma que el material adquiere las condiciones necesarias para transformarse termoelásticamente.

Se observa además que M_s decrece a medida que el orden aumenta (una aleación perfectamente estequiométrica $\text{Fe}_3 \text{Pt}$ no se transforma aunque la temperatura tienda a 0 K). Wayman ha explicado esta variación de M_s (41) en el caso de una aleación estequiométrica AB a partir de la aproximación cuasiquímica. Calcula la variación de energía libre entre la fase inicial y la martensita, suponiendo que no hay variación de energía libre de origen electrónico ni magnético, en función del parámetro de orden a larga distancia S y obtiene que

$$\frac{\partial T_0(S)}{\partial S} < 0 \quad [23.1]$$

siendo T_0 la temperatura de equilibrio químico entre las dos fases, si

$$\Delta H_{AA} + \Delta H_{BB} > 2\Delta H_{AB} \quad [24.1]$$

donde ΔH_{AA} , ΔH_{BB} y ΔH_{AB} son respectivamente las diferencias de las entalpías de los enlaces AA, BB, AB entre las dos fases. En el cálculo sólo se tienen en cuenta interacciones a pares entre primeros vecinos. La ecuación [24.1] se justifica por el hecho de que al aumentar el parámetro de orden, experimentalmente se comprueba que el calor latente de transformación disminuye. Además tenemos en cuenta que el calor latente de transformación viene dado por

$$L = (1 - S^2) (\Delta H_{AA} + \Delta H_{BB}) + 2(1 + S^2) \Delta H_{AB} \quad [25.1]$$

Este resultado, válido para aleaciones estequiométricas AB, puede utilizarse para explicar el comportamiento de la aleación binaria Fe_3Pt pero hay que tener en cuenta que éste no es un resultado general.

En el caso de aleaciones ternarias para las cuales habría que tener en cuenta interacciones entre segundos vecinos se podría encontrar un comportamiento opuesto y de hecho esto es lo que se observa en el caso de la aleación ternaria Cu Zn Al (42).

1.3 .La emisión acústica en las transiciones de fase.

Se denomina emisión acústica (E.A.) a la aparición de ondas de presión asociadas a una liberación muy rápida de energía en el seno de un material que experimenta un cambio estructural rápido (43,44). Este cambio estructural puede producirse por aplicación de un esfuerzo externo (ej: deformación plástica) o por variación de la temperatura (ej: transformación de fase).

Durante las transformaciones de fase en estado sólido displacivas (sin difusión) se genera, en general, una E.A. de intensidad no despreciable que puede proporcionar información para su estudio. Ejemplos de transformaciones de fase que han sido estudiadas a partir de la información dada por la E.A. detectada son: transformaciones para-ferroeléctricas(45,46), transformaciones metal-semiconductor (47), transformaciones martensíticas (48).

El estudio de la E.A. es interesante ya que puede proporcionar información acerca de los mecanismos físicos elementales que están en la base de un cierto fenómeno.

1.3.1. Detección y tratamiento de la emisión acústica.

Para la detección de la emisión acústica se utiliza, generalmente, un captor piezoeléctrico que transforma la señal acústica en señal eléctrica. Estas señales se pueden clasificar en dos categorías:

- i - Emisión acústica continua: se obtiene cuando la señal es cuasi-estacionaria y aparece como un aumento del ruido de fondo del sistema físico detector. Tiene su origen en fenómenos microscópicos poco energéticos pero muy frecuentes en el tiempo.
- ii - Emisión acústica por "burst": aparece en forma de señales breves, de carácter impulsional sin correlación temporal entre ellos. En este caso la fuente de E.A. libera una cantidad importante de energía.

Una vez filtrada y amplificada la señal de E.A. se puede someter a una serie de tratamientos. La figura 4.1 describe esquemáticamente un sistema de medida de E.A.

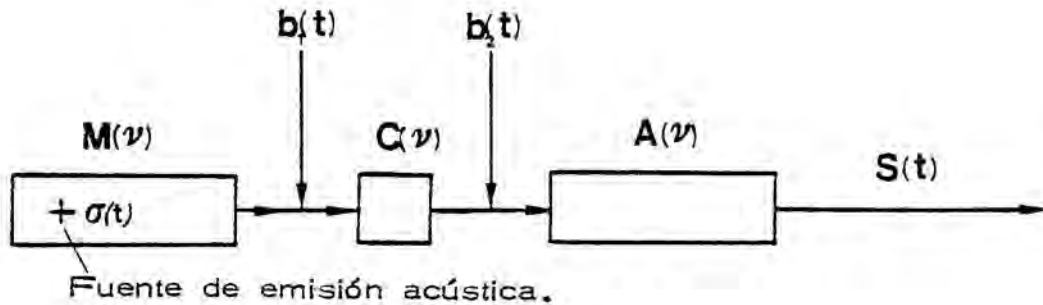


Fig.4.1. Esquema de un sistema de medida de E.A. (según P. Fleischmann (49)).

En la figura 4.1, $M(\nu)$, $C(\nu)$ y $A(\nu)$ son respectivamente las funciones de transferencia de la muestra, captor y sistema electrónico de amplificación y filtraje. $b_1(t)$ y $b_2(t)$ son ruidos de origen mecánico y electrónico respectivamente. $\sigma(t)$ es la onda ultrasónica generada por la fuente de E.A. y $S(t)$ es la señal recibida.

La utilización de una cadena de medida como la descrita hace que un suceso de E.A. de tipo impulsional sea modificado por el sistema experimental. La señal eléctrica recibida será, en general, una señal oscilatoria.

Entre los diversos tratamientos a los que se puede someter la señal $S(t)$ podemos citar :

- a) "ringdown counting" : se cuenta el número de veces que la amplitud de la señal eléctrica recibida supera un cierto nivel prefijado. El resultado se puede expresar en forma de número de cuentas acumuladas o bien en forma de número de cuentas por unidad de tiempo.

Este tipo de tratamiento está bien adaptado a las señales de emisión acústica de tipo "burst", además tiene en cuenta, en cierto modo, la amplitud de las señales (a mayor amplitud el número de cuentas es mayor) pero difícilmente se puede sacar información sobre el fenómeno físico que está en el origen de la señal. Además tiene el inconveniente de depender fuertemente de las condiciones experimentales (50: función de transferencia de la muestra y sistema experimental).

b) Número de sucesos : En este caso se cuenta tan sólo el número de sucesos de E.A. cuya amplitud (envolvente de la señal eléctrica) es mayor que la del nivel previamente prefijado. Evidentemente este tratamiento sólo puede aplicarse a señales de tipo impulsional. Tiene la ventaja, con respecto al "ringdown counting", de estar menos influenciado por el sistema experimental pero tiene el inconveniente de no tener en cuenta la amplitud de las señales.

c) Medida de la energía : la energía de una señal de E.A. se encuentra integrando el cuadrado de su amplitud. Se puede demostrar que la energía contenida en la señal $S(t)$ entre los instantes $t = T$ y t ,

$$E = \int_{t-T}^t S^2(\tau) d\tau \quad [26.1]$$

es proporcional a la energía de la señal ultrasonora si las funciones de transferencia $A(\nu)$ y $C(\nu)$ son independientes de la frecuencia.

La utilización de un sistema digital de adquisición de datos a alta frecuencia permite realizar el cálculo de la energía con cierta facilidad.

- d) Análisis espectral : puede utilizarse un analizador de espectro clásico, de tipo analógico o bien realizar un tratamiento numérico (análisis armónico) de la señal muestreada.

1.3.2. Modelos.

Existen dos maneras de modelizar la emisión acústica generada durante un cierto proceso.

Los llamados modelos fenomenológicos intentan describir la señal de E.A. tal y como es registrada, para relacionarla a posteriori con el fenómeno físico que la ha generado.

Los modelos dinámicos, en cambio, intentan describir la forma en que ha sido generada la onda de E.A.. Se basan en hipótesis relacionadas con el fenómeno físico. Son interesantes los modelos de Malén y Bolin (31) y el de Fleischmann (43).

Entre los modelos fenomenológicos es interesante citar el de Harris et al. (52). Se aplica a las señales de E.A. de tipo "burst" detectadas mediante un captor resonante a la frecuencia ν_0 . En este caso la señal eléctrica correspondiente a un pulso se puede describir por medio de una senoide amortiguada de frecuencia ν_0

$$S(t) = A \exp(-\beta t) \sin(2\pi \nu_0 t) \quad [27.1]$$

Fijado un cierto nivel A_0 , a partir de esta expresión se puede calcular el número de cuentas registrado en el caso de un acontecimiento de amplitud A .

Teniendo en cuenta la figura 5.1 podemos expresar el número de cuentas como :

$$n = \frac{t^*}{T} = \nu_0 t^* \quad [28.1]$$

donde hacemos la hipótesis según la cual $t^* \gg T$
(T es el período, λ la longitud de onda y ν_0 la frecuencia)

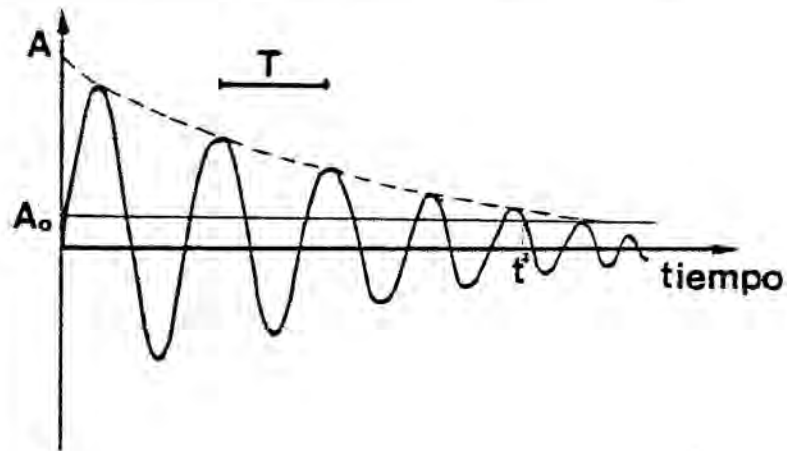


Fig.5.1. Esquema de la señal registrada correspondiente a un pulso de E.A.. Definición de t^* .

Si admitimos además que

$$A_0 = A e^{-\beta t^*} \quad [29.1]$$

se obtiene que

$$t^* = \frac{\ln A - \ln A_0}{\beta} = \ln(A/A_0)^{1/\beta} \quad [30.1]$$

por lo tanto

$$n = \ln \left(A/A_0 \right)^{\nu_0/\beta} \quad [31.1]$$

En este caso la energía de una señal vendrá dada por

$$E = \int_0^{\infty} S^2(t) dt = \int_0^{\infty} A^2 \exp(-2\beta t) \sin^2(2\pi\nu_0 t) dt \quad [32.1]$$

El resultado de la integración es

$$E = \frac{A^2}{2\beta} \frac{4\beta^2 + 8(\pi\nu_0)^2}{4\beta^2 + 16(\pi\nu_0)^2} \quad [33.1]$$

Si hacemos la hipótesis $\nu_0 \gg \beta$ (que es equivalente a decir que $T \ll t^*$) quedará

$$E \simeq \frac{A^2}{4\beta} \quad [34.1]$$

Teniendo en cuenta [31.1] podemos escribir

$$E = \frac{A_0^2}{4\beta} \exp \left[n\beta/\nu_0 \right] \quad [35.1]$$

que nos da una expresión de la energía de un pulso en función del número de cuentas.

Se ha observado empíricamente (53) que en la mayoría de los casos la distribución de amplitudes de las señales de E.A. sigue una ley del tipo :

$$N(A)dA = K A^{-m} dA \quad [36.1]$$

donde $N(A)dA$ es el número de acontecimientos con amplitudes comprendidas entre A y $A+dA$, siendo $m > 1$.

Si denominamos $n(A)$ al número de pulsos con amplitud superior a A tendremos :

$$\bar{n}(A) = \int_A^{\infty} N(A) dA \quad [37.1]$$

el resultado de la integración es :

$$\bar{n}(A) = \frac{K}{m-1} A^{1-m} \quad [38.1]$$

Si A_0 es la mínima de amplitud detectable (podemos considerar que A_0 coincide con el la amplitud correspondiente al nivel experimental)

$$\bar{n}(A_0) = \frac{K}{m-1} A_0^{1-m} \quad [39.1]$$

Por lo tanto la probabilidad $n(A)$ de que la amplitud de un pulso supere a A vendrá dado por :

$$n(A) = \frac{\bar{n}(A)}{\bar{n}(A_0)} = \left(\frac{A}{A_0} \right)^{1-m} \quad [40.1]$$

que coincide con la distribución propuesta por Pollock (54) para la

cual $1 - m = -b$.

Teniendo en cuenta el resultado [34.1] podemos admitir que $E \propto A^2$ y si además aceptamos que la energía y la amplitud siguen la misma ley de distribución tendremos:

$$n(E) = n(A) = \left(\frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E_0}} \right)^{-b} = \left(\frac{E}{E_0} \right)^{-b/2} \quad [41.1]$$

Los valores medidos de b varían normalmente entre 0.4 y 2 (55). Es interesante destacar que el valor de b es constante si las amplitudes de todas las emisiones varían según un mismo factor (por ejemplo en una situación de atenuación).

1.3.3. La emisión acústica asociada a la transformación martensítica.

La emisión acústica generada durante las transformaciones martensíticas ha sido estudiada por diversos autores (48, 56 - 63).

Durante este tipo de proceso la E.A. tiene su origen en el movimiento cooperativo de los átomos que forman parte del dominio que cambia de estructura cristalina. Pero el mecanismo del fenómeno es poco conocido.

Las técnicas que utilizan la E.A. han demostrado ser unos métodos muy sensibles para el estudio de la transformación. Estos son capaces de detectar cambios que se producen en el seno del material estudiado aún cuando no se observe ninguna variación de otros parámetros de carácter macroscópico, como por ejemplo la resistividad eléctrica. Así, Clapp et al. (61) distinguen una temperatura M_{se} , siempre mayor que M_s , en la cual se empieza a observar la aparición de la E.A.. Desde este punto de vista, M_s es la temperatura

para la cual se aprecia la variación de alguna propiedad macroscópica del material. Otros autores han interpretado esta aparición de E.A. a una temperatura superior a M_s admitiendo un cambio pre-martensítico (59). En todo caso podemos decir que la E.A. es un indicador muy sensible para determinar temperaturas de ciertos cambios de estructura en sólidos.

Es interesante señalar que en las transformaciones martensíticas termoelásticas el estudio de la E.A. pone de manifiesto una gran diferencia entre las transformaciones directa e inversa (56,58,59), la cual indica que la cinética asociada a ambos procesos no es la misma. En algunas aleaciones se observa que la E.A. generada en la transformación inversa es más intensa que la generada en la directa (Ej: Cu Al Ni (56), Cu Zn Al (58), etc..). Otras aleaciones parecen manifestar un carácter opuesto (Ej: Al Ni (59)). Otra característica observada por algunos autores en este mismo tipo de transformaciones es el hecho de que la E.A. no es proporcional a la cantidad de material transformado (proporcional a la medida de una variable macroscópica tal como la resistividad eléctrica) (57-58).

Estas propiedades y su relación con las características de la transformación martensítica han sido poco estudiadas, pero consideramos que pueden aportar una valiosa información que ayudará a aumentar la comprensión del problema.

CAPITULO 2

SISTEMA EXPERIMENTAL

2. Sistema experimental.

Presentamos en este capítulo el sistema experimental utilizado. El sistema está compuesto básicamente por dos dispositivos. El primero, que utiliza el calorímetro E-4, permite la realización sobre una misma muestra de medidas simultáneas de análisis térmico diferencial y de emisión acústica. Ha sido empleado para el estudio de la transformación martensítica de la aleación Cu Zn Al. El segundo, que utiliza el calorímetro E-1, es un sistema de medidas calorimétricas en condiciones isoterma. Lo hemos empleado para el estudio de la influencia del orden en la transformación martensítica. Nos ha permitido medir la energía liberada en un proceso lento de reordenación en el seno del material.

2.1. Sistema de medida con programación de la temperatura.

El sistema (58,64,65) permite el estudio por análisis térmico cuantitativo lento y emisión acústica de transiciones de fase en un intervalo de temperatura comprendido entre 77 K y 400 K. Este dominio es idóneo para el estudio de transformaciones en estado sólido sin difusión o "displacivas". Estas poseen la propiedad de poder manifestarse a baja temperatura y con una intensidad de emisión acústica importante.

En nuestro caso hemos utilizado el sistema para el estudio de la diferencia de entalpía y de la cinética de una transformación martensítica.

La parte central del dispositivo está constituida por un microcalorímetro diferencial de flujo (fig 2.1).

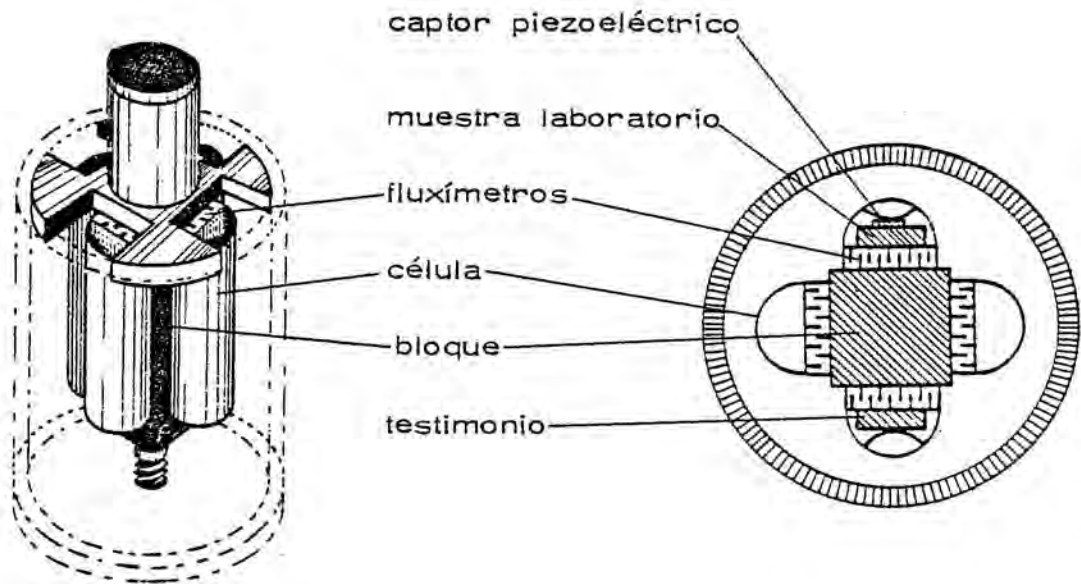


Fig. 1.2. Microcalorímetro diferencial de flujo JLM-E-4.

La figura 2.2 representa el diagrama de bloques del sistema experimental (calorímetro, criostato y dispositivo de adquisición y tratamiento de datos). A continuación se describen las diferentes partes del conjunto.

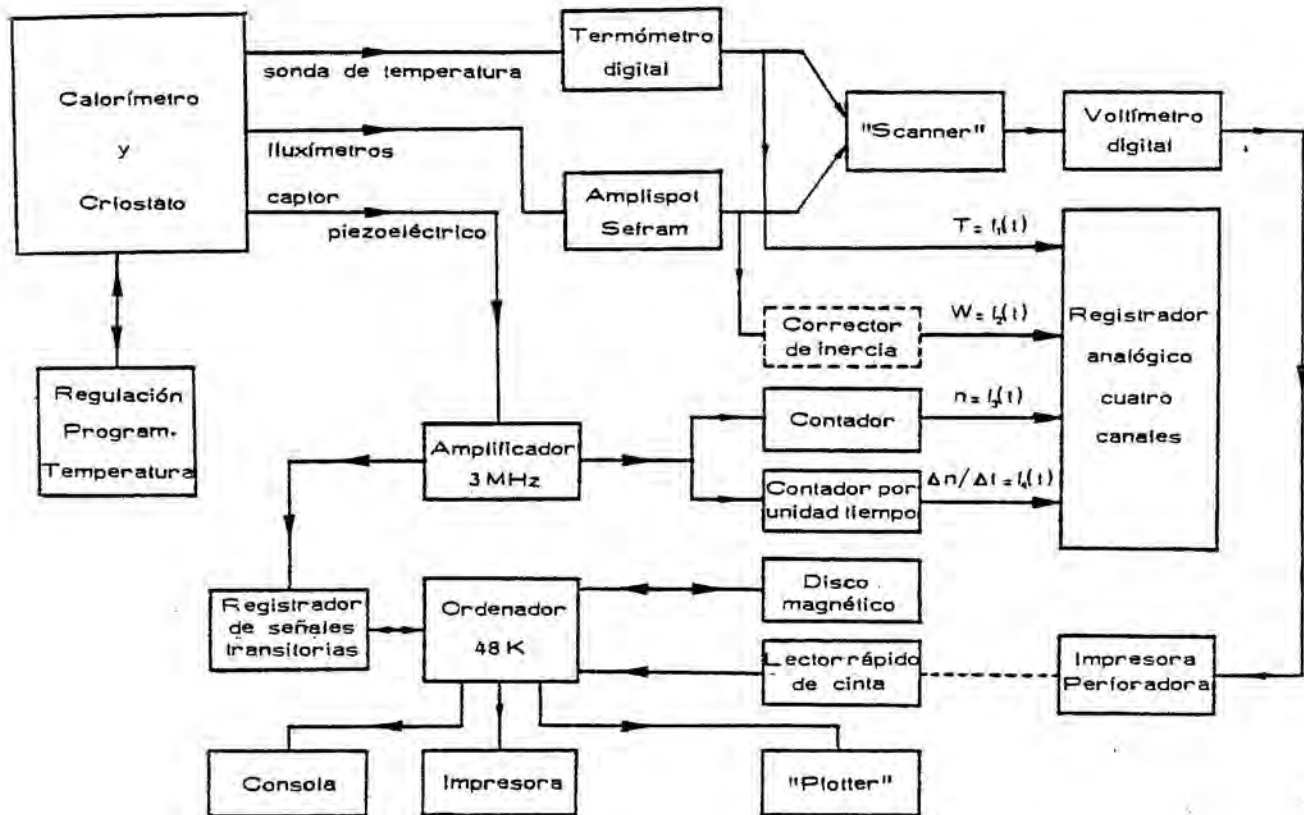


Fig.2.2 Diagrama de bloques del sistema experimental.

2.1.1. Calorímetro E-4 (64,65).

Como hemos dicho se trata de un microcalorímetro diferencial de flujo. El conjunto es de cobre protegido por un baño electrolítico de oro. Dispone de cuatro células semi-cilíndricas de 5 cm^3 de volumen útil, con sus elementos detectores correspondientes conectados en diferencial dos a dos. Este montaje permite seguir simultáneamente la evolución de la entalpía de tres* muestras laboratorio

* En este caso hay que tener en cuenta los posibles problemas de simetría que pueden plantearse.

diferentes, en relación a un mismo testimonio y en idénticas condiciones de temperatura.

Los fluxímetros están constituídos por una pila termoeléctrica de pares P-N de Bi_2Te_3 limitada por dos superficies planas y paralelas. El acoplamiento mecánico y térmico se consigue mediante una resina adhesiva (Eccobond T104) que actúa además como aislante eléctrico. Como los coeficientes de dilatación de los diferentes elementos del conjunto son próximos entre sí se consigue una gran estabilidad mecánica a lo largo de los ciclos de temperatura. Las características de los fluxímetros imponen un límite a alta temperatura (400 K) mientras que a baja temperatura el sistema está tan sólo limitado por el criostato (77 K). Las características de los termoelementos han sido estudiadas hasta 1.5 K (66). El dispositivo es lo suficientemente ligero como para poder seguir programaciones de temperatura relativamente rápidas ($\sim 2.5 \cdot 10 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$).

La constante de tiempo principal del calorímetro vacío es de 12s y en condiciones normales de trabajo, del orden de 35 s. En estas condiciones el dispositivo permite distinguir directamente sobre el termograma picos térmicos separados aproximadamente de 2 s.

Si $\mathcal{P} = dT/dt \text{ (K s}^{-1}\text{)}$ es la velocidad de programación, la resolución del sistema en temperatura es de $2 \mathcal{P} \text{ (K)}$.

La introducción de un corrector de inercia (corrección analógica del termograma por filtraje inverso - Anexo 1 -) nos permite eliminar la primera constante de tiempo. En estas condiciones las características cinéticas del sistema vienen determinadas por la segunda constante de tiempo. Esta segunda constante de tiempo depende fuertemente de la muestra estudiada. En el caso particular de una muestra de Cu Zn Al se puede evaluar en unos 3 s. Esto nos lleva a una frecuencia de corte del orden de 2 Hz. Es decir que la re-

solución en temperatura del sistema pasará a ser de $(\varphi/2)$ K. La figura 3.2. muestra el mismo termograma obtenido simultáneamente con y sin corrector de inercia.

La introducción de un segundo derivador en serie con el primero es teóricamente posible (eliminación de la segunda constante de tiempo) pero no se utiliza en el presente dispositivo ya que el ruido de fondo en estas condiciones alcanza valores no despreciables.

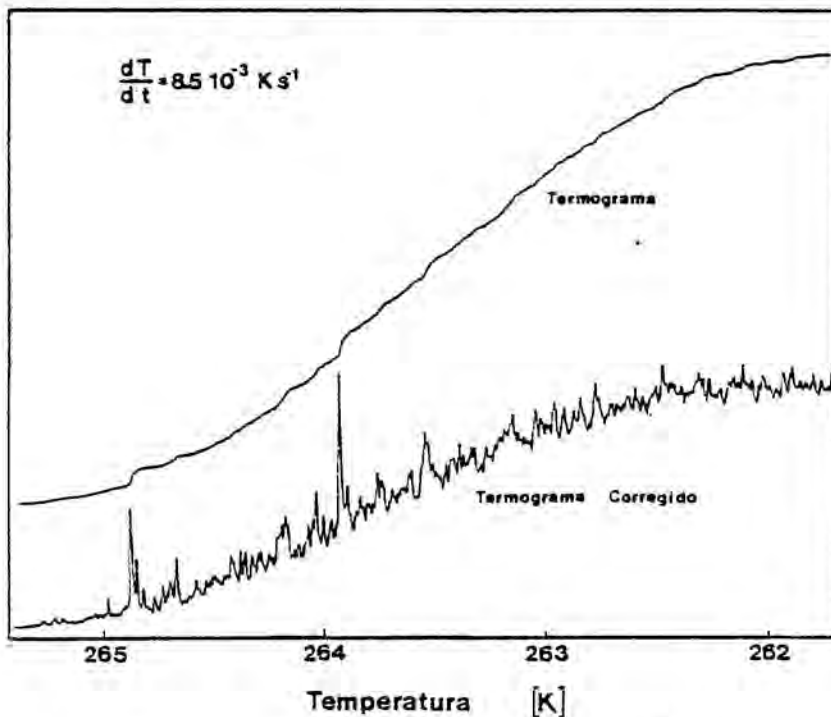


Fig. 3.2. Termograma correspondiente a una transformación martensítica en una muestra de Cu Zn Al, registrado simultáneamente con y sin corrector de inercia.

La muestra estudiada, que debe presentar dos caras planas pero no necesariamente paralelas, se coloca en la célula laboratorio con una de sus caras en contacto con la cara plana de la célula (fig. 1.2). En contacto con la otra cara de la muestra se coloca un captor piezoeléctrico (Titanato Circonato de Plomo -PZT-) destinado

a detectar las ondas de presión (emisión acústica) generadas durante el proceso dinámico. La frecuencia de resonancia del captor piezoeléctrico se escoge en función del problema estudiado. Para fijar el conjunto muestra-captor en la célula laboratorio se utiliza una pieza de caucho.

De igual forma, en la célula testimonio, se coloca una muestra inerte lo más parecida posible a la muestra laboratorio en cuanto a propiedades térmicas y geométricas.

Se consigue un buen acoplamiento, tanto térmico como acústico, introduciendo una fina capa de aceite (aceite de silicona SI 510 50 cts) entre la célula y la muestra y ésta y el captor piezoeléctrico.

Para medir la temperatura se utiliza una sonda de platino (100Ω a 0°C , norma DIN 43760) situada en el interior de una muestra de características térmicas similares a las de la muestra laboratorio, la cual se encuentra en una tercera célula calorimétrica. La salida (cuatro hilos) de la sonda está conectada a un termómetro digital que dispone de una salida analógica. La calibración del sistema se realiza mediante un termómetro de mercurio (escala de hidrógeno) cuya precisión es de $\pm 0.02 \text{ K}$. El montaje permite conocer la temperatura de la muestra durante los ciclos térmicos con una precisión de $\pm 0.2 \text{ K}$.

La calibración del sistema calorimétrico se realiza por efecto Joule (Anexo 2) en un amplio intervalo de temperaturas.

2.1.2. Criostato y dispositivo de programación de temperatura.

El calorímetro se encuentra situado en el interior de un sistema multicapa (fig.4.2.) que comprende dos cacerolas concéntri-

cas, estancas, en las cuales, de forma independiente, existe la posibilidad de controlar la naturaleza y presión del gas que contienen. La cacerola interna está provista de una resistencia calefactora enrollada en su parte externa con dos sondas de temperatura de platino. El sistema permite una regulación precisa de la temperatura (fluctuaciones diarias menores que 0.1 K). El contacto térmico entre la cacerola y el calorímetro se consigue mediante unas aletas de latón.

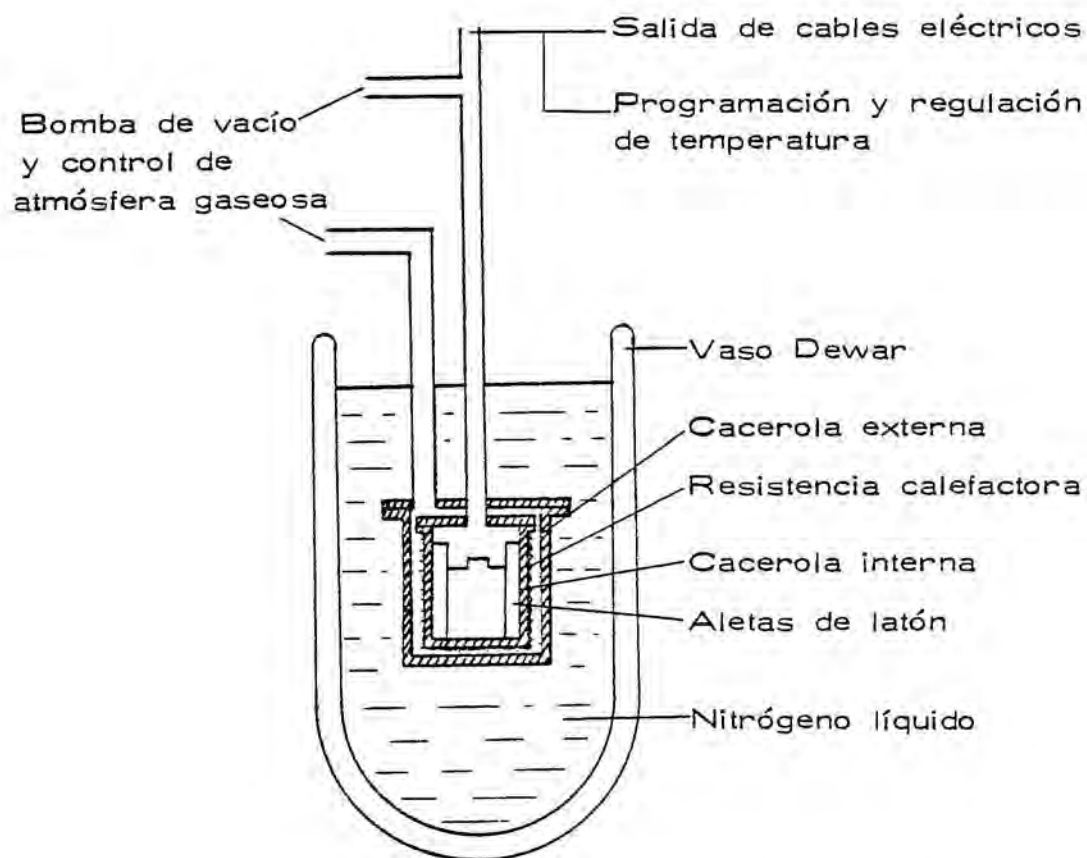


Fig. 4.2. Esquema del criostato.

El conjunto se encuentra situado en el interior de un vaso Dewar de unos 30 litros de volumen, lleno de nitrógeno líquido. El consumo varía entre 20 y 40 litros de nitrógeno líquido por semana según el dominio de temperaturas de trabajo.

El dispositivo de programación permite efectuar ciclos de temperatura de forma automática entre dos temperaturas con variación lineal de la velocidad de programación, ajustable entre $3 \cdot 10^{-4} \text{ K.s}^{-1}$ y $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ K.s}^{-1}$ (Anexo 3).

