

Tesis Doctoral  
Carrera del Doctorado en Física

**Transformación Martensítica, Estabilidad Relativa  
de Fases fcc y hcp, y Efectos del Ciclado Térmico en  
Aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X (X = Co, Si)**

Alberto L. Baruj  
**Doctorando**

Dr. Marcos Sade  
**Director**

Dr. Armando Fernández Guillermet  
**Director**

**Instituto Balseiro  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Universidad Nacional de Cuyo  
Junio de 1999**

## Agradecimientos

Esta tesis es el resultado de varios años de trabajo en la División Metales del Centro Atómico Bariloche. Sin embargo, no me hubiese sido posible realizarla sin la ayuda y la colaboración de un extraordinario grupo de personas.

Marcos Sade no sólo me enseñó la mayor parte de las técnicas experimentales que hoy utilizo, sino que además me ayudó y apoyó incondicionalmente durante todo el período de tesis. Su constante guía es uno de los pilares de este trabajo.

Armando Fernández Guillermet me enseñó termodinámica y como utilizarla en forma fructífera para el análisis de transformaciones martensíticas, pero, lo que es más importante, me enseñó una forma de encarar los problemas y una forma de trabajar.

Sonia Cotes ha sido una compañera de trabajo inestimable. No sólo me ayudó a resolver todo tipo de problemas relacionados con la realización de los experimentos, sino que me apoyó constantemente con su compañerismo y generosidad.

Pedro Bavbaz me enseñó a utilizar el Adamel. El, Pablo Riquelme, Carlos Gómez (Popi) y Teresa Carrasco, me ayudaron en la preparación de buena parte de las muestras utilizadas para realizar este trabajo.

Douglas Boyd, Horacio Troiani, Alfredo Tolley (Alfy), Adriana Condó y Francisco Lovey me enseñaron lo poco que sé de microscopía electrónica de transmisión. En particular, Horacio ha tenido la paciencia y el entusiasmo necesarios para pasar innumerables horas conmigo observando en el TEM. Bernardo Pentke y Matías Villa aportaron su conocimiento para el revelado de las micrografías y el mantenimiento de los microscopios.

Manfred Ahlers me enseñó física, me ayudó a entender algunas de las cosas que pasan en estas aleaciones y me enseñó a dudar de los resultados. Además me invitó a dar seminarios sobre temas diversos, gracias a los cuales hoy entiendo alguna que otra cosa fuera de mi especialidad. Creo que lo más importante es que me enseñó (quizás sin proponérselo) que el entusiasmo y las ganas de aprender no tienen límite de edad.

Alejandro Yawny (el Misio), Ernesto Cingolani (el Chingo), Pierre Arneodo, Miguel Prado y Jorge Malarría me han ayudado a entender los detalles de varias técnicas experimentales y a poner a punto los equipos que utilicé.

El personal del Taller: Raúl Stuke, Sergio Vásquez, Jorge Bergaglio y Carlos Talauer (el Pájaro) han tenido siempre la mejor disposición para solucionar todo tipo de problemas con su enorme capacidad técnica y humana.

Marta Carrizo siempre me ha dado una mano para resolver todo tipo de engorrosos trámites... y nunca dejó de ofrecerme un tecito o una malta.

Mis compañeros de División Gabriela Grad, Gonzalo Benites, Pablo Marinelli, Christian Damiani y Gabriela Aurelio siempre me han dado una mano y me han aliviado el trabajo en la división durante estos meses de escritura.

Silvia Dutrús y Carlos Cotaro (Cacho) en el CAB, y Ariel Danón e Hilario Cortés en el CAC realizaron los análisis de composición. Todos ellos han ido más allá de sus obligaciones específicas para ayudarme cuando hizo falta. Alberto Riveros y Alberto Caneiro me enseñaron y ayudaron a interpretar los resultados del microanálisis.

Los vidrieros Francisco Furst (el Tuco), Titi Klener y Enrique Aburto (Quique) son quienes encapsularon todas y cada una de mis muestras para realizar los tratamientos térmicos. Cuando termos, varillas y portamuestras fueron víctimas de mi torpeza, ellos los arreglaron con su increíble pericia... y con una sonrisa.

Carlos Ayala y Ernesto Aranda me ayudaron a preparar las aleaciones y me enseñaron a utilizar el horno de arco.

Carlos Fainstein en el CAB y Celia Saragovi, Ana Mijovilovich y el técnico Angel del grupo Mössbauer del CAC colaboraron en el intento de medir una esquiva transformación magnética.

Jorge Pelegrina y Jorge Garcés siempre me han dado cobijo, varios mates y unos cuantos buenos consejos.

Mi novia Flavia, mis amigos Facundo Castro, Gustavo Nadal, Miguel Angel y Juan José Vicente, Elin Winkler, Adriana Serquis, Flavio Colavecchia, Javier Santisteban (el Oso), Ernesto Scerbo, Norita, Marta y Pelusa Perez, los ya mencionados Adriana, Horacio y el Misio, más los ausentes Carlos Büsser, Alberto Vásquez, Marina y Ezequiel Di Paolo han sido quienes se alegraron con mis alegrías y quienes me bancaron en mis tristezas.

Para todas las personas aquí mencionadas vaya mi más profundo y sincero agradecimiento por su trabajo, por su dedicación y, donde corresponda, por su comprensión y su amistad.

Agradezco también a mis padres Irene Naselli y Luis Leibas, y a mis hermanos Gustavo, Martín, Vanesa y Mariano, por haber estado a mi lado en todo. No se si esto es “agradecible”, pero valga el intento.

Finalmente, y aunque sé que no se estila en estos casos, quisiera agradecer a la Comisión Nacional de Energía Atómica, al CONICET, al FOMEC y a la Agencia por haber permitido, con su apoyo económico, la concreción de este trabajo. En un país donde la ciencia no está de moda, creo que no está de más el agradecer a quienes aún creen en ella.

## Resumen

En esta tesis presentamos un estudio de la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en sistemas Fe-Mn y Fe-Mn-Co. En particular, investigamos el efecto de dos factores que modifican la estabilidad relativa de fases: cambios en la composición química de las aleaciones y cambios en la concentración de defectos cristalinos en la microestructura de las mismas. Para analizar el efecto de la composición química, realizamos un estudio experimental de las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn-Co en un intervalo de composiciones que va del 15% al 34% de Mn y del 1% al 16% de Co. Utilizamos las técnicas de dilatometría y resistividad eléctrica. Combinamos esta información con mediciones propias de temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones ricas en Co del sistema Fe-Co para realizar un modelado de la función de Gibbs de la fase hcp de los sistemas Fe-Mn-Co y Fe-Co. Encontramos que, para aleaciones con contenidos de Mn entre el 17% y el 25% de Mn, el agregado de Co tiende a estabilizar levemente la fase fcc. En aleaciones con contenidos de Mn menores que las de dicho intervalo, el Co actúa estabilizando la fase bcc. Por otra parte, en aleaciones con contenidos de Mn mayores que el 25%, el aumento en el contenido de Co disminuye la temperatura de Néel de las aleaciones, estabilizando así la fase hcp. Para investigar el efecto de cambios en la concentración de defectos cristalinos, realizamos experimentos de ciclado térmico a través de la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si. Utilizamos las descripciones termodinámicas obtenidas para analizar estos experimentos. En todos los casos encontramos durante el ciclado una primera etapa, que dura uno o dos ciclos térmicos, de promoción de la transformación martensítica. Al aumentar el número de ciclos térmicos, dicha etapa es sustituida por otra de inhibición de la transformación. Proponemos una explicación microestructural para estos fenómenos que asigna un rol fundamental a la deformación plástica de la fase fcc. Según esta explicación, la etapa de promoción está relacionada con el aumento en la densidad y tamaño de fallas de apilamiento en la matriz, que actúan como sitios de nucleación para la fase hcp. La etapa de inhibición, por su parte, refleja el paulatino aumento en la densidad de dislocaciones perfectas en la fase fcc, que dificultan el avance de las interfases en la transformación. Para analizar la validez de este modelo, realizamos dos diferentes tipos de estudios. Por una parte, diseñamos experimentos para estudiar el efecto del incremento de la deformación plástica de la fase fcc sobre las temperaturas de transformación martensítica. Por otra parte, realizamos observaciones de microscopía electrónica de transmisión sobre muestras cicladas y no cicladas. Estos experimentos de deformación plástica y las observaciones de microscopía electrónica, nos permitieron corroborar y refinar el modelo propuesto.

## Abstract

In this Thesis we present a study of the fcc and hcp relative phase stability in the Fe-Mn and Fe-Mn-Co systems. In particular, we have investigated the effect of two main factors affecting the relative phase stability: changes in the chemical composition of the alloys and changes in the density of crystalline defects in the microstructure. In order to analyse the effect of chemical composition, we have performed an experimental study of the fcc/hcp martensitic transformation temperatures in Fe-Mn-Co alloys in the composition range lying between 15% and 34% Mn, and between 1% and 16% Co. We have measured the martensitic transformation temperatures by means of dilatometry and electrical resistivity. We have combined this information with measurements of the fcc/hcp martensitic transformation temperatures in Co-rich alloys to perform a modelling of the Gibbs energy function for the hcp phase in the Fe-Mn-Co and Fe-Co systems. We found that, for alloys in the Mn range between 17% and 25%, Co additions tend to stabilise slightly the fcc phase. In the alloys with Mn contents below that range, increasing the amount of Co stabilise the bcc phase. In alloys with Mn contents above 25% the Néel temperature is depressed by the addition of Co, which stabilise the hcp phase. In order to investigate the effect of changes in the density of crystalline defects, we have performed thermal cycling experiments through the fcc/hcp martensitic transformation in Fe-Mn, Fe-Mn-Co and Fe-Mn-Si alloys. We have applied the thermodynamic description obtained before in order to analyse these experiments. We found in the thermal cycling experiments a first stage where the martensitic transformation is promoted. This stage occurs in all the studied alloys during the first cycle or the two first cycles. Increasing the number of thermal cycles, the promotion stage is replaced by an inhibition of the transformation stage. We propose a possible microstructural interpretation of these phenomena where the plastic deformation of the fcc phase plays a fundamental role. According to this interpretation, the promotion stage is related with the increment in the density and size of stacking faults in the fcc phase, which act as nucleation sites for hcp. The inhibition stage reflects the progressive increment in the density of total dislocations in the fcc phase, which interfere with the movement of the transformation interfaces. In order to analyse this model, we have performed two different kind of experiments. First, we have designed experiments oriented to identify the effect of increasing the plastic deformation of the fcc phase on the martensitic transformation temperatures. Second, we have observed the microstructure of thermal-cycled and non-cycled samples by means of transmission electron microscopy. Both kind of experiments allowed us to confirm and refine the proposed model.

# CONTENIDOS

## **Capítulo 1: INTRODUCCIÓN**

<b>1. Antecedentes y Motivaciones para este Estudio.....</b>	<b>1</b>
1.1 El Estudio de Fases Metaestables en Sistemas Metálicos .....	1
1.2 Estabilidad Relativa de Fases fcc y hcp en Fe .....	2
1.3 Estabilidad Relativa de Fases fcc y hcp en Fe-Mn.....	4
1.4 La Transformación Martensítica fcc/hcp en Aleaciones Fe-Mn.....	7
1.5 El Efecto Memoria de Forma en Aleaciones Fe-Mn.....	9
1.6 Factores que Afectan a la Estabilidad Relativa de Fases.....	10
<b>2. Transformación Martensítica fcc/hcp en el Sistema Fe-Mn-Co .....</b>	<b>11</b>
2.1 Motivaciones .....	11
2.2 La Transformación Martensítica fcc/hcp en Fe-Mn-Co .....	13
<b>3. Ciclado Térmico en Aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X.....</b>	<b>14</b>
3.1 Efecto de la Deformación Plástica sobre la Transformación Martensítica .....	14
3.2 Experimentos de Ciclado Térmico.....	14
3.3 El Ciclado Térmico en este Trabajo.....	15
<b>4. Objetivos de la Tesis.....</b>	<b>16</b>
<b>5. Metodología Utilizada en esta Tesis .....</b>	<b>16</b>
5.1 Estudios Experimentales .....	17
5.2 Análisis Termodinámicos.....	17
5.3 Convenciones .....	17
<b>6. Estructura de la Tesis.....</b>	<b>19</b>
<b>7. Publicaciones Relacionadas con esta Tesis.....</b>	<b>20</b>
<b>8. Referencias .....</b>	<b>21</b>

## **Capítulo 2: PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES**

<b>1. Introducción .....</b>	<b>26</b>
<b>2. Preparación de las Aleaciones .....</b>	<b>26</b>
2.1 Muestras Fe-Mn, Fe-Co y Fe-Mn-X .....	26
2.2 Análisis de Composición.....	29
2.3 Medición de Tamaños de Grano .....	32
<b>3. Medición de Temperaturas de Transformación Martensítica.....</b>	<b>32</b>
3.1 Dilatometría .....	32
3.1.1 Dilatómetro Adamel.....	33
3.1.2 Dilatómetro Casero .....	40
3.2 Resistividad Eléctrica.....	44

4.	Ensayos Mecánicos .....	46
5.	Espectroscopía Mössbauer .....	47
6.	Referencias .....	50

### **Capítulo 3: ESTABILIDAD RELATIVA DE FASES fcc Y hcp EN ALEACIONES Fe-Mn-Co**

1.	Parte Experimental .....	51
1.1	Preparación de las Muestras .....	51
1.1.1	Muestras Fe-Mn-Co y Fe-Co .....	51
1.2	Análisis de Composición.....	51
1.3	Experimentos de Dilatometría .....	52
1.4	Experimentos de Resistividad Eléctrica .....	52
2.	Resultados Experimentales .....	53
2.1	Comparación de Mediciones de Dilatometría y Resistividad Eléctrica.....	53
2.2	Tendencias en las Temperaturas $M_s$ y $A_s$ .....	54
2.2.1	Comparación con los Resultados de otros Autores .....	56
2.3	Temperaturas de Ordenamiento Magnético.....	59
2.3.1	Temperaturas de Néel de la fase fcc .....	59
2.3.1.1	Series Landolt-Börnstein .....	59
2.3.1.2	Khomenko y colaboradores.....	61
2.3.1.3	Estimación de la $T_N$ de la Fase fcc en Aleaciones Fe-Mn-Co.....	62
2.3.1.4	Comparación entre la Extrapolación y los Intervalos Experimentales .....	64
2.3.2	Ordenamiento Magnético de la Fase hcp .....	67
2.3.2.1	Antiferromagnetismo en la Fase hcp de Aleaciones Binarias Fe-X .....	69
2.3.2.2	Mediciones con Espectroscopía Mössbauer.....	71
2.3.2.3	Preparación de las Muestras .....	72
2.3.2.4	Espectroscopía Mössbauer en la Fase fcc de Aleaciones Fe-Mn .....	73
2.3.2.5	Espectroscopía Mössbauer en la Fase hcp de Aleaciones Fe-Mn .....	74
2.3.2.6	Conclusiones del Estudio con Espectroscopía Mössbauer .....	78
2.4	Sistema Fe-Co .....	79
3.	Análisis Termodinámico.....	80
3.1	Bases para el Análisis Termodinámico .....	80
3.1.1	Termodinámica de la Transformación Martensítica .....	81
3.1.2	Modelos para la energía de Gibbs .....	86
3.2	Evaluación de los Parámetros.....	89
3.3	Comparación entre Resultados Experimentales y Cálculos.....	90
3.3.1	Sistema Fe-Mn-Co .....	90
3.3.2	Sistema Fe-Co .....	92
4.	Conclusiones .....	94
4.1	Temperaturas de Transformación Martensítica .....	94
4.2	Efectos Magnéticos.....	95
4.3	Análisis Termodinámico .....	96
4.4	El Sistema Fe-Mn-Co en el Marco de esta Tesis .....	97
5.	Referencias .....	97

## **Capítulo 4: EFECTOS DEL CICLADO TERMICO SOBRE LA ESTABILIDAD RELATIVA DE FASES fcc/hcp**

<b>1. Introducción .....</b>	<b>101</b>
<b>2. Parte Experimental .....</b>	<b>101</b>
2.1 Preparación de las Muestras .....	101
2.1.1 Muestras Fe-Mn y Fe-Mn-X.....	101
2.2 Experimentos de Ciclado Térmico.....	102
2.2.1 Muestras de Bajo Contenido de Mn.....	102
2.2.2 Muestras Binarias con Alto Contenido de Mn.....	105
<b>3. Resultados.....</b>	<b>105</b>
3.1 Ciclado Térmico de Aleaciones Binarias .....	105
3.2 Ciclado Térmico de Aleaciones Ternarias.....	108
3.2.1 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Co.....	108
3.2.2 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Si .....	109
<b>4. Análisis Termodinámico.....</b>	<b>110</b>
4.1 Definiciones .....	111
4.2 RCTs en los Experimentos de Ciclado Térmico .....	112
4.2.1 Sistema binario Fe-Mn .....	112
4.2.2 Sistema ternario Fe-Mn-Co .....	114
<b>5. Discusión.....</b>	<b>116</b>
5.1 Sistemática de los Efectos de Promoción e Inhibición.....	116
5.2 Posible Interpretación Microestructural.....	120
5.2.1 Bases Experimentales y Suposiciones Adicionales .....	120
5.2.2 Interpretación de los Cambios en las RCTs .....	123
5.3 Comparación con Resultados de la Literatura .....	124
<b>6. Conclusiones .....</b>	<b>125</b>
6.1 Efecto del Ciclado Térmico.....	125
6.2 Los Efectos del Ciclado Térmico en el Marco de esta Tesis .....	126
<b>7. Referencias .....</b>	<b>127</b>

## **Capítulo 5: ANALISIS DE LOS CAMBIOS MICROESTRUCTURALES DEBIDOS AL CICLADO TERMICO**

<b>1. Introducción .....</b>	<b>130</b>
<b>2. Parte Experimental .....</b>	<b>131</b>
2.1 Preparación de las Muestras para los Experimentos de Deformación Plástica .....	131
2.1.1 Muestras Fe-Mn y Fe-Mn-X (CAB) .....	131
2.1.2 Muestras Fe-Mn-Si (RUB) .....	131
2.2 Experimentos de Deformación .....	132
2.2.1 Muestras CAB .....	133
2.2.2 Muestras RUB .....	135
2.3 Experimentos de Microscopía Electrónica de Transmisión .....	137
2.3.1 Observaciones con Microscopía Electrónica de Transmisión.....	139



<b>3. Resultados.....</b>	<b>139</b>
3.1 Deformación Plástica de la Fase fcc .....	139
3.1.1 Aleaciones Binarias .....	140
3.1.2 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Co .....	141
3.1.3 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Si (CAB) .....	142
3.1.4 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Si (RUB) .....	143
3.2 Observaciones con Microscopía Electrónica de Transmisión .....	144
3.2.1 Aleación sin Transformación Martensítica .....	144
3.2.2 Muestras con Transformación Martensítica No Cicladas .....	145
3.2.2.1 Observaciones en fcc (No Ciclada) .....	146
3.2.2.2 Observaciones en hcp (No Ciclada) .....	147
3.2.3 Muestras Cicladas .....	149
3.2.3.1 Observaciones en fcc (Ciclada) .....	149
3.2.3.2 Observaciones en hcp (Ciclada) .....	151
3.2.3.3 Deformación Alrededor de Placas de Martensita (Ciclada) .....	152
<b>4. Discusión.....</b>	<b>154</b>
4.1 RCTs en los Experimentos de Deformación Plástica.....	155
4.1.1 Binario Fe-Mn.....	155
4.1.2 Aleaciones ternarias Fe-Mn-Co .....	156
4.1.3 Efecto de la Deformación Plástica de la Fase fcc .....	157
4.2 Observaciones con Microscopía Electrónica.....	158
4.2.1 Observaciones en la Fase fcc .....	158
4.2.2 Observaciones en la Fase hcp .....	160
4.2.3 Mecanismos para la Transformación Martensítica fcc $\rightarrow$ hcp .....	161
<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>163</b>
5.1 Efecto de la Deformación Plástica.....	163
5.2 Observaciones con Microscopía Electrónica.....	163
5.3 El Análisis de los Cambios Microestructurales Debidos al Ciclado Térmico en el Marco de esta Tesis .....	164
<b>6. Referencias .....</b>	<b>164</b>

## **Capítulo 6: RESUMEN FINAL Y CONCLUSIONES**

<b>1. Introducción .....</b>	<b>166</b>
<b>2. Estabilidad Relativa de Fases fcc y hcp en Aleaciones Fe-Mn-Co.....</b>	<b>166</b>
<b>3. Efectos del Ciclado Térmico sobre la Transformación Martensítica y sobre la Microestructura en Aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X.....</b>	<b>169</b>
<b>4. Posibles Líneas de Futuras Investigaciones .....</b>	<b>170</b>
<b>5. Referencias .....</b>	<b>172</b>

## **Apéndice A: *MEDICION DE ENTALPIAS DE TRANSFORMACION fccf hcp EN ALEACIONES Fe-Mn***

<b>1.</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>175</b>
<b>2.</b>	<b>Método Experimental.....</b>	<b>176</b>
2.1	Preparación de Muestras .....	176
2.2	Mediciones de Dilatometría .....	176
2.3	Mediciones con DSC .....	178
2.4	Análisis de los Datos.....	178
<b>3.</b>	<b>Resultados Experimentales .....</b>	<b>182</b>
3.1	Temperaturas de Transformación Martensítica .....	182
3.2	Calor de Transformación.....	183
3.3	Fracción Transformada .....	183
3.4	Entalpías de Transformación .....	184
<b>4.</b>	<b>Discusión.....</b>	<b>184</b>
4.1	Temperaturas de Transformación Martensítica .....	184
4.2	Calor de Transformación.....	185
4.3	Fracción Transformada .....	185
4.4	Entalpías de Transformación .....	186
<b>5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>189</b>
<b>6.</b>	<b>Referencias .....</b>	<b>189</b>

## **Apéndice B: *MEDICIONES DE TEMPERATURAS DE TRANSFORMACION MARTENSITICA fcc/hcp EN ALEACIONES Fe-Mn-Co***

<b>1.</b>	<b>Introducción .....</b>	<b>190</b>
<b>2.</b>	<b>Aleaciones de Bajo Contenido de Mn.....</b>	<b>190</b>
<b>3.</b>	<b>Aleaciones con Contenidos Intermedios de Mn .....</b>	<b>196</b>
<b>4.</b>	<b>Aleaciones con Alto Contenido de Mn .....</b>	<b>202</b>

## **Apéndice C: PUBLICACIONES PROPIAS RELACIONADAS CON ESTA TESIS**

### **1. Publicaciones .....208**

1. "Coupling Binary and Ternary Information in Assessing the fcc/hcp Relative Phase Stability and Martensitic Transformation in Fe-Mn-Co and Fe-Mn-Si Alloys", A. Baruj, S. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, Journal de Physique IV, **5** (1995), pp. C8-373-378.
2. "Effects of Thermal Cycling on the Fcc/Hcp Martensitic Transformation Temperatures in Fe-Mn Alloys", A. Baruj, S. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, Z. Metallkd., 87 (1996) 10, pp. 765-772.
3. "The fcc/hcp Relative Phase Stability in the Fe-Mn-Co System: Martensitic Transformation Temperatures, Assessment of Gibbs Energies and Thermodynamic Calculation of T<sub>0</sub> Lines", A. Baruj, A. Fernández Guillermet and M. Sade, J. Phys. IV France, **7** (1997), C5-405-410.
4. "Effects of Thermal Cycling and Plastic Deformation upon the Gibbs Energy Barriers to Martensitic Transformation in Fe-Mn and Fe-Mn-Co Alloys", A. Baruj, A. Fernández Guillermet and M. Sade, aceptado para su publicación en Material Science & Engineering.

# **CAPITULO 1**

## **Introducción**

### **1. Antecedentes y Motivaciones para este Estudio**

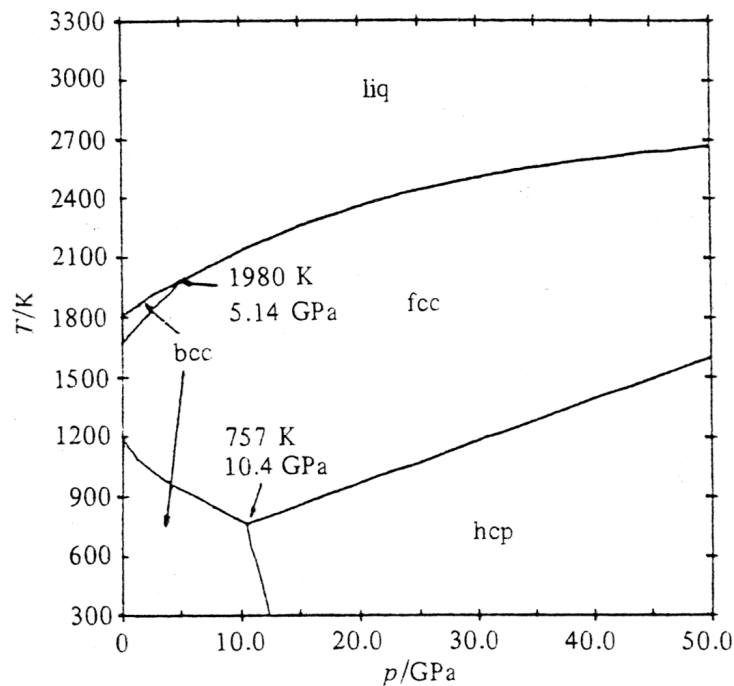
#### **1.1 El Estudio de Fases Metaestables en Sistemas Metálicos**

A lo largo de la historia, la actividad humana ha estado relacionada con el uso de los materiales. En particular, el aprendizaje del uso de los metales impulsó fuertemente el avance tecnológico de muchas civilizaciones. Hasta hace aproximadamente cien años, este aprendizaje fue el resultado de una innumerable combinación de hechos fortuitos y pruebas de ensayo y error. Durante los últimos cien años se ha intentado sistematizar este conocimiento aprovechando el desarrollo de diversas disciplinas científicas. En particular, se ha dedicado un considerable esfuerzo a construir y desarrollar bases de datos con información termodinámica sobre metales puros, sus aleaciones binarias y de orden superior. Esta actividad se ha visto fuertemente estimulada al comprobarse que la termodinámica ofrece la posibilidad de comprender el comportamiento macroscópico de sistemas reales y provee una base adicional para el diseño de nuevas aleaciones [92K1]. El establecer la termodinámica de un sistema metálico multicomponente es una tarea que requiere una cantidad relativamente grande de información experimental. En muchos casos, esta información puede no estar disponible. De hecho, es frecuente que los datos experimentales necesarios para evaluar la función de energía de Gibbs de una fase estable sean escasos, poco confiables o directamente no existan. Estas dificultades se multiplican cuando la fase de interés no es estable en el intervalo de composición química, temperatura o presión que puede ser alcanzado con las técnicas experimentales actuales. En algunos casos, como veremos en este trabajo, existen posibilidades o técnicas

alternativas para obtener información termodinámica sobre fases metálicas en intervalos en los cuales estas fases son metaestables.

## 1.2 Estabilidad Relativa de Fases fcc y hcp en Fe

El Fe es uno de los elementos fundamentales en la preparación de un enorme número de aleaciones con aplicación tecnológica. Desde el punto de vista expuesto en el apartado anterior, es importante tener un conocimiento detallado de las funciones de Gibbs de cada una de sus fases. En el Fe puro (Fig. 1), a temperatura y presión ambiente, la fase estable tiene una estructura cúbica de cuerpo centrado (bcc). A altas temperaturas aparece una fase cúbica centrada en las caras (fcc), que vuelve a transformarse en bcc poco antes de alcanzar la temperatura de fusión. Por otra parte, a altas presiones, la fase estable es hexagonal compacta (hcp).



**Fig. 1:** Diagrama de fases estables P-T del Fe puro. Tomado de ref. [85F1].

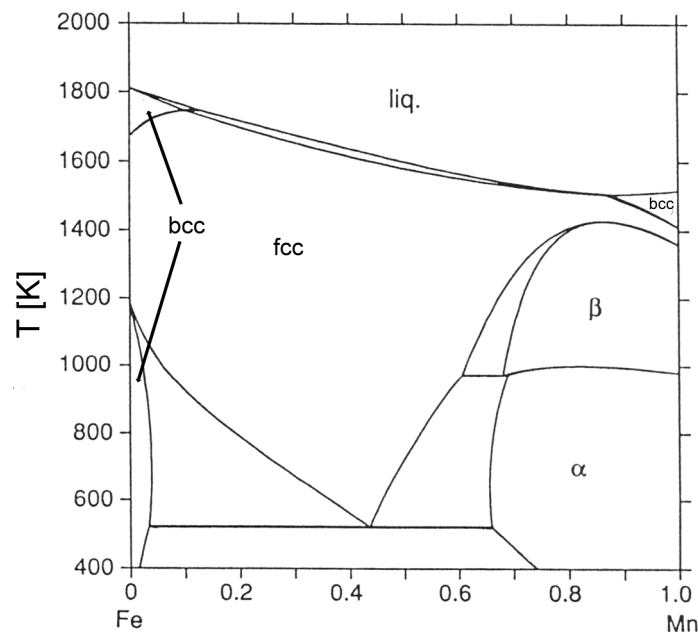
El diagrama de fases estable del Fe [85F1] es bien conocido (Fig. 1). Sin embargo, una gran mayoría de las aplicaciones de las aleaciones de Fe están basadas en la retención metaestable de fases a la presión y temperatura de trabajo. Esta retención metaestable se

logra mediante tratamientos termomecánicos tales como templado o laminación en frío. Es decir que, utilizando determinados tratamientos termomecánicos puede retenerse una fase que no es la más estable a una determinada presión y temperatura. En otras palabras, se afecta la estabilidad relativa de fases. Este hecho ventajoso desde el punto de vista tecnológico, representa un problema cuando lo que se intenta es el diseño de aleaciones utilizando la termodinámica como herramienta. La principal complicación reside en que es necesario obtener información termodinámica y estructural de todas las fases del Fe, aún en los intervalos en las cuales éstas no son las más estables. Así, resulta importante obtener información, por ejemplo, sobre los parámetros de red, calores específicos, temperaturas de ordenamiento magnético o temperaturas de equilibrio metaestable de las fases fcc y hcp a temperaturas o presiones bajas, en la zona de estabilidad de la fase bcc. Para conseguir esta información se han utilizado una gran variedad de técnicas. Una posibilidad consiste en realizar extrapolaciones desde altas presiones o altas temperaturas [85F1]. Esta técnica puede funcionar siempre y cuando no haya variaciones bruscas o inesperadas de los parámetros extrapolados en la zona metaestable. Otra posibilidad consiste en retener una fase metaestablemente en el seno de otro material. Por ejemplo, para estudiar algunas de las propiedades de la fase fcc del Fe, se la ha retenido metaestablemente a temperaturas bajas formando precipitados coherentes en una matriz de Cu [63G1]. Sin embargo, hasta el presente no ha sido posible retener la fase hcp del Fe a presiones bajas. Otro enfoque para este tipo de estudios consiste en aprovechar la estabilidad de estas fases en aleaciones binarias tipo Fe-X. La fase hcp, por ejemplo, es estable en Ru y Os. Así, es posible estudiar la variación de propiedades termodinámicas o estructurales en la fase hcp de aleaciones Fe-Os y Fe-Ru en función del contenido de Fe, en un intervalo de composiciones que va del 0% al 85% de Fe aproximadamente [65K1, 68O1, 69F1, 71O1, 76R1, 79P1]. La idea consiste en realizar una extrapolación al Fe puro, no ya desde altas presiones, sino desde el sistema binario. Nuevamente, esta idea involucra la hipótesis de una variación suave de las propiedades termodinámicas en función de la composición química en la zona donde se han extrapolado. Finalmente, existe la posibilidad de utilizar una combinación de estos enfoques, es decir, utilizar aleaciones binarias donde las fases de interés puedan ser retenidas metaestablemente a

temperaturas o presiones bajas. Encontramos un ejemplo de esto en el sistema binario Fe-Mn.

### 1.3 Estabilidad Relativa de Fases fcc y hcp en Fe-Mn

En aleaciones ricas en Fe del sistema binario Fe-Mn, la fase estable a temperatura ambiente es bcc, mientras que la fase fcc es estable a altas temperaturas (Fig. 2) [89H1].

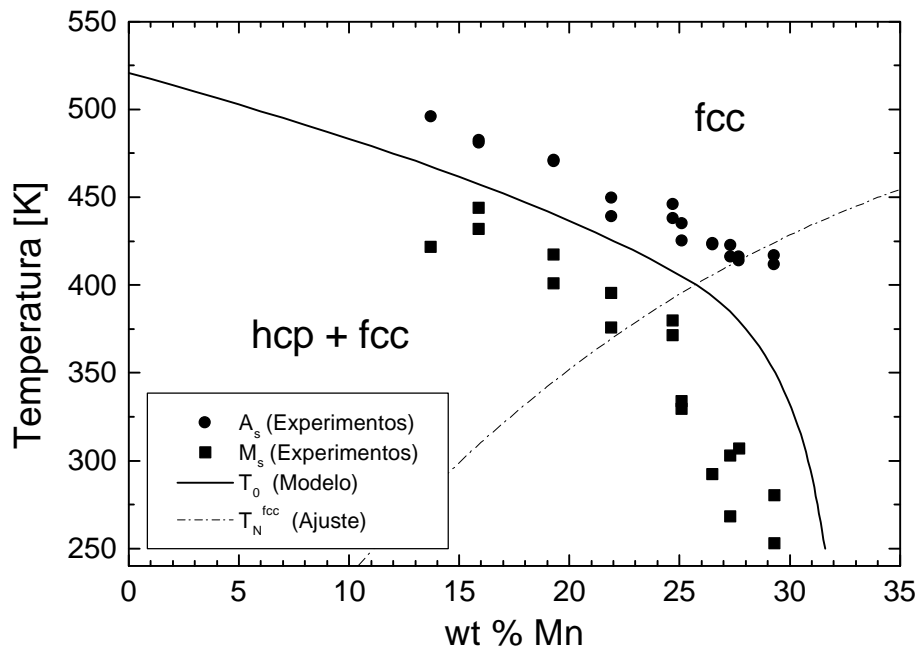


**Fig. 2:** Diagrama de fases estables del sistema binario Fe-Mn. El contenido de Mn está en fracción molar. Tomado de ref. [89H1].

Sin embargo, en estas aleaciones la fase fcc puede ser retenida metaestablemente a temperaturas por debajo de su intervalo de estabilidad mediante un enfriamiento rápido desde temperaturas altas. En aleaciones con contenidos de Mn entre el 13% y el 30%, aproximadamente, la fase fcc retenida desde altas temperaturas sufre una transformación martensítica a una fase hcp, también metaestable, en un intervalo de temperaturas cercano a temperatura ambiente [43T1]. Esta transformación martensítica ha sido extensa y sistemáticamente estudiada por nuestro grupo de trabajo [95C1, 95C2]. Su característica principal es que es una transformación de fases puramente displaciva, es decir, ocurre sin cambio de composición. Esto brinda una excelente oportunidad para estudiar todo tipo de propiedades termodinámicas tanto en la fase fcc como en la hcp, en

función del contenido de Fe. En nuestro grupo se realizaron estudios sobre la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn basados en experimentos y cálculos termodinámicos [95C1, 95C2]. En dichos estudios se demostró la posibilidad de extraer información termodinámica a partir del análisis de las temperaturas de transformación martensítica. En la Fig. 3 mostramos el resultado principal de estos estudios. La transformación martensítica fcc→hcp ocurre en el enfriamiento a una temperatura denominada  $M_s$  (“martensite start”). La retransformación hcp→fcc ocurre en el calentamiento a una temperatura denominada  $A_s$  (“austenite start”). En estas aleaciones  $M_s$  es siempre diferente e inferior a  $A_s$ , es decir, hay histéresis. La transformación fcc→hcp inducida térmicamente no se completa durante el enfriamiento, por lo cual, incluso a muy bajas temperaturas siempre queda un apreciable porcentaje remanente de fase fcc en el material [65S1]. Las temperaturas de transformación martensítica bajan con el aumento del contenido de Mn, lo cual refleja una progresiva estabilización de la fase fcc. Por otra parte, la fase fcc se ordena antiferromagnéticamente a una temperatura de Néel ( $T_N$ ) que es función de la composición química [95C1]. En la Fig. 3 incluimos la curva de  $T_N$  en función de la composición.





**Fig. 3:** Transformación martensítica y estabilidad relativa de fases en el sistema binario Fe-Mn. Las temperaturas  $M_s$  corresponden a la transformación martensítica fcc→hcp, y las temperaturas  $A_s$  a la retransformación hcp→fcc. Estas temperaturas de transformación martensítica fueron medidas experimentalmente con dilatometría y resistividad eléctrica [95C1]. La curva  $T_N^{fcc}$  corresponde a la temperatura de Néel de la fase fcc. Es un ajuste realizado a partir de los datos de varios autores [95C1]. La curva  $T_0$  corresponde a la temperatura de igualdad de las energías de Gibbs para las de fases fcc/hcp. Fue calculada utilizando modelos para la energía de Gibbs de las fases fcc y hcp obtenidos a partir de las temperaturas de transformación martensítica. (Cortesía S. Cotes).

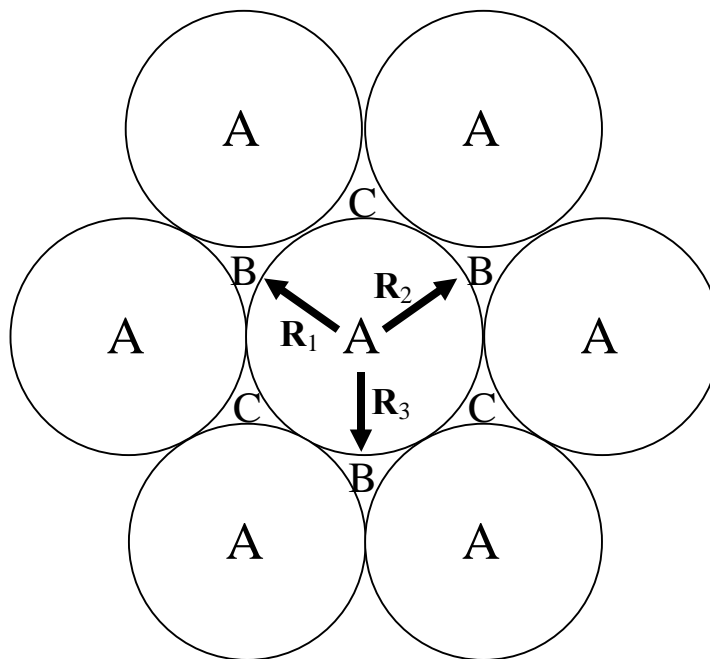
Como puede observarse en la Fig. 3, la fase fcc se estabiliza frente a la hcp cuando la curva de  $T_N$  intersecta la de  $M_s$  (alrededor del 25% Mn). En las aleaciones con contenidos de Mn inferiores al 16% aparece una tercera fase martensítica. Esta nueva fase posee una estructura bcc y se ordena ferromagnéticamente [95C1]. Existe un intervalo de composiciones donde esta fase martensítica bcc coexiste con las otras fases martensíticas. No debe confundirse esta fase bcc martensítica con la fase estable bcc, dado que la fase bcc martensítica tiene la misma composición química que las fases fcc y hcp. En la Fig. 3 también presentamos la curva correspondiente a la temperatura de igualdad de las energías de Gibbs ( $T_0$ ) [58K1] de las fases fcc y hcp. Esta curva fue calculada a partir del modelado de las funciones de energía de Gibbs de estas fases [95C1]. Este cálculo permitió controlar el valor obtenido mediante extrapolaciones desde altas presiones para el equilibrio metaestable fcc/hcp en Fe puro a presión atmosférica

[85F1, 95C1]. Así, el estudio de la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn redundó en la obtención de valiosa información termodinámica, no sólo sobre este sistema binario, sino también sobre el Fe puro.

#### 1.4 La Transformación Martensítica fcc/hcp en Aleaciones Fe-Mn

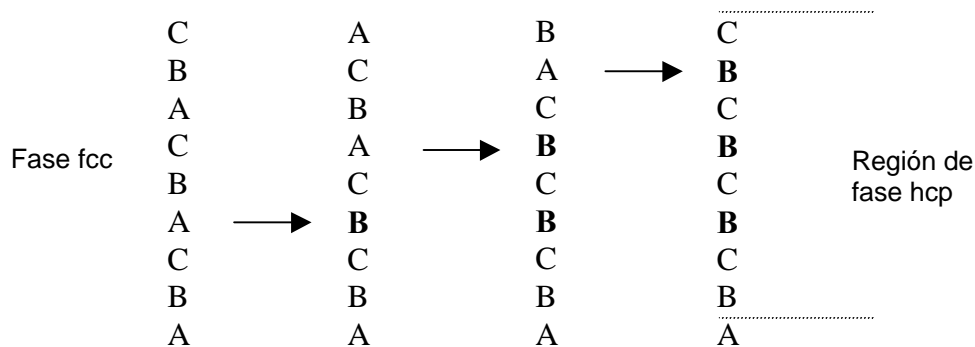
La transformación fcc/hcp es, quizás, el ejemplo más sencillo de transformación martensítica. Sin embargo, a lo largo de los años se han presentado varios modelos para esta transformación [51C1, 53S1, 56S1, 61B1, 72F1, 75H1, 79S1, 92I1, 92I2, 99H1]. Estos modelos involucran diferentes mecanismos microestructurales. Presentaremos aquí el más aceptado de estos mecanismos para la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn [72F1], dejando para más adelante la discusión sobre mecanismos alternativos.

Las estructuras fcc y hcp son compactas. En la Fig. 4 mostramos un plano compacto visto desde la dirección normal al mismo.



**Fig. 4:** Esquema de un plano compacto visto desde la dirección normal al mismo. La estructura fcc tiene una secuencia de apilamiento tipo ABCABCABC. La estructura hcp tiene una secuencia tipo ABABAB. Se muestran los tres posibles vectores de desplazamiento  $\vec{R}_1$ ,  $\vec{R}_2$  y  $\vec{R}_3$  que transforman un plano A en un plano B.

En la Fig. 4 hemos representado los átomos mediante círculos, en una posición que llamaremos A. Cada átomo A está rodeado por seis agujeros. Sólo tres de estos agujeros puede estar ocupado si agregamos un nuevo plano compacto sobre el plano A. Supongamos que ese nuevo plano se ubica de forma tal que sus átomos quedan en las posiciones B. A continuación podríamos agregar un nuevo plano compacto, de forma tal que sus átomos ocupasen posiciones A o C, y así sucesivamente. La estructura fcc muestra un patrón ABCABCABC, en tanto que el patrón correspondiente a la estructura hcp es ABABAB. Cada plano A, B o C corresponde a un plano (111) en la fase fcc, o a un plano (0001) en la fase hcp (utilizaremos la notación de tres índices para la fase fcc y la de cuatro para la fase hcp). El defecto asociado a un error en la secuencia de apilamiento de estos planos se conoce como falla de apilamiento. Un ejemplo de esto en la fase fcc lo constituye una secuencia ABCABC B CABCA, donde un plano A está desplazado a una posición B. Este tipo de falla puede producirse si la parte superior del cristal se desplaza en unos de los vectores  $\vec{R}_1$ ,  $\vec{R}_2$  o  $\vec{R}_3$  mostrados en la Fig. 4, lo cual efectivamente sucede cuando se disocian las dislocaciones parciales. Nótese que la región fallada (BC B C) posee la misma secuencia de apilamiento que la fase hcp. Ahora bien, si introducimos una de estas fallas de apilamiento cada dos planos de la fase fcc, obtendremos como resultado un núcleo para la fase hcp (Fig. 5) [76O1].



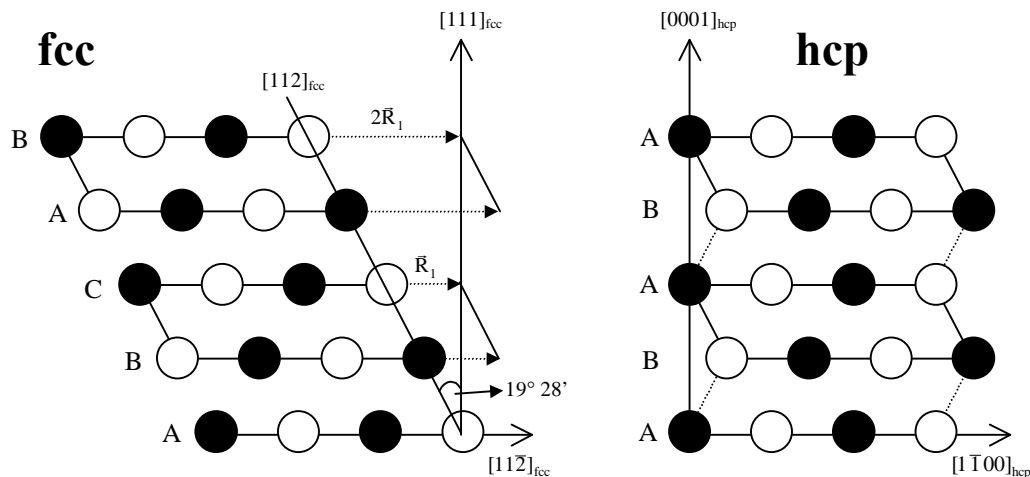
**Fig. 5:** Introduciendo una falla de apilamiento cada dos planos compactos en la estructura fcc se obtiene una región con la estructura hcp. En negrita se indican los planos de falla.

Según este modelo, la transformación martensítica ocurre por el movimiento de dislocaciones parciales tipo  $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$  cada dos planos compactos (111) en la estructura fcc. Desde el punto de vista de la simetría del problema, las tres translaciones  $\vec{R}_1$ ,  $\vec{R}_2$  y

$\bar{R}_3$  son equivalentes. Sin embargo no lo son desde el punto de vista del cambio de forma macroscópico, como veremos a continuación.

### 1.5 El Efecto Memoria de Forma en Aleaciones Fe-Mn

Como expusimos en el apartado anterior, desde el punto de vista de la simetría del cristal hcp da lo mismo que la transformación de fases haya tenido lugar siguiendo siempre el mismo vector de translación, o como una combinación al azar de los tres vectores posibles en cada plano de falla. Sin embargo, existirán importantes diferencias macroscópicas según sea el caso. Si cada plano de falla se mueve siguiendo alguna de las tres posibles direcciones al azar, como resultado final de la transformación obtendremos un cristal sin cambio de forma, dado que los cambios de forma producto de los desplazamientos en los distintos planos se compensarán entre sí. Es aceptado que este es el caso de la transformación martensítica fcc→hcp inducida térmicamente [96P1]. Por otra parte, si de alguna manera se privilegia uno de los desplazamientos respecto de los otros, lo que se obtiene es un cambio de forma neto macroscópico. En la Fig. 6 mostramos un caso extremo, que es el de máximo cambio de forma como resultado de la aplicación de sólo uno de los vectores de translación.



**Fig. 6:** Cambio en la secuencia de apilamiento en una transformación martensítica fcc→hcp. El plano de fallas es  $(111)_{fcc}$  y la dirección de deslizamiento  $[112]_{fcc}$ . El caso mostrado aquí corresponde al cambio de forma máximo, donde sólo ha actuado uno de los tres posibles vectores de translación [88S1].

Una forma de privilegiar un vector de translación respecto de los otros es mediante la aplicación de tensiones mecánicas. Por ejemplo, una tensión mecánica de corte aplicada en la dirección de  $\vec{R}_1$  hará que la energía necesaria para desplazar un plano en esta dirección sea menor que la necesaria para desplazarlo en alguna de las otras dos posibles direcciones. Esto ocurre debido a que hay una energía potencial ligada a la aplicación de la tensión mecánica. Otra posibilidad consiste en producir la transformación martensítica directamente mediante la aplicación de una tensión mecánica. En este caso, se producirán sólo aquellos desplazamientos compatibles con la dirección de la tensión mecánica aplicada [97B1]. Supongamos ahora que tenemos alguno de estos casos, es decir, se ha producido la transformación martensítica con un cambio de forma neto. El plano basal (0001) de la fase hcp formada tiene la misma dirección que el plano compacto (111) donde han ocurrido los desplazamientos en la fase fcc. Si la retransformación hcp→fcc ocurre a través de la coalescencia de las dislocaciones parciales que dieron origen a la transformación, el material recuperará su forma original [92J1]. Este efecto, conocido como “Efecto Memoria de Forma”, está presente en forma parcial en aleaciones Fe-Mn [75E1, 90T1]. Decimos que está presente en forma parcial pues el material no recupera totalmente su forma original. Esto puede deberse a que parte de la retransformación se hace a través de desplazamientos distintos al inverso de los originales, o a que parte de la fase hcp queda imposibilitada de retransformar debido, por ejemplo, a la presencia de defectos que bloquean el movimiento de las dislocaciones parciales. Existe un gran interés práctico en el efecto memoria de forma, relacionado con el diseño de aplicaciones específicas [97H1]. Desde este punto de vista, resulta fundamental la comprensión de los mecanismos que dan lugar a la transformación martensítica, así como el estudio de los diversos factores que afectan la estabilidad relativa de las fases involucradas en la misma.

## **1.6 Factores que Afectan a la Estabilidad Relativa de Fases**

Como mencionamos anteriormente, existen diversos factores que afectan a la estabilidad relativa de fases. Por ejemplo, el agregado de Mn en cantidades suficientes, ha permitido

retener metaestablemente las fases fcc y hcp a temperatura ambiente, lo cual no resulta posible en Fe puro. La retención metaestable de la fase fcc debida al agregado de Mn, hace posible la transformación martensítica y con ello el efecto memoria de forma. Por otra parte, el equilibrio entre las fases metaestables fcc y hcp se ve afectado por cambios en la composición química de las aleaciones binarias. Así, el aumento en el contenido de Mn tiende a estabilizar la fase fcc, lo cual se refleja en una disminución de las temperaturas de transformación martensítica [95C1]. Otros factores que afectan a la estabilidad relativa de fases, como ya puntualizamos, están dados por diferentes tratamientos termomecánicos. Retomando el ejemplo de aleaciones Fe-Mn, el enfriamiento rápido desde altas temperaturas posibilita la retención metaestable de la fase fcc, a pesar de que la fase más estable a bajas temperaturas sea tipo bcc. También la repetición de ciclos de transformación – retransformación (ciclado térmico) tiene efectos sobre la cinética de la transformación y la estabilidad relativa de fases, reflejados en cambios en las temperaturas de transformación martensítica [95C1]. La estabilidad relativa de fases también es afectada por efectos magnéticos. En las aleaciones del sistema binario Fe-Mn, por ejemplo, el ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc la estabiliza fuertemente frente a la fase hcp. El conocimiento detallado de los factores que afectan a la estabilidad relativa de fases, así como la manera en la que ésta es afectada es fundamental para el diseño de aleaciones con propiedades específicas. En este trabajo exploramos varias de estas posibilidades. Analizamos como afecta el agregado de Co a la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn. También nos interesa conocer el efecto del ciclado térmico sobre la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si.

## **2. Transformación Martensítica fcc/hcp en el Sistema Fe-Mn-Co**

### **2.1 Motivaciones**

El interés en el estudio de la transformación martensítica fcc/hcp en el sistema Fe-Mn-Co se relaciona con varios de los aspectos discutidos más arriba:

a) Obtención de información termodinámica. Desde el punto de vista del diseño de aleaciones específicas, debemos tomar en cuenta que es común que las de uso

tecnológico posean combinaciones de tres, cuatro o más elementos. En particular, para adaptar las propiedades de las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn a aplicaciones particulares suelen agregarse aleantes tales como Co, Si, Cr, Ni y C [82S1, 88C1, 91H1, 88S1, 92I1, 92I3, 92T1, 96P1]. Como explicamos más arriba, para diseñar aleaciones complejas es necesario contar con información termodinámica sobre la estabilidad de fases en los elementos puros que la componen, sus combinaciones binarias, ternarias y, en algunos casos, de orden superior. Por este motivo es importante investigar en que forma se ve modificada la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn con el agregado de Co. Hemos visto que se pudo obtener información relevante para analizar la estabilidad relativa de fases fcc/hcp a través de un análisis de la transformación martensítica en aleaciones Fe-Mn basado en el modelado de las funciones de Gibbs de las fases involucradas. Recordemos que estas fases son metaestables en los intervalos de composiciones estudiados, por lo cual la nueva información así obtenida ha permitido refinar las descripciones termodinámicas de las fases en cuestión [95C1]. Aquí exploramos la posibilidad de aplicar esta metodología en el estudio del sistema ternario Fe-Mn-Co, trabajando también en un intervalo de composiciones donde las fases fcc y hcp son metaestables.

b) Estabilidad relativa de fases fcc/hcp en el sistema binario Fe-Co. En el sistema binario Fe-Co la fase hcp sólo es estable en una zona del diagrama de fases muy próxima al Co puro [87F1, 87F2]. En las aleaciones con contenidos de Fe mayores que el 5% del sistema binario Fe-Co la fase hcp no es estable en condiciones ordinarias, lo cual dificulta considerablemente la determinación precisa de la función de Gibbs de esta fase. Aquí estudiamos la posibilidad de utilizar información ternaria sobre el sistema Fe-Mn-Co para refinar la función de Gibbs de la fase hcp del sistema binario Fe-Co.

c) Formación de martensita bcc. Otro punto de interés está relacionado con la presencia de la tercera fase martensítica (bcc). En el sistema binario Fe-Mn esta fase se forma sólo en aleaciones con contenidos de Mn menores al 16% [95C1]. Sin embargo, no se conoce como cambia este límite con la adición de Co, y como afecta la presencia de esta fase a las temperaturas de transformación martensítica.

d) Propiedades estructurales y efecto memoria de forma. El efecto memoria de forma en aleaciones Fe-Mn está en directa relación con la transformación martensítica fcc/hcp. En estas aleaciones binarias, el efecto memoria de forma no es completo [90T1]. Por este motivo, diversos investigadores comenzaron a estudiar la posibilidad de mejorar este efecto agregando diferentes aleantes. Así, se encontró que aleaciones Fe-Mn-Si poseen un efecto memoria de forma completo [82S2, 82S1]. Otros aleantes comúnmente utilizados son Cr y Ni, para preparar materiales inoxidables. Algunos autores [88C1, 91H1] señalaron que el agregado de Co a aleaciones Fe-Mn mejoraría las propiedades relacionadas con el efecto memoria de forma de estas aleaciones. En particular, estas mejoras estarían relacionadas con un aumento en la tensión de fluencia de la fase fcc, un descenso en la energía de formación de fallas de apilamiento [88H1] y un descenso de la  $T_N$  de la fase fcc [74K1]. Sin embargo, hay un punto de importancia que ha sido dejado de lado: no se conoce suficientemente el efecto del agregado de Co sobre las temperaturas de transformación martensítica  $A_s$  y  $M_s$ . Este conocimiento resulta esencial para el correcto diseño de aleaciones con efecto memoria de forma para aplicaciones específicas.