2.1.3. Sistema de adquisición y tratamiento de datos calorimétricos.

La tensión de salida del calorímetro, amplificada (Amplipot Sefram, ganancia: 10^4) junto con la salida analógica del termómetro digital son registradas de forma alternativa en cinta perforada (Perforadora Impresora: Periferic Zip 30) con un tiempo de muestreo ajustable entre 0,4 y 100 s. El sistema de adquisición de datos consta de un "scanner" provisto de dos entradas y un voltímetro digital (Datrón 1051) cuya definición es de 200.000 puntos.

Los datos registrados en cinta perforada son posteriormente tratados mediante un ordenador (Alpha LSI 2.10 de Computer International) cuya unidad central tiene una memoria de 48 Kbytes. El sistema dispone de un lector rápido de cinta perforada.

En el caso de utilizar el corrector de inercia se visualiza la señal de salida directamente en forma analógica por medio de un registrador galvanométrico.

2.1.4. Adquisición y tratamiento de las señales de emisión acústica.

Las ondas de presión generadas durante el proceso dinámico son convertidas en señal eléctrica por medio de una cerámica

piezoeléctrica. Esta señal es amplificada y filtrada (1 MHz y 10 KHz). Un contador de impulsos permite conocer el número de veces que la señal supera un cierto nivel que se introduce para eliminar la influencia del ruido de fondo del sistema. El contador tiene una dinámica variable entre 256 y 256×9999 puntos. La salida analógica, $n = f_3(t)$, proporcional al número de cuentas, se manda a un registrador de cuatro vías (Linseis 2000).

Paralelamente, se dispone de un contador de impulsos por unidad de tiempo (el nivel es el mismo que en el caso anterior). El sistema puede contar bloques de 256 o 2560 impulsos en unidades de tiempo variables (10 s, 1 s, 0.1 s y 0.01 s). Como en el caso anterior, la señal de salida en forma analógica, $f_4(t) = \Delta n / \Delta t$, se visualiza en el registrador antes citado (este mismo registrador se utiliza para visualizar en forma analógica el termograma $W = f_2(t)$ y la curva de variación de la temperatura con el tiempo $T = f_1(t)$).

El sistema expuesto hasta aquí nos permite obtener el "ring-down counting". Si estamos interesados en conocer el número de sucesos cuya amplitud supera un cierto nivel, mandamos previamente la señal a un osciloscopio (Tectronix 7603 Oscilloscope, Módulos 7 A22 y 7 B50) utilizado en "triggering mode" con un tiempo de barrido adecuado para tener en cuenta únicamente sucesos de emisión acústica. La tensión de salida del osciloscopio se trata del mismo modo que en el caso precedente.

Es posible un tratamiento numérico de las señales de emisión acústica mediante el uso de un sistema analizador de señales transitorias (43,67) que comprende un muestreador de señales cuya frecuencia de muestreo puede variar entre 0.1 Hz y 100 MHz (Biomation 8100), el ordenador Alpha LSI 2.10 que almacena la información y la transfiere periódicamente sobre discos magnéticos de

5 Mbytes.

El sistema toma 256 puntos por señal. Si el tiempo de muestreo es Δt (s) la duración total de la señal muestreada será pues de $255 \times \Delta t$ (s). El sistema puede ser programado externamente. Los programas tanto de adquisición como de tratamiento de señales están elaborados en un lenguaje ensamblador y se accede a ellos mediante un interpretador conversacional especialmente concebido (43).

El tratamiento numérico permite conocer la energía relativa de las señales de emisión acústica (unidades arbitrarias), su espectro frecuencial y su repartición estadística.

2.2. Sistema de medidas en condiciones isoterma.

Describimos a continuación el dispositivo experimental empleado para estudiar la evolución de un material a lo largo del tiempo en condiciones isoterma.

El sistema está constituido básicamente por un microcalorímetro diferencial de flujo de gran sensibilidad. Esta característica, más su gran estabilidad térmica, permite la detección de potencias muy pequeñas ($\sim 50 \mu W$), propiedad muy interesante para el estudio de fenómenos térmicamente activados de larga duración tales como el que nos hemos propuesto estudiar.

2.2.1. Calorímetro E-1 y sistema de adquisición.

El calorímetro E-1 (68) (fig. 5.2) es de concepción semejante al calorímetro E-4. Dispone de dos células cilíndricas con un volumen útil de 9 cm^3 . Los fluxímetros están constituidos por pilas termoeléctricas de 50 pares P-N de Bi_2Te_3 .

La calibración del calorímetro, realizada por efecto Joule, nos da una sensibilidad de $60 \mu\text{V}/\text{mW}$ a 298 K.

La constante de tiempo principal del calorímetro en las condiciones de trabajo (muestra de Cu Zn Al cilíndrica de 54 g más aceite de silicona (SI 510 50 cts)) es de 200 s. Este tiempo es mucho menor que la constante de tiempo del fenómeno físico estudiado por lo cual es posible realizar un estudio cinético del proceso, directamente a partir del termograma.

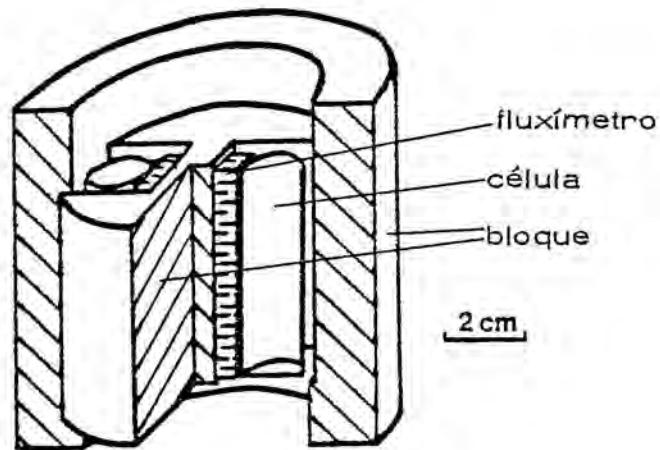


Fig.5.2. Microcalorímetro diferencial de flujo E-1.

El calorímetro se halla situado en el interior de un sistema multicapa, de gran inercia térmica, que dispone en su capa externa de una resistencia calefactora conectada a un sistema de regulación de temperatura. Con este dispositivo se consiguen fluctuaciones de temperatura diarias menores que 0.1 K.

En el bloque calorimétrico se halla situada una sonda de temperatura de platino, conectada a un termómetro digital que permite conocer en todo momento la temperatura de trabajo.

La salida del calorímetro, amplificada (Amplispot Sefram, ganancia: 10^4), se visualiza en un registrador galvanométrico. Este dispositivo permite la detección de potencias disipadas muy pequeñas. El ruido de fondo del conjunto calorímetro-sistema de medida supone una imprecisión despreciable sobre la potencia medida (inferior a $0.5 \mu\text{W}$). La deriva diaria de la línea de base es inferior a un valor correspondiente a $15 \mu\text{W}$.

C A P I T U L O 3

R E S U L T A D O S E X P E R I M E N T A L E S

3. Resultados experimentales.

Presentamos a continuación los resultados obtenidos con nuestro sistema experimental en el caso del estudio de la transformación martensítica termoelástica de la aleación ternaria Cu Zn Al, de la cual damos previamente las características generales, así como las particulares de las muestras utilizadas.

3.1. La aleación ternaria Cu Zn Al.

La aleación ternaria Cu Zn Al representa una extensión de la aleación Cu Zn. La fase β (b.c.c.) de esta aleación ternaria experimenta una transformación martensítica termoelástica de gran interés ya que como en el caso de aleaciones tales como Ti Ni, Au Cd, Cu Al, Cu Zn, etc., presenta propiedades tan importantes como son :

- 1- Efecto de memoria de forma.
- 2- Pseudoelasticidad.
- 3- Fricción interna importante durante la transformación y en fase martensítica.

La temperatura de transformación depende fuertemente de la concentración. Alhers (69) deduce una expresión empírica, en primera aproximación, de la temperatura M_s en función de las concentraciones de Al y de Zn.

$$M_s (K) = 2758 - 66,9 (1,355 \text{ Al at}\% + 1 \text{ Zn at}\%) \quad [1.3]$$

De todas formas hay que señalar que M_s no es muy reproduc-

cible ya que depende de la historia termomecánica de la muestra.

En general la fase β en equilibrio termodinámico corresponde a temperaturas altas. A bajas temperaturas se puede obtener en forma metaestable por enfriamiento rápido, evitando la precipitación (proceso de difusión) de las fases de equilibrio. La figura 1.3 da cortes del diagrama ternario de equilibrio para diferentes concentraciones de Al (24,70).

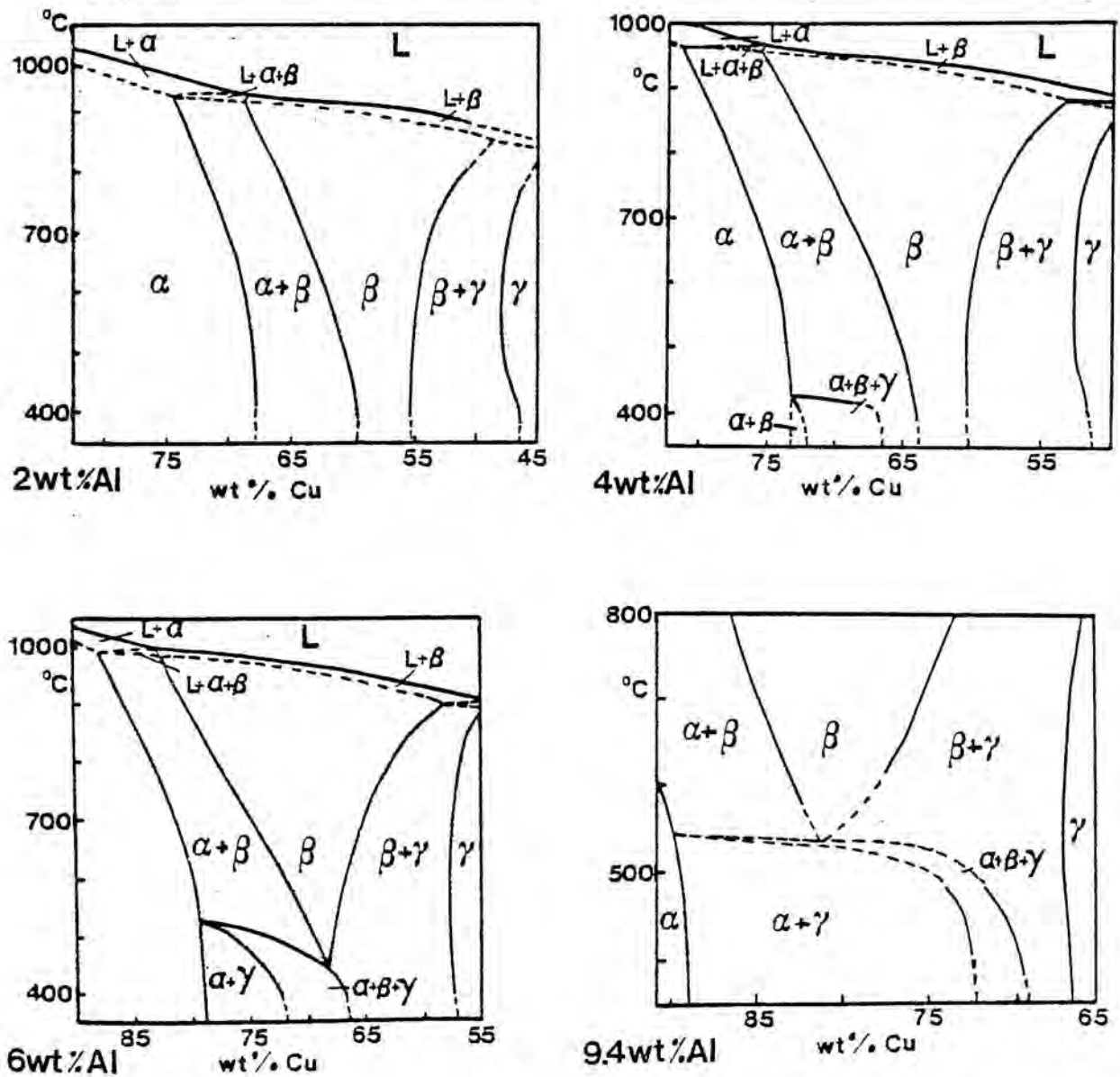


Fig. 1.3. Cortes del diagrama de fase de la aleación ternaria Cu Zn Al para cuatro concentraciones de Al diferentes.

La fase β puede presentar dos estructuras ordenadas denominadas B2 y DO_3 (71). La figura 2.3, da las superredes correspondientes a estas dos estructuras.

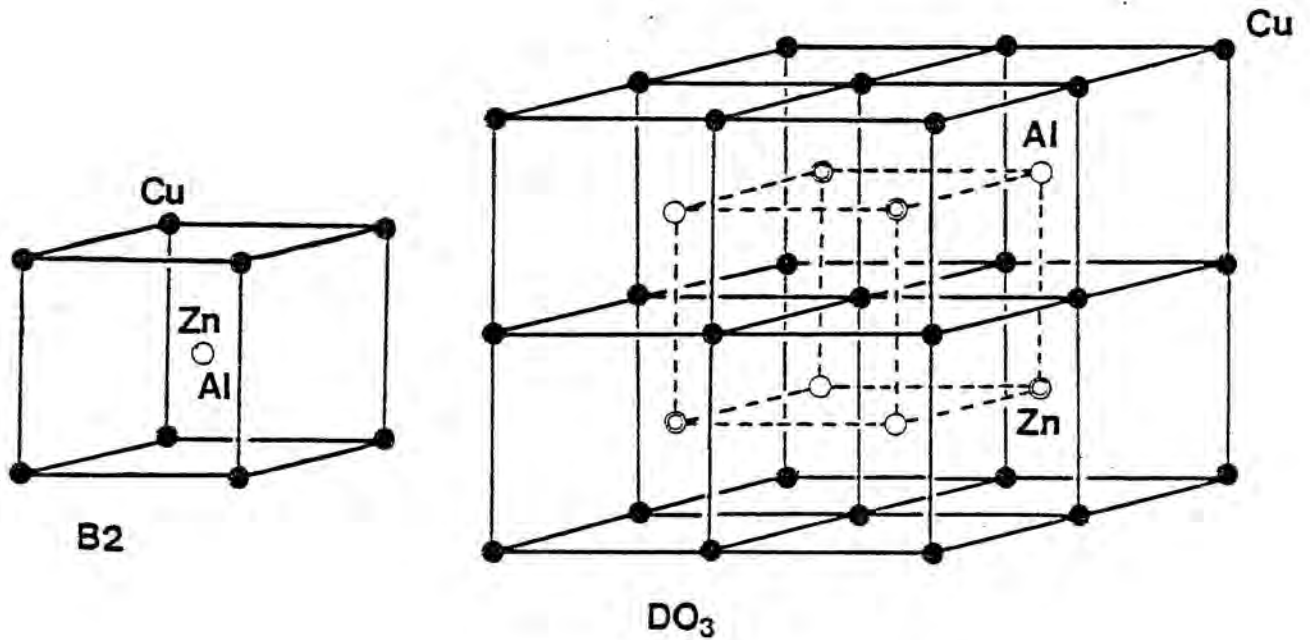


Fig. 2.3. Superredes correspondientes a las estructuras ordenadas B2 y DO_3 .

Basándose en el ya citado trabajo de G. Inden (30,31) Delaey et al. (71) han calculado las temperaturas críticas de orden $T_c(B2)$ y $T_c(DO_3)$ en función de la concentración. La figura 3.3, da estas temperaturas.

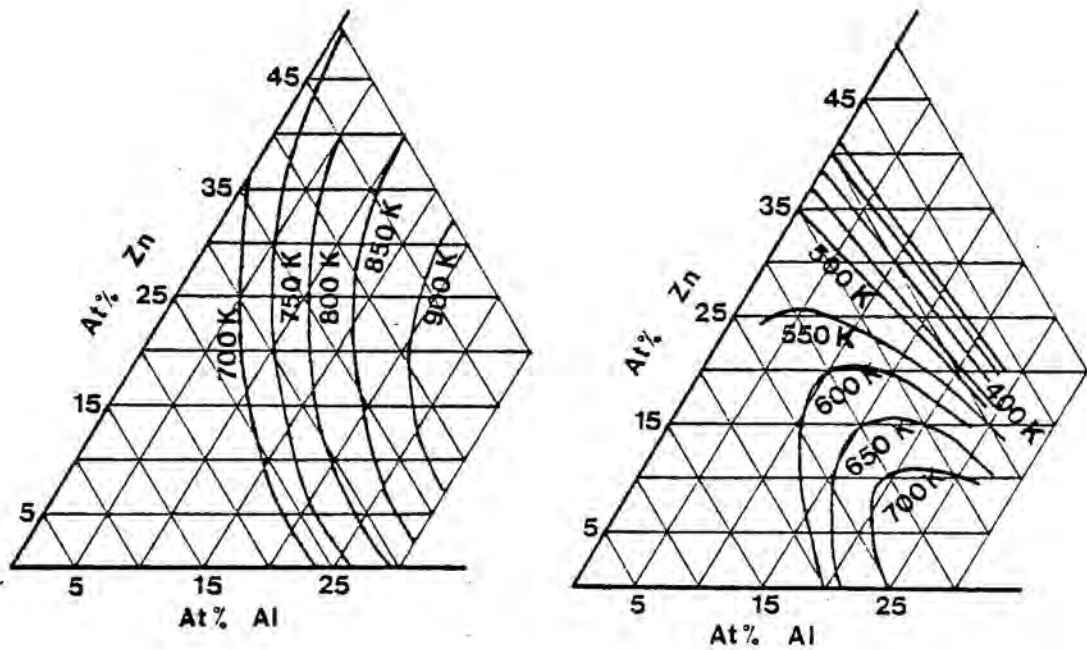


Fig. 3.3. Temperaturas críticas de orden B2(a) y DO₃ (b) para la aleación Cu Zn Al en fase β calculadas en función de la concentración.

3.1.1. Estructura cristalográfica de la martensita.

La fase martensítica correspondiente a la aleación β Cu Zn Al presenta, según su composición, tres posibles estructuras cristalográficas.

La martensita de tipo α' tiene una secuencia de apilamiento ABC y está maclada interiormente. Esta martensita puede ser ordenada o desordenada. Aparece en aleaciones con poco contenido de Al.

La martensita β' que corresponde a una fase β desordena-

da presenta una secuencia de apilamiento ABC BCA CAB (estructura ortorrómbica 9R). Si la fase β presenta un estado de orden B2 la martensita se denomina β'_2 y tiene la misma secuencia de apilamiento. Si la fase β está ordenada DO₃, la martensita se denomina β'_1 y la secuencia de apilamiento es AB' CB' CA' CA' BA' BC' BC' AC' AB' (estructura ortorrómbica, 18 R). Esta martensita presenta fallas internas de apilamiento. Estas tres estructuras pueden describirse a partir de mallas ortorrómbica. De todas formas se ha comprobado que presentan cierta distorsión (distorsión monoclinica) con respecto al apilamiento perfecto.

La martensita γ corresponde a un apilamiento AB (estructura hexagonal compacta) y se encuentra en aleaciones ricas en Al.

3.1.2. Preparación de las muestras.

Las muestras se preparan por fusión de los elementos que componen la aleación (pureza 99.99%) en un crisol de grafito situado en el interior de un horno de inducción (características: frecuencia 10 kHz, potencia máxima 17 kW). El conjunto se encuentra situado en atmósfera de nitrógeno.

El metal líquido es colado en una lingotera de cobre que permite un enfriamiento suficientemente rápido para obtener la muestra en fase β en forma policristalina. La baja presión de vapor del Zn fundido hace que parte de él se evapore durante el proceso. Estas pérdidas se evalúan y para obtener la concentración deseada se introduce una cantidad suplementaria de Zn.

En la fase siguiente la muestra es homogeneizada. Finalmente su composición exacta se evalúa por análisis químico.

La obtención de muestras con tamaño de grano pequeño y homogéneo se consigue por extrusión a alta temperatura.

Para la fabricación de monocristales se introduce la muestra en una cápsula de cuarzo donde se hace el vacío. El monocristal se obtiene por el método de Bridgman que consiste en hacer descender el material fundido dentro de la cápsula de cuarzo a través de un gradiente negativo de temperatura. La germinación se realiza en el extremo inferior de la cápsula, cuya forma es adecuada para favorecer el crecimiento del monocristal. Este método permite la obtención de monocristales de talla uniforme y con una concentración de impurezas prácticamente constante en el plano perpendicular al gradiente, pero tiene el inconveniente de que la composición varía a lo largo del monocristal. Esta variación supone, pues, una variación de M_s a lo largo de la muestra.

Una vez obtenido, el monocristal se enfría dentro de la misma cápsula de cuarzo. Para asegurar que toda la muestra se encuentra en fase β , éste se mantiene durante cierto tiempo (~ 60 min) a una temperatura de betatización y seguidamente se temple en agua con rotura de la cápsula.

Ya hemos visto que un monocristal de fase β se transforma en un policristal de martensita puesto que todas las posibles variantes de martensita son igualmente probables. Se puede favorecer el crecimiento de una de estas variantes con respecto a las otras por aplicación de esfuerzo externo (o de un gradiente de temperatura) en la dirección adecuada.

Si el monocristal en fase β se lleva a una temperatura superior a M_s y se somete a un esfuerzo en la dirección adecuada a la vez que se enfría hasta M_s se obtiene un monocristal de martensita. Si la operación se repite un número suficiente de veces se consigue



obtener el monocristal de martensita sin necesidad de aplicar el esfuerzo. La muestra así obtenida se denomina monocristal educado.

3.2. Muestras utilizadas.

Describimos a continuación las características de las diferentes muestras utilizadas en este trabajo.

Muestra 33M : se trata de una muestra policristalina con un tamaño de grano medio de unos 2 mm de diámetro. Su composición es : Cu ; 15.5 % Zn ; 8.0 % Al . Ha sido elaborada en nuestro laboratorio. Su temperatura de transformación M_s se encuentra en los alrededores de 273 K, y por esto ha sido utilizada, en gran parte, como muestra principal de nuestro trabajo.

Muestra 266L : muestra policristalina con un tamaño de grano medio de 2.5 mm de diámetro. Su composición es : Cu ; 15.45 % Zn ; 8.22 % Al. Es de características parecidas a la muestra 33M pero desconocemos su historia termomecánica. Ha sido elaborada en el laboratorio de metalurgia de la "Katholieke Universiteit de Leuven".

Muestra L1 : monocristal de composición Cu ; 21.33 % Zn ; 5.93 % Al, elaborado en el mismo laboratorio que la muestra 266L.

Muestra 14M : monocristal de composición Cu ; 17.50 % Zn ; 7.9 % Al, elaborado en nuestro laboratorio.

Muestra MIM1 : monocristal educado de composición Cu ; 17.7 % Zn ; 7.0 % Al, elaborado por Y. Murakami en el laboratorio de metalur-

gia de la "Katholieke Universiteit de Leuven".

Muestra 552L : muestra policristalina con un tamaño de grano medio de 0.2 mm de diámetro obtenido por extrusión a alta temperatura, elaborada en el laboratorio de metalurgia de la "Katholieke Universiteit de Leuven". Su composición es : Cu ; 26.3 % Zn ; 4.1 % Al.

Esta muestra ha sido utilizada en manipulaciones relacionadas con la influencia del orden en la transformación martensítica. Su temperatura M_s es 298 K.

3.3. Calor latente de transformación.

Si una transformación de fase es perfectamente reversible es claro que :

$$\Delta H^{1 \rightarrow 2} + \Delta H^{2 \rightarrow 1} = 0 \quad [2.3]$$

donde $\Delta H^{1 \rightarrow 2}$ y $\Delta H^{2 \rightarrow 1}$ son respectivamente los cambios de entalpía (calor latente) correspondientes a las transformaciones directa e inversa.

La transformación martensítica no es reversible ; las transformaciones directa e inversa tienen lugar a temperaturas diferentes. Denominamos histéresis de transformación a esta diferencia de temperatura ΔT . La histéresis de transformación es la causante, en el caso de que ΔH sea una función de la temperatura, de que la relación [1.3] no se satisfaga. En estas condiciones tendremos :

$$\delta \Delta H^* = \Delta H^{1 \rightarrow 2} + \Delta H^{2 \rightarrow 1} = - \int_{\Delta T} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} dT \quad [3.3]$$

donde $\frac{1}{m} \frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p$ es la diferencia de calores específicos entre las dos fases.

Concluimos pues que en el caso de una transformación que no sea perfectamente reversible $\delta \Delta H^* \neq 0$ si existe una diferencia de calor específico entre ambas fases.

Así, la gran diferencia encontrada entre los calores latentes correspondientes a las transformaciones directa e inversa de la aleación Fe Ni (9,11) se pueden explicar suponiendo una variación de ΔH con la temperatura (9). Hay que tener en cuenta que en este tipo de transformación la histéresis ΔT alcanza valores muy importantes, lo que hace que la diferencia de entalpías de transformación sea muy fácilmente medible (en el caso de la aleación Fe; 25 at % Ni $\Delta T = 400$ K $\Delta H^{1 \rightarrow 2} = 380$ cal/mol, $\Delta H^{1 \leftarrow 2} = -820$ cal/mol, $\delta \Delta H^* = -440$ cal/mol).

En el caso de las transformaciones martensíticas de tipo termoelástico la histéresis es pequeña, lo cual hace que el término $\delta \Delta H^*$ definido en [2.3] no sea en general muy importante, pero debe de todas formas ser tenido en cuenta.

En tales transformaciones se encuentran diferencias entre los cambios de entalpía correspondientes a las transformaciones directa e inversa (17,72-74) que han sido interpretados de diferentes formas.

Adams y Alstetter (72), trabajando con Co y aleaciones a base de Co, aún teniendo en cuenta el término $\delta \Delta H^*$ encuentran diferencias entre ambas entalpías de transformación. Interpretan el hecho admitiendo que la concentración de defectos de red varía durante un ciclo térmico completo. Esto significa pues que el material no regresa al mismo estado termodinámico inicial después de ser sometido a un ciclo térmico.

Salzbrenner y Cohen encuentran diferencias en el caso de la a-

leación ternaria Cu Zn Ni. Observan igualmente que la cinética de ambas transformaciones es muy diferente. Consideran que los valores de ambos calores latentes deben coincidir y toman como valor el correspondiente a la transformación que se realiza en un intervalo de temperatura menor puesto que en este caso la integración del termograma es más precisa.

Otro factor a tener en cuenta al buscar las posibles causas de una diferencia entre las entalpías de las transformaciones directa e inversa son las pérdidas energéticas ligadas al rozamiento de la interfase (matriz-martensita) en el crecimiento y desaparición de los dominios de martensita. Este término es difícil de evaluar, pero es evidente que en general será despreciable.

En conclusión, vemos que existen fundamentalmente cuatro posibles causas que pueden ser el motivo de una diferencia entre los calores latentes de las transformaciones directa e inversa. Son:

- i- Diferencia de calor específico entre las dos fases.
- ii- Modificación del material después de un ciclo térmico completo.
- iii- Posibles errores de medida, ligados principalmente con la diferencia de las cinéticas de ambas transformaciones.
- iv- Pérdidas energéticas ligadas al movimiento de la interfase matriz-martensita.

3.3.1. Técnica de medida.

Para realizar un estudio sistemático de las posibles diferencias entre los cambios de entalpía correspondientes a las transformaciones directa e inversa, hemos sometido una muestra dada a un número elevado de ciclos térmicos consecutivos. Los diferentes ciclos han sido realizados con velocidades de programación de temperatura constante comprendidas entre $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ K s}^{-1}$ y 10^{-2} K s^{-1} entre dos temperaturas fijas T_1 y T_2 .

Este método permite obtener por un lado la evolución de las diferencias entre los calores latentes de ambas transformaciones ($\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$) a lo largo de los ciclos térmicos y por otro un balance energético global. Este último dato nos aportará una información suplementaria para la interpretación física de los resultados.

Desde el punto de vista experimental hemos medido entre dos temperaturas fijas T_1 y T_2 ($T_1 < M_f$, $T_2 > A_f$) la energía diferencial total $Q^{\beta \rightarrow M}$ y $Q^{M \rightarrow \beta}$, intercambiada entre el bloque calorimétrico y las dos células que contienen respectivamente la muestra laboratorio y el testimonio (ver fig.4.3). Es decir,

$$Q = \Delta H + \int_{T_1}^{T_2} (m C_p)_{\text{muestra}} dT - \int_{T_1}^{T_2} (m C_p)_{\text{testimonio}} dT \quad [4.3]$$

donde ΔH es la entalpía de transformación. Es evidente que en el caso particular en que las dos funciones de la temperatura $(m C_p)_{\text{mues.}}$ y $(m C_p)_{\text{testimon.}}$ coincidan, Q coincidirá con ΔH , pero experimentalmente esto es casi imposible de conseguir. Con el fin de determinar el valor de las f.e.m. parásitas que aparecen a lo largo de los hilos eléctricos que unen el calorímetro a los aparatos de medida hemos mantenido la temperatura constante en los puntos T_1 y T_2 .

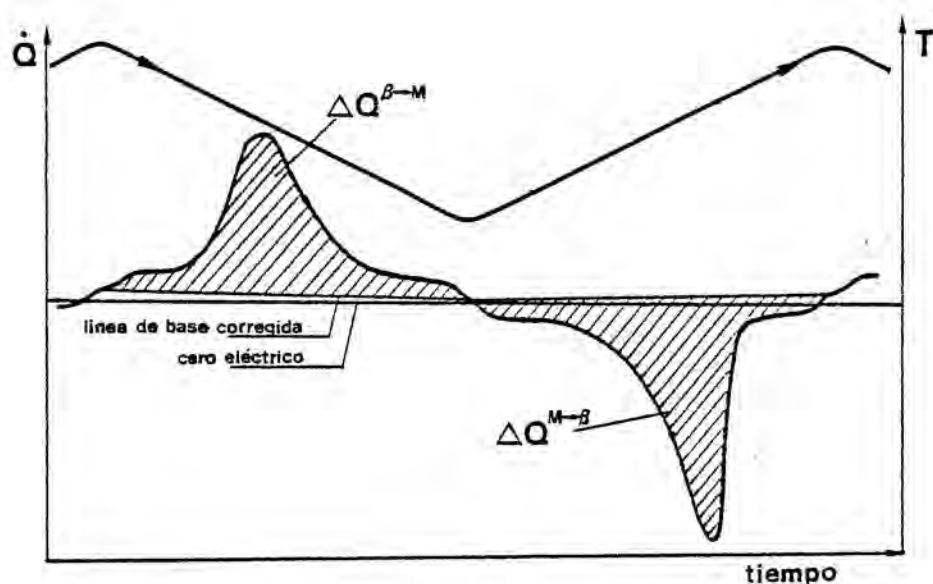


Fig.4.3.Ciclo térmico. Cálculo de $Q^{\beta \rightarrow M}$ y $Q^{M \rightarrow \beta}$.

La línea de base del registro calorimétrico se corrige por interpolación lineal entre estos dos valores. Medidas de la f.e.m. a temperaturas comprendidas entre T_1 y T_2 justifican el empleo de dicha interpolación lineal. Los valores máximos de este decalaje son normalmente inferiores a $2 \mu V$.

La energía Q se calcula a partir de los valores muestreados de la potencia $W(t)$ y de la temperatura $T(t)$, así como de la sensibilidad $K(T)$ del calorímetro en función de la temperatura, con la ayuda de un ordenador (Anexo 4).

La adquisición digital de datos ($W(t)$ y $T(t)$) junto con una minuciosa corrección de la línea de base nos permite alcanzar una precisión del 1% sobre cada valor Q medido (las temperaturas T_1 y T_2 pueden sufrir variaciones del orden del 0.5%). Esta precisión es difícilmente alcanzable en las medidas de ΔH a causa del desconoci-

miento de la línea de base del fenómeno físico.

La variación de energía interna ΔU de la muestra laboratorio durante una transformación coincide con la energía térmica intercambiada Q ya que el término de trabajo es despreciable y en parte transformado en calor en el seno de la célula calorimétrica (emisión acústica). Por lo tanto al cabo de un ciclo térmico completo si la muestra vuelve al mismo estado inicial deberemos encontrar

$$Q^{\beta \rightarrow M} = - Q^{M \rightarrow \beta} \quad [5.3]$$

Si este resultado no se verifica es que la muestra ha resultado modificada durante el proceso. Además es perfectamente justificable aceptar que la modificación tiene lugar en el momento de la transformación (directa, inversa o las dos). Tendremos pues que si

$$\delta Q = Q^{\beta \rightarrow M} + Q^{M \rightarrow \beta} \neq 0 \quad [6.3]$$

entonces

$$\delta Q = \delta \Delta H \quad [7.3]$$

donde $\delta \Delta H$ es la diferencia entre los cambios de entalpía de las transformaciones directa e inversa debida a una modificación del material.

Análogamente si de un ciclo a otro se observa una evolución de Q se podrá interpretar como una evolución de ΔH . Estos resultados serán aceptables siempre y cuando las diferencias medidas sean superiores al error experimental.

3.3.2. Ejemplo : aplicación al caso de una transformación para-ferro-eléctrica.

Con el fin de justificar la técnica de medida adoptada, hemos estudiado la transformación para-ferroeléctrica del ADP (Na_2SO_4). La transformación (displaciva) se realiza en un intervalo de temperatura y con una histéresis pequeños, observándose una importante diferencia entre el calor específico de ambas fases. En este caso la transformación es perfectamente reproducible a lo largo de los diferentes ciclos térmicos. Dentro del margen de error experimental (1%), se observa que :

$$Q^{1 \rightarrow 2} + Q^{2 \rightarrow 1} = 0$$

por tanto, podemos afirmar que después de cada ciclo, el material vuelve al mismo estado inicial. Los valores medios de $Q^{1 \rightarrow 2}$ y $Q^{2 \rightarrow 1}$ son:

$$Q^{1 \rightarrow 2} = (84.0 \pm 0.6) \text{ J}$$

$$Q^{2 \rightarrow 1} = (-84.3 \pm 0.6) \text{ J}$$

Tomando como línea de base del fenómeno físico la indicada en la figura 5.3. hemos calculado $\Delta H^{1 \rightarrow 2}$ y $\Delta H^{2 \rightarrow 1}$ observándose que:

$$\Delta H^{1 \rightarrow 2} + \Delta H^{2 \rightarrow 1} \neq 0$$

pero teniendo en cuenta el término $\int_{\Delta T} C_p dT$ (ver fig. 5.3.), dentro del margen de error experimental (evaluado a $\pm 5\%$, en este caso), se cumple

$$\Delta H^{1 \rightarrow 2} + \Delta H^{2 \rightarrow 1} + \int_{\Delta T} C_p dT = 0$$

Los valores numéricos obtenidos son :

$$\Delta H^{1 \rightarrow 2} = 40.5 \text{ J}; \Delta H^{1 \rightarrow 2} = 36.6 \text{ J}; \int_{\Delta T} C_p dT = 5.52 \text{ J}$$

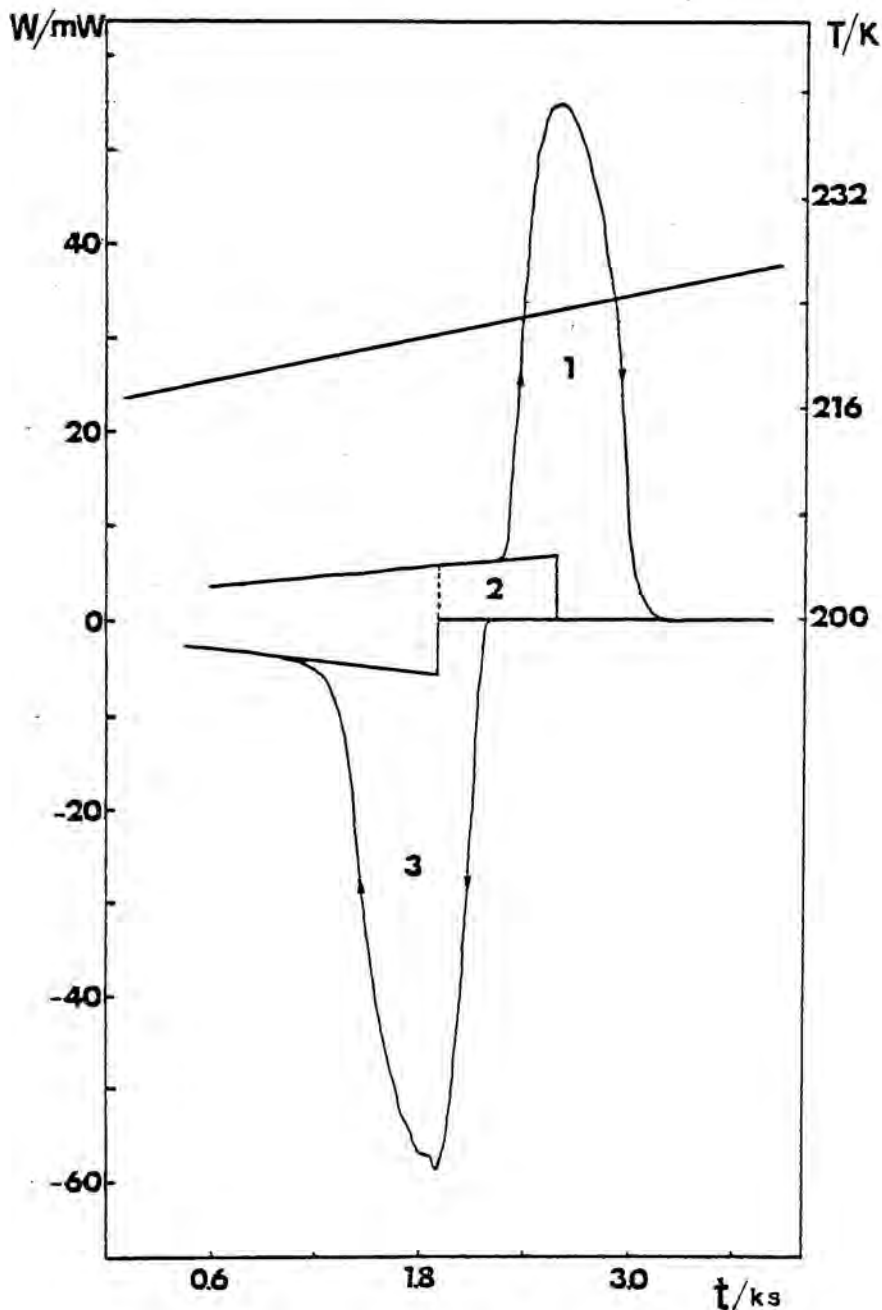


Fig. 5.3. Termogramas correspondientes a las transformaciones directa e inversa del ADP. Area 1 = $\Delta H^{1 \rightarrow 2}$; Area 2 = $\int_{\Delta T} C_p dT$; Area 3 = $\Delta H^{2 \rightarrow 1}$.

Concluimos que nuestra técnica de medida es muy adecuada para el tipo de medidas que nos proponemos realizar en el caso de la transformación martensítica.

3.3.3. Resultados experimentales.

Hemos utilizado dos muestras* cortadas en partes diferentes del lingote 33M que denominaremos respectivamente muestras 33M1 y 33M2. Estas muestras no han recibido ningún tipo de tratamiento térmico previo.

La muestra 33M1 ha sido sometida a un gran número N de ciclos térmicos consecutivos ($N = 40$). La figura 6.3. muestra la variación de Q a lo largo de los ciclos. En los primeros ciclos se observan diferencias apreciables en los dos sentidos entre $Q^{\beta \rightarrow M}$ y $Q^{M \rightarrow \beta}$. Asimismo se observa una evolución de Q a lo largo de éstos.

A partir de un cierto número de ciclos (del orden de 20) podríamos decir que la muestra se estabiliza en el sentido que, dentro del margen de error de medida (1%), Q permanece constante de un ciclo a otro y se observa que $Q^{\beta \rightarrow M} = - Q^{M \rightarrow \beta}$.

Esta misma evolución se ve, también, a nivel del termograma. La figura 7.3. muestra el termograma correspondiente a diferentes ciclos (transformación $\beta \rightarrow M$). A partir del momento en que ya no se observa evolución de Q el termograma aparece bien reproducible.

Es importante destacar que el balance energético global realizado al cabo de los 40 ciclos está compensado, es decir que dentro del margen de error de medida se cumple que :

* Todas las muestras utilizadas han permanecido un tiempo suficiente a temperatura ambiente, antes de ser estudiadas, para poder afirmar que el estado de orden de la muestra no varía durante el proceso de medida.

$$\frac{1}{N} \left[\sum Q_i^{\beta \rightarrow M} + \sum Q_i^{M \rightarrow \beta} \right] = 0$$

$$N = 40$$

Los resultados numéricos encontrados se dan en el Anexo 5.

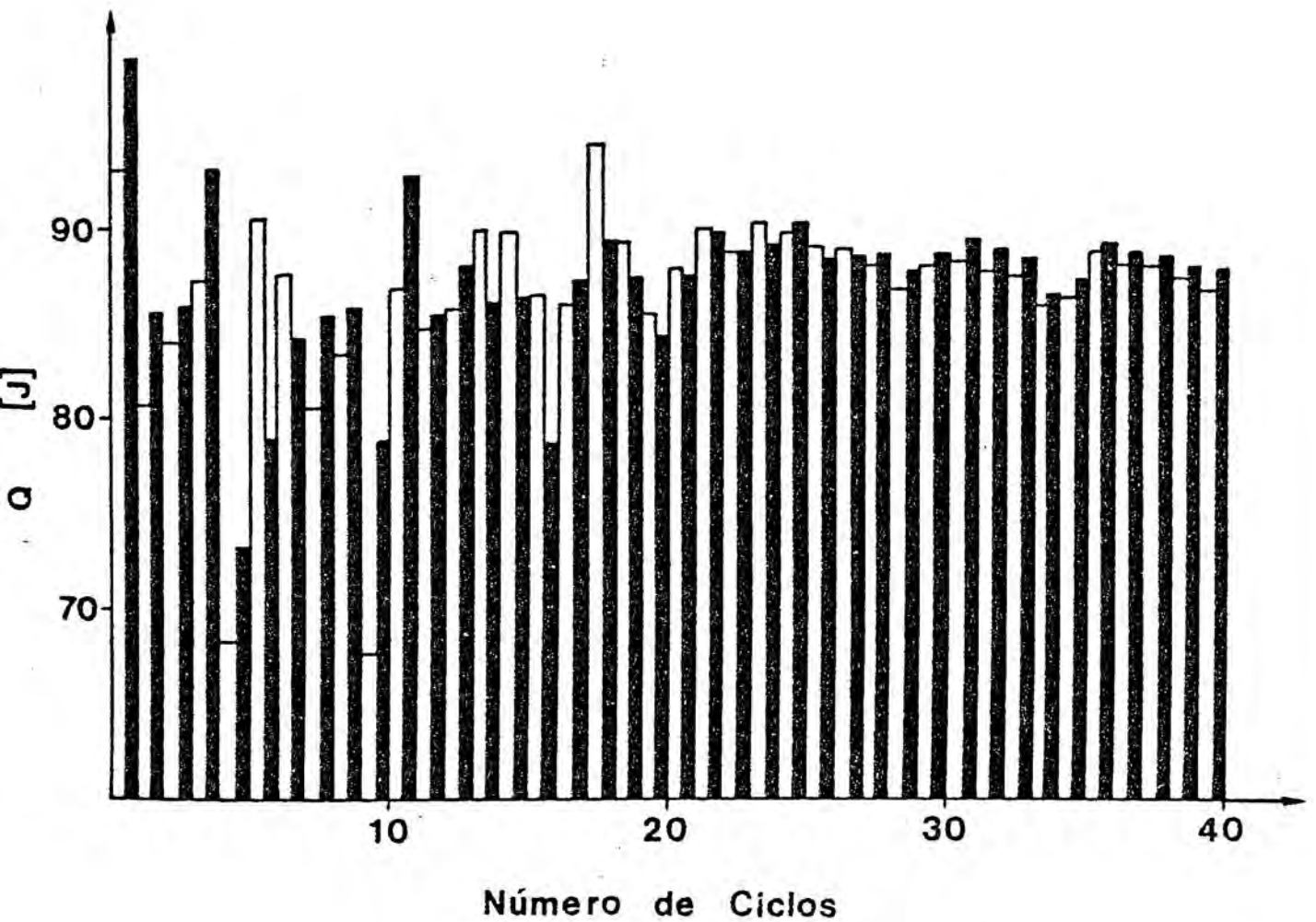


Fig.6.3. Evolución de Q a lo largo de 40 ciclos térmicos consecutivos. Muestra 33M1. \square $\beta \rightarrow M$ \blacksquare $M \rightarrow \beta$

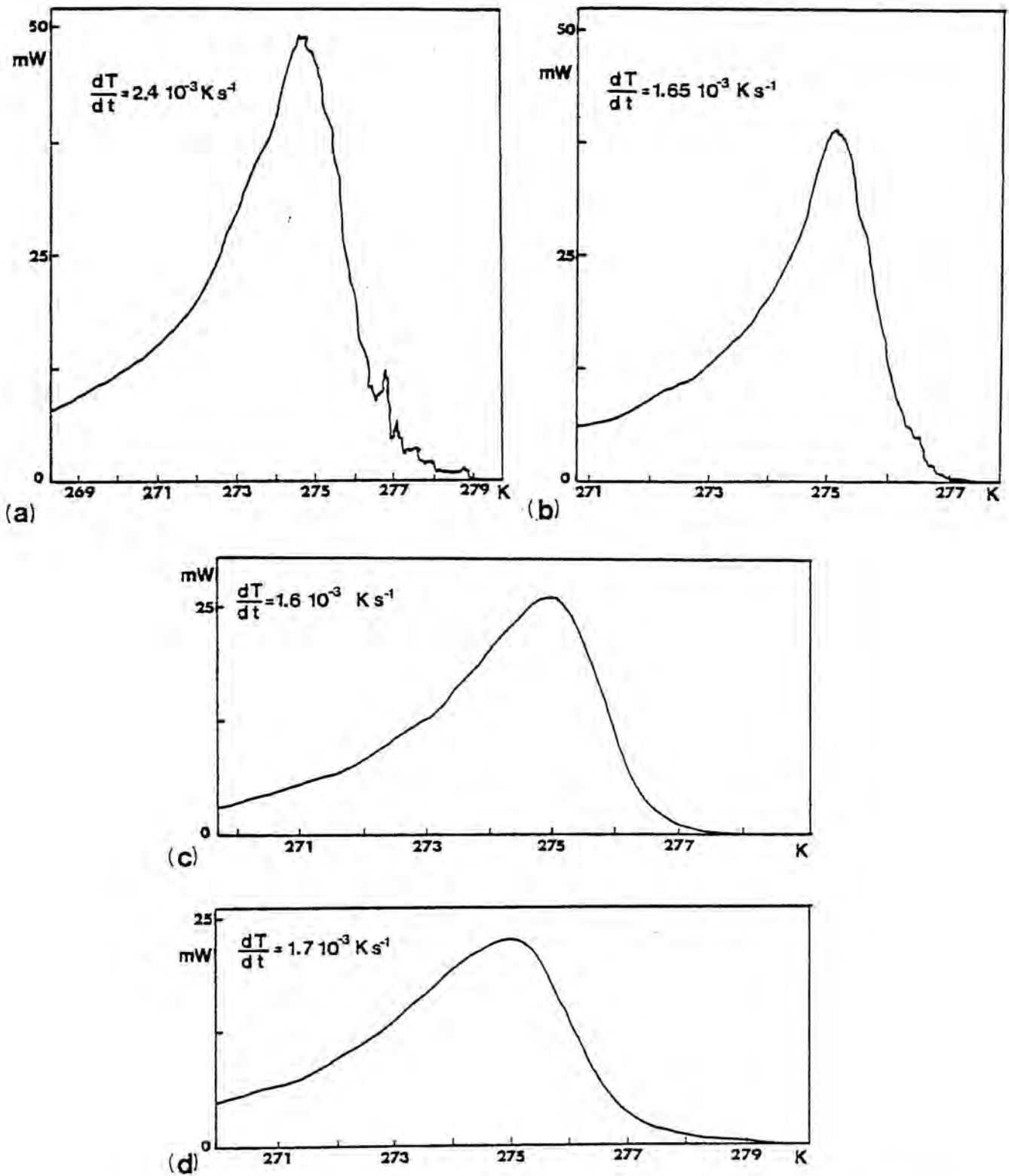


Fig.7.3. Evolución del termograma correspondiente a la transformación $\beta \rightarrow M$ a lo largo de diferentes ciclos térmicos. (a) 1^{er} ciclo ; (b) 3^{er} ciclo ; (c) 13^o ciclo ; (d) 21^o ciclo .

Estos resultados confirman una evolución interna de la muestra durante los primeros ciclos (fase durante la cual $\delta Q = \delta \Delta H \neq 0$) hasta alcanzar un estadio de "estabilización" en el cual, después de un ciclo térmico completo, la muestra parece volver al mismo estado inicial. Además como el balance energético global está compensado podemos afirmar que, de todas formas, el estado final de la muestra después de los 40 ciclos no es muy diferente de su estado inicial.

Este mismo resultado ha sido señalado en el caso de la transformación martensítica de la aleación Cu Zn a partir de experiencias de microscopía óptica (75,76) y resistividad eléctrica (77). Observándose también que a partir de un cierto número de ciclos la transformación es bien reproducible.

Las grandes diferencias de energía medidas durante los primeros ciclos se pueden explicar admitiendo la existencia de una energía de acomodación almacenada en la muestra (sobre todo en los límites de los granos) diferente de un ciclo a otro. Como, además, el balance energético global es nulo podemos afirmar que esta energía de acomodación es de naturaleza elástica. Cuando la transformación es reproducible este término ya no varía. El problema de la evolución será, de todas formas, estudiado con más detenimiento posteriormente.

El mismo procedimiento ha sido aplicado en el caso de la muestra 33M2. En esta muestra las diferencias entre $Q^{\beta \rightarrow M}$ y $Q^{M \rightarrow \beta}$ son mucho más reducidas que en el caso anterior. Observamos, de todas formas, una evolución de Q a lo largo de los ciclos (fig. 8.3). No hemos alcanzado la fase de "estabilización" pero como antes, el balance energético global está compensado (ver Anexo 5).

El hecho de que el proceso evolutivo presente unas características diferentes a las observadas en el caso de la muestra 33M1 pone de manifiesto la importancia del estado inicial (Campo de esfuerzos

internos) así como de las posibles pequeñas diferencias de composición, en el comportamiento de la muestra.

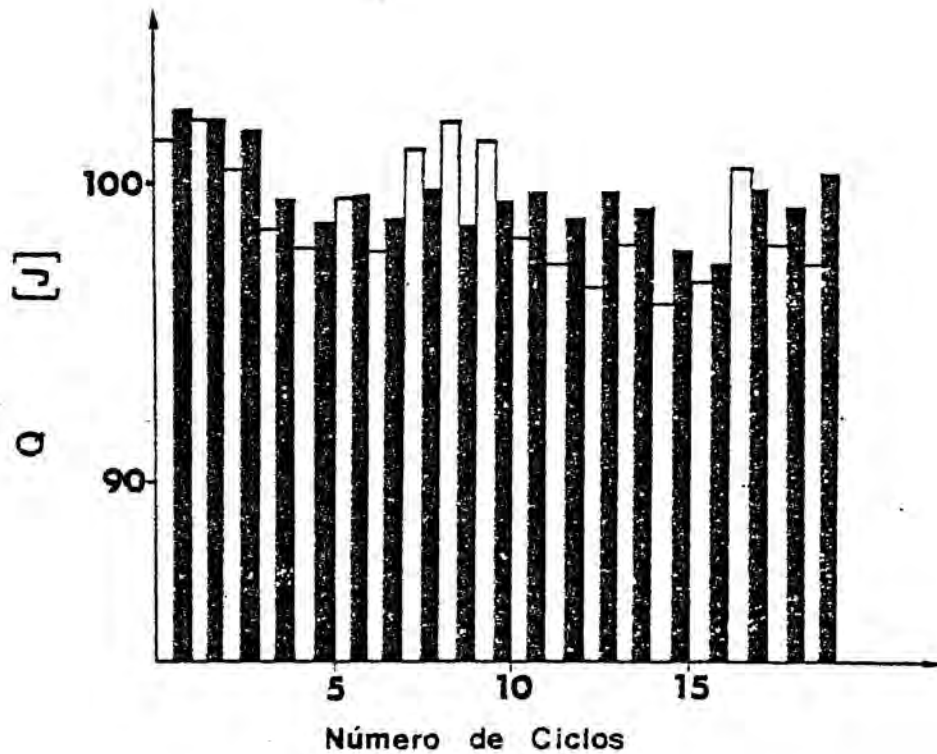


Fig.8.3 Evolución de Q a lo largo de los ciclos térmicos. Muestra 33M2. \square $\beta \rightarrow M$ \blacksquare $M \rightarrow \beta$

La misma muestra 33M2 ha sido sometida a un tratamiento térmico (15 h a 1120 K, temple en agua a 293 K) una vez finalizada la serie de ciclos térmicos ya mencionados. Observamos que en estas nuevas condiciones iniciales la transformación es perfectamente reproducible desde el primer ciclo. La muestra está pues perfectamente "estabilizada". La figura 9.3, muestra este comportamiento. Este comportamiento indica que las modificaciones llevadas a cabo en la muestra

durante el proceso de transformación (directa o inversa) no se eliminan por un tratamiento térmico de este tipo.

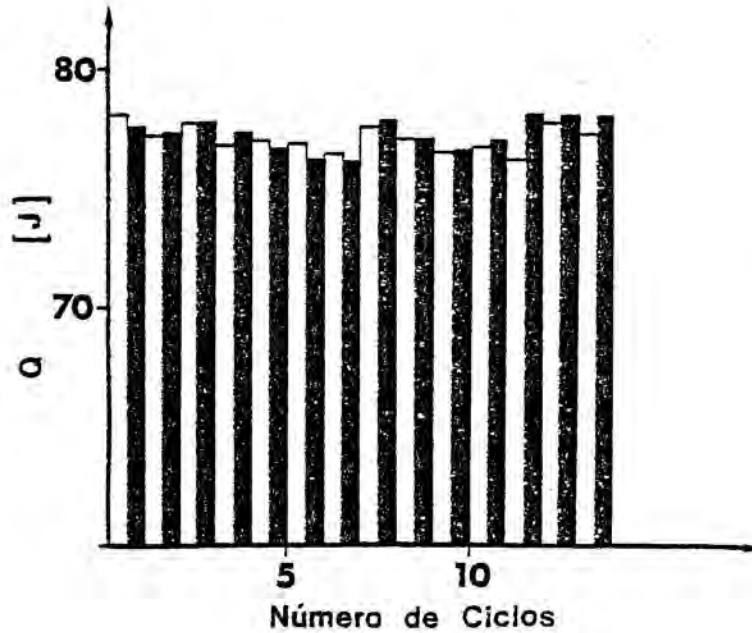


Fig. 9.3. Evolución de Q a lo largo de los ciclos térmicos. Muestra 33M2 después de ser sometida a un tratamiento térmico. \square $\beta \rightarrow M$ \blacksquare $M \rightarrow \beta$

Los comportamientos de las muestras 33M1 y 33M2 después de ser sometida a un tratamiento térmico, representan dos casos extremos y ponen de manifiesto la importancia de la "historia térmica" de la muestra.

Hemos estudiado otras dos muestras de composiciones diferentes a la de la muestra 33M. Se trata de las muestras 266L (de la cual desconocemos su historia termo-mecánica) y de la muestra monocristalina L1 la cual había sido sometida a un número apreciable de ciclos térmicos (del orden de 30) anteriormente. Las figuras 10.3(a) y 10.3(b) muestran la evolución de Q en función del número de ciclos térmi-

cos. Es de señalar que en todos los casos el balance térmico global está compensado (Anexo 5).

Los valores numéricos de Q para las diferentes muestras en función de los ciclos térmicos se dan en el Anexo 5.

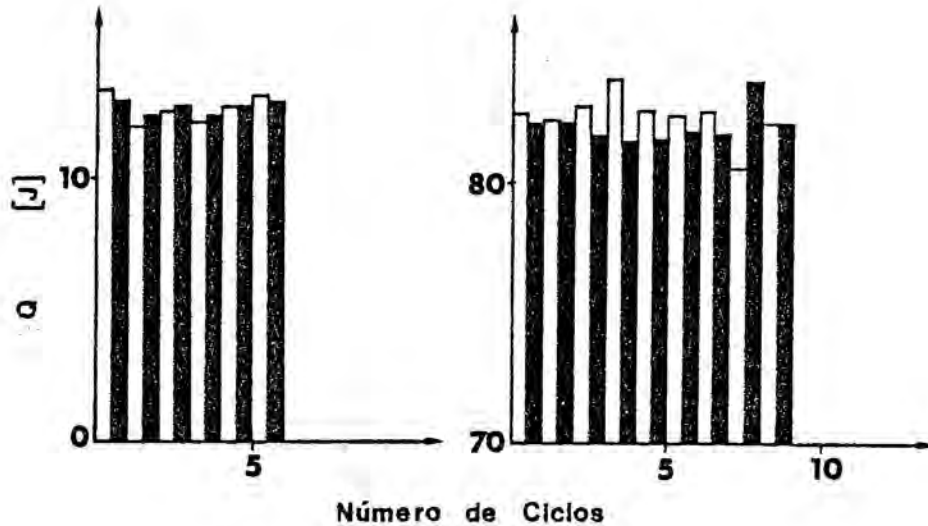


Fig.1.3. Evolución de Q a lo largo de los ciclos térmicos. (a) Muestra 266L y (b) Monocrystal L1. \square $\beta \rightarrow M$ \blacksquare $M \rightarrow \beta$

3.3.4. Medida de la entalpía de transformación.

En el apartado anterior hemos visto que a partir de un cierto número de ciclos térmicos el material tiende a mostrar una transformación ($\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$) bien reproducible de un ciclo a otro, cumpliéndose además que

$$Q^{\beta \rightarrow M} = -Q^{M \rightarrow \beta} \quad [8.3]$$

En estas condiciones, según lo que hemos visto, podremos escribir :

$$\Delta H^{\beta \rightarrow M} + \Delta H^{M \rightarrow \beta} + \int_{\Delta T} \Delta C_p dT + \Delta f = 0 \quad [9.3]$$

donde $\int_{\Delta T} \Delta C_p dT$ es el término debido a la diferencia de calor específico entre las dos fases y Δf representa las pérdidas energéticas ligadas al movimiento de la interfase matriz-martensita.

Hemos calculado, a partir del momento en que se cumple la relación [8.3], $\Delta H^{\beta \rightarrow M}$ y $\Delta H^{M \rightarrow \beta}$. Estas entalpías de transformación se obtienen por integración de las curvas calorimétricas entre las temperaturas iniciales (M_s , A_s) y finales (M_f , A_f) con respecto a la línea de base del fenómeno físico. Esta nueva línea de base se encuentra eliminando el término de diferencia de capacidad calorífica :

$$W^*(t) = \left((m C_p)_{\text{muestra}} - (m C_p)_{\text{testimonio}} \right) dT/dt \quad [10.3]$$

Así pues :

$$\Delta H = \int_{M_s, A_s}^{A_f, M_f} \left(W(t) - W^*(t) \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) dt \quad [11.3]$$

La medida de ΔH es mucho más imprecisa y sujeta a errores que la medida de Q a causa del desconocimiento de los calores específicos $C_{p\text{muestra}}$ y $C_{p\text{testimonio}}$. Esto hace que la línea de base se escoja de forma más o menos subjetiva (ver fig.11.3).

Hemos evaluado la precisión en la medida de ΔH en $\pm 5\%$. Teniendo en cuenta este margen de error, nuestros resultados, encontrados sobre diferentes muestras estudiadas, muestran que

$$\Delta H^{\beta \rightarrow M} = - \Delta H^{M \rightarrow \beta}$$

De donde resulta que los errores de medida no nos permiten dar un valor numérico al término

$$\delta \Delta H^* = \int_{\Delta T_0} \Delta C_p dT + \Delta f$$

y nos permite decir que los dos términos del segundo miembro de la ecuación anterior serán pequeños en relación con las entalpías de transformación medidas.

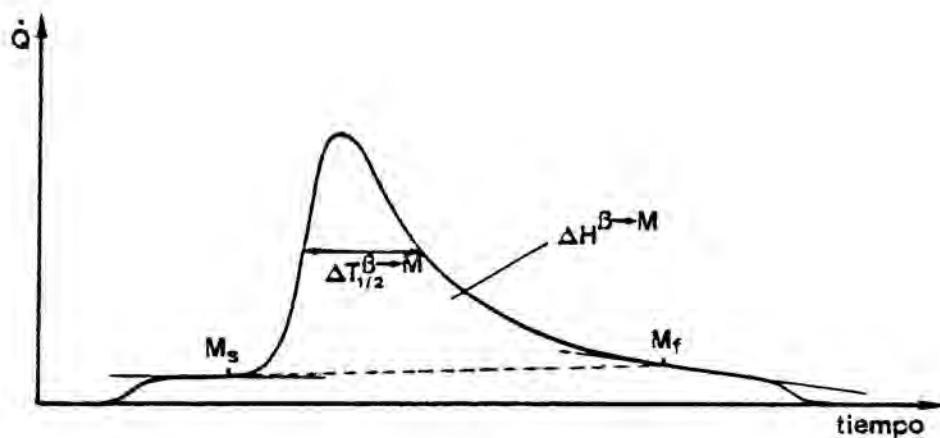


Fig. 11.3. Determinación de la línea de base. Definición de ΔH y $\Delta T_{1/2}$

La integración de una curva calorimétrica nos da el cambio de entalpía ΔH para una masa m que se transforma. Sabemos que ambas transformaciones, directa e inversa, se realizan en un intervalo de temperatura ($M_s - M_f$; $A_s - A_f$), podremos pues escribir

$$\Delta H = \int_{M_s, A_s}^{M_f, A_f} Q(T) \Delta h(T) dT \quad [12.3]$$

donde $Q(T) dT = dm$ es la cantidad transformada entre T y $T + dT$, y $\Delta h(T)$ es la entalpía de transformación por unidad de masa, que

es en principio una función de la temperatura. Si admitimos que Δh es constante en el intervalo de temperaturas considerado, tendremos que,

$$\Delta H = \Delta h \int_{M_s, A_s}^{M_f, A_f} Q(T) dT = m \Delta h \quad [13.3]$$

Esto nos permitirá dar Δh a partir de ΔH sin conocer la función de distribución de transformación $Q(T)$. Esta hipótesis se justifica teniendo en cuenta que, como hemos visto, el término $\int_{\Delta T} \Delta C_p dT$ es pequeño.

La tabla 1.3 da los valores de Δh , M_s , M_f , A_s , A_f y T_o para diferentes muestras estudiadas.

Tabla 1.3. Temperaturas extremas de transformación, Δh y T_o para las diferentes muestras estudiadas.

Muestra	m(g)	M_s (K)	M_f (K)	A_s (K)	A_f (K)	Δh (J/g)	T_o
MM	0.448	306	281	293	306	9.2	306
L1	2.716	272.5	245	249	275	5.1	274
14M	1.790	220	178	183	223	4.1	221.5
266L	11.81	309	269	278.5	310	6.7	309.5
33M1	12.18	282.5	253	263	283.5	6.3	283
33M2*	11.98	283	248	257	284	5.9	283.5

T_o es la temperatura de equilibrio químico dada por

$$T_o = 1/2 (M_s + A_f)$$

* Muestra 33M2 después del tratamiento térmico a que ha sido sometida.

Las diferentes temperaturas están medidas a partir del termograma con una precisión de $\pm 2\%$.

Observamos que en todos los casos la diferencia $|M_s - T_o|$ es pequeña; teniendo en cuenta la ecuación [17.1], que nos da ΔG_{exc} en la aproximación $\partial \Delta H / \partial T = 0$, vemos que, como era de esperar en el caso de una transformación termoelástica, este término es pequeño. El valor medio de ΔG_{exc} para las diferentes muestras vale:

$$\Delta G_{exc} = (0.02 \pm 0.01) \text{ J/g}$$

que supone un valor medio de (0.3 ± 0.15) cal/mol, valor mucho menor que el encontrado en la literatura para otras aleaciones termoelásticas (Ti Ni, Cu Al, Au Cd) (ver Tabla 1.1 Cap 1)

La Tabla 1.3 pone de manifiesto una diferencia apreciable entre los Δh medidos para las diferentes muestras estudiadas. Este hecho no se explica simplemente teniendo en cuenta que Δh es función de la concentración. De todas formas no hemos realizado en este trabajo un estudio sistemática del problema.

3.3.5. Cinética de la transformación.

Con el fin de obtener información acerca de las cinéticas globales correspondientes a las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$ hemos representado la fracción relativa de cambio de entalpía $\Delta h^*(T)$ en función de la temperatura, es decir

$$\Delta h^*(T) = \frac{\int_{M_s, A_s}^T Q(T) \Delta h(T) dT}{\int_{M_s, A_s}^{M_f, A_f} Q(T) \Delta h(T) dT} \quad [14.3]$$

donde $\Delta h(T)$ y $Q(T)$ han sido definidas anteriormente.

Si, como en el apartado precedente, admitimos que Δh no depende de la temperatura en el intervalo considerado, obtendremos

$$\Delta h^*(T) = \frac{1}{m} \int_{M_s, A_s}^T Q(T) dT \quad [15.3]$$

es decir que $\Delta h^*(T)$ será proporcional a la cantidad relativa transformada entre la temperatura inicial (M_s, A_s) y T .

Las figuras 12.3.(a), (b), (c) y (d) muestran la fracción relativa de fase martensita (una vez admitida la hipótesis anterior) en las transformaciones directa e inversa en función de la temperatura. Las curvas corresponden a transformaciones que tienen lugar en muestras "estabilizadas". En estas condiciones estas curvas son, evidentemente, bien reproducibles de un ciclo a otro.