## **2.2 La Transformación Martensítica fcc/hcp en Fe-Mn-Co**

En este trabajo hemos estudiado experimentalmente el efecto sobre la transformación martensítica y la estabilidad relativa de fases fcc/hcp de la adición de Co a aleaciones Fe-Mn. Para ello, preparamos aleaciones Fe-Mn-Co cubriendo todo el rango de composiciones donde se observa la transformación martensítica y determinamos experimentalmente las temperaturas de esta transformación. A la vez, investigamos el efecto del ordenamiento magnético de la fase fcc sobre la transformación martensítica. También exploramos el efecto del agregado de Co sobre la formación de la martensita bcc. Finalmente, utilizamos la información obtenida para realizar un análisis termodinámico completo basado en modelos para las funciones de energía de Gibbs de las fases fcc y hcp de este sistema.



### **3. Ciclado Térmico en Aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X**

#### **3.1 Efecto de la Deformación Plástica sobre la Transformación Martensítica**

Previamente discutimos el hecho de que la estabilidad relativa de fases puede ser afectada por tratamientos termomecánicos. Ahora prestaremos atención a cuales son los mecanismos concretos que llevan a estos cambios. Al discutir el modelo para la transformación martensítica, mencionamos que las fallas de apilamiento en la fase fcc actúan como sitios de nucleación de la fase hcp [76O1]. De hecho, hay varios modelos en los cuales los núcleos de martensita se describen en términos de arreglos de defectos cristalinos [58K1, 70M1, 72R1, 76O1, 76O2, 76O3, 92O1]. En consecuencia, existe un fuerte interés en caracterizar el efecto de variar la densidad de defectos cristalinos en la fase matriz (fcc) sobre la transformación martensítica. A menudo esto ha sido estudiado experimentalmente deformando plásticamente la fase fcc a altas temperaturas y luego induciendo la transformación martensítica por enfriamiento. Estudios clásicos en aleaciones como Fe-Cr-Ni policristalino [64L1, 65B1] y otras [64K1, 65C1] indican que, para un dado material y temperatura, el efecto de la deformación plástica sobre la transformación martensítica depende fuertemente de la cantidad de deformación introducida. Pequeñas cantidades de deformación tienden a estimular la transformación martensítica, en tanto cantidades suficientemente grandes de deformación tienden a inhibirla. Una tendencia similar se observa en experimentos sobre martensita inducida por tensiones en aleaciones Fe-Mn-C [70D1, 75S1]. Evidentemente, obtener información adicional sobre estos efectos puede ser valioso para formular un modelo detallado para la nucleación y el crecimiento de la fase martensítica.

#### **3.2 Experimentos de Ciclado Térmico**

Una posible aproximación al estudio de los cambios microestructurales se basa en el hecho conocido de que tanto la transformación como la retransformación introducen, en general, algún grado de deformación plástica en el material [54E1]. Esto se debe a que hay una importante diferencia de volumen entre las fases fcc y hcp. Esta diferencia es del orden del 2% al 3%, y no puede ser acomodada elásticamente por la matriz, por lo cual ocurre la deformación plástica. Por lo tanto, la influencia de variar el grado de

deformación plástica puede ser estudiada sometiendo al material a sucesivos ciclos de calentamiento/enfriamiento a través de la transformación martensítica. Nos referiremos a este proceso como ciclado térmico. La aplicación de esta técnica a la transformación martensítica fcc/hcp en el sistema Fe-Mn ha sido discutida previamente por varios autores [62Y1, 63B1, 65S1, 65S2, 66S1, 72M1], quienes midieron el efecto del número de ciclos térmicos sobre las cantidades relativas de fases fcc y hcp presentes en el material. En las referencias [62Y1, 63B1, 65S2, 66S1, 72M1] se presenta evidencia de que la cantidad de fase hcp se incrementa al principio del ciclado térmico, para disminuir luego a un número suficientemente grande de ciclos. Estos resultados coinciden cualitativamente con los de Yershova y Bogachev [62Y2] sobre el efecto de la predeformación de la fase fcc sobre la transformación martensítica fcc/hcp. Recientemente, Tsuzaki y colaboradores [90T1] realizaron experimentos de ciclado térmico en aleaciones Fe – 17% Mn y Fe – 25% Mn. Sus resultados muestran una reducción monótona de la cantidad de fase hcp presente en el material con el aumento en el número de ciclos [90T1]. También encontraron que las temperaturas  $A_s$  y  $M_s$  varían monótonamente con el número de ciclos, esto es, no reportaron cambios en el tipo de efecto del ciclado térmico sobre las temperaturas de transformación martensítica [90T1].

### **3.3 El Ciclado Térmico en este Trabajo**

En este trabajo investigamos el efecto del ciclado térmico sobre las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si. En el caso de los sistemas Fe-Mn y Fe-Mn-Co, nuestro estudio comprende experimentos de ciclado térmico sobre aleaciones que cubren el intervalo de composiciones donde se ha detectado la transformación martensítica. Hemos realizado estos experimentos en una aleación Fe-Mn-Si a los fines de efectuar comparaciones. Además, utilizamos la base de datos obtenida de estos experimentos para estudiar como cambian con el ciclado térmico las barreras cinéticas medidas en términos de resistencias al comienzo de la transformación martensítica. En base a este estudio, elaboramos una posible interpretación microestructural del efecto del ciclado térmico sobre las temperaturas de transformación martensítica y resistencias al comienzo de la transformación en los sistemas Fe-Mn y Fe-Mn-Co. Realizamos experimentos tendientes a identificar el efecto

de la deformación plástica de la fase fcc sobre la transformación martensítica y la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en estas aleaciones. Utilizamos estos experimentos de deformación plástica junto a observaciones de microscopía electrónica para evaluar y refinar el modelo propuesto.

#### **4. Objetivos de la Tesis**

Hemos presentado los temas de estudio de esta Tesis en las Secciones 2 y 3 de este Capítulo. Aquí resumimos los principales objetivos de este trabajo:

- Estudiar el efecto de agregados de Co sobre la estabilidad relativa de fases fcc/hcp de aleaciones Fe-Mn-Co.
- Explorar la posibilidad de obtener información sobre fases metaestables en sistemas binarios a partir de datos provenientes de sistemas ternarios.
- Analizar los efectos del ciclado térmico a través de la transformación martensítica fcc/hcp sobre las temperaturas de transformación, sobre la cinética de la transformación y sobre la estabilidad relativa de fases en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X.
- Identificar las causas de los efectos mencionados en el punto anterior.

Esta tesis se enmarca en el estudio sistemático de la estabilidad de fases en aleaciones con transiciones magnéticas. Esta es una línea de investigación básica sobre un grupo de sistemas condensados metálicos, que apunta a estudiar fenómenos de importancia para la metalurgia física de aceros y otras aleaciones de interés tecnológico.

#### **5. Metodología Utilizada en esta Tesis**

La metodología utilizada combina estudios experimentales con la realización de cálculos basados en modelos fenomenológicos para las funciones de energía de Gibbs. Veremos ejemplos en los cuales los experimentos sirven como punto de partida para los cálculos, y otros en los cuales hemos utilizado los cálculos para interpretar los resultados experimentales. Aquí solamente mencionaremos los métodos utilizados, dejando su descripción detallada para más adelante.

## **5.1 Estudios Experimentales**

Para realizar los estudios experimentales, hemos utilizado una variedad de técnicas destinadas a detectar las transformaciones martensíticas y magnéticas, inducir deformación plástica, observar la microestructura y determinar la composición química en estos materiales. Presentaremos mediciones realizadas con las técnicas de dilatometría, resistividad eléctrica, microsonda de electrones y espectroscopía Mössbauer, así como resultados de ensayos mecánicos y observaciones de microscopía electrónica de transmisión. En casi la totalidad de los casos trabajamos sobre aleaciones preparadas por nosotros. Los casos en que esto no fue así están indicados claramente.

## **5.2 Análisis Termodinámicos**

Los análisis termodinámicos realizados están basados en modelos fenomenológicos para las funciones de energía de Gibbs de las fases fcc y hcp. Como veremos más adelante, estas funciones se construyen utilizando información sobre los elementos puros y combinaciones binarias de los elementos que constituyen las aleaciones. Este método se denomina CALPHAD y está orientado a la construcción de bases de datos extensas sobre las propiedades termodinámicas de sistemas metálicos [70K1, 88F1].

## **5.3 Convenciones**

A continuación describiremos brevemente las convenciones utilizadas en este trabajo. Las definiciones dadas aquí son usuales y están orientadas a facilitar la comprensión del trabajo por parte de lectores no expertos.

La fase fcc suele denominarse austenita o fase matriz y se identifica con la letra griega  $\gamma$ . En este trabajo intentamos mantener la denominación fcc por una cuestión de claridad. De todas formas, las tres denominaciones son equivalentes. Por otra parte, la fase hcp se denomina martensita y se identifica con el símbolo  $\epsilon$ . En este caso también hemos preferido la denominación estructural (hcp), si bien el término martensita será utilizado en las discusiones. La fase martensítica bcc se identifica con el símbolo  $\alpha'$  (el primado se

utiliza para diferenciarla de la fase bcc o  $\alpha$  de equilibrio). En este caso, preferimos el uso del símbolo  $\alpha'$  para evitar confusiones con la martensita hexagonal y con la fase bcc de equilibrio. Es importante notar que en algunos textos se utiliza el símbolo  $\alpha'$  para denominar una fase tetragonal centrada en el cuerpo (bct), este no es el caso en ningún punto de esta tesis. Para las temperaturas de transformación martensítica utilizaremos la convención definida anteriormente en este Capítulo. El símbolo  $M_s$  (“martensite start”) se refiere a la temperatura de comienzo de la transformación martensítica fcc $\rightarrow$ hcp. En general, esta transformación martensítica recibe el nombre genérico de “transformación” o “transformación directa”. Por otra parte,  $A_s$  (“austenite start”) se refiere a la temperatura de comienzo de la transformación martensítica hcp $\rightarrow$ fcc. Esta transformación hcp $\rightarrow$ fcc se denomina en forma genérica “retransformación” o “transformación inversa”. En el trabajo aparecen otros símbolos relacionados con estos como, por ejemplo,  $A_f$  (“austenite finish”) para la finalización de la transformación hcp $\rightarrow$ fcc.

Para las temperaturas de ordenamiento magnético usamos una convención similar. La temperatura de ordenamiento antiferromagnético o temperatura de Néel se indica como  $T_N$ . Salvo indicación en contrario, con  $T_N$  nos referiremos a la temperatura de Néel de la fase fcc. La temperatura de ordenamiento ferromagnético o temperatura de Curie se indica  $T_C$ . En algunos casos utilizaremos superíndices para indicar las fases. Por ejemplo,  $T_N^{\text{hcp}}$  se refiere a la temperatura de Néel de la fase hcp.

En este trabajo las temperaturas están indicadas en K y las composiciones químicas en porcentaje en peso (Wt. %).

Para indicar planos y direcciones en una red cristalina utilizamos la siguiente convención. Un plano en particular estará dado por sus índices de Miller encerrados entre paréntesis. Para evitar confusiones utilizaremos la convención de tres índices para la red fcc y la de cuatro índices para la hcp. Utilizando esta convención, en la red cúbica los índices de Miller también indican la dirección normal al plano en cuestión [76A1]. En la red hexagonal, con la convención adoptada, los índices de Miller indican la dirección normal al plano sólo si este es paralelo al eje c o bien si éste es perpendicular al eje c [68O1]. De todas maneras, para dar mayor claridad, indicaremos a menudo a que estructura nos referimos utilizando subíndices. No usaremos comas para separar los índices. Así, las

denominaciones  $(1\bar{2}0)$  o  $(1\bar{2}0)_{\text{fcc}}$  son equivalentes y se refieren al plano con normal  $(1\bar{2}0)$  en la estructura fcc (o, equivalentemente, a aquel que intercepta a los ejes de la red cúbica en  $x = 2$ ,  $y = -1$  y no corta al eje  $z$ ). En algunos casos es necesario referirse a una familia de planos. En estos casos utilizaremos llaves para encerrar los índices de Miller. Por ejemplo, los planos  $(100)$ ,  $(010)$  y  $(001)$  son equivalentes en la estructura fcc. Nos referimos a ellos genéricamente como planos  $\{100\}$ . Para indicar direcciones evitando confusiones con los índices de Miller utilizaremos corchetes. De esta manera  $[12\bar{3}1]$  se refiere a la dirección dada por  $\bar{x}_1 + 2\bar{x}_2 - 3\bar{x}_3 + \bar{c}$  en la red hcp. Para referirnos a un conjunto de direcciones cristalográficamente equivalentes utilizaremos paréntesis rectos (brackets). Por ejemplo, en la fase fcc para referirnos a las direcciones  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[\bar{1}00]$ ,  $[0\bar{1}0]$  y  $[00\bar{1}]$  colectivamente utilizaremos  $\langle 100 \rangle$ .

En muchos casos, estas definiciones aparecerán otra vez en el texto para facilitar la lectura. Los símbolos, convenciones, abreviaturas y siglas que no definimos aquí, serán definidos en el texto la primera vez que los utilizemos.

## **6. Estructura de la Tesis**

Estructuramos este trabajo de la siguiente manera. En el Capítulo 2 describimos los métodos experimentales utilizados y que son comunes al resto del trabajo. Dejamos los detalles particulares sobre la aplicación de una determinada técnica a una medición específica para el capítulo donde presentamos los resultados correspondientes. En el Capítulo 3 presentamos el estudio sobre la transformación martensítica y la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn-Co. El Capítulo 4 está dedicado al estudio de los efectos del ciclado térmico sobre la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si. En ese mismo Capítulo presentamos una posible interpretación microestructural de los efectos observados. Presentamos los resultados de experimentos tendientes a explorar la validez de esta interpretación en el Capítulo 5. En el Capítulo 6 resumimos las conclusiones de este trabajo y proponemos algunas líneas para investigaciones futuras. Finalmente hemos incluido tres apéndices. En el primero de ellos (Apéndice A), presentamos los resultados preliminares de mediciones de la entalpía de transformación en aleaciones Fe-Mn. En el Apéndice B mostramos las

curvas correspondientes a las mediciones de temperaturas de transformación martensítica en el sistema Fe-Mn-Co. En el último Apéndice incluimos las publicaciones propias relacionadas con esta Tesis. Los Capítulos 3, 4 y 5, si bien guardan una estrecha relación temática, son prácticamente independientes en cuanto al contenido. Para facilitar su lectura, cada Capítulo termina con la lista de referencias utilizadas en el mismo. Dentro de esta misma filosofía, preferimos numerar los apartados en cada Capítulo en forma independiente. Así, por ejemplo, habrá un punto 2.1 correspondiente al Capítulo 3, y un punto 2.1 correspondiente al Capítulo 5. Para evitar confusiones, hemos impreso en el margen superior de cada hoja el número y título del Capítulo. Finalmente, para las referencias utilizamos un sistema de identificación que consiste en anotar, entre corchetes, los dos últimos números del año de publicación, la primer letra del apellido del primer autor y un número de orden para el caso eventual de que haya más de un trabajo en el mismo año con autores con primer letra similar. Por ejemplo, [88S1] se refiere a un trabajo del año 1988 de Marcos Sade y colaboradores, siendo éste el primer trabajo con denominación “88S”. La lista de referencias de cada Capítulo está ordenada primero por año y luego por orden alfabético. Es importante prestar atención a que cada referencia sólo sirve dentro del mismo Capítulo, estando detallada en la lista que figura al final de cada uno de ellos.

## **7. Publicaciones Relacionadas con esta Tesis**

Durante el período de trabajo de tesis doctoral hemos publicado las siguientes contribuciones en revistas internacionales con referato.

1. “Thermodynamics of the  $\gamma/\epsilon$  Martensitic Transformation in Fe-Mn Alloys: Modelling of the Driving Force and Calculation of the  $M_s$  and  $A_s$  Temperatures”, S. Cotes, A. Baruj, M. Sade and A. Fernández Guillermet, *Journal de Physique IV*, **5** (1995), pp. C2-83-88.
2. \* “Coupling Binary and Ternary Information in Assessing the fcc/hcp Relative Phase Stability and Martensitic Transformation in Fe-Mn-Co and Fe-Mn-Si Alloys”, A. Baruj, S. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, *Journal de Physique IV*, **5** (1995), pp. C8-373-378.

3. \* “Effects of Thermal Cycling on the Fcc/Hcp Martensitic Transformation Temperatures in Fe-Mn Alloys”, A. Baruj, S. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, *Z. Metallkd.*, **87** (1996) 10, pp. 765-772
4. “Thermodynamic Stability of the hcp Structure in Fe and its Alloys: an Approach Based on Modelling Martensitic Transformation Data”, A. Fernández Guillermet, S. Cotes, A. Baruj and M. Sade, *Anales de la Asociación Química Argentina (AQA)* - **64** (1996) 4, pp. 387-392
5. \* "The fcc/hcp Relative Phase Stability in the Fe-Mn-Co System: Martensitic Transformation Temperatures, Assessment of Gibbs Energies and Thermodynamic Calculation of  $T_0$  Lines", A. Baruj, A. Fernández Guillermet and M. Sade, *J. Phys. IV France*, **7** (1997), C5-405-410.
6. \* “Effects of Thermal Cycling and Plastic Deformation upon the Gibbs Energy Barriers to Martensitic Transformation in Fe-Mn and Fe-Mn-Co Alloys”, A. Baruj, A. Fernández Guillermet and M. Sade, *Material Science & Engineering*, en prensa.
7. “ $\gamma \leftrightarrow \alpha$ ’ Martensitic Transformation in Fe-Mn and Fe-Mn-Co Alloys: Experiments, Thermodynamic Analysis, and Systematics of Driving Forces”, P. Marinelli, A. Baruj, S. Cotes, A. Fernández Guillermet and M. Sade, *Material Science & Engineering*, en prensa.

De la lista anterior, hemos seleccionado los trabajos que están marcados con un asterisco para acompañar a esta tesis, pues son los que están más directamente relacionados con la información que presentamos aquí. Si bien hemos colaborado activamente en el resto de los trabajos, entendemos que ellos están más relacionados con otras tesis doctorales en curso en nuestro grupo de trabajo [99C1, PM].

## **8. Referencias**

[43T1] A. R. Troiano and F. T. McGuire, *Trans. Am. Soc. Metals*, **31** (1943), pp. 340 – 364.

[51C1] J. W. Christian, *Proc. Roy. Soc. A*, **206** (1951), p. 51 – 64.



- [53S1] A. Seeger, Z. Metallkde., **44** (1953), pp. 247 – 253.
- [54E1] B. Edmondson and T. Ko, Acta metall., **2** (1954), pp. 235 - 241.
- [56S1] A. Seeger, Z. Metallkde., **47** (1956), pp. 653 – 660.
- [58K1] L. Kaufman and M. Cohen, Progress in Metal Physics, **7** (1958), pp. 165 – 246.
- [61B1] W. Bollman, Acta Metall., **9** (1961), p. 972.
- [62Y1] L. S. Yershova and I. N. Bogachev, Phys. Met. Metallog., **13** (1962), pp. 133 - 137.
- [62Y2] L. S. Yershova and I. N. Bogachev, Phys. Met. Metallog., **13** (1962), pp. 96 - 101.
- [63B1] I. N. Bogachev, V. F. Yegolayev and L. S. Malinov, Phys. Met. Metallog., **16** (1963), pp. 44 - 49.
- [63G1] V. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir and H. Wiedersich, J. Appl. Phys., **34** (1963), p. 2373.
- [64K1] P. M. Kelly in: "Metallurgical Developments in High-Alloy Steels", Iron and Steel Institute Special Report **86**, London, (1964), pp. 146 - 152.
- [64L1] R. Lagneborg, Acta metall., **12** (1964), pp. 823 - 843.
- [65C1] J. W. Christian, in: "Physical Properties of Martensite and Bainite", The Iron and Steel Institute, Special Report **93**, London, (1965), pp. 1 - 19.
- [65B1] J. F. Breedis, Acta metall., **13** (1965), pp. 239 - 250.
- [65K1] L. Kaufman, "Physical Properties of Martensite and Bainite". Iron and Steel Inst. Special Report, **93** (1965), pp. 48 – 52.
- [65S1] H. Schumann and F. Heider, Z. Metallkd., **56** (1965), pp. 165 - 172.
- [65S2] R. Sh. Shklyar, V. F. Yegolayev, L. D. Chumakova, L. S. Malinov, V. D. Solovey and V. B. Vykhodets, Phys. Met. Metallog., **20** (1965), pp. 111 - 117.
- [66S1] R. Sh. Shklyar, V. F. Yegolayev, L. D. Chumakova, L. S. Malinov and V. D. Solovey, Phys. Met. Metallog., **21** (1966), pp. 75 - 80.

- [68O1] H. Ohno, M. Mekata and H. Takaki, J. Phys. Soc. Japan, **25** (1968), p. 283.
- [68O2] P. R. Okamoto and G. Thomas, Phys. Status Solidi, **25** (1968), p. 81.
- [69F1] H. Fujimori and H. Saitô, J. Phys. Soc. Japan, **26**, No. 5 (1969), pp. 1115 – 1119.
- [70D1] D. J. Drobnjak and J. Gordon Parr, Metall.Trans., **1** (1970), pp. 1521 - 1526.
- [70K1] L. Kaufman and H. Bernstein, “Computer Calculations of Phase Diagrams”. Academic Press, New York (1970).
- [70M1] C. L. Magee, "The Nucleation of Martensite" in: Phase Transformations, Seminar of the ASM, 12 and 13 October 1968, Detroit, Michigan, ASM, Metals Park, OH, (1970), pp. 115-156.
- [71O1] H. Ohno and M. Mekata, J. Phys. Soc. Japan, **31**, No. 1 (1971), pp. 102 – 108.
- [72F1] H. Fujita and S. Ueda, Acta Metall., **20** (1972), p. 759.
- [72M1] Ya. N. Makogon and B. I. Nikolin, Phys. Met. Metallog., **33** (1972), pp. 143 - 147.
- [72R1] V. Raghavan, and M. Cohen, Acta metall., **20** (1972), pp. 333-338.
- [74K1] O. A. Khomenko, I. F. Khil’kevich and G. Ye. Zvigintseva, Fiz. metal. metalloed., **37**, No. 6 (1974), pp. 1325 – 1326.
- [75E1] K. Enami, A. Nagasawa and S. Nenno, Scripta Metall., **9** (1975), pp. 941 - 948.
- [75H1] A. Horsewell, B. Ralph and P. R. Howell, Physica status solidi (a), **29** (1975), p. 587.
- [75S1] K. Sipos, L. Remy and A. Pineau, Scripta Met., **9** (1975), pp. 927 - 930.
- [76A1] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “Solid State Physics”. International edition, Saunders College Publishing, USA (1976), p. 92.
- [76O1] G. B. Olson and M. Cohen, Metall. Trans. A, **7A** (1976), pp. 1897 – 1904.
- [76O2] G. B. Olson and M. Cohen, Metall. Trans. A, **7A** (1976), pp. 1905 - 1914.
- [76O3] G. B. Olson and M. Cohen, Metall. Trans. A, **7A** (1976), pp. 1915 - 1923.
- [76R1] J. D. Rush, C. E. Johnson and M. F. Thomas, J. Phys. F: Metal Phys., **6**, No. 10 (1976), pp. 2017 – 2021.

- [79G1] E. Garstein and A. Rabinkin, *Acta metall.*, **27** (1979), pp. 1053 – 1064.
- [79P1] D. I. C. Pearson and J. M. Williams, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **9**, No. 9 (1979), pp. 1797 – 1813.
- [79S1] A. Sato, H. Sunaga and T. Mori, *Proc. ICOMAT*, Cambridge, Mass., American Inst. Metals, (1979), p. 183.
- [82S1] A. Sato, K. Soma and T. Mori, *Acta metall.*, **32** (1982), p. 1901.
- [82S2] A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori, *Acta metall.*, **30** (1982), p. 1177.
- [85F1] A. Fernández Guillermet and P. Gustafson, *High Temp. – High Press.*, **16**, No. 6 (1985), pp. 591-610.
- [87F1] A. Fernández Guillermet, *Int. J. Thermophysics*, **8** (1987), pp. 481 – 510.
- [87F2] A. Fernández Guillermet, *High Temp. – High Press.*, **19** (1987), pp. 477 – 499.
- [88C1] C. F. Chen, J. H. Yang and L. C. Zhao, *MRS*, **9** (1988), pp. 481 – 486.
- [88F1] A. Fernández Guillermet and M. Hillert, *CALPHAD*, **12**, No. 4 (1988), pp. 337 – 349.
- [88S1] M. Sade, K. Halter and E. Hornbogen, *Z. Metallkde.*, **79**, No. 8 (1988), pp. 487 – 491.
- [89H1] W. Huang, *CALPHAD*, **13** (1989), pp. 243 – 252.
- [90T1] K. Tsuzaki, M. Ikegami, Y. Tomota and T. Maki, *ISIJ Int.*, **30** (1990), p. 666 - 673.
- [91H1] A. A. H. Hamers and C. M. Wayman, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **25** (1991), pp. 2723 – 2728.
- [92I1] H. Inagaki, *Z. Metallkde.*, **83** (1992), p. 97 - 104.
- [92I2] H. Inagaki, *Z. Metallkde.*, **83** (1992), p. 304.
- [92I3] H. Inagaki, *Z. Metallkde.*, **83** (1992), p. 90 - 96.
- [92J1] L. Jian and C. M. Wayman, *Scripta Met. et Mat.*, **27** (1992), pp. 279 – 284.
- [92K1] L. Kaufman and M. Hillert, in “Martensite”. G. B. Olson and W. S. Owen (eds.), ASM International, USA, (1992), pp. 41 – 58.

[92O1] G. B. Olson and A. L. Roytburd in “Martensite”, G. B. Olson and W. S. Owen (eds.) ASM, Metals Park, OH, (1992), pp. 149 - 174.

[92T1] K. Tsuzaki, M. Ikegami, Y. Tomota, Y. Kurokawa, W. Nakagarawa and T. Maki, Mater. Trans. JIM, **33** (1992), p. 263.

[95C1] S. M. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, Metallurgical and Materials Transactions A, **26A** (1995), pp. 1957 – 1969.

[95C2] S. M. Cotes, A. Baruj, M. Sade and A. Fernández Guillermet, J. Phys IV, **5** (1995), pp. C2 – 83 – 88.

[96P1] J. –L. Putaux and J. –P. Chevalier, Acta mater., **44**, No. 4 (1996), pp. 1701 – 1716.

[97B1] N. Bergeon, G. Guenin and C. Esnouf, Mat. Science and Eng., **A238** (1997), pp. 309 – 316.

[97H1] J. van Humbeeck, J. Phys. IV France, 7 (1997), pp. C5 – 3 – 12.

[99C1] S. Cotes, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, en preparación.

[99H1] T. Y. Hsu (Xu Zuyao), Proc. ICOMAT 98, en prensa.

[PM] P. Marinelli, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, en curso.

## **CAPITULO 2**

### **Procedimientos Experimentales**

#### **1. Introducción**

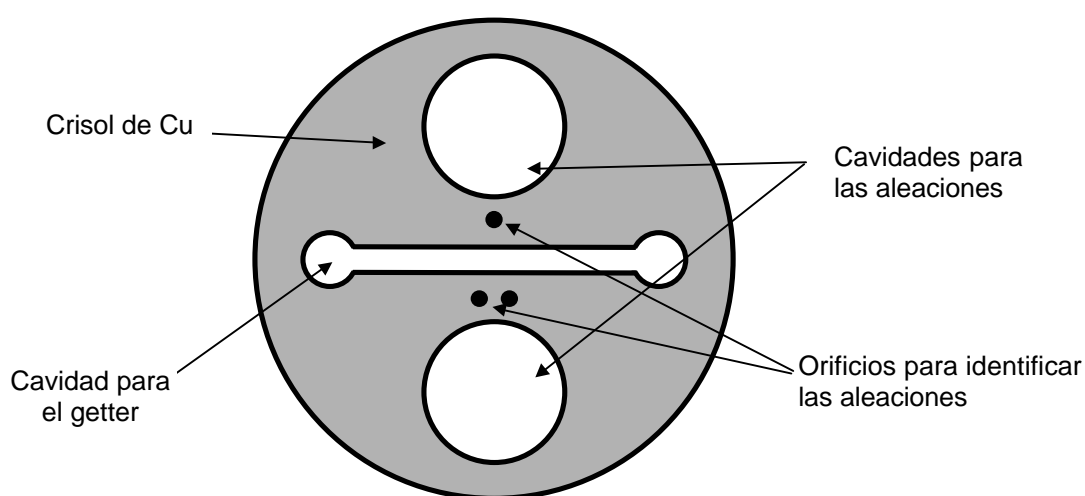
En este Capítulo introduciremos las técnicas experimentales que han sido comunes a las diversas partes del trabajo. En particular prestaremos atención a la preparación de aleaciones y a la descripción de los equipos utilizados. Por otra parte, dejamos para cada Capítulo la descripción de los detalles de preparación de muestras y utilización de equipos en cada experimento en particular.

#### **2. Preparación de las Aleaciones**

##### **2.1 Muestras Fe-Mn, Fe-Co y Fe-Mn-X**

Preparamos aleaciones Fe-Mn, Fe-Co, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si a partir de los elementos puros Fe (99.98%), Mn (99.98%), Si (99.998%) y Co (99.998%). Preparamos estos elementos en trocitos de entre 8 g y 0.2 g aproximadamente. Limpiamos el Fe y el Co de óxidos superficiales con una lija 600, utilizando un disco diferente para cada elemento. Para remover el óxido del Mn utilizamos una solución de 25% de glicerol, 50% de alcohol etílico y 25% de ácido fosfórico en la cual sumergimos los trocitos de este elemento durante aproximadamente 15 min. Luego de esto, usamos agua para quitar el ácido de los trocitos y alcohol para favorecer el secado. Para preparar cada aleación, pesamos los elementos por separado, calculando un peso final de unos 12-15 g para cada aleación. En el caso del Mn, agregamos un 3% más de lo calculado en cada aleación para compensar la evaporación de este elemento que se produce durante el proceso de fundición. La limitación en el peso de las aleaciones es importante, debido a que hemos

observado inhomogeneidades en la composición química (usualmente regiones de material rico en Fe) en aleaciones de mayor peso preparadas por este método. La fundición la realizamos en un horno de arco, utilizando un crisol de cobre y una torcha con punta de tungsteno, bajo atmósfera de argón. El crisol de Cu es refrigerado por agua, a través de un dedo frío, también de Cu, que se inserta en su base. El crisol posee tres reservorios (Fig. 1). Dos de ellos pueden utilizarse para preparar dos diferentes muestras, mientras que en el tercero se coloca un material (usualmente Zr) que fundido es ávido de oxígeno (getter).



**Fig. 1:** Vista desde arriba del crisol del horno de arco utilizado para fundir las aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co, Fe-Mn-Si y Fe-Co. El crisol es de Cu, y es refrigerado por agua a través de un dedo frío, también de Cu. En la cavidad central se coloca el elemento getter (Zr). Pueden fundirse 2 aleaciones al mismo tiempo. Para identificarlas, el crisol posee unos pequeños orificios al lado de cada cavidad.

El procedimiento de fundición consta de los siguientes pasos:

- a) Limpieza del crisol. En general, basta realizarla lijando suavemente su superficie con una lija 400 o 600. Cuando esto no es suficiente debe sumergirse el crisol en una solución de ácido nítrico y agua en partes iguales, limpiarlo posteriormente con abundante agua y secarlo por completo.
- b) Carga del horno. Como dijimos más arriba, el crisol posee dos cavidades donde deben colocarse los elementos a ser fundidos. En nuestro caso, dispusimos los elementos de forma tal que el Mn no estuviese directamente expuesto a la torcha de forma tal de evitar, en la medida de lo posible, su evaporación. Más allá de esto, tratamos de mezclar

los trocitos de los distintos elementos como para favorecer su posterior aleación. En el reservorio restante colocamos Zr, el mencionado getter.

c) Vacío. Colocamos el crisol en el horno y cerramos su tapa cuidando especialmente la posición del o-ring superior. Luego de esto, realizamos vacío en la cámara utilizando una bomba mecánica durante aproximadamente una hora y media.

d) Purgas. Cuando la cámara alcanza una presión de  $3 \times 10^{-2}$  mbar, cerramos el paso a la bomba y controlamos la estanqueidad. Si es correcta, dejamos entrar 0.4 Atm de Ar, para luego volver a vaciar. Realizamos esta operación dos veces en total, dejando pasar aproximadamente media hora entre una y otra.

e) Preparación para fundir. Media hora después de la última purga, preparamos el horno para la fundición. Para ello, cerramos el paso de la bomba a la cámara y dejamos entrar en ella Ar hasta alcanzar una presión de 0.4 atm. A continuación, abrimos la canilla de agua que asegura la refrigeración del crisol y la torcha, y controlamos que efectivamente el flujo de agua sea adecuado. A continuación nos colocamos los elementos de seguridad (máscara de fundición y delantal con plomo) y prendemos la fuente.

f) Primer fundida. Realizamos la primer fundida a baja potencia (20 a 25 en la escala de la fuente, correspondientes a una corriente de unos 190 A). En primer lugar, fundimos el elemento getter y luego pasamos a los cuencos con los elementos a alear. Esta primer fundida debe ser realizada en forma suave para evitar que salten trocitos fuera de los cuencos del crisol y la evaporación prematura de Mn. Al mismo tiempo, buscamos lograr que, luego de esta primer fundida, todos los trocitos de los diferentes elementos queden unidos entre sí. Luego de realizarla, permitimos que el vidrio de la cámara se enfríe.

g) Fundidas. Para las fundidas subsiguientes subimos la potencia de la fuente hasta 60-65 (~320 A). Dirigimos la torcha durante unos 15 seg hacia cada cuenco, realizando a la vez movimientos circulares para lograr la mayor cantidad de material fundido. De esta manera las aleaciones van tomando forma de botones de unos 2 cm de diámetro. Luego de esto, apagamos la torcha y la fuente y esperamos hasta que el vidrio de la cámara se enfríe. Con el tenedor adosado al horno volteamos los botones para llevar a cabo una nueva fundida. Realizamos este proceso siete veces para cada muestra. Durante el proceso se va evaporando Mn. Parte de éste se deposita sobre el vidrio de la cámara,

dificultando la visibilidad, sobre todo cuando el horno está apagado y hay que dar vuelta los botones.

h) Alisado. Finalmente, tras la última fundida bajamos la fuente a 30 y alisamos la superficie de cada botón fundiéndola brevemente.

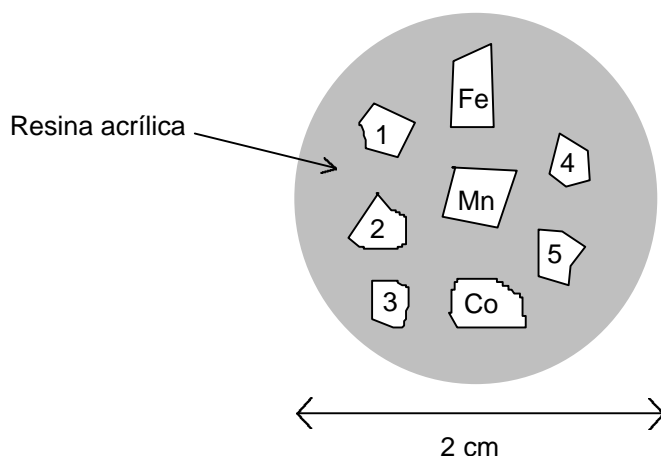
i) Apertura del horno. Luego de terminado el proceso de fundición esperamos a que el horno esté a temperatura ambiente, para dejar entrar aire en la cámara, abrirla y retirar las aleaciones. Al lado de cada cuenco del crisol hay unos agujeritos que permiten identificar cada aleación (Fig. 1).

Lijamos superficialmente las aleaciones con papel 600 y las limpiamos con agua y luego con alcohol. Las aleaciones fueron luego encapsuladas en cuarzo con atmósfera de Ar. Colocamos las cápsulas en un horno a 1000 °C durante 48 hs para realizar un tratamiento térmico de homogeneizado. Templamos las aleaciones en agua a temperatura ambiente, rompiendo las cápsulas de cuarzo, para retener metaestablemente la fase fcc (estable a altas temperaturas en estos materiales). En las aleaciones en que la temperatura  $M_s$  es mayor que temperatura ambiente, se produce la transformación martensítica fcc→hcp durante el proceso de templado.

## **2.2 Análisis de Composición**

Para analizar la composición de las muestras, cortamos pequeños trozos de éstas y los incluimos en resina junto a muestras de los elementos puros. En general, en cada inclusión colocamos entre cuatro y seis muestras de aleaciones (Fig. 2).





**Fig. 2:** Esquema de una inclusión utilizada para realizar el análisis de composición química de las aleaciones mediante microsonda. Las figuras marcadas con números representan muestras de distintas aleaciones, mientras que las de la columna central representan a los elementos puros. Utilizamos estos elementos como patrones en las mediciones por los métodos de WDS y EDS.

Las ventajas de realizar este tipo de inclusiones son varias. En primer lugar, permiten colocar en la microsonda varias aleaciones al mismo tiempo, sin tener que romper el vacío de la cámara para cambiar la muestra. Además, de esta forma, luego de realizar el pulido mecánico, las aleaciones y los patrones (elementos puros) presentan una cara lisa que está en un mismo plano para todos. Esto es importante en las mediciones con microsonda de electrones, y es difícil de conseguir de otra forma. Para pulir una cara plana utilizamos lijas y paños de varias medidas, desde 180 hasta pasta de diamante de  $1\mu\text{m}$ . Finalizado el pulido colocamos la inclusión en un portamuestras metálico. A continuación dibujamos, con pintura de plata, líneas uniendo cada muestra y elemento patrón con el portamuestras. De esta forma conseguimos una buena conductividad para cada elemento y aleación. Este punto es de particular importancia en este tipo de mediciones. Realizamos las mediciones por el método dispersivo en longitudes de onda (WDS) en una microsonda Cameca, perteneciente al Centro Atómico Constituyentes de Buenos Aires. El método elegido consistió en tomar mediciones en diez puntos diferentes de cada aleación, alternando con mediciones de los patrones para controlar la estabilidad de la corriente del haz de electrones. Encontramos que un rápido control de la calidad de cada medición está dado por la suma de los porcentajes de cada elemento que

arroja el programa de análisis del equipo. En general, valores totales entre el 98% y el 102% indican que la medición es confiable. Sumas con resultados fuera de este intervalo suelen reflejar variaciones de la corriente del haz o problemas de conductividad para una determinada muestra en la inclusión. En este último caso, observamos valores normales luego de reforzar los contactos con pintura de plata.

Como método alternativo utilizamos el análisis dispersivo en energías (EDS), en el microscopio de barrido Philips del Centro Atómico Bariloche. En este caso, a las inclusiones, además de las líneas con pintura de plata, se les realizó una cobertura con carbono para mejorar la conductividad. Para realizar los cálculos de los porcentajes de cada elemento utilizamos programas de análisis específicos provistos por el Dr. Alberto Riveros, de la Universidad Nacional de Córdoba. Estos programas permiten identificar los elementos presentes en la aleación y tomar en cuenta las correcciones por número atómico, absorción y fluorescencia (ZAF) correspondientes, para analizar los espectros resultantes de las mediciones con la microsonda. Una ventaja de este método de microanálisis es que permite detectar la presencia de elementos contaminantes de número atómico alto ( $Z > 20$ ) en las aleaciones.

Un comentario aparte merece el intento de utilizar la facilidad WDS del microscopio Philips. En principio encontramos que, en algunos casos, dicho instrumento arrojaba resultados muy distintos a las composiciones nominales de las aleaciones. Este equipo posee un programa de medición que, por rutina, arroja los porcentajes de los elementos medidos “en crudo”, y además agrega lo que denomina “porcentajes normalizados” donde los porcentajes anteriores se corrigen para que el total sume 100%. Ahora bien, observando en detalle la suma de los porcentajes “crudos” de cada elemento, encontramos, en muchos casos, fuertes variaciones y valores muy fuera del intervalo definido más arriba. Finalmente encontramos que dichas variaciones se correspondían con una fuerte inestabilidad de la corriente del haz de electrones, lo cual sumado al hecho de que las determinaciones por el método WDS son particularmente largas (~1 hora) hacía fracasar las mediciones. Sin embargo, la variación observada en la corriente del haz no influye tanto en las mediciones que se realizan por el método EDS debido a que éstas son mucho más rápidas (del orden de los minutos), y a que en este método todos los elementos se miden al mismo tiempo, con lo cual las variaciones, de haberlas, afectarían

a todo el espectro (y con ello a los picos de todos los elementos presentes) por igual. Por último, encontramos que es posible utilizar el equipo Philips como microsonda WDS, siempre y cuando se espere un tiempo suficiente como para alcanzar una buena estabilidad de corriente, y que ésta se controle constantemente para evitar que variaciones inesperadas se traduzcan en errores en las determinaciones.

### **2.3 Medición de Tamaños de Grano**

Para determinar el tamaño de grano de las aleaciones pulimos mecánicamente dos de las caras de las muestras utilizadas para las mediciones de dilatometría. El pulido mecánico lo realizamos utilizando sucesivamente lijas 180, 320, 400 y 600, y paños con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  y 0.25  $\mu\text{m}$ . Una vez pulidas, introducimos las muestras en una solución de alcohol etílico y 5% de ácido nítrico (Nital al 5%) durante tiempos de 1 a 3 minutos para revelar los bordes de grano. Para realizar las mediciones utilizamos un microscopio metalográfico Reichert con oculares graduados. Utilizamos el método de la intersección lineal, que consiste en calcular el tamaño de grano como el promedio de las distancias entre las intersecciones de los bordes de grano con la línea definida por la escala del ocular a lo largo de toda la muestra.

## **3. Medición de Temperaturas de Transformación Martensítica**

Para determinar temperaturas de transformación martensítica en las aleaciones Fe-Mn, Fe-Co y Fe-Mn-X utilizamos las técnicas de dilatometría y resistividad eléctrica. En esta sección describimos estas técnicas, así como los equipos de los que dispusimos para realizar los experimentos.

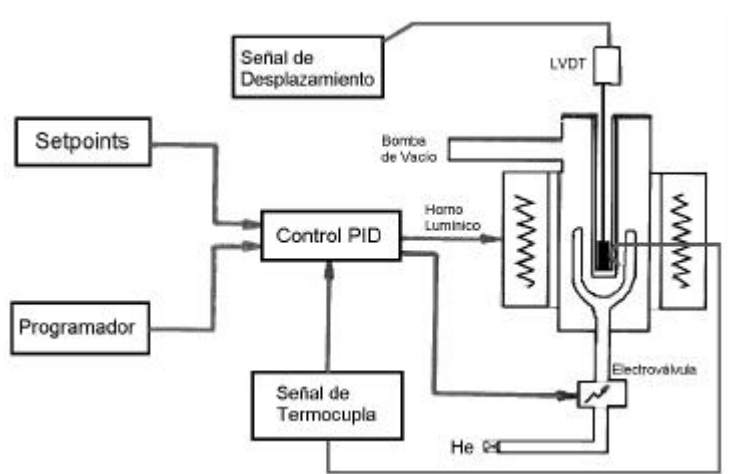
### **3.1 Dilatometría**

En las aleaciones Fe-Mn, Fe-Co y Fe-Mn-X hay una importante diferencia de volumen (del 1% al 2%, aproximadamente) entre las fases fcc y hcp. Por este motivo, la técnica de dilatometría es particularmente útil para detectar las transformaciones martensíticas fcc/hcp. En nuestro trabajo hemos utilizado dos diferentes equipos de dilatometría,

dependiendo del intervalo de temperaturas en el cual tienen lugar las transformaciones martensíticas y de las velocidades de trabajo necesarias. Estos equipos son un dilatómetro comercial (marca Adamel Lhomargy) y uno construido en nuestro laboratorio (que denominaremos, de aquí en adelante, “dilatómetro casero”). A continuación los describimos.

### 3.1.1 Dilatómetro Adamel

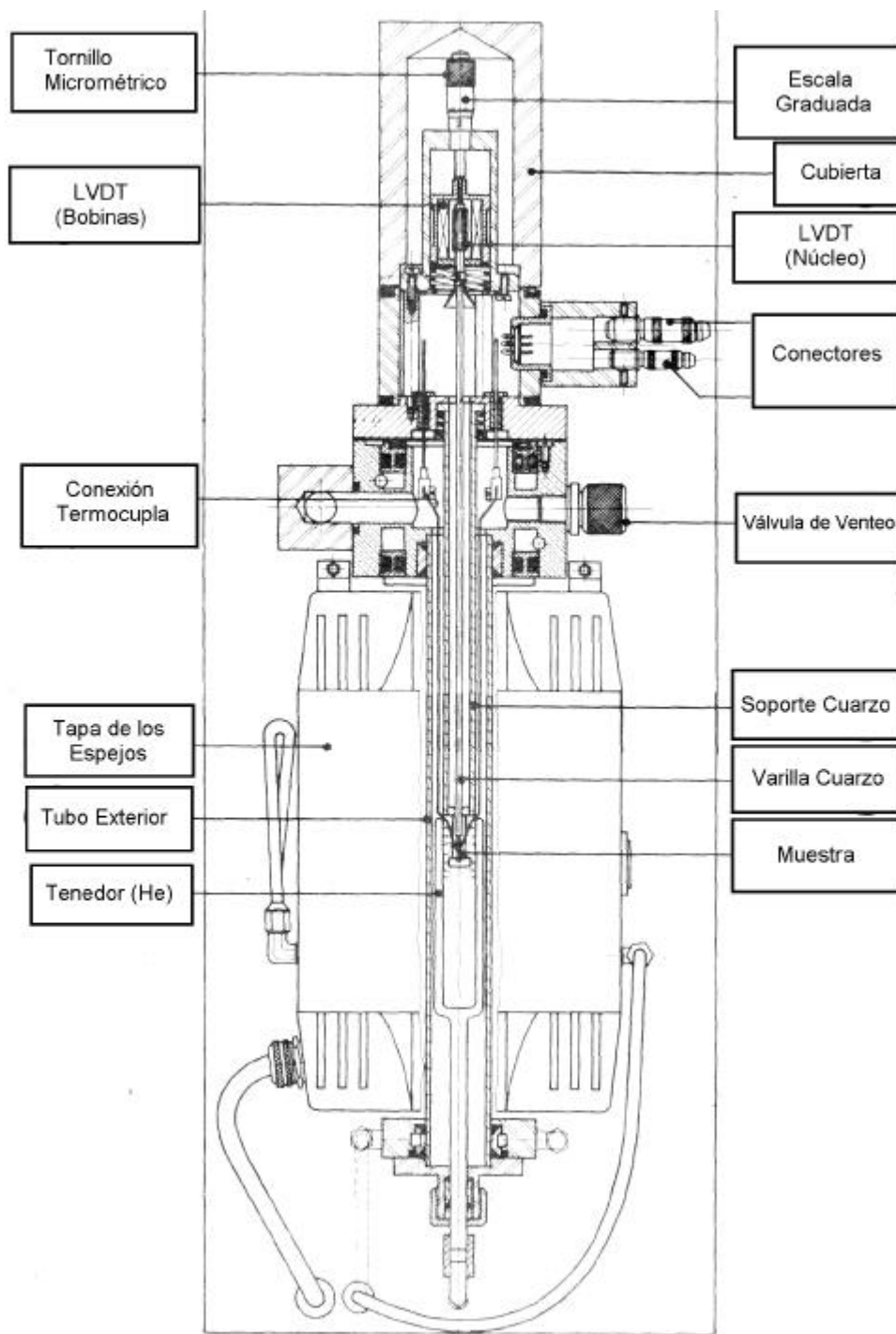
Utilizamos un dilatómetro Adamel Lhomargy LK02. Este es un equipo comercial que permite variar la temperatura de las muestras entre 300 K y 1273 K, a distintas velocidades que van de 0.01 K/s a 80 K/s. La Fig. 3 muestra un esquema simplificado del equipo, especialmente a lo referido al control de temperatura y origen de las señales.



**Fig. 3:** Esquema del dilatómetro Adamel. El control de temperatura está constituido por un programador, un horno de imágenes y una unidad PID. La temperatura de la muestra se mide con una termocupla de Chromel-Alumel soldada a la misma. El cambio de longitud se mide con un LVDT.

El control de temperatura está constituido por un programador, un horno de imágenes y una unidad de control tipo PID. El horno consta de dos lámparas halógenas ubicadas en sendos espejos elípticos enfocados sobre la muestra. Los espejos son refrigerados con agua. La unidad PID controla las rampas de calentamiento/enfriamiento variando la intensidad de las lámparas en función de la diferencia entre la temperatura medida por una termocupla tipo K (Chromel-Alumel) soldada a la muestra y la señal de un programador. El programador permite fijar las rampas de calentamiento/enfriamiento, la

temperatura máxima que alcanzará la muestra, el tiempo durante el cual se mantendrá dicha temperatura máxima (plateau), y eventualmente una temperatura de plateau intermedia en el enfriamiento. Estos parámetros se indican como “Setpoints” en el esquema de la Fig. 3. El calentamiento de las muestras se hace en vacío, mientras que el enfriamiento puede hacerse en vacío a velocidades bajas (hasta 1 K/s), o utilizando He para obtener velocidades de enfriamiento mayores (hasta 30 K/s). En este último caso, se necesita un plateau de por lo menos 60 s a la temperatura máxima para realizar el proceso de cierre de la bomba de vacío y carga inicial de He.



**Fig. 4:** Diagrama detallado del dilatómetro Adamel. La muestra va colocada sobre un soporte de cuarzo. Una varilla de cuarzo, que apoya sobre ella, tiene en su otro extremo el núcleo del LVDT. La termocupla va soldada a la muestra.

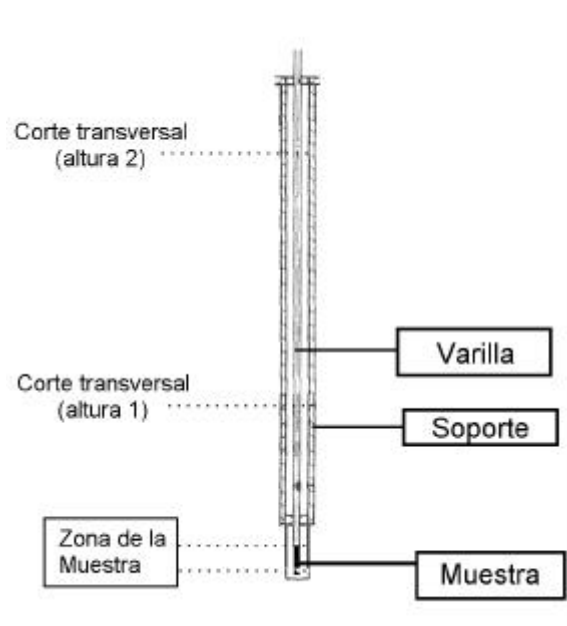
El He de enfriamiento es soplado directamente sobre la muestra a través de un tubo de cuarzo con forma de tenedor (Fig. 4). Para extender el intervalo de utilización del equipo realizamos una modificación que permite enfriar el He con N<sub>2</sub> líquido antes de que este

gas ingrese a dicho tenedor. De esta manera pudimos trabajar en forma continua desde 253 K hasta 1273 K. El dilatómetro utiliza un LVDT como sensor de dilatación y un puente semiinductivo para amplificar su señal. Como puede verse en la Fig. 4, la muestra va apoyada sobre un soporte de cuarzo que está rígidamente unido a las bobinas del LVDT. Sobre la muestra se apoya una varilla, también de cuarzo, que tiene en su otro extremo un material ferromagnético, el núcleo del LVDT. El dilatómetro cuenta con un tornillo micrométrico que permite variar la altura del LVDT para centrar el núcleo. La longitud de las muestras recomendada por el fabricante es de 12 mm. De todas formas, es posible utilizar muestras de otros tamaños haciendo uso del tornillo micrométrico para ajustar la diferencia de altura (si esta no excede los 4 mm), o utilizando suplementos de cuarzo u otro soporte según las muestras sean más cortas o largas que lo recomendado respectivamente. La temperatura se mide mediante una termocupla de Chromel - Alúmel soldada a la muestra, la misma que se utiliza para el control de temperatura del horno. Esta termocupla es de cables muy finos (0.002 pulg. de diámetro) y sin cubierta aislante, para minimizar cualquier vínculo mecánico que pudiese perturbar la medición. La señal de temperatura, que es corregida por una punta fría electrónico propio del equipo, también es amplificada. Para la adquisición de datos utilizamos una computadora PC 286 con una tarjeta National AT-MIO-16L-9 y escribimos un programa en Quick Basic. Para obtener curvas de cambio de longitud relativa versus temperatura, es necesario convertir los valores de voltaje que se obtienen para la temperatura y la dilatación utilizando constantes de calibración que tienen en cuenta las distintas amplificaciones de las señales. La calibración de la escala de dilatación la obtuvimos utilizando un tornillo micrométrico adosado al dilatómetro. Corroboramos esta calibración midiendo los coeficientes de dilatación del Co, Cu y Ni puros y comparando con valores de tablas. Realizamos la calibración de la escala de temperaturas con una fuente y un voltímetro, y la controlamos midiendo la temperatura ambiente y las transformaciones del Co puro y el Ni puro.