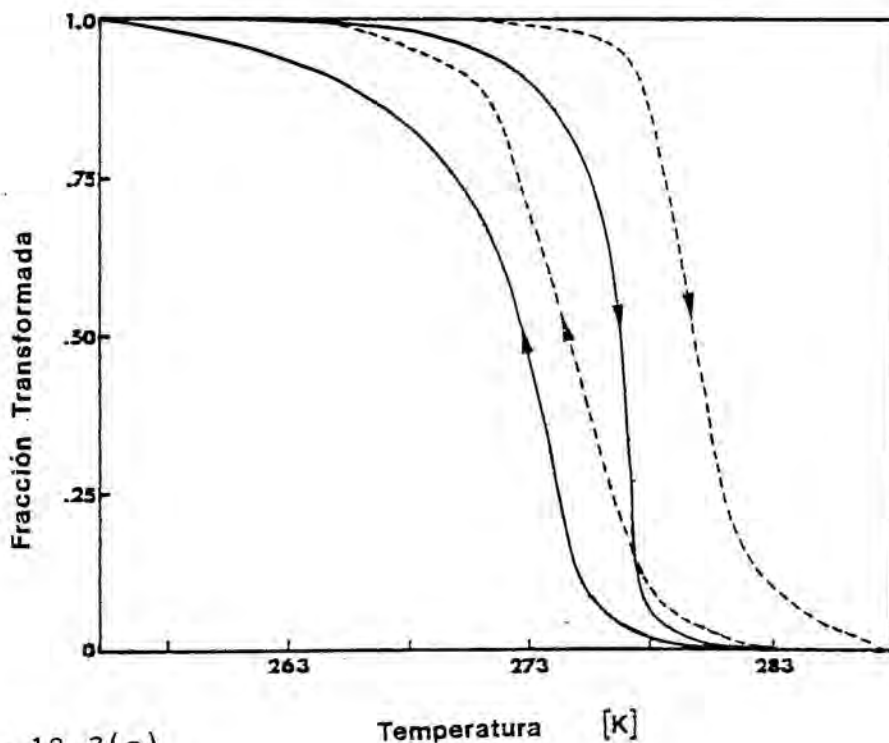


Fig. 12.3(a)

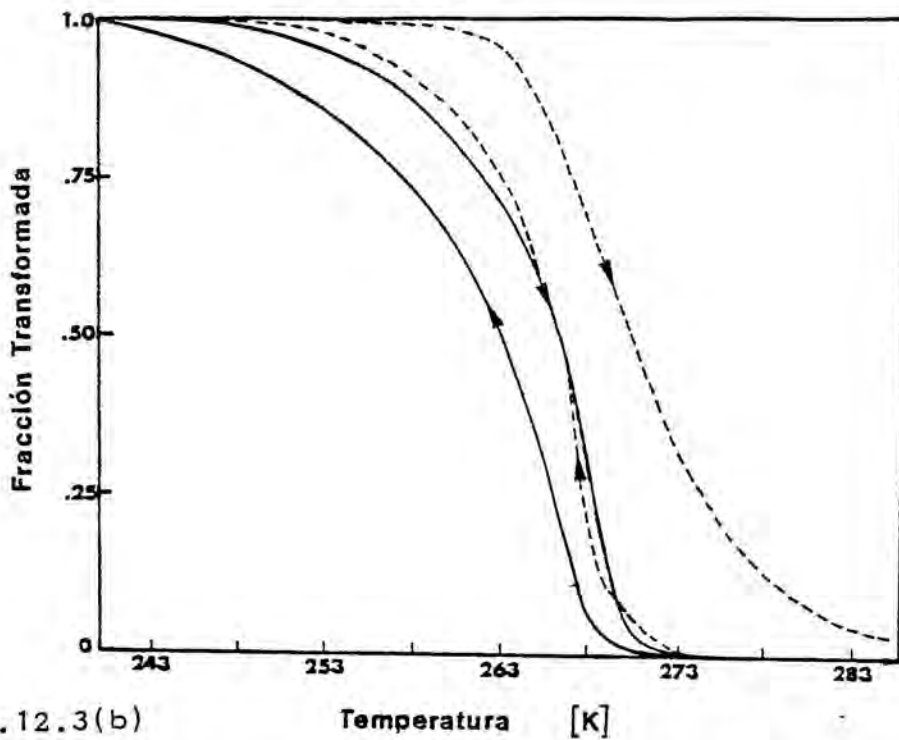


Fig. 12.3(b)

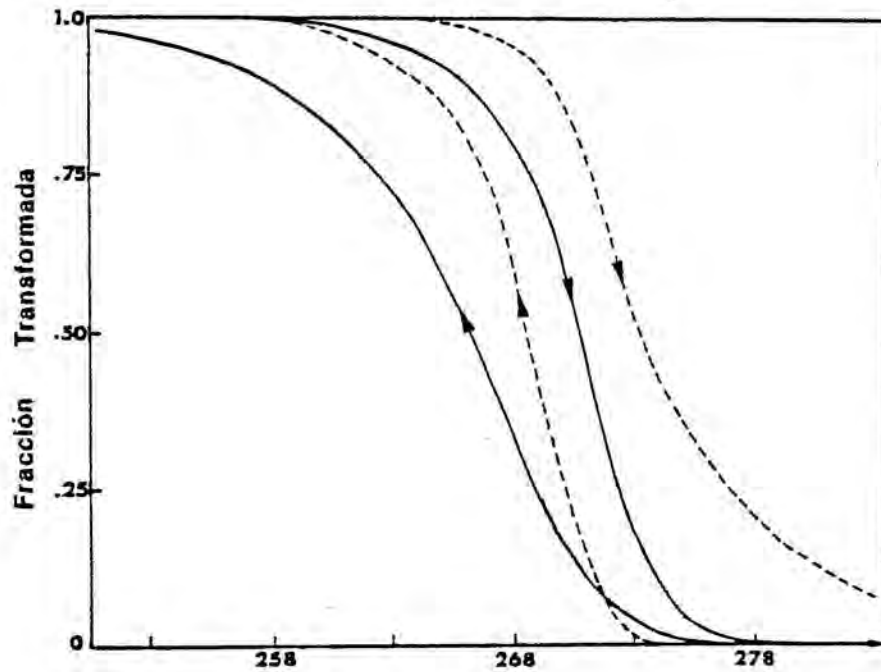


Fig. 12.3(c). Fracción relativa de fase martensita y emisión acústica acumulada relativa (curva a trazos) en función de la temperatura para las transformaciones directa e inversa. (a) Muestra 33M1, (b) Monocristal L1, (c) Muestra 266L, (d) muestra 33M2 (Tratada térmicamente).

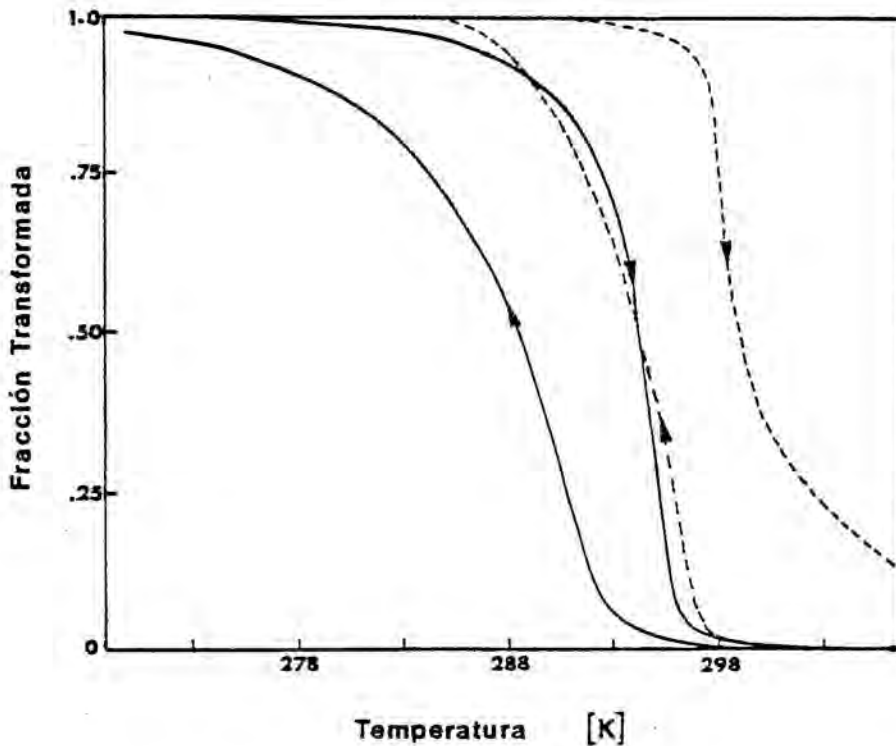


Fig. 12.3(d)

Hemos trazado, además, la fracción relativa de emisión acústica acumulada en función de la temperatura.

Todas las muestras estudiadas ponen de manifiesto una serie de características comunes.

Así vemos que ambas transformaciones ($\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$) se realizan en un intervalo de temperatura ($M_s - M_f$; $A_s - A_f$) apreciable, del orden de 40 K para la transformación $\beta \rightarrow M$ y 30 K para la transformación $M \rightarrow \beta$, pero que en todos los casos un 80% de la transformación (entre el 10% y el 90%) se realiza en una franja de temperatura relativamente estrecha que es del orden de 10 K para la transformación directa y del orden de 5 K para la transformación inversa. Estos valores apoyan la hipótesis según la cual consideramos Δh independiente de la temperatura en el intervalo de tem-

peraturas de transformación.

Es interesante destacar que los intervalos de temperatura encontrados en el caso de la muestra MM (monocristal educado) son mucho menores que los correspondientes a las otras muestras estudiadas (ver figura 13.3).

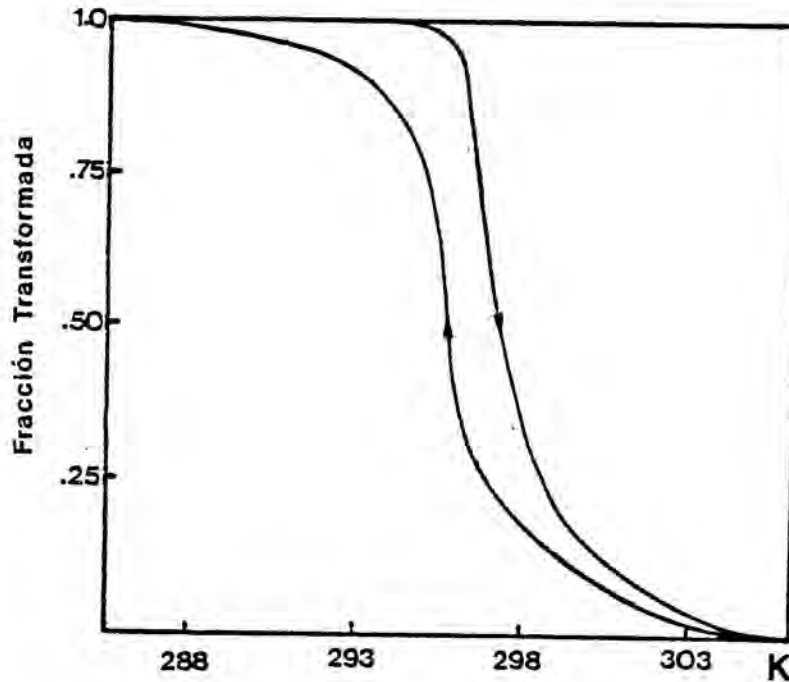


Fig.13.3. Fracción relativa de fase M en función de T. Muestra MM.

Las diferencias encontradas entre los intervalos de temperaturas de transformación correspondientes a las transformaciones directa e inversa ponen de manifiesto una diferencia entre las cinéticas de ambos procesos. La cinética correspondiente a la transformación $M \rightarrow \beta$ es en todos los casos más rápida que la correspondiente a la transformación $\beta \rightarrow M$. Trataremos esta característica con más detalle.

En cuanto a la emisión acústica, ya hemos visto que la generada durante la transformación $M \rightarrow \beta$ es siempre más intensa que la generada durante la transformación $\beta \rightarrow M$.

Las curvas 12.3. muestran además que la E.A. queda desplazada con respecto a la fracción transformada en el sentido de las altas temperaturas (tanto en la transformación $\beta \rightarrow M$ como en la transformación $M \rightarrow \beta$). Esto quiere decir, aceptando la hipótesis $\partial h / \partial T = 0$, que la E.A. no es proporcional a la cantidad transformada.

Las curvas 12.3. permiten una medida de la histéresis de transformación. Para una fracción dada de fase M presente en el material, la histéresis será la diferencia ΔT entre las temperaturas correspondientes a esta fracción en las transformaciones directa e inversa. Si tenemos en cuenta que los primeros dominios que se transforman durante la transición $\beta \rightarrow M$ son los últimos en hacerlo en la transición $M \rightarrow \beta$ (9) es claro que esta definición es equivalente a la dada anteriormente (1.3.).

Se observa de forma sistemática en todas las muestras que la histéresis aumenta de forma monótona con la fracción de fase M. La figura 14.3 da la variación de la histéresis en función de la fracción de fase M para las diferentes muestras estudiadas.

Este comportamiento indica que en la transformación de los últimos dominios las pérdidas energéticas son mayores que en la transformación de los primeros, es decir que el carácter termoelástico disminuye a medida que la transformación avanza.

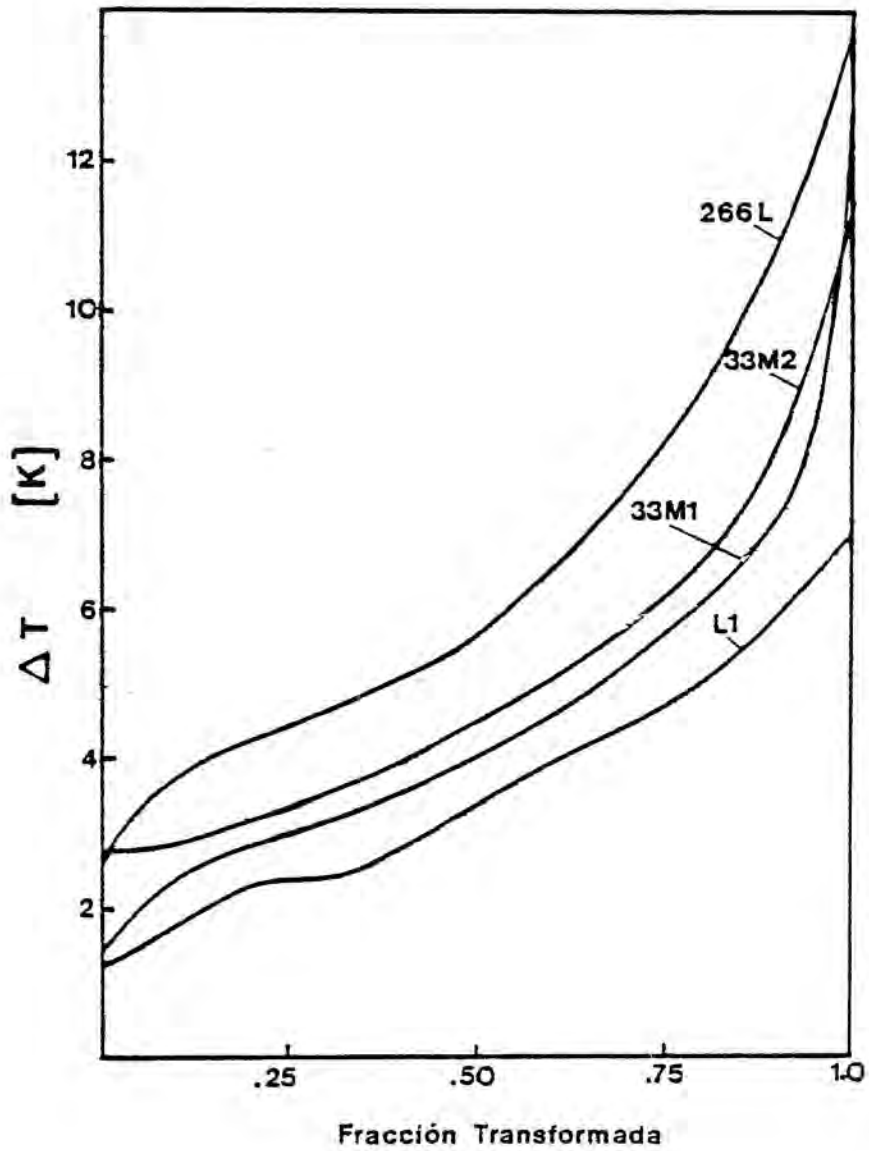


Fig.14.3 Variación de la histéresis con la fracción de fase M para las diferentes muestras estudiadas.

3.4. Medidas simultáneas de la E.A. y de la entalpía de transformación.

Hasta aquí hemos avanzado una serie de características relacionadas con el comportamiento de la E.A.. Podemos resumirlas diciendo :

- 1) Si suponemos que Δh no es función de la temperatura en el intervalo de temperaturas de transformación resulta que la fracción de E.A. no es proporcional a la fracción de material transformado. En particular, tanto en la transformación $\beta \rightarrow M$ como en la transformación $M \rightarrow \beta$ la E.A. queda desplazada con respecto a ésta hacia las temperaturas elevadas.
- 2) La E.A. generada durante la transformación $M \rightarrow \beta$ es siempre más intensa que la correspondiente a la transformación $\beta \rightarrow M$.

Estos dos fenómenos están, evidentemente, ligados con los mecanismos elementales de transformación. Los hemos estudiado más detalladamente mediante la utilización de un filtro inverso situado a la salida del calorímetro, el cual nos permitirá comparar de forma más adecuada las señales de origen térmico y de origen acústico.

Además hemos realizado una serie de medidas de la energía media de la E.A. que nos aportarán una información suplementaria en el momento de interpretar los resultados. Estas nos permitirán obtener conclusiones relacionadas con los mecanismos de transformación (cinética elemental de transformación) y con las diferencias existentes entre ambas transformaciones ($\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$).

Todos los resultados que se presentan en este apartado han sido obtenidos trabajando con diferentes muestras del lingote 33M. Las muestras presentan dos caras planas y sus dimensiones medias son $(17 \times 7 \times 2)$ mm³ y su masa del orden de 3 g.

3.4.1. Correlación entre la potencia térmica y la E.A.

Las medidas simultáneas de la potencia térmica disipada o absorbida y de la E.A. (número de acontecimientos* por unidad de tiempo) pone de manifiesto en ambos registros la existencia de un fondo continuo y superpuesto a éste, picos de origen térmico y acústico respectivamente. Además se observa una buena coincidencia en el tiempo entre los picos de origen térmico y los de origen acústico, sobre todo en el caso de la transformación $\beta \rightarrow M$. En cambio, en ambas transformaciones, los fondos continuos correspondientes a los dos fenómenos están desplazados en el tiempo y en consecuencia en temperatura (figura 15.3).

Estos dos resultados muestran que el origen de ambos fenómenos es efectivamente el mismo pero que, como ya hemos visto, la fracción de E.A. acumulada en un intervalo de temperatura no es proporcional a la energía disipada o absorbida en este mismo intervalo. Si consideramos la entalpía másica de transformación constante en el intervalo de temperaturas de transformación, podemos concluir que no hay proporcionalidad entre la fracción de E.A. acumulada y la cantidad de material transformado.

* La frecuencia de las señales de E.A. es del orden de los 500kHz. Para obtener el número de acontecimientos de E.A. hemos utilizado en nuestro sistema experimental un tiempo de barrido de 20 s. La dinámica del contador es de 2560 pulsos/s.

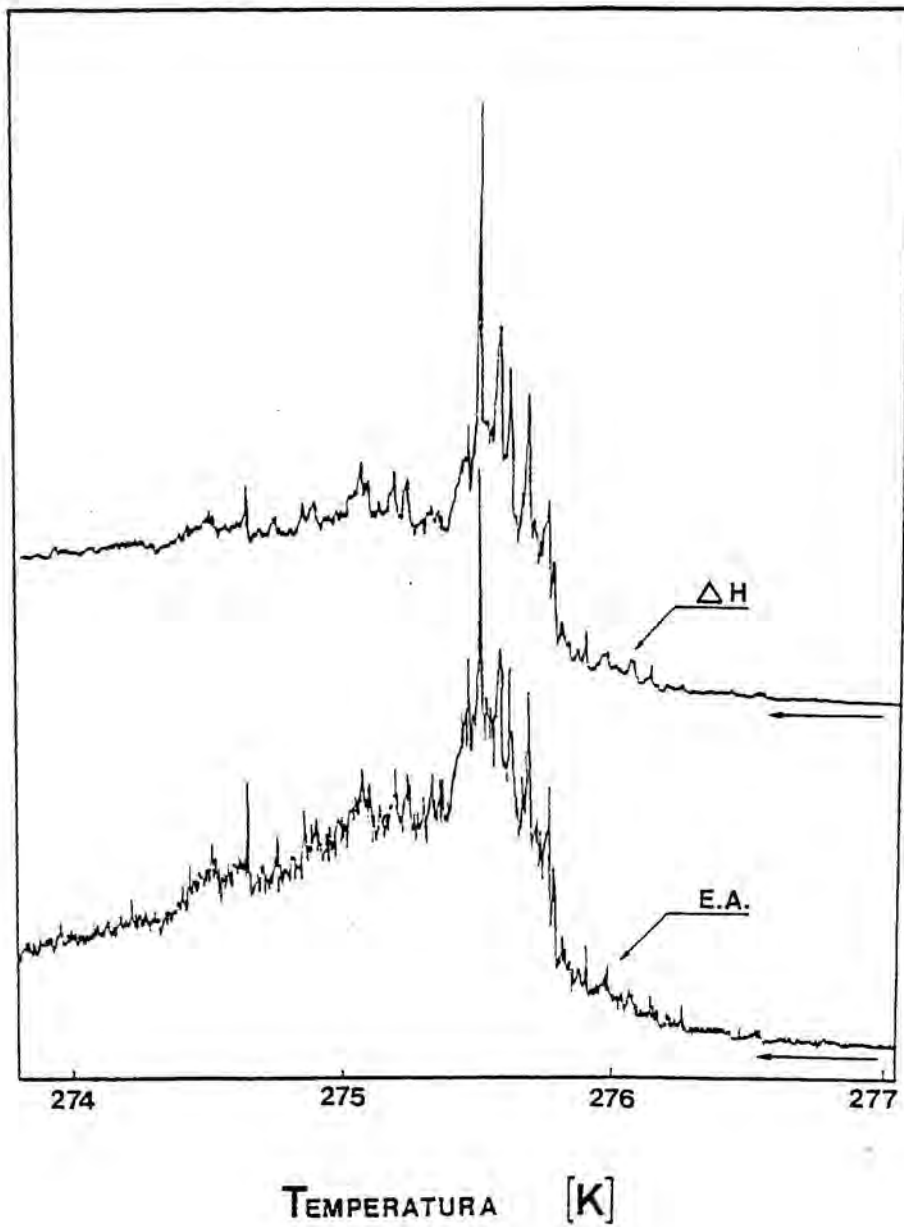


Fig. 15.3. Transformación martensítica ($\beta \rightarrow M$). Correlación entre la E.A. y la potencia disipada. Las unidades de las escalas verticales son arbitrarias.

Podemos caracterizar de forma más cuantitativas este fenómeno mediante la función ψ que se define como la cantidad de E.A. generada por unidad de volumen transformada,

$$\psi = \frac{dx}{dy} \quad [16.3]$$

donde dx es la fracción de E.A. generada en un instante dt y dy la fracción transformada durante el mismo instante de tiempo, el cual corresponde a un intervalo de temperatura dT .

ψ es una función creciente de la temperatura, lo cual pone, efectivamente, de manifiesto que no hay proporcionalidad entre fracción transformada y E.A..

En la figura 16.3 mostramos ψ para las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$ correspondientes a un mismo ciclo térmico típico. A una temperatura dada ψ se calcula directamente sobre un registro (tal como el de la figura 15.3.). Es interesante señalar que se obtiene el mismo valor si $\psi(T)$ se evalúa a partir del fondo continuo o a partir de los picos de un registro.

La emisión acústica es función de la cantidad transformada, admitiremos además que es función de la velocidad elemental de transformación (es decir de la velocidad de formación o desaparición de un dominio de martensita, que es en principio independiente de la velocidad de programación de temperatura $\dot{\varphi} = dT/dt$, puesto que la transformación no es térmicamente activada). De acuerdo con esto, el comportamiento de ψ nos permite afirmar que la cinética de formación y de desaparición de los primeros dominios de martensita que aparecen en el seno de la fase β (ya sabemos que son los últimos en desaparecer) es mucho más rápida que la de los siguientes,

puesto que la transformación de estos primeros dominios producen una intensidad de E.A. por unidad de material transformado superior a la de los siguientes.

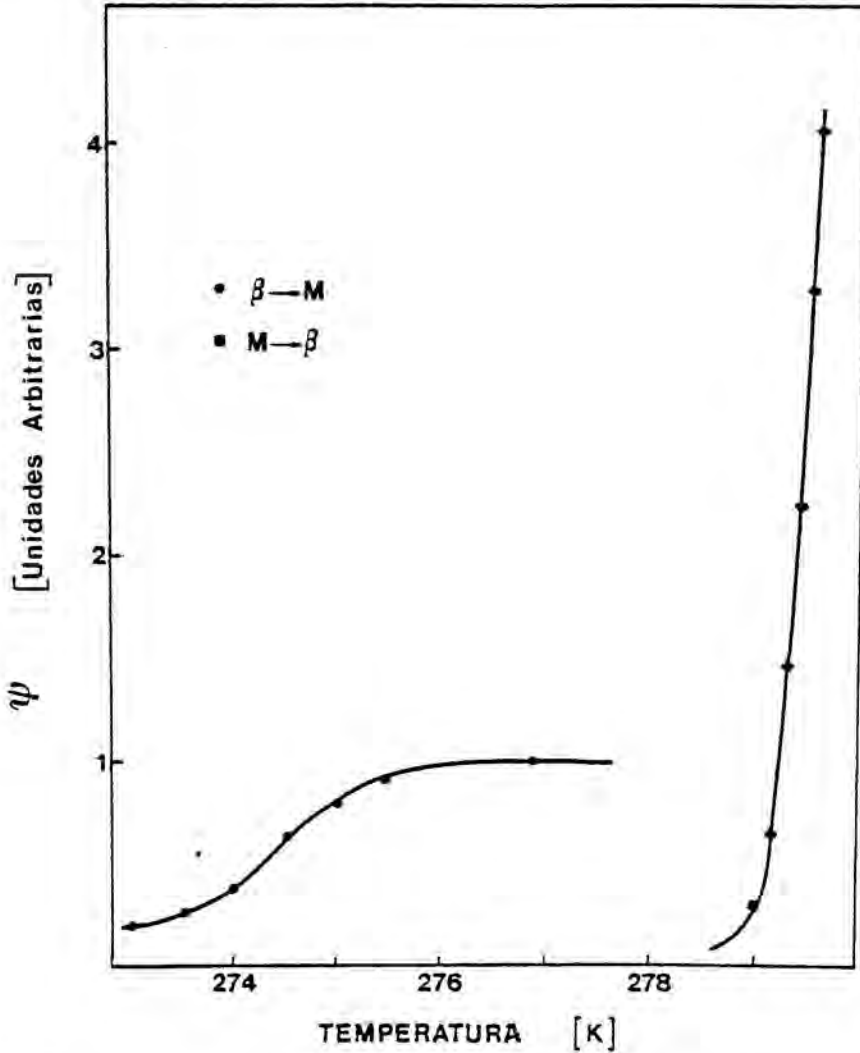


Fig. 16.3. Variación de ψ en función de la temperatura para las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$.

Un hecho a tener en cuenta es que ciertos picos de E.A., que generalmente corresponden a la curva de E.A. registrada durante la transformación $\beta \rightarrow M$, representan un gran número de a-

contecimientos* elementales sucesivos y sin lugar a dudas correlacionados entre sí (existencia del correspondiente pico térmico) y que pueden ser debidos o bien al crecimiento discontinuo de un dominio de martensita o a un fenómeno de avalancha de un gran número de dominios. En efecto, el campo de tensiones que aparece en el entorno de un dominio que se transforma puede favorecer la transformación de pequeños dominios vecinos que al transformarse pueden provocar a su vez el mismo efecto. Este fenómeno es bien conocido en el caso de transformaciones no termoelásticas como la de la aleación Fe Ni.

Es difícil, de todas formas, discernir entre una de las dos posibilidades con la información que poseemos en la actualidad.

3.4.2. Diferencias entre las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$.

La figura 17.3 muestra la transformación inversa ($M \rightarrow \beta$) correspondiente a la transformación martensítica ($\beta \rightarrow M$) dada en la figura 15.3. Ya sabemos que a nivel global, la cinética de la transformación $M \rightarrow \beta$ es más rápida que la de la transformación $\beta \rightarrow M$ (para una misma velocidad de transformación φ). Además, teniendo en cuenta la figura 16.3 vemos que ψ alcanza valores más elevados en la transformación $M \rightarrow \beta$ que en la transformación $\beta \rightarrow M$. Esto nos permite decir que el fenómeno físico elemental que origina la E.A. es más rápido en el caso de la transformación $M \rightarrow \beta$ que en el de la transformación $\beta \rightarrow M$. Es decir que la cinética elemental $M \rightarrow \beta$ es asimismo más rápida que la $\beta \rightarrow M$.

Por otro lado observamos que en relación al fondo continuo, los picos, tanto de origen térmico como acústico, son mucho menos im-

* La altura de algunos picos supera los 1000 pulsos/s.

portantes que en el caso de la transformación $\beta \rightarrow M$, lo que nos hace pensar que los fenómenos elementales de transformación están menos correlacionados en el caso de la transformación $M \rightarrow \beta$.

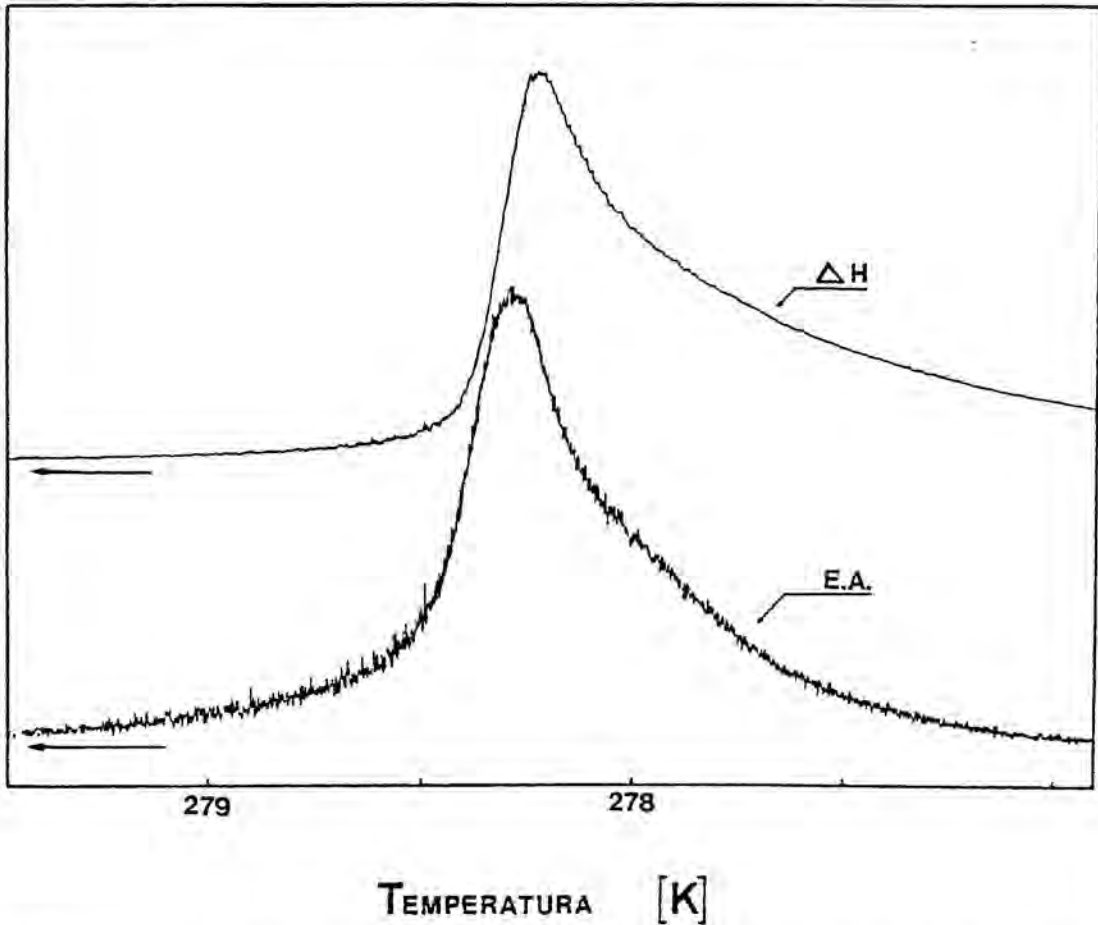


Fig. 17.3. Transformación $M \rightarrow \beta$ correspondiente a la $\beta \rightarrow M$ dada en la figura 15.3. Las unidades de las escalas verticales son arbitrarias.

Nuestros resultados más recientes muestran que cuando la transformación se induce por aplicación de un esfuerzo de tracción, la E. A. en el proceso de descarga es más intensa que la generada en el proceso de carga, observándose pues, la misma disimetría que en el caso en que la transformación se induce por variación de temperatura.

3.4.3. Energía de la emisión acústica.

Los resultados concernientes a la E.A. han sido obtenidos, hasta aquí, por métodos de contaje. Vamos ahora a comparar estos resultados con los obtenidos a partir de la energía media de los pulsos de E.A..

Para medir la energía media* de los pulsos de E.A. en función de la temperatura, se muestrean N señales de E.A. en un pequeño intervalo de temperatura $\Delta T = T_2 - T_1$. La energía media a la temperatura $T = 1/2 (T_1 + T_2)$ es

$$E = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N E_i \quad [17.3]$$

donde E_i es la energía de la señal i-ésima del bloque de N señales. Esta energía, ya hemos visto, que se podía considerar proporcional a la energía transportada por la onda de presión que la produce. E_i se obtiene por integración del cuadrado de la amplitud. Teniendo en cuenta que el sistema experimental permite tomar 256 puntos x_i por señal, tendremos

$$E_i = \sum_{i=1}^{256} (x_i)^2 \quad [18.3]$$

Este método de medida plantea el problema de la atenuación. En efecto, no sólo el factor de atenuación de las ondas de presión no será, en principio, el mismo en fase martensita y en fase β , sino que puede variar con la temperatura.

* El sistema experimental permite obtener simultáneamente la entalpía de transformación (termograma), el "ringdown counting" y por medio del sistema digital el número de sucesos por unidad de tiempo, y claro está la energía media de los pulsos de E.A..

Hemos, pues, realizado una medida previa del factor de atenuación del material en el intervalo de temperaturas de transformación, para ondas acústicas de la misma frecuencia que la de la E.A. generada durante las transformaciones. El conocimiento de este factor nos ha permitido corregir las medidas de la energía media en función de la temperatura. El método experimental utilizado para la medida de este factor, así como la variación de éste con la temperatura se dan en el Anexo 6.

Los resultados concernientes a la energía que damos a continuación, están corregidos para tener en cuenta la variación del factor de atenuación con la temperatura. Señalemos de todas formas, que la atenuación es suficientemente débil para no cambiar cualitativamente los resultados.

3.4.3.1. Resultados.

Hemos realizado la medida de la energía media de $N = 512$ pulsos de E.A. en función de la temperatura, en el caso de la misma muestra 33M. La figura 18.3 da la energía media de las señales de E. A. correspondientes a las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$ en función de la temperatura. Damos además los termogramas normalizados (con respecto a las potencias máximas respectivas) que nos permiten situar las curvas de energía en relación a las transformaciones.

Deducimos los siguientes resultados :

1- La energía media \bar{E} de la E.A. correspondiente a la transformación $M \rightarrow \beta$ es superior a la energía media correspondiente a la transformación $\beta \rightarrow M$. Los resultados numéricos correspondientes a cuatro ciclos térmicos se dan en la Tabla 2.3.

En un intervalo de temperatura ΔT la energía media se calcula como

$$\bar{E} = \frac{1}{\Delta T} \int_{\Delta T} E(T) dT \quad [19.3]$$

2- En las dos transformaciones ($\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$) los pulsos de E.A. presentan una energía media máxima desplazada, con respecto al máximo de los termogramas, hacia las altas temperaturas.

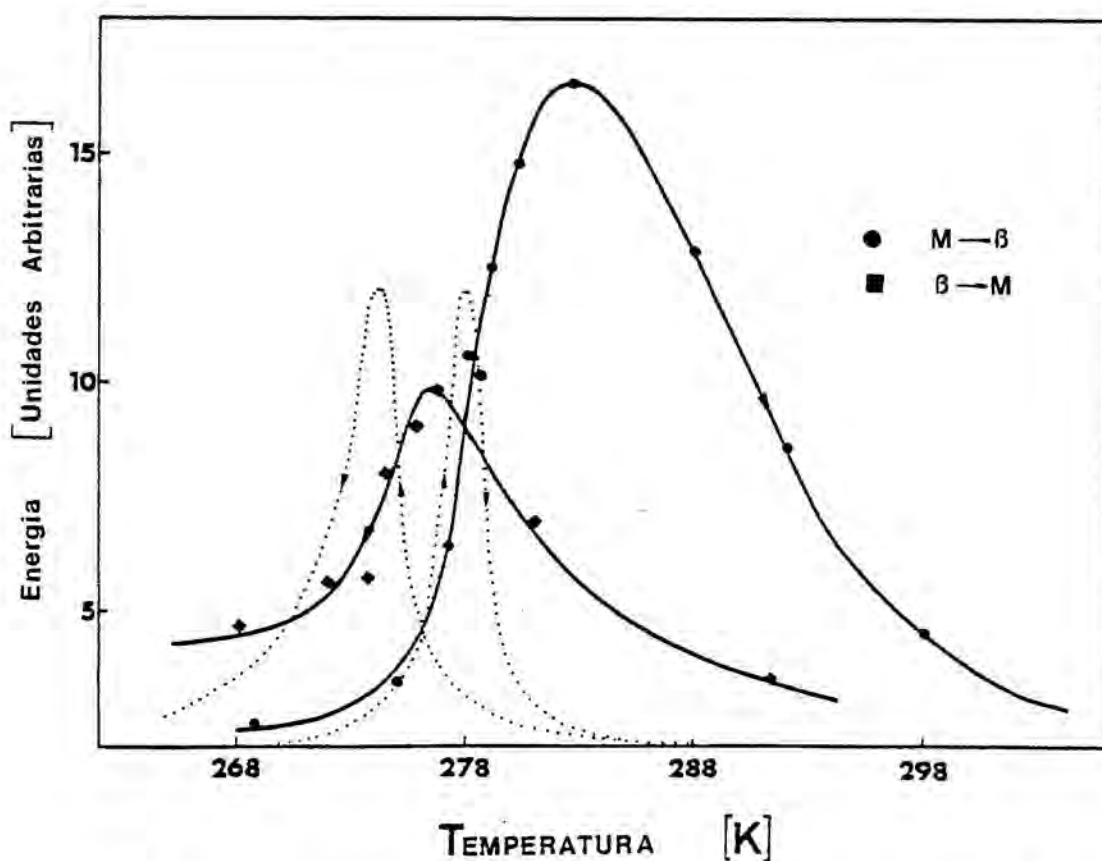


Fig.18.3. Energía media de los pulsos de E.A. en función de la temperatura. En punteado damos los termogramas normalizados. Transformaciones correspondientes al primer ciclo térmico.

Tabla 2.3. Emisión acústica acumulada y energía media de las señales de E.A. para las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$.

ciclo	$n^{\beta \rightarrow M} (\times 10^3)$	$n^{M \rightarrow \beta} (\times 10^3)$	$\bar{E}^{\beta \rightarrow M}$	$\bar{E}^{M \rightarrow \beta}$
1	113.15	522.50	5.00	7.40
2	73.20	525.80	4.05	6.90
3	69.00	525.80	3.95	7.05
4	66.55	539.15	4.30	7.50

Estos resultados son cualitativamente equivalentes a los encontrados por conteo del número de acontecimientos, por lo tanto justifican las interpretaciones que habíamos avanzado en relación a las cinéticas de transformación.

3.4.3.2. Distribución estadística de la energía de las señales de E.A.

Para cada bloque de 512 señales registradas a una temperatura T hemos realizado un estudio de la distribución estadística de la energía de los pulsos de E.A..

De acuerdo con los modelos de Fleischmann (43) y de Mallèn y Bolín (51) la energía de un pulso de E.A. es proporcional al cuadrado del volumen en el cual se produce el fenómeno físico responsable de dicha E.A.*. En nuestro caso, este volumen será el del dominio que se transforma, es decir

$$E \propto \left[\int b_z dA \right]^2 \quad [20.3]$$

* Esta hipótesis es válida en la aproximación de bajas frecuencias. En nuestro caso, la frecuencia de las señales es del orden de los 500 kHz que es suficientemente pequeña para que la aproximación sea válida.

donde b_z es una función que da el espesor del dominio en cada punto, y dA es un elemento de superficie. Definiendo un espesor medio de b podremos escribir

$$E \propto (Ab)^2 \quad [21.3]$$

Si la probabilidad $\eta(A)$ de que el área de un dominio sea superior a A viene dada por una función del tipo

$$\eta(A) = 1 - \exp \left[- (A / A^*)^k \right] \quad [22.3]$$

donde k es un parámetro de forma y A^* es un parámetro de escala. Si A es grande en relación a A^* , en primera aproximación tendremos

$$\eta(A) \propto \left(\frac{A}{A^*} \right)^{-k} \quad [23.3]$$

Si además suponemos que en cada bloque de 512 señales b es constante, entonces podremos escribir

$$\eta(A) = \left(\frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E^*}} \right)^{-k} = \left(\frac{E}{E^*} \right)^{-k/2} = \eta(E) \quad [24.3]$$

donde $\eta(E)$ es la probabilidad de que la energía de un pulso de E, A , sea superior a E . Como hemos visto en el capítulo 1, $\eta(E)$ es una ley de distribución clásica para la energía si E^* es la energía correspondiente al nivel experimental. Podremos escribir

$$\eta(E) = \int_E^{\infty} \varphi(E) dE \quad [25.3]$$

es decir

$$\int_E^{\infty} \varphi(E) dE = \left(\frac{E}{E^*} \right)^{-k/2} \quad [26.3]$$

Si nuestro modelo es aceptable, al representar $\ln \eta(E)$ en función del $\ln E$ deberíamos encontrar una recta dependiente $-k/2$. La figura 19.3 muestra que, efectivamente, existe una relación lineal entre el $\ln \eta(E)$ y el $\ln E$ para cada bloque.

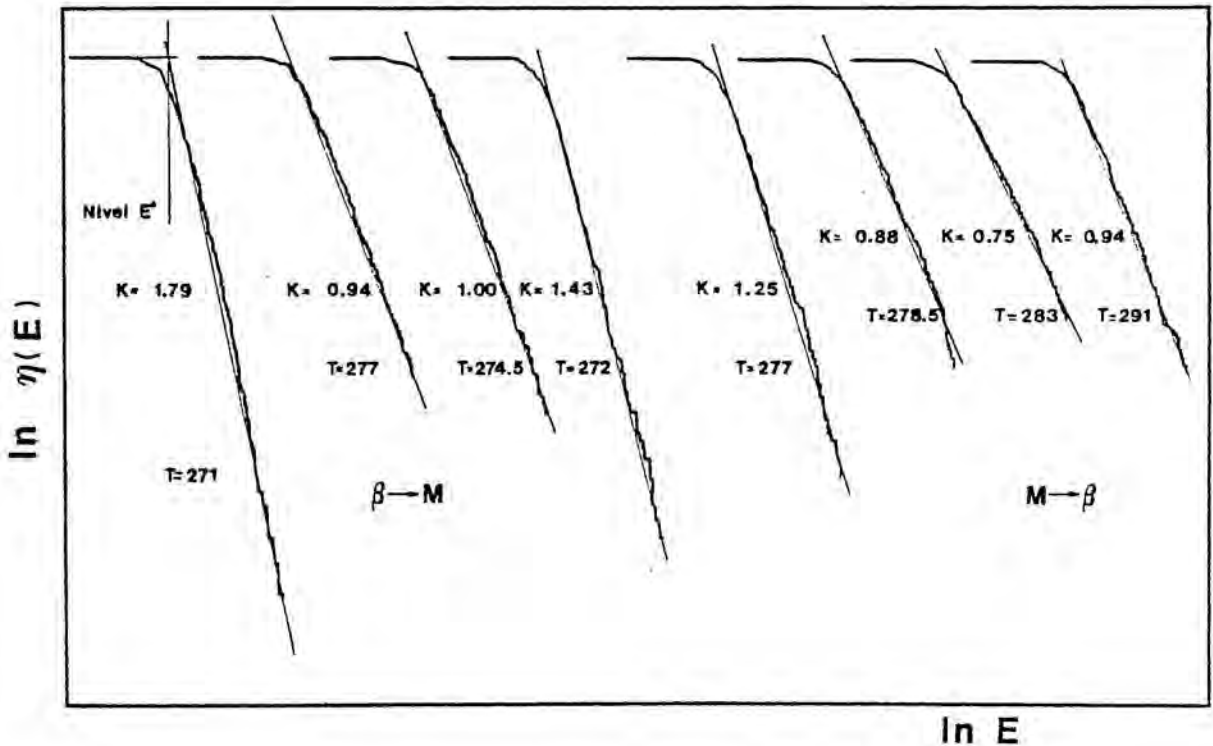


Fig. 19.3. \ln de $\eta(E)$ en función de $\ln(E)$ para diferentes bloques correspondientes a las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$ del primer ciclo térmico.

Estos resultados nos han permitido representar k en función de T (figura 20.3.). Observamos una variación de $-k$ con la temperatu-

ra cualitativamente del mismo tipo que la de E . E y $-k$ son máximos a la misma temperatura, luego en este punto obtenemos la distribución de energías más ancha posible.

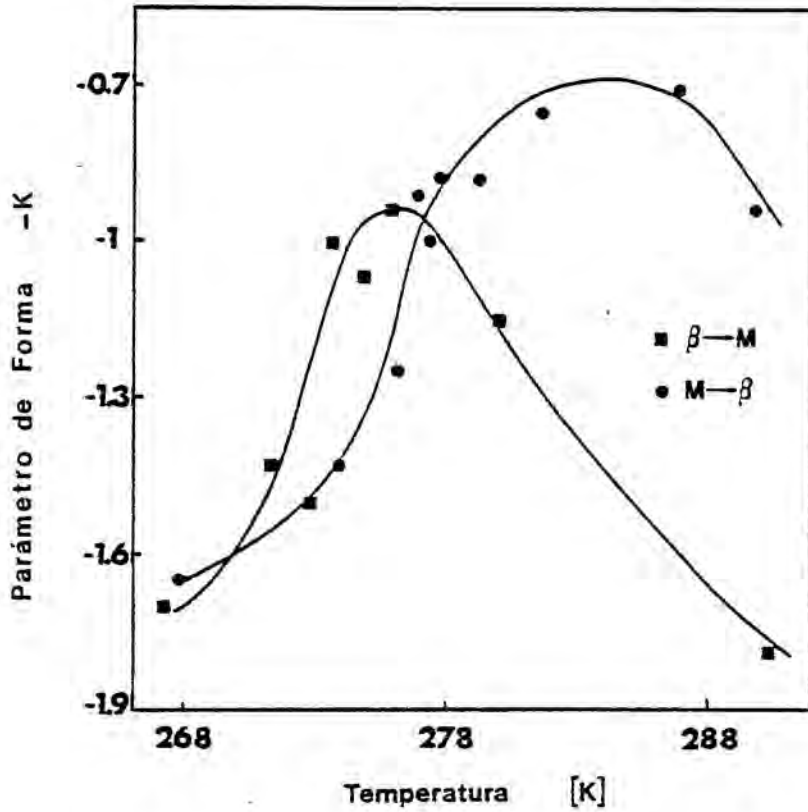


Fig. 20.3. Parámetro de forma $-k$ en función de la temperatura para las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$ del primer ciclo térmico.

3.5. Evolución de la transformación.

En el apartado 3.3 ya hemos visto que algunas muestras evolucionan cuando se las somete a ciclos térmicos sucesivos. En particular, hemos visto que la entalpía de transformación puede variar de un ciclo a otro. Vamos ahora a estudiar este efecto desde el punto de vista de la cinética de transformación.

Hemos realizado una serie de medidas simultáneas entalpía-E. A., análogas a las presentadas en el apartado anterior, sobre muestras 33M (a, b, c) que no han sido transformadas anteriormente ni por aplicación de un esfuerzo externo ni por variación de temperatura. Este tipo de muestras recibe el nombre de "muestras vírgenes". Desde el punto de vista geométrico, las muestras utilizadas tienen las mismas características que las descritas en el apartado anterior.

Las figuras 21.3 a, b, c muestran el termograma y el registro de E.A. correspondientes a la primera, segunda y cuarta transformaciones $\beta \rightarrow M$. La muestra utilizada es la 33Ma.

En el caso de la transformación $\beta \rightarrow M$, observamos que la altura de los picos, tanto de origen térmico como acústico, disminuye a lo largo de los ciclos, se podría decir que la transformación se hace cada vez de forma más continua. Al mismo tiempo el intervalo de temperatura de transformación aumenta. Caracterizamos cuantitativamente este efecto mediante $\Delta T_{1/2}^{\beta \rightarrow M}$, que es el intervalo de temperatura correspondiente a una potencia disipada (o absorbida en el caso de la transformación $M \rightarrow \beta$) mitad de la máxima (ver figura 11.3

Se observa también que M_s aumenta al aumentar el número de ciclos.

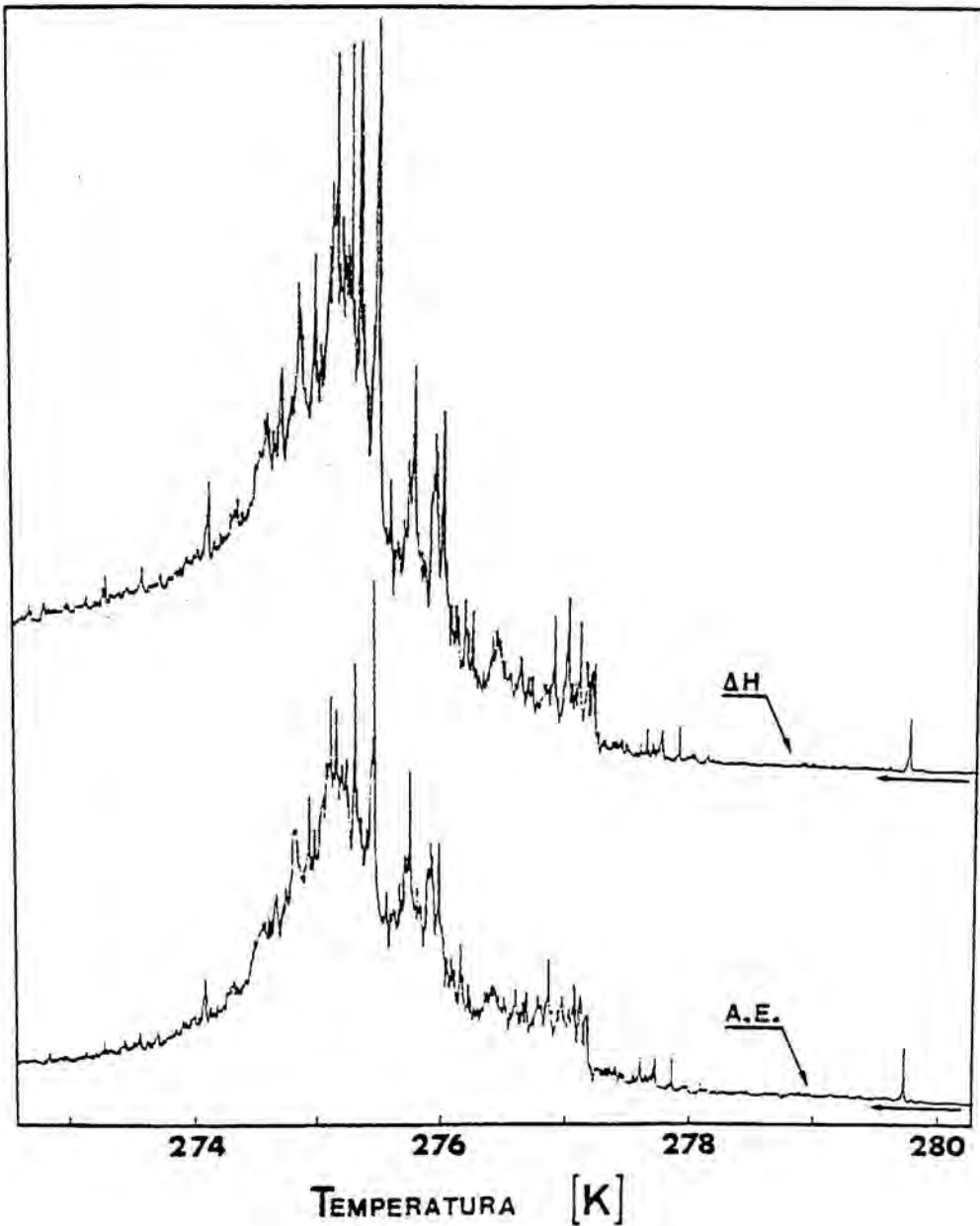


Fig.21.3 (a). Transformaciones martensíticas ($\beta \rightarrow M$) correspondientes al primer(a), segundo(b) y cuarto(c) ciclos respectivamente (Muestra 33Ma). Las escalas verticales son arbitrarias pero coinciden para las tres figuras.

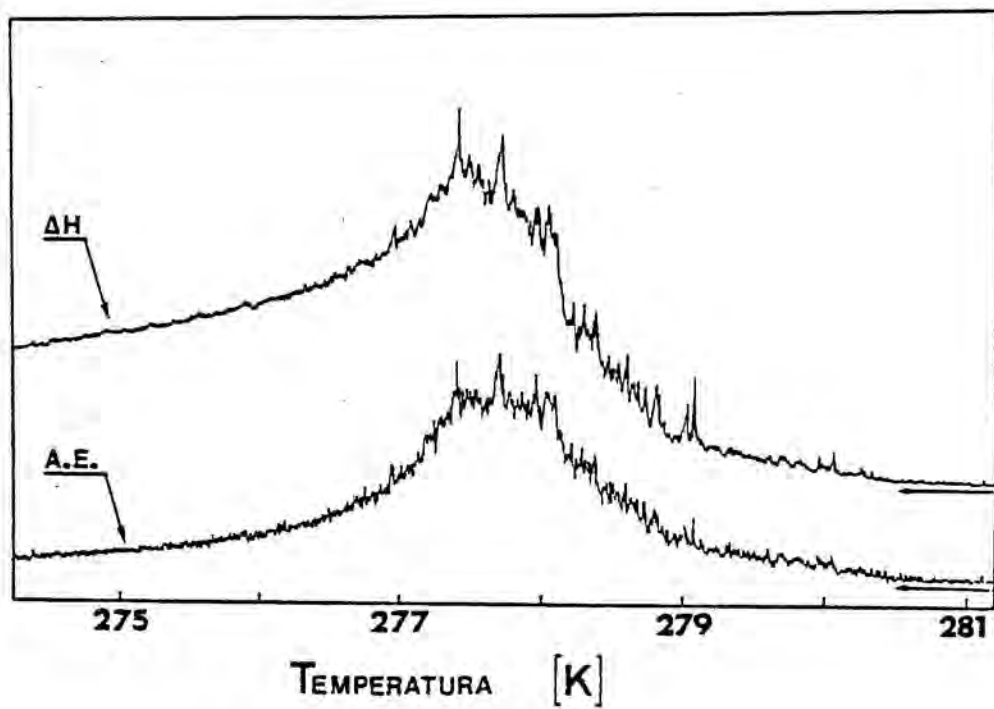


Fig.21.3 (b).

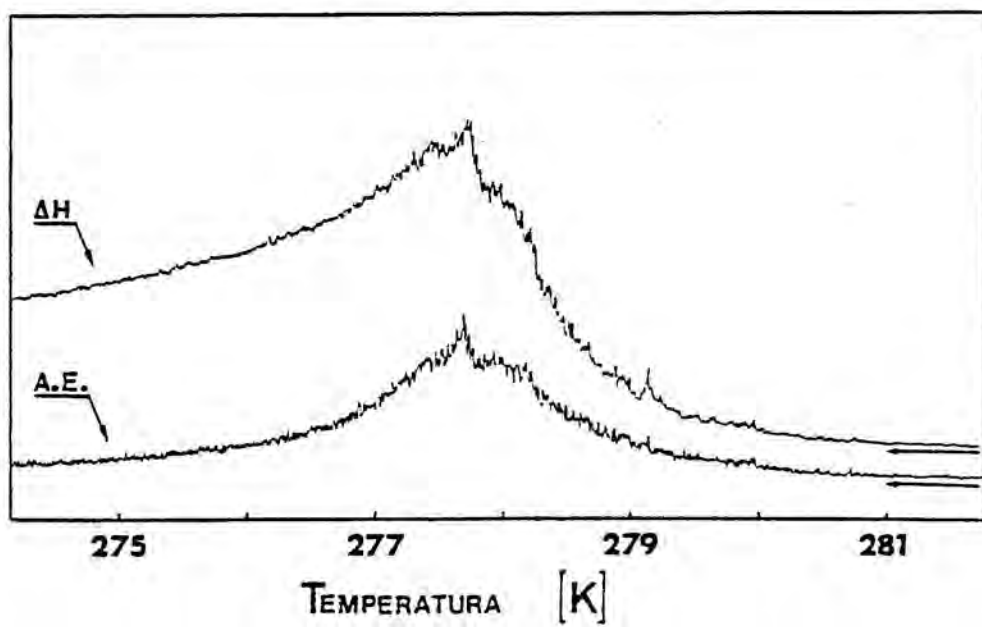


Fig.21.3(c).

La Tabla 3.3. da, para las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$, los valores de $\Delta T_{1/2}$, T_{\max} (temperatura correspondiente a la potencia máxima disipada o absorbida, su variación a lo largo de los ciclos caracteriza la de M_s y tiene la ventaja de poder medirse con mucha más precisión que ésta) y un valor medio de la histéresis $\Delta T = T_{\max}^{M \rightarrow \beta} - T_{\max}^{\beta \rightarrow M}$.

La figura 22.3 representa la primera transformación $M \rightarrow \beta$ obtenida con una velocidad de programación muy pequeña ($4.3 \cdot 10^{-4}$ K/s); se observa que la transformación se realiza en un intervalo muy estrecho de temperatura. Este intervalo aumenta con los ciclos pero permanece siempre menor que el correspondiente a la transformación $\beta \rightarrow M$.

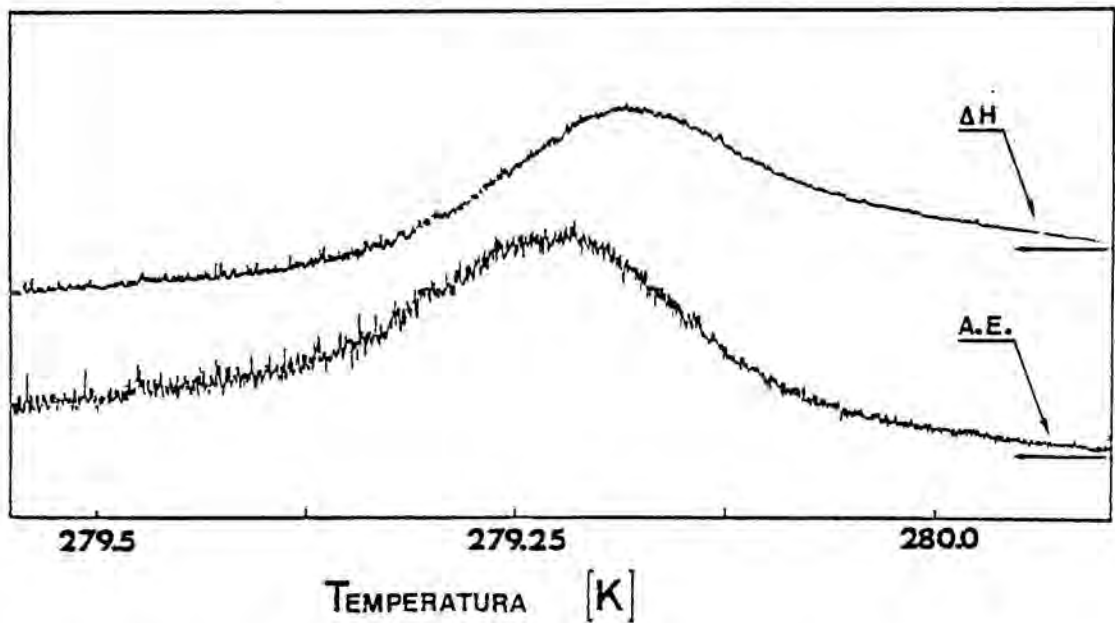


Fig. 22.3. Transformación inversa correspondiente a la transformación martensítica dada en la figura 21.3 (a). Las escalas verticales son arbitrarias pero las mismas que la de las figuras 21.3.

Vemos también que la transformación se realiza de forma muy continua, los picos térmicos y acústicos son poco importantes en relación al fondo continuo. Esta relación, al igual que la temperatura A_f (caracterizada por $T_{\max}^{M \rightarrow \beta}$), no varía a lo largo de los ciclos. Esto hace que la histéresis de transformación (ΔT) disminuya con los ciclos. El carácter termoelástico es, pues, cada vez más marcado.

Las figuras 23.3 a, b, c y d muestran la evolución de la transformación $\beta \rightarrow M$ correspondiente a la muestra 33Mb. Los valores numéricos correspondientes se dan en la Tabla 4.3.

Señalemos que el comportamiento de ambas muestras es cualitativamente equivalente.

Tabla 3.3. Evolución en función de los ciclos térmicos de $\Delta T_{1/2}$, T_{\max} y ΔT para las transformaciones directa e inversa. Muestra 33Ma

ciclo	$\Delta T_{1/2}^{\beta \rightarrow M}$	$T_{\max}^{\beta \rightarrow M}$	$\Delta T_{1/2}^{M \rightarrow \beta}$	$T_{\max}^{M \rightarrow \beta}$	$\Delta T = T_{\max}^{M \rightarrow \beta} - T_{\max}^{\beta \rightarrow M}$
1	0.63	274.6	0.27	279.3	4.7
2	1.07	276.2	-	-	-
3	1.72	276.6	0.52	279.3	2.7
4	1.73	276.8	0.55	279.3	2.5

Todas las temperaturas se dan en grados Kelvin.

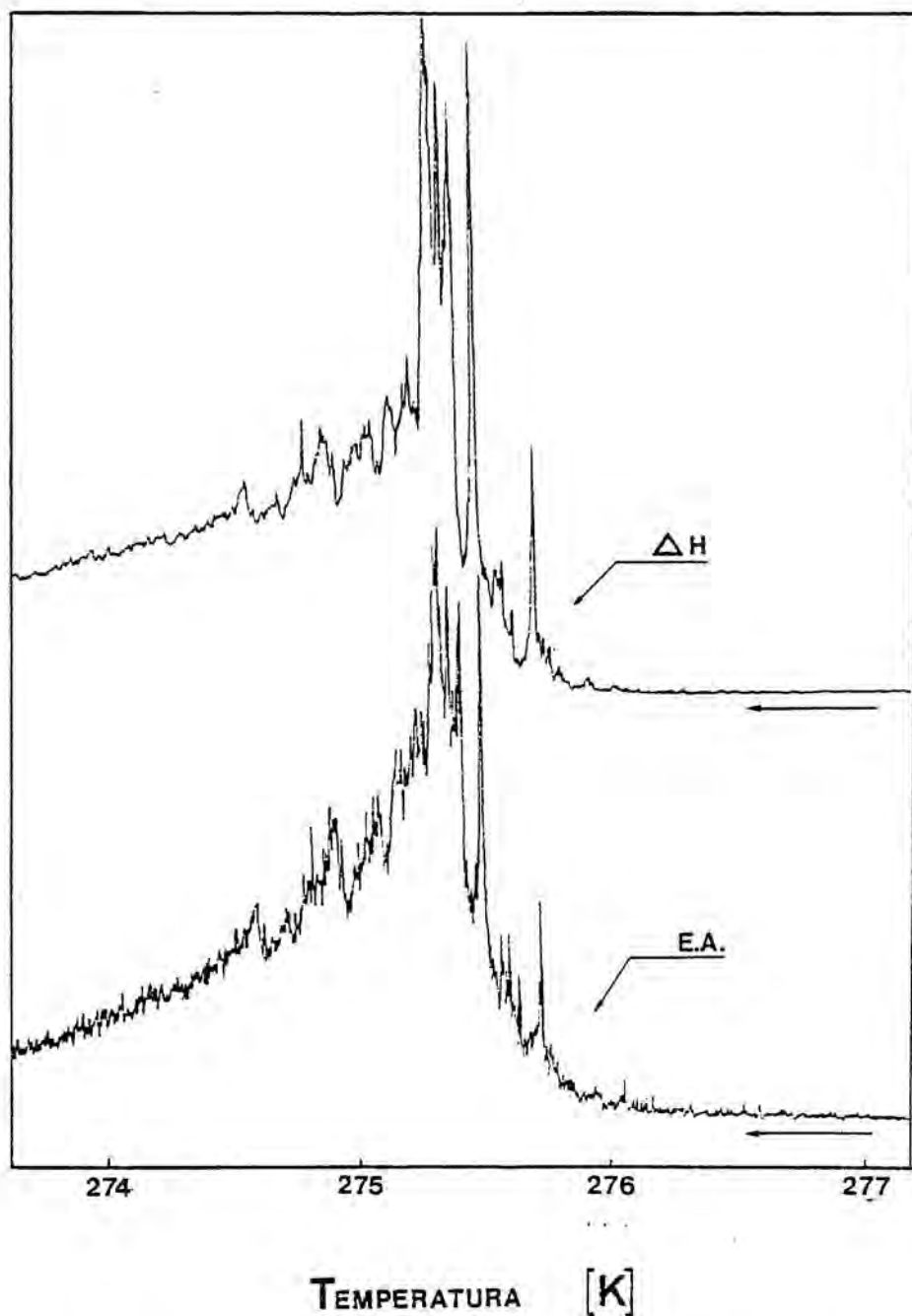


Fig. 23.3(a). Transformaciones martensíticas ($\beta \rightarrow M$) correspondientes al primer(a), tercer(b), cuarto(c) y quinto(d) ciclos respectivamente (Muestra 33Mb). Las escalas verticales son arbitrarias pero coinciden para las cuatro figuras.