#### *3.1.1.1 Características de las Mediciones*

Debido al diseño del dilatómetro Adamel, las mediciones obtenidas con el mismo poseen algunas particularidades. En esta sección las comentaremos brevemente con el objeto de alertar sobre las mismas a posibles futuros usuarios.

El conjunto formado por el soporte de cuarzo del dilatómetro y la varilla de cuarzo que apoya sobre la muestra tiene la finalidad de compensar los cambios de longitud que no provienen de la muestra, de forma tal que éstos no sean percibidos por el equipo (Fig. 5).

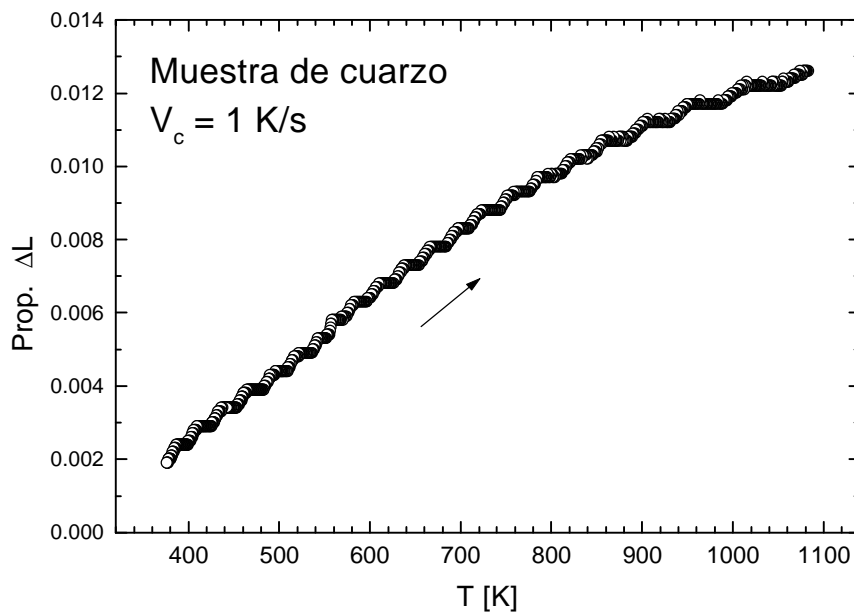


**Fig. 5:** Detalle del conjunto formado por el soporte de cuarzo, la varilla de cuarzo y la muestra en el dilatómetro Adamel.

En teoría, esto funciona de la siguiente forma. Supongamos que estamos calentando la muestra. Como todo el conjunto está dentro del horno, también se calentarán el soporte y la varilla. El soporte, al calentarse, se dilata. Como la muestra está apoyada sobre él, su piso bajará. Si la muestra y la varilla no sufriesen un cambio de dilatación, el LVDT mediría un corrimiento relativo del núcleo similar al producido por una contracción de la muestra. Ahora bien, la varilla es del mismo material que el soporte y también se calienta. Por ello la varilla se dilatará, compensando así el cambio de longitud producido por la dilatación del soporte (descenso del piso). El único lugar del conjunto donde no se produce esta compensación es en la zona de la muestra (Fig. 5). Por este motivo, en la fórmula de conversión de las lecturas del dilatómetro se incluye una corrección igual a la dilatación de un trozo de cuarzo de la misma longitud que la muestra. La condición para que todo esto funcione tal como lo hemos descrito es que, en todo momento, la temperatura en todos los puntos del soporte y la varilla que pertenezcan al mismo corte transversal sea la misma. Así, por ejemplo, sería necesario que la temperatura de la



varilla y el soporte a la altura 1 (Fig. 5) fuese la misma. Sin embargo, no es necesario que la temperatura del conjunto a la altura 1 sea la misma que a la altura 2. En la práctica esta igualdad de temperaturas entre la varilla y el soporte para cada corte transversal no sucede. Esto se debe al diseño del horno lumínico. Como explicamos en la Sección anterior, éste se ha construido de forma tal de enfocar la radiación producida por dos lámparas halógenas sobre la muestra. Por ese mismo motivo, la radiación se enfocará sobre la varilla, pues ésta está en el mismo eje longitudinal que la muestra. Así, durante el calentamiento la temperatura de la varilla será mayor que la del soporte, resultando en una medida de dilatación mayor que la real. Prueba de esto puede observarse en la Fig. 6. Allí mostramos una medición obtenida en calentamiento para una muestra de cuarzo de 12 mm de longitud a una velocidad de 1 K/s.

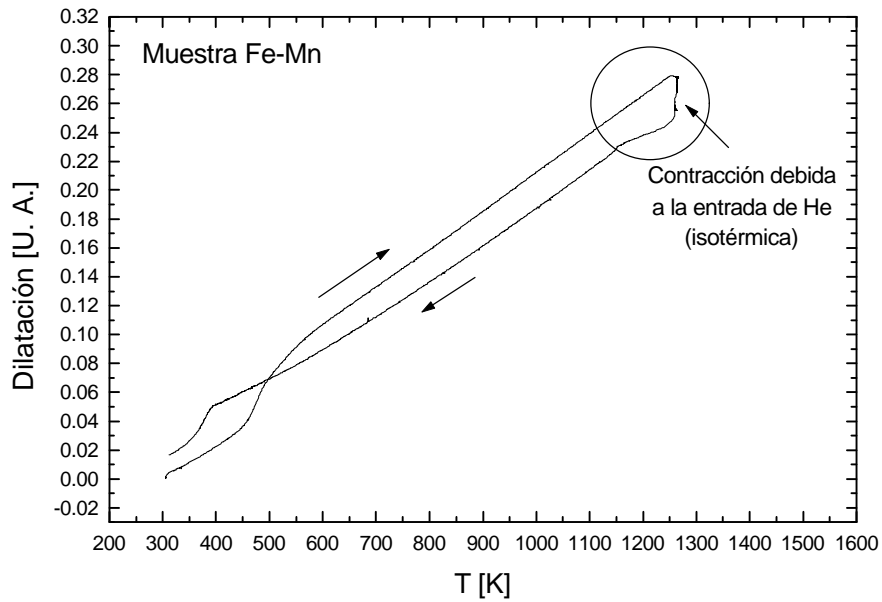


**Fig. 6:** Medición en calentamiento para una muestra de cuarzo de 12 mm de altura en el dilatómetro Adamel. Si la compensación entre la varilla y el soporte funcionase, se esperaría una pendiente nula.

Si la condición de igualdad de temperaturas entre la varilla y el soporte se cumpliera, la medición hubiese arrojado una curva con pendiente nula, por la compensación de las dilataciones explicada más arriba. En vez de ello, el resultado equivale aproximadamente a la dilatación de una pieza de cuarzo de 12 cm de longitud, la longitud de la varilla. Encontramos además que este efecto depende de la velocidad utilizada. Para nuestro

trabajo, este efecto no será de particular importancia pues hemos utilizado el dilatómetro sólo para medir temperaturas de transformación, puntos en los cuales el cambio de longitud de las muestras es notorio. Sin embargo, debe prestarse atención a este efecto si, por ejemplo, se desea determinar coeficientes de dilatación. En particular, hallamos que para obtener coeficientes de dilatación de la curva de calentamiento de un experimento alcanza con restar la curva correspondiente a la dilatación del cuarzo, medida a la misma velocidad. Sin embargo, la situación al enfriar es más compleja, debido a que en general se utiliza He, y resulta muy difícil conseguir exactamente las mismas condiciones de enfriamiento en dos experimentos.

Otro efecto característico del dilatómetro Adamel se produce al permitir el ingreso de He para producir un enfriamiento rápido. Como explicamos recién, durante el proceso de calentamiento la varilla está a mayor temperatura que el soporte de cuarzo. Al dejar ingresar He al sistema en el plateau superior, este gas acelera la transferencia de calor al soporte, homogeneizando en alguna medida su temperatura con la de la varilla. Así, el súbito calentamiento del soporte produce un efecto similar a una contracción de la muestra. Como ni la varilla ni la muestra cambian su temperatura, lo que se ve es un “descenso de longitud” isotérmico a la temperatura máxima (Fig. 7).

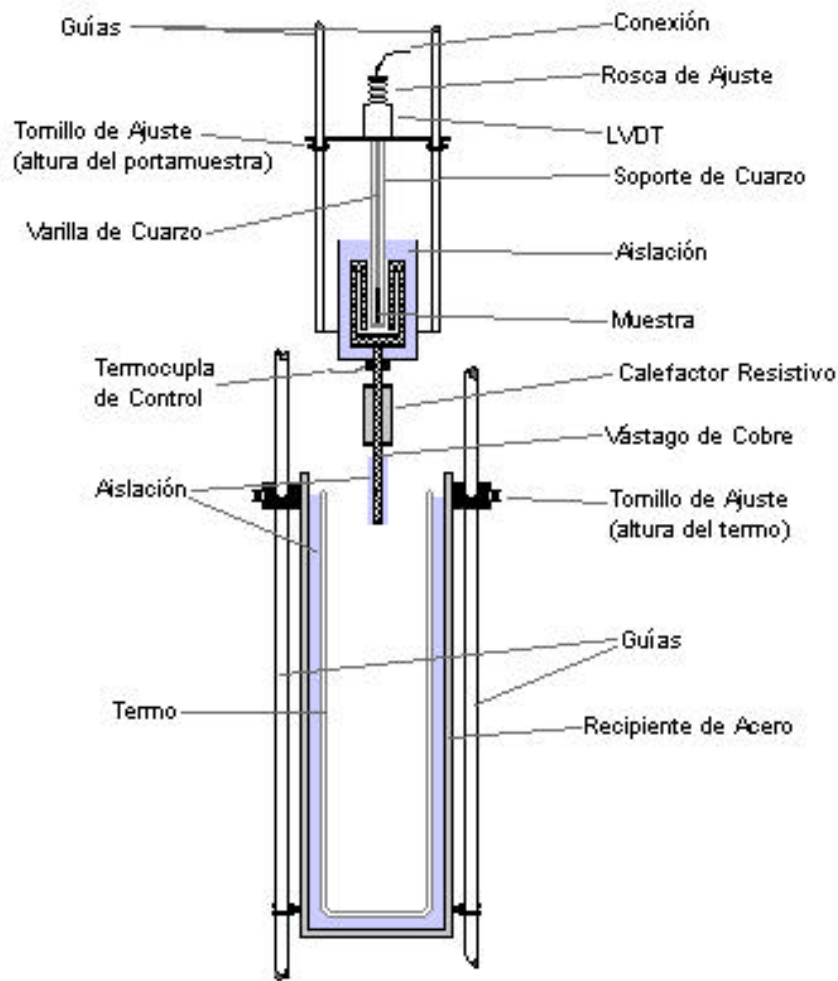


**Fig. 7:** Ejemplo del “descenso isotérmico” debido a la entrada de He en el sistema (dilatómetro Adamel) durante una medición de una muestra Fe-Mn. El descenso se debe a la termalización del soporte y no a una contracción de la muestra.

Nuevamente, es importante tener en cuenta que este es un efecto propio del equipo y no confundirlo con un cambio de longitud real de la muestra. Así, si lo que se quiere es detectar cambios de longitud isotérmicos, es necesario asegurarse de que la varilla y el soporte mantengan la misma temperatura durante todo el tiempo de la medición. Para ello es necesario evitar cambios bruscos en las condiciones de operación del equipo, tales como permitir el ingreso de gases. Actualmente estamos trabajando en la regulación de la entrada de gases para conseguir enfriamientos repetitivos, lo cual nos permitiría, de ser necesario, descontar de las curvas dilatométricas los distintos efectos aquí detallados.

### 3.1.2 Dilatómetro Casero

Otro equipo que utilizamos en nuestros experimentos fue un dilatómetro diseñado y construido en nuestro laboratorio (“dilatómetro casero”). La Fig. 8 nos muestra un diagrama del mismo.



**Fig. 8:** Diagrama del dilatómetro casero. El sistema de calentamiento está constituido por una cámara de cobre, un vástago de cobre unido a ella y un calefactor resistivo. Para enfriar, el vástago se sumerge en un termo con nitrógeno líquido.

El sistema de soporte y sensor del cambio de longitud es similar al del dilatómetro Adamel. Utilizamos un puente semiinductivo HBM para amplificar la señal del LVDT. Para variar la temperatura de la muestra, el conjunto formado por el soporte la muestra y la varilla se coloca en una cámara de cobre. Para realizar esta operación el dilatómetro cuenta con un sistema que permite subir o bajar el conjunto. La cámara de cobre está unida a un vástago de cobre que, sumergido en  $N_2$  líquido, actúa como dedo frío. Sobre el mismo vástago está colocado un horno resistivo que es controlado por una unidad tipo PID Omega CN4400 y una termocupla tipo T (cobre y cobre-níquel). Este horno permite elevar la temperatura de la muestra hasta 300 °C. Las velocidades de calentamiento/enfriamiento son relativamente bajas en comparación al dilatómetro

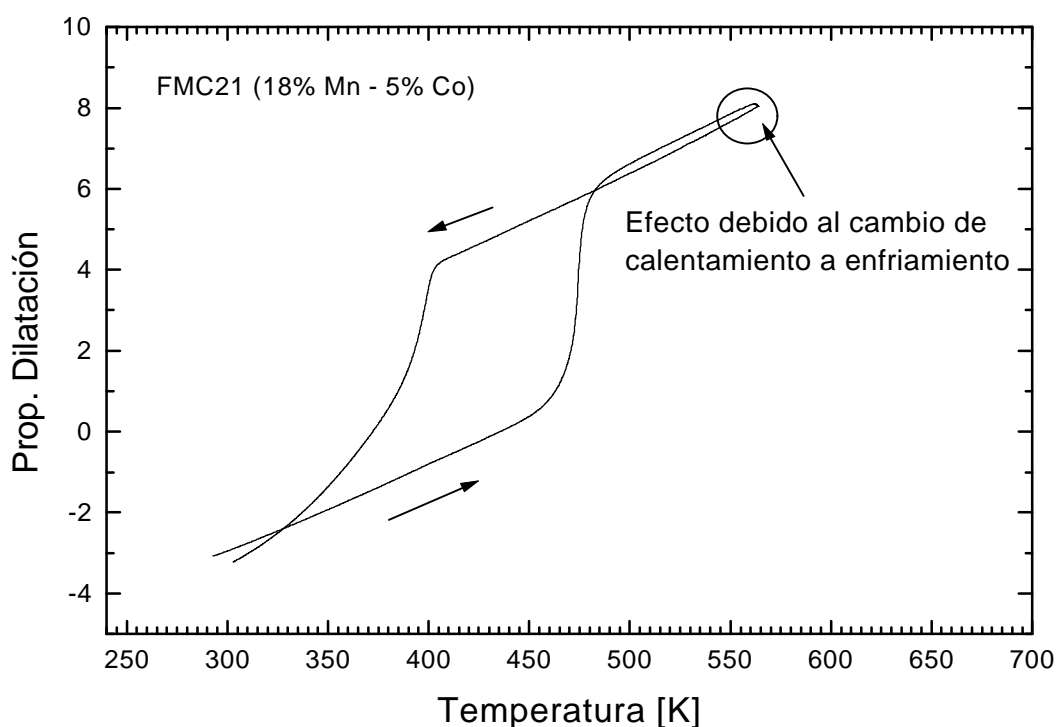
Adamel debido a la gran inercia térmica del sistema. En nuestro caso trabajamos con velocidades de 2-3 K/min. Medimos la temperatura de la muestra mediante una termocupla de Chromel-Alumel soldada a la misma, compensada por una punta fría electrónica marca Omega. En este caso, la termocupla utilizada es de 0.01 pulg. de diámetro, y con cables cubiertos por teflon, para evitar hacer contacto con la cámara de cobre. La adquisición de datos la realizamos utilizando una computadora PC AT286, con una tarjeta de adquisición de datos National AT-MIO 16L y un programa en QBasic 4.5. En este dilatómetro no es posible trabajar en vacío o bajo atmósfera gaseosa pues no posee una cámara cerrada. Tanto el enfriamiento como el calentamiento se hacen en aire.

### *3.1.2.1 Características de las Mediciones*

Las mediciones realizadas con el dilatómetro casero también poseen características particulares relacionadas con el diseño del equipo. Comentaremos aquí las más importantes en relación a nuestras mediciones.

Como describimos en la Sección anterior, este dilatómetro cuenta con un sistema de compensación de dilatación del cuarzo que es mecánicamente similar al del dilatómetro Adamel. Sin embargo, los sistemas de control de temperatura son fundamentalmente diferentes, razón por la cual el comportamiento de este conjunto de compensación es distinto en cada caso. En particular, en el caso del dilatómetro casero, se sube la temperatura de la muestra a través del calentamiento de una cámara de cobre. Esta cámara de cobre rodea al sistema compuesto por el soporte de cuarzo, la muestra y la varilla. Aquí, nuevamente la idea es que la dilatación de la varilla compense a la del soporte, quedando como única corrección adicional la correspondiente a la longitud de la muestra. Como explicamos más arriba, esto funcionará siempre que se mantenga la condición de igualdad de temperaturas entre la varilla y el soporte para cada sección transversal. En este caso, dentro de la cámara de cobre hay un gradiente de temperaturas relativamente complejo. Por una parte, durante el calentamiento, las paredes de la cámara estarán a mayor temperatura que el centro (a la inversa de lo que ocurre en el dilatómetro Adamel). Sin embargo existen dos razones por las cuales esta diferencia no será tan marcada. En primer lugar las velocidades de calentamiento son muy bajas, y en segundo lugar el aire actúa como homegeinizador de temperatura. Por otra parte,

debemos tener en cuenta que el vástago de cobre está soldado a la cámara en la parte inferior de la misma. Así, durante el calentamiento, el piso de la cámara estará a una temperatura un poco superior a las paredes, dado que el calor pasará a las mismas esencialmente a través de la conducción del cobre. Durante el enfriamiento la situación es la inversa, el piso de la cámara de cobre estará a una temperatura un poco inferior a la de las paredes. Esta situación se hace crítica en los puntos de inversión, es decir, cuando pasamos de calentar a enfriar o viceversa. Al finalizar la etapa de calentamiento el piso del soporte estará a una temperatura un poco mayor que el resto del conjunto. Al comenzar la etapa de enfriamiento, el piso del soporte de cuarzo será la parte que primero se enfríe, mientras que el resto del conjunto aún subirá un poco su temperatura. El resultado neto será un pequeño corrimiento hacia abajo de la muestra y de la varilla, dando la impresión de una pequeña contracción del material. En la Fig. 9 vemos este efecto en una medición de una aleación de Fe-Mn-Co.

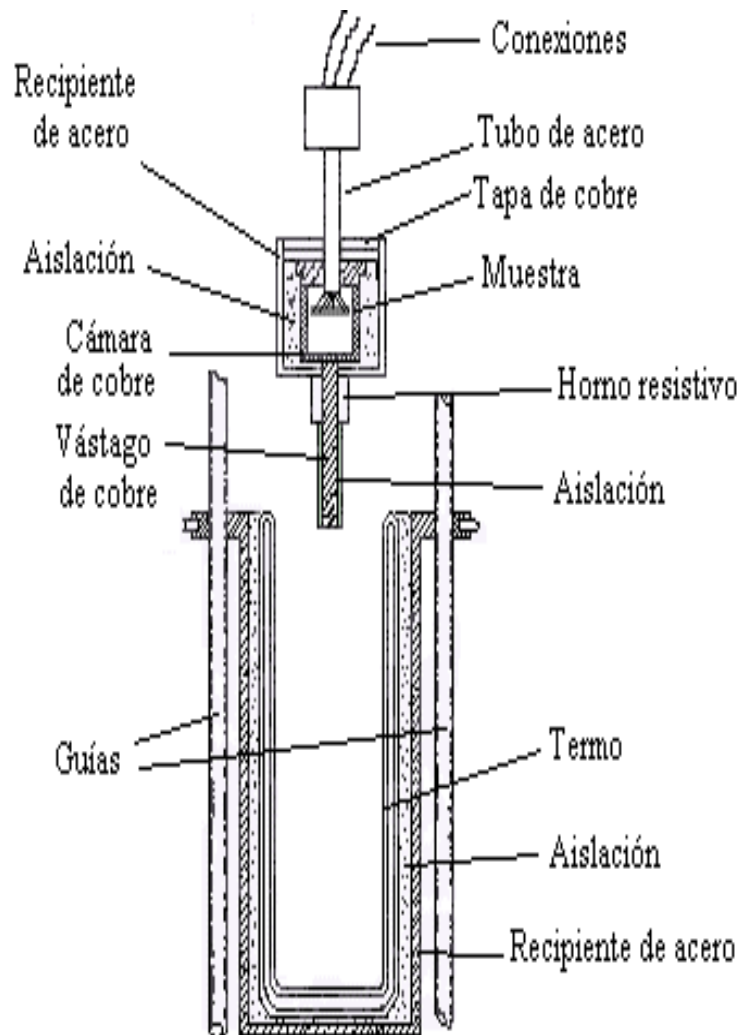


**Fig. 9:** Medición de una muestra Fe-Mn-Co. Obsérvese el pequeño efecto al producirse el cambio de dirección de calentamiento a enfriamiento. Este se produce debido a la presencia de gradientes de temperatura internos en la cámara de cobre y no es propio de la muestra.

Nuevamente recalcamos que estos efectos sólo serán notorios en los puntos de inversión, y deberán tomarse en cuenta si lo que se quiere es medir coeficientes de dilatación térmica o transformaciones isotérmicas. Además el efecto es mucho más leve que el observado en el dilatómetro Adamel, por las características propias del diseño de cada equipo.

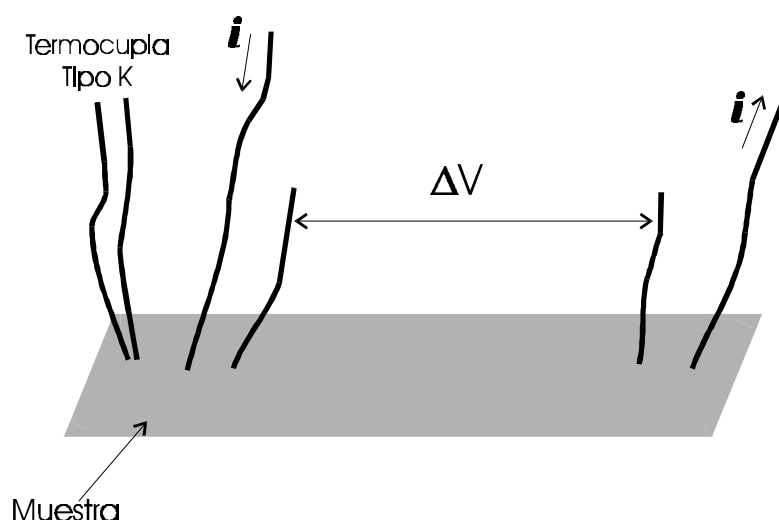
### 3.2 Resistividad Eléctrica

El equipo utilizado para realizar las mediciones de resistividad eléctrica es de fabricación casera. Un esquema del mismo se muestra en la Fig. 10.



**Fig. 10:** Esquema del equipo utilizado para medir resistividad eléctrica. El sistema de calentamiento/enfriamiento es similar al del dilatómetro casero.

El equipo posee una cámara de cobre donde se introduce la muestra, a la que previamente se le han soldado los cables de corriente, tensión y termocuplas. Esta cámara está cerrada de forma tal de minimizar la convección dentro de la misma. El método utilizado para las mediciones se denomina “de cuatro puntas”. En la Fig. 11 puede verse un esquema de la disposición de los cables soldados a la muestra.



**Fig. 11:** Esquema de la disposición de los cables soldados a la muestra para las mediciones de resistividad eléctrica.

Para introducir la corriente y medir la caída de potencial sobre la muestra utilizamos cables de kantal, unidos a la muestra mediante soldadura de punto. La termocupla tipo K fue soldada a la muestra fuera del circuito demarcado por los cables de alimentación de corriente, para disminuir el ruido eléctrico en la medición de temperatura. La corriente sobre la muestra se mantiene constante utilizando una fuente de corriente Solidec y medimos la diferencia de potencial sobre la misma utilizando un nanovoltímetro Keithley 148. La señal de la termocupla, compensada por una punta fría electrónica Omega, es amplificada 50 veces. Para la adquisición de datos utilizamos una computadora PC XT con una tarjeta de adquisición Data Translation DT2805 y un programa en Quick Basic 4.5. El sistema de calentamiento/enfriamiento del equipo es similar al del dilatómetro casero. La cámara de cobre está unida a un vástago de cobre que puede sumergirse en un recipiente con  $N_2$  líquido para realizar mediciones por debajo de temperatura ambiente. A su vez, sobre dicho vástago, se coloca un horno resistivo de kantal para elevar la



temperatura continuamente hasta 300 °C. El horno resistivo es alimentado por un controlador PID de 220 V de salida, controlada por computadora. El método de control consiste en dar un valor de tensión a la fuente (tensión de control) utilizando la salida de tensión analógica de la tarjeta de la computadora. Este valor que es comparado por la fuente con la señal de una termocupla tipo K unida al vástago de cobre (termocupla de control), y en función de la diferencia de tensiones varía la duración de los pulsos de 220 V que entrega al calefactor. Este sistema, al igual que el dilatómetro casero, posee una gran inercia térmica. Por este motivo, las velocidades de calentamiento/enfriamiento son relativamente bajas (3 K/min).

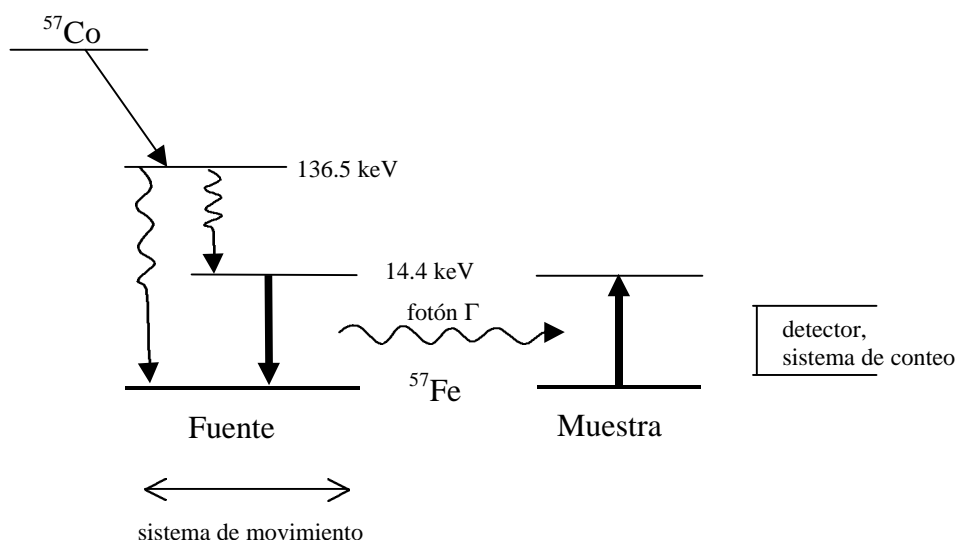
#### **4. Ensayos Mecánicos**

En nuestro trabajo hemos utilizado una máquina de ensayos mecánicos Instron 1123. El objetivo en todos los caso fue el de introducir una cantidad determinada de deformación plástica en las muestras de aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X (X=Co, Si) en forma controlada. La deformación plástica fue introducida en tracción o en compresión, en muestras especialmente preparadas para cada tipo de ensayo, tal como se describe en el Capítulo 4. Dado que nos interesaba introducir la deformación plástica en una fase cristalina en particular, utilizamos un horno especialmente adaptado a la máquina de ensayos mecánicos para realizar el experimento a temperatura controlada. El control de temperatura del horno se realiza con una unidad PID Instron 3110. Para medir la temperatura de las muestras utilizamos una termocupla de Chromel – Alumel con funda de teflon soldada a las mismas, corregida con una punta fría electrónica Omega. La adquisición de datos se realizaba con el graficador del equipo, y posteriormente con una PC AT-386 con una tarjeta National AT-MIO 9L y un programa en Q-Basic 4.5. La velocidad de deformación utilizada en todos los casos fue de 0.1 mm/min. Para determinar la deformación introducida en las muestras las medimos con un micrómetro antes y después del ensayo mecánico, siempre a temperatura ambiente.

## 5. Espectroscopía Mössbauer

Utilizamos la espectroscopía Mössbauer en un intento por determinar la temperatura de ordenamiento magnético de la fase hcp. Estos experimentos los realizamos en conjunto con el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer del Centro Atómico Constituyentes (CNEA), en los equipos de dicho grupo. Aquí daremos sólo una breve descripción de estos experimentos. Análisis detallados sobre esta técnica pueden consultarse en las muchas publicaciones disponibles, por ejemplo en las refs. [63F1, 88G1].

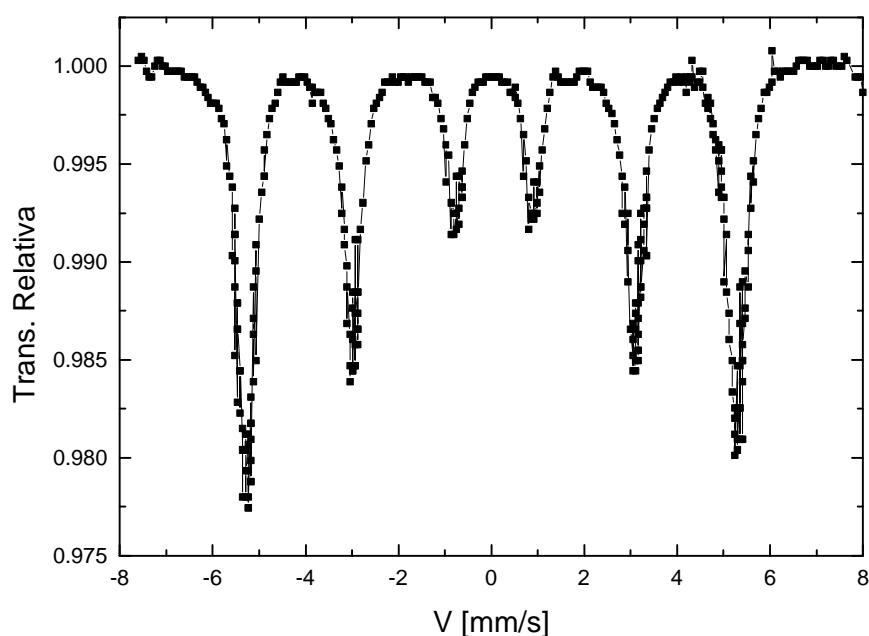
En 1958, Mössbauer descubrió que la emisión y absorción de radiación  $\Gamma$  podría ocurrir sin retroceso en materiales sólidos. Este efecto es aprovechado en materiales que contienen Fe de la siguiente forma. Se utiliza una fuente de  $^{57}\text{Co}$  que decae a  $^{57}\text{Fe}$  según el diagrama de la Fig. 12. En este proceso, si se realiza sin retroceso, se emite un  $\Gamma$  de 14.4 keV. Si frente a esta fuente se coloca una muestra que contiene átomos de  $^{57}\text{Fe}$ , hay una cierta probabilidad de que este fotón sea absorbido.



**Fig. 12:** Esquema de un experimento de espectroscopía Mössbauer. Se indican las transiciones nucleares (las flechas gruesas indican las transiciones resonantes), el sistema de movimiento (en este caso aplicado a la fuente), la muestra y el sistema de detección [88G1].

Para variar la energía del fotón emitido se utiliza un sistema de movimiento (parecido a un parlante de audio). Este sistema de movimiento está sincronizado con el sistema de conteo, usualmente un multicanal. Así, lo que se mide es la cantidad de fotones que atraviesan la muestra en función de la energía agregada al fotón  $\Gamma$ . Usualmente esta

energía agregada se da en términos de la velocidad de la fuente. Cuando la energía del fotón incidente entra en resonancia con átomos de  $^{57}\text{Fe}$  de la muestra, se produce un pico de absorción. Los espectros Mössbauer son gráficos de estos picos de absorción en función de la velocidad de la fuente. Un hecho afortunado es que el isótopo  $^{57}\text{Fe}$  tiene una abundancia natural de 2.19%, con lo cual todo material que posea Fe, tendrá una fracción apreciable de  $^{57}\text{Fe}$ , lo cual hace de la espectroscopía Mössbauer una técnica especialmente útil en el trabajo con materiales ferrosos. En la Fig. 13 se muestra un típico espectro Mössbauer de una muestra de  $\alpha\text{-Fe}$  (bcc ferromagnético) a temperatura ambiente.



**Fig. 13:** Espectro Mössbauer de una muestra de  $\alpha\text{-Fe}$  a temperatura ambiente [88G1].

A partir del análisis de un espectro Mössbauer como el mostrado en la Fig. 13 puede extraerse información sobre las interacciones hiperfinas que sienten los núcleos de Fe, ya sea de tipo químico (entorno) o magnético. Las tres principales interacciones hiperfinas de los momentos nucleares que determinan los niveles de energía del núcleo son:

- a) Corrimiento isomérico (Isomer shift): Esta es una interacción monopolar eléctrica entre los electrones tipo s y el núcleo atómico. La densidad de electrones s en el sitio del núcleo depende del estado químico de los átomos, por lo cual el isomer shift es

una indicación de dicho estado. Experimentalmente el isomer shift se detecta como un corrimiento de las líneas del espectro Mössbauer. Dado que esta detección es relativa, en experimentos que involucren la transición resonante del  $^{57}\text{Fe}$  se toma como referencia al  $\alpha\text{-Fe}$  a temperatura ambiente.

b) Efecto Zeeman Nuclear: Esta es una interacción del momento dipolar nuclear con un campo magnético efectivo en el sitio del núcleo. Este campo efectivo puede ser externo o interno ( $H_{\text{int}}$ ), como sería el caso de muestras que presenten ordenamientos magnéticos. El efecto del campo magnético es el de separar los subniveles del spin nuclear, dando lugar a seis posibles transiciones. Experimentalmente en el caso del Fe esto se detecta como un grupo de seis líneas de absorción como el que se ve en la Fig. 13. En ese caso, el campo efectivo es interno, producto del ordenamiento magnético del Fe bcc a temperatura ambiente. Los experimentos Mössbauer permiten medir este campo directamente, que en el caso del Fe bcc es de 330 kG. Si el campo es isotrópico, como en el caso de la Fig. 13, las líneas guardan una relación de alturas 3:2:1:1:2:3. En el caso de que el campo efectivo fuese bajo, como por ejemplo es el caso del Fe fcc [63G1, 71O1], no se alcanza a separar el sexteto, y sólo un adecuado análisis del espectro permite obtener el valor de  $H_{\text{int}}$ .

c) Separación cuadrupolar (quadrupole splitting): Experimentalmente se detecta como una separación en dos líneas de absorción. Es producto de la interacción del momento eléctrico cuadrupolar nuclear con la componente principal del tensor de gradiente eléctrico diagonalizado. En el caso del Fe esto da origen a una separación en tres subniveles con dos transiciones permitidas, responsables de las dos líneas de absorción observadas. Como no es posible aplicar desde el exterior un campo eléctrico suficientemente grande y homogéneo, el quadrupole splitting refleja el efecto sobre cada núcleo de todas las partículas cargadas del material.

Dado que utilizamos la técnica para investigar un posible ordenamiento magnético de la fase hcp de aleaciones Fe-Mn, el efecto que nos interesa particularmente es el Zeeman Nuclear (b). Las mediciones se realizaron cambiando la temperatura en pasos discretos utilizando un crióstato especial. Dado que los posibles campos internos son bajos, no esperamos observar un sexteto sino una acumulación de líneas. Es por ello que será el

ensanchamiento de la línea central en función de la temperatura lo que nos puede dar una indicación sobre el posible ordenamiento magnético.

## **6. Referencias**

[63F1] H. Frauenfelder. “The Mössbauer Effect”, W. A. Benjamin, Inc., New York (1963).

[63G1] V. Gonser, C. J. Meehan, A. H. Muir and H. Wiedersich, J. Appl. Phys., **34** (1963), p. 2373.

[71O1] H. Ohno and M. Mekata, J. Phys. Soc. Japan, **31**, No. 1 (1971), pp. 102 – 108.

[88G1] U. Gonser in “Applications of Nuclear Gamma Resonance Spectroscopy (Mössbauer Spectroscopy)”. N. A. Eissa and G. Denardo (eds.), World Scientific, Singapore (1988), pp. 1 – 64.

## **CAPITULO 3**

### **Estabilidad Relativa de las Fases fcc y hcp en Aleaciones Fe-Mn-Co**

#### **1. Parte Experimental**

##### **1.1 Preparación de las Muestras**

###### **1.1.1 Muestras Fe-Mn-Co y Fe-Co**

Preparamos aleaciones Fe-Mn-Co y Fe-Co utilizando los procedimientos descritos en el Capítulo 2. Al preparar las aleaciones hemos intentado cubrir todo el intervalo de contenidos de Mn donde es posible observar la transformación martensítica fcc/hcp [95C1, 95C2]. En un principio trabajamos con contenidos de Co de hasta 9% en peso para luego ir aumentándolo en la medida en que la transformación martensítica era detectada. De cada botón cortamos trozos en forma de prisma de  $15 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$  (experimentos de dilatometría) y en forma de lámina de  $10 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$  (experimentos de resistividad eléctrica) utilizando la cortadora de electroerosión (spark-cutter). Las muestras fueron encapsuladas individualmente en cuarzo bajo atmósfera de Ar y llevadas a 1273 K por 1 hora, tras lo cual fueron templadas en agua a temperatura ambiente inmediatamente después de romper las cápsulas. El tamaño de grano promedio en las muestras resultó de 130  $\mu\text{m}$ .

##### **1.2 Análisis de Composición**

Para analizar la composición de las muestras, cortamos pequeños trozos de éstas luego de realizar las mediciones y los incluimos en resina junto a muestras de los elementos

puros. Pulimos una cara plana de dicha inclusión con lijas y paños hasta pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Realizamos las mediciones por el método dispersivo en longitudes de onda (WDS) utilizando los elementos puros como patrones en una microsonda Cameca. Como método alternativo utilizamos el análisis dispersivo en energías, en un microscopio de barrido Philips equipado con un analizador EDS, utilizando como patrones los elementos puros.

### **1.3 Experimentos de Dilatometría**

Para medir las temperaturas de transformación martensítica utilizamos fundamentalmente el método de dilatometría, aprovechando el importante cambio de volumen entre las fases fcc y hcp [52G1]. En todos los casos, luego del tratamiento térmico, procedimos a medir las temperaturas de transformación martensítica utilizando el dilatómetro casero. Este instrumento está especialmente adaptado para operar en el intervalo de temperaturas donde se producen las transformaciones fcc/hcp de estos materiales [95C1]. Para cada muestra realizamos entre 2 y 3 ciclos térmicos, consistiendo cada uno en un primer calentamiento hasta 570 K y un posterior enfriamiento hasta 140 K. Consideramos como temperaturas de transformación la primer  $A_s$  y la primer  $M_s$  medidas, de forma tal de tener el mismo estado de referencia en todas las aleaciones estudiadas [ver Capítulo 4]. En las aleaciones con menor contenido de Mn, además de las fases fcc y hcp, podría estar presente una tercera fase martensítica bcc ( $\alpha'$ ) observada previamente en aleaciones Fe-Mn [95C1, 95C2] con contenidos de Mn menores al 15%. Dicha fase bcc tiene, en las aleaciones Fe-Mn, una transformación martensítica a la fase fcc a temperaturas altas (700-1000 K). Por este motivo, y para detectar la posible presencia de esta fase, luego de los ensayos descriptos colocamos las muestras con menores contenidos de Mn en el dilatómetro Adamel, realizando 2 ciclos térmicos entre 300 K y 1273 K.

### **1.4 Experimentos de Resistividad Eléctrica**

El método de resistividad eléctrica es otra posibilidad para detectar la transformación martensítica fcc/hcp [95C1]. En nuestro caso lo hemos utilizado esencialmente para

realizar una comparación con las temperaturas de transformación obtenidas por dilatometría en algunas de las aleaciones preparadas. Realizamos el tratamiento térmico descrito en el punto 1.1, luego de lo cual llevamos las muestras al equipo descrito en el Capítulo 2. A cada muestra le realizamos entre 2 y 3 ciclos térmicos, consistentes en un calentamiento hasta 570 K y un posterior enfriamiento hasta 140 K.

## 2. Resultados Experimentales

### 2.1 Comparación de Mediciones de Dilatometría y Resistividad Eléctrica

Para realizar un primer examen de los resultados obtenidos por ambos métodos, comparamos las temperaturas de transformación martensíticas medidas con cada uno de ellos en un grupo de aleaciones Fe-Mn-Co. Resumimos los resultados en la Tabla I.

Composición Química	Resistividad		Dilatometría	
	A <sub>s</sub> (K)	M <sub>s</sub> (K)	A <sub>s</sub> (K)	M <sub>s</sub> (K)
18.5% Mn 0.7% Co	469	408	467	416
21.2% Mn 1.1% Co	473	380	457	403
21.0% Mn 5.0% Co	460	392	461	392
25.0% Mn 1.0% Co	443	351	434	352
24.6% Mn 2.9% Co	442	341	442	357
29.3% Mn 3.0% Co	410	274	408	270
30.2% Mn 5.0% Co	403	250	404	260
30.5% Mn 5.5% Co	411	283	402	285
31.1% Mn 6.0% Co	404	260	404	280
32.5% Mn 5.9% Co	No se encontró transformación		No se encontró transformación	

**Tabla I:** Comparación entre las temperaturas de transformación martensítica A<sub>s</sub> y M<sub>s</sub> medidas utilizando las técnicas de dilatometría y resistividad eléctrica para un conjunto de aleaciones Fe-Mn-Co.

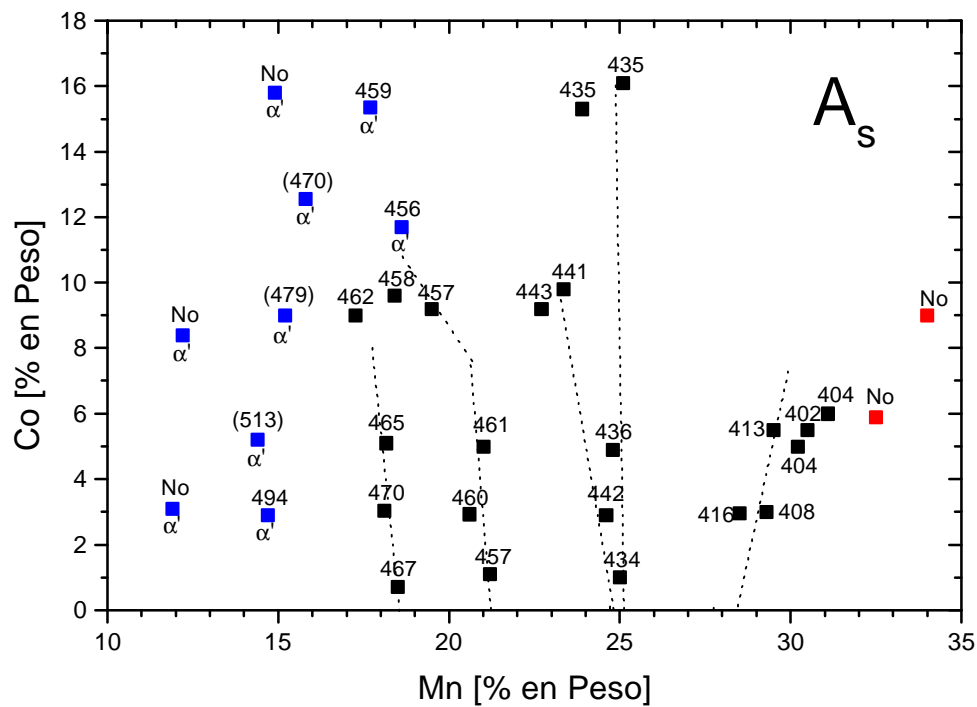
En general encontramos un buen acuerdo entre las mediciones de resistividad eléctrica y dilatometría. Cuando se observan diferencias, la temperatura A<sub>s</sub> medida por resistividad



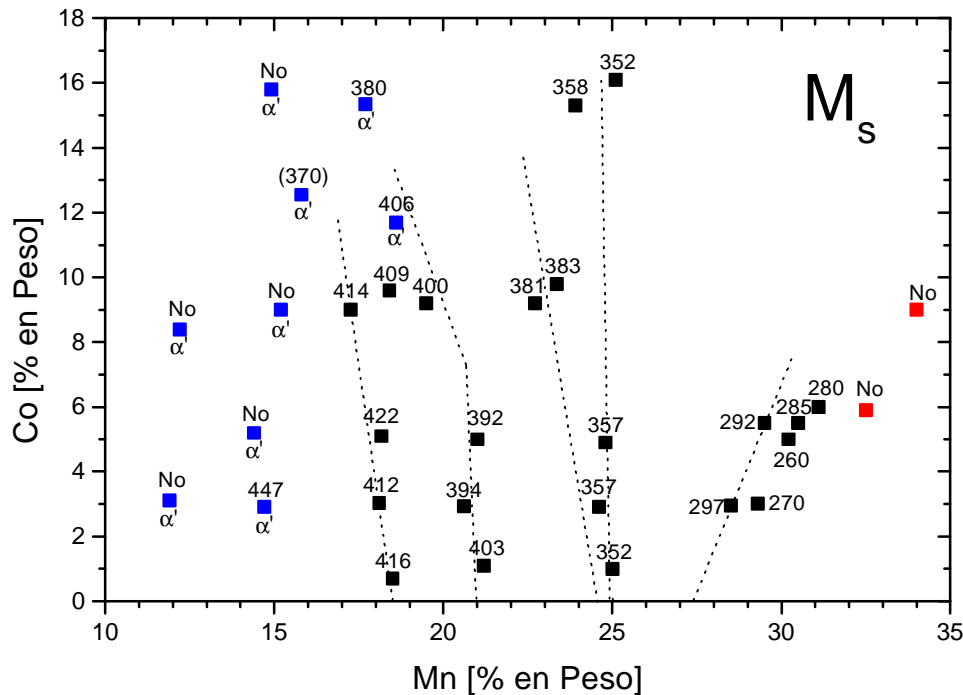
resulta más alta que la medida por dilatometría, así como la  $M_s$  resulta más baja. Como veremos en el Capítulo 4, esto puede deberse a que durante el proceso de preparación de las muestras, las de resistividad quedan con más deformación plástica que las de dilatometría. Por este motivo, para la determinación de las temperaturas de transformación martensítica preferimos las mediciones dilatométricas frente a las de resistividad eléctrica.

## 2.2 Tendencias en las Temperaturas $M_s$ y $A_s$

Las temperaturas de transformación martensítica medidas como describimos en la Sección 1 de este capítulo se muestran a continuación en las Figs. 1 y 2.



**Fig. 1:** Temperaturas de transformación martensítica  $A_s$  medidas en aleaciones Fe-Mn-Co. Cada punto del gráfico representa una aleación. En los ejes puede leerse el contenido en peso de Mn y Co, siendo el balance Fe. La temperatura de transformación determinada en K es el número próximo a cada punto. La leyenda “No” próxima a un punto indica que no detectamos la transformación martensítica hcp→fcc en esa aleación. El símbolo  $\alpha'$  indica que la fase martensítica bcc estaba presente en la aleación. Las líneas de punto unen puntos de iso- $A_s$  e iso- $M_s$ , siendo sólo una ayuda para el lector.



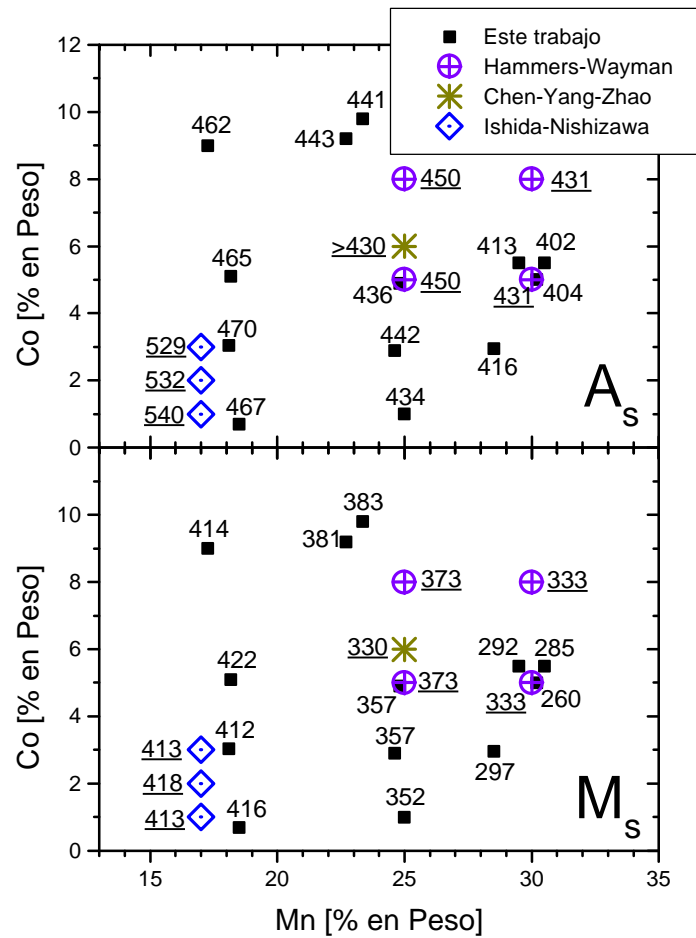
**Fig. 2:** Temperaturas de transformación martensítica  $M_s$  medidas en aleaciones Fe-Mn-Co. Cada punto del gráfico representa una aleación. En los ejes puede leerse el contenido en peso de Mn y Co, siendo el balance Fe. La temperatura de transformación determinada en K es el número próximo a cada punto. La leyenda “No” próxima a un punto indica que no detectamos la transformación martensítica fcc→hcp en esa aleación. El símbolo  $\alpha'$  indica que la fase martensítica bcc estaba presente en la aleación. Las líneas de punto unen puntos de iso- $A_s$  e iso- $M_s$ , siendo sólo una ayuda para el lector.

En las Figs. 1 y 2 cada punto representa la composición de una aleación, y el número próximo a él es la temperatura de transformación martensítica medida. El símbolo  $\alpha'$  cercano a un punto indica que la fase martensítica bcc estaba presente en esa aleación. En las muestras con contenidos de Mn hasta el 12% y la aleación con 14.9% Mn - 15.8% Co no detectamos la transformación martensítica fcc/hcp. La transformación martensítica es leve en las aleaciones con 14.3% Mn - 5.2% Co y 15.2% Mn - 9.0% Co. En estos casos no nos fue posible determinar la temperatura  $M_s$  durante el enfriamiento, aunque el calentamiento posterior mostró que la transformación martensítica fcc→hcp había tenido lugar. Realizando ensayos en el dilatómetro Adamel con estas muestras pudimos determinar que la fase bcc estaba presente en las aleaciones en el intervalo de temperaturas en que ocurren las transformaciones martensíticas fcc/hcp. Observamos esto mismo en las aleaciones con 14.7% Mn - 2.9% Co, 15.8% Mn - 12.6% Co, 18.6% Mn - 11.7% Co y 17.7% Mn - 15.4% Co. En este último grupo las transformaciones

martensíticas fcc→hcp y hcp→fcc se detectan bien, aunque es posible que la presencia de la fase bcc haya afectado las temperaturas de transformación observadas. Utilizamos estas aleaciones para determinar los límites de la región donde se forma la fase bcc. En las aleaciones ubicadas a la derecha de este límite en las Figs. 1 y 2 las transformaciones martensíticas fcc/hcp ocurren en ausencia de la fase bcc. Las líneas punteadas en la Figs. 1 y 2 conectan imaginariamente puntos con aproximadamente las mismas temperaturas  $A_s$  (iso- $A_s$ ) y  $M_s$  (iso- $M_s$ ), respectivamente. En las aleaciones con contenidos de Mn entre un 18% y un 25%, estas líneas de iso- $A_s$  e iso- $M_s$  tienden a desviarse de la vertical hacia el eje del Co. Para contenidos de Co por debajo de un 9-10% esta tendencia es leve, es decir que estas adiciones de Co tienen un efecto pequeño sobre las temperaturas de transformación martensítica de las aleaciones Fe-Mn. Para contenidos de Co más altos, la desviación de la vertical es más fuerte, indicando una estabilización de la fase fcc respecto de la hcp. Por otro lado, a contenidos de Mn superiores al 25%, la pendiente de las curvas de iso- $A_s$  e iso- $M_s$  indica una estabilización relativa de la fase hcp. Este cambio cualitativo en el comportamiento de las líneas de iso- $A_s$  e iso- $M_s$  se debe, esencialmente, a la existencia de un ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc. Volveremos sobre este punto con más detalle en las próximas secciones.

### 2.2.1 Comparación con los Resultados de otros Autores

La información sobre la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn-Co es escasa en la literatura. Al presente, sólo encontramos estudios parciales de otros tres grupos de autores [74I1, 88C1, 91H1]. En la Fig. 3 presentamos una comparación de sus resultados con los aquí obtenidos.