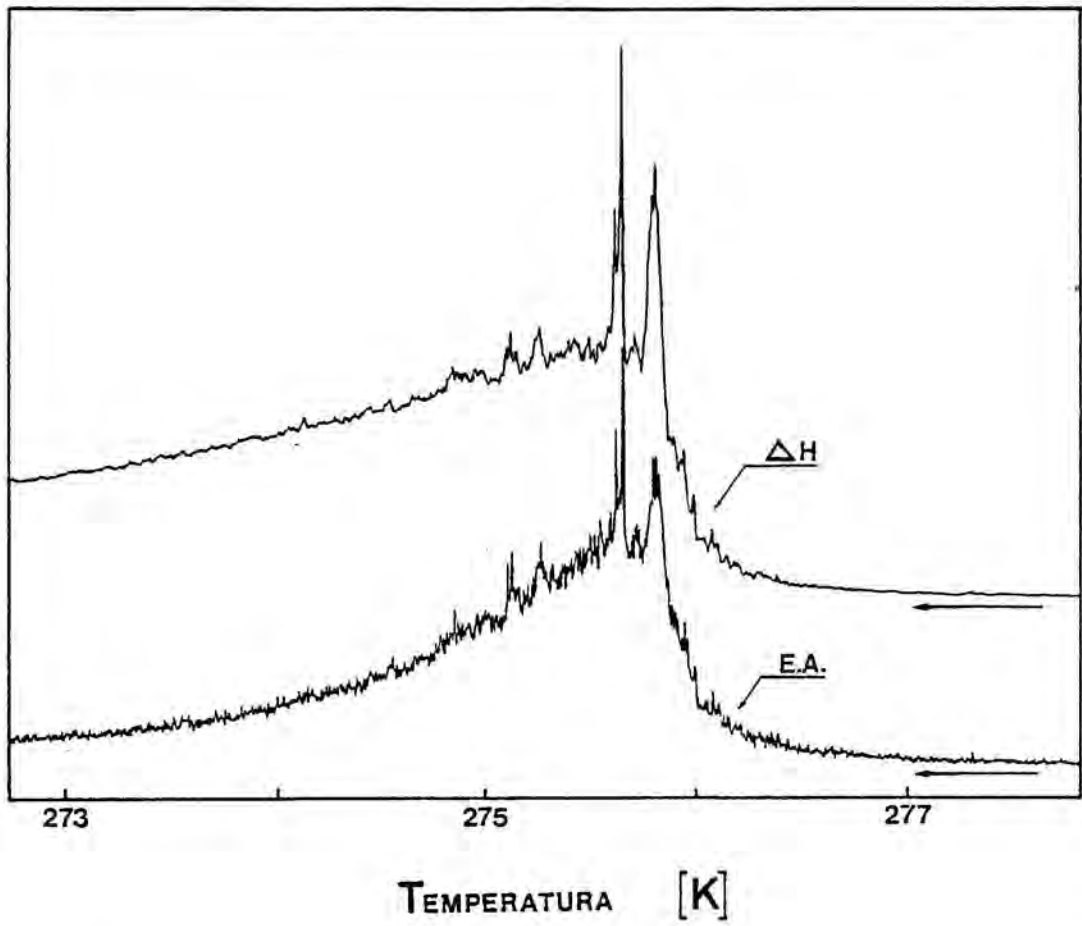


Fig. 23.3 (b).

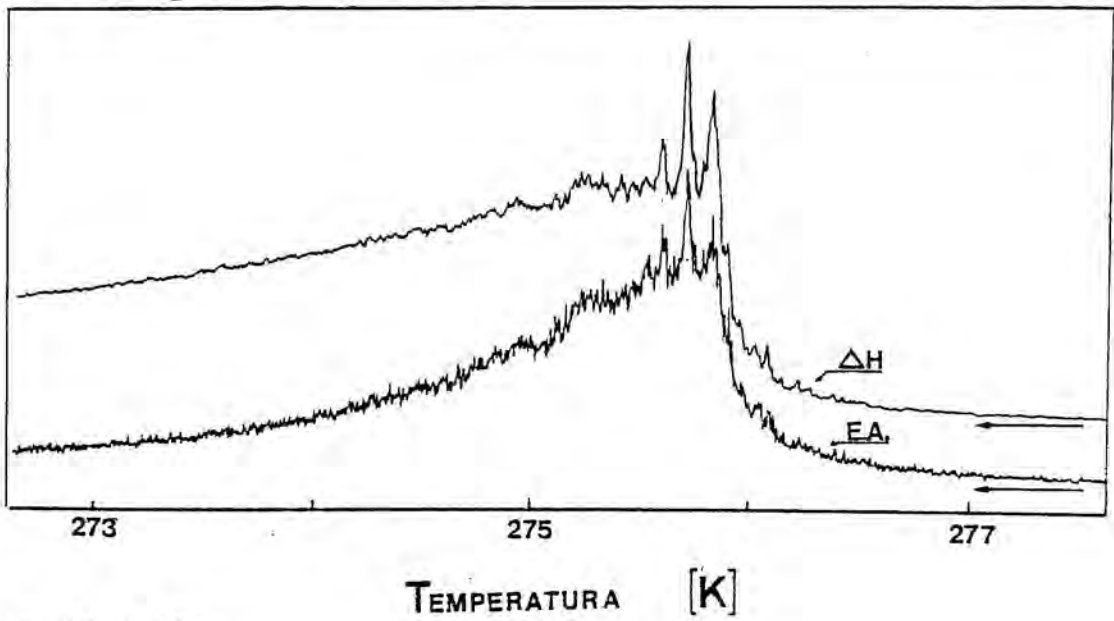


Fig. 23.3 (c).

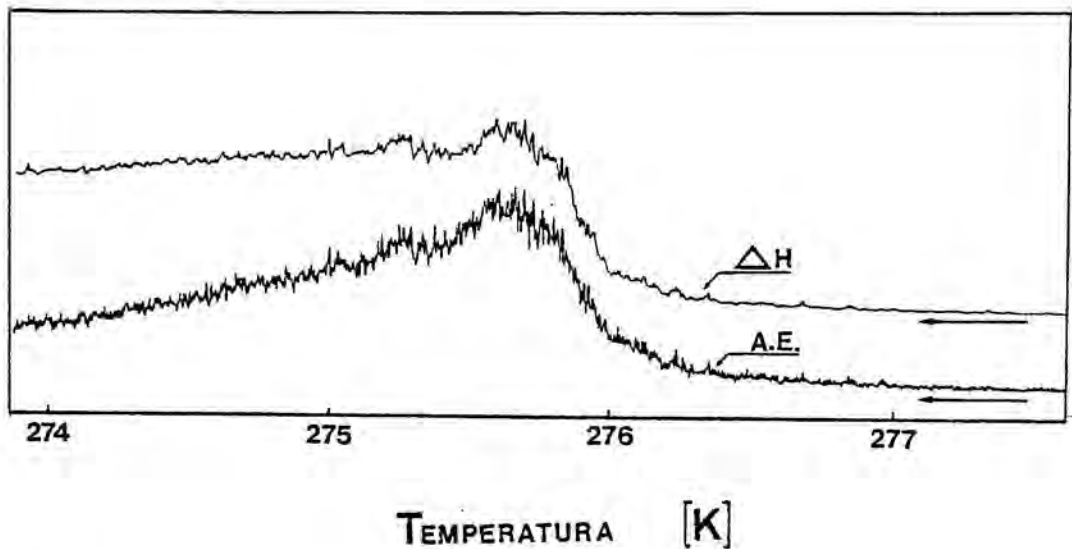


Fig.23.3 (d).

Tabla 3.4. Evolución en función de los ciclos térmicos de $\Delta T_{1/2}$, T_{\max} y ΔT para las transformaciones directa e inversa. Muestra 33Mb

ciclo	$\Delta T_{1/2}^{\beta \rightarrow M}$	$T_{\max}^{\beta \rightarrow M}$	$\Delta T_{1/2}^{M \rightarrow \beta}$	$T_{\max}^{M \rightarrow \beta}$	$\Delta T = T_{\max}^{M \rightarrow \beta} - T_{\max}^{\beta \rightarrow M}$
1	0.5	275.2	0.28	277.2	2.0
2	0.7	275.5	0.46	277.2	1.7
3	1.5	275.7	0.44	277.2	1.5
4	2.1	275.8	0.64	277.2	1.4
5	3.5	275.7	0.52	277.2	1.5

Todas las temperaturas se dan en grados Kelvin.

A lo largo de los ciclos térmicos se observa también una fuerte evolución de la E.A. acumulada (n). En los primeros ciclos la E.A. disminuye de forma importante, sobre todo entre la primera y segunda transformación $\beta \rightarrow M$. Esta evolución tiende a estabilizarse a partir de un cierto número de ciclos. Las Tablas 5.3 y 6.3.

dan el valor de la E.A. correspondiente a las transformaciones $\beta \rightarrow M$ y $M \rightarrow \beta$ en función del número de ciclos para las muestras 33Mb y 33Mc.

Tabla 5.3. Muestra 33Mb.

Tabla 6.3. Muestra 33Mc.

Evolución del número de acontecimientos de E.A. en función de los ciclos térmicos para las transformaciones directa e inversa.

ciclo térmico	$n^{\beta \rightarrow M}$	$n^{M \rightarrow \beta}$
1	40.9	76.8
2	33.3	64.0
3	30.7	69.1
4	30.7	71.7
5	30.7	66.5

ciclo térmico	$n^{\beta \rightarrow M}$	$n^{M \rightarrow \beta}$
1	39.4	62.8
2	20.5	51.8
3	21.2	54.2
4	20.6	56.7
5	18.7	58.1
6	18.5	55.8
7	17.1	56.1
8	18.1	59.0
9	16.9	58.5

n : número de acontecimientos/ 10^6 n : número de acontecimientos/ 10^6

$$m_{33Mb} > m_{33Mc}$$

Las medidas energéticas presentadas en el apartado anterior (ver Tabla 2.3) parecen poner de manifiesto, en el caso de la transformación $\beta \rightarrow M$, una evolución (disminución) de la energía media de la E.A. a lo largo de los ciclos térmicos. De todas formas, hay que señalar que la muestra utilizada ya había sido sometida previamente a algunos ciclos térmicos.

3.5.1. Conclusiones.

Esta evolución de la transformación, y en consecuencia de las muestras, a lo largo de los ciclos puede explicarse teniendo en

cuenta que durante las primeras transformaciones (sobre todo a lo largo de la primera) se observa un importante aumento de la concentración de defectos de red (dislocaciones) (7,75,76) lo cual lleva consigo un aumento de los puntos eficaces de germinación. La transformación se realiza, pues, con menos dificultades y esto hace que la fuerza motriz disminuya de un ciclo a otro. Esto es equivalente a que M_s se acerque a T_0 y de aquí el aumento de M_s observado.

Pero por otro lado este aumento de los puntos de germinación hace que el número de dominios que aparece en la fase β aumente con el número de ciclos. Como consecuencia la probabilidad de interacción de un dominio con otro aumenta, lo cual se traduce en un aumento del intervalo de temperatura de transformación.

El hecho de que la transformación se realice cada vez de forma más continua y con una intensidad de E.A. menor nos hace pensar que los movimientos elementales de transformación son cada vez más pequeños y se presentan de forma menos correlacionada.

Como era de esperar estos resultados están en buen acuerdo y además completan los obtenidos en relación con la evolución de ΔH a lo largo de los ciclos. Señalemos que en estas últimas medidas se alcanza el estado de "estabilización" a partir de un número de ciclos inferior al que se requería en el caso de las medidas de Q . Esto podría explicarse simplemente teniendo en cuenta que las muestras utilizadas en este apartado son mucho más pequeñas que las utilizadas en las medidas de Q .



3.6. Influencia del orden en la transformación martensítica.

Ya hemos visto que el estado de orden del material tiene una gran influencia sobre las características de la transformación martensítica. En particular hemos visto que las temperaturas de transformación dependen de él. En el caso de la aleación β Cu Zn Al varios autores han estudiado este problema (42,78,79). Se observa que las temperaturas características de transformación aumentan a medida que el estado de orden del material aumenta. Rapacioli y Alhers (42) señalan que si inmediatamente después de someter el material a un tratamiento térmico a una temperatura T_Q seguido de un enfriamiento rápido a una temperatura T_0 ($T_0 > M_S$) miden la temperatura de transformación M_S (siguen la transformación midiendo la variación de la resistividad eléctrica del material), ésta es inferior a la temperatura M_S encontrada para la misma muestra cuando el proceso de enfriamiento se realiza muy lentamente. Esta última temperatura de transición coincide con la temperatura encontrada antes de que la muestra hubiera sido tratada térmicamente. Además indican que la variación de M_S , ΔM_S , depende de la temperatura T_Q (ver figura 24.3) y que existe una relación lineal entre ΔM_S y la variación relativa de resistividad de la muestra no tratada a la misma temperatura T_0 (figura 24'.3).

Interpretan estos resultados admitiendo que después del temple un cierto desorden queda "congelado", y en consecuencia aparece una diferencia suplementaria de entalpía entre las fases β y M. Esta interpretación se confirma por el hecho que a temperaturas tan bajas como 273 K hay una relajación del efecto producido por el temple lo que impide poder interpretar este efecto en función de una variación de la concentración de defectos de red.

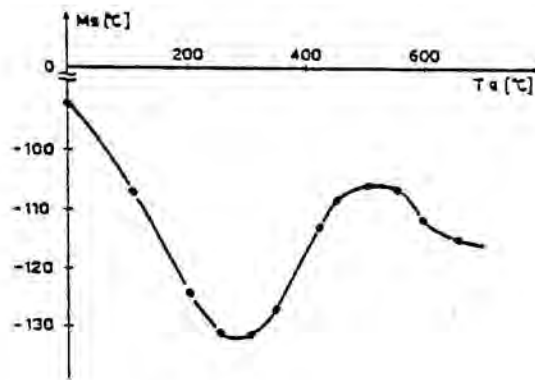


Fig.24.3. Variación de la temperatura M_s en función de T_Q .

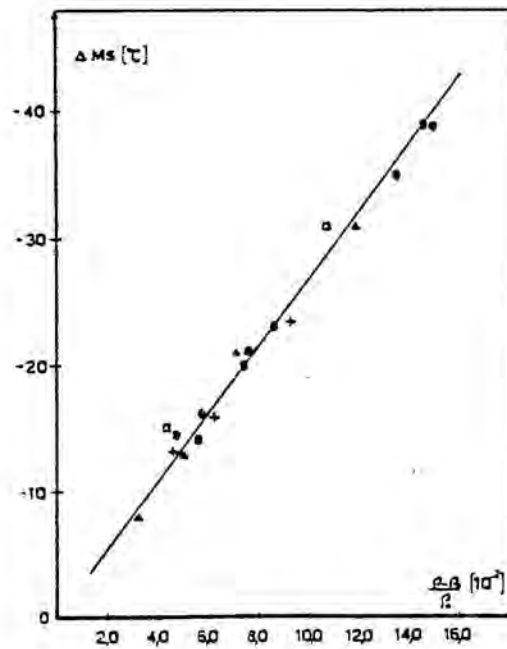


Fig.24.3. ΔM_s en función de la variación relativa de resistividad para tres muestras (\blacktriangle , \blacksquare , \bullet) y $T_Q \leq 200^\circ\text{C}$; $+$ corresponde a $T_Q > 260^\circ\text{C}$.

Por otro lado Cook y Brown (80) han estudiado la evolución de la temperatura M_s con el tiempo a una temperatura T , para muestras sometidas al mismo proceso (T_Q comprendido entre 330 K y 410 K). Observan que el proceso de evolución es térmicamente activado y miden una energía de activación de (0.67 ± 0.05) eV.

3.6.1. Método experimental.

Para el estudio de la variación de la temperatura M_s en función del parámetro de orden a larga distancia nuestro sistema de medida con programación de temperatura tiene el inconveniente de no poder ser utilizado para medir esta temperatura inmediatamente después del temple.

En su lugar hemos medido la diferencia de entalpía ΔH correspondiente al proceso de relajación que tiene lugar a temperatura constante. Podemos admitir que esta energía será proporcional a la variación de una propiedad característica del material tal como su resistividad eléctrica. Pero hemos visto que la variación de esta propiedad es proporcional al incremento de M_s , ΔM_s . Deducimos pues que ΔM_s e ΔH serán proporcionales. Por tanto la medida de la energía ΔH en función de la temperatura de tratamiento térmico deberá darnos la evolución de ΔM_s en función de dicha temperatura.

La figura 25.3. da un esquema del proceso experimental, que puede descomponerse en los apartados siguientes :

- a) Se calienta la muestra a una temperatura T_i siempre inferior a T_c (DO_3) durante el tiempo suficiente para alcanzar el parámetro de orden a larga distancia de S_i correspondiente al equilibrio a esta temperatura.

Si $T_i \leq 373 \text{ K}$ la muestra se calienta en un baño de agua. Para T_i comprendido entre 373 K y 473 K se utiliza un baño de aceite, y finalmente para temperaturas superiores a 473 K baños de sales fundidas.*

- b) Enfriamiento rápido en agua a una temperatura T_f que es la temperatura de medida. En este proceso queda "congelado" un cierto desorden residual. El parámetro de orden a larga distancia toma el valor S'_i , diferente del correspondiente al equilibrio termodinámico a T_f (S_f). En principio S'_i es también diferente de S_i debido a que el proceso de enfriamiento se realiza a una velocidad finita. Más adelante veremos las consecuencias de este hecho.
- c) Introducción rápida de la muestra en el calorímetro. La medida del fenómeno térmico se inicia unos 15 min después del temple. Este tiempo es el necesario para conseguir la estabilización del calorímetro. La determinación del termograma correspondiente a estos primeros instantes se hace por extrapolación. La duración total del proceso es del orden de las 70 horas.

En la figura 26.3. damos los termogramas correspondientes a las manipulaciones realizadas para temperaturas T_i diferentes y $T_f = 300.5 \text{ K}$ (temperatura del calorímetro).

La precisión en las medidas de ΔH ha sido evaluada en $\pm 6\%$. Las principales causas de error son:

* Las temperaturas de los baños térmicos están controladas a $\pm 1 \text{ K}$.

- La deriva de la línea de base que ha sido evaluada en un equivalente a $\pm 15 \mu\text{W}$ por día. El ruido de fondo es despreciable.
- La extrapolación del termograma durante los primeros 15 min.

Para la realización de este estudio hemos utilizado una muestra cilíndrica policristalina de 54.0 g de masa, cortada en el lingote 552L. Previamente ésta había sido sometida a un tratamiento térmico a 1070 K seguido de un temple en agua.

Las temperaturas críticas de orden de la muestra son $T_c(\text{B2}) = 790 \text{ K}$ y $T_c(\text{DO}_3) = 550 \text{ K}$ y su temperatura M_s medida en el estado ordenado es de 297 K.

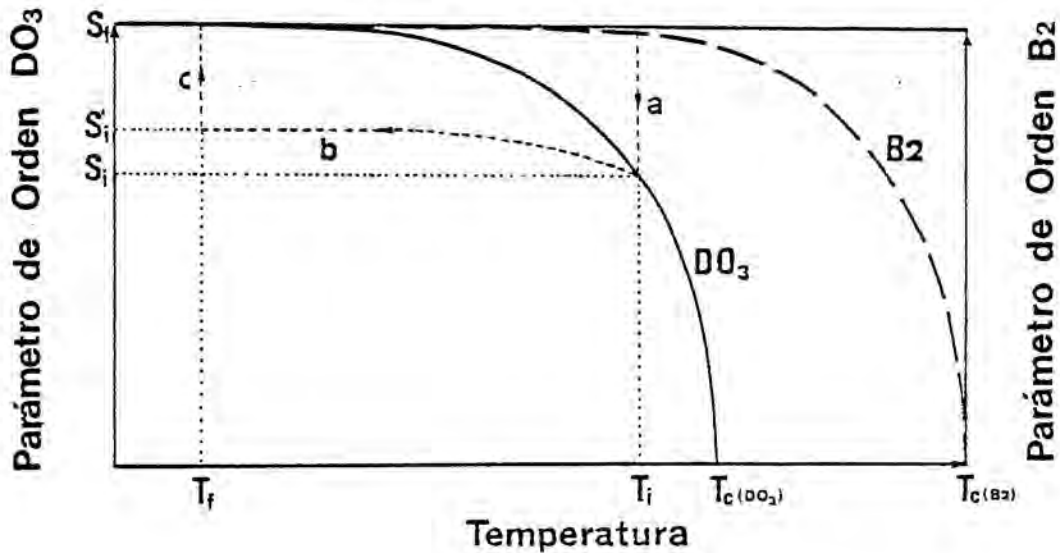


Fig. 25. 3. Esquema del proceso experimental.

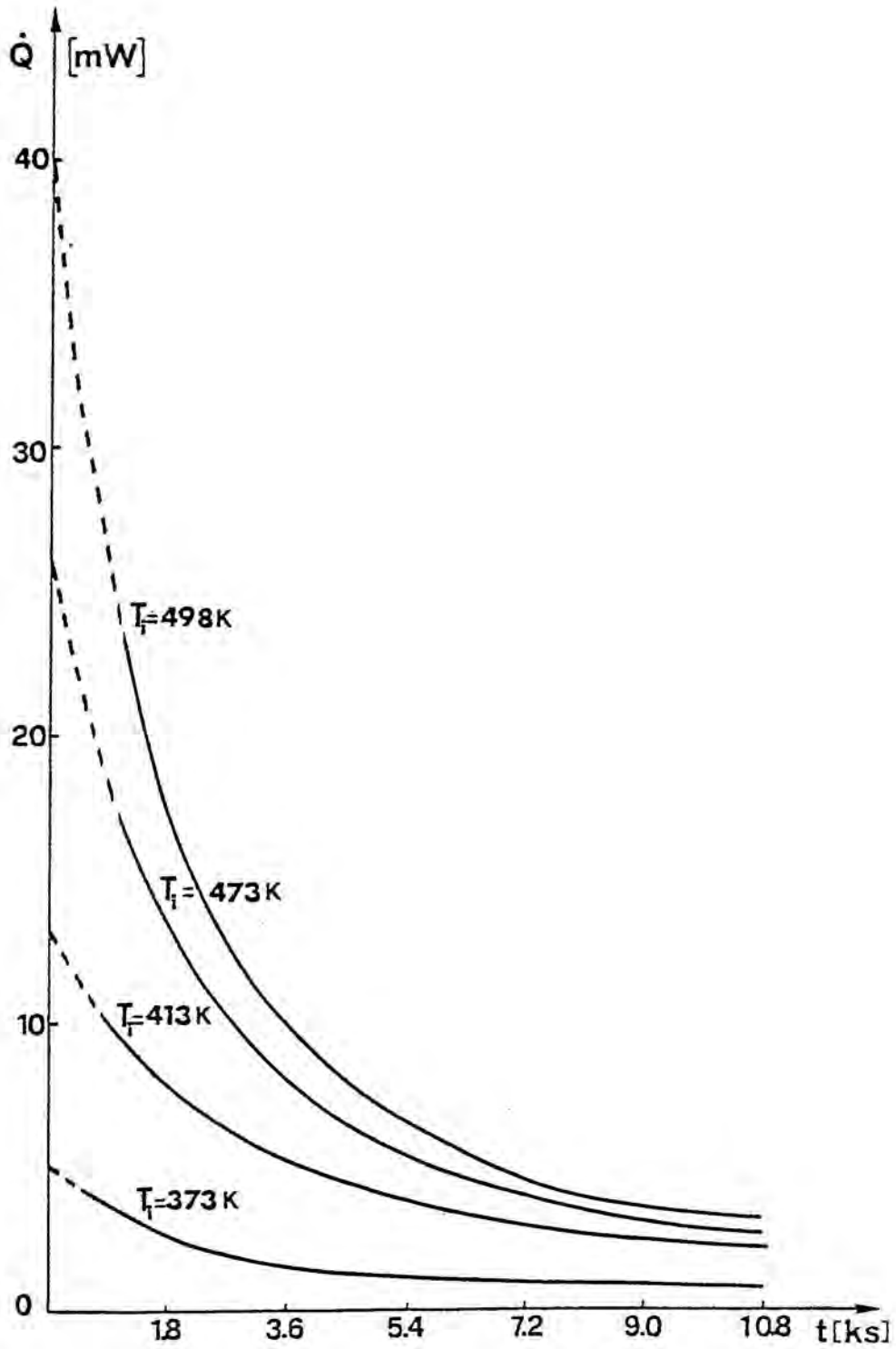


Fig 26.3. Termogramas correspondientes a temperaturas T_i diferentes durante las tres primeras horas. A trozos la parte extrapolada.

3.6.2. Resultados experimentales.

Hemos analizado, en un principio, el tiempo necesario para alcanzar el estado de orden correspondiente al equilibrio (S_i) a la temperatura T_i . Para ello hemos medido la energía liberada a T_f en función del tiempo durante el cual la muestra ha permanecido a T_i . La figura 27.3 muestra el resultado correspondiente a $T_i = 413\text{ K}$ y $T_f = 300.5\text{ K}$. Se observa que la energía liberada es constante para tiempos de recocido superiores a los 300 s. A temperaturas T_i del orden de los 345 K hemos comprobado que 600 s son suficientes para alcanzar el parámetro de orden de equilibrio, mientras que para $T_i = 413\text{ K}$ son suficientes tiempos que no sobrepasan los 300 s.

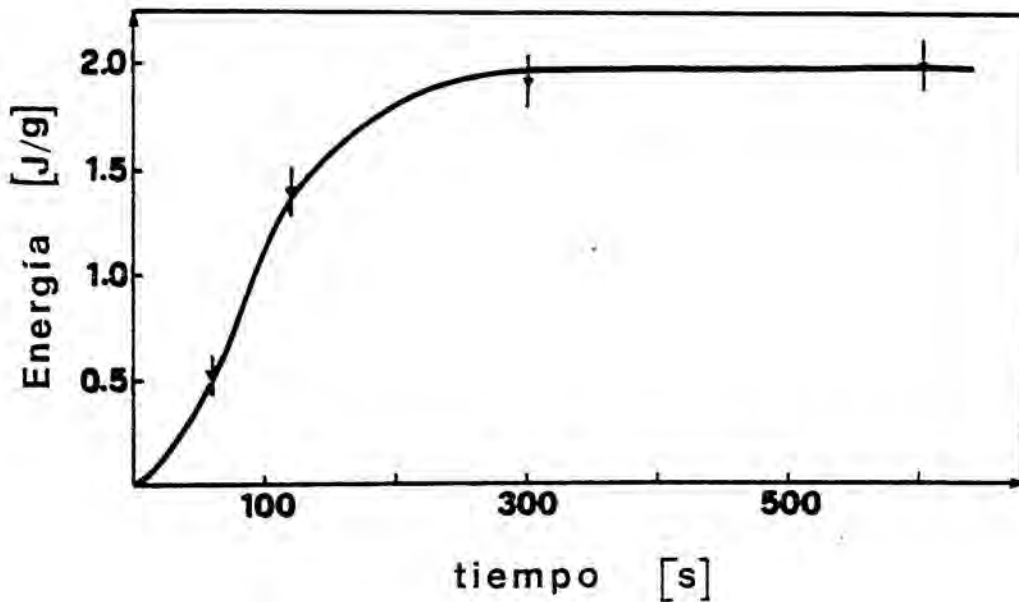


Fig 27.3. Energía liberada a $T_f = 300.5\text{ K}$ en función del tiempo de recocido a $T_i = 413\text{ K}$.

3.6.2.1. Energía liberada.

Hemos medido la energía liberada a T_f en función de la temperatura T_i del tratamiento térmico. En la figura 28.3. observamos que esta energía ΔH aumenta con la temperatura T_i hasta una temperatura del orden de 520 K a partir de la cual ΔH decrece.

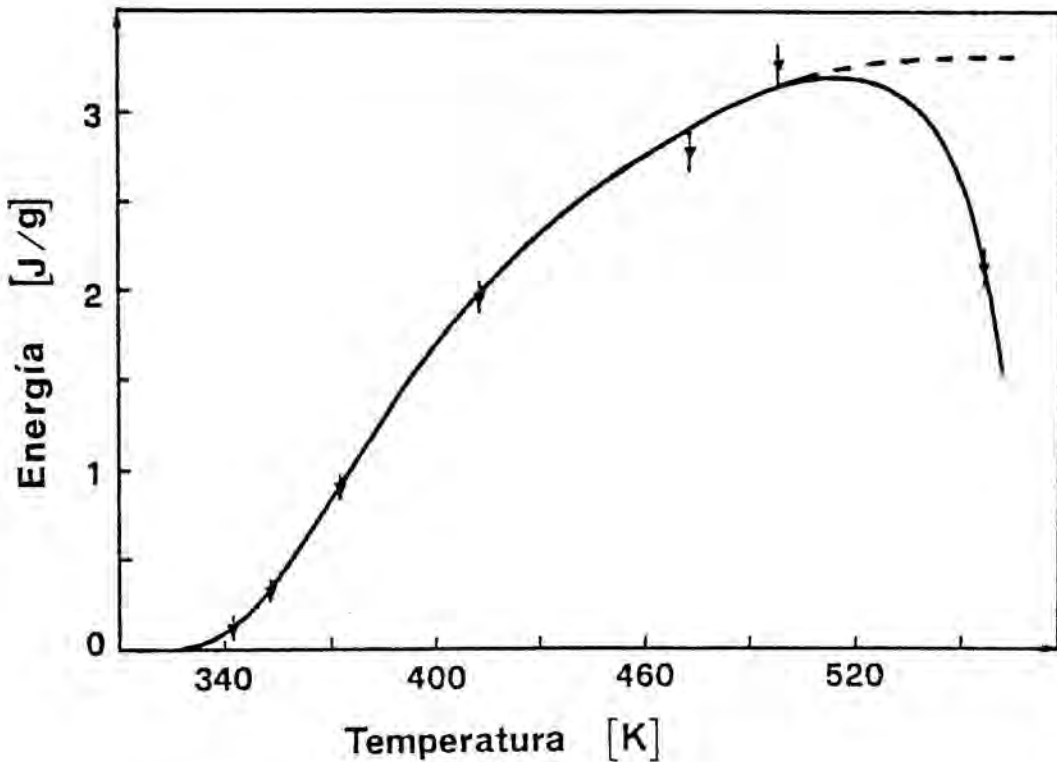


Fig. 28.3. Variación de la energía liberada ΔH a $T_f = 300.5$ K en función de T_i .

Este comportamiento de ΔH coincide con el encontrado por Rappacioli para M_s (fig. 24.3). Este autor, trabajando con una aleación de

composición diferente, observa un mínimo a una temperatura de 555 K.

Este resultado y el hecho que la energía liberada, en el caso en que la velocidad de enfriamiento es muy pequeña, sea nula, confirma la hipótesis según la cual hemos considerado que ΔH y ΔM_s son proporcionales.

Si el parámetro de orden B2 no quedase afectado por el tratamiento térmico a T_i , la energía liberada debería saturar para temperaturas $T_i > T_c$ (DO_3). Esto, como hemos visto, no se observa ya que en este margen de temperaturas la precipitación de las correspondientes fases de equilibrio termodinámico (fases α y γ) es difícilmente evitable.

Para justificar esta interpretación, la misma muestra que había sido llevada a $T_i = 553$ K se llevó a 413 K y se midió la energía liberada a $T_f = 300.5$ K encontrándose una energía menor ($\Delta H = 1.574$) a la encontrada antes de que la muestra fuera llevada a 553 K, de tal forma que la proporción de energía perdida (dentro del margen de error de medida) es la misma a $T_i = 413$ K y $T_i = 553$ K (la energía que deberíamos medir para $T_i = 553$ K se evalúa por extrapolación). Además hemos observado que la energía liberada por un latón $\alpha + \gamma$ al cual se ha aplicado el mismo tratamiento, es nula.

Así pues, en lo que sigue, consideraremos que el orden B2 no queda afectado por el tratamiento térmico. El fenómeno físico puede pues explicarse suponiendo una variación del orden a larga distancia DO_3 .

3.6.2.2. Cinética del proceso.

Para estudiar la cinética del proceso a partir del termograma hemos utilizado la función $y(t)$ (energía acumulada relativa)

definida por :

$$y(t) = \frac{\int_0^t W(t) dt}{\int_0^{\infty} W(t) dt} = \frac{1}{\Delta H} \int_0^t W(t) dt \quad [27.3]$$

donde $W(t)$ es la potencia liberada en el instante t . Se puede admitir que $y(t)$ es función monótona creciente de la cantidad reordenada.