**Fig. 3:** Comparación entre las temperaturas de transformación martensítica  $A_s$  y  $M_s$  medidas en aleaciones Fe-Mn-Co en el presente trabajo con las de otros autores. Cada punto del gráfico representa una aleación. En los ejes puede leerse el contenido en peso de Mn y Co, siendo el balance Fe. La temperatura de transformación determinada es el número próximo a cada punto. En el caso de los resultados de otros autores, dicho valor ha sido subrayado. Sólo presentamos aquí los datos propios que sirven a los efectos de realizar esta comparación.

De esta comparación surgen los siguientes comentarios.

Hamers y Wayman [91H1] estudiaron cuatro aleaciones Fe-Mn-Co. El énfasis de su trabajo reside en una evaluación del efecto memoria de estas aleaciones, si bien aportan datos sobre temperaturas de transformación martensítica. Los valores de temperaturas de transformación determinados por ellos son más altos que los nuestros en todos los casos. Esto es evidente, por ejemplo, en las aleaciones con 25% Mn - 5% Co y 30% Mn - 5% Co que prácticamente coinciden con aleaciones estudiadas aquí. En el primer caso hay unos 15 K de diferencia tanto en  $A_s$  como en  $M_s$ . En el segundo caso las diferencias son aún mayores, siendo de unos 30 K en  $A_s$  y 75 K en  $M_s$ . Es posible que los diferentes

métodos de preparación de aleaciones tengan alguna influencia sobre las temperaturas de transformación que puedan explicar estas diferencias. En particular, estos autores han sometido a sus aleaciones a un proceso de laminado en caliente (~1723 K). Otra posibilidad reside en el análisis de la composición de las muestras, ya que no se indica en el trabajo cuál ha sido el método utilizado para determinar las concentraciones químicas de Fe, Mn y Co [91H1]. De todas formas, es remarcable que encontramos un acuerdo cualitativo entre estos resultados y los nuestros en la ausencia de variación de las temperaturas de transformación martensítica para diferentes contenidos de Co en la línea del 25% Mn.

Chen, Yang y Zhao [88C1], por su parte, sólo dan valores estimativos para las temperaturas de transformación de una aleación Fe – 25% Mn – 6% Co. Para la temperatura  $A_s$ , dan una cota inferior que coincide, aproximadamente, con lo observado aquí. La determinación de  $M_s$  es unos 25 K inferior a la nuestra. Esto podría deberse a la cantidad de deformación que posee su muestra (ver Capítulo 4), ya que sometieron a la aleación primero a un proceso de forjado a una temperatura indeterminada entre los 1423 K y 1223 K, y luego a un laminado en caliente. Estos autores tampoco dan indicaciones sobre la forma en que determinaron la composición de la aleación utilizada. Finalmente, Ishida y Nishizawa [74I1] estudiaron tres aleaciones con contenidos de Mn similares (18%) y bajos contenidos de Co (1%, 2% y 3%). Los valores medidos de  $M_s$  son similares a los nuestros. Sin embargo, existen fuertes diferencias en los valores determinados para  $A_s$ . En particular, los valores de Ishida y Nishizawa son unos 60 K más altos que los nuestros. Estas mismas diferencias, ya habían sido observadas por Cotes y colaboradores para valores de  $A_s$  en el sistema Fe-Mn [95C1], donde los valores de Ishida y Nishizawa resultaron unos 60 K superiores a los de un grupo de unos 15 autores diferentes. Es probable que Ishida y Nishizawa hayan cometido errores sistemáticos al determinar la temperatura de retransformación en estas aleaciones. En el trabajo de Ishida y Nishizawa tampoco se ofrecen detalles sobre el método utilizado para analizar composiciones químicas.

## **2.3 Temperaturas de Ordenamiento Magnético**

Como señalamos en el Capítulo 1, estas aleaciones poseen efectos magnéticos. En particular, la fase fcc se ordena antiferromagnéticamente a una temperatura de Néel ( $T_N$ ) que depende de la composición [LB]. Esta característica es heredada del sistema binario Fe-Mn [95C1], donde se ha observado que el ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc estabiliza esta fase respecto de la hcp. Las adiciones de Co modifican sustancialmente la  $T_N$ , influenciando de esta forma la estabilidad relativa de las fases fcc y hcp [LB, 91H1]. Por otra parte, algunos autores han informado sobre un ordenamiento antiferromagnético débil de la fase hcp en aleaciones Fe-Mn [63K1, 71O1]. En esta Sección describiremos nuestra evaluación del antiferromagnetismo de fcc y los esfuerzos realizados para determinar el posible ordenamiento antiferromagnético de la fase hcp.

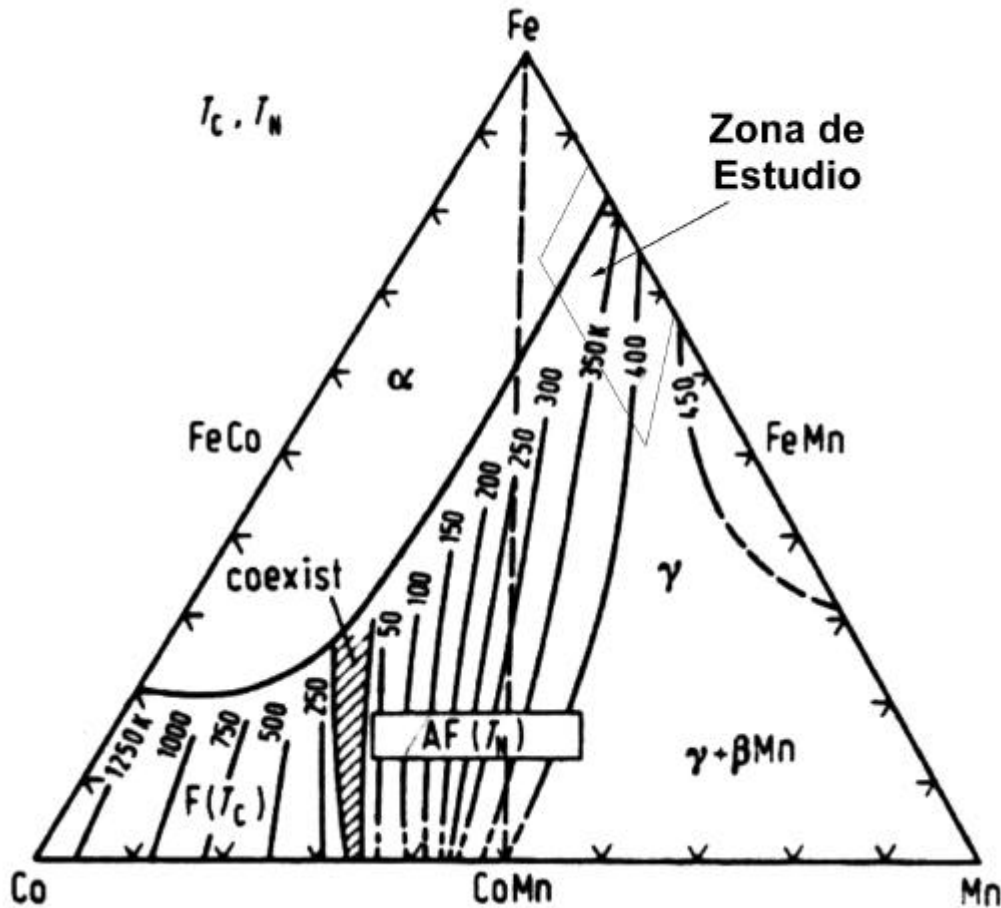
### **2.3.1 Temperaturas de Néel de la fase fcc**

Para estudiar la variación con la composición química de la temperatura de Néel ( $T_N$ ) de la fase fcc utilizamos información de la literatura. En este sentido tenemos, esencialmente, dos fuentes, las series Landolt-Börnstein [LB] y una publicación de O. A. Khomenko y colaboradores [74K1]. Por otra parte, hemos detectado anomalías en las curvas medidas de resistividad eléctrica y dilatometría compatibles con la presencia de esta transición de ordenamiento magnético. En esta Sección presentamos los resultados de la literatura, una estimación de las  $T_N$  basada en una extrapolación de dichos resultados y una comparación con los intervalos de temperatura en los cuales detectamos anomalías en las mediciones.

#### **2.3.1.1 *Series Landolt-Börnstein***

Las Series Landolt-Börnstein [LB] condensan una gran cantidad de información de propiedades magnéticas obtenidas de varias fuentes. En el caso del sistema Fe-Mn-Co presentan el diagrama ternario de temperaturas magnéticas que puede observarse en la Fig. 4. En esta figura hemos marcado la zona que contiene las aleaciones estudiadas en este trabajo. Como se ve, en dicha zona se indica como fase estable la fcc ( $\gamma$ ). Si trazamos líneas paralelas al eje del Fe-Mn y tomamos la intersección con líneas de Mn

constante, podemos observar que las  $T_N$  tienden a disminuir al aumentar el contenido de Co para contenidos constantes de Mn. Además, las  $T_N$  aumentan al aumentar el contenido de Mn en líneas de Co constante.



**Fig. 4:** Temperaturas de ordenamiento magnético de la fase fcc ( $\gamma$ ) en el sistema ternario Fe-Mn-Co. La zona indicada con F corresponde a la de ordenamiento ferromagnético, en ese caso se da la temperatura de Curie ( $T_c$ ). La zona indicada con AF es en la que la fase fcc se ordena antiferromagnéticamente, a la temperatura de Néel ( $T_N$ ). En la zona grisada hay una coexistencia de fases magnéticas. También se indica la zona estudiada en este trabajo. Tomada de ref. [LB]

En esta misma fuente se presentan mediciones de susceptibilidad magnética para distintas composiciones, siguiendo las líneas dadas por las alturas geométricas del triángulo correspondiente al diagrama de fases ternario mostrado en la Fig. 4. En esas mediciones

puede observarse con claridad la  $T_N$  de la fase fcc como un pico en la curva de susceptibilidad magnética. Mostramos los resultados de esas mediciones en la Tabla III.

Mn	Co	$T_N$
15.0	15.0	221 *
25.0	25.0	257 *
25.0	37.5	150
30.0	30.0	280 *
30.0	40.0	200
33.4	33.3	276
33.8	33.1	252
35.0	30.0	314
35.0	35.0	312
40.0	20.0	390 *
40.0	30.0	325
40.0	40.0	333
45.0	10.0	438
45.0	45.0	352
50.0	0.0	469
50.0	25.0	413
60.0	20.0	450

**Tabla III:** Temperaturas de Néel para aleaciones Fe-Mn-Co tomadas de la literatura. Aquellas marcadas con un asterisco (\*) corresponden a las aleaciones que están próximas a la región del diagrama de fases estudiada en este trabajo. Tomadas de ref. [LB].

Estas mediciones muestran una tendencia similar a la observada en la Fig. 4, es decir, las  $T_N$  disminuyen al aumentar el contenido de Co o disminuir el contenido de Mn de las aleaciones. La mayoría de estas mediciones fueron realizadas en aleaciones que están fuera de la zona estudiada en este trabajo. De todas formas, en la Tabla III marcamos con un asterisco aquellas aleaciones que están próximas a la región del diagrama de fases estudiada aquí.

#### 2.3.1.2 Khomenko y colaboradores

En una publicación del año 1974, Khomenko y colaboradores [74K1] presentan una serie de mediciones de  $T_N$  de la fase fcc de varias aleaciones Fe-Mn-X, con X = Cr, Co, Ni, Si y C). Estos autores detectaron la  $T_N$  a partir de mediciones de la curva del coeficiente elástico térmico ( $\gamma = \partial(\ln E)/\partial T$ , donde E es el módulo elástico del material). En



particular, en el sistema Fe-Mn-Co estudiaron aleaciones a contenido de Co constante (4.55% Co), variando la concentración de Mn entre el 20% y 43% aproximadamente. En la Tabla IV presentamos los valores reportados por estos autores.

Mn	Co	T <sub>N</sub>
19.7	4.54	323
24.6	4.55	358
27.6	4.55	375
28.6	4.55	385
33.6	4.55	413
35.5	4.55	433
37.5	4.55	453
42.5	4.56	464

**Tabla IV:** Temperaturas de Néel (T<sub>N</sub>) para aleaciones Fe-Mn-Co, tomadas de ref. [74K1]

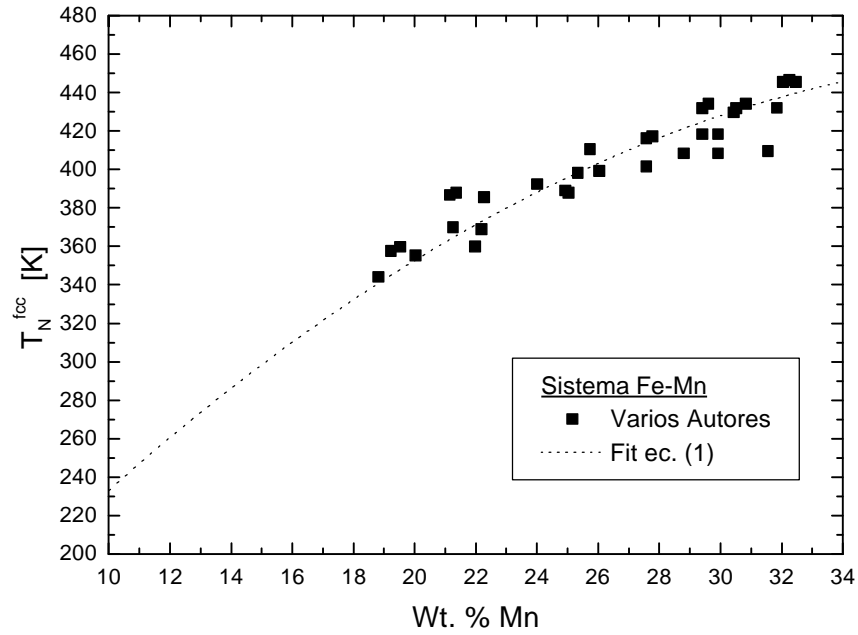
Como se observa en la Tabla IV, también estos autores observan una tendencia al aumento de la T<sub>N</sub> al aumentar el porcentaje de Mn, a Co constante. Las aleaciones estudiadas por estos autores entran en el intervalo estudiado en el presente trabajo. Por este motivo esta fue la principal fuente de información utilizada para realizar una estimación de las T<sub>N</sub> de las aleaciones estudiadas por nosotros.

#### 2.3.1.3 Estimación de la T<sub>N</sub> de la Fase fcc en Aleaciones Fe-Mn-Co

Para realizar una estimación de las T<sub>N</sub> de la fase fcc en aleaciones Fe-Mn-Co combinamos la información disponible sobre la T<sub>N</sub> del sistema binario Fe-Mn con la información que surge del trabajo de Khomenko y colaboradores [74K1]. Realizamos la extrapolación de la siguiente manera. En primer lugar, buscamos una función de ajuste a los datos de T<sub>N</sub> de la fase fcc del sistema binario Fe-Mn, entre el 0% y el 34% de Mn. Esta función resultó ser el siguiente polinomio de segundo grado (ec. (1)).

$$T_N^{\text{fcc}}(x_{\text{Mn}}) = 69.302 + 18.591 x_{\text{Mn}} - 0.221 x_{\text{Mn}}^2 \quad (1),$$

donde T<sub>N</sub><sup>fcc</sup> está en K y x<sub>Mn</sub> en porcentaje en peso. En la Fig. 5 presentamos una comparación entre los datos de varios autores [95C1] y la función de ajuste obtenida (ec. (1)).

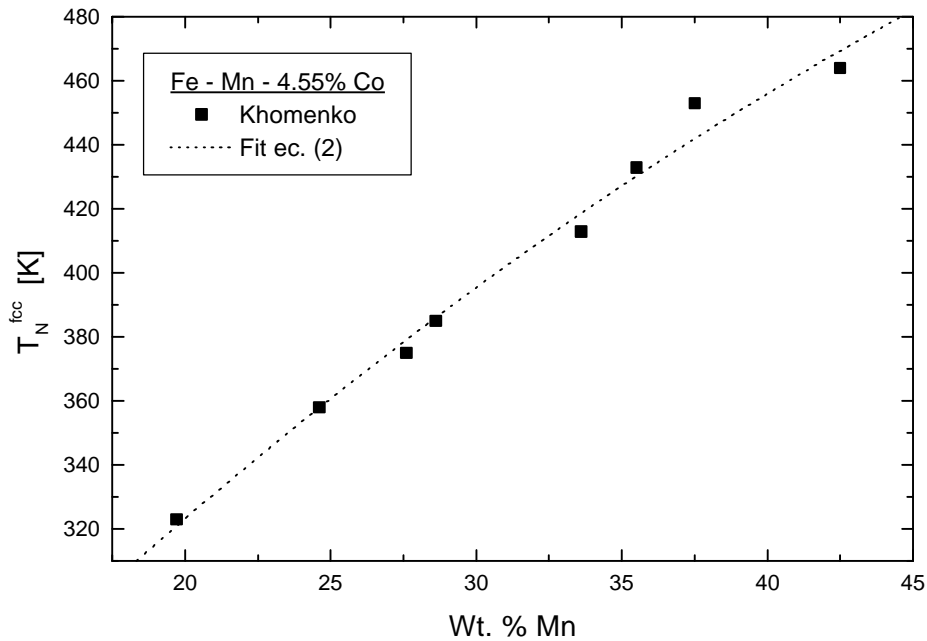


**Fig. 5:** Comparación entre resultados experimentales de varios autores y la función de ajuste obtenida (ec. (1)) para la  $T_N$  de la fase fcc del sistema Fe-Mn, para el intervalo de composición que va del 10% y el 32% de Mn. Los resultados experimentales los tomamos de la ref. [95C1].

Por otra parte, buscamos una función de ajuste a los datos de Khomenko y colaboradores entre el 19.7% y el 42.5% de Mn. En este caso, tenemos el siguiente polinomio de segundo grado en función del porcentaje de Mn, para un contenido de Co constante (4.55 %).

$$T_N^{fcc}(x_{Mn}) = 143.980 + 10.123 x_{Mn} - 0.058 x_{Mn}^2 \quad (2)$$

En la Fig. 6 presentamos una comparación entre los datos de Khomenko y colaboradores [74K1] y la función de ajuste hallada (ec. (2)).

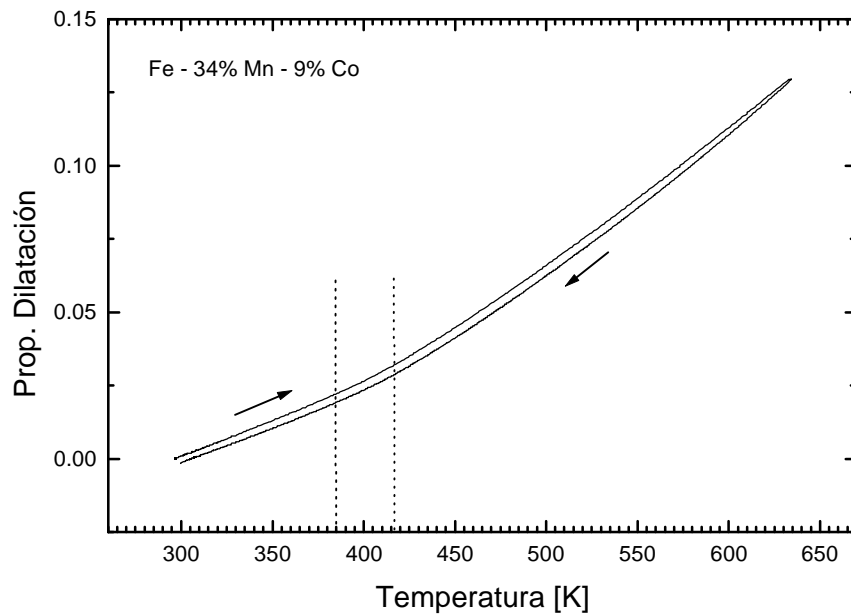


**Fig. 6:** Comparación entre los datos experimentales de Khomenko y colaboradores [74K1] y la función de ajuste obtenida (ec. (2)) para aleaciones Fe-Mn-Co con contenidos de 4.55% de Co.

Ahora, para cada contenido de Mn entre el 20% y el 32% podemos calcular dos puntos, uno correspondiente a un contenido de Co del 0% (ec. (1)), y otro correspondiente a un contenido del 4.55% (ec. (2)). Para estimar la  $T_N$  para distintos porcentajes de Co realizamos una extrapolación lineal entre estos dos valores. En base a lo expuesto sobre el mecanismo utilizado para el cálculo de esta extrapolación, esperamos que sus resultados empeoren cuanto más nos alejemos del intervalo utilizado en la extrapolación, esto es por ejemplo, para contenidos altos de Co.

#### 2.3.1.4 Comparación entre la Extrapolación y los Intervalos Experimentales

Como señalamos más arriba, en las curvas de resistividad eléctrica y dilatometría pueden observarse anomalías atribuibles a efectos magnéticos. Estas anomalías se presentan, generalmente, en forma de un suave cambio en la pendiente de las curvas. En la Fig. 7 mostramos un ejemplo de estos efectos en una curva de dilatometría de una aleación Fe – 34% Mn – 9% Co que no posee transformación martensítica.



**Fig. 7:** Medición de dilatometría en una aleación Fe-Mn-Co sin transformación martensítica. El cambio de curvatura que se observa en el calentamiento y en el enfriamiento en el mismo intervalo de temperatura es atribuible al ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc. Las líneas de puntos indican los valores donde las curvas medidas se apartan de una extrapolación lineal.

Como se observa en la Fig. 7, el cambio de pendiente en la curva de dilatometría ocurre en el mismo intervalo de temperaturas en el calentamiento y el enfriamiento, es decir, sin histéresis. Este cambio de pendiente está relacionado con los efectos magnetostrictivos del ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc [95W1]. De hecho, hay autores que utilizan este efecto para determinar temperaturas de ordenamiento magnético [79E1, 72F1, 74B1]. En nuestro caso, utilizaremos este efecto para estudiar los intervalos de temperatura en los que este ordenamiento tiene lugar, en función de la composición. En la Tabla V presentamos las determinaciones hechas a partir de nuestras mediciones en las aleaciones donde observamos estos efectos, debido a que en ellas  $T_N > M_s$ . Además, las comparamos con los resultados de la extrapolación descrita en la sección anterior, y con el valor de temperatura  $M_s$  medida para cada aleación.

% Mn	% Co	Interv. Experimental $T_N$	$T_N$ Extrapolada	$M_s$
24.6	2.9	375 – 418	371	357
24.8	4.9	365 – 400	357	357
25.0	1.0	380 – 406	388	352
28.5	3.0	373 – 403	397	297
29.3	3.0	390 – 406	402	270
29.5	5.5	372 – 400	385	292
30.2	5.0	381 – 415	394	260
30.5	5.5	385 – 410	392	285
31.1	6.0	380 – 410	393	280
32.5	5.9	365 – 414	403	No
34.0	9.0	385 – 417	397	No

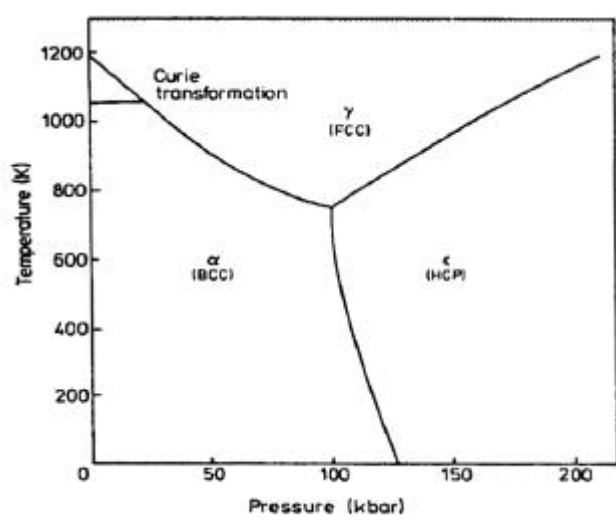
**Tabla V:** Comparación entre las  $T_N$  de fcc resultantes de la extrapolación y los intervalos determinados a partir de los experimentos para aleaciones Fe-Mn-Co. También se indica la temperatura  $M_s$  medida experimentalmente para cada aleación.

Como puede observarse, en general los valores extrapolados caen dentro de los intervalos de temperatura en los que se observan anomalías en las curvas de enfriamiento de dilatometría o resistividad eléctrica. Los únicos casos en que esto no sucede corresponden a las dos primeras aleaciones de la Tabla V. En la primera de esas aleaciones, la  $T_N$  extrapolada está 4 K por debajo del límite inferior del intervalo observado, y 14 K por arriba de  $M_s$ . En la segunda aleación,  $T_N$  está 8 K por debajo del límite inferior del intervalo experimental y prácticamente coincide con  $M_s$ . Esto es una indicación de que al acercarnos a la zona en la cual  $M_s \approx T_N$  se dificulta la determinación basada en los experimentos de dilatometría o resistividad eléctrica. De hecho, algunos autores apelan a procesos de ciclado térmico para disminuir la temperatura  $M_s$  y mejorar la determinación de  $T_N$  [74K1]. En el resto de las aleaciones la  $T_N$  extrapolada cae dentro del intervalo experimental. Si bien no observamos una sistemática en la ubicación de  $T_N$  extrapolada dentro del intervalo experimental, en promedio se encuentra unos 10 K por encima del límite inferior del mismo. Si bien no encontramos que los métodos de resistividad eléctrica y dilatometría sean los más adecuados para determinar  $T_N$ , los hemos aprovechado para realizar un primer test de la extrapolación realizada. De esta manera, encontramos que esta funciona, aún para aleaciones con contenidos de Co mayores que 4.55%. Por otra parte, también nos ha permitido establecer que en las aleaciones con contenidos de Mn superiores al 24% los

efectos magnéticos son importantes y no pueden ser despreciados en una evaluación termodinámica.

### 2.3.2 Ordenamiento Magnético de la Fase hcp

Un buen punto de partida para el estudio de este problema consiste en considerar que es lo que ocurre en el Fe puro. En este elemento se han identificado esencialmente tres fases o estructuras que se distribuyen en un diagrama presión-temperatura (P-T) de la siguiente forma:



**Fig. 8:** Diagrama P-T del Fe puro. Se muestran sólo las fases estables. La fase fcc es estable a altas temperaturas y la hcp a altas presiones. Tomado de ref. [79P1].

Como es bien sabido, a temperatura ambiente y presión atmosférica el Fe posee una estructura cúbica de cuerpo centrado (bcc o  $\alpha$ ) [85F1]. A temperaturas altas, arriba de 1183 K, la estructura bcc se cambia por una cúbica de caras centradas (fcc o  $\gamma$ ), mientras que a altas presiones, arriba de 130 kbar, aparece una estructura hexagonal compacta (hcp o  $\epsilon$ ) [85F1]. Desde el punto de vista del magnetismo, el Fe en su fase bcc es ferromagnético hasta una temperatura de unos 1043 K (punto de Curie), donde se produce una transición a un estado paramagnético [85F1]. En el Fe-fcc, por su parte, no se encontró ningún tipo de orden magnético en la zona en la que esta fase es estable (ver Fig. 8) [79P1, 79W1]. Sin embargo se ha apelado a distintas técnicas para estudiar esta fase más allá de su zona de estabilidad (es decir, en las zonas en las cuales la misma es metaestable). Así, por ejemplo, se ha logrado obtener la fase fcc del Fe a temperatura ambiente mediante precipitados coherentes de este elemento en Cu. De esta forma en 1963, U. Gonser y sus colaboradores [63G1] encontraron que por debajo de 70 K el Fe-fcc se ordena en forma antiferromagnética con un campo hiperfino de saturación de unos 24 kG. Otra forma de estudiar

esta fase consiste en preparar aleaciones de Fe con algún elemento que tienda a estabilizar la fase fcc. En este caso se estudia que es lo que sucede con las propiedades magnéticas de la aleación a medida que disminuye la cantidad de elemento aleante. De esta forma se intenta extrapolar las propiedades observadas al Fe puro. Este fue el camino tomado, por ejemplo, en 1967 por Ishikawa y otros, que obtuvieron así información sobre las propiedades magnéticas de la fase fcc del Fe [67I1, 68I1].

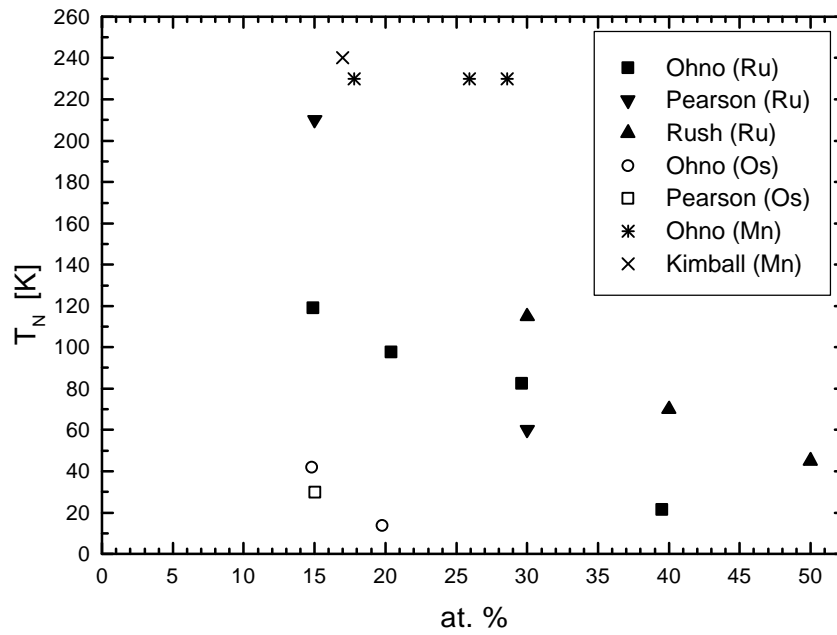
Durante los últimos 35 años, varios grupos de investigadores han estudiado la posibilidad de que la fase hcp del Fe puro se ordene magnéticamente. La principal dificultad para responder a esta pregunta consiste en que en el Fe puro la fase hcp es metaestable a presión atmosférica y no ha podido ser retenida en forma alguna en estas condiciones. Por este motivo, se ha apelado a distintos métodos de análisis. Cálculos basados en la estructura de bandas electrónicas llevados a cabo por Fletcher y Addis [74F1] indican que la fase hcp del Fe puro no mostraría efectos magnéticos. Sin embargo, otros cálculos posteriores indicarían lo contrario [90P1, 91G1]. Se han llevado a cabo todo tipo de esfuerzos experimentales por dilucidar este problema. Desde este punto de vista, se han adoptado dos estrategias diferenciadas. La primera de ellas consiste en inducir la fase hcp en Fe puro mediante la aplicación de altas presiones para realizar mediciones magnéticas en función de la temperatura [63N1, 64P1, 69M1, 82C1, 82T1]. Utilizando espectroscopía Mössbauer, Nicol y Jura en 1963 [63N1] y Pipkorn y colaboradores en 1964 [64P1] estudiaron las propiedades magnéticas de la fase hcp del Fe a altas presiones. Sus resultados indican que dicha fase es paramagnética a esas presiones y temperatura ambiente. En 1969 Millet y Decker [69M1] estudiaron el intervalo de temperaturas entre 300 y 800 K, con el mismo método, obteniendo resultados similares. En 1982, Cort, Taylor y Willis estudiaron esta fase entre 12 y 21.5 GPa, desde 300 hasta 0.03K, también mediante efecto Mössbauer [82C1, 82T1]. No encontraron indicios de orden magnético y dieron una cota para el campo interno ( $H_{int}$ ) de 0.5kG. En resumen, se ha estudiado la fase hcp hasta presiones de 24 GPa y temperaturas hasta los 0.03 K sin que se pudiesen observar indicios de orden magnético. A este tipo de mediciones se le ha objetado que la misma aplicación de presión necesaria para estabilizar la fase hcp puede ser responsable de la inhibición del magnetismo. Esta objeción se basa en que la  $T_N$  de precipitados fcc de Fe en Cu cae con el aumento de la presión aplicada [79L1, 94O1]. Por ello, aún queda pendiente la pregunta de si la fase hcp del Fe puro a presión atmosférica (metaestable) posee o no magnetismo. Esto lleva a un segundo enfoque experimental que consiste en estudiar el magnetismo de la fase hcp de aleaciones binarias Fe-X, con la esperanza de realizar una extrapolación de las propiedades magnéticas observadas en estas aleaciones

al Fe puro. Desde este punto de vista, son particularmente importantes las aleaciones del tipo Fe-Ru, Fe-Os y Fe-Mn, aunque por diferentes motivos. Al alear Fe con Ru u Os la idea es la misma. La fase hcp es estable en ambos elementos, por lo cual a lo que se apunta es a estabilizar la fase hcp del Fe al formar la aleación. Dicha estabilización sólo es posible en aleaciones ricas en Os o Ru, con contenidos de estos aleantes mayores que el 15% aproximadamente. Contenidos menores de estos elementos en las aleaciones no logran estabilizar la fase hcp, y es entonces el intervalo que va desde 15% hasta 0% de aleante (Fe puro) el que debe sortearse mediante una extrapolación. La idea subyacente a la utilización de aleaciones Fe-Mn es distinta y se basa en la posibilidad de obtener la fase hcp mediante la transformación martensítica fcc/hcp. Esto permite estudiar con comodidad la fase hcp en un intervalo de composiciones entre un 15% y un 25% de Mn. En todos los casos (Fe-Ru, Fe-Os y Fe-Mn) se observó que la fase hcp presenta un ordenamiento antiferromagnético a bajas temperaturas [63K1, 68O1, 69F1, 71O1, 71O2, 76R1, 79P1, 81R1]. Las determinaciones de las propiedades magnéticas de la fase hcp de estas aleaciones se realizaron utilizando la técnica de espectroscopía Mössbauer, en algunos casos en combinación con mediciones realizadas en magnetómetros de torque. Esto se debe a que el ordenamiento antiferromagnético de la fase hcp es muy leve y prácticamente no pudo ser detectado de otra forma. Alentados por la posibilidad de extender este tipo de estudios a sistemas ternarios Fe-Mn-X, intentamos utilizar la técnica de espectroscopía Mössbauer para realizar mediciones del posible antiferromagnetismo de la fase hcp. En esta Sección describiremos este esfuerzo que, si bien puede considerarse preliminar, puede servir de base a futuros estudios similares.

#### *2.3.2.1 Antiferromagnetismo en la Fase hcp de Aleaciones Binarias Fe-X*

En la Fig. 9 presentamos un resumen de los datos hallados en la literatura referidos al ordenamiento antiferromagnético en aleaciones Fe-Os, Fe-Ru y Fe-Mn.





**Fig. 9:** Temperaturas de Néel ( $T_N$ ) en función de la composición química para aleaciones binarias Fe-Ru, Fe-Os y Fe-Mn según varios autores [63K1, 71O1, 71O2, 76R1, 79P1, 81R1]. Todas las mediciones se realizaron con la técnica de espectroscopía Mössbauer, menos las de Ohno en Fe-Mn, que corresponden a mediciones realizadas con un magnetómetro de torque.

A partir de la observación de la Fig. 9 podemos sacar varias conclusiones. El sistema donde hay más datos de  $T_N$  de varios autores es el Fe-Ru. Si bien en este sistema la dispersión de los valores experimentales es grande, la tendencia de  $T_N$  a aumentar a medida que disminuye el contenido de Ru es clara. Una simple extrapolación lineal a la fase hcp del Fe puro a partir de los datos de este sistema binario daría una  $T_N = 198$  K. En el sistema Fe-Os la información es más escasa, y una extrapolación desde este sistema al Fe puro nos da una  $T_N = 105$  K. Finalmente, si utilizamos los datos de las mediciones de espectroscopía Mössbauer de Ohno para el sistema Fe-Mn [71O1], se extrapola para la fase hcp del Fe puro:

- Isomer shift. IS = 0.14 mm/seg
- Quadrupole splitting. QS = -0.20 mm/seg
- Campo hiperfino.  $H_{int} = 16$  kG
- Temperatura de Néel.  $T_N = 230$  K

Los valores de IS y QS están de acuerdo con lo observado en Fe a altas presiones [64P1]. Por otro lado los valores de  $H_{\text{int}}$  y  $T_N$  plantean un problema. Si recordamos los valores obtenidos para Fe fcc ( $H_{\text{int}} = 24$  kG y  $T_N \sim 70$  K) notamos que:

$$\begin{aligned} T_N(\text{hcp}) &> T_N(\text{fcc}) \\ H_{\text{int}}(\text{hcp}) &< H_{\text{int}}(\text{fcc}) \end{aligned}$$

es decir, la temperatura de orden magnético de hcp extrapolada resulta mayor que la de fcc, a pesar de que el campo interno de la fase hexagonal es casi la mitad del de fcc. Ohno y Mekata suponen que  $T_N$  de hcp debe sufrir una brusca disminución a medida que disminuye la concentración de Mn [71O1].

Como vemos, la información disponible no solo es escasa, sino que no permite extraer una conclusión sólida sobre una posible  $T_N$  de la fase hcp en el Fe puro a presión atmosférica. Este uno de los justificativos del estudio que hemos emprendido. Por otra parte, en el caso específico del sistema Fe-Mn, la información sobre temperaturas de Néel de hcp resulta escasa, y la posibilidad de ampliarla fue una motivación poderosa para realizar este esfuerzo. De todas formas, es importante destacar que todas las extrapolaciones presentadas desde sistemas binarios indicarían la presencia de un ordenamiento antiferromagnético de la fase hcp del Fe a temperatura finita.

#### 2.3.2.2 *Mediciones con Espectroscopía Mössbauer*

Como indicamos anteriormente, la mayoría de las mediciones publicadas del antiferromagnetismo de aleaciones Fe-X se basaron en la utilización de espectroscopía Mössbauer. Dado que en nuestro laboratorio no había experiencia en el uso de esta técnica, estimamos que un adecuado camino a seguir sería:

- 1) Repetir alguna medición de la literatura para la fase fcc del sistema Fe-Mn, aprovechando que en esta fase el antiferromagnetismo es bien conocido.
- 2) Repetir alguna medición de la literatura para la fase hcp del sistema Fe-Mn, como forma de calibrar nuestras mediciones.
- 3) Realizar nuevas mediciones para la fase hcp de aleaciones binarias y ternarias a distintas temperaturas.

Para realizar las mediciones se estableció una colaboración con el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer del Centro Atómico Constituyentes (CNEA).

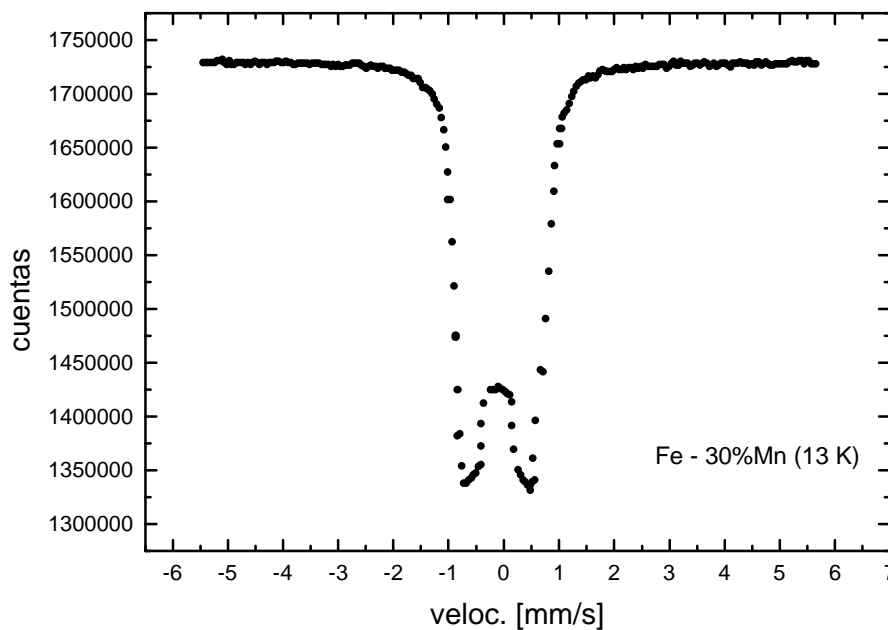
### 2.3.2.3 *Preparación de las Muestras*

La principal dificultad en la preparación de las muestras consiste en que se necesita una superficie relativamente grande con un espesor inferior a la décima de milímetro. En cada caso, partimos de una lámina cortada de una aleación preparada en la forma descrita en el Capítulo 2. Cortamos estas láminas tratando de conseguir la máxima superficie a partir de los botones disponibles. Las láminas tenían unas dimensiones aproximadas de  $26 \times 23 \times 0.7 \text{ mm}^3$ . Luego de realizar un pulido superficial con lijas 180 y 320, procedimos a realizar una laminación en frío. Para ello, en cada caso, colocamos las muestras sobre un papel antes de laminarlas. En todos los casos, realizamos varias pasadas hasta observar que comenzaba a crecer una fractura sobre la superficie. Las dimensiones alcanzadas luego del proceso de laminación fueron de unos  $29 \times 31 \times 0.5 \text{ mm}^3$ . En el caso de las muestras de fcc, luego del laminado las encapsulamos en cuarzo bajo atmósfera de argón, las mantuvimos 15 minutos a 1273 K, las templamos en agua y las pulimos superficialmente con una lija 600. Las muestras de hcp, en cambio no fueron sometidas a tratamiento térmico, para aprovechar la martensita formada por deformación durante el proceso de laminado. Finalmente, pulimos mecánicamente las muestras con lijas 180, 320, 400 y 600. A continuación, para ambos tipos de muestras, realizamos un pulido electrolítico hasta alcanzar el espesor requerido. Dado que se desea reducir el espesor sin afectar, en lo posible, las demás dimensiones de las muestras, las rodeamos con una fina capa de laca. Esta laca (de color rojo) se remueve fácilmente con un removedor químico adecuado. Para realizar el pulido, colgamos la muestra dentro del electrolito tomada por una pincita metálica. El electrolito utilizado es una solución de 10% de ácido perclórico y 90% de ácido acético. Para el pulido utilizamos un voltaje de 7 V, siendo la corriente de aproximadamente 0.37 A. Partimos de un espesor inicial de unos 0.45 mm, obteniendo un espesor final 0.09 mm luego de unas tres horas de pulido. Durante este proceso fuimos rotando la muestra cada 50 minutos aproximadamente, notando que el electrolito se ponía oscuro y tibio al tacto. En ningún caso fue necesario utilizar el removedor para la laca, ya que esta se desprendía durante el proceso. De todas formas, cumplía su cometido al reducir la velocidad de disminución del área de las muestras. Luego de este proceso, sumergimos las muestras de hcp en nitrógeno líquido. Finalmente realizamos un

pulido químico con NITAL al 15 % de nítrico para limpiar la superficie. Observamos que las muestras de hcp tenían una tendencia a oxidarse mayor que las de fcc.

#### 2.3.2.4 Espectroscopía Mössbauer en la Fase fcc de Aleaciones Fe-Mn

Como primer paso se realizaron mediciones de una muestra de la aleación Fe – 30% Mn en fase fcc. Utilizamos esta aleación pues la fase hcp no se induce en ella térmicamente, y de esta manera obtendríamos un espectro puro de la fase fcc. Las mediciones se realizaron tomando un espectro a temperatura ambiente, luego uno a 13 K y finalmente otro a temperatura ambiente. La Fig. 10 muestra un ejemplo de uno de los espectros tomados.



**Fig. 10:** Ejemplo de un espectro Mössbauer de una muestra de la fase fcc de la aleación Fe – 30% Mn. Tomado a 13 K en el Lab. Espectroscopía Mössbauer del Centro Atómico Constituyentes.

De los espectros tomados en las condiciones descriptas surgen los datos de campo interno de la tabla VI.

T [K]	H <sub>int</sub> [kG]
300	24.8
13	25.3

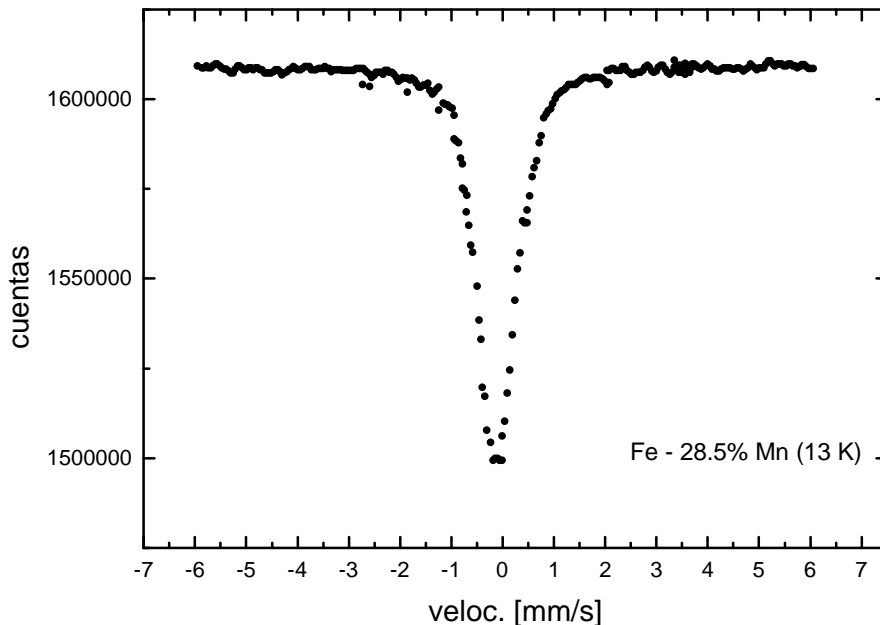
300	24.6
-----	------

**Tabla VI:** Campo interno medido con espectroscopía Mössbauer en la fase fcc de una aleación Fe – 30% Mn a distintas temperaturas.

Los valores de campo interno medidos son comparables a los hallados por otros autores en la fase fcc de aleaciones Fe-Mn [71O1], y son razonables teniendo en cuenta que en esta aleación  $T_N = 428$  K. Por este motivo, estimamos que este era un punto de partida auspicioso para intentar el estudio de la fase hcp.

#### 2.3.2.5 Espectroscopía Mössbauer en la Fase hcp de Aleaciones Fe-Mn

Para muestras de la fase hcp realizamos varias series de mediciones. En primer lugar intentamos observar si había diferencias claras entre mediciones tomadas a temperatura ambiente y a baja temperatura. El tipo de experimento realizado es similar al descrito en el punto anterior para una muestra de la fase fcc, es decir, se tomaron mediciones a temperatura ambiente, a 13 K y nuevamente a temperatura ambiente. En la Fig. 11 presentamos uno de los espectros obtenidos para la fase hcp de la aleación Fe – 28.5% Mn a 13 K.



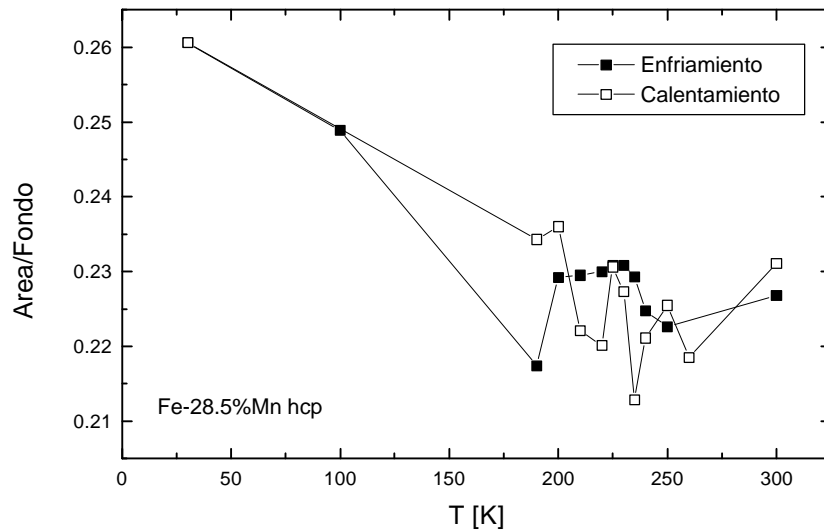
**Fig. 11:** Espectro Mössbauer de la fase hcp de una aleación Fe – 28.5% Mn. Tomado a 13 K en el Lab. Espectroscopía Mössbauer del Centro Atómico Constituyentes.

Como esperábamos en este caso, el posible campo interno es tan bajo que no alcanza a separar picos. Si esta separación existiese sólo podría percibirse a partir de un adecuado análisis de los datos experimentales. A partir de un análisis preliminar de estos espectros surge la información presentada en la Tabla VII.

T [K]	H <sub>int</sub> [kG]
300	9.1
13	13.9
300	9.1

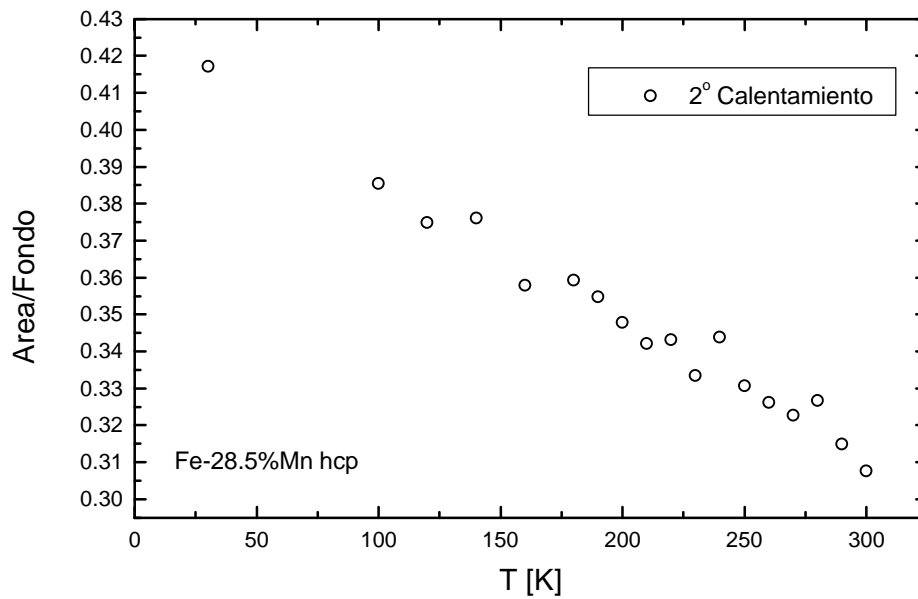
**Tabla VII:** Campo interno medido con espectroscopía Mössbauer en la fase hcp de una aleación Fe – 28.5% Mn a distintas temperaturas.

En la Tabla VII observamos que hubo un aumento en el campo interno entre las mediciones de temperatura ambiente y la de 13 K. El valor obtenido a 13 K es comparable al presentado por Ohno para aleaciones Fe-Mn [71O1]. Sin embargo, llama la atención que a temperatura ambiente el campo interno no sea nulo. Consideramos que esto podría deberse o bien a que la fase hcp ya estuviese ordenada a temperatura ambiente, o bien a la presencia de pequeñas cantidades de fase fcc presente en la aleación. Si hubiese fase fcc presente en la muestra, actuaría ensanchando los espectros de la misma manera que la presencia de un campo interno. De todas formas, no esperamos que varíe la cantidad de fcc en el enfriamiento, dado que esta muestra había sido previamente sumergida en nitrógeno líquido. De todas formas, cabe la pregunta de si el ensanchamiento debido al cambio de temperatura es o no atribuible a un posible ordenamiento magnético. Para profundizar este estudio preparamos una nueva muestra de la aleación Fe – 28.5% Mn en fase hcp. Con esta muestra apuntamos a medir una serie de espectros Mössbauer a distintas temperaturas, para observar una posible evolución en H<sub>int</sub> vs. T. Como primer paso, dado que lo que nos interesa es detectar un posible ensanchamiento del pico observado en la Fig. 11, procedimos a realizar un análisis con el programa Normos [88B1], graficando la relación Area/Fondo para cada espectro en función de la temperatura (Fig. 12).



**Fig. 12:** Relación Área/Fondo de espectros Mössbauer de una muestra Fe – 28.5% Mn hcp en función de la temperatura. La relación Área/Fondo fue calculada utilizando el programa Normos [88B1]. Los puntos negros corresponden al enfriamiento y los blancos al calentamiento. Las líneas sólo son una ayuda para el lector.