Anteriormente, hemos considerado que $\Delta H \propto \Delta M_s$, así pues, teniendo en cuenta la definición de $y(t)$, vemos que

$$1 - y(t) \propto \frac{\Delta M_s(t)}{\Delta M_s} \quad [28.3]$$

donde $\Delta M_s(t)$ es la función que da la variación de ΔM_s con el tiempo. De acuerdo con nuestra hipótesis, será pues equivalente estudiar la cinética del proceso a partir de $\Delta M_s(t)$ o de $y(t)$.

Para una misma temperatura de medida $T_f = 300.5 \text{ K}$, la figura 29.3 muestra las curvas $y = f(t)$ correspondientes a diferentes temperaturas T_i . Observamos que la cinética del proceso depende de T_i . Esta es más rápida a medida que T_i aumenta.

Hemos ajustado estos resultados a una cinética empírica del tipo Melh-Johnson (81),

$$y(t) = 1 - e^{-(t/\tau)^n} \quad 29.3$$

En esta ecuación τ representa el tiempo de relajación del proceso. Hemos calculado τ y n por regresión lineal ($\ln \ln (1 - y)^{-1}$ respecto a $\ln t$) y hemos encontrado en todos los casos un coeficiente de regresión $r \sim 0.999$.

Hemos constatado que τ así calculado difiere en menos del 6% del τ_g calculado directamente sobre la figura 29.3 (tiempo para el cual $y = 1 - e^{-1} \approx 0.63$). Este resultado nos da una indicación sobre la bondad del método y justifica, junto con el valor de n , la utilización de la cinética de Melh-Johnson.

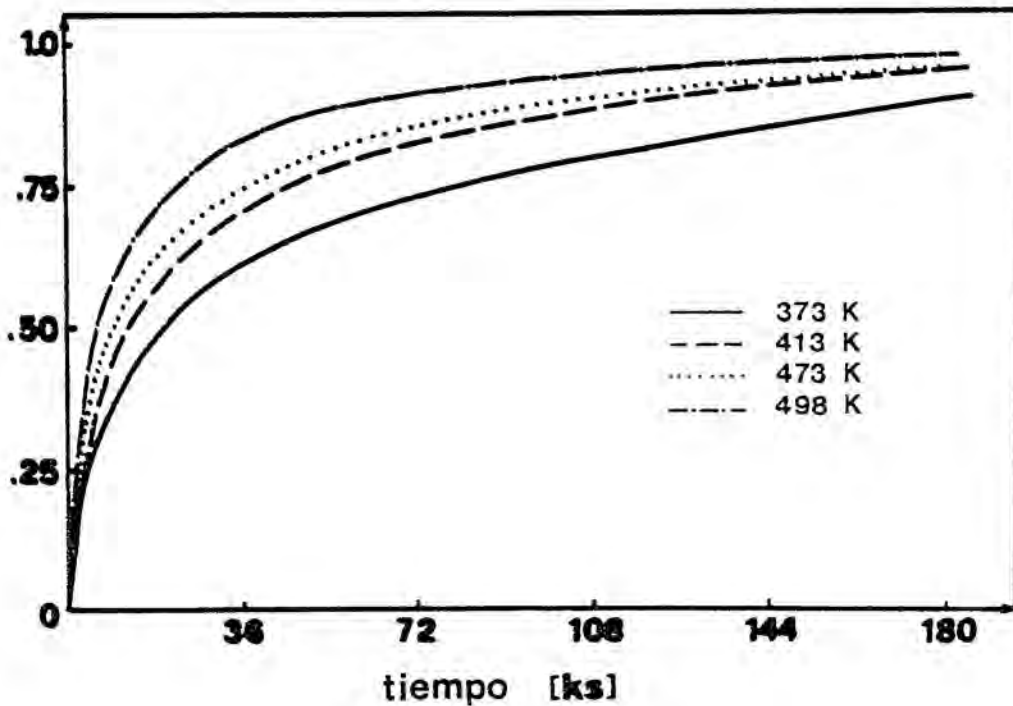


Fig. 29.3. Energía acumulada relativa en función del tiempo para temperaturas T_i diferentes ($T_f = 300.5$ K).

En la Tabla 7.3. se dan los valores de τ_g , τ , n y r para las diferentes temperaturas T_i y $T_f = 300.5$ K.

Tabla 7.3. Valores numéricos de τ_g , τ , n y r en función de la temperatura de tratamiento térmico T_i para $T_f = 300.5 \text{ K}$.

T_i (K)	τ_g (ks)	τ (ks)	n	r
353	56.7	53.6	0.788	0.9992
373	40.7	42.3	0.540	0.9992
413	24.8	25.9	0.572	0.9988
473	16.5	17.3	0.520	0.9991
498	12.6	12.5	0.516	0.9994

La dependencia de τ en T_i se puede interpretar si suponemos que el proceso de reordenamiento se realiza por medio de un mecanismo de difusión por vacantes. Si suponemos además que la concentración de vacantes correspondiente al equilibrio a T_i queda "congelada" a T_f por el proceso de temple, el tiempo de relajación τ deberá comportarse de acuerdo con la ecuación

$$\tau = A \exp (E_{VF} / k T_i) \quad [30.3]$$

donde E_{VF} es la energía de formación de vacantes. En la figura 30.3. representamos $\ln \tau$ en función de $1/T_i$ para los valores de τ y T_i dados en la Tabla 7.3. Deducimos un valor $E_{VF} = (0.16 \pm 0.02) \text{ eV}$. Este valor es extremadamente pequeño si se compara con los valores de energía de formación de vacantes correspondiente a otras aleaciones b.c.c. (0.45 eV para el Cu Zn (82), 0.32 - 0.40 eV para el Au Cd (83)). Esto se debe, probablemente, al hecho que la masa de la muestra es relativamente grande y que el proceso de enfriamiento no es suficientemente rápido. La consecuencia es que la proporción de vacantes congeladas es menor cuando T_i aumenta. Esto se ha con-

firmado a partir de medidas realizadas con una velocidad de enfriamiento menor que la habitual. De estas medidas se deduce una energía de formación de vacantes aparente, aún menor (ver figura 30.3).

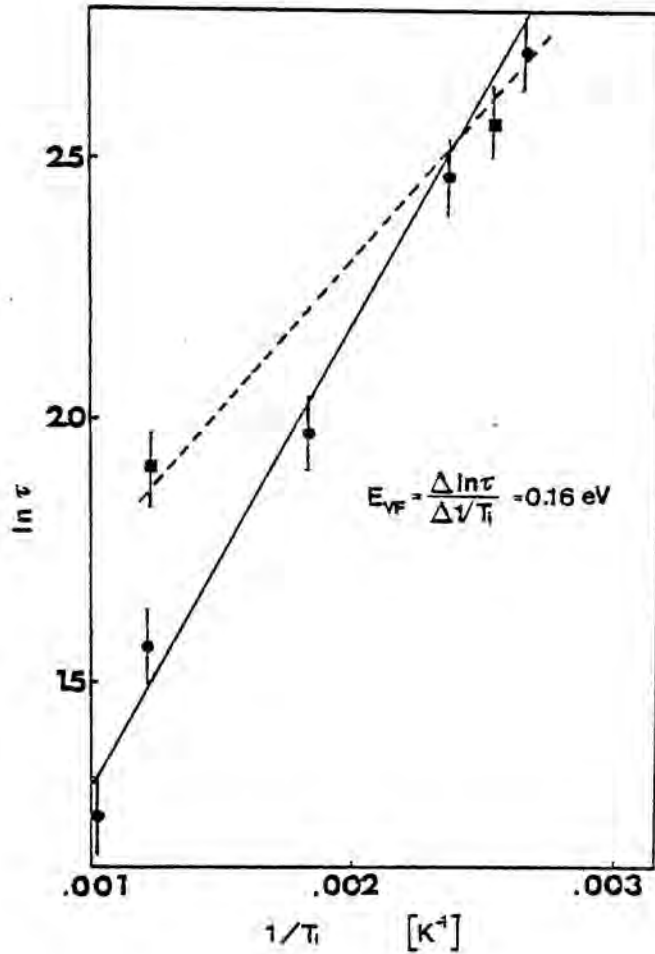


Fig.30.3. $\ln \tau$ en función de $1/T_i$. Comprobación de la ecuación 30.3.

■ Manipulaciones realizadas con una velocidad de enfriamiento más lenta que la habitual.

El estudio teórico de un proceso de reordenamiento en condiciones isoterma ha sido realizado por Gerschwend et al. (39). En el caso en que el estado inicial es próximo al estado final, encuentran una variación con el tiempo del parámetro de orden del tipo :

$$\frac{\delta S_i(t)}{\delta S_i(t=0)} = \sum_{j=1}^4 C_{ij} e^{-t/\tau_j} \quad i = 1 \dots 4 \quad [31.3]$$

Los cálculos están realizados en el caso de una aleación estequiométrica AB suponiendo que la reordenación se realiza mediante un mecanismo de difusión por vacantes. La densidad de vacantes se supone constante. En la ecuación [31.3] S_1 es el parámetro de orden a larga distancia, S_2 a corta distancia y S_3, S_4 son parámetros de orden correspondientes a las vacantes.

Si en nuestro caso suponemos que S_2 (parámetro de orden a corta distancia) no varía y teniendo en cuenta que $C_{ij, i=3,4} \ll C_{ij, i=1,2}$ (39), tendremos que

$$\frac{\delta S_1(t)}{\delta S_1(t=0)} = C_{1,1} e^{-t/\tau_1} \quad [32.3]$$

Si a partir de $y(t)$ definimos un parámetro de orden a larga distancia $S(t)$ en función del tiempo de la forma :

$$y(t) \propto 1 - \frac{S(t) - S'_i}{S_f - S'_i}$$

donde S'_i es el parámetro de orden para $t = 0$ y S_f el parámetro de orden correspondiente al equilibrio, teniendo en cuenta la ecuación em-

pírica [29.3], tendremos que

$$\frac{S(t) - S'_i}{S_f - S'_i} \propto e^{-(t/\tau)^n}$$

Comparando esta ecuación con la ecuación [32.3] podríamos decir que n es un parámetro que a una temperatura T_f dada indica lo alejadas que están del equilibrio las condiciones iniciales ($n = 1$ indica que estamos muy próximos al equilibrio).

En nuestro caso, efectivamente, parece que n se acerca a la unidad a medida que T_i se acerca a T_f (ver Tabla 7.3)

3.6.2.3. Energía de activación del proceso de orden.

Hemos realizado medidas a temperaturas T_f diferentes para una misma temperatura $T_i = 413$ K. En el margen de temperaturas T_f de trabajo, observamos que ΔH es constante y, como era de esperar, que la cinética del proceso depende de T_f . La figura 31.3 muestra las curvas $y(t)$ en función del tiempo para las diferentes temperaturas T_f .

Como en el caso anterior hemos ajustado una ecuación del tipo Melh-Johnson a nuestras curvas experimentales obteniendo un tiempo de relajación τ (Tabla 8.3) para cada temperatura T_f . Esta constante de tiempo depende de T_f según una ley de Arrhenius

$$\tau = B \exp E_M / k T_f$$

donde E_M es la energía de migración del proceso de orden. Hemos encontrado un valor de

$$E_M = (0.30 \pm 0.03) \text{ eV}$$

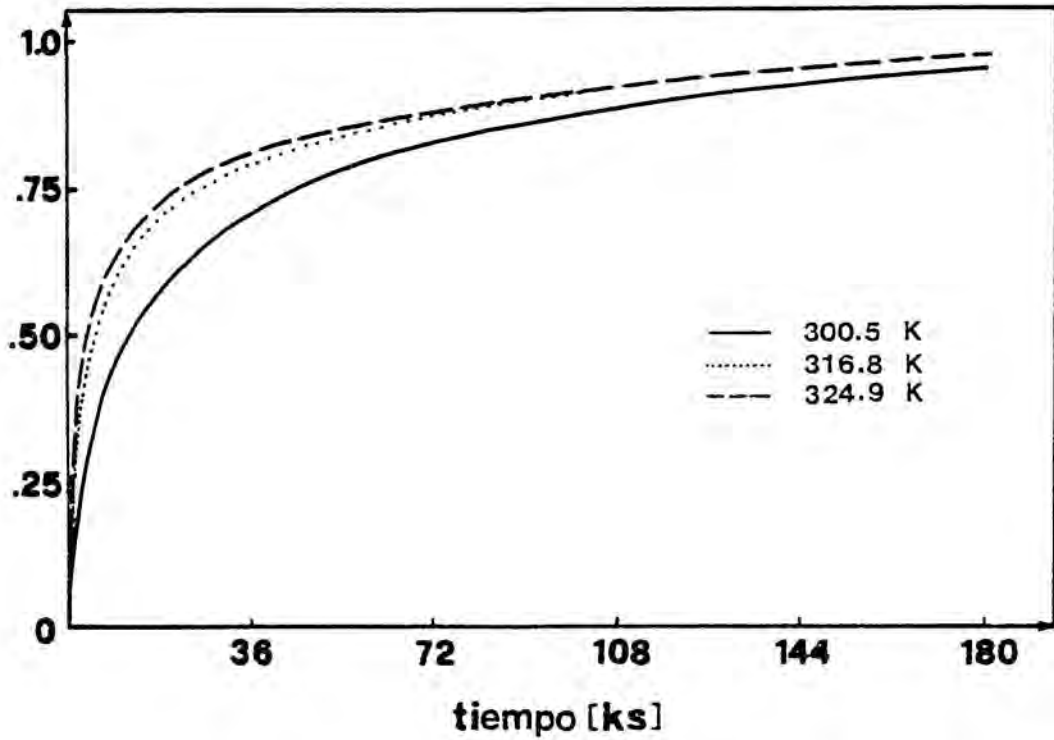


Fig.31.3. Energía acumulada relativa y en función del tiempo para diferentes temperaturas T_f . $T_i = 413$ K.

Tabla 8.3. Valores numéricos de τ y n en función de la temperatura T_f para $T_i = 413$ K.

T_f (K)	τ (ks)	n
300.5	29.5	0.57
316.8	13.5	0.48
324.9	10.8	0.43

Este resultado no es comparable con el encontrado por Cook y Brown ya que la energía de activación encontrada por estos autores es la suma de $E_M + E_{VF} = 0.67$ eV (estudian la evolución de M_S en función del tiempo durante el cual la muestra es mantenida a T_i). En nuestro caso la suma $E_M + E_{VF}$ no es significativa puesto que el valor hallado para E_{VF} es menor que el real. Si tomamos como valor $E_{VF} = 0.40$ eV (valor encontrado en otra aleación b.c.c.) tendremos

$$E_M + E_{VF} = 0.70 \text{ eV}$$

que coincide con el resultado hallado por los citados autores.

3.6.2.4. Evolución de las temperaturas de transformación con el tiempo.

Presentamos, para finalizar, la evolución de las temperaturas características de las transformaciones directa e inversa con el tiempo. Debido a la imprecisión en la medida de las temperaturas M_S , M_f , A_S , A_f , hemos realizado el estudio a partir de las temperaturas $T_{\max}^{\beta \rightarrow M}$ y $T_{\max}^{M \rightarrow \beta}$ que son las que corresponden a los máximos de los termogramas de las transformaciones directa e inversa respectivamente. Los valores de estas temperaturas se dan con una imprecisión de ± 0.5 K.

La muestra estudiada ha sido llevada a $T_i = 473$ K y hemos medido $T_{\max}^{\beta \rightarrow M}$ y $T_{\max}^{M \rightarrow \beta}$ para distintos tiempos después del temple. En la figura 32.3 se muestran los resultados obtenidos. Es interesante destacar que la histéresis de transformación $\Delta T = T_{\max}^{M \rightarrow \beta} - T_{\max}^{\beta \rightarrow M}$ permanece constante. Este resultado confirma una vez más que es la variación del orden la causante del fenómeno.

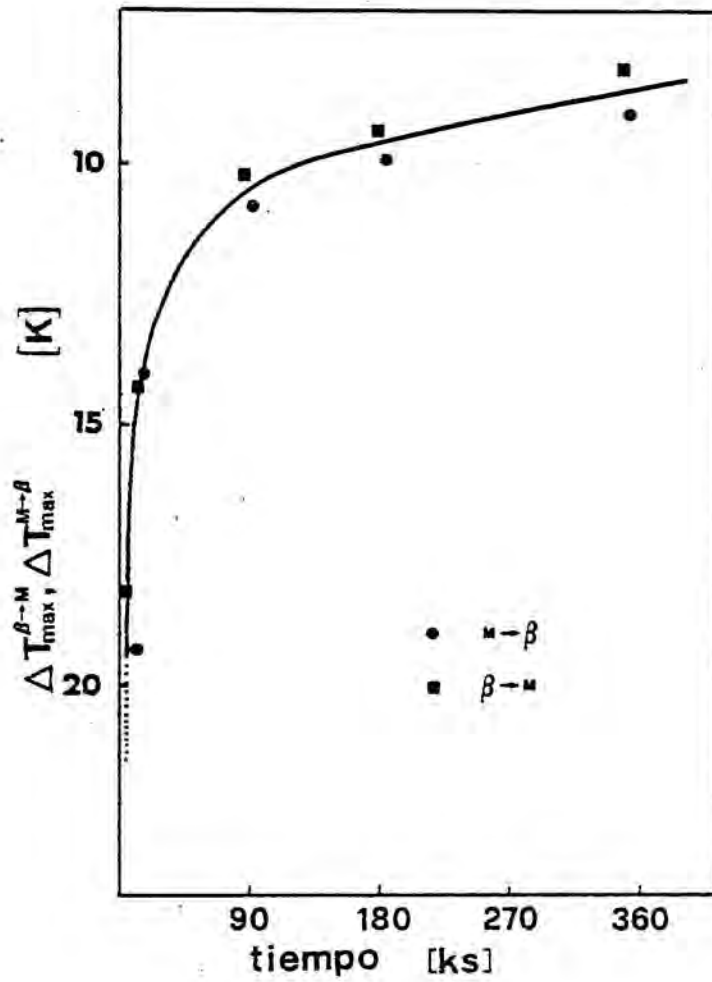


Fig.32.3. Evolución con el tiempo de $\Delta T_{\max}^{\beta-m}(t)$ y $\Delta T_{\max}^{m-\beta}(t)$.

$$\Delta T_{\max}(t) = T_{\max}(\infty) - T_{\max}(t).$$

CONCLUSIONES

Conclusiones.

Hemos realizado un estudio de la transformación martensítica ($\beta \rightarrow M$) y de la transformación inversa ($M \rightarrow \beta$) a partir de nuestro dispositivo de medida. Los resultados experimentales obtenidos nos permiten deducir las siguientes conclusiones:

Las características del calorímetro JLM E-4, en particular, su gran sensibilidad y buena estabilidad de la línea de base, la utilización de un corrector de inercia, que no aumenta de forma significativa el ruido de fondo y permite obtener una excelente rapidez de respuesta, junto con la posibilidad de poder realizar medidas simultáneas de emisión acústica sobre una misma muestra laboratorio, con un dispositivo cuyo ruido de fondo ($\sim 1 \mu V$) permite registrar señales de muy poca amplitud, nos han permitido realizar un estudio entálpico y cinético de la transformación.

Para una muestra "virgen", la entalpía de transformación evoluciona a lo largo de los ciclos térmicos pudiéndose afirmar que el estado de la muestra varía de uno a otro. A partir de un cierto número de ciclos, que dependen de la muestra, se alcanza una estabilización casi completa en la cual la transformación es prácticamente reproducible de un ciclo a otro, es decir, el estado de la muestra después de cada ciclo es, aparentemente, casi reproducible.

Estos resultados se interpretan en función de una energía elástica de acomodación almacenada, principalmente, en los límites de los granos y variable de un ciclo a otro.

En el estado de estabilización, los resultados más importantes obtenidos para las diferentes muestras son (\bar{Q} son los valores

medios de Q para los diferentes ciclos) :

Muestra	$\bar{Q}^{\beta \rightarrow M}(\text{J})$	$\bar{Q}^{M \rightarrow \beta}(\text{J})$	$T_{\text{max}}^{\beta \rightarrow M}(\text{K})$	$T_{\text{max}}^{M \rightarrow \beta}(\text{K})$	$\Delta h(\text{J/g})$
33M1	86.4	87.2	274.5	278	6.3
33M2	77.0	77.0	269.5	274	5.9
266L	83.2	82.7	293	298	6.7
L1	13.5	13.5	266	277	5.1

Las medidas simultáneas de la E.A. y de la entalpía de transformación nos han permitido concluir que tanto en la transformación $\beta \rightarrow M$ como en la transformación $M \rightarrow \beta$ no existe proporcionalidad entre el volumen transformado y la E.A. generada.

Como la E.A. generada por unidad de volumen es siempre superior en la zona de aparición de los primeros dominios de martensita en el seno de la fase β y en la de su desaparición (son los últimos en hacerlo), deducimos que la cinética correspondiente a su transformación es más rápida que la correspondiente a los dominios siguientes.

Tanto a nivel global como a nivel elemental, la cinética de la transformación $M \rightarrow \beta$ es siempre más rápida que la correspondiente a la transformación $\beta \rightarrow M$.

La aparición, en la transformación $\beta \rightarrow M$, de ciertos picos de origen térmico y acústico que representan a un gran número de acontecimientos elementales de E.A., correlacionados entre sí, nos permite decir que la transformación de un dominio se realiza o bien de forma discontinua o bien produciendo un fenómeno de trans-

formación en avalancha de los dominios vecinos, sin que en la actualidad seamos capaces de discernir entre ambas posibilidades.

Un estudio más detallado de la evolución de la transformación indica que M_s y $\Delta T_{1/2}^{\beta \rightarrow M}$ aumentan a lo largo de los ciclos. Este hecho se explica suponiendo un aumento de los sitios útiles de germinación. La hipótesis está justificada teniendo en cuenta el aumento de dislocaciones (observado por otros autores) con el número de ciclos.

A su vez la transformación se realiza de forma más continua y con una intensidad de E.A. generada menor, que nos permite concluir que los movimientos elementales de transformación son cada vez más pequeños y se presentan de forma menos correlacionada.

La transformación $M \rightarrow \beta$ sufre pocas variaciones a lo largo de los ciclos, sólo el intervalo de temperaturas de transformación aumenta, pero se mantiene siempre inferior al correspondiente a la transformación $\beta \rightarrow M$.

Después de un tratamiento térmico a temperaturas moderadas seguido de un enfriamiento rápido, las temperaturas de transformación varían, restableciéndose después de un cierto tiempo en un proceso de evolución térmicamente activado. El fenómeno se interpreta admitiendo una variación del orden a larga distancia DO_3 de la matriz β .

A N E X O S

Anexo 1. Corrección de un termograma por filtraje inverso analógico (84-90).

La respuesta $h(t)$ a una impulsión $\delta(t)$ de un sistema calorimétrico puede escribirse de la forma

$$h(t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i e^{-\omega_i t} \quad [1.A1]$$

La transformada de Laplace de $h(t)$ vendrá dada por

$$H(p) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{a_i}{p + \omega_i} \quad [2.A1]$$

Si todas las condiciones iniciales son nulas

$$\sum_{i=1}^{\infty} a_i = 0 ; \quad \sum_{i=1}^{\infty} a_i \omega_i = 0 ; \quad \dots ; \quad \sum_{i=1}^{\infty} a_i \omega_i^k = 0 ; \quad \dots$$

se puede escribir

$$H(p) = \left(\sum_{i=1}^{\infty} a_i \tau_i \right) \prod_{i=1}^{\infty} (p + \omega_i)^{-1} \quad [3.A1]$$

donde $\tau_i = 1/\omega_i$

La sensibilidad del calorímetro viene dada por

$$K = \int_0^{\infty} h(t) dt = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \tau_i \quad [4.A1]$$

La expresión 3.A1 se puede escribir de la forma

$$H(p) = K' \frac{1}{1 + \tau_1 p} \frac{1}{1 + \tau_2 p} \dots \frac{1}{1 + \tau_k p} \dots$$

[5.A1]

Si a la salida del sistema calorimétrico interponemos un dispositivo cuya función de transferencia sea

$$H_1^*(p) = 1 + \tau_1 p \quad [6.A1]$$

La nueva función de transferencia del sistema global será:

$$H'(p) = K \frac{1}{1 + \tau_2 p} \dots \frac{1}{1 + \tau_i p} \dots \quad [7.A1]$$

Habremos pues acelerado la respuesta del sistema al eliminar la primera constante de tiempo τ_1 . Evidentemente, desde el punto de vista teórico, podemos ir interponiendo en cascada dispositivos que nos eliminan las constantes de tiempo sucesivas τ_2, τ_3, \dots para obtener finalmente la termogénesis real.

Si eliminamos la primera constante de tiempo, la nueva respuesta impulsional del sistema vendrá dada por

$$h'(t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \left(1 - \frac{\tau_i}{\tau_i}\right) e^{-t/\tau_i} = h(t) + \tau_1 \frac{dh(t)}{dt} \quad [8.A1]$$

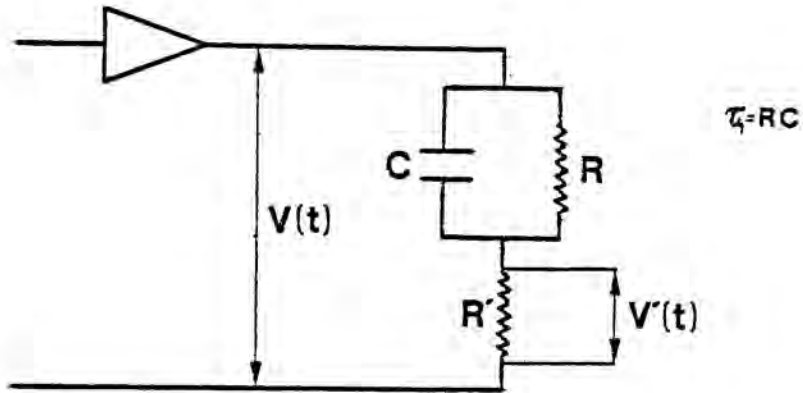
De forma análoga

$$h''(t) = h'(t) + \tau_2 \frac{dh'}{dt} = h(t) + (\tau_1 + \tau_2) \frac{dh}{dt} + \tau_1 \tau_2 \frac{d^2 h(t)}{dt^2}$$

y así sucesivamente.

[9.A1]

Es claro que en la aproximación $R \gg R'$ un circuito tal como el de la figura siguiente nos permitiría realizar nuestro propósito.



$$V'(t) = V(t) + \frac{dV(t)}{dt}$$

La introducción de un segundo corrector en serie con el primero implica una amplificación de la señal $V(t)$ lo que con un montaje simplificado tal como el empleado por nosotros supone un aumento no despreciable del ruido de fondo.

En nuestro sistema $C = 10 \mu F$ y R es variable pudiendo tomar valores comprendidos entre $2M \Omega$ y $4M \Omega$. Esto nos permite adaptar en cada situación la τ_1 más adecuada.

Anexo 2. Calibración del calorímetro por efecto Joule entre 120 K y 330 K.

La calibración del sistema calorimétrico se ha realizado por efecto Joule en un intervalo de temperaturas comprendido entre 120 K y 330 K. Se ha efectuado en las condiciones térmicas lo más parecidas posibles a las medidas reales, de forma que todas las pérdidas caloríficas se tengan en cuenta en el factor de calibración. Para ello hemos utilizado una muestra de características térmicas similares a las de las muestras estudiadas con una resistencia eléctrica R_c en su interior. La calibración se ha efectuado por desviación con una velocidad de programación de temperatura constante.

El circuito eléctrico utilizado dispone de una fuente estabilizada de tensión (15 V), de una resistencia patrón $R_p = 1000 \Omega \pm 0.001 \Omega$, en serie con la resistencia calefactora R_c , que permite conocer la intensidad I , y un voltímetro digital (Datrón 1051) para medir la tensión entre bornes de ambas resistencias (V_p , V_c). A una temperatura dada y en condiciones estacionarias el producto

$$W = I V_c = \frac{V_p}{R_p} V_c \quad [1.A2]$$

es la potencia disipada. La relación entre la tensión dada por los flujímetros Y y W nos da el factor de calibración a esta temperatura,

$$K(T) = Y/W \quad [2.A2]$$

Los valores de K para diferentes temperaturas se dan en la Tabla 1.A2 y gráficamente en la figura 1.A2.

Hemos ajustado estos valores por regresión lineal

$$K = aT + b \quad [3.A2]$$

encontrando para a y b los valores siguientes

$$a = 0.0839 \mu\text{V}/\text{mW} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$b = -2.905 \mu\text{V}/\text{mW}$$

Los cálculos de la energía liberada en un proceso han sido realizados usando la expresión 3A2 con los valores de a y b dados.

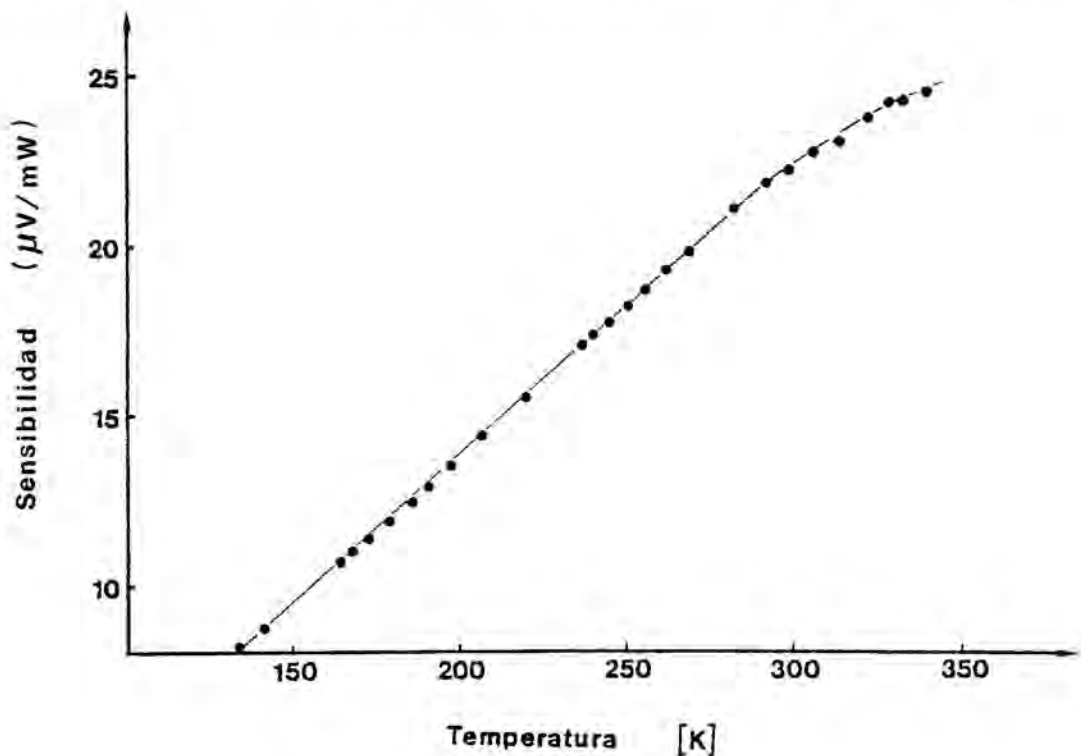


Fig.1.A2.Sensibilidad del calorímetro E-4 en función de la temperatura. Calibración por efecto Joule.

Tabla 1 . A2.

T(K)	W (mW)	Y (V)	K (V/mW)
338.6	10.654	262.6	24.65
331.8	10.659	259.9	24.40
327.6	11.337	276.0	24.34
321.3	12.088	288.4	23.86
313.0	12.092	279.5	23.12
305.2	12.922	294.7	22.80
297.9	12.928	288.4	22.31
292.8	12.931	284.9	22.03
291.5	12.940	284.0	21.95
281.6	12.952	274.2	21.17
267.9	12.966	258.2	19.91
261.5	12.973	251.0	19.35
255.0	12.979	243.9	18.79
249.7	12.985	237.7	18.30
244.3	12.990	231.5	17.82
239.6	12.994	227.0	17.47
235.9	12.998	222.6	17.12
219.3	13.012	203.0	15.60
206.2	13.027	187.8	14.42
197.0	14.954	203.0	13.57
190.3	14.963	193.2	12.91
185.9	14.967	186.9	12.49
178.8	14.975	178.0	11.89
172.7	17.342	197.6	11.39
167.5	17.348	190.5	10.98
164.0	18.746	200.3	10.68
141.5	20.333	178.0	8.76
133.7	20.340	166.5	8.18

Anexo 3. Sistema de control y regulación de temperatura.

El sistema de programación y regulación de temperatura permite realizar ciclos de temperatura de forma automática entre dos temperaturas dadas T_1 y T_2 con una velocidad de programación adaptable. A continuación damos el esquema del sistema empleado.