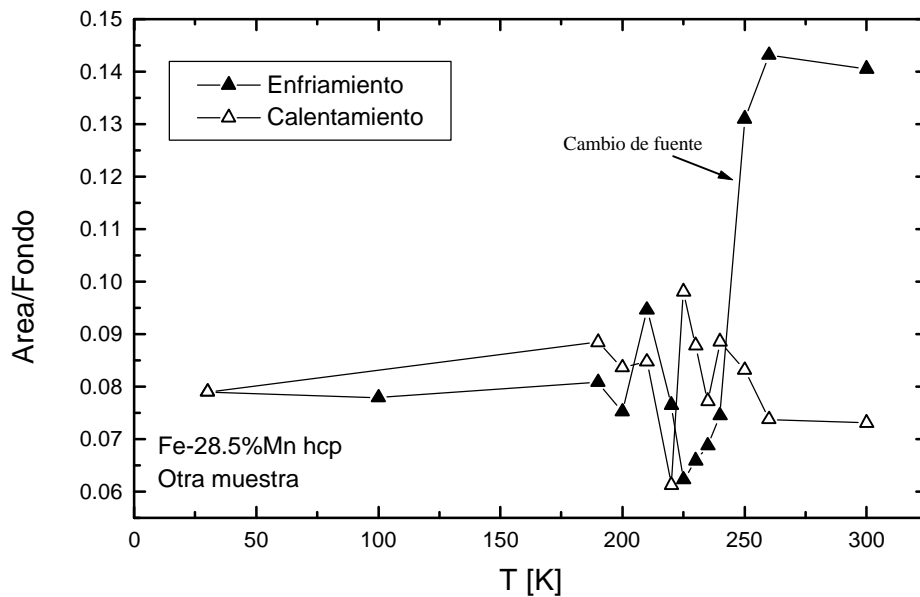
Observando en la Fig. 12, los resultados obtenidos en el proceso de enfriamiento de la muestra indicarían que la relación Área/Fondo crece entre los 250 K y los 230 K. Este intervalo de temperaturas coincide con el señalado por Kimball y Ohno [63K1, 71O1] para el ordenamiento antiferromagnético de la fase hcp de aleaciones Fe-Mn. A temperaturas menores a la de ese primer escalón, la gráfica muestra una zona donde la relación Área/Fondo decrece un poco. El punto correspondiente a 190 K está bien por debajo del resto, pudiendo deberse esto a algún problema en la medición. Luego la relación Área/Fondo crece monótonamente a medida que se baja la temperatura. En el calentamiento los valores muestran una dispersión mayor. Nuevamente se observa un salto en la región entre los 230 K y los 250 K. Sin embargo, dicho salto es comparable al que se ve en la zona comprendida entre los 200 K y los 220 K. La pregunta que surge de estas mediciones es si lo observado (tanto en el calentamiento como en el enfriamiento) se debe a algún efecto real o sólo es producto de la dispersión de los valores experimentales. Para responder a esta cuestión, se obtuvo otra serie de espectros con la misma muestra. En este caso, las mediciones se hicieron subiendo la temperatura desde 30 K (Fig. 13).



**Fig. 13:** Segunda serie de mediciones con la muestra Fe – 28.5% Mn. Las mediciones se realizaron subiendo la temperatura desde 30 K. Se muestra la relación Area/Fondo calculada con el programa Normos [88B1] en función de la temperatura.

En la Fig. 13 se observa la relación Area/Fondo en función de la temperatura resultante de esta nueva serie de mediciones. La dispersión es menor a la observada en la serie de la Fig. 12. Lo que se observa, más allá de la dispersión, es un decrecimiento monótono en la relación Area/Fondo a medida que sube la temperatura, sin ningún detalle que pudiese hacer pensar en un posible proceso de ordenamiento magnético. Finalmente, para realizar un control de estos experimentos, decidimos realizar una serie de mediciones en la muestra original (la que fuese utilizada en las mediciones mostradas en la Tabla VII). Mostramos los resultados en la Fig. 14.





**Fig. 14:** Relación Área/Fondo de espectros Mössbauer calculada con el programa Normos [88B1] versus temperatura para la muestra original Fe – 28.5% Mn (ver texto). Los triángulos negros corresponden a las mediciones tomadas bajando la temperatura y los blancos subiéndola. Las líneas son sólo guías para el lector. Durante el proceso de enfriamiento se cambió la fuente  $\Gamma$ .

En la Fig. 14 se observa que la dispersión experimental es grande, tanto en el calentamiento como en el enfriamiento. Además, durante el proceso de medición se reemplazó la fuente por una nueva, lo cual se vio reflejado en las mediciones. De todas maneras, nuevamente no es posible observar ninguna tendencia en las mediciones que pueda relacionarse con un proceso de ordenamiento magnético.

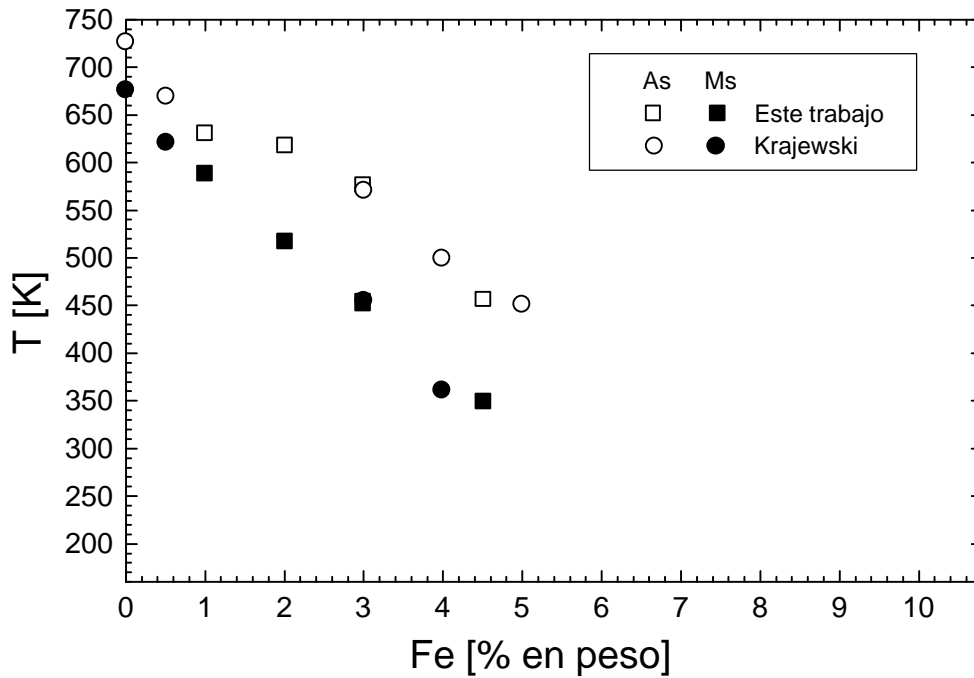
#### 2.3.2.6 Conclusiones del Estudio con Espectroscopía Mössbauer

Como mostramos en los puntos anteriores, realizamos un esfuerzo experimental para intentar detectar el posible ordenamiento antiferromagnético de la fase hcp de aleaciones Fe-Mn. Algunos resultados preliminares, como aquellos presentados en la Tabla VII y en la curva de enfriamiento de la Fig. 12 indican que la espectroscopía Mössbauer podría utilizarse para una detección de este tipo. Sin embargo, por los problemas experimentales mencionados más arriba, no pudimos llevar a cabo estas determinaciones. Esta presentación, de todas maneras, tiene por objeto transmitir la experiencia acumulada en este tipo de experimentos para dar una base a futuros intentos en esta dirección. Según entendemos y dadas las dificultades presentadas por lo leve del efecto que se busca

medir, hay dos requisitos importantes que deben cumplirse para realizar nuevas mediciones. El primero consiste en asegurar con precisión todos los detalles experimentales relacionados con las mediciones. Esto incluye la estabilidad del flujo de la fuente Mössbauer, el control y la estabilidad de la temperatura de cada medición y el control del manejo de las muestras para evitar su oxidación o su transformación a la fase fcc. El segundo requisito importante consiste en contar con adecuadas herramientas de análisis de los espectros Mössbauer, sin las cuales es impracticable una correcta determinación de los parámetros importantes de cada medición. De los resultados que presentamos aquí destacamos que los espectros y el valor de  $H_{\text{int}}$  que obtuvimos para fcc son comparables a los presentados por otros autores [71O1], lo cual abre una posibilidad para el estudio de esta fase en sistemas ternarios. Además, también los espectros obtenidos para la fase hcp son los esperables [63K1, 71O1]. Teniendo en cuenta el espesor de las muestras y que la fase hcp se induce mecánicamente, este es un hecho positivo. En definitiva, queda la puerta abierta para nuevos intentos en esta línea, que promete ser fructífera.

## **2.4 Sistema Fe-Co**

En el sistema Fe-Co también se observa la transformación martensítica fcc/hcp, para aleaciones ricas en Co. Estudiamos las temperaturas de transformación de este sistema pues serán de utilidad en el posterior análisis termodinámico. Las aleaciones Fe-Co fueron preparadas en la misma forma y sometidas a los mismos tratamientos térmicos que las del ternario Fe-Mn-Co. Las mediciones las realizamos con el dilatómetro Adamel. En la Fig. 15 podemos observar el resultado de la medición.



**Fig. 15:** Temperaturas  $A_s$  y  $M_s$  para aleaciones Fe-Co ricas en Co. Los cuadrados representan nuestras mediciones y los círculos las de la ref. [70K1].

Como puede verse en la Fig. 15, las temperaturas de transformación martensítica bajan drásticamente con el aumento en el contenido de Fe. Para contenidos de Fe mayores al 5% no es posible detectar la transformación por dilatometría. En la Fig. 15 incluimos los resultados de otro autor [70K1], previamente publicados en la literatura. Como puede observarse, nuestros resultados están en buen acuerdo con éstos.

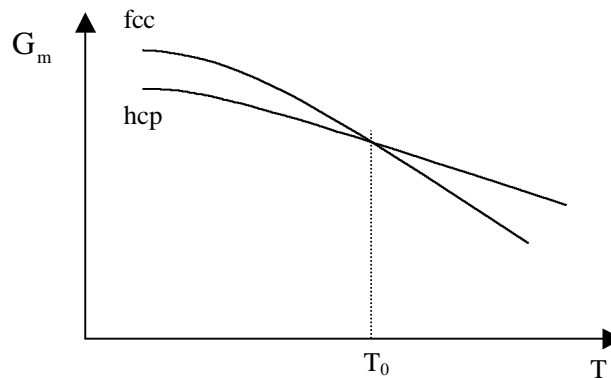
### 3. Análisis Termodinámico

#### 3.1 Bases para el Análisis Termodinámico

En esta sección introduciremos los conceptos termodinámicos que hemos utilizado en el análisis de la transformación martensítica estudiada. Comenzaremos con una breve descripción de la termodinámica de las transformaciones martensíticas, para luego describir los modelos termodinámicos utilizados para evaluar las propiedades de las fases fcc y hcp.

### 3.1.1 Termodinámica de la Transformación Martensítica

Una de las posibles aproximaciones al estudio de la transformación martensítica desde el punto de vista termodinámico consiste en elegir una función de estado apropiada para cada fase cristalina del sistema en cuestión. Dicha función de estado debe ser representativa de las propiedades del sistema bajo estudio. En general, en el laboratorio tenemos control sobre tres variables: la temperatura, la presión y la composición química. Por este motivo, resulta conveniente seleccionar la función energía de Gibbs para la descripción de las propiedades termodinámicas de cada una de las estructuras involucradas. Como explicamos en el Capítulo 1, la transformación martensítica tiene lugar entre dos estructuras sólidas sin que intervengan mecanismos difusivos. Es decir que las dos fases cristalinas involucradas en una transformación martensítica tienen la misma composición química. Por este motivo el análisis termodinámico de este fenómeno suele realizarse como el de una transición de fase en un sistema de un solo componente. En la Fig. 16 presentamos un esquema de las funciones de energía de Gibbs de dos estructuras que experimentan una transformación martensítica en función de la temperatura, para una dada presión y composición química.



**Fig. 16:** Esquema de las funciones energía de Gibbs para dos fases involucradas en una transformación martensítica.

Las curvas de Energía de Gibbs se cruzan a una temperatura que se denomina  $T_0$  [58K1, 92K1]. En este punto tenemos que:

$$G_m^{\text{fcc}}(T_0, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Mn}}, x_{\text{Co}}) = G_m^{\text{hcp}}(T_0, x_{\text{Fe}}, x_{\text{Mn}}, x_{\text{Co}}) \quad (3)$$

En (3),  $G_m^\phi$  es la función de energía de Gibbs por mol de la fase  $\phi$  (fcc o hcp) y  $x_i$  es la concentración en peso del elemento  $i$  (Fe, Mn o Co). En los experimentos mostrados en este Capítulo observamos que la temperatura a la cual ocurre la transformación ( $M_s$ ) difiere de aquella a la cual se observa la retransformación ( $A_s$ ). Si consideramos que a la temperatura  $M_s$  la transición fcc→hcp ocurre espontáneamente concluimos que a esa temperatura la energía de Gibbs de la fase austenita debe ser mayor que la de la fase martensita. Observando la Fig. 16 vemos que eso sucede a temperaturas menores que  $T_0$ . Un razonamiento análogo para la transformación hcp→fcc nos lleva a la conclusión de que la temperatura  $A_s$  debe ser mayor que  $T_0$ . Así, escribimos:

$$M_s \leq T_0 \leq A_s \quad (4)$$

En este razonamiento consideramos que en el momento de la transformación existe una diferencia neta de energía de Gibbs entre ambas fases. Resulta conveniente introducir el concepto de fuerza impulsora como la diferencia entre las energías de Gibbs de las fases involucradas a una dada temperatura. Así las fuerzas impulsoras serán, a presión y composición constantes,

$$\Delta G_m^{\text{fcc/hcp}}(T) = G_m^{\text{fcc}}(T) - G_m^{\text{hcp}}(T) \quad (5),$$

para la transformación directa y

$$\Delta G_m^{\text{hcp/fcc}}(T) = G_m^{\text{hcp}}(T) - G_m^{\text{fcc}}(T) \quad (6),$$

para la transformación inversa. Estas definiciones enfatizan el hecho de que la fuerza impulsora es una cantidad positiva en el momento de la transformación martensítica. En los experimentos presentados en este Capítulo hemos visto que las temperaturas de transformación son diferentes entre sí, por lo tanto al menos una de ellas ha de ser diferente de  $T_0$ . Esto se debe a que estos procesos necesitan de energía disponible para poder realizarse. Para tener en cuenta este hecho en una descripción termodinámica es necesario considerar los cambios de energía de Gibbs de origen no químico que se producen al transformar el material. Llamaremos a la suma de estas contribuciones Resistencia al Comienzo de la Transformación (RCT). Algunas contribuciones importantes a la RCT son:

- Formación de interfases. En este término tomamos en cuenta el cambio de energía de Gibbs necesario para formar las interfases de la nueva estructura en el seno de la anterior. Esta contribución estará afectada por el grado de coherencia entre las interfases.
- Deformación plástica. Consideramos aquí el cambio de energía de Gibbs originado en la deformación plástica del material. Este término estará relacionado con la producción de defectos cristalinos irreversibles.
- Energía elástica. En este punto agrupamos los cambios de energía de Gibbs debidos al desplazamiento de las interfases que el material puede absorber elásticamente.

De esta forma podemos escribir la RCT ( $\Delta G_m^*$ ) como:

$$\Delta G_m^* = \Delta G_m^{\text{sup}} + \Delta G_m^{\text{plast}} + \Delta G_m^{\text{elas}} \quad (7)$$

En general, el carácter de una transformación martensítica varía según la importancia relativa de los términos elástico y plástico. En aleaciones tipo Cu-Zn-Al el cambio de volumen entre las estructuras que sufren una transformación martensítica es muy pequeño, y en general el material acomoda la deformación producida en forma elástica. A medida que la transformación procede, crece la energía elástica acumulada. Así, en la retransformación, la parte del material que transformó última es la primera en recuperar la estructura original, dado que es la que tiene la mayor cantidad de energía elástica acumulada. Este tipo de transformación se denomina termoelástica, justamente para enfatizar este hecho. En los aceros tipo Fe-Mn-X, el cambio de volumen es importante y no puede ser acomodado elásticamente por el material. Así, el término plástico será más importante. Por otra parte, si bien la retransformación puede proceder por el retroceso reversible de las interfases, no es la energía elástica acumulada la responsable de este proceso. Transformaciones de este tipo se denominan no-termoelásticas.

Tomando en cuenta las contribuciones de origen no químico a la energía de Gibbs diremos que, para producir la transformación martensítica, el sistema debe poseer una cantidad de energía mayor o igual que la RCT:

$$\Delta G_m^*(M_s) \leq \Delta G_m^{\text{fcc/hcp}}(M_s) \quad (8),$$

donde  $\Delta G_m^*(M_s)$  es la RCT de austenita a martensita por mol. En lo que sigue supondremos que la transformación se inicia cuando la fuerza impulsora se iguala a la

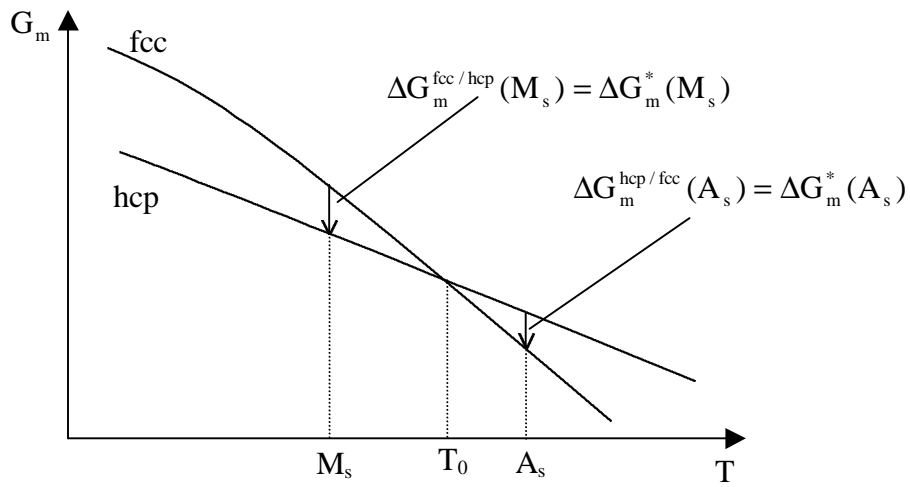
RCT. De esta forma, consideraremos que en la temperatura  $M_s$  vale la igualdad en la ec. (8):

$$\Delta G_m^*(M_s) = \Delta G_m^{fcc/hcp}(M_s) \quad (9)$$

Análogamente, para la retransformación:

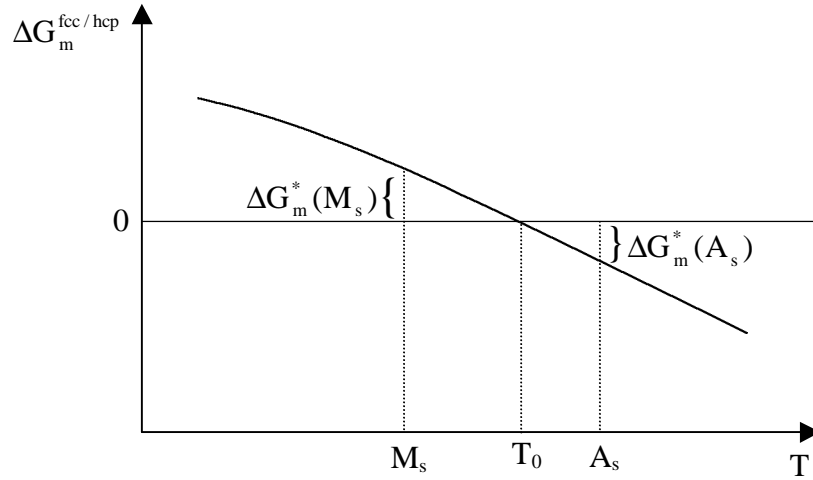
$$\Delta G_m^*(A_s) = \Delta G_m^{hcp/fcc}(A_s) \quad (10)$$

Podemos representar las ecuaciones (9) y (10) en un gráfico  $G_m$  versus  $T$  (Fig. 17):



**Fig. 17:** Esquema de las funciones de energía de Gibbs, fuerzas impulsoras, RCTs y temperaturas de transformación.

En general, suele representarse directamente la fuerza impulsora en función de la temperatura, con lo cual tenemos la Fig. 18.



**Fig. 18:** Esquema a presión de la diferencia  $G_m^{fcc} - G_m^{hcp}$  y las RCTs para las transformaciones fcc→hcp y hcp→fcc.

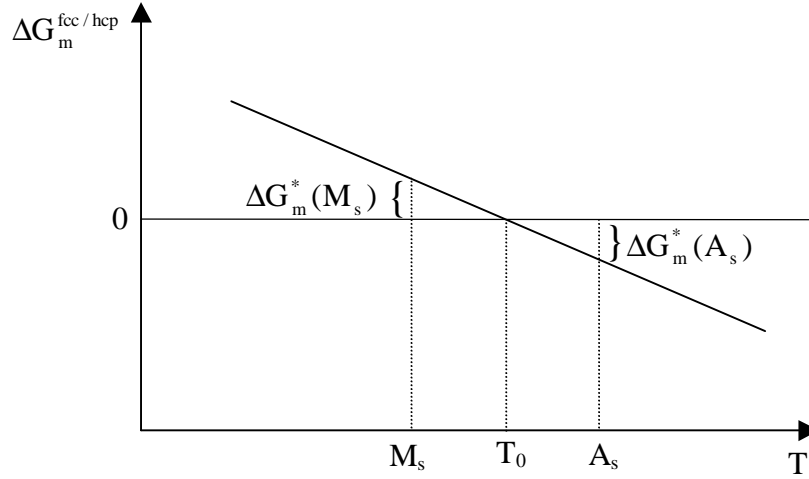
Hagamos ahora las siguientes suposiciones:

1. Las funciones de energía de Gibbs varían suavemente entre las temperaturas de transformación  $A_s$  y  $M_s$  y de forma tal que  $\Delta G_m^{fcc/hcp}(T)$  sea una función lineal de la temperatura en ese intervalo.
2. La RCT directa es igual a la RCT en la retransformación ( $\Delta G_m^*(M_s) = \Delta G_m^*(A_s)$ ).

La condición 1 será exacta sólo si la diferencia de entropía entre las fases fcc y hcp es independiente de la temperatura para el intervalo  $M_s < T < A_s$ . De otra forma, sólo será una aproximación que puede estar justificada cuando  $C_p^{fcc} = C_p^{hcp}$ , o cuando la diferencia entre  $A_s$  y  $M_s$  es muy pequeña. En las aleaciones del sistema Fe-Mn-Co esta diferencia es grande (entre 50 K y 100 K). Además, la fase fcc se ordena antiferromagnéticamente en el enfriamiento a una temperatura  $T_N^{fcc}$ . En particular, para aleaciones con contenidos de Mn mayores que 23% encontramos que  $M_s < T_N^{fcc} < A_s$ . En este intervalo, esperamos que el ordenamiento magnético de la fase fcc haga decrecer su entropía más rápidamente que la de hcp, la cual se mantiene paramagnética hasta temperaturas mucho menores. Por este motivo la aplicación de la suposición 1 debe considerarse como una aproximación que estará justificada sólo para aleaciones con contenidos de Mn menores al 23%. Por su parte, la suposición 2 también es una aproximación que no puede juzgarse a priori sin un modelo estructural detallado para la transformación martensítica.



Suponiendo que las condiciones 1 y 2 se aplican, el diagrama de las fuerzas impulsoras en función de la temperatura es el de la Fig. 19.



**Fig. 19:** Fuerza impulsora en función de la temperatura con las suposiciones 1 y 2.

De la observación de la Fig. 19, y por argumentos puramente geométricos resulta, con las suposiciones adoptadas que [58K1, 92K1]:

$$T_0 = \frac{A_s + M_s}{2} \quad (11)$$

Resulta de aquí la posibilidad de obtener información termodinámica a partir del estudio experimental de las temperaturas de transformación martensítica. Para ello es necesario considerar la validez y limitaciones de las aproximaciones realizadas.

### 3.1.2 Modelos para la energía de Gibbs

Describiremos las funciones de energía de Gibbs de cada fase  $\phi$  por mol utilizando la siguiente expresión:

$$G_m^\phi = \sum_{\text{Fe,Mn,Co}} x_i {}^0G_i^\phi + RT \sum_{\text{Fe,Mn,Co}} x_i \ln x_i + {}^E G_m^\phi + \Delta G_m^{\text{mg},\phi} \quad (12)$$

El primer término en esta expresión corresponde a la contribución de los elementos puros. Allí  $x_i$  es la concentración del elemento  $i$  en la aleación,  ${}^0G_i^\phi$  es la energía de

Gibbs del elemento  $i$  puro en la fase  $\phi$ , sin considerar las contribuciones de origen magnético. El segundo término toma en cuenta el desorden en estas aleaciones y corresponde a la entropía de mezcla de solución ideal, donde  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura. El término  ${}^E G_m^\phi$  da cuenta de las desviaciones de la idealidad debidas a efectos binarios. Se denomina energía de Gibbs en exceso y no toma en cuenta los fenómenos de origen magnético. Como señalamos, estos tres primeros términos no incluyen las posibles contribuciones magnéticas. El cuarto término sirve para evaluar esos efectos.

En este trabajo, hemos tomado la información sobre los  ${}^0 G_i^\phi$  de análisis publicados en la literatura sobre las propiedades termodinámicas del Fe [85F1], Co [87F1] y Mn [90F1]. Para el término que describe la contribución magnética a la energía libre de Gibbs hemos utilizado un modelo fenomenológico debido a Hillert y Jarl [78H1] que introduce dos parámetros, la temperatura de orden magnético  $T_N^\phi$ , y  $\beta$ :

$$\Delta G_m^{\text{mg},\phi} = RT \ln(\beta^\phi + 1) f^\phi(\tau^\phi) \quad (13)$$

El parámetro  $\beta$  está relacionado con la entropía total de origen magnético:

$$S_m^{\text{mg},\phi}(\infty) - S_m^{\text{mg},\phi}(0) = R \ln(\beta^\phi + 1) \quad (14),$$

donde  $S_m^{\text{mg},\phi}$  es la entropía de origen magnético por mol de la fase  $\phi$ , la cual se relaciona con la contribución magnética  $\Delta C_p^{\text{mg},\phi}$  al calor específico mediante:

$$S_m^{\text{mg},\phi} = \int_0^\infty \frac{\Delta C_p^{\text{mg},\phi}}{T} dT \quad (15)$$

El efecto de la composición sobre  $\beta$  se describe mediante:

$$\beta^\phi = \sum_i x_i {}^0 \beta_i^\phi + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j \beta_{i,j}^\phi \quad (16)$$

En (11),  $\tau^\phi = T/T_N^\phi$ , donde  $T_N^\phi$  es la temperatura de Néel de la fase  $\phi$  (fcc o hcp), la cual varía con la composición. Esto se describió mediante la expresión:

$$T_N^\phi = \sum_i x_i {}^0 T_{Ni}^\phi + \frac{1}{2} \sum_{i,j} x_i x_j T_{Ni,j}^\phi \quad (17)$$

En estas expresiones (16) y (17)  ${}^0\beta_i^\phi$  y  ${}^0T_{Ni}^\phi$  hacen referencia a las propiedades de los elementos puros [85F1, 90F1, 89H1, 71O1, 95C1, 90H1], mientras que  $\beta_{i,j}^\phi$  y  $T_{Ni,j}^\phi$  son las contribuciones binarias [95C2, 90H1].

En (13),  $f^\phi(\tau)$  representa a los polinomios de Hillert y Jarl [78H1]. Estos polinomios dependen de la estructura y su expresión cambia según  $\tau$  sea mayor o menor que 1.

El término correspondiente a la energía de Gibbs en exceso se escribe como un polinomio de Redlich-Kister [48R1] donde cada contribución binaria es función de dos parámetros:

$${}^E G_m^\phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{Fe, Mn, Co \\ i \neq j}} (x_i x_j {}^0 L_{i,j}^\phi) + \sum_{i,j=\begin{cases} Co, Fe \\ Fe, Mn \\ Co, Mn \end{cases}} [x_i x_j {}^1 L_{i,j}^\phi (x_i - x_j)] \quad (18)$$

${}^k L_{i,j}^\phi$  es el parámetro de interacción de orden  $k$  entre los elementos  $i$  y  $j$  en la fase  $\phi$ . La primera sumatoria es sobre todos los pares de elementos, mientras que la segunda recorre solamente los pares ordenados Co-Fe, Fe-Mn y Co-Mn. Los parámetros  ${}^k L_{i,j}^\phi$  son, en general, funciones lineales de la temperatura [90H1, 95C1].

En 1990, Huang demostró que podía reproducir el diagrama de fases estable del sistema Fe-Mn-Co con esta descripción utilizando sólo los parámetros de interacción que describen el comportamiento de los sistemas binarios involucrados: Fe-Mn, Fe-Co y Mn-Co, y despreciando efectos ternarios [90H1]. Sin embargo, al intentar aplicar la descripción de Huang al estudio de la estabilidad relativa entre las fases metaestables fcc y hcp hemos encontrado que no resultaba adecuada [95B1]. En particular, encontramos que el problema residía en que Huang no consideró interacciones binarias Fe-Co en la energía de Gibbs en exceso de la fase hcp. Así, en este trabajo tomamos los  $L_{i,j}^\phi$  para la fase fcc de los sistemas Fe-Co y Mn-Co de las refs. [87F2] y [89H2], respectivamente. La fase fcc del sistema Fe-Mn la tratamos usando el valor de  $L_{Fe,Mn}^{fcc}$  dado en la ref. [89H1], pero utilizamos la función  $\beta^{fcc}$  vs. composición química obtenida en trabajos previos de nuestro grupo [95C1 y 95C2]. Actualmente hay otra tesis doctoral en curso en nuestro grupo [99C1] donde se estudia el sistema Fe-Mn-Si. En dicho trabajo se ha modificado el parámetro  $\beta^{fcc}$ . Para ello se ha supuesto que  $\Delta G_m^*(A_s)$  y  $\Delta G_m^*(M_s)$

varían suavemente con la composición en Fe-Mn-Si [98C1]. De todas formas, decidimos no adoptar el nuevo parámetro hasta tanto no haya un modelo general para el tratamiento de la variación de  $\Delta G_m^*$  con la composición que sea consistente para las aleaciones binarias y ternarias. Para la fase hcp de los sistemas Fe-Mn y Mn-Co tomamos los parámetros  $L_{i,j}^{hcp}$  de las refs. [95C1, 95C2, 89H2].

Para la descripción de la fase binaria hcp del sistema Fe-Co utilizamos una aproximación denominada solución subregular, dada por:

$$L_{Co,Fe}^{hcp} = {}^0L_{Co,Fe}^{hcp} + {}^1L_{Co,Fe}^{hcp} (x_{Co} - x_{Fe}) \quad (19)$$

En esta ecuación, los parámetros  ${}^0L_{Co,Fe}^{hcp}$  y  ${}^1L_{Co,Fe}^{hcp}$  son independientes de la composición química, y son los que dan cuenta fenomenológicamente de la interacción entre átomos de Fe y Co. Al determinar estos parámetros a partir de los datos experimentales, los tratamos como independientes de la temperatura. Es importante enfatizar que a partir de nuestros experimentos, sólo ajustamos los parámetros de la ec. (19). El resto de los parámetros utilizados, ya tienen valores prefijados por análisis previos de los elementos puros y sistemas binarios involucrados.

### 3.2 Evaluación de los Parámetros

Para evaluar los parámetros  ${}^0L_{Co,Fe}^{hcp}$  y  ${}^1L_{Co,Fe}^{hcp}$  utilizamos el programa de optimización por computadora Thermo Calc [84J1]. Este programa minimiza la suma de las diferencias cuadráticas entre los valores experimentales y calculados para la temperatura  $T_0$ . Para estimar el valor experimental de  $T_0$  usamos la ec. (11). Obtuvimos los valores calculados resolviendo la ec. (3), la cual define los valores de la temperatura  $T_0$  para la transformación martensítica fcc/hcp. La base de datos utilizada en el proceso de optimización estuvo compuesta por once valores, de los cuales siete corresponden a aleaciones ternarias Fe-Mn-Co de bajos contenidos de Mn, y cuatro a aleaciones binarias del sistema Fe-Co con altos contenidos de Co (Tabla VIII).

No.	Wt. % Mn	Wt.% Co	$M_s$ [K]	$A_s$ [K]	$(A_s+M_s)/2$ [K]
-----	----------	---------	-----------	-----------	-------------------

1	18.1	3.0	412	470	441.0
2	18.2	5.1	422	465	443.5
3	17.3	9.0	414	462	438.0
4	20.6	2.9	394	460	427.0
5	21.0	5.0	392	461	426.5
6	19.5	9.2	400	457	428.5
7	18.4	9.6	409	458	433.5
8	-	99.0	588	631	609.5
9	-	98.0	517	617	567.0
10	-	97.0	453	576	514.5
11	-	95.5	349	457	403.0

**Tabla VIII:** Base de datos experimental utilizada para la optimización. La temperatura  $T_0$  fue estimada a partir de la aproximación dada por la ec. (11)

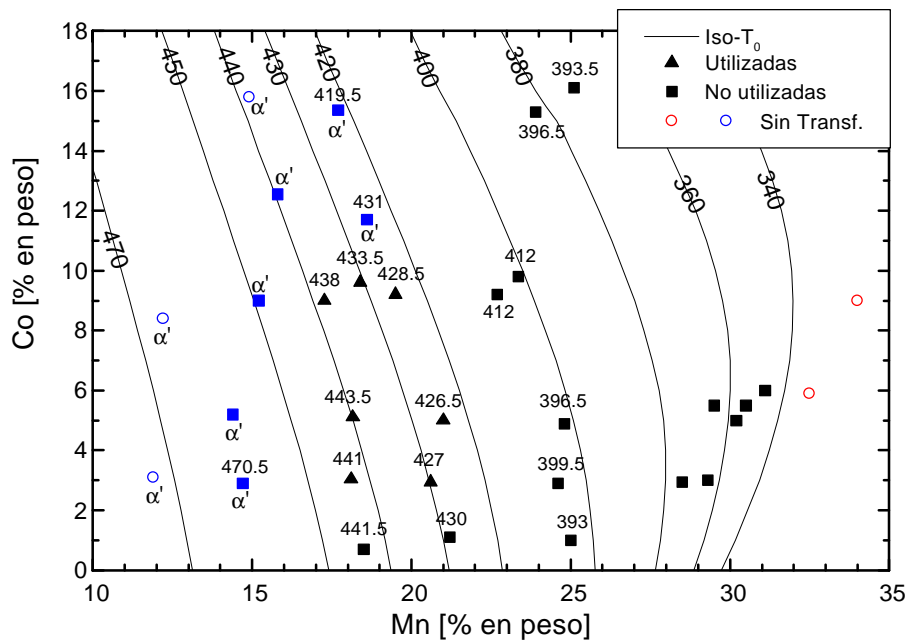
Los parámetros que minimizan la suma de los errores son:

$${}^0L_{\text{Co,Fe}}^{\text{hcp}} = -7733.6 \text{ J/K.mol} \quad {}^1L_{\text{Co,Fe}}^{\text{hcp}} = 1105.4 \text{ J/K.mol} \quad (20)$$

### 3.3 Comparación entre Resultados Experimentales y Cálculos

#### 3.3.1 Sistema Fe-Mn-Co

En la Fig. 20 mostramos las líneas de iso- $T_0$  calculadas resolviendo la ec. (3) a partir de las funciones de energía de Gibbs óptimas. A los efectos de realizar una comparación, incluimos los valores experimentales de  $(A_s+M_s)/2$ . Los puntos marcados con triángulos corresponden a los de las aleaciones utilizadas para el proceso de optimización descrito en el punto anterior.



**Fig. 20:** Líneas de iso- $T_0$  calculadas y valores de  $T_0$  estimados a partir de los experimentos (símbolos sólidos). Los triángulos representan las aleaciones utilizadas en los cálculos. Los círculos denotan las aleaciones donde no se observó transformación martensítica fcc/hcp. La temperatura  $T_0$  correspondiente a cada línea es el número en la parte superior de las mismas. Todas las temperaturas están en K.

Para aleaciones con contenidos de Mn entre el 17% y el 25%, la Fig. 20 muestra un acuerdo general entre los valores calculados de  $T_0$  y los obtenidos a partir de los experimentos como  $(A_s + M_s)/2$ . En particular, el ajuste de las temperaturas correspondientes a las aleaciones representadas por triángulos es bueno, lo cual es razonable teniendo en cuenta que estas aleaciones fueron las utilizadas en el proceso de optimización. Además, hay otras aleaciones que no fueron incluidas en la optimización, pero cuyos valores son cercanos a los de las líneas de iso- $T_0$  calculadas. Este buen acuerdo entre valores experimentales y calculados sugiere que, en este intervalo de composiciones:

- i) Los efectos magnéticos, de los cuales se puede esperar que causen importantes diferencias entre el  $T_0$  calculado con la ec. (1) y  $(A_s + M_s)/2$  [95C2], no son importantes en estas aleaciones.
- ii) La formación de martensita  $\alpha'$  no ha afectado significativamente las temperaturas de la transformación martensítica fcc/hcp.

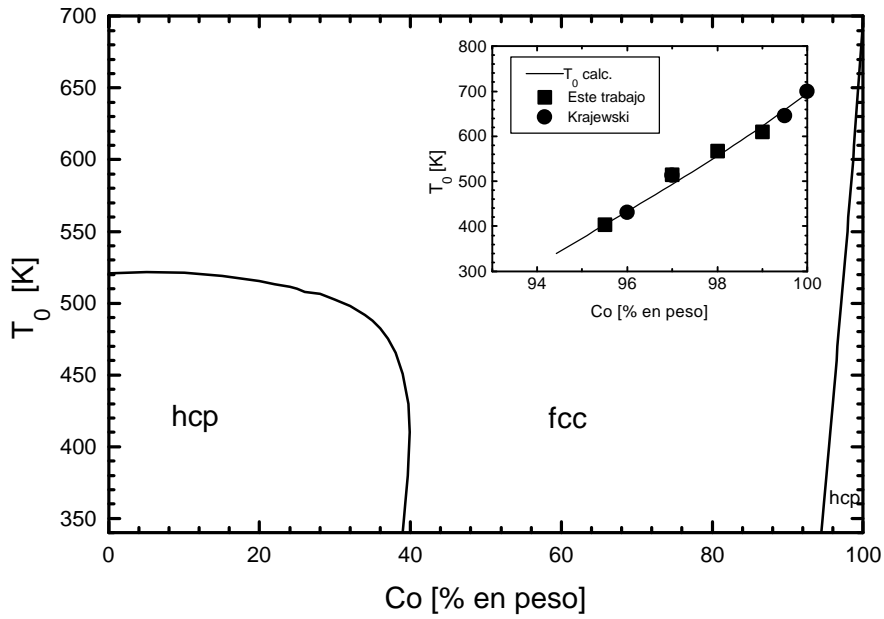
Por otra parte, las discrepancias entre los experimentos y los cálculos que aparecen a la izquierda en la Fig. 20 se deben probablemente a la presencia de martensita  $\alpha'$ , mientras que, como esperábamos, los efectos magnéticos son la principal causa de las diferencias que se observan en las aleaciones ubicadas a la derecha en la Fig. 20. En los casos más extremos, hemos optado por no incluir el valor de  $(A_s+M_s)/2$  para enfatizar el hecho de que dicha aproximación no tiene sentido para esas aleaciones. A pesar de las discrepancias con la aproximación  $(A_s+M_s)/2$ , los valores teóricos de  $T_0$  obtenidos con la ec. (3) satisfacen la condición  $M_s < T_0 < A_s$  aún en presencia de efectos magnéticos importantes. Este es el caso de las aleaciones que se encuentran entre las líneas de  $380\text{ K} > T_0 > 340\text{ K}$ . Finalmente, los círculos vacíos en la Fig. 20 indican aquellas aleaciones donde no se detectó la transformación martensítica fcc/hcp. En las tres aleaciones ubicadas a la izquierda en la Fig. 20, observamos la transformación fcc/ $\alpha'$ , la cual probablemente haya impedido la transformación fcc/hcp. Para las aleaciones con mayor contenido de Mn encontramos un  $T_0$  teórico de 318 K. Sin embargo, no observamos la transformación martensítica fcc/hcp, a pesar de enfriar las muestras en nitrógeno líquido. Para este hecho podemos ofrecer dos posibles explicaciones:

- i) La temperatura  $M_s$  de estas aleaciones es menor que 78 K, es decir, menor que la que conseguimos al enfriar.
- ii) La cantidad de fase hcp formada es tan pequeña que no pudo ser detectada en los ensayos de dilatometría o resistividad eléctrica.

### 3.3.2 Sistema Fe-Co

Como señalamos en la sección 3.1.2 de este Capítulo, la descripción previa de la fase hcp del sistema Fe-Co [85F1] predecía en temperaturas  $T_0$  calculadas que eran incompatibles con los resultados experimentales de aleaciones Fe-Mn-Co [95B1]. Por este motivo, en este trabajo hemos intentado describir consistentemente la información binaria y ternaria. De esta forma, utilizamos una aproximación de solución subregular para describir la fase hcp del sistema binario Fe-Co. La base de datos utilizada (Tabla VIII) contiene datos ternarios de las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp, así como datos binarios de la misma transformación en aleaciones Fe-Co ricas en Co. En la Fig. 21

graficamos la función  $T_0$  versus composición química, calculada usando los parámetros de interacción óptimos para la energía de Gibbs en exceso del sistema Fe-Co (ec. (20)). El detalle de la Fig. 12 muestra una comparación entre la línea de  $T_0$  calculada y los valores de  $T_0$  estimados a partir de los experimentos (Fig. 15), utilizando la aproximación dada por la ec. (11). En el procedimiento de optimización sólo utilizamos nuestros datos (Tabla VIII).



**Fig. 21:** Línea de  $T_0$  resultante de los cálculos para el sistema Fe-Co. En el detalle se muestra una comparación entre  $T_0$  calculado y el estimado a partir de los datos experimentales como  $(A_s + M_s)/2$ . Los datos de Krajewski fueron calculados a partir de los de la ref. [70K1].

La línea calculada muestra un buen acuerdo con los datos estimados a partir de los experimentos, aún con aquellos que no fueron utilizados par optimizar los valores de  ${}^0L_{Co,Fe}^{hcp}$  y  ${}^1L_{Co,Fe}^{hcp}$ . La línea de  $T_0$  decrece rápidamente al incrementarse el porcentaje de Fe en la zona rica en Co. En la zona rica en Fe el cambio es mucho más leve hasta la composición Fe - 40%Co en la cual la  $T_0$  cae rápidamente. Esta asimetría puede entenderse considerando las contribuciones magnéticas a la estabilidad de fases en este sistema binario. La fase fcc rica en Fe es antiferromagnética con una  $T_N$  muy baja. Alrededor del 15% Co esta fase se torna ferromagnética. La correspondiente temperatura de Curie ( $T_c$ ) crece con la adición de Co, al igual que la entropía magnética.



Al alcanzar el 40% de Co la temperatura  $T_0$  se iguala a  $T_c$ . Es en esta composición en que se produce la rápida estabilización de la fase fcc. Para contenidos de Co mayores que el 40% la fase fcc es más estable que la hcp, excepto en una región muy próxima al eje del Co puro. En esta última zona la fase hcp es estable. Esta estabilidad se debe a que la fase hcp es ferromagnética en este intervalo, por lo cual su contribución magnética a la energía de Gibbs se hace comparable a la de la fase fcc.

## **4. Conclusiones**

### **4.1 Temperaturas de Transformación Martensítica**

El estudio experimental del sistema Fe-Mn-Co que hemos realizado ha estado orientado a determinar las temperaturas de transformación martensítica. Para ello hemos utilizado la técnica de dilatometría, y mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura. Ambas técnicas se mostraron efectivas para la detección de la transformación estructural, si bien el cambio de volumen existente entre las estructuras fcc y hcp convierte a las mediciones dilatométricas en una herramienta fundamental para el estudio de la transición martensítica. Es importante destacar que hemos podido detectar la transformación aún en aquellos casos en que  $T_N > M_s$ , es decir en aleaciones con elevados contenidos de Mn. Encontramos que los resultados obtenidos están en relativo acuerdo con la escasa información disponible en la literatura sobre esta transformación martensítica. Hemos encontrado un acuerdo cuantitativo con los resultados para las temperaturas  $M_s$  presentados por Ishida y Nishizawa [74I1], y por Chen y colaboradores [88C1]. En el resto de los casos [74I1, 91H1], observamos diferencias sistemáticas, pero existen similitudes en las tendencias observadas en función de la composición química.

Desde el punto de vista experimental encontramos que:

- A bajos contenidos de Mn (entre el 17% y el 25%), las temperaturas de transformación martensítica en el sistema Fe-Mn-Co tienen una leve tendencia a disminuir con el aumento en el contenido de Co, a Mn constante.
- Para contenidos de Mn superiores al 25%, las temperaturas de transformación martensítica tienden a aumentar con el aumento en el contenido de Co. Esto se

debe a que el Co disminuye las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc, estabilizando así la fase hcp.

- Los valores de las temperaturas de transformación estructural descienden con el aumento en el contenido de Mn a Co constante. Dicho efecto se incrementa cuando el material se ordena magnéticamente.
- A bajos contenidos de Mn (15% al 18%) el aumento en el contenido de Co tiende a ampliar la zona de estabilidad de la fase bcc  $\alpha'$ .

En el sistema Fe-Co, por otra parte, sólo pudimos detectar la transformación martensítica fcc/hcp en un estrecho intervalo de composiciones de aleaciones ricas en Co. Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los presentados por otro autor [70K1].

#### **4.2 Efectos Magnéticos**

El ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc en aleaciones Fe-Mn-Co está relativamente bien conocido y documentado [LB, 74K1]. Aquí hemos utilizado información de distintas fuentes de la literatura para estudiar el efecto del Co sobre la  $T_N$  y para identificar las aleaciones en las que los efectos magnéticos son importantes. Encontramos que, a Co constante, la  $T_N$  de la fase fcc crece con el aumento del contenido de Mn. Por otra parte a Mn constante, la  $T_N$  decrece con el aumento en el contenido de Co. Hay una región de composiciones químicas (alrededor del 25% de Mn), en las cuales los efectos magnéticos comienzan a ser importantes pues influyen sobre la transformación martensítica. En particular, encontramos que las técnicas de dilatometría y resistividad eléctrica, si bien no pueden ser utilizadas para la determinación de  $T_N$ , sí permiten identificar el intervalo de temperaturas en el cual tiene lugar el ordenamiento magnético en aleaciones con contenidos de Mn superiores al 24%. Esto nos permitió seleccionar adecuadamente las aleaciones que serían utilizadas en el posterior análisis termodinámico.

En relación al posible ordenamiento magnético de la fase hcp, hemos intentado detectarlo en aleaciones binarias Fe-Mn utilizando espectroscopía Mössbauer. Obtuvimos resultados positivos en lo que hace a los espectros de las fases fcc y hcp, y al

$H_{\text{int}}$  de la fase fcc. Sin embargo, la presencia del ordenamiento magnético de la fase hcp no fue fehacientemente detectada. De todas formas, la experiencia obtenida es un buen punto de partida para futuros estudios sistemáticos de este problema.

### **4.3 Análisis Termodinámico**

Tradicionalmente, la información termodinámica sobre los materiales se ha extraído de mediciones termoquímicas directas y de datos experimentales sobre el diagrama de fases. Sin embargo, al analizar la termodinámica de una fase se apunta a establecer su función energía de Gibbs aún en regiones del espacio de variables en las cuales dicha fase no es la más estable. Esto puede conseguirse si se obtiene y se incluye en el análisis alguna información indirecta sobre su comportamiento en regiones de no estabilidad. En este trabajo, hemos obtenido nueva información sobre la estabilidad de la estructura hcp en el sistema Fe-Mn-Co. Aquí hemos estudiado la fase hcp, que es estable sólo en la zona rica en Co del diagrama de fases ternario, en un intervalo amplio de composiciones que incluyen aleaciones Fe-Mn-Co con contenidos muy bajos de Co. Este enfoque combina dos objetivos principales:

- i) formar la estructura no estable hcp a partir de la fase estable fcc a partir de una transformación martensítica.
- ii) extraer información termodinámica de las temperaturas de transformación martensítica.

De hecho, estos mismos aspectos han sido tratados en otros sistemas. Sin embargo, una tarea específica de este trabajo fue la de tener que tratar con las complicaciones experimentales y teóricas causadas por la existencia de efectos magnéticos fuertes. Formalmente, hemos incluido estos efectos en el análisis adoptando una descripción fenomenológica de la contribución magnética a la energía de Gibbs. Además, hemos tratado la parte no magnética de la energía de Gibbs con un modelo de solución sustitucional que incluye solamente contribuciones binarias, dejando de lado interacciones ternarias. Hemos aplicado aquí este modelo, que había probado ser consistente con los datos de las fases estables del sistema Fe-Mn-Co, en el tratamiento de la estructura hcp en regiones donde esta fase no es estable. De esta forma nos ha sido

posible obtener además una descripción refinada de las relaciones termodinámicas entre fases metaestables en el sistema Fe-Co.

#### **4.4 El Sistema Fe-Mn-Co en el Marco de esta Tesis**

Los resultados obtenidos, tanto desde el punto de vista experimental como del análisis termodinámico, nos han permitido tener una idea acabada de la relación termodinámica entre fases metaestables fcc, hcp y bcc en el sistema Fe-Mn-Co. Como consecuencia del estudio realizado pudimos identificar los intervalos de composiciones en los que estas fases están presentes en el material, así como la influencia que los cambios de composición tienen sobre las temperaturas de transformación martensítica. Además, tenemos ahora adecuados modelos termodinámicos para las fases fcc y hcp. Estos modelos, basados en las funciones de energía de Gibbs de estas fases, nos permitieron realizar el análisis de fenómenos relacionados con la cinética de la transformación martensítica, tema que presentamos en los próximos capítulos de esta Tesis.

## **5. Referencias**

[LB] Landolt – Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Vol. 19, Subvol. a, Springer-Verlag, Berlin, p. 451.

[48R1] O. Redlich and A. T. Kister, Ind. Eng. Chem., **40** (1948), pp. 345 – 348.

[52G1] J. Gordon Parr, Journal of the Iron and Steel Institute, **171** (1952), pp. 137 – 141.

[58K1] L. Kaufman and M. Cohen, “Progress in Metal Physics”, **7** (1958), pp. 165 – 246.

[63G1] V. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir and H. Wiedersich, J. Appl. Phys., **34** (1963), p. 2373.

[63K1] C. Kimball, W. D. Gerber and A. Arrott, J. Appl. Phys., **34**, No. 4 (part 2) (1963), pp. 1046 – 1047.

- [63N1] M. Nicol and G. Jura, *Sciences*, **141** (1963), pp. 1035 – 1037.
- [64P1] D. N. Pipkorn, C. K. Edge, P. Debrunner, G. De Pasquali, H. G. Drickamer and H. Fraeuenfelder, *Phys. Rev.*, **135**, No. 6A (1964), pp. 1604 – 1612.
- [67I1] Y. Ishikawa and Y. Endoh, *J. Phys. Soc. Japan*, **23** (1967), p. 205.
- [68I1] Y. Ishikawa and Y. Endoh, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), p. 1318.
- [68O1] H. Ohno, M. Mekata and H. Takaki, *J. Phys. Soc. Japan*, **25** (1968), p. 283.
- [69F1] H. Fujimori and H. Saitô, *J. Phys. Soc. Japan*, **26**, No. 5 (1969), pp. 1115 – 1119.
- [69M1] L. E. Millet and D. L. Decker, *Physics Letters*, **29A**, No. 1 (1969), pp. 7 – 8.
- [70K1] W. Krajewski, J. Krüger and H. Winterhager, *Metall. J.*, **24** (1970), pp. 480 – 487.
- [71E1] Y. Endoh and Y. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **30** (1971), pp. 1614 – 1627.
- [71O1] H. Ohno and M. Mekata, *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, No. 1 (1971), pp. 102 – 108.
- [71O2] H. Ohno, *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, No. 1 (1971), pp. 92 - 101.
- [72F1] T. L. Frolova, L. P. Zhitova and I. N. Bogachev, *Phys. Met. and Metall*, **34** (1972), pp. 199 – 202.
- [74B1] I. N. Bogachev, V. D. Kibal'nik, T. L. Frolova and L. D. Chumakova, *Phys. Met. and Metall.*, **37** (1974), pp. 62 – 67.
- [74F1] G. C. Fletcher and R. P. Addis, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **4** (1974), pp. 1951 – 1960.
- [74I1] K. Ishida and T. Nishizawa, *Transactions Japan Institute Metals*, **15** (1974), pp. 225 – 231.
- [74K1] O. A. Khomenko, I. F. Khil'kevich and G. Ye. Zvigintseva, *Fiz. metal. metalloved.*, **37**, No. 6 (1974), pp. 1325 – 1326.
- [76R1] J. D. Rush, C. E. Johnson and M. F. Thomas, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **6**, No. 10 (1976), pp. 2017 – 2021.

- [78H1] M. Hillert and M. Jarl, *Calphad*, **2** (1978), pp. 227 – 238.
- [79L1] C. M. Liu and R. Ingalls, *J. Appl. Phys.*, **50**, No. 3 (1979), pp. 1751 – 1753.
- [79P1] D. I. C. Pearson and J. M. Williams, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **9**, No. 9 (1979), pp. 1797 – 1813.
- [79W1] J. M. Williams and D. I. C. Pearson, *J. Phys.*, **40** (1979), pp. C2 – 223 – 225.
- [81R1] V. E. Rode, B. Wurl and J. Olszewski, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **67** (1981), pp. 193 – 200.
- [82C1] G. Cort, R. D. Taylor and J. O. Willis, *J. Appl. Phys.*, **53**, No. 3 (1982), pp. 2064 – 2065.
- [82T1] R. D. Taylor, G. Cort and J. O. Willis, *J. Appl. Phys.*, **53**, No. 11 (1982), pp. 8199 – 8201.
- [84J1] B. Jansson, Ph. D. Thesis, The Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (1984).
- [85F1] A. Fernández Guillermet and P. Gustafson, *High Temp. – High Press.*, **16**, No. 6 (1985), pp. 591 – 610.
- [87F1] A. Fernández Guillermet, *Int. J. Thermophysics*, **8** (1987), pp. 481 – 510.
- [87F2] A. Fernández Guillermet, *High Temp. – High Press.*, **19** (1987), pp. 477 – 499.
- [88B1] R. A. Brand, “Normos Program”, (1988), IFF der KFA Juelich, Postfach 1913, D-5170 Juelich, Alemania.
- [88C1] C. F. Chen, J. H. Yang and L. C. Zhao, *MRS*, **9** (1988), pp. 481 – 486.
- [89H1] W. Huang, *Calphad*, **13** (1989), pp. 243 – 252.
- [89H2] W. Huang, *Calphad*, **13** (1989), pp. 231 – 242.
- [90F1] A. Fernández Guillermet and W. Huang, *Int. J. Thermophysics*, **11** (1990), pp. 949 – 969.
- [90H1] W. Huang, *Calphad*, **14** (1990), pp. 11 – 22.
- [90P1] M. Podgórný and J. Goniakowski, *Phys. Rev. B*, **42** No. 10 (1990), pp. 6683 – 6693.

[91G1] J. Goniakowski and M. Podgórný, Phys. Rev. B, **44** No. 22 (1991), pp. 12348 – 12352.

[91H1] A. A. H. Hamers and C. M. Wayman, Scripta Metallurgica et Materialia, **25** (1991), pp. 2723 – 2728.

[92K1] L. Kaufman and M. Hillert in “Martensite”, G. B. Olson and W. Cohen (eds.), ASM International, Metals Park, (1992), pp. 41 – 58.

[94O1] A. Onodera, Y. Tsunoda, N. Kunitomi, O. A. Pringle, R. M. Nicklow and R. M. Moon, Phys. Rev. B, **50**, No. 6 (1994), pp. 3532 – 3535.

[95B1] A. Baruj, S. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, J. Phys. IV FRANCE, **5** (1995), pp. C8 - 373 – 378.

[95C1] S. M. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, Metallurgical and Materials Transactions A, **26A** (1995), pp. 1957 – 1969.

[95C2] S. M. Cotes, A. Baruj, M. Sade and A. Fernández Guillermet, J. Phys. IV FRANCE, **5** (1995), pp. C2 - 83 – 88.

[95W1] E. F. Wassermann and P. Entel, J. Phys. IV, **5** (1995), pp. C8 – 287 – 292.

[97B1] A. Baruj, A. Fernández Guillermet and M. Sade, J. Phys. IV FRANCE, **7** (1997), pp. C5 –405 –410.

[98C1] S. Cotes, A. Fernández Guillermet and M. Sade, J. Alloys and Compounds, **280** (1998), pp. 168 – 177.

[99C1] S. Cotes, Tesis Doctoral, Instituto Balseiro, en preparación.

# **CAPITULO 4**

## **Efectos del Ciclado Térmico sobre la Estabilidad Relativa de Fases fcc/hcp**

### **1. Introducción**

En este Capítulo presentamos los resultados de experimentos de ciclado térmico a través de la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si. Estudiaremos el efecto del ciclado térmico sobre las temperaturas de transformación martensítica y sobre las resistencias al comienzo de la transformación. Finalmente, presentaremos una posible explicación microestructural para los cambios observados.

### **2. Parte Experimental**

#### **2.1 Preparación de las Muestras**

##### **2.1.1 Muestras Fe-Mn y Fe-Mn-X**

Preparamos las aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si según el procedimiento descrito en la Sección 2 del Capítulo 2. De cada botón cortamos varios trozos en forma de prisma de  $15 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$  utilizando la cortadora de electroerosión (spark-cutter). Obtuvimos las muestras con bajo contenido de Mn a partir de estos trozos, torneándolos en forma de cilindros huecos de 12 mm de alto y diámetros externo e interno de 2 mm y 1 mm respectivamente. Esta geometría nos permite trabajar con velocidades de enfriamiento altas (10 K/s). En el caso de las aleaciones binarias con alto contenido de Mn, las muestras utilizadas fueron directamente los prismas descritos más arriba.

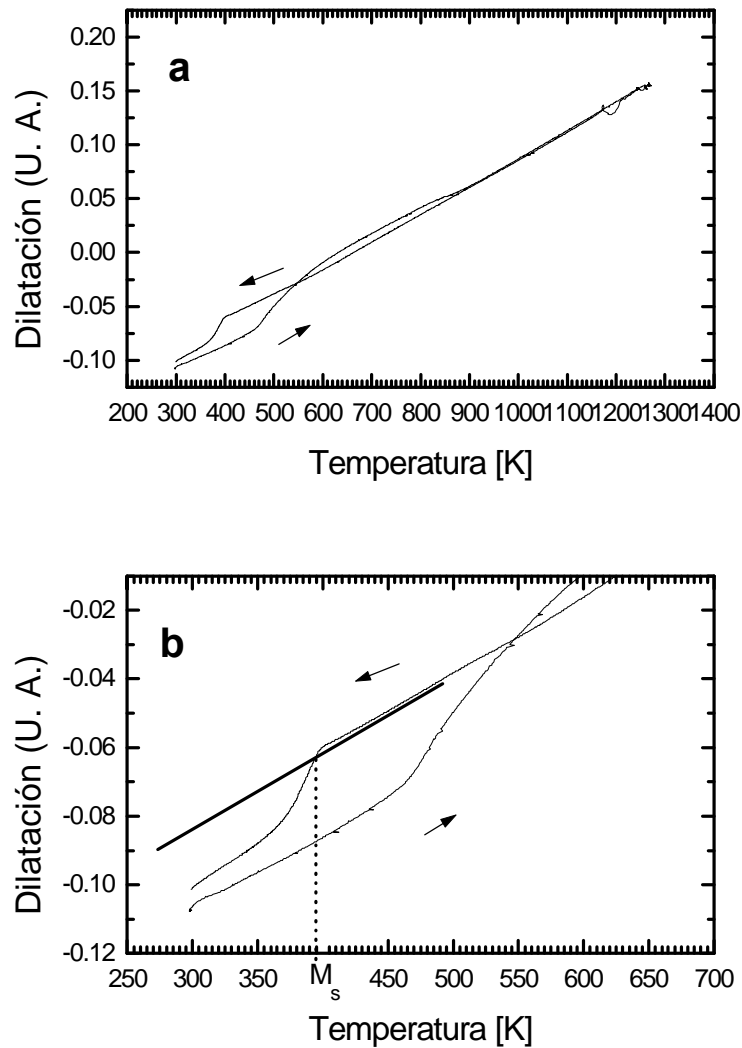


## **2.2 Experimentos de Ciclado Térmico**

### **2.2.1 Muestras de Bajo Contenido de Mn**

Para realizar los experimentos de ciclado térmico en muestras binarias de bajo contenido de Mn o ternarias (en su totalidad) utilizamos el dilatómetro Adamel, descrito en el Capítulo 2. En todos los casos utilizamos velocidades de 10 K/s para el calentamiento y el enfriamiento. Para cada muestra seguimos los siguientes pasos:

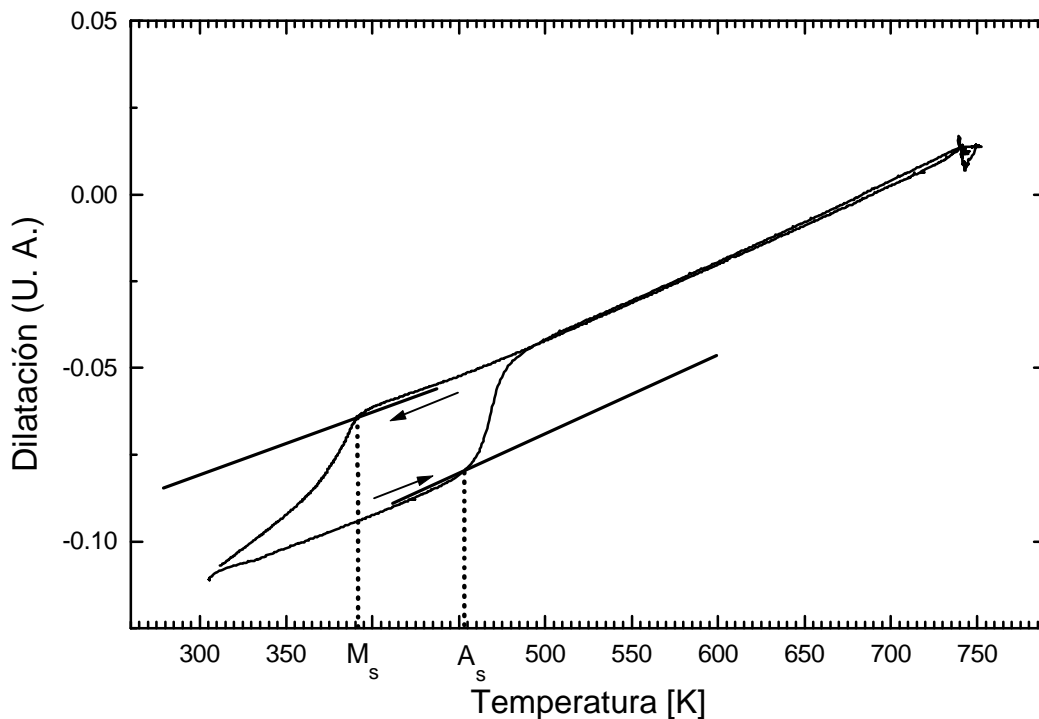
a) Primer ciclo. Calentamos la muestra hasta 1273 K y la mantuvimos a esta temperatura durante 15 min. De esta forma realizamos un tratamiento de austenitizado (fcc es la fase estable a 1273 K). Luego enfriamos hasta temperatura ambiente, o hasta 250 K para las aleaciones con contenidos de Mn mayores que 24%. La velocidad de enfriamiento utilizada (10 K/s) es tal que permite retener la fase fcc metaestablemente hasta temperatura ambiente (o hasta que se produce la transformación martensítica a hcp). Desde este punto de vista, este enfriamiento actúa como un templado. Como llevamos a cabo todo este proceso con la muestra en el dilatómetro, hemos podido registrar la temperatura  $M_s$  correspondiente a la primer transformación de fcc a hcp ( $M_s(1)$ ), que, de otra manera, hubiésemos perdido en el proceso de templado. En la Fig. 1 puede verse un ejemplo de una medición de este tipo en una aleación Fe - 19.2% Mn - 8.9% Co. En la Fig. 1(a) mostramos la curva dilatométrica completa de calentamiento y enfriamiento. Allí pueden verse los saltos correspondientes a la transformación martensítica hcp→fcc (en el calentamiento) y fcc→hcp (en el enfriamiento). Durante el enfriamiento, a altas temperaturas, podemos observar una serie de irregularidades en la curva, correspondientes al proceso de entrada del gas de enfriamiento (He) (ver Capítulo 2).



**Fig. 1:** Ejemplo de un primer ciclo en un experimento de ciclado térmico en una muestra de la aleación Fe - 19.2% Mn - 8.9% Co. (a) Medición dilatométrica. El salto en el calentamiento corresponde a la temperatura  $A_s$  (influida por el proceso de preparación de la muestra), y el salto en el enfriamiento a la  $M_s$ . La muestra fue mantenida a 1273 K durante 15 minutos. En el proceso de enfriamiento, a altas temperaturas, pueden verse irregularidades propias del sistema de enfriamiento (entrada de gas He). Éstas desaparecen a temperaturas más bajas. (b) Detalle de la zona donde ocurren las transformaciones de fase. Determinamos la temperatura  $M_s$  como la intersección entre la curva dilatométrica y un segmento paralelo a la parte de la curva de enfriamiento previa a la transformación, trazado a un 2% del cambio de longitud total.

En la Fig. 1(b) mostramos un detalle de la zona donde ocurren las transformaciones. Para determinar la temperatura  $M_s$  tomamos como criterio la intersección entre la curva dilatométrica y un segmento paralelo a la zona de la curva de enfriamiento previa a la transformación, trazado a un 2% del cambio de longitud total, tal como puede observarse en la misma Fig. 1(b).

b) Ciclado. El resto del proceso consistió en realizar ciclos de calentamiento hasta 740 K y enfriamiento hasta temperatura ambiente o 250K según el caso. En todos los casos realizamos nueve ciclos de este tipo (ciclos 2 al 10). De cada ciclo obtenemos una temperatura  $A_s$  y una  $M_s$ . Utilizando un número que indique a que transformación corresponde cada una, tenemos  $A_s(2)$  y  $M_s(3)$  para el segundo ciclo,  $A_s(4)$  y  $M_s(5)$  para el tercer ciclo, etc. Entre un ciclo y otro fue necesario esperar unos diez minutos para permitir que vuelva a hacerse vacío en la cámara del dilatómetro. En la Fig. 2 vemos un ejemplo de este tipo de medición en una muestra de la aleación Fe - 19.2% Mn - 8.9% Co. Las temperaturas  $A_s$  y  $M_s$  se determinan a partir de los saltos de la curva dilatométrica tal como fue descrito en el punto anterior y como puede verse en la figura. Las irregularidades de la parte superior de la curva corresponden a la entrada de He en el sistema. La muestra permaneció a 740 K durante 60 s.



**Fig. 2:** Curva dilatométrica correspondiente al 4º ciclo térmico de una muestra de la aleación Fe-19.2Mn-8.9Co. Puede observarse la determinación de las temperaturas  $A_s$  y  $M_s$  correspondientes a este ensayo.

### 2.2.2 Muestras Binarias con Alto Contenido de Mn

Realizamos los experimentos de ciclado térmico en muestras binarias con alto contenido de Mn utilizando el dilatómetro casero, debido a que en esos casos es necesario bajar la temperatura hasta 140 K para completar la transformación martensítica fcc→hcp. Por este motivo hay algunas diferencias experimentales con respecto a lo descrito en el punto anterior.

a) Primer ciclo. Lo realizamos fuera del dilatómetro. Las muestras fueron encapsuladas individualmente en cuarzo y llevadas hasta 1273 K. Las mantuvimos a esta temperatura durante 1 hora y las templamos en agua a temperatura ambiente inmediatamente después de romper las cápsulas. De esta forma realizamos el tratamiento de austenitizado. Como este proceso fue llevado a cabo fuera del dilatómetro, no pudimos registrar la temperatura  $M_s$  correspondiente a la primer transformación de fcc a hcp ( $M_s(1)$ ) en estas muestras.

b) Ciclado. Lo realizamos utilizando el dilatómetro casero. Las muestras fueron cicladas entre 140 K y 540 K utilizando una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 0.03 K/s. En algunos casos luego de pocos ciclos la transformación martensítica ya no era detectable. Cuando se presentaba tal situación suspendíamos el proceso de ciclado térmico.

## 3. Resultados

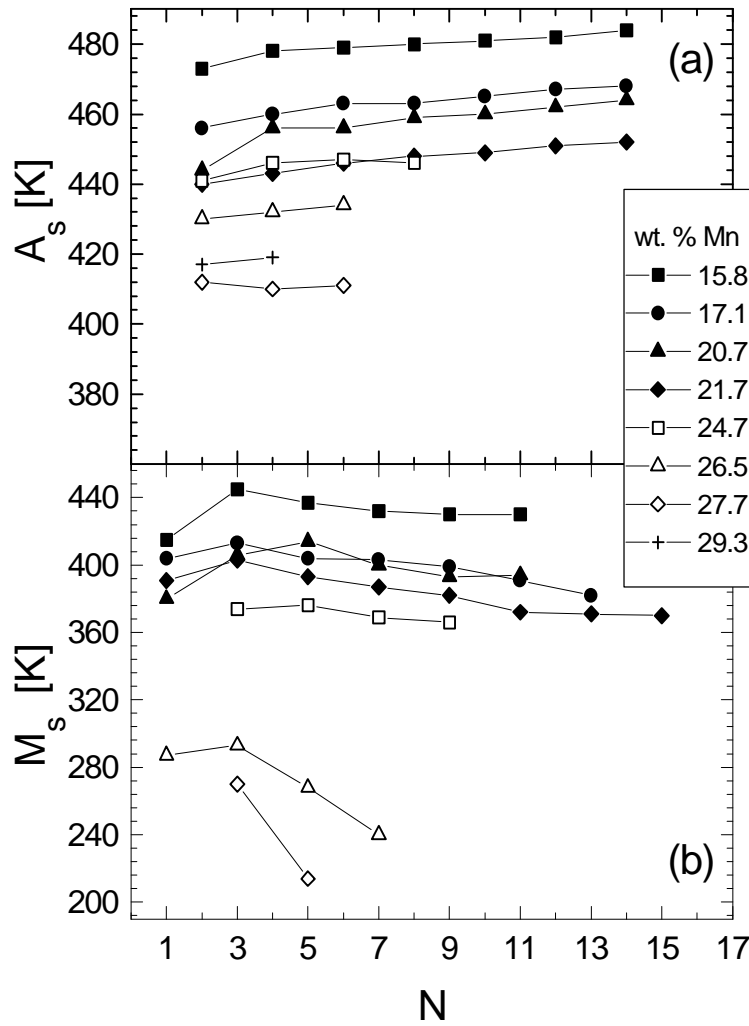
### 3.1 Ciclado Térmico de Aleaciones Binarias

Estudiamos el efecto del ciclado térmico sobre las temperaturas de transformación en aleaciones binarias Fe-Mn en todo el intervalo de composiciones donde la transformación fcc/hcp tiene lugar. En la Tabla I mostramos los resultados del análisis de composición de las muestras utilizadas, las temperaturas máxima y mínima de ciclado para cada muestra, el dilatómetro utilizado para realizar el ciclado y el tamaño de grano de la aleación. Los resultados del análisis de composición están en porcentaje en peso de Mn (Wt. % Mn).

wt% Mn	T <sub>min</sub> [K]	T <sub>max</sub> [K]	Dilatómetro	Vel. [K/s]	T. Grano
15.8	300	700	Adamel	10	426 $\mu\text{m}$
17.1	300	700	Adamel	10	357 $\mu\text{m}$
20.7	300	700	Adamel	10	451 $\mu\text{m}$
21.7	300	700	Adamel	10	456 $\mu\text{m}$
24.7	140	540	Casero	$\sim 0.03$	276 $\mu\text{m}$
26.5	140	540	Casero	$\sim 0.03$	273 $\mu\text{m}$
27.7	140	540	Casero	$\sim 0.03$	132 $\mu\text{m}$
29.3	140	540	Casero	$\sim 0.03$	345 $\mu\text{m}$

**Tabla I:** Composición de las muestras binarias utilizadas en experimentos de ciclado térmico. Los datos se obtuvieron con una microsonda (CAC). Además se dan las temperaturas máxima y mínima del ciclado, el dilatómetro utilizado para las mediciones, la rampa de temperatura utilizada y el tamaño de grano, para cada muestra.

En la Fig. 3 podemos observar los resultados del proceso de ciclado térmico para las temperaturas de transformación. En la Fig. 3(a) presentamos las  $A_s$  y en la Fig. 3(b) las  $M_s$ . Debemos recordar que la nomenclatura utilizada hace corresponder un número a cada transformación en vez de a cada ciclo. Elegimos esta manera de presentar los datos para remarcar el hecho de que, a priori, cada transformación o retransformación puede tener un efecto sobre el material.



**Fig. 3:** Temperaturas de transformación medidas con dilatometría en los experimentos de ciclado térmico en aleaciones binarias Fe-Mn. (a) Resultados para  $A_s$ . (b) Resultados para  $M_s$ .

Cabe señalar que al cabo de 20 ciclos térmicos realizamos, para cada muestra, un calentamiento hasta 1273 K con el objeto de detectar la posible formación de la fase martensítica bcc ( $\alpha'$ ). De esta manera, sólo detectamos la presencia de la fase bcc en la muestra de la aleación que contiene 15.8 wt.% Mn. Para determinar si la cantidad de esta fase presente en el material se veía afectada por el ciclado térmico, realizamos el siguiente experimento. Primero medimos por dilatometría la cantidad de fase bcc luego de los 20 ciclos térmicos a partir del cambio de longitud en la transformación bcc $\rightarrow$ fcc ( $\Delta l_1^{bcc}$ ), calentando la muestra hasta 1273 K. Luego mantuvimos la muestra 5 min. a 1273 K con el objeto de remover parcialmente la deformación introducida por el proceso

de ciclado térmico. Finalmente, volvimos a calentar hasta 1273 K, resultando la cantidad de fase bcc detectada en este calentamiento ( $\Delta l_2^{\text{bcc}}$ ) igual a  $\Delta l_1^{\text{bcc}}$ . Esto sugiere que el proceso de ciclado térmico no modificó la cantidad de fase bcc presente en la aleación Fe - 15.8% Mn. Utilizamos este método indirecto debido a que no es posible medir la cantidad de fase bcc presente al cabo de cada ciclo térmico sin perturbar el proceso de ciclado térmico en sí.

### 3.2 Ciclado Térmico de Aleaciones Ternarias

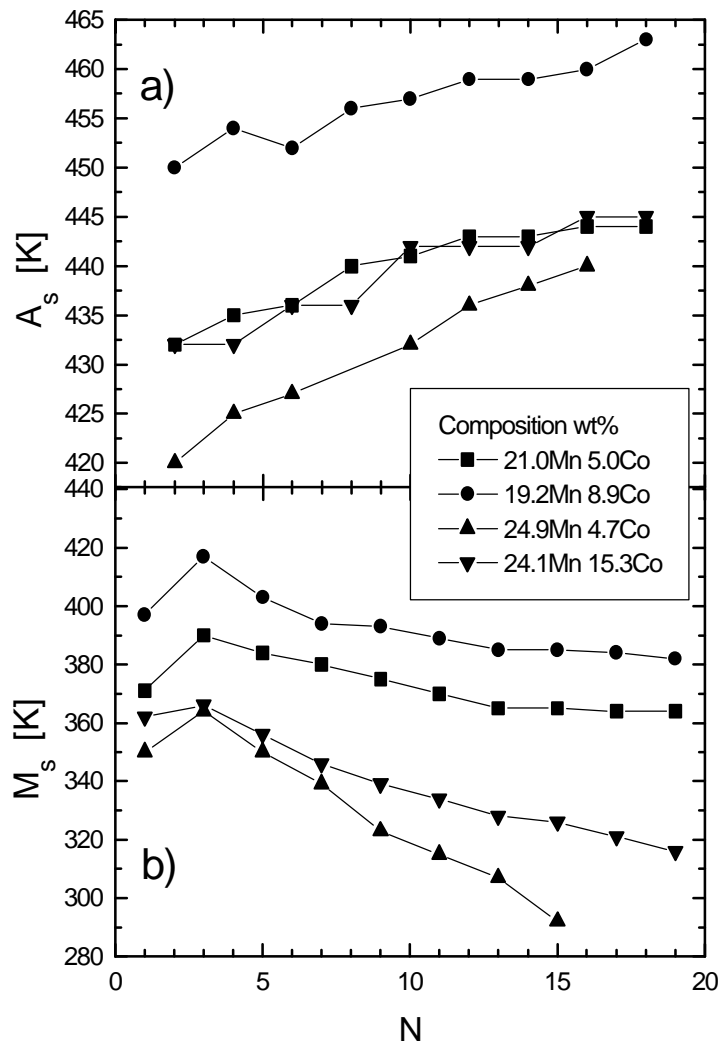
#### 3.2.1 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Co

Para estudiar el efecto del ciclado térmico sobre la transformación martensítica en aleaciones ternarias Fe-Mn-Co, utilizamos aleaciones con las composiciones que pueden observarse en la Tabla II.

Muestra	Wt. % Mn	Wt. % Co
1	21.0	5.0
2	19.2	8.9
3	24.9	4.7
4	24.1	15.3

**Tabla II:** Composición de las muestras ternarias Fe-Mn-Co utilizadas en experimentos de ciclado térmico.

Al seleccionar estas composiciones tratamos de cubrir el intervalo de composiciones donde hemos observado la transformación martensítica fcc/hcp, sin entrar en la zona donde los efectos magnéticos son dominantes, para así poder diferenciar claramente el efecto del ciclado térmico. En la Fig. 4 podemos observar las temperaturas de transformación medidas en los experimentos de ciclado térmico en función del número de transformación.



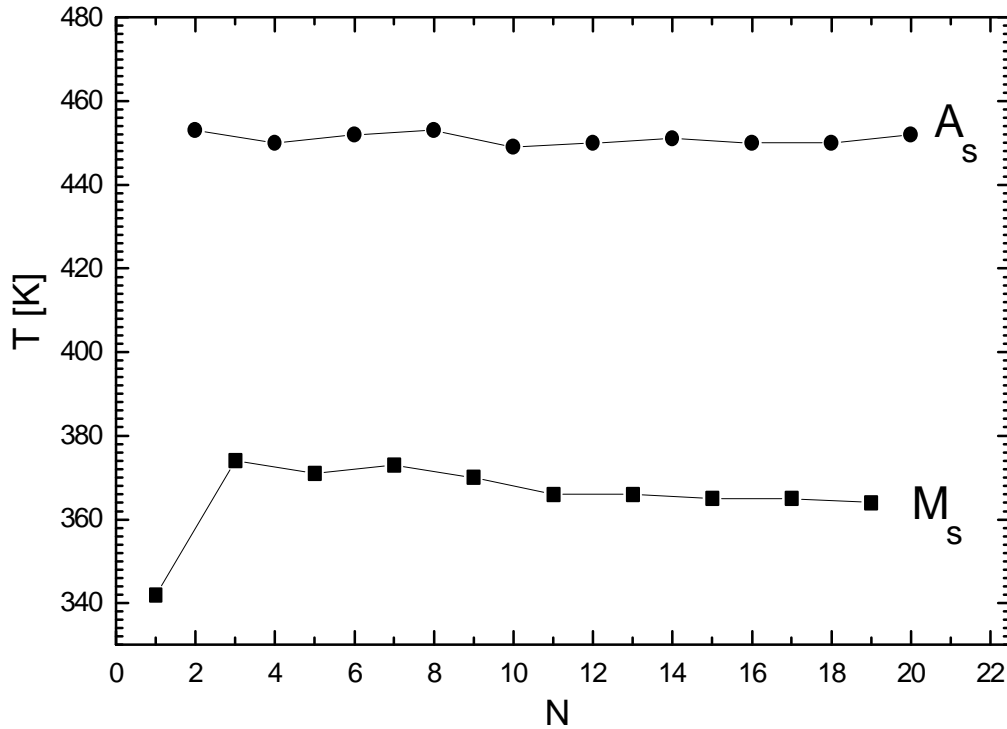
**Fig. 4:** Temperaturas de transformación medidas con dilatometría en los experimentos de ciclado térmico en aleaciones ternarias Fe-Mn-Co. (a) Resultados para  $A_s$ . (b) Resultados para  $M_s$ .

### 3.2.2 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Si

En el caso del sistema ternario Fe-Mn-Si, elegimos una aleación con una composición Fe - 23% Mn - 5% Si (nominal). La idea no es utilizarla para sacar conclusiones generales sobre el efecto del ciclado térmico en este sistema, sino más bien utilizar los resultados para compararlos con lo observado en Fe-Mn y en Fe-Mn-Co. Desde este punto de vista, la principal característica de esta aleación es que fue preparada de la misma forma que las de los otros sistemas, por lo cual podemos hacer una comparación sin tener que preocuparnos por las posibles influencias de la preparación y tratamientos previos de las



muestras. Las temperaturas de transformación medidas en función del número de transformación son las que pueden observarse en la Fig. 5.



**Fig. 5:** Temperaturas de transformación medidas con dilatometría en los experimentos de ciclado térmico en la aleación ternaria Fe-23Mn-5Si.

#### 4. Análisis Termodinámico

Utilizando modelos termodinámicos para la energía de Gibbs de las fases fcc y hcp de las aleaciones binarias Fe-Mn [95C1] y ternarias Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si hemos calculado las fuerzas impulsoras (driving forces) para las transformaciones martensíticas observadas. Los resultados de dichos cálculos nos permitirán analizar los fenómenos involucrados en los procesos de ciclado térmico en términos de resistencias a la transformación, como veremos en esta Sección.

#### 4.1 Definiciones

La fuerza impulsora para la transformación fcc→hcp ( $\Delta G_m^{fcc/hcp}$ ) se define como la diferencia entre las energías de Gibbs de la fase matriz (fcc) y de la martensita (hcp) (ec. (1)).

$$\Delta G_m^{fcc/hcp} = G_m^{fcc} - G_m^{hcp} \quad (1)$$

Para la transformación inversa, la fuerza impulsora se define a partir de la ec. (2).

$$\Delta G_m^{hcp/fcc} = G_m^{hcp} - G_m^{fcc} \quad (2)$$

Las funciones de energía de Gibbs correspondientes al sistema binario [95C1] han sido calculadas en nuestro grupo a partir de mediciones de las temperaturas de transformación martensítica del sistema Fe-Mn. Las correspondientes al sistema ternario Fe-Mn-Co han sido presentadas en el Capítulo 3.

Para el análisis consideramos que la transformación puede ocurrir en el enfriamiento sólo cuando la fuerza impulsora alcanza un determinado valor, que llamaremos Resistencia al Comienzo de la Transformación (directa) (RCT). Definimos dicho valor como la fuerza impulsora para la transformación fcc→hcp calculada en la temperatura  $M_s$  (ec. (3)).

$$\Delta G_m^*(x_{Mn}, M_s) = \Delta G_m^{fcc/hcp}(x_{Mn}, M_s) \quad (3)$$

Conceptualmente estamos diciendo lo siguiente. La fuerza impulsora es formalmente nula en la temperatura  $T_0$  (ec. (3) del Capítulo 3). A medida que se baja la temperatura, la fuerza impulsora crece. Aquí estamos considerando que el comienzo de la transformación tendrá lugar cuando la fuerza impulsora sea lo suficientemente alta para vencer las barreras a la misma (RCT). Puede darse el caso en que la fuerza impulsora no alcance para superar las barreras a la transformación. Un caso particular donde sucede esto es en las aleaciones que se ordenan magnéticamente. En ese caso, debido a la disminución de la entropía de la fase fcc, el crecimiento de la fuerza impulsora es menor para temperaturas menores que  $T_N$ . Por este motivo, en algunos casos es necesario un sobreenfriamiento adicional para producir la transformación; en otros casos, ésta no puede llevarse a cabo por más que se enfríe la muestra hasta temperaturas cercanas al 0 K, pues aún así no se obtendrá la fuerza impulsora necesaria. Un ejemplo de este tipo de comportamiento lo observamos en la aleación Fe – 27.7% Mn, donde luego de dos ciclos

térmicos ya no es posible obtener la fuerza impulsora necesaria para producir la transformación.

De la misma manera, definimos la RCT para la transformación inversa como:

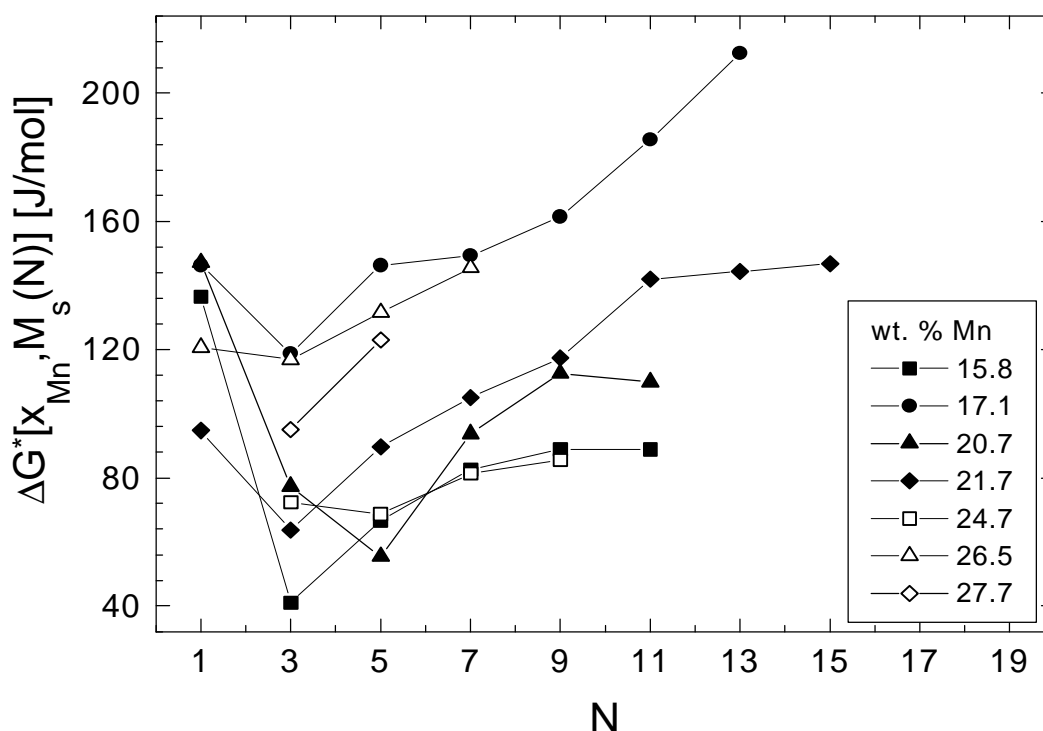
$$\Delta G_m^*(x_{Mn}, A_s) = \Delta G_m^{hcp/fcc}(x_{Mn}, A_s) \quad (4)$$

En este análisis, las Resistencias al Comienzo de la Transformación (RCTs) fueron tratadas como parámetros independientes y tomarán distintos valores para las transformaciones directa e inversa. Si bien no estamos diciendo cuáles son las RCTs, éstas deberían, en principio, depender de la composición química de cada aleación, así como de la microestructura del material.

## **4.2 RCTs en los Experimentos de Ciclado Térmico**

### **4.2.1 Sistema binario Fe-Mn**

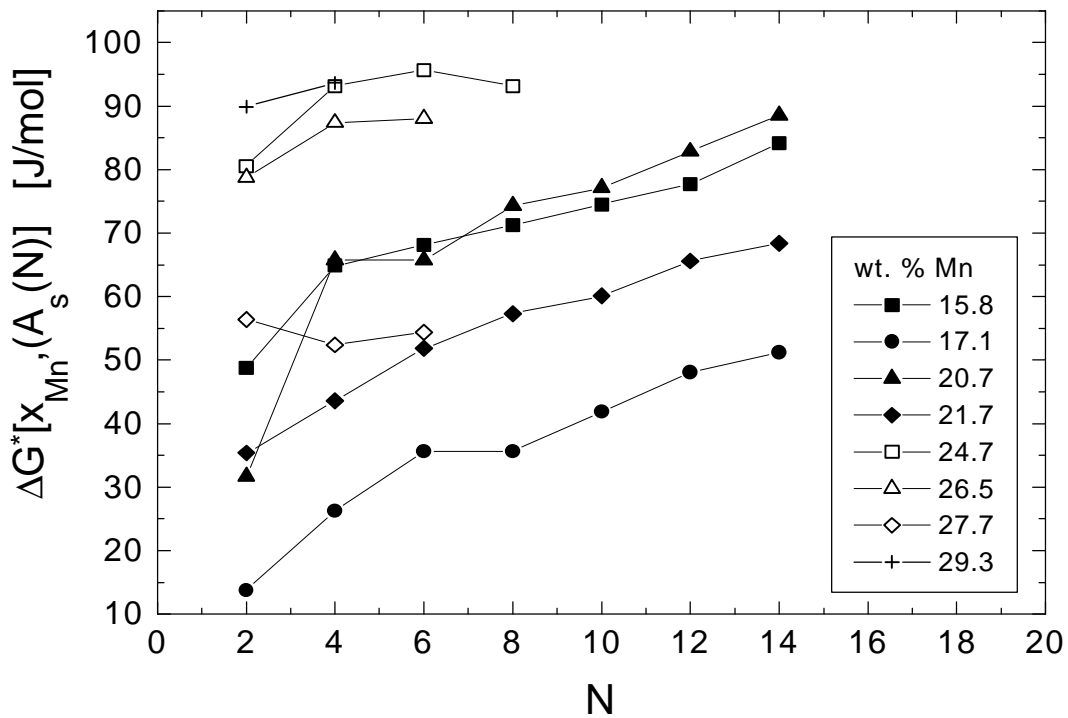
En la Fig. 6 hemos graficado las RCTs vs. N para la transformación directa calculadas a partir de los resultados de los experimentos de ciclado térmico en aleaciones binarias Fe-Mn (Fig. 3b).



**Fig. 6:** Las RCTs para la transformación fcc/hcp (Ec. 3) en Fe-Mn como función del número de transformación N.

Como puede observarse, las RCTs vs. N muestran dos comportamientos claramente diferenciados. El primero se observa en el intervalo entre  $N = 1$  y  $N = 3$  (incluso hasta  $N = 5$  en la muestra que contiene 20.7 % Mn). Allí las RCTs disminuyen con el aumento en N. Esto indica que, en este intervalo, la transformación martensítica se ve promovida por el ciclado térmico, pues la fuerza impulsora necesaria para iniciar la transformación es cada vez menor. El segundo tipo de comportamiento se observa para  $N > 3$  ( $N > 5$  en la aleación con 20.7% Mn), y consiste en un aumento de las RCTs para N creciente. En este intervalo, la transformación martensítica se ve progresivamente inhibida por el ciclado térmico. En las aleaciones con contenidos de Mn de 24.7% y 26.5% los efectos parecen ser más débiles, si bien se observa el cambio de uno a otro tipo de comportamiento en  $N = 5$  y 3 respectivamente. En la aleación con 27.7% Mn sólo se observa la etapa de inhibición de la transformación.

En la Fig. 7 se grafican las RCTs para la transformación hcp→fcc en función de N.

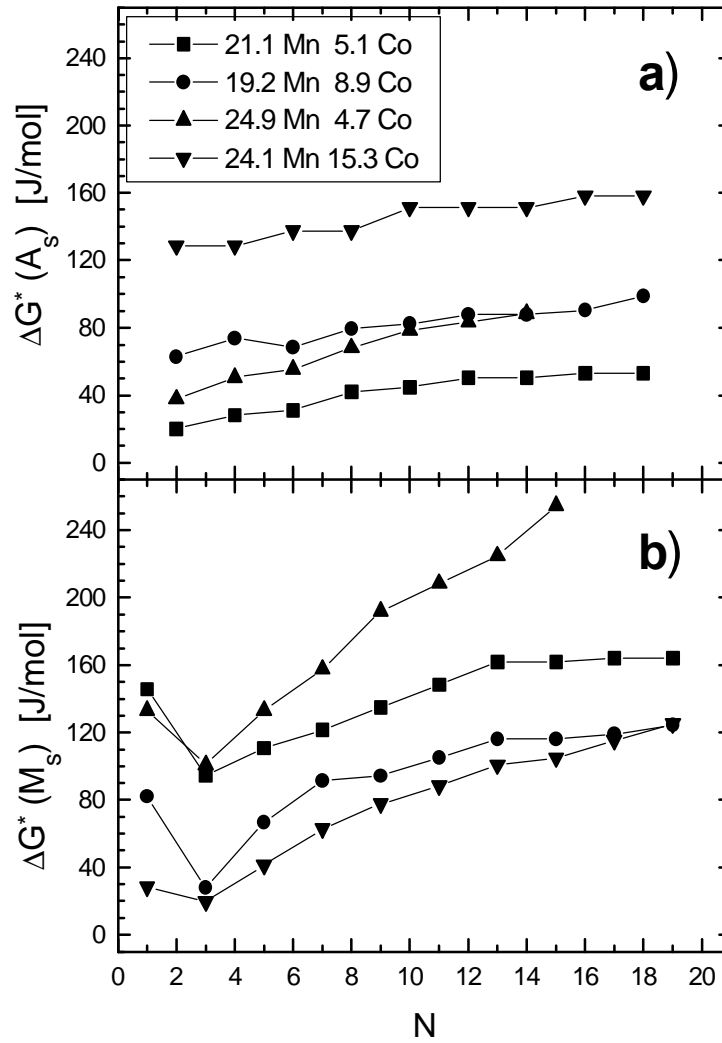


**Fig. 7:** Las RCTs para la transformación hcp/fcc (Ec. 4) en Fe-Mn como función del número de transformación N.

Aquí sólo podemos observar efectos de inhibición de la transformación, salvo para la aleación con 27.7% Mn. Para N suficientemente alto, las pendientes de las curvas son esencialmente las mismas para las aleaciones con 15.8, 17.1, 20.7 y 21.7 %Mn. En las curvas puede verse un ligero cambio de pendiente que, para las aleaciones recién enumeradas, tiene lugar para N = 4, 6, 4 y 6 respectivamente. En el resto de las aleaciones la variación con N es más débil.

#### 4.2.2 Sistema ternario Fe-Mn-Co

Las RCTs correspondientes a las temperaturas de transformación medidas en el ternario Fe-Mn-Co (Fig. 4) se muestran en la Fig. 8.



**Fig. 8:** Las RCTs para la transformación (a) fcc/hcp y (b) hcp/fcc en Fe-Mn-Co como función del número de transformación N.

Para la transformación directa (Fig. 8b) las RCTs muestran un patrón de comportamientos similar al observado en las aleaciones binarias. En este caso, el cambio de la etapa de promoción de la transformación martensítica a la de inhibición se da para  $N = 3$ . Por otra parte, se observa que al aumentar el contenido de Co disminuye el valor del mínimo en  $\Delta G^* (M_s)$  (punto en el cual se produce el cambio de comportamiento en el ciclado térmico). Este efecto se debe a la estabilización de la fase hcp producida por el agregado de Co estudiada en el Capítulo 3. En la transformación inversa también se observa un comportamiento similar al observado en el sistema binario Fe-Mn, donde sólo se observan efectos de inhibición de la transformación martensítica.

## 5. Discusión

### 5.1 Sistemática de los Efectos de Promoción e Inhibición

El comportamiento regular observado en los gráficos de RCT vs. N para los experimentos de ciclado térmico presentados, nos lleva a estudiar el comportamiento de las RCTs respecto del valor en el cual se observan cambios en la pendiente. Los valores de N a los cuales dichos cambios se observan en las Figs. 7 y 8 se llamarán  $N_R(M_s)$ , para la transformación fcc $\leftrightarrow$ hcp y  $N_R(A_s)$ , para la transformación hcp $\leftrightarrow$ fcc. Esta notación apunta a enfatizar que hemos tomado referencias (R) diferentes al analizar las RCT para las transformaciones directa e inversa, respectivamente. A continuación, introducimos las siguientes cantidades relativas (REL):

$$\Delta G_{REL}^*(M_s) = \Delta G^*[x_{Mn}, M_s(N)] - \Delta G^*[x_{Mn}, M_s(N_R(M_s))]$$
 (5)

$$\Delta G_{REL}^*(A_s) = \Delta G^*[x_{Mn}, A_s(N)] - \Delta G^*[x_{Mn}, A_s(N_R(A_s))]$$
 (6)

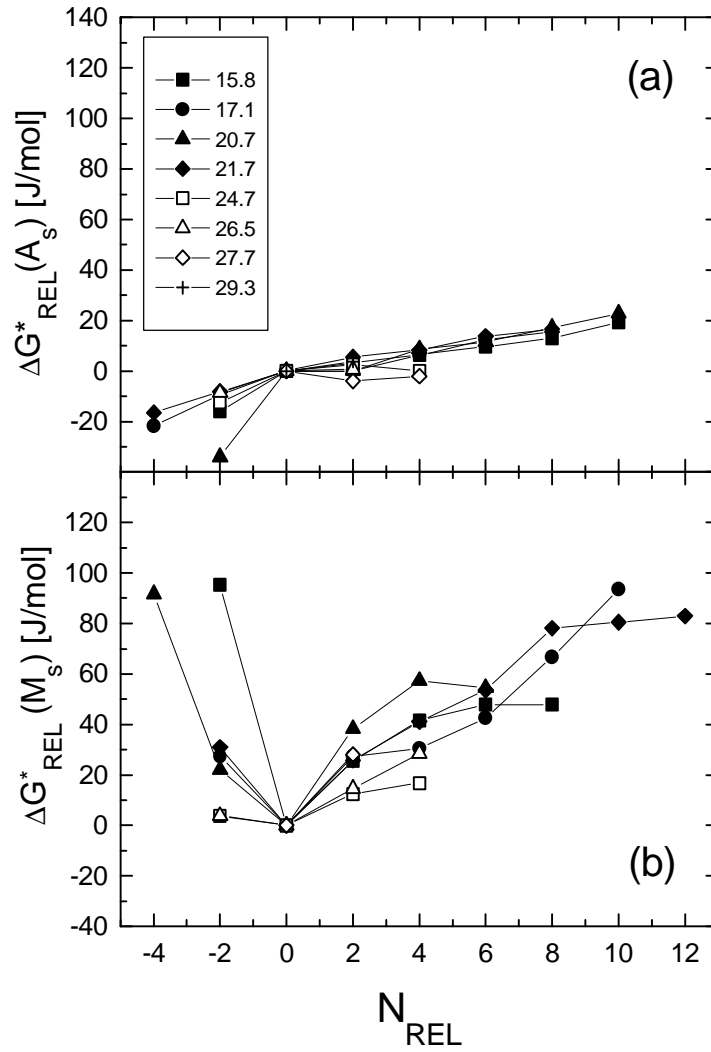
Estas cantidades serán estudiadas en función del índice relativo de transformación de fase:

$$N_{REL}(M_s) = N - N_R(M_s)$$
 (7)

y

$$N_{REL}(A_s) = N - N_R(A_s)$$
 (8)

En la Fig. 9 presentamos las gráficas de (a)  $\Delta G_{REL}^*(A_s)$  vs.  $N_{REL}(A_s)$  y (b)  $\Delta G_{REL}^*(M_s)$  vs.  $N_{REL}(M_s)$  para las aleaciones del sistema Fe-Mn.

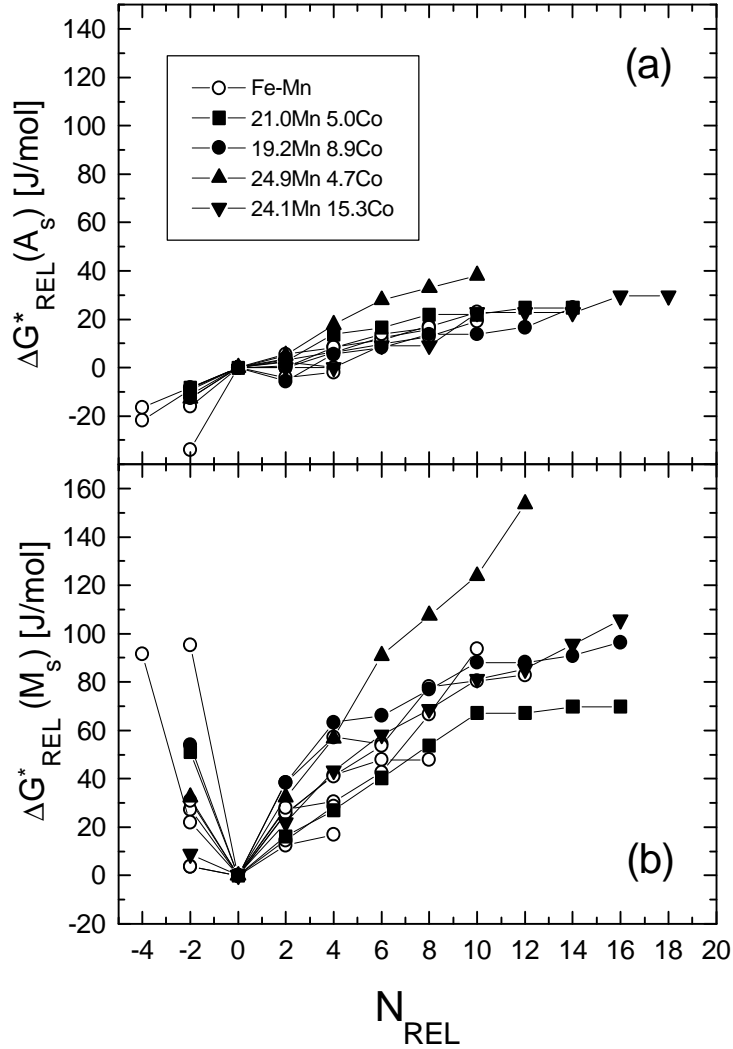


**Fig. 9:** Las diferencias (a)  $\Delta G^*_{REL}(A_s)$  y (b)  $\Delta G^*_{REL}(M_s)$  definidas por las Ecs. (6) y (5) respectivamente, como función de la diferencia (a)  $N_{REL}(A_s)$  y (b)  $N_{REL}(M_s)$ , definidas por las Ecs. (8) y (7) respectivamente.

La principal característica mostrada por estas figuras es la existencia de significativas regularidades en la variación de las RCTs con  $N$ . En particular,  $RCT$  vs.  $N$  es prácticamente independiente del contenido de Mn de las aleaciones. Este hecho, que estaba sugerido en las Figs. 6 y 7, es resaltado al adoptar el simple método de reescaleo explicado más arriba, haciendo que los datos de las distintas aleaciones caigan dentro de una banda. Observamos esta misma característica si agregamos ahora las aleaciones de Fe-Mn-Co cicladas térmicamente (Fig. 10). Las Figs. 10(a) y 10(b) muestran que  $\Delta G^*_{REL}(A_s)$  vs.  $N_{REL}(A_s)$  y  $\Delta G^*_{REL}(M_s)$  vs.  $N_{REL}(M_s)$  respectivamente,



correspondientes a las aleaciones del sistema Fe-Mn-Co no sólo caen dentro de una banda, sino que además esta banda es la misma que para las aleaciones Fe-Mn.



**Fig. 10:** Las diferencias (a)  $\Delta G^*_{REL}(A_s)$  y (b)  $\Delta G^*_{REL}(M_s)$  definidas por las Ecs. (6) y (5) respectivamente, como función de la diferencia (a)  $N_{REL}(A_s)$  y (b)  $N_{REL}(M_s)$ , definidas por las Ecs. (8) y (7) respectivamente. Los puntos sólidos corresponden a las aleaciones del sistema Fe-Mn-Co estudiadas. Los puntos blancos corresponden a las aleaciones del sistema binario Fe-Mn mostradas en la Fig. 9.

Los efectos magnéticos que estabilizan la fase fcc en relación a la hcp hacen difícil inducir la transformación fcc/hcp por enfriamiento en las aleaciones binarias con mayor contenidos de Mn [95C1, 95C2], por lo cual hemos obtenido pocos datos para estas aleaciones. Por este motivo, centraremos la discusión en los aspectos cualitativos

reflejados en las Figs. 9 y 10 que no dependen de un escaleo perfecto de los gráficos de RCT vs. N.

i) Existe una diferencia entre las RCTs de las transformaciones martensíticas fcc/hcp y hcp/fcc en los sistemas Fe-Mn y Fe-Mn-Co. Esta diferencia es positiva para el primer ciclo térmico, pero cambia al incrementarse N, debido a que las RTCs son afectadas en formas diferentes por el proceso de ciclado térmico. Esta observación del aumento de la RCT con el ciclado térmico confirma resultados previos de Cotes y colaboradores [95C2].

ii) La RCT para la transformación fcc/hcp muestra una variación rápida con N durante los primeros ciclos térmicos. En particular, la RCT disminuye con N, lo cual se ha relacionado con un efecto de promoción de la transformación martensítica. Para determinados valores de N la RCT vs. N cambia de signo. A partir de allí, la RCT aumenta con N, lo cual puede relacionarse con un efecto de inhibición de la transformación martensítica fcc/hcp.

iii) La RCT para la transformación hcp/fcc también muestra una transición desde un estado de variación rápida con N durante los primeros ciclos térmicos, a uno de variación más lenta para N lo suficientemente grande. De todas formas, en ambos estados la RCT aumenta con N, es decir que sólo se detectan efectos de inhibición de la transformación martensítica hcp/fcc.

iv) Comparando el valor de los mínimos de la RCT para las aleaciones Fe-Mn-Co (Fig. 10(b)), puede verse que, a Mn constante, cuanto mayor es el contenido de Co menor es el valor del mínimo. Esto refleja el efecto de estabilización de la fase hcp del Co.

v) Las variaciones de la RCT con N observadas para el sistema Fe-Mn-Co son coincidentes con las observadas en el sistema binario Fe-Mn. Desde este punto de vista, puede decirse que el Co no tiene un efecto apreciable sobre las variaciones de la RCT con el ciclado térmico.

Otro punto importante es que este análisis indica que la magnitud de los cambios de las RCTs producidas por los experimentos de ciclado térmico son comparables con los valores absolutos de las RCTs para la transformación martensítica. Esto implica que para

analizar los valores de  $\Delta G^*$  es necesario tener materiales con condiciones iniciales muy parecidas, que hayan sido sometidos a los mismos tratamientos termomecánicos.

En todo este análisis hemos descartado una posible influencia del tamaño de grano, teniendo en cuenta que lo hemos determinado después de realizar las mediciones y que en todos los casos fue superior al valor crítico de 30  $\mu\text{m}$  dado en la literatura [91S1, 93T1, 95J1, 96J1].

## **5.2 Posible Interpretación Microestructural**

En base a las regularidades discutidas en la Sección anterior, hemos desarrollado la siguiente explicación microestructural. Los ingredientes que hemos tenido en cuenta son los que listamos a continuación, junto a observaciones de microscopía electrónica realizadas por otros autores en aleaciones Fe-Mn y otros sistemas relacionados.

### **5.2.1 Bases Experimentales y Suposiciones Adicionales**

#### *(i) Predominio de la Transformación Martensítica fcc/hcp en el Ciclado*

Es sabido que la martensita bcc puede ser inducida a través de deformación plástica en aleaciones base Fe [54C1, 57O1, 58O1, 62V1, 62W1, 62S1, 62B1, 63B1, 65K1, 70M1, 70M2, 72L1, 73A1, 74H1, 75O1, 78O1, 86T1, 88T1]. Frecuentemente este hecho se ha observado en asociación con la formación de martensita hcp. Esto ha llevado a algunos autores a sugerir que la formación de martensita hcp promueve la nucleación de martensita bcc, si bien existen experimentos que indican que puede haber mecanismos diferentes [63D1, 64G1, 64B1, 78S1]. En los casos estudiados aquí podría pensarse que algún proceso relacionado con la formación de martensita bcc es una de las causas de la variación de las RCTs con N. Sin embargo, tal proposición sería válida sólo si la presencia de martensita bcc fuese observada en todas las aleaciones estudiadas. Como se indicó más arriba, sólo se observó la formación de martensita bcc en la aleación binaria Fe - 15.8% Mn, y se observó que el porcentaje de esta fase presente en el material no se ve afectado significativamente por el proceso de ciclado térmico. Por lo tanto las variaciones de las RCTs con N observadas no dependen de la nucleación o la presencia de la fase bcc sino sólo de la interacción entre las fases fcc y hcp.