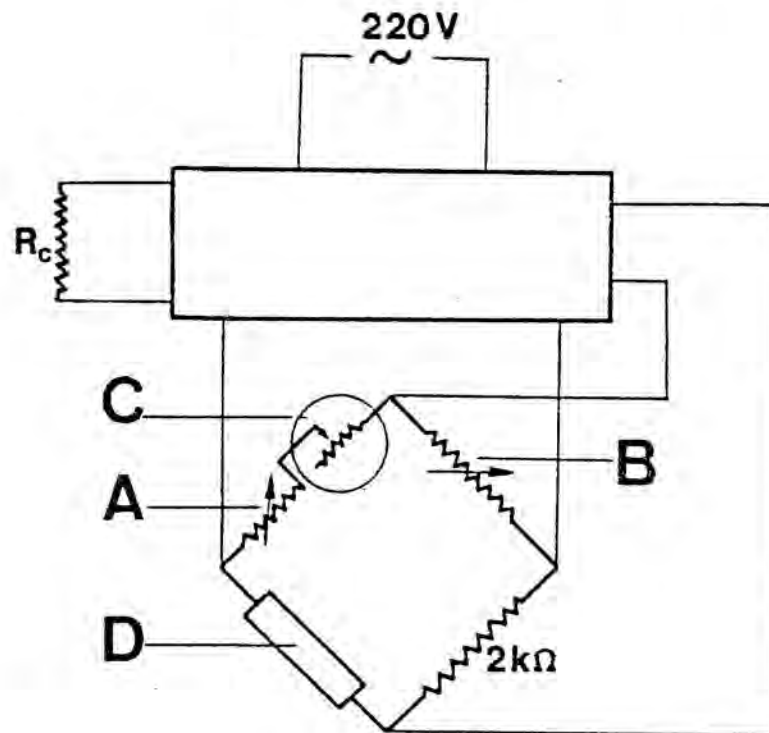


Fig.1.A3

El reostato A permite adaptar la temperatura inicial (T_1).

El reostato B permite escoger el intervalo de temperatura de trabajo ($T_1 - T_2$).

C es un potenciómetro que varía 100Ω en las 10 vueltas de un motor síncrono cuya velocidad se puede regular

(sistema de ruedas dentadas). Un sistema de "relais" permite invertir el sentido de rotación al final de cada ciclo.

La inercia del sistema experimental hace que en la inversión el paso de una velocidad de programación φ a una velocidad $-\varphi$ se realice en un cierto intervalo de temperatura en el cual dT/dt deja de ser constante. La figura 2.A3 muestra la variación de T en función del tiempo desde el momento en que se produce la inversión hasta que se recupera el régimen lineal.

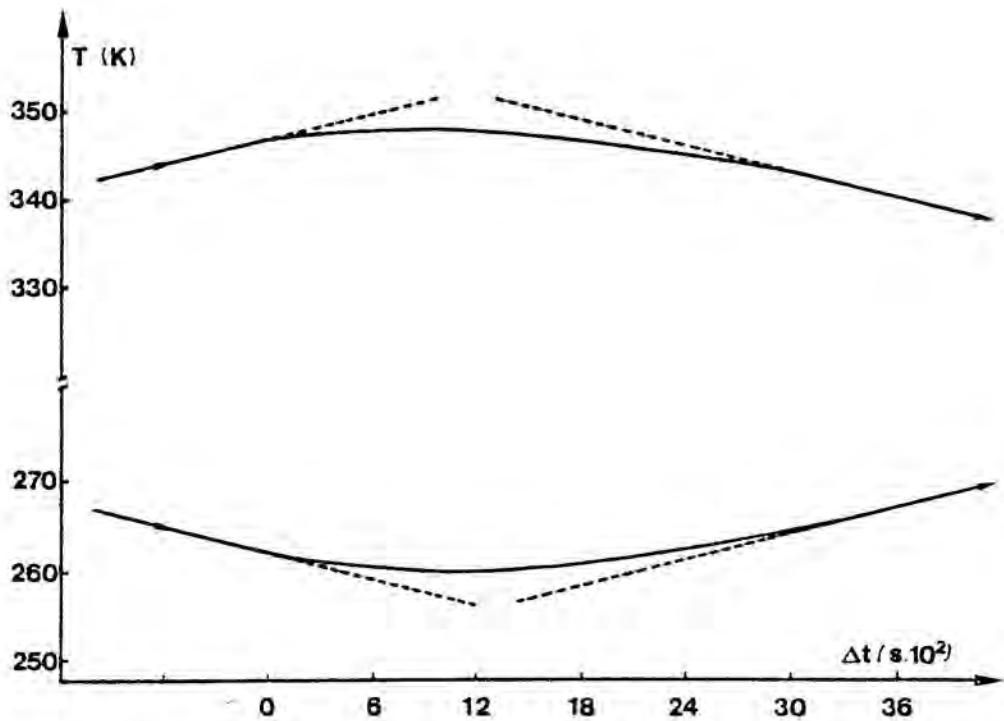


Fig. 2.A3 Inversión de la velocidad de programación en la subida y bajada de temperatura.

Las dos sondas de platino D (100Ω a $273 K$), conectadas en serie, están situadas en la cacerola interna del criostato que dispone de la resistencia calefactora R_c , la cual está conectada al sistema de regulación.

Anexo 4. Cálculo numérico de Q .

Si los ciclos térmicos se efectúan entre dos temperaturas fijas T_1 y T_2 , tendremos

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} [V(T) - \mu(T)] K^{-1}(T) dT$$

donde $V(T)$ es la tensión de salida del calorímetro, $\mu(T)$ es el factor de corrección de la línea de base y $K(T)$ la sensibilidad del calorímetro en función de la temperatura (ver Anexo 2: Calibración del calorímetro).

El dispositivo experimental nos da, en forma digital, $V(T)$ y T de forma alternativa y con un tiempo de muestreo Δt .

Por otro lado $\mu(T)$ y $K(T)$ son dos funciones conocidas de la temperatura

$$\begin{aligned} \mu(T) &= \bar{\mu} T + \mu_0 \\ K(T) &= aT + b \end{aligned}$$

donde

$$\bar{\mu} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T_1 - T_2} \quad ; \quad \mu_0 = \frac{\mu_1 - \mu_2}{T_1 - T_2} T_1 + \mu_1$$

y μ_1, μ_2 son la f.e.m. parásitas medidas respectivamente a T_1 y T_2 con $dT/dt = 0$. Los valores de a y b se dan en el Anexo 2.

La temperatura T viene dada en función de la salida analógica \bar{V} del termómetro digital por

$$T = A \bar{V} + B$$

con

$$A = 497 \text{ K/V}$$

$$B = 73.4 \text{ K}$$

Podemos pues calcular Q como :

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{i=1}^N \frac{\frac{V_i + V_{i+2}}{2} - \bar{\mu} T_{i+1} - \mu_0}{a T_{i+1} + b} 2 \Delta t = \\
 &= \sum_{i=1}^N \frac{\frac{V_i + V_{i+2}}{2} - \bar{\mu} (A \bar{V}_{i+1} + B) - \mu_0}{a (A \bar{V}_{i+1} + B) + b} 2 \Delta t \\
 &= \sum_{i=1}^N \frac{\frac{V_i + V_{i+2}}{2} - \bar{\mu} A \bar{V}_{i+1} - \bar{\mu} B - \mu_0}{a A \bar{V}_{i+1} + a B + b} 2 \Delta t
 \end{aligned}$$

El programa de cálculo utilizado nos da, además de Q (Joules), Y_{\max} (mW), T_{\max} (K) y $\Delta T_{1/2}$ (K).

Anexo 5. Valores numéricos* de $Q^{\beta \rightarrow M}$ y $Q^{M \rightarrow \beta}$ en función de los ciclos térmicos para las diferentes muestras.

Tabla 1.A5

Muestra 33M1

Ciclo	$ Q^{\beta \rightarrow M} $ (J)	$ Q^{M \rightarrow \beta} $ (J)
1	93.0	99.1
2	80.6	85.6
3	84.0	85.9
4	87.4	93.6
5	68.1	73.5
6	90.5	79.0
7	87.5	82.6
8	80.5	85.5
9	83.4	85.8
10	67.8	79.0
11	86.8	93.0
12	84.9	85.5
13	85.7	88.1
14	90.0	86.2
15	89.2	86.3
16	86.2	78.9
17	86.3	87.3
18	84.5	89.5
19	89.4	87.3
20	85.5	84.4
21	88.3	87.5
22	90.1	89.7
23	88.6	88.9
24	90.5	89.1
25	89.9	90.5
26	89.2	90.5
27	88.9	88.7
28	88.2	88.6
29	86.9	87.8
30	87.8	89.7
31	88.5	89.5
32	87.9	89.0
33	87.5	88.6

* La precisión de todas las medidas es del 1%.

34	86.0	86.8
35	86.4	87.4
36	88.7	89.3
37	88.1	88.8
38	87.8	88.8
39	87.5	88.2
40	86.7	87.7

$$\frac{1}{N} \sum Q_i^{\beta \rightarrow M} = (86.4 \pm 4.9) \text{ J}$$

$$\frac{1}{N} \sum Q_i^{M \rightarrow \beta} = (87.2 \pm 3.1) \text{ J}$$

Tabla 2.A5

Muestra 33M2

Ciclo	$ Q^{\beta \rightarrow M} \text{ (J)}$	$ Q^{M \rightarrow \beta} \text{ (J)}$
1	104.3	105.6
2	105.2	105.2
3	103.1	102.3
4	100.6	101.9
5	99.7	100.9
6	101.8	102.1
7	99.7	101.3
8	104.1	102.4
9	105.3	100.8
10	104.5	101.9
11	100.2	102.4
12	99.1	101.3
13	98.2	102.4
14	100.0	101.6
15	97.6	99.8
16	98.3	99.3
17	103.4	102.6
18	99.9	101.7
19	99.4	103.1

$$\frac{1}{Z} \sum Q_i^{\beta \rightarrow M} = (101.3 \pm 2.5) \text{ J}$$

$$\frac{1}{Z} \sum Q_i^{M \rightarrow \beta} = (102.0 \pm 1.5) \text{ J}$$

Tabla 3.A5.

Muestra 33iv12 (después de tratamiento térmico).

Ciclo	$ Q^{\beta \rightarrow M} \text{ (J)}$	$ Q^{M \rightarrow \beta} \text{ (J)}$
1	77.9	77.5
2	77.2	77.3
3	77.6	77.7
4	76.7	77.2
5	76.9	76.6
6	76.8	76.2
7	76.3	76.1
8	77.5	77.5
9	77.0	77.0
10	76.5	76.6
11	76.7	77.0
12	76.3	78.2
13	77.7	78.2
14	77.3	78.0

$$\frac{1}{Z} \sum Q_i^{\beta \rightarrow M} = (77.0 \pm 0.5) \text{ J}$$

$$\frac{1}{Z} \sum Q_i^{M \rightarrow \beta} = (77.0 \pm 0.5) \text{ J}$$

Tabla 5.A5
Muestra L1

Ciclo	$ Q^{\beta \rightarrow M} (J)$	$ Q^{M \rightarrow \beta} (J)$
1	14.3	13.7
2	12.5	13.0
3	13.4	13.5
4	12.7	12.9
5	13.5	13.5
6	14.1	13.7

$$\frac{1}{N} \sum Q^{\beta \rightarrow M} = (13.5 \pm 0.7) J$$

$$\frac{1}{N} \sum Q^{M \rightarrow \beta} = (13.5 \pm 0.3) J$$

Tabla 4.A5
Muestra 266L

Ciclo	$ Q^{\beta \rightarrow M} (J)$	$ Q^{M \rightarrow \beta} (J)$
1	83.3	82.8
2	83.0	82.9
3	83.7	82.3
4	85.0	81.8
5	83.5	82.1
6	83.3	82.4
7	83.6	82.4
8	80.9	84.9
9	82.9	82.9

$$\frac{1}{N} \sum Q_i^{\beta \rightarrow M} = (83.2 \pm 1.0) J$$

$$\frac{1}{N} \sum Q_i^{M \rightarrow \beta} = (82.7 \pm 0.9) J$$

Anexo 6. Atenuación de las ondas ultrasonoras.

Hemos realizado medidas de la atenuación de ondas ultrasonoras de la misma frecuencia (~ 500 kHz) que las ondas de E.A. generadas durante las transformaciones martensítica e inversa.

La muestra se sitúa en el interior de un bloque de cobre (figura 1.A6) apoyada sobre un emisor de ondas ultrasonoras alimentado por un generador de impulsiones. La amplitud de los pulsos se escoge de modo que sea superior a la amplitud máxima de las señales de E.A., lo cual nos permite trabajar con un nivel suficientemente elevado para eliminar la E.A. generada durante la transformación.

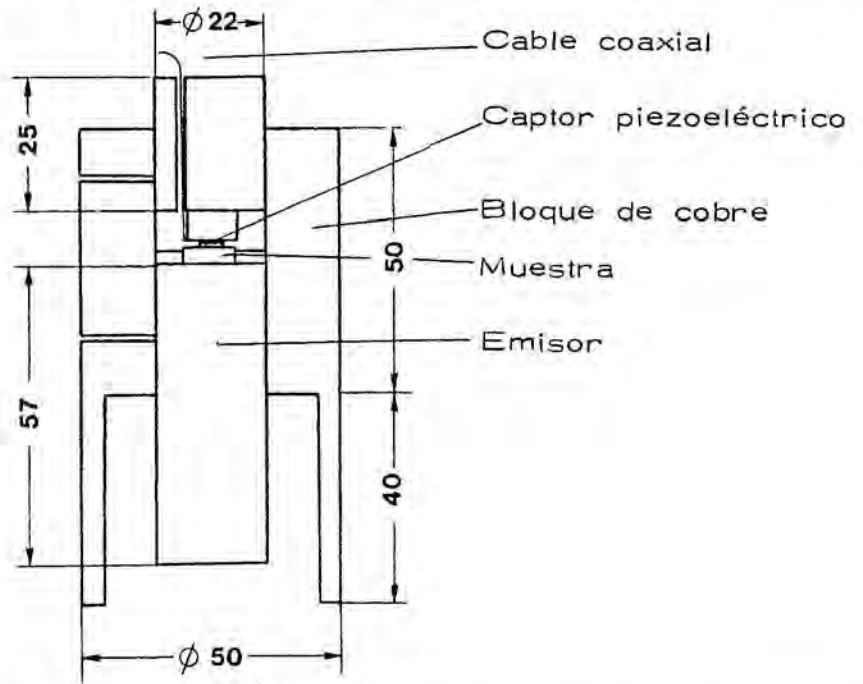


Fig. 1.A6. Corte del dispositivo empleado para las medidas de atenuación (medidas en mm)

Sobre la otra cara de la muestra se coloca un captor piezoeléctrico de las mismas características que el utilizado para la medi-

da de la E.A..

El captor piezoeléctrico transforma las ondas acústicas en señales eléctricas. El tratamiento de estas señales es el mismo que el realizado con las de E.A..

Hemos calculado la energía media de los pulsos, registrados en bloques de 128 señales. Cada bloque corresponde a una temperatura comprendida en el intervalo de temperatura de transformación (240 K a 300 K).

Las medidas se han realizado durante la bajada y la subida de temperatura.

Se ha realizado una calibración previa del sistema experimental en el mismo intervalo de temperatura, utilizando una muestra inerte en este intervalo (muestra de Cu Zn Al, $M_s \simeq 170$ K), para tener en cuenta la posible evolución del emisor con la temperatura (la evolución del captor piezoeléctrico con la temperatura es despreciable). Para ello calculamos la energía media de 128 señales a diferentes temperaturas. La figura 2.A6 muestra el resultado encontrado.

Los resultados concernientes a la atenuación de las ondas ultrasonoras durante las transformaciones directa ($\beta \rightarrow M$) e inversa ($M \rightarrow \beta$) se dan en la figura 3.A6. Damos la fracción de energía medida a una temperatura T en relación a la energía medida fuera del intervalo de temperaturas de transformación, donde ya se ha tenido en cuenta la evolución del sistema experimental con la temperatura (ver figura 2.A6).

En la figura 3.A6 damos al mismo tiempo los termogramas normalizados con respecto a la potencia máxima (disipada o absorbida). Observamos que en la transformación $\beta \rightarrow M$ la atenuación máxima corresponde al máximo del termograma mientras que en la transformación $M \rightarrow \beta$ ésta queda desplazada en el sentido de las temperatu-

ras elevadas.

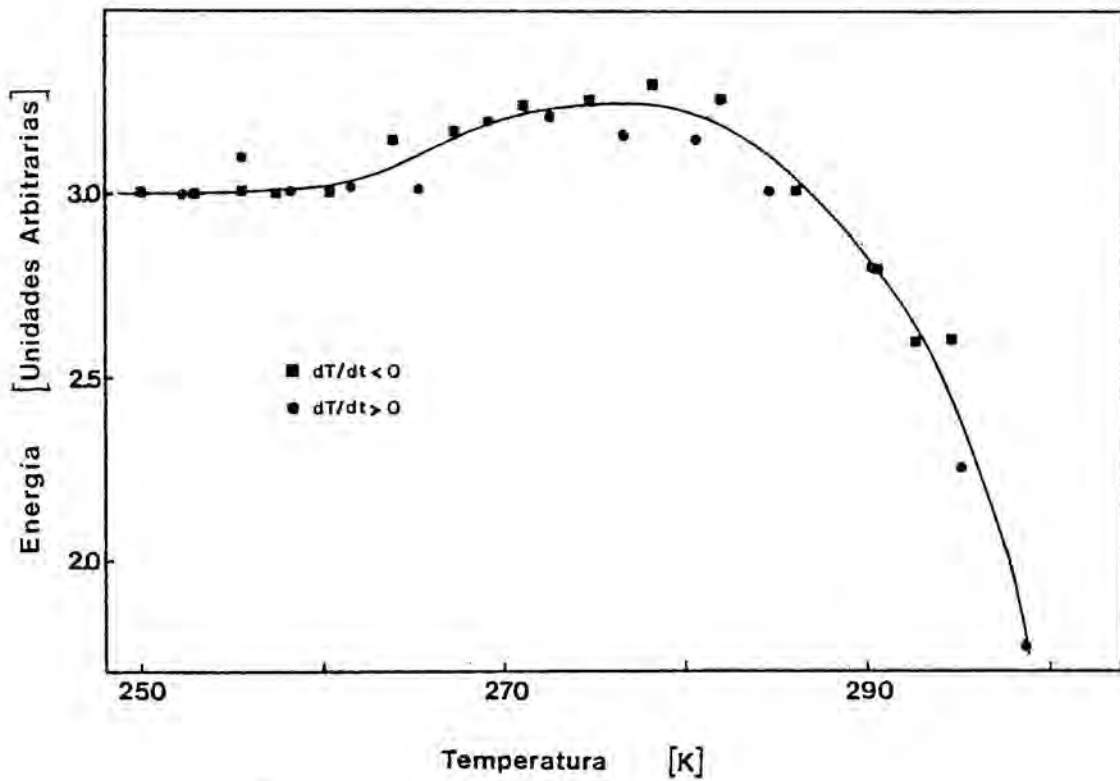


Fig. 2.A6. Curva de calibración del sistema experimental. Evolución de las características del emisor con la temperatura. Medidas realizadas con una resolución del 2%.

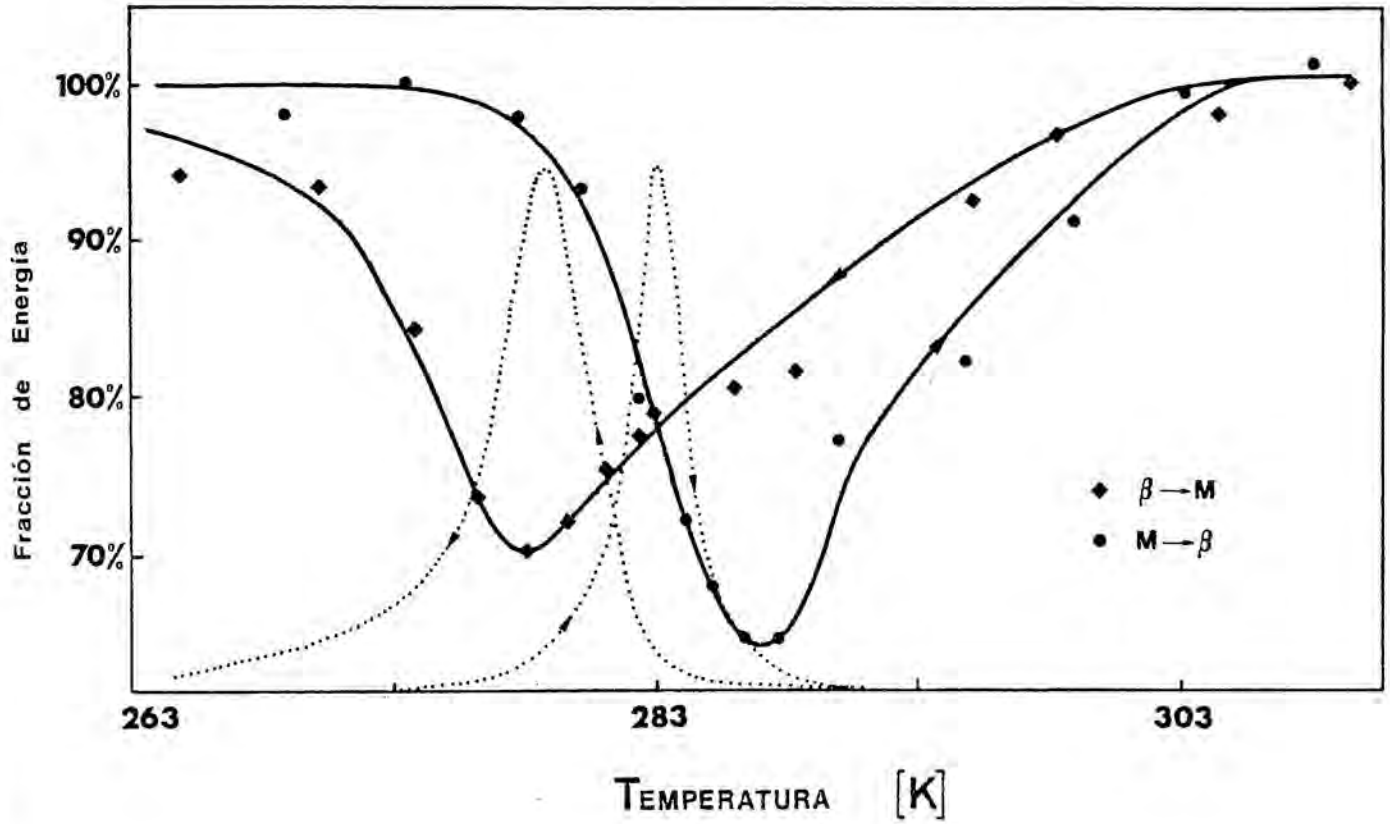


Fig. 3.A6. Variación de la atenuación durante las transformaciones directa e inversa. En punteado se dan los termogramas normalizados.

REFERENCIAS

REFERENCIAS.

- (1) L.D.Landau, E.M.Lifchitz. "Física Estadística".Ed.Reverté. Barcelona 1969.
- (2) F.Gauthier. "Solid State Transformations in Metals and Alloys". Aussois 1978. p.123. Les Editions de Physique.
- (3) M.J.Buerger. "Phase Transitions in Solids". J.Wiley & Son Inc. New York 1951.
- (4) A.L.Roitburd. G.V.Kurdjumov. Mat. Science and Eng. 39 (1979) 141
- (5) T.Sabari, C.M.Wayman, K.Takara, S.Neuno. Acta Met. 28 (1980) 15
- (6) S. Kajiwara. Trans. of Japan Inst. of Metals. 17 (1976) 435
- (7) G.Guénin. Tesis I DE 7908 INSA y Université Claude Bernard, Lyon 1979.
- (8) G.Kurdjumov, G. Sach. Z. Physics 64 (1930) 325
- (9) L.Kaufmann, M.Cohen. Prog. Met. Phys. 7 (1958) 165
- (10) L.Kaufmann, M.Cohen. Journal of Metals 8 (1956) 1393
- (11) H.Harmelin, G.Chappuis, P.Lehr. Jour. of Ther. Anal. 16 (1979) 11

- (12) I.Cornelis, C.M.Wayman. *Scripta Met.* 10 (1976) 359
- (13) R.J.Wasilewski, S.R.Butler, J.E.Haulon. *Metál Sci. Journal* 1 (1967) 104
- (14) N.Warlimont, L.Delaey. *Progress in Mat. Science*. Pergamon Press (1974).
- (15) G.Chappuis, M.Harmelin. A.Quivy, P.Lehr. *Mem. Sci. Rev. Met.* 8-9 (1978) 543.
- (16) D.P.Dunne, C.M.Wayman. *Met. Trans.* 4 (1973) 137
- (17) J.Salzbrenner, M.Cohen. *Acta Met.* 27 (1979) 739
- (18) H.C.Tong, C.M.Wayman. *Acta Met.* 22 (1974) 887
- (19) J.W.Christian. "The Theory of Transformations in Metals and Alloys". Pergamon Press. Oxford 1965.
- (20) C.M.Wayman, H.C.Tong. *Scripta Met.* 11 (1977) 341
- (21) J.Perkins. "Shape memory Effect in Alloys". Plenum Press New York 1975.
- (22) L.Delaey, R.V.Krishnan, H.Tas, H.Warlimont. *J. Mat. Sci.* 9 (1974) 1521-1536-1545.
- (23) L.Mc Donald Schetky. *Investigación y Ciencia* nº 40. Enero 1980 p. 32.

- (24) L.Delaey, A.Deruyttere, E.Aernoudt and J.R.Roos.
"Raport 78 R 1" Katholieke Universiteit Leuven, Belgium 1978.
- (25) P.Wollants, M. de Bonte, J.R.Roos, Z. Metallkunde 70 (1979) 113.
- (26) G.J.Diennes, R.Damark. J. Appl. Phys. 29 (1958) 1713
- (27) R.Castanet et G.Urbain. "Colloques Internationaux du CNRS" n° 201 Marseille 1971.
- (28) Bragg, Williams. Proc. Roy Soc. 145 (1934) 699 ; 151 (1935) 540.
- (29) Y.Murakami, S.Kachi, N.Nakamishi, H.Tekehara.
Acta Met. 19 (1971) 97
- (30) G.Inden. Z. Metallkunde 66 (1975) 577
- (31) G.Inden. Z. Metallkunde 66 (1975) 648
- (32) J.C.Desoyer. "Solid State Transformations in Metals and Alloys". Aussois 1978. p.197. Les Editions de Physique.
- (33) G.J.Diennes. Acta Met. 3 (1955) 549
- (34) G.H.Vineyard. Phys. Rev. 102 (1956) 981
- (35) H.E.Cook, D. de Fontaine, J.E.Hilliard. Acta Met. 17 (1969) 765.

- (36) H.Yamauchi, D. de Fontaine. "Order-Disorder Transformations in Alloys". Ed. by H.Warlimont p.148. Springer Berlin 1974.
- (37) H.Sato, R.Kikuchi. *Acta Met.* 24 (1976) 797.
- (38) Y.Murakami, H.Asano, N.Nakamishi, S.Kachi. *Japan Journal Appl. Phys.* 6 (1967) 1265
- (39) K.Gerschwend, H.Sato, R.Kikuchi. *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 5006
- (40) D.P.Dunne, C.M.Wayman. *Met. Trans.* 4 (1973) 147
- (41) H.C.Tong, C.M.Wayman. *Acta Met.* 23 (1975) 209
- (42) R.Rapacioli, M.Ablers. *Acta Met.* 27 (1979) 777
- (43) P.Fleischmann. Tesis. I DE 7917 INSA et Université Claude Bernard, Lyon 1979.
- (44) R.G.Liptai, D.O.Harris, C.A.Tatro. *ASTM STP 505* (1975) 3.
- (45) P.Buchnum. *Solid State Electron.* 15 (1972) 142.
- (46) J.J.Mohamad, E.F.Lambson, A.J.Miller, G.A.Saunders. *Phys. Letters* 71A (1979) 115.
- (47) S.L.Mc Bride, T.S.Hutchison, R.Murphy. *Scripta Met.* 8 (1974) 431.

- (48) G.R.Speich, R.M.Fischer. ASTM STP 505 (1972) 140
- (49) P.Fleischmann. "Contrôle non destructif par ultrasons" CAST Lyon 1978.
- (50) M.Gay. Tesis n° 302. INSA et Université Claude Bernard, Lyon 1978.
- (51) K.Malèn, L.Bolin. Phys. Stat. Sol. 61 (1974) 637.
- (52) D.O.Harris, A.S.Tetelman, F.A.Darwisch. ASTM STP 505 (1972) 238.
- (53) H.R.Hardy. ASTM STP 505 (1972) 41.
- (54) A.A.Pollock. Non-Destructive Testing. 6 (1973) 223-286.
- (55) D.E.W.Stone, P.F.Dingwall. NDT International. April 1977 p.51.
- (56) I.Yu Ielev, V.P.Melekhin, R.J.Mints and V.M.Segal. Sov. Phys. Solid State 15 (1974) 1761
- (57) R.Pascual, M.Ahlers, R.Rapacioli. Scripta Met. 9 (1975) 79
- (58) J.L.Macqueron, P.Fleischmann, H.Moulinier. Journées de Calorimétrie et ATD. Paris 1977. p.81.
- (59) J.Baram, M.Rosen. Scripta Met. 13 (1979) 565.
- (60) J.M.Galligan, T.Garosshen. Nature 274 (1978) 674.

- (61) S.S.Hsu, J.H.Chen, P.C.Clapp. *Phys. Stat. Sol.* 50 (1978) 393.
- (62) E.Esmail, I.Grabec, V.Krasenec. *J.Phys.D.* 12 (1979) 265.
- (63) C.H.Cáceres, W.Arneodo, R.Pascual, H.R.Bertorello. *Scripta Met.* 14 (1980) 293.
- (64) J.L.Macqueron, A.Rubio. III Reunión de Calorimetría y ATD Barcelona, Febrero 1977 p.140.
- (65) A.Planes, J.L.Macqueron. Journées de Calorimétrie et ATD Barcelona, Juin 1980.
- (66) P.L.Vuillermoz et P.Pinard. *C.R.Acad. Sci. Paris* 269B (1969) 1193.
- (67) P.Fleischmann, D.Rouby, F.Lakestani, J.C.Baboux. *Non Destructive Testing*. Oct. 1975 p.241.
- (68) J.L.Macqueron, G.Siniki, R.Bernard. *C.R. Acad. Sci. Paris* 266B (1978) 1
- (69) M.Alhers. *Scripta Met.* 8 (1973) 213.
- (70) "Equilibrium Diagrams of Copper" Copper Developpement Association n° 44. London 1978.
- (71) S.C.Singh, Y.Murakami, L.Delaey. *Scripta Met.* 12 (1978) 435.

- (72) R.Adams, C.Altstetter. Trans. of Met. Soc. of AIME
242 (1968) 139.
- (73) R.Jeanjean. Tesis nº 41 Université Claude Bernard, Lyon 1972
- (74) M. de Bonte. Comunicación Privada.
- (75) S.Kajiwara. "New Aspects of Martensitic Transformations"
JIM . Koble 1976. p.81.
- (76) S.Kajiwara. Trans. Nat. Reas. Inst. Metals 18 (1976) 32.
- (77) M.Ahlers, R.Pascual, R.Rapacioli and W.Arneodo. Mat. Sci.
Eng. 27 (1977) 49.
- (78) R.Rapacioli, M.Chandrasekaran, L.Delaey. "Shape Memory
Effect in Alloys" Ed. por J.Perkins. Ple-
num Press (1975) p.365.
- (79) D.Schoeffield and A.P.Miodownik. Cooper 77 (1977).
- (80) J.M.Cook and L.M.Brown. Scripta Met. 12 (1978) 435.
- (81) P.Chou. and D.Turnbull. J. of Non-cryst-solids. 17 (1975) 189
- (82) J.Van Paemel, R.Cottam, L.Delaey. Z. Metallkunde 66 (1975)
453.
- (83) C.M.Wayman, R.M.Thein. N.Nakamishi. J. Appli. Phys.
34 (1963) 2842.

- (84) Y.Thouvenin, C.Himieu, A.Rousseau. "Les développements Récents de la Microcalorimétrie et de la Thermogénèse"
Colloques Internationaux de CNRS N° 156
Marseille 1965. p.65.
- (85) J.P.Dubes, M.Barres, H.Tachoire. C. R. Acad. Sci.
283 (1976) 163.
- (86) E.Cesari. Tesis. Universitat de Barcelona. Mayo 1979.
- (87) J.L.Macqueron, J.Navarro, V.Torra. An. Fis. 75 (1979) 139
- (88) E.Cesari, J.Navarro, J.P.Dubes, H.Tachoire, J.L.Macqueron, V.Torra. An. Fis. 75 (1979) 224.
- (89) E.Cesari, J.Navarro, V.Torra, J.L.Macqueron, J.P.Dubes
H.Tachoire. Thermochimica Acta 39 (1980) 73.
- (90) E.Cesari, J.Ortín, V.Torra, J.Viñals, J.L.Macqueron,
J.P.Dubes, H.Tachoire. Thermochimica Acta 40 (1980) 269.