*(ii) Deformación Plástica Debida a la Transformación Martensítica fcc/hcp*

A diferencia de otras aleaciones que muestran el Efecto Memoria de Forma (EMF), por ejemplo las aleaciones Cu-Zn-Al, la transformación martensítica fcc/hcp en el sistema Fe-Mn es acompañada por un importante cambio de volumen (entre el 1 y el 3%). Esta cantidad excede la que usualmente puede acomodarse por deformación elástica del material, siendo por lo tanto natural esperar que el progreso de la transformación martensítica fcc/hcp en este sistema dependerá de procesos de acomodación plástica. Estos procesos comprenderán la formación y el movimiento de defectos cristalinos. Dado que hay dos fases involucradas en esta transformación martensítica, puede ser útil conocer si la deformación ocurre preferencialmente en una de las fases, o, por el contrario, tiene lugar en ambas por igual. Desde este punto de vista, y considerando los posibles sistemas de deslizamiento de ambas estructuras, se espera que la fase fcc se deforme más fácilmente que la hcp. Este hecho ha sido observado en ensayos mecánicos de aleaciones Fe-Mn para varios contenidos de Mn [86T1, 88T1], que indican que la tensión de fluencia del material aumenta si se introduce martensita hcp en la fase matriz fcc, y que decrece si hcp es reemplazada por fcc. Tomando en cuenta estas consideraciones en una primera interpretación simplificada, se supondrá que en los experimentos de ciclado térmico la deformación plástica, y el correspondiente incremento en la densidad de defectos cristalinos, se concentra en la fase fcc. En realidad, es sabido que la transformación martensítica también puede inducir defectos en la fase hcp, en particular fallas de apilamiento [60S1].

*(iii) La Deformación Plástica como Promotora de la Nucleación en la Transformación Martensítica fcc/hcp*

La transformación martensítica fcc/hcp ha sido estudiada teórica [76O1] y experimentalmente [72F1, 79B1, 79B2] tratando a las fallas de apilamiento de la fase fcc como núcleos de la fase hcp. Además, hay evidencia de que las fallas de apilamiento pueden inducirse por deformación plástica en Fe-Cr-Ni [64L1, 57O1, 62V1], Fe-Mn-C [75S1, 62W1, 60N1, 70D1] y otras aleaciones base Fe [57O1, 62S1, 70D1]. En particular, Tjong y colaboradores [89T1] estudiaron los cambios estructurales inducidos

por la deformación cíclica de una aleación Fe - 18% Mn utilizando microscopía electrónica de transmisión. Las muestras cicladas con bajas deformaciones mostraron la formación de maclas y fallas de apilamiento en la fase fcc [89T1]. Esto está en línea con resultados previos sobre la influencia de distintas cantidades de pre-deformación en la microestructura de aleaciones Fe-Mn-C [75S1, 70D1]. Aquí supondremos que los procesos de acomodación plástica asociados a una dada transformación martensítica en calentamiento o enfriamiento induce la formación de fallas de apilamiento en la estructura fcc. Estas fallas de apilamiento pueden servir como sitios de nucleación para las subsecuentes transformaciones fcc→hcp.

*(iv) Inhibición del Crecimiento de la Martensita debido a Defectos Cristalinos*

Es generalmente aceptado que la transformación martensítica fcc/hcp puede producirse por el movimiento de dislocaciones parciales de Shockley en cada segundo plano {111} [51C1]. Se han propuesto varios mecanismos para el crecimiento de los núcleos de la fase hcp, los cuales involucran la disociación de dislocaciones en parciales de Shockley [77M1]. Este proceso de disociación de dislocaciones totales en la fase fcc ha sido observado en estudios clásicos de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en Co [60V1], aleaciones Fe-Cr-Ni [62V1] y en aleaciones con memoria de forma base Fe [92Y1]. La creación y el movimiento de dislocaciones parciales ha sido también estudiado con TEM en aleaciones Fe-Mn-Si [82S1, 84S1] y Fe-Mn-Si-X [92S1], y con microscopía electrónica de alto voltaje (HVTEM) *in situ* en aleaciones Fe-Mn-Si [92I1]. En la literatura, también hay observaciones sobre como, subiendo la temperatura lo suficiente, las fallas de apilamiento en Co fcc comienzan a desaparecer formando dislocaciones totales al coalescer [60V1]. Aquí supondremos que ocurren movimientos de dislocaciones similares, y usaremos esta suposición para describir la transformación martensítica fcc/hcp en los sistemas Fe-Mn y Fe-Mn-Co. De esta manera, esperamos que tanto el crecimiento de los núcleos de martensita en el enfriamiento como la coalescencia de las dislocaciones parciales en el calentamiento puedan ser obstruidos por los defectos introducidos por la propia transformación martensítica. También utilizaremos la idea [92G1] de que el efecto de obstrucción más importante se origina en la interacción entre la interfaz de martensita y el bosque de dislocaciones que la rodea.

### 5.2.2 Interpretación de los Cambios en las RCTs

#### *(i) Efectos de Promoción*

El esquema de efectos microestructurales sobre la energética de la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Co que surge de la información presentada en las Secciones anteriores es el siguiente. La transformación martensítica fcc/hcp en estos sistemas está fuertemente influenciada por la presencia de defectos cristalinos. Al comienzo del ciclado térmico la microestructura del material depende, esencialmente, del tratamiento térmico previo a 1273 K. Es probable que este tratamiento térmico reduzca significativamente la densidad de defectos cristalinos, reduciendo de esta forma el número y el tamaño de los posibles sitios de nucleación disponibles para la primera transformación martensítica fcc/hcp, si bien algunos núcleos pueden haberse inducido por las tensiones térmicas desarrolladas en el enfriamiento. La transformación fcc/hcp está acompañada por efectos de acomodación plástica, los cuales incrementan la densidad de defectos en la matriz de fcc. Al calentar por encima de  $A_s$ , la martensita hcp retransforma a fcc por coalescencia de las dislocaciones parciales. De todas maneras, al final de la etapa de calentamiento el material no ha recuperado su (baja) densidad de defectos original. Esto se debe en parte a la acomodación plástica introducida por ambas transformaciones martensíticas, y en parte debido a que la coalescencia completa de las dislocaciones parciales ha sido obstruida por la presencia de las nuevas dislocaciones. Como consecuencia, al comienzo de la segunda etapa de enfriamiento el material tendrá, en general, una mayor concentración de fallas de apilamiento, dislocaciones y otros defectos cristalinos que pueden actuar como sitios de nucleación. En particular, el efecto de promoción que se observa durante las primeras dos o tres transformaciones martensíticas fcc/hcp es compatible con la existencia de una densidad cada vez mayor de fallas de apilamiento suficientemente grandes, que es el resultado de una obstrucción progresiva de la transformación hcp/fcc durante la etapa de calentamiento precedente. Tal obstrucción progresiva de la transformación martensítica hcp/fcc explica por qué el gráfico de RCT vs. N para la retransformación no muestra ningún efecto de promoción en el comienzo del ciclado térmico (Fig. 10a).

Para cerrar esta discusión de los efectos de promoción, es necesario remarcar que hay otros defectos que pueden crearse en los procesos de acomodación plástica tales como maclas, que podrían actuar como sitios de nucleación para la transformación martensítica fcc/hcp. Esta posibilidad será explorada en estudios de microscopía electrónica.

#### *(ii) Efectos de Inhibición*

En principio, el efecto del ciclado térmico como promotor de la nucleación puede operar aún a valores grandes de  $N$ . Sin embargo, es evidente que los efectos de acomodación plástica involucrados en estas transformaciones resultarán en un incremento progresivo de la densidad de defectos cristalinos, en particular, de dislocaciones perfectas. Al aumentar la densidad de estas dislocaciones, irá aumentando la tensión de fluencia de la matriz fcc, dificultando de esta manera tanto la deformación subsecuente, como el crecimiento de los núcleos de martensita hcp. Esto lleva a sugerir que los efectos de inhibición que pueden observarse como un crecimiento monótono de la RCT vs.  $N$  en ambas transformaciones, son un reflejo del efecto desfavorable del incremento de la densidad de dislocaciones en fcc sobre el crecimiento de los núcleos de martensita. De acuerdo con este punto de vista, la existencia de dos efectos opuestos es la razón por la cual aparece un mínimo en las curvas de RCTs vs.  $N$  para la transformación fcc/hcp. Además, el hecho de que las transformaciones martensíticas directa e inversa muestren para números de transformación grandes un crecimiento promedio similar para varias de las aleaciones binarias y ternarias (Fig. 10) indica que el proceso de endurecimiento de la matriz es similar. Finalmente, los posibles efectos de promoción sobre una dada transformación fcc/hcp dependen de la disponibilidad de fallas de apilamiento suficientemente grandes en fcc, lo cual está influenciado fuertemente por la transformación hcp/fcc precedente. Esto explica porque el decremento inicial en las RCTs muestra grandes variaciones entre las aleaciones estudiadas.

### **5.3 Comparación con Resultados de la Literatura**

La existencia de una variación de las temperaturas de transformación martensítica con el ciclado térmico en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Si ya había sido observada por Maki y Tsuzaki [93M1]. Estos autores también notaron diferencias entre los comportamientos

de aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Si similares a las encontradas aquí. Sin embargo, no detectaron efectos de promoción de la transformación martensítica como los mostrados aquí. Esto probablemente se debe al tipo de tratamiento termomecánico al que sometieron sus muestras, que incluía un proceso de laminado en caliente. En nuestro caso, dado que las aleaciones no fueron sometidas a este tipo de proceso, tenemos una microestructura inicial con una menor cantidad de deformación plástica (incluyendo fallas de apilamiento) que la de estos autores. En base al modelo aquí presentado, esperamos que las fallas que en nuestras aleaciones se forman en los primeros ciclos térmicos, ya estuviesen presentes en el material estudiado por Maki y Tsuzaki al momento de comenzar el proceso de ciclado térmico. Por otra parte, Sade y colaboradores [88S1] estudiaron el efecto del ciclado térmico sobre las temperaturas de transformación martensítica de aleaciones Fe-Mn-Si, realizando hasta 1000 ciclos térmicos. Sus resultados para un número de ciclos comparable al que aquí hemos presentado muestran un aumento en la temperatura  $A_s$  y una disminución en la temperatura  $M_s$ . Esto está en buen acuerdo con nuestros resultados. Sin embargo, estos autores no informaron sobre efectos de promoción de la transformación martensítica asociados a los primeros ciclos térmicos. Es posible que no los observaran debido a los tratamientos termomecánicos previos realizados sobre las muestras que, también en este caso, incluían un laminado en caliente.

## **6. Conclusiones**

### **6.1 Efecto del Ciclado Térmico**

Hemos investigado el efecto del ciclado térmico sobre la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si. En todos los casos observamos una primera etapa, que dura uno o dos ciclos térmicos, durante la cual ocurre la promoción de la transformación martensítica fcc→hcp. Desde el punto de vista de la estabilidad relativa de fases, durante esta primera etapa la fase hcp es estabilizada frente a la fcc, lo cual se refleja en el aumento observado en la  $M_s$  (Figs. 3b, 4b y 5) y la consiguiente disminución en las RCTs. En el modelo propuesto, atribuimos esta estabilización a la formación de fallas de apilamiento en la fase fcc, las cuales actúan como sitios de



nucleación de la fase hcp. Al avanzar el proceso de ciclado térmico se observa una progresiva inhibición de la transformación martensítica, equivalente a una progresiva estabilización de la fase fcc. Este proceso de inhibición, reflejado en una disminución de la temperatura  $M_s$  y un aumento de  $A_s$  y de las RCTs, es más marcado en las aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Co que en las Fe-Mn-Si. De hecho, no notamos diferencias apreciables atribuibles al agregado de Co a las aleaciones Fe-Mn. En nuestra interpretación microestructural asociamos este proceso de inhibición a la presencia creciente en la matriz de obstáculos, tales como dislocaciones perfectas, que dificultan el movimiento de las dislocaciones parciales que dan lugar a la transformación martensítica.

## **6.2 Los Efectos del Ciclado Térmico en el Marco de esta Tesis**

Desde el punto de vista de este trabajo, el estudio presentado en este Capítulo nos ha permitido entender las razones por las que pueden observarse fuertes variaciones en las temperaturas de transformación martensítica en estos materiales. Si tomamos en cuenta que las variaciones observadas en las RCTs son del orden de las diferencias de fuerzas impulsoras involucradas en la transformación, podemos ver que el valor medido para las temperaturas de transformación martensítica dependerá fuertemente de la historia previa de las muestras utilizadas. Esto apoya entonces la realización de estudios como los presentados en el Capítulo 3, donde hemos tenido especial cuidado en someter a todas las muestras a los mismos tratamientos termomecánicos previos a las mediciones, cuidando de producir el menor daño posible en la microestructura. Por otra parte, vemos aquí la utilidad de contar con modelos termodinámicos tales como el descripto y aplicado en el Capítulo 3. Estos modelos de la energía de Gibbs para las fases involucradas en la transformación martensítica, nos han permitido aquí estudiar los procesos de promoción e inhibición. Además, han puesto de manifiesto regularidades en estos procesos, independientes de la composición química o del estado magnético del material. Finalmente, en el Capítulo siguiente relacionaremos lo visto aquí con la introducción en la microestructura de distintas cantidades de deformación plástica, y con observaciones de microscopía electrónica de transmisión en estos materiales.

## 7. Referencias

- [51C1] J. W. Christian, Proc. Royal Soc. A, **206** (1951), pp. 51 – 64.
- [54C1] B. Cina, J. Iron and Steel Inst., **177** (1954), pp. 406 – 422.
- [57O1] H. M. Otte, Acta metall., **5** (1957), pp. 614 – 627.
- [58C1] B. Cina, Acta metall., **6** (1958), pp. 748 – 762.
- [60N1] Z. Nishiyama and K. Shimizu, J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960), pp. 1963 – 1969.
- [60S1] J. Spreadborough, Acta Cryst., **13** (1960), pp. 603 – 605.
- [60V1] E. Votava, Acta. metall., **8** (1960), pp. 901 – 904.
- [62B1] J. F. Breedis, W. D. Robertson, Acta metall., **10** (1962), pp. 1077 – 1088.
- [62S1] G. P. Sanderson, R. W. K. Honeycombe, J. Iron Steel Institute, **200** (1962), pp. 934 – 937.
- [62V1] J. A. Venables, Phil. Mag., **7** (1962), pp. 35 – 44.
- [62W1] C. H. White, R. W. K. Honeycombe, J. Iron Steel Institute, **200** (1962), pp. 457 – 466.
- [63B1] J. F. Breedis, W. D. Robertson, Acta metall., **10** (1962), pp. 547 – 559.
- [63D1] J. Dash, H. M. Otte, Acta metall., **11** (1963), pp. 1169 – 1178.
- [64B1] J. F. Breedis, Trans. AIME, **230** (1964), pp. 1583 – 1596.
- [64G1] A. J. Goldman, W. D. Robertson and D. A. Koss, Trans. AIME, **230** (1964), pp. 240 – 241.
- [64L1] R. Lagneborg, Acta metall., **12** (1964), pp. 823 – 843.
- [65K1] P. M. Kelly, Acta Metall., **13** (1965), pp. 635 – 646.
- [70D1] D. J. Drobnjak and J. Gordon Parr, Metall. Trans., **1** (1970), pp. 759 – 765.
- [70M1] P. L. Mangonon, Jr., G. Thomas, Met. Trans., **1** (1970), pp. 1577 – 1586.
- [70M2] P. L. Mangonon, Jr., G. Thomas, Met. Trans., **1** (1970), pp. 1587 – 1594.

- [72F1] H. Fujita and S. Ueda, *Acta metall.*, **20** (1972), pp. 759 – 767.
- [72L1] F. Lécroisey, A. Pineau, *Metall. Trans.*, **3** (1972), pp. 387 – 396.
- [73A1] F. Abrassart, *Metall. Trans.*, **4** (1973), pp. 2205 – 2216.
- [74H1] Y. Higo, F. Lécroisey, T. Mori, *Acta metall.*, **22** (1974), pp. 313 – 323.
- [75O1] G. B. Olson, M. Cohen, *Metall. Trans. A*, **6A** (1975), pp. 791 – 795.
- [75S1] K. Sipos, L. Remy and A. Pineau, *Scripta metall.*, **9** (1975), pp. 927 – 930.
- [76O1] G. B. Olson and M. Cohen, *Metall. Trans. A*, **7A** (1976), pp. 1897 – 1904.
- [77M1] S. Mahajan, M. L. Green and D. Brasen, *Metall. Trans. A*, **8A** (1977), pp. 283 – 293.
- [78O1] G. B. Olson, M. Azrin, *Metall. Trans. A*, **9A** (1978), pp. 713 – 721.
- [78S1] K. Shimizu and Y. Tanaka, *Trans. Japan Inst. Metals*, **19** (1978), pp. 685 – 693.
- [79B1] J. W. Brooks, M. H. Loretto and R. E. Smallman, *Acta metall.*, **27** (1979), pp. 1829 – 1838.
- [79B2] J. W. Brooks, M. H. Loretto and R. E. Smallman, *Acta metall.*, **27** (1979), pp. 1839 – 1847.
- [82S1] A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori, *Acta metall.*, **30** (1982), pp. 1177 – 1183.
- [84S1] A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji and T. Mori, *Acta metall.*, **32** (1984), pp. 539 – 547.
- [86T1] Y. Tomota, M. Strum, J. W. Morris, Jr., *Metall. Trans. A*, **17A** (1986), pp. 537 – 547.
- [88S1] M. Sade, K. Halter and E. Hornbogen, *Z. Metallkde.*, **79**, No. 8 (1988), pp. 487 – 491.

- [88T1] Y. Tomota, M. Strum, J. W. Morris, Jr., Metall. Trans. A, **19A** (1988), pp. 1563 – 1568.
- [89T1] S. C. Tjong, C. C. Hung and N. J. Ho, J. Mater. Sc., **24** (1989), pp. 1257 – 1262.
- [91S1] T. Shiming, L. Jinhai and Y. Shiwei, Scripta Met. et Mat., **25** (1991), pp. 2613 – 2615.
- [92G1] M. Grujicic, H. C. Ling, D. M. Haezebrouck and W. S. Owen en “Martensite”. G. B. Olson and W. S. Owen (eds.), ASM, Metals Park OH (1992), pp. 175 – 196.
- [92I1] H. Inagaki, Z. Metallkd., **83** (1992), pp. 97 – 104.
- [92S1] A. Sato, N. Ishikawa, M. Suzuki, A. Fujimura, K. Jyumonji and K. Hoshino, ISIJ Internat., **32** (1992), pp. 799 – 811.
- [92Y1] J. H. Yang and C. M. Wayman, Metall. Mater. Trans. A, **23A** (1992), pp. 1445 – 1454.
- [93M1] T. Maki and K. Tsuzaki en “Proceedings of ICOMAT 92”, Monterrey Institute for Advanced Studies (1993), Monterrey, California, USA, pp. 1151 – 1162.
- [93T1] S. Takaki, H. Nakatsu and Y. Tokunaga, Mat. Trans., JIM, **34**, No. 6 (1993), pp. 489 – 495.
- [95C1] S. M. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, Metallurgical and Materials Transactions A, **26A** (1995), pp. 1957 – 1969.
- [95C2] S. M. Cotes, A. Baruj, M. Sade and A. Fernández Guillermet, J. Phys. IV FRANCE, **5** (1995), pp. C2 - 83 – 88.
- [95J1] B. H. Jiang (Jiang Bohong), L. Sun, R. Li and T. Y. Hsu (Xu Zuyao), Scripta Met. et Mat., **33** (1995), pp. 63 – 68.
- [96J1] B. H. Jiang, X. Qi, W. Zhou and T. Y. Hsu (Xu Zuyao), Scripta Mat., **34**, No. 5 (1996), pp. 771 – 773.

# **CAPITULO 5**

## **Análisis de los Cambios Microestructurales Debidos al Ciclado Térmico**

### **1. Introducción**

En el Capítulo anterior presentamos un estudio del efecto del ciclado térmico sobre las temperaturas de transformación martensítica y sobre las resistencias al comienzo de la transformación (RCTs) en aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si. Como indicamos allí, el análisis termodinámico realizado es capaz de detectar diferencias globales en las energías necesarias para producir la transformación. En este trabajo hemos adoptado una hipótesis que consiste en suponer que la transformación ocurre cuando esta energía es suficiente para superar los obstáculos que se le oponen. Sin embargo, el análisis termodinámico no da información sobre cuáles son estos obstáculos, dónde se producen y como cambia su cantidad. Para explicar entonces el efecto del ciclado térmico sobre la microestructura, hemos presentado un modelo basado en el análisis termodinámico y en observaciones de otros autores sobre la transformación martensítica fcc/hcp en distintos elementos puros y aleaciones. De todas maneras, hemos realizado estudios para corroborar y refinar el modelo planteado sobre la base de observaciones propias en las aleaciones aquí estudiadas. Estos estudios experimentales están orientados en dos líneas principales. La primera tiene que ver con una de las suposiciones del modelo planteado, esta es, que la deformación plástica de la fase fcc es la principal responsable de las variaciones observadas. Para estudiar este punto realizamos experimentos de deformación plástica de la fase fcc, analizando las posibles variaciones en las temperaturas de transformación martensítica. La segunda línea apunta a identificar los cambios en la microestructura directamente derivados del proceso de ciclado térmico.

Para ello, llevamos a cabo observaciones de microscopía electrónica de transmisión. En este Capítulo presentamos los resultados de estos estudios.

## **2. Parte Experimental**

### **2.1 Preparación de las Muestras para los Experimentos de Deformación Plástica**

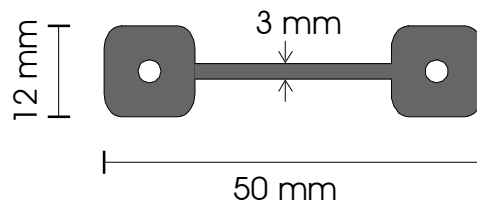
En los experimentos de deformación plástica trabajamos con muestras preparadas en nuestro laboratorio del Centro Atómico Bariloche (muestras CAB), y con muestras preparadas en el Instituto de Materiales de la Ruhr Universität, Bochum, Alemania (muestras RUB). Describimos aquí los diferentes procesos de preparación de muestras.

#### **2.1.1 Muestras Fe-Mn y Fe-Mn-X (CAB)**

Preparamos aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 2 del Capítulo 2. De cada botón cortamos varios trozos en forma de prisma de  $15 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$  utilizando la cortadora de electroerosión (spark-cuter). Preparamos las muestras para experimentos de deformación torneando los trozos correspondientes en forma de cilindros macizos de 4 mm de diámetro y 14 mm de alto. De cada uno de estos cilindros preparamos dos muestras de unos 6 mm de largo, cortando por electroerosión. Para asegurar la perpendicularidad de estos cilindros, frentamos sus caras con lijas 180 y 400 utilizando un bloque de bronce para sostenerlas.

#### **2.1.2 Muestras Fe-Mn-Si (RUB)**

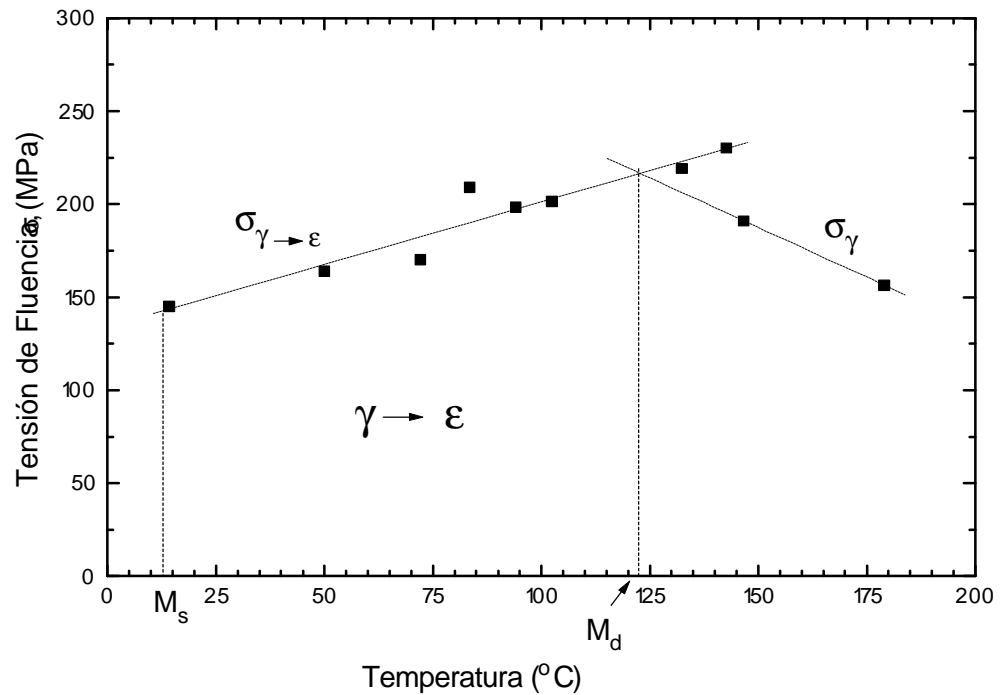
Además de las muestras fabricadas en nuestro laboratorio, contamos con otras muestras de Fe-Mn-Si preparadas mecánicamente en el Instituto de Materiales de la Ruhr Universität, Bochum, Alemania. En este caso, la aleación preparada es de varios kg de peso, y fue sometida a un proceso de laminado en caliente para homogeneizar su espesor [88S1]. Luego se cortaron y prepararon muestras de tracción (Fig. 1) y de compresión (similares a las preparadas aquí).



**Fig. 1:** Diagrama de las muestras de Fe-Mn-Si (RUB) utilizadas en ensayos de deformación por tracción.

## 2.2 Experimentos de Deformación

El objetivo de estos experimentos es comparar el resultado de deformar plásticamente la fase fcc con los resultados del ciclado térmico. Un problema importante en este tipo de ensayos consiste en asegurarse de estar deformando solamente la fase fcc en la muestra. En principio, la fase hcp no debe estar presente en el material, por lo cual la temperatura de trabajo tendrá que ser mayor que  $A_f$  (temperatura a la cual se completa la transformación martensítica hcp→fcc). Sin embargo, hay una dificultad adicional. La transformación martensítica fcc→hcp puede inducirse aplicando una tensión mecánica aún a temperaturas por encima de  $A_f$  [88S1]. Es decir, la aplicación de una carga puede producir no sólo la deformación plástica de la fase fcc, sino además la formación de fase hcp y, adicionalmente, su deformación plástica. Para evitar esto es necesario realizar los ensayos a una temperatura superior a la conocida como  $M_d$ , temperatura a la cual ya no se produce la transformación martensítica por aplicación de tensiones mecánicas. Esta temperatura  $M_d$  puede identificarse (en algunos casos) como aquella en la cual cambia la pendiente de la curva de tensión de fluencia ( $\sigma_d$ ) en función de la temperatura (Fig. 2).



**Fig. 2:** Curva típica de tensión de fluencia versus temperatura para Fe-Mn-Si (Extractada de ref. [88S1]).

Para estimar la temperatura  $M_d$  realizamos una serie de ensayos utilizando muestras de tracción de Fe-Mn-Si. Con este criterio, elegimos una temperatura de trabajo de 473 K para las muestras RUB. Para las muestras CAB elegimos una temperatura de deformación de 553 K, debido a que su  $M_s$  es aproximadamente 80 K más alta que la de las muestras RUB.

### 2.2.1 Muestras CAB

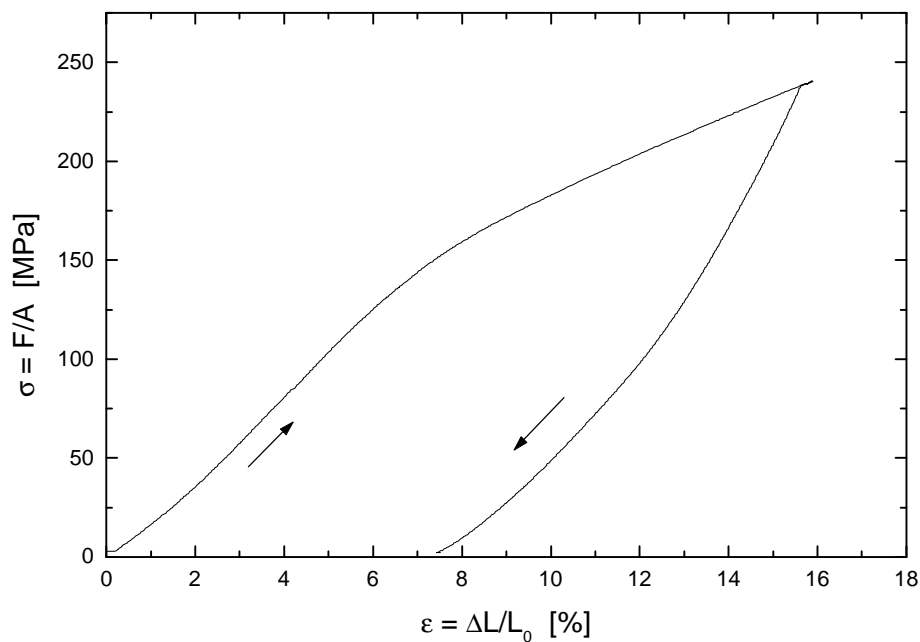
En el caso de las muestras preparadas en nuestro laboratorio, el procedimiento que utilizamos fue el siguiente:

a) Medición de  $M_s(1)$ . Colocamos la muestra en el dilatómetro Adamel y realizamos un ciclo térmico similar al primer ciclo descrito en el Capítulo anterior. De esa manera obtuvimos información sobre la  $M_s(1)$ , a la que podríamos considerar de “estado no deformado”. Las curvas dilatométricas obtenidas son similares a la presentada en la Fig. 1 del Capítulo 4. En este estado medimos la longitud inicial de la muestra con un micrómetro.



b) Montaje de la muestra. Montamos la muestra en la Instron y la llevamos hasta 553 K. Debe notarse que, en todos los casos, durante este proceso se produce la retransformación de hcp a fcc. Es decir que no se registra en este proceso la determinación de la  $A_s(2)$  correspondiente.

c) Deformación. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo, procedimos a introducir la deformación plástica en la fase fcc por compresión. Realizamos una estimación inicial de la cantidad de deformación introducida midiendo el desplazamiento del travesaño de la máquina de ensayos mecánicos luego de superar la etapa lineal correspondiente al rango elástico. Tras obtener la deformación deseada, retiramos la compresión inmediatamente. En la Fig. 3 puede verse un ejemplo de este tipo de ensayo.



**Fig. 3:** Ejemplo del resultado de un ensayo de deformación en compresión de una muestra de la aleación Fe - 19.8% Mn. La deformación está determinada a partir del movimiento del travesaño de la máquina de ensayos mecánicos.

d) Desmontaje de la muestra. Retiramos la muestra de la máquina de ensayos mecánicos y medimos su longitud. A partir de la diferencia entre esta longitud y la inicial, determinamos la deformación impuesta. Al retirar la muestra de la cámara de alta temperatura de la Instron, su temperatura baja hasta temperatura ambiente. En este descenso de temperatura se produce una transformación de fcc a hcp, cuya  $M_s$  no

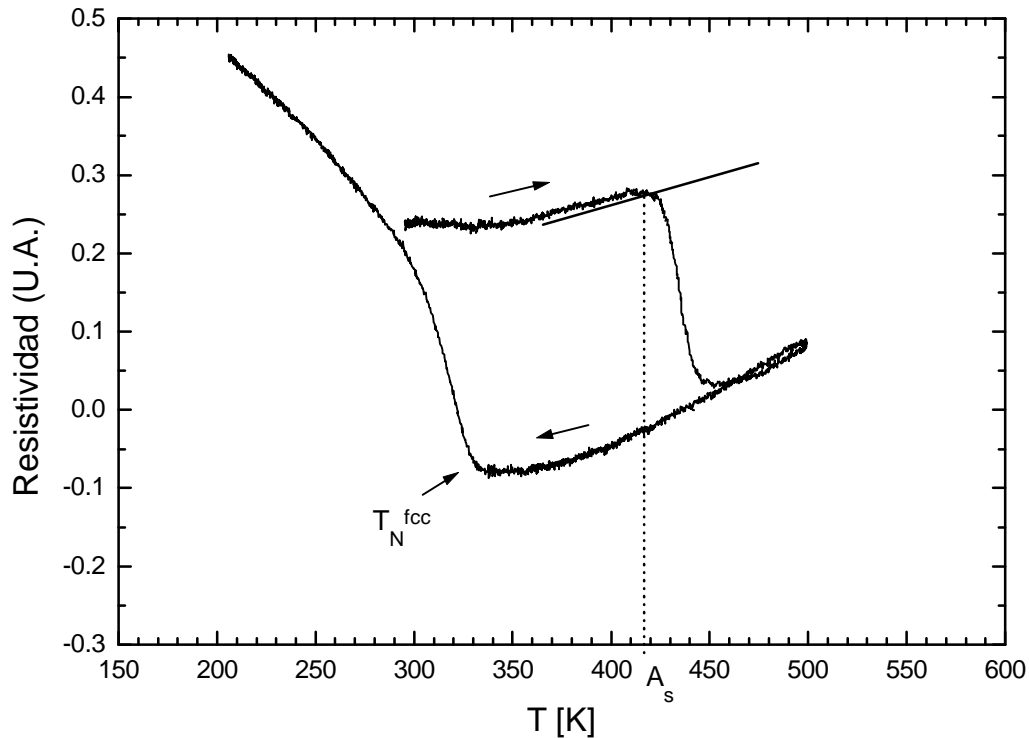
registramos. De todas maneras, debemos tener en cuenta que para todas las muestras sucede lo mismo. Es por esto que supondremos que:

- i) La deformación que se introduce en las muestras debido a la retransformación previa al ensayo mecánico ( $A_s(2)$ ) y la transformación posterior al ensayo es igual para todas las muestras.
  - ii) Esta deformación provocará el mismo efecto sobre las temperaturas de transformación de todas ellas. Así, las posibles diferencias en las temperaturas de transformación pueden atribuirse a la deformación de la fase fcc.
- e) Temperaturas de transformación. Finalmente, llevamos las muestras nuevamente al dilatómetro, y realizamos un ciclo entre 740 K y temperatura ambiente o 253 K según el caso. Así medimos la  $A_s$  y la  $M_s$  correspondientes al “estado deformado” para cada muestra en diferentes estados de deformación.

### 2.2.2 Muestras RUB

Debido a las diferencias entre el proceso de preparación de muestras de nuestro laboratorio y al utilizado en Alemania, introdujimos una serie de modificaciones en la secuencia de trabajo. Debido a que la aleación fue laminada en caliente, podría quedar una deformación plástica residual en las muestras. Para tratar de eliminarla realizamos un tratamiento térmico de recocido. Para ello, colocamos las muestras individualmente en cápsulas de cuarzo bajo atmósfera de Ar y las mantuvimos durante 1 h a 1273 K. Posteriormente templamos las muestras en agua a temperatura ambiente inmediatamente después de romper las cápsulas. Es importante notar que este tratamiento es similar al primer ciclo térmico realizado a las muestras CAB, con lo cual estamos perdiendo aquí la información sobre la  $M_s(1)$ , efectivamente medida en aquellas. Luego de templar las muestras, las sumergimos en  $N_2$  líquido, para partir desde un estado de referencia similar para todas. A continuación, realizamos un ciclo térmico midiendo con resistividad eléctrica (muestras de tracción) o con dilatometría en el dilatómetro casero (muestras de compresión). En las mediciones de resistividad eléctrica no pudimos determinar la temperatura  $M_s$ , debido a que la transformación fcc $\rightarrow$ hcp ocurre en el intervalo en el que se observa la transformación antiferromagnética de la fase fcc, y este fenómeno enmascara la medición (Fig. 4). Por

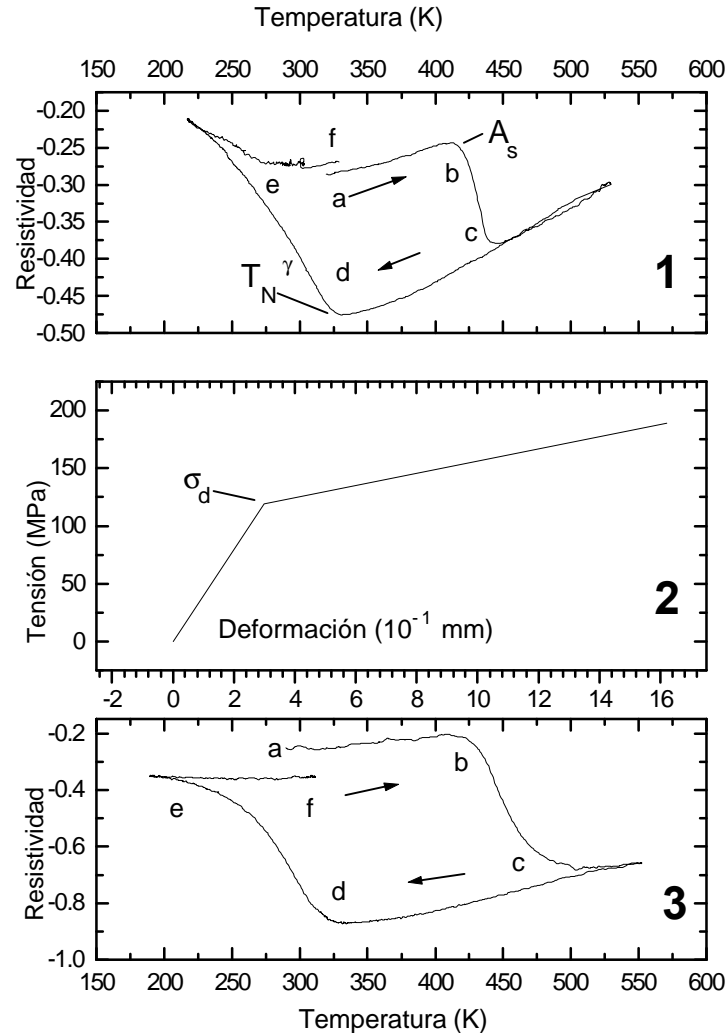
otro lado, la medición de la temperatura  $A_s$  puede hacerse sin inconvenientes a partir del cambio abrupto observado en las curvas de resistividad eléctrica en función de la temperatura (Fig. 4).



**Fig. 4:** Medición de resistividad eléctrica en función de la temperatura para una muestra de tracción de Fe - 30.5Mn - 5.0Si. La temperatura  $A_s$  se observa claramente en el calentamiento. En el enfriamiento, la temperatura  $M_s$  queda enmascarada por la transformación antiferromagnética de la fase fcc.

En las mediciones de dilatometría, en cambio, las temperaturas  $A_s$  y  $M_s$  pudieron ser determinadas sin dificultad, dado que las curvas son similares a las observadas para aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Co. En el caso de las muestras de tracción, una vez realizado este primer ciclo, marcamos suavemente las muestras en dos puntos de la zona más delgada (zona a ser deformada) y medimos la distancia entre marcas. En el caso de las muestras de compresión, medimos su longitud con un micrómetro. Luego colocamos las muestras en la máquina de ensayos mecánicos y las deformamos a 473 K. A continuación, las retiramos y medimos la nueva distancia entre marcas, o la nueva longitud, según el caso, para determinar la deformación aplicada. Finalmente las sumergimos en  $N_2$  líquido y volvimos a realizar una medición para determinar las posibles variaciones en las temperaturas de transformación. En el caso de las muestras de tracción, previamente quitamos las cabezas de las muestras con la cortadora por

electroerosión. De otra manera, éstas no entraban en la cámara del equipo de resistividad. En la Fig. 5 puede observarse un ejemplo de la secuencia seguida en una muestra de tracción.



**Fig. 5:** Secuencia de un experimento de medición de deformación en una muestra de tracción Fe - 30.5Mn - 5.0Si. 1) Medición de  $A_s$  por resistividad eléctrica. 2) Esquema de la deformación de la muestra a 473 K. 3) Nueva medición de las temperaturas de transformación por resistividad eléctrica. Nótese que las curvas fueron medidas siguiendo la dirección alfabética en las letras de "a" a "f". La diferencia que se encuentra entre los extremos del ciclo se debe a que partimos de un estado donde la cantidad de material en una u otra fase era ligeramente diferente a la del estado final.

### 2.3 Experimentos de Microscopía Electrónica de Transmisión

Realizamos observaciones con microscopía electrónica de transmisión (MET) sobre muestras Fe-Mn y Fe-Mn-Co. Para estudiar diferencias, observamos muestras cicladas térmicamente y no sometidas a ciclado. Para ello preparamos cilindros sólidos de 15

mm de largo y 2 mm de diámetro. A partir de cada cilindro preparamos dos muestras para dilatometría. El proceso de ciclado térmico lo llevamos a cabo en el dilatómetro Adamel, de la misma forma que el descrito en el Capítulo 2 para muestras de bajo contenido de Mn. Lo describimos aquí brevemente. Las muestras cicladas fueron calentadas en vacío hasta 1273 K en el dilatómetro, mantenidas así durante 15 minutos y enfriadas hasta temperatura ambiente a 10 K/s. Luego de esto les realizamos 9 ciclos térmicos entre temperatura ambiente y 710 K. Las muestras no cicladas, en cambio, sólo fueron sometidas al tratamiento térmico inicial. Obraamos de esta forma para partir desde la misma condición inicial en todos los casos. Luego de estos tratamientos, cortamos, de cada cilindro, varios disquitos de 0.3 mm a 0.5 mm de ancho. Pulimos cada disco con lija 600 hasta llegar a un ancho de 0.2 mm en cada uno. Preparamos las muestras de MET a partir de estos discos con la técnica de doble jet. Esta técnica consiste en pulir electrolíticamente las muestras enviando chorros continuos de solución electrolítica hacia sus dos caras para obtener una zona delgada que permita la observación. Como electrolito utilizamos una solución de 90% de ácido acético y 10% de ácido perclórico. Realizamos el pulido con un equipo doble jet Tenupol a temperatura ambiente, utilizando una tensión de 10 V a 12 V y una corriente de 44 mA. Pulimos electrolíticamente las muestras hasta observar que se formaba un pequeño orificio en las mismas. Usualmente esto lleva alrededor de 5 minutos.

Para realizar las observaciones utilizamos los dos microscopios electrónicos de transmisión existentes en el Centro Atómico Bariloche. Uno de ellos es un Philips EM 300 con un potencial acelerador de 100 kV. El otro es un Philips CM 200, con un potencial acelerador de 200 kV y la posibilidad de hacer observaciones de alta resolución (HREM). Para tener una idea sobre las características generales de los distintos estados microestructurales observamos entre 4 y 5 muestras distintas de cada aleación en cada estado de ciclado térmico. Detalles sobre la técnica de microscopía electrónica pueden consultarse en distintos textos sobre la materia [65H1, 78A1, 88L1, 97W1]. Respecto de la observación de defectos en la fase fcc, consultar refs. [57W1, 57W2, 68H1, 79B1]. Para el análisis de las micrografías utilizamos los programas de las referencias [97M1, 98A1].

### 2.3.1 Observaciones con Microscopía Electrónica de Transmisión

El objetivo de las observaciones con MET es el de identificar los cambios microestructurales debidos al ciclado térmico. Para ello observamos distintas muestras, cicladas y no cicladas. La estrategia fue la siguiente:

i) Muestras sin transformación martensítica. Realizamos observaciones en muestras Fe – 34% Mn. Esta aleación no posee transformación martensítica fcc/hcp. Esto nos da ciertas posibilidades que no conseguiríamos en muestras de menores contenidos de Mn. Por una parte, las muestras están completamente en fase fcc. Esto nos permitió aprender a identificar correctamente esta fase y a trabajar en la misma. Por otra parte, al no poseer transformación martensítica toda posible deformación presente en este material se debe exclusivamente al proceso de preparación de las muestras. Desde este punto de vista, estas observaciones nos dan una idea del estado de la microestructura de nuestras aleaciones antes de que se produzcan transformaciones martensíticas.

ii) Muestras con transformación martensítica no cicladas térmicamente. Observamos muestras de una aleación Fe – 25.9% Mn luego del primer enfriamiento desde 1273 K. Esta aleación tiene una temperatura de transformación martensítica  $M_s = 320$  K, por lo cual las muestras poseen las fases fcc y hcp. Este tipo de muestras nos permite estudiar el estado de la microestructura luego del tratamiento térmico y primer enfriamiento (incluyendo la primer transformación fcc→hcp), estado que tenemos que conocer para poder efectuar una comparación con muestras sometidas al proceso de ciclado térmico.

iii) Muestras cicladas térmicamente. En este caso utilizamos muestras de la misma aleación Fe – 25.9% Mn que en el punto anterior. Sometimos estas muestras al proceso de ciclado térmico descrito más arriba. La comparación entre lo observado en estas muestras y lo observado en las muestras no cicladas nos dará una pauta de los cambios microestructurales debidos al ciclado térmico.

## **3. Resultados**

### **3.1 Deformación Plástica de la Fase fcc**

Los experimentos de deformación plástica de aleaciones binarias y ternarias tienen como objetivo principal investigar si las temperaturas de transformación sufren cambios

comparables a los observados en los experimentos de ciclado térmico. Esto nos da la posibilidad de realizar un primer análisis de las causas de los cambios observados.

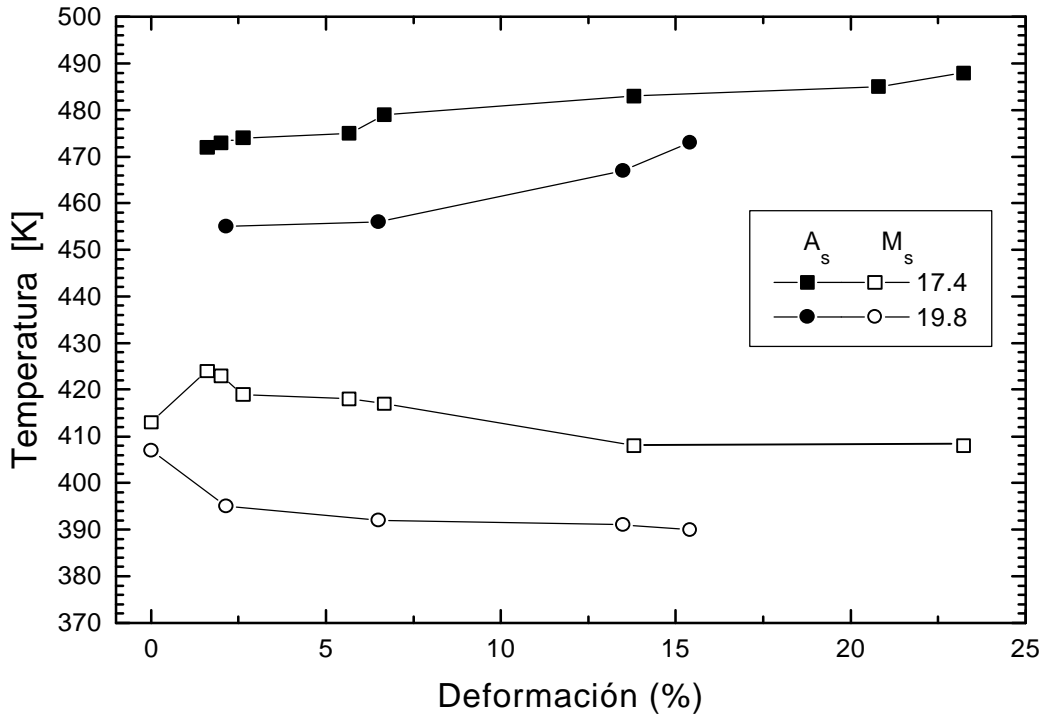
### 3.1.1 Aleaciones Binarias

En estos experimentos utilizamos dos aleaciones binarias (Tabla I), seleccionadas de forma tal que los resultados puedan ser comparados con algunos de los obtenidos en los experimentos de ciclado térmico. En la Tabla I también incluimos el valor de tensión de fluencia determinado en los ensayos mecánicos.

Muestra	Wt. % Mn	$\sigma_d$ [MPa]
1	17.4	242
2	19.8	150

**Tabla I:** Composición y tensión de fluencia a 553K de las muestras binarias utilizadas en experimentos de deformación plástica de la fase fcc.

En los experimentos impusimos deformaciones que van desde un 1% a un 23% aproximadamente. Los valores obtenidos para las temperaturas de transformación son los de la Fig. 6. Es importante recordar que en este gráfico, cada par de temperaturas de transformación y retransformación fue determinado utilizando una muestra distinta de una misma aleación.



**Fig. 6:** Temperaturas de transformación medidas con dilatometría en los experimentos de deformación plástica de la fase fcc en aleaciones binarias Fe-Mn.

### 3.1.2 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Co

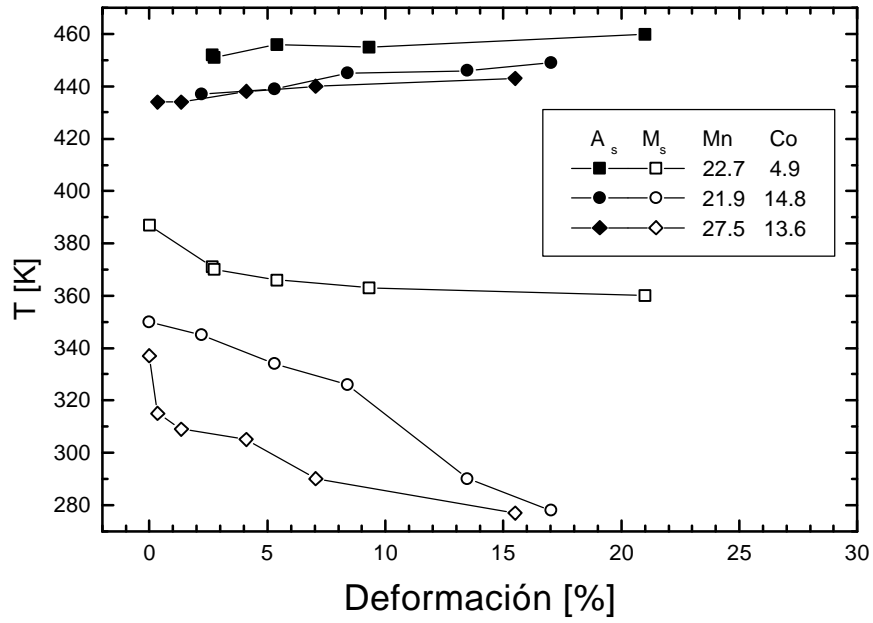
En estos experimentos utilizamos dos aleaciones ternarias (Tabla II), seleccionadas de forma tal que los resultados puedan dar una indicación del efecto del agregado de Co en estas aleaciones, además de permitir una comparación con lo hallado en los experimentos de ciclado térmico.

Muestra	Wt. % Mn	Wt. % Co	$\sigma_d$ [MPa]
1	22.7	4.9	152
2	21.9	14.8	144
3	27.5	13.6	185

**Tabla II:** Composición química y tensión de fluencia a 553 K de las muestras ternarias Fe-Mn-Co utilizadas en experimentos de deformación plástica de la fase fcc.

En la Fig. 7 observamos las temperaturas de transformación obtenidas luego de someter a las muestras a distintos grados de deformación.

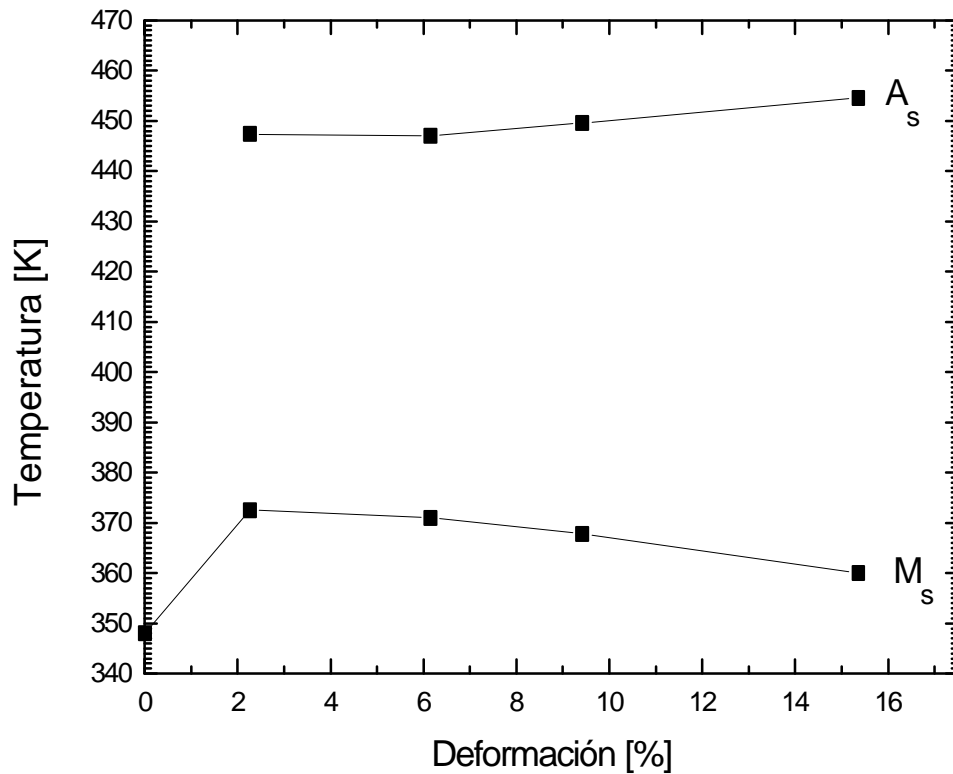




**Fig. 7:** Temperaturas de transformación medidas con dilatometría en los experimentos de deformación plástica de la fase fcc en aleaciones ternarias Fe-Mn-Co.

### 3.1.3 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Si (CAB)

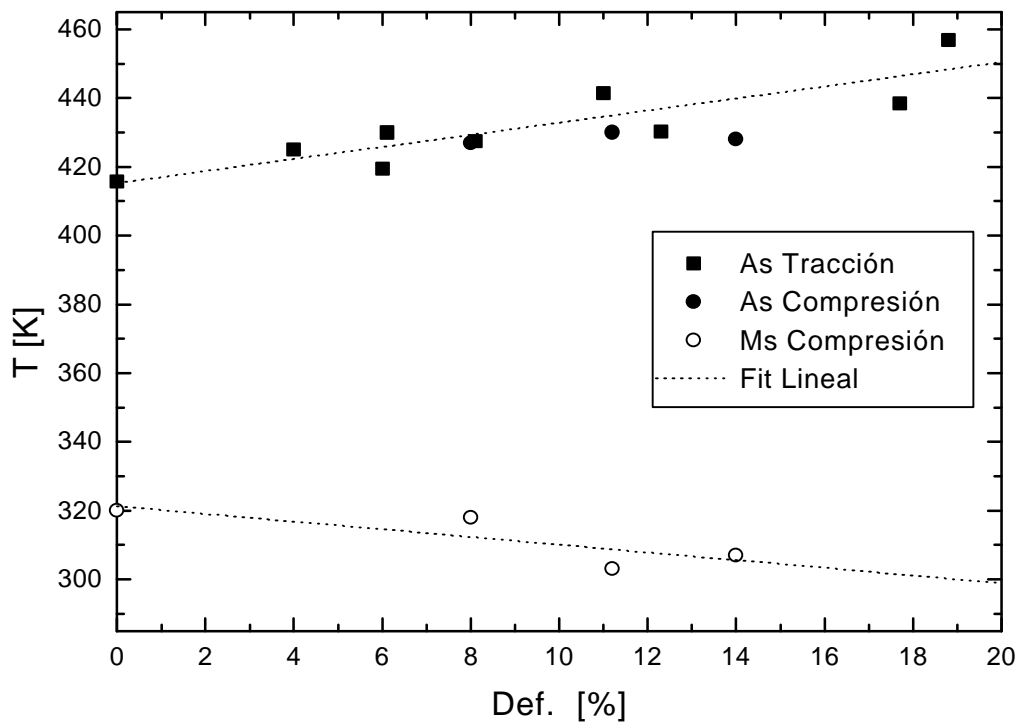
Utilizamos una aleación ternaria Fe – 23% Mn – 6% Si (nominal), al solo efecto de comparar los resultados con lo hallado en las aleaciones binarias y ternarias con Co, y en el experimento de ciclado térmico. En esta aleación tenemos  $\sigma_d = 105$  MPa. En la Fig. 8 observamos las temperaturas de transformación obtenidas luego de introducir distintos grados de deformación en las muestras.



**Fig. 8:** Temperaturas de transformación medidas con dilatometría en los experimentos de deformación plástica de la fase fcc en una aleación ternaria Fe - 23.0Mn - 6.0Si.

#### 3.1.4 Aleaciones Ternarias: Fe-Mn-Si (RUB)

Utilizamos una aleación ternaria Fe – 30.5% Mn – 5.0% Si (nominal). Este experimento nos permite, además de determinar el efecto de la deformación plástica de la fase fcc sobre las temperaturas de transformación martensítica, comparar los efectos de realizar deformaciones en tracción y en compresión. En esta aleación tenemos  $\sigma_d = 120$  MPa. En la Fig. 9 observamos las temperaturas de transformación obtenidas luego de introducir distintos porcentajes de deformación en las muestras.

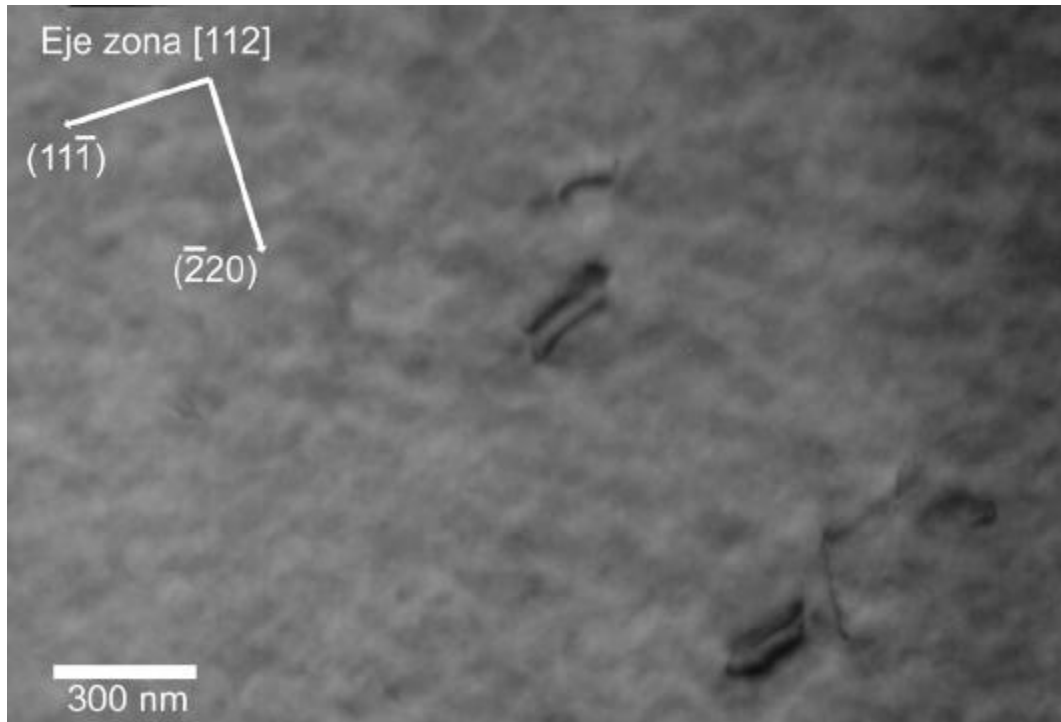


**Fig. 9:** Variación de las temperaturas de transformación martensítica en muestras Fe - 30.5% Mn - 5.0% Si (RUB). La deformación fue impuesta tanto por compresión como por tracción, aunque en este último caso no pudimos determinar las temperaturas  $M_s$  (ver texto).

## 3.2 Observaciones con Microscopía Electrónica de Transmisión

### 3.2.1 Aleación sin Transformación Martensítica

En primer lugar realizamos observaciones en muestras de una aleación Fe – 34% Mn. Esta aleación no posee transformación martensítica, por lo cual lo único que se observa es la fase fcc. En las observaciones detectamos una cantidad relativamente pequeña de defectos cristalinos. En particular, observamos la presencia de fallas de apilamiento y algunas dislocaciones aisladas. En la foto de la Fig. 10 observamos una región típica de las observadas en las muestras de esta aleación. La foto fue tomada con el microscopio EM 300, con una magnificación de 42300 $\times$ . Es una observación de campo claro en el eje de zona  $[112]_{\text{fcc}}$ , en condición de dos haces con la reflexión  $(11\bar{1})$ .



**Fig. 10:** Fotografía tomada con el microscopio Philips EM 300 en una muestra Fe – 34% Mn sin transformación martensítica (fase fcc). Eje de zona  $[112]_{\text{fcc}}$ . Imagen de campo claro en condición de dos haces con  $\bar{g} = [11\bar{1}]$ .

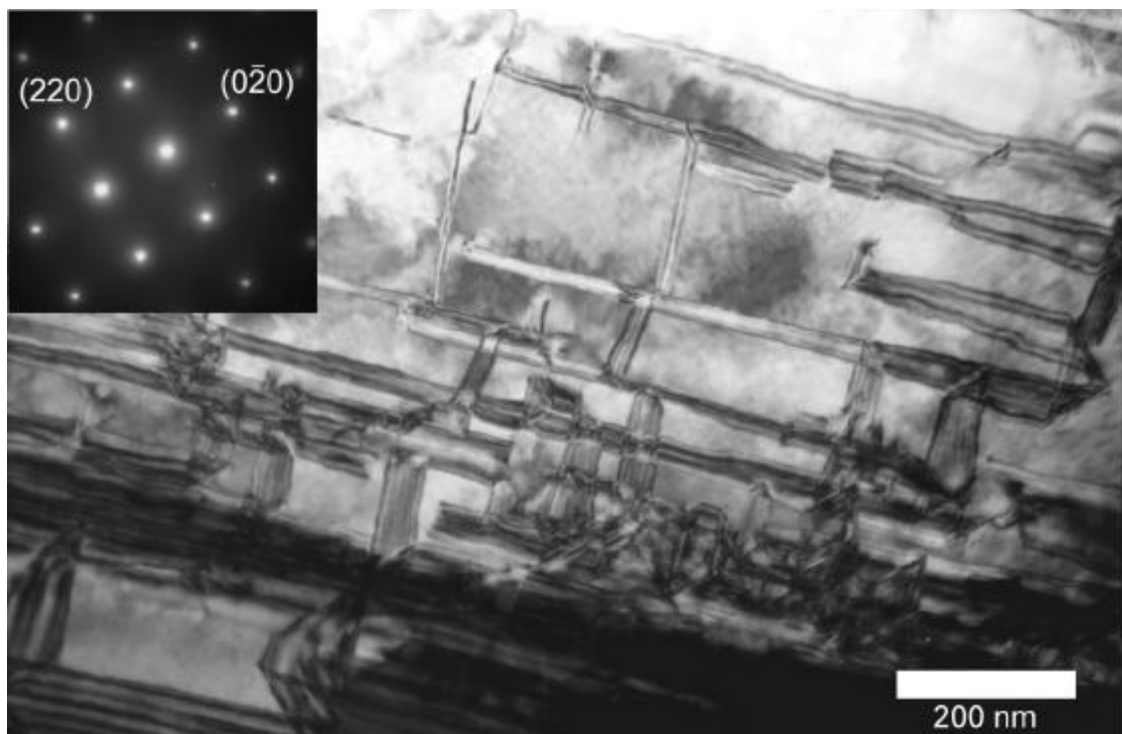
Todo lo que se observa en la fotografía corresponde a un mismo grano y a la fase fcc. Allí vemos algunas fallas de apilamiento y dislocaciones aisladas. No observamos una interacción entre estos defectos. Por otra parte, la densidad de defectos observada es baja.

### 3.2.2 Muestras con Transformación Martensítica No Cicladas

En este caso utilizamos muestras de una aleación Fe – 25.9% Mn. Esta aleación presenta transformación martensítica, pero la cantidad de martensita formada es lo suficientemente baja como para permitir la observación de las fases fcc y hcp en la misma muestra. Por una cuestión de claridad en la presentación de los resultados, separamos las observaciones realizadas en las fases fcc y hcp.

### 3.2.2.1 Observaciones en fcc (No Ciclada)

En la fase fcc de estas muestras observamos una gran cantidad de fallas de apilamiento. Estas fallas tienden a ser largas de forma tal que sus extremos se ubican en bordes de grano, en placas de martensita, en otras fallas de apilamiento y, en algunos casos, en dislocaciones aisladas. En la Fig. 11 mostramos una fotografía tomada con el microscopio CM 200 de una región de fase fcc típica de estas muestras. Es una foto en campo claro correspondiente al eje de zona  $[001]_{\text{fcc}}$ , tomada con una magnificación de  $60000\times$ .



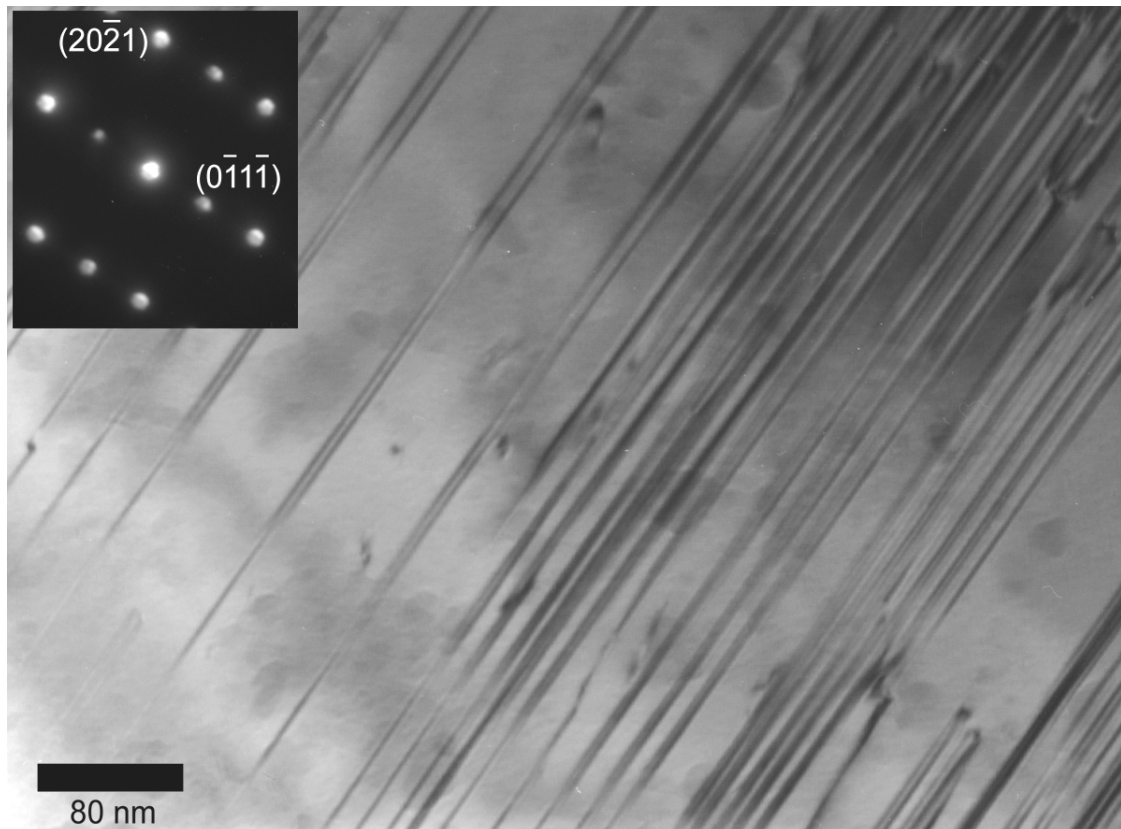
**Fig. 11:** Fotografía tomada con el microscopio Philips CM 200 en una muestra Fe – 25.9% Mn luego de la primera transformación martensítica (fase fcc). Eje de zona  $[001]_{\text{fcc}}$ . Imagen de campo claro en el eje de zona. El recuadro muestra el patrón de difracción correspondiente, orientado consistentemente con la imagen.

En la foto observamos fallas de apilamiento que están en dos direcciones distintas. Las trazas de estas fallas están en los cuatro posibles planos  $\{111\}_{\text{fcc}}$ . Dado que el eje de zona es  $[001]_{\text{fcc}}$  las fallas que están en planos  $(111)_{\text{fcc}}$  y  $(\bar{1}11)_{\text{fcc}}$  tienen la misma traza. Otro tanto sucede con aquellas cuyos planos de falla son  $(1\bar{1}1)_{\text{fcc}}$  y  $(11\bar{1})_{\text{fcc}}$ . Tanto en

la fotografía de la Fig. 11 como en las observaciones realizadas en otras muestras no cicladas no detectamos la presencia de arreglos de dislocaciones en la matriz.

### 3.2.2.2 Observaciones en hcp (No Ciclada)

En el caso de la fase hcp de muestras no cicladas, observamos la presencia de una gran cantidad de fallas de apilamiento, como podemos observar en la Fig. 12.

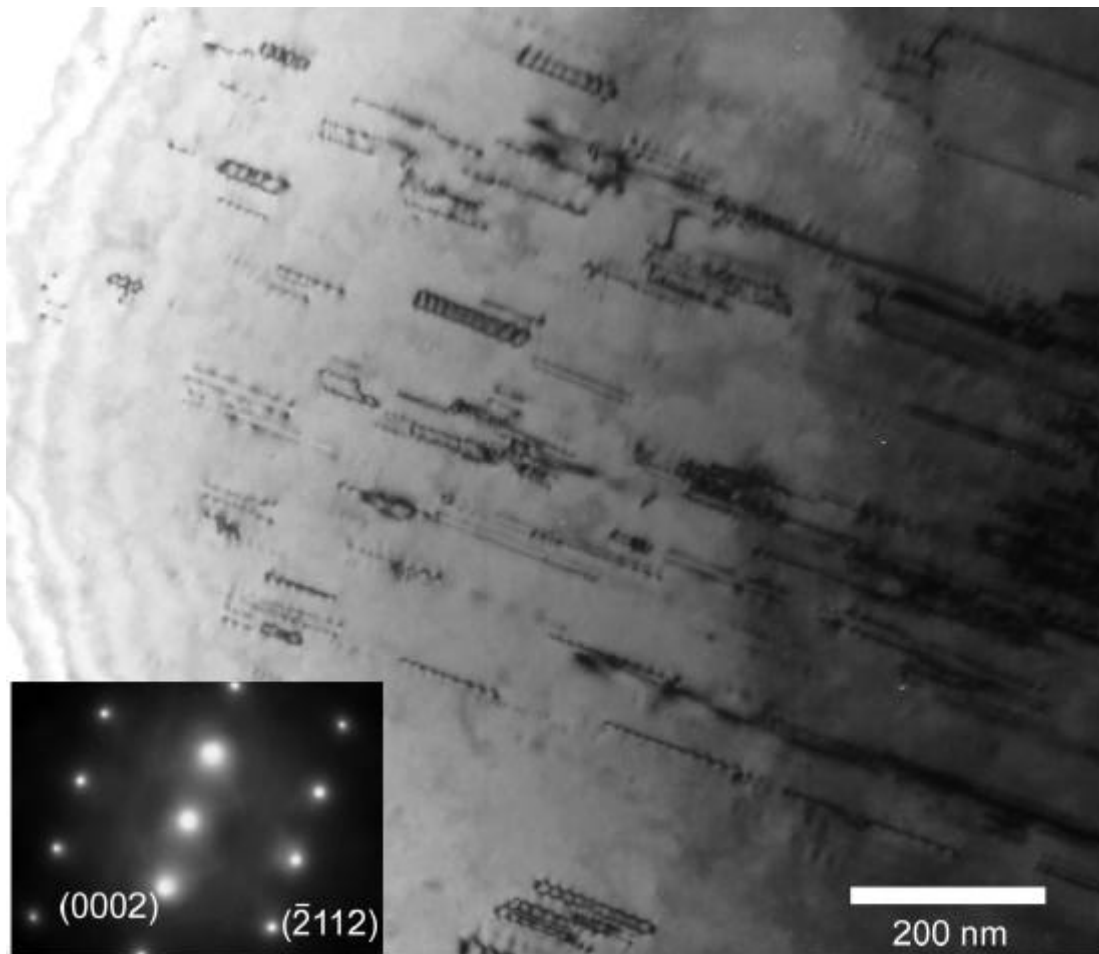


**Fig. 12:** Fotografía tomada con el microscopio Philips CM 200 en una muestra Fe – 25.9% Mn luego de la primera transformación martensítica (fase hcp). Eje de zona  $[0\bar{1}12]_{\text{hcp}}$ . Imagen de campo claro en condición de dos haces con  $\bar{g} = [2\bar{1}\bar{1}0]$ . El recuadro muestra el patrón de difracción correspondiente, orientado consistentemente con la imagen.

La foto de la Fig. 12 corresponde al eje de zona  $[0\bar{1}12]_{\text{hcp}}$ . La tomamos en condición de dos haces con la reflexión  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , con una magnificación de  $125000\times$  en el microscopio CM 200. La traza de estas fallas es perpendicular a la dirección  $[0\bar{1}1\bar{1}]$ , por lo cual estas fallas de apilamiento están en el plano basal de la martensita  $(0001)_{\text{hcp}}$ .

En general observamos que corren de un extremo al otro de la placa martensítica, si bien algunas de ellas terminan en dislocaciones.

La fotografía de la Fig. 13 nos muestra otros defectos hallados en la fase hcp. En este caso tomamos la fotografía con una magnificación de 60000× en el microscopio CM 200. El eje de zona es  $[01\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ , y la imagen está tomada en condición de dos haces con la reflexión  $[0002]$ .



**Fig. 13:** Fotografía tomada con el microscopio Philips CM 200 en una muestra Fe – 25.9% Mn luego de la primer transformación martensítica (fase hcp). Eje de zona  $[01\bar{1}0]_{\text{hcp}}$ . Imagen de campo claro en condición de dos haces con  $\bar{g} = [0002]$ . El recuadro muestra el patrón de difracción correspondiente, orientado consistentemente con la imagen.

Los defectos que observamos en la Fig. 13 son dislocaciones. En esta orientación, el plano basal es perpendicular al plano de la imagen y no se observan las fallas. Las dislocaciones están alineadas, y si bien no determinamos su dirección y vector de

Burgers, observamos que su traza es perpendicular a la dirección  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . Esto indica que estas dislocaciones están en el plano basal de la martensita  $(0001)_{\text{hcp}}$ .

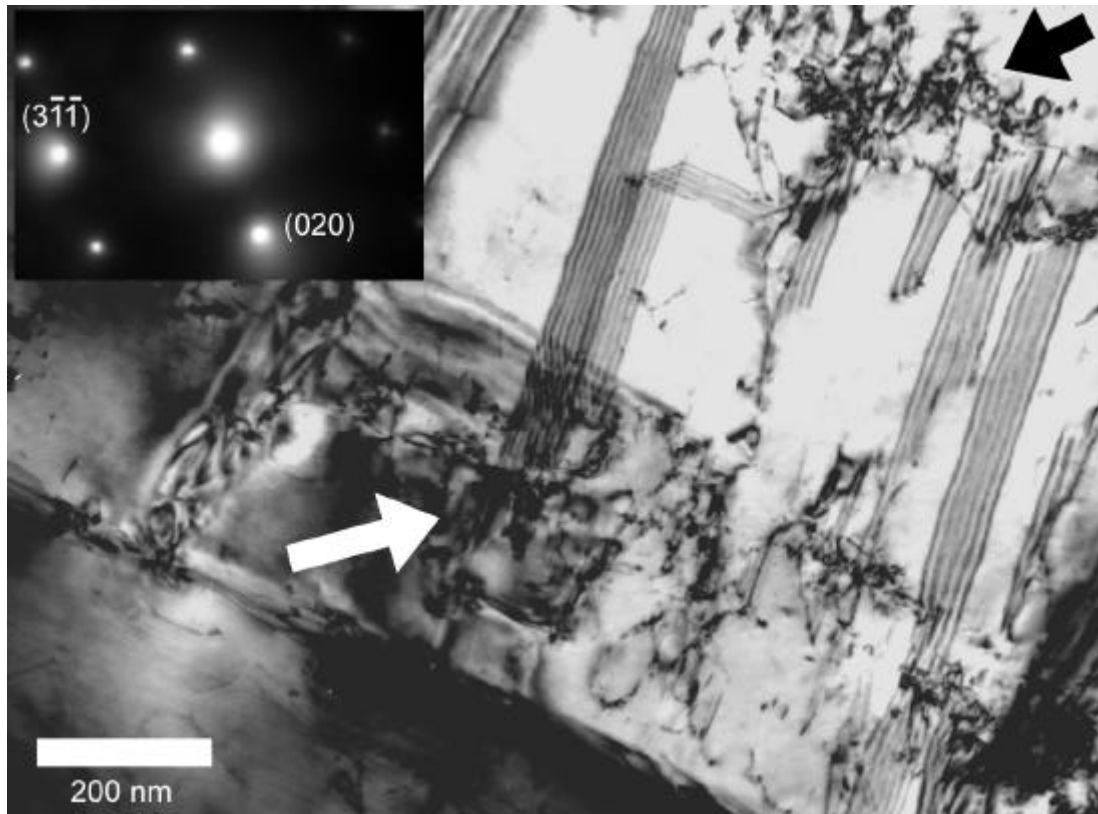
### 3.2.3 Muestras Cicladas

En este caso, y a fines de realizar una comparación válida, también observamos muestras de la misma aleación Fe – 25.9% Mn utilizada para el caso de muestras no cicladas. La diferencia es que en este caso, como explicamos más arriba, las muestras fueron sometidas a 10 ciclos térmicos.

#### 3.2.3.1 *Observaciones en fcc (Ciclada)*

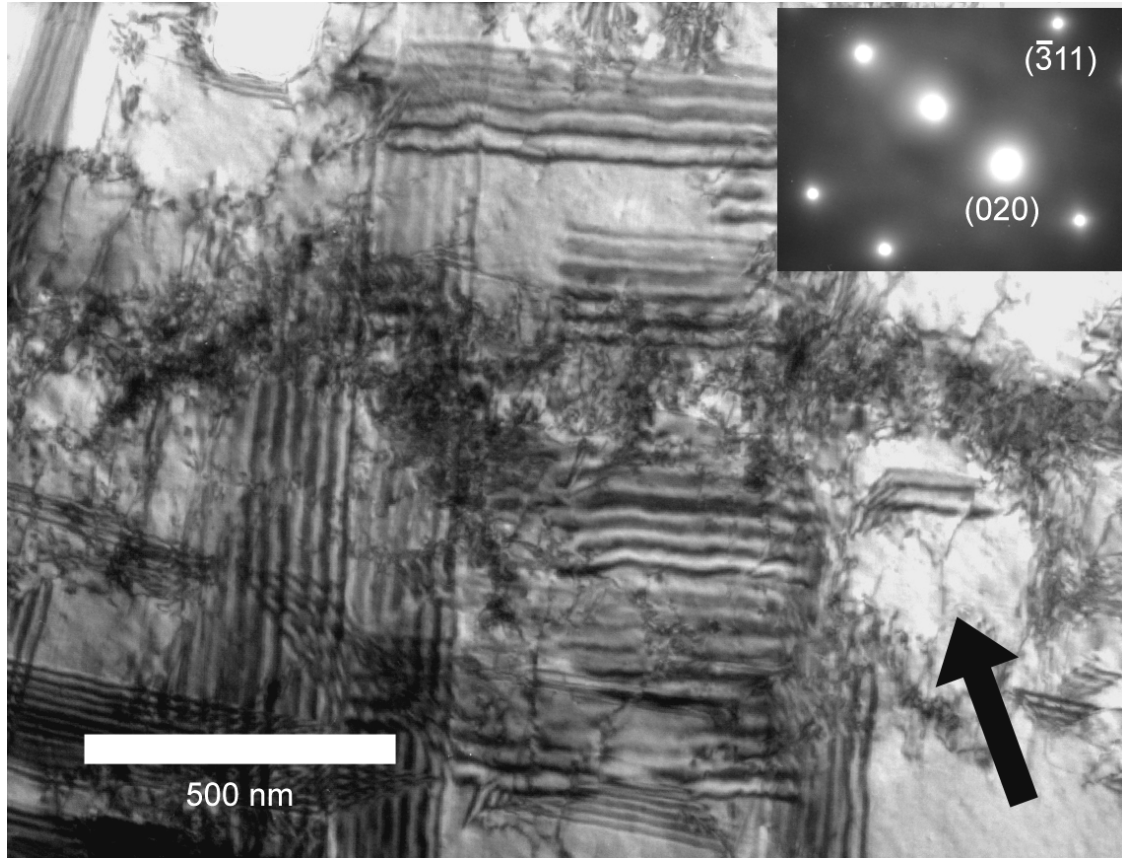
Observamos que la microestructura de la fase fcc sufrió importantes cambios en comparación a lo observado previamente en las muestras no cicladas. En la Fig. 14 vemos un ejemplo de este tipo de microestructura. Esta fotografía de campo claro la tomamos con el microscopio CM 200, en el eje de zona  $[103]_{\text{fcc}}$  con una magnificación de 60000 $\times$ .





**Fig. 14:** Fotografía tomada con el microscopio Philips CM 200 en una muestra Fe – 25.9% Mn luego del proceso de ciclado térmico (fase fcc). Eje de zona  $[103]_{\text{fcc}}$ . Imagen de campo claro en el eje de zona. El recuadro muestra el patrón de difracción correspondiente, orientado consistentemente con la imagen. Las flechas indican las zonas donde las fallas de apilamiento interactúan con bosques de dislocaciones.

En este caso, observamos la presencia de dislocaciones, tanto aisladas como agrupadas en bosques. En particular, la presencia de estos bosques de dislocaciones es propia de las muestras cicladas térmicamente, dado que no los habíamos observado en las muestras no cicladas. Estos bosques de dislocaciones interactúan con las fallas de apilamiento, lo cual está indicado con flechas en la Fig. 14. Podemos ver que la mayor parte de las fallas de apilamiento tienen uno de sus extremos en bosques de dislocaciones. La Fig. 15 nos muestra otro ejemplo de la microestructura de las muestras cicladas. También es una imagen de campo claro, esta vez utilizando una magnificación de 40000 $\times$ . El eje de zona es el mismo que el de la Fig. 14.

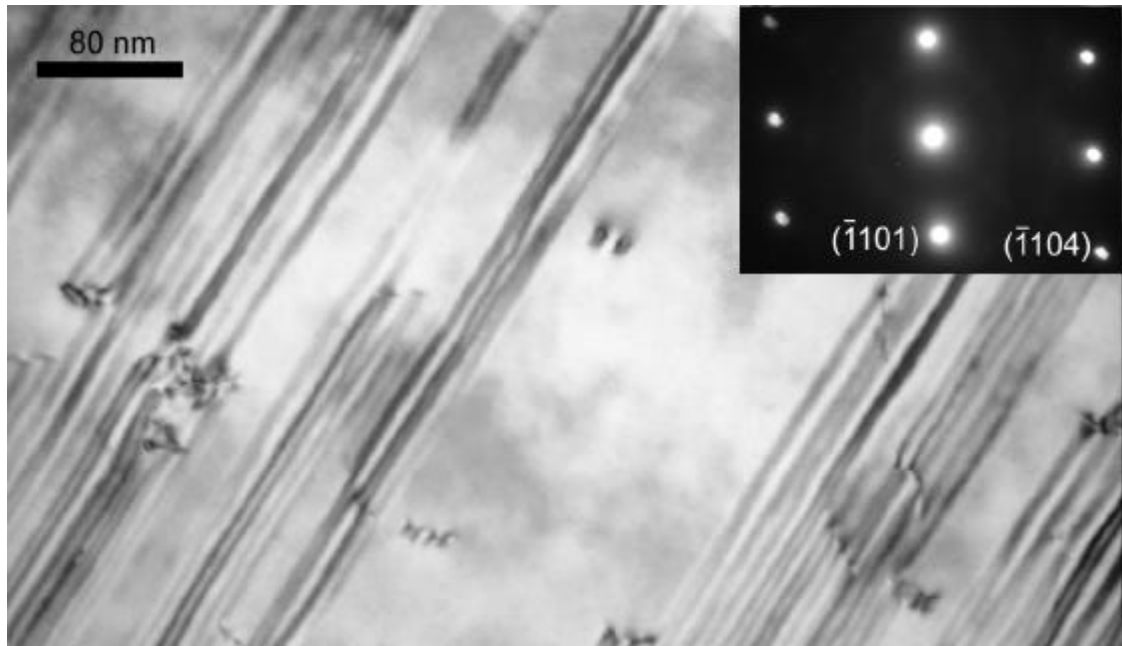


**Fig. 15:** Fotografía tomada con el microscopio Philips CM 200 en una muestra Fe – 25.9% Mn luego del proceso de ciclado térmico (fase fcc). Eje de zona  $[103]_{\text{fcc}}$ . Imagen de campo claro en el eje de zona. El recuadro muestra el patrón de difracción correspondiente, orientado consistentemente con la imagen. La flecha indica una falla de apilamiento atrapada en una región fuertemente deformada.

Aquí observamos fallas de apilamiento en dos direcciones consistentes con diferentes planos  $(111)_{\text{fcc}}$ . También observamos la presencia de bosques de dislocaciones. De hecho, algunas fallas de apilamiento parecen estar atrapadas en el espacio que queda entre los bosques de dislocaciones. Esto es particularmente evidente si observamos fallas aisladas, como la de la zona indicada con una flecha en la Fig. 15.

### 3.2.3.2 Observaciones en hcp (Ciclada)

En la fase hcp de muestras cicladas encontramos una microestructura muy similar a la ya observada en muestras no cicladas. En la Fig. 16 mostramos un ejemplo típico.



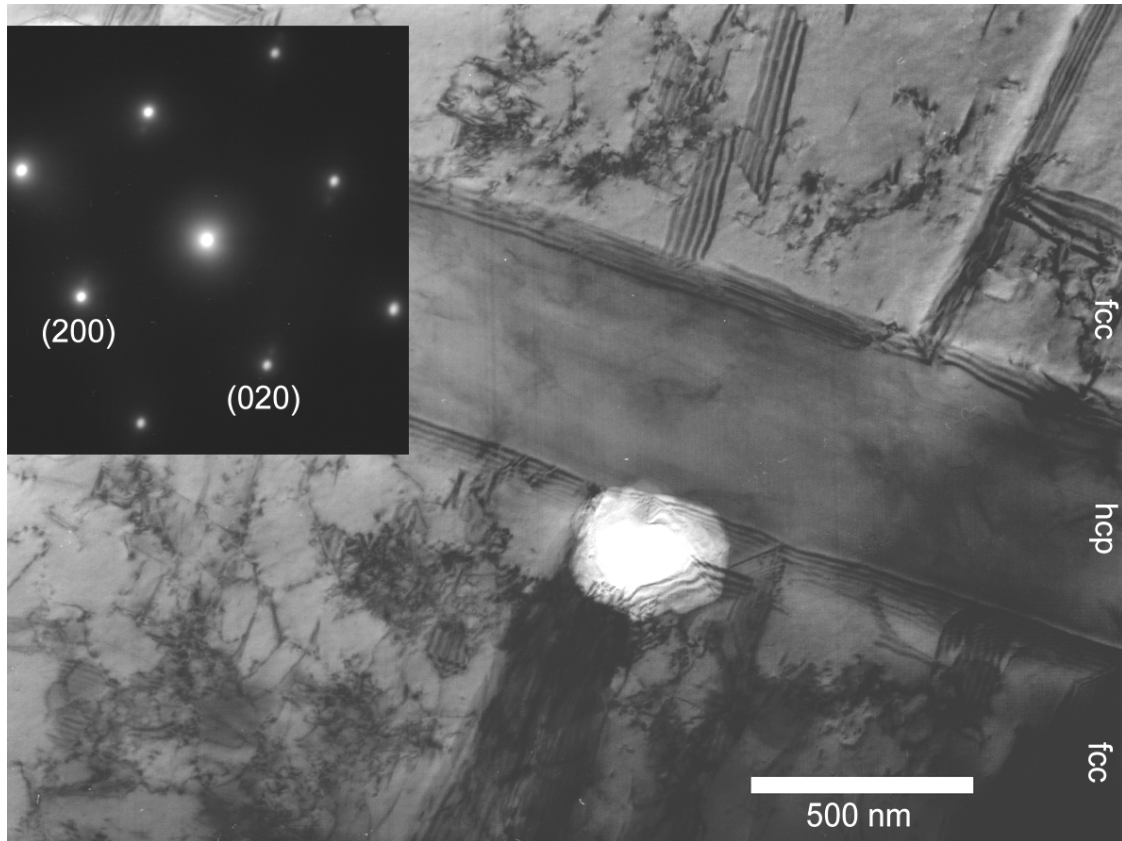
**Fig. 16:** Fotografía tomada con el microscopio Philips CM 200 en una muestra Fe – 25.9% Mn luego del proceso de ciclado térmico (fase hcp). Eje de zona  $[5\bar{7}23]_{\text{hcp}}$ . Imagen de campo claro en el eje de zona. El recuadro muestra el patrón de difracción correspondiente, orientado consistentemente con la imagen.

Esta es una imagen de campo claro, tomada con  $125000\times$  en el microscopio CM 200. El eje de zona es  $[5\bar{7}23]_{\text{hcp}}$  (en notación de 3 índices corresponde al  $[1\bar{3}1]_{\text{hcp}}$ ). Para comprobar el plano de fallas hicimos lo siguiente. Supusimos que dicho plano es  $(0001)_{\text{hcp}}$  basándonos en la observación de muestras no cicladas. Así, en este eje de zona, la traza de las fallas debería estar en la dirección  $[31\bar{4}0]$ . Comprobamos esto midiendo el ángulo respecto de la dirección  $[\bar{1}104]$ , que resultó de  $94^\circ$  según lo esperado. Además de las fallas de apilamiento del plano basal observamos la presencia de dislocaciones aisladas. En algunos casos, las fallas de apilamiento terminan en dichas dislocaciones.

### 3.2.3.3 Deformación Alrededor de Placas de Martensita (Ciclada)

Para dar una idea un poco más amplia del aspecto de la microestructura de muestras cicladas presentamos un ejemplo de una zona donde se ven las fases fcc y hcp. En la fotografía de la Fig. 17 ambas fases están presentes. La banda oscura que corre desde el vértice superior izquierdo de la imagen al inferior derecho corresponde a la fase hcp. El

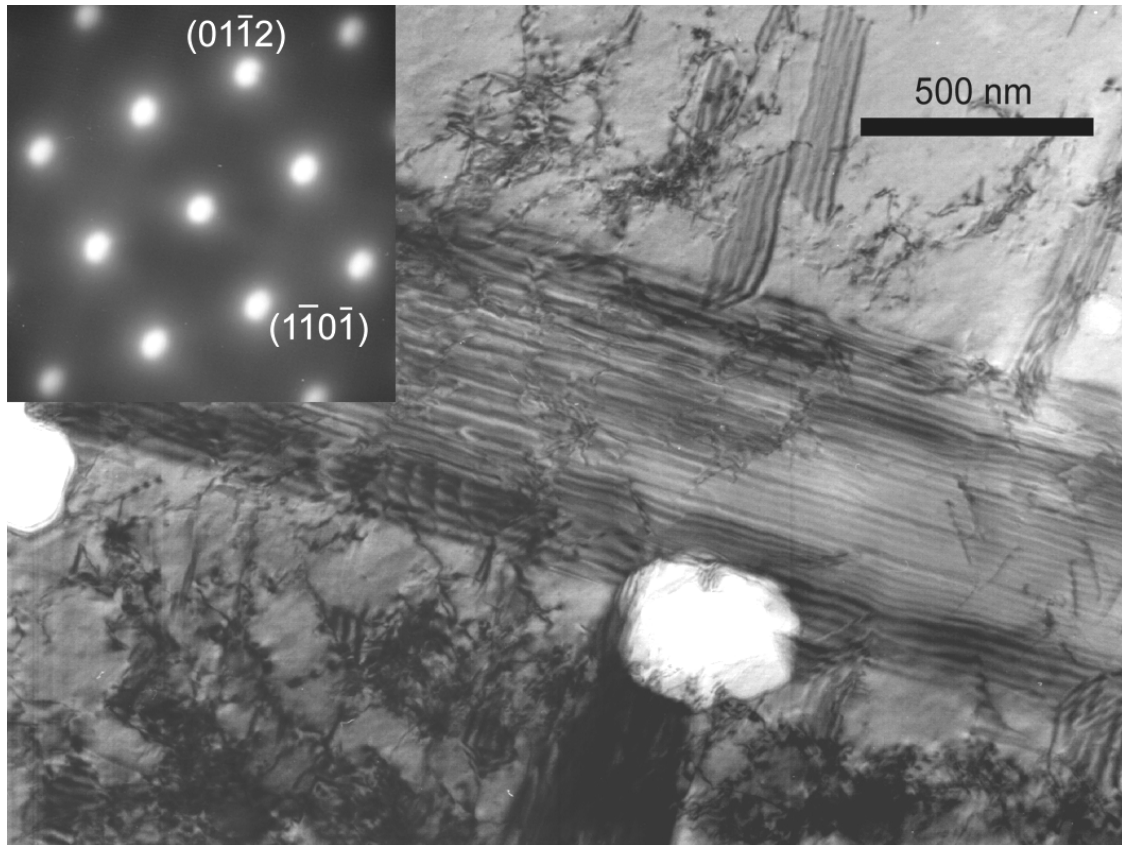
resto a la fase fcc. Las zonas blancas son pequeños agujeros dejados por el pulido electrolítico.



**Fig. 17:** Fotografía tomada con el microscopio Philips CM 200 en una muestra Fe – 25.9% Mn luego del proceso de ciclado térmico. En la fotografía están indicadas las zonas de fase fcc y hcp. Eje de zona  $[100]_{fcc}$ . Imagen de campo claro en el eje de zona. El recuadro muestra el patrón de difracción correspondiente, orientado consistentemente con la imagen.

Tomamos esta fotografía con el microscopio CM 200 con una magnificación 30000 $\times$ . La orientación corresponde al eje de zona  $[100]_{fcc}$  exacto. Observamos en la imagen que la fase fcc que rodea a la placa de martensita está fuertemente deformada. En la matriz se ve la presencia de bosques de dislocaciones y algunas fallas de apilamiento. El contraste de franjas que se ve en los bordes de la placa de martensita se produce porque la misma está inclinada respecto de la superficie de la muestra. En la Fig. 18 mostramos la misma zona de esta muestra, con la misma magnificación, pero rotada de forma tal que el eje de zona es  $[0\bar{1}1]_{hcp}$ . En esta situación podemos observar las fallas del plano basal de la martensita dentro de la placa. En esta orientación también se revela la

presencia de algunas dislocaciones aisladas en la fase hcp. De todas formas, podemos ver que la deformación plástica se ha concentrado en la matriz antes que en la martensita.



**Fig. 18:** Fotografía tomada con el microscopio Philips CM 200 en una muestra Fe – 25.9% Mn luego del proceso de ciclado térmico. En la fotografía están indicadas las zonas de fase fcc y hcp. Eje de zona  $[0\bar{1}1]_{\text{hcp}}$ . Imagen de campo claro en el eje de zona. El recuadro muestra el patrón de difracción correspondiente, orientado consistentemente con la imagen.

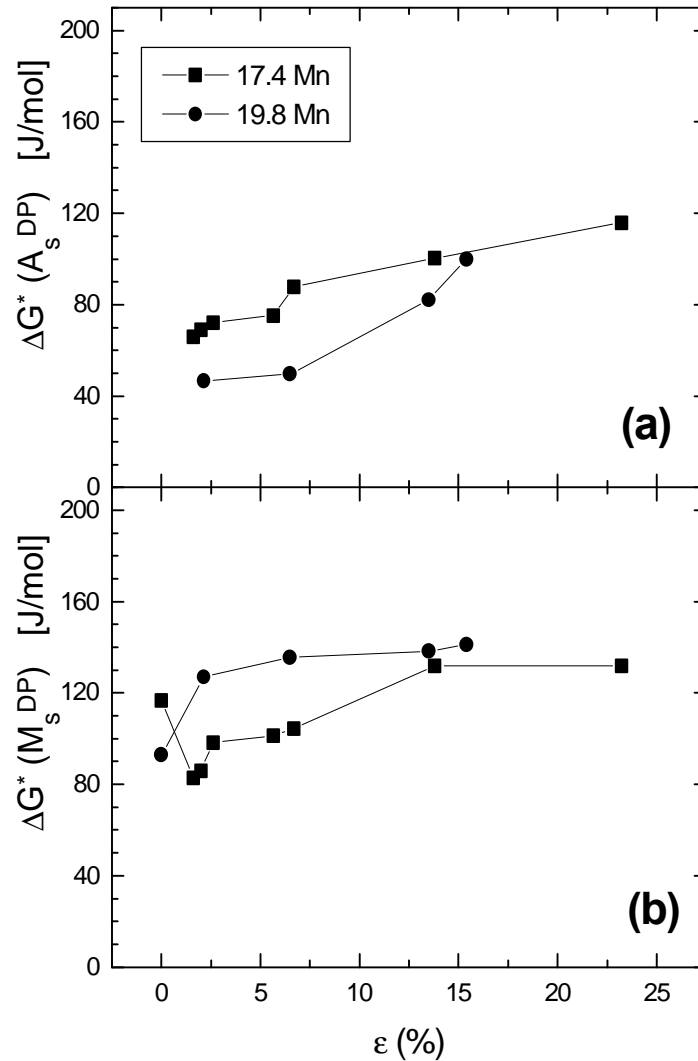
#### 4. Discusión

Discutiremos aquí lo hallado en los experimentos de deformación plástica de la fase fcc y en las observaciones de microscopía electrónica. Los objetivos principales de estos estudios han sido el de entender el efecto del ciclado térmico y el de verificar y refinar el modelo propuesto en el Capítulo anterior. Con estos objetivos en mente realizamos esta discusión.

## 4.1 RCTs en los Experimentos de Deformación Plástica

### 4.1.1 Binario Fe-Mn

En la Fig. 19 presentamos las RCTs correspondientes a los experimentos de deformación plástica de la fase fcc en aleaciones binarias Fe-Mn, calculadas en la misma forma que aquellas presentadas en el Capítulo 4 para los experimentos de ciclado térmico.



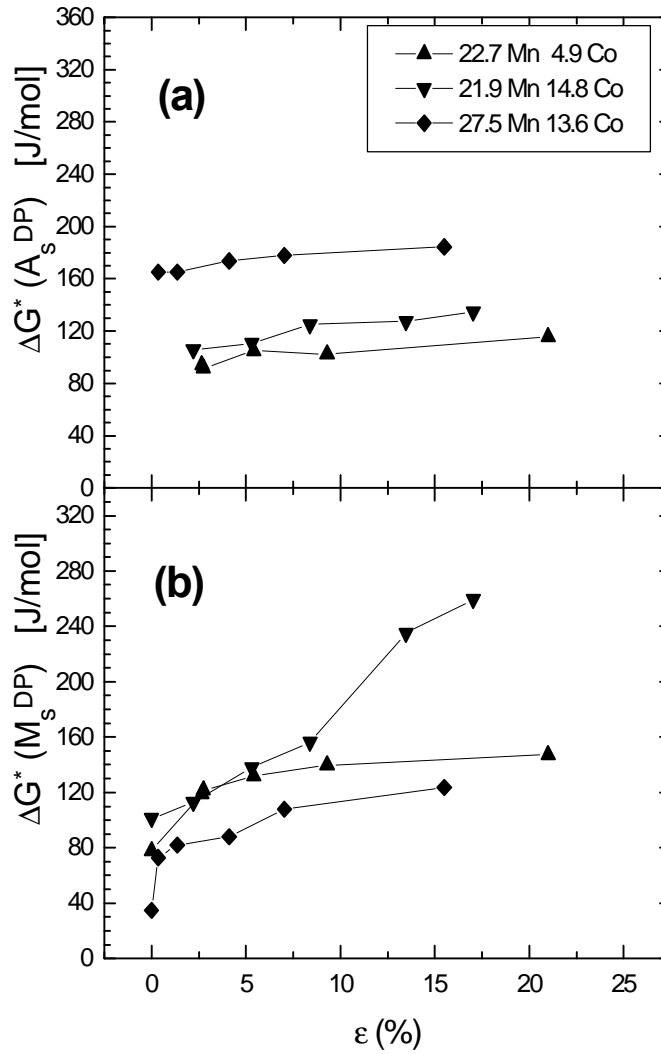
**Fig. 19:** Las RCTs para la transformación (a) fcc/hcp y (b) hcp/fcc en Fe-Mn como función de la deformación plástica  $\epsilon$  introducida en la fase fcc.

En el caso de la transformación directa fcc→hcp (Fig. 19b), y para la aleación con 17.4 %Mn, observamos dos comportamientos bien diferenciados. En el intervalo de bajas

deformaciones ( $\varepsilon < 1.6\%$ ) la RCT decrece con el aumento de la deformación. En este intervalo, la deformación plástica de la fase fcc está promoviendo la transformación martensítica. Para deformaciones mayores, la RCT aumenta con el aumento de la deformación, es decir, la transformación está siendo progresivamente inhibida. Este patrón de RCTs es similar al observado en los experimentos de ciclado térmico. En la aleación que contiene 19.8 %Mn no notamos efectos de promoción. Esto puede deberse tanto a que en dicha aleación hemos trabajado con deformaciones mayores, como a que la  $M_s(3)$  no pudo ser observada porque esta transformación ocurre al desmontar la muestra de la Instron, tal como se explicó en la Sección 2.2.1 de este Capítulo. De todas formas, sí pueden observarse en esta aleación los efectos de inhibición reflejados en el aumento de la RCT con la deformación. En la transformación inversa hcp $\rightarrow$ fcc sólo se observa el proceso de inhibición de la transformación martensítica, tal como ocurre en los experimentos de ciclado térmico.

#### 4.1.2 Aleaciones ternarias Fe-Mn-Co

Las RCTs correspondientes a los experimentos de deformación plástica en aleaciones ternarias Fe-Mn-Co se muestran en la Fig. 20. Allí observamos nuevamente sólo efectos de inhibición, tanto en la transformación como en la retransformación. Es posible que también en este conjunto de muestras, los procesos de promoción de la transformación hayan quedado enmascarados por el procedimiento experimental seguido.



**Fig. 20:** Las RCTs para la transformación (a) fcc/hcp y (b) hcp/fcc en Fe-Mn-Co como función de la deformación plástica  $\epsilon$  introducida en la fase fcc.

#### 4.1.3 Efecto de la Deformación Plástica de la Fase fcc

Diseñamos los experimentos de deformación plástica de forma tal de ir incrementando la densidad de defectos cristalinos en la fase fcc. Como podemos observar en las Figs. 19 y 20, la introducción de deformación plástica en la fase fcc produce un efecto de inhibición de la transformación martensítica que es cualitativamente el mismo que el observado en los experimentos de ciclado térmico. Este hecho es compatible con la idea, planteada en el modelo, de que el responsable de la etapa de inhibición observada en los experimentos de ciclado térmico es el incremento en la densidad de defectos de la



fase fcc. De todas maneras, cabe aclarar que no esperamos que los experimentos de compresión o tracción modifiquen la microestructura del material de la misma forma que el proceso de ciclado térmico. De hecho, en los experimentos de compresión sólo se forman los defectos compatibles con la dirección de aplicación de la carga mecánica en cada grano. En los experimentos de ciclado térmico, por otro lado, si la deformación tiene lugar debido al cambio de volumen entre las fases, es esperable que los defectos se formen en una manera más isotrópica, debido a la existencia de distintas variantes cristalinas. Por otro lado, sólo en la muestra que contiene 17.4% Mn se observan efectos de promoción en los experimentos de deformación plástica. Como explicamos más arriba, esto puede deberse al hecho de que la  $M_s(3)$  no pudo medirse en estos experimentos debido al tipo de procedimiento adoptado.

Otro punto importante es que este análisis indica que la magnitud de los cambios de las RCTs producidas por los experimentos de ciclado térmico y deformación plástica son comparables. Además, son del mismo orden que los valores absolutos de las RCTs para la transformación martensítica. Esto nos lleva a enfatizar que para analizar los valores de  $\Delta G^*$  es necesario tener materiales con condiciones iniciales muy parecidas, que hayan sido sometidos a los mismos tratamientos termomecánicos.

En relación a los experimentos realizados en aleaciones Fe-Mn-Si (Figs. 8 y 9), observamos también efectos de promoción e inhibición. En estos casos observamos que el efecto de deformar la fase fcc es mayor que el del ciclado térmico [88S1]. Esto es compatible con observaciones de otros autores que indican que un ciclado térmico similar al realizado aquí no deforma mayormente a la matriz [93M1]. De todas formas, la deformación plástica directamente inducida en la matriz de las aleaciones Fe-Mn-Si tiene el mismo efecto sobre las temperaturas de transformación martensítica que la inducida en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Co.

## **4.2 Observaciones con Microscopía Electrónica**

### **4.2.1 Observaciones en la Fase fcc**

Las observaciones de la fase fcc de estos materiales permiten definir tres estados:

a) **Estado no deformado.** En la muestra sin transformación martensítica estudiada (Fe – 34% Mn, Fig. 10) observamos que la matriz contiene una baja cantidad de defectos cristalinos. Que la densidad de dislocaciones sea baja es una indicación de que los tratamientos termomecánicos previos que hemos realizado sobre las muestras (templado en agua desde 1273 K, corte con spark cutter, torneado, recocido y nuevo templado desde 1273 K) no producen una cantidad de deformación plástica apreciable, o bien que el tratamiento térmico final ha sido suficiente para remover la posible deformación existente en el material. Por otra parte, no podemos extraer conclusión definitiva respecto de la baja densidad de fallas. Esto se debe a que la energía de fallas aumenta con el aumento en el contenido de Mn. De todas formas, hemos observado la presencia de algunas fallas de apilamiento. Esto indica que estas podrían ser inducidas en mayor número aplicando una deformación adecuada, pero que esto no ha sucedido en los tratamientos previos. Esta observación indirecta está en línea con una de las suposiciones del modelo planteado: la deformación inicial en las muestras, en particular en la fase fcc, es baja.

b) **Estado luego de la primer transformación martensítica.** Mostramos un ejemplo del estado microestructural de la fase fcc luego de la primer transformación martensítica en la Fig. 11. En este caso, observamos la presencia en la matriz de fallas de apilamiento. Estas fallas de apilamiento están en planos  $\{111\}$  y, como fue discutido en el Capítulo 1, pueden actuar como sitios de nucleación de la martensita hcp. La presencia de estas fallas promotoras de la transformación martensítica es consistente con la propuesta realizada en nuestra interpretación microestructural del Capítulo anterior. Por otra parte, no observamos en estas muestras arreglos de dislocaciones u otro tipo de estructuras de defectos que pudiesen actuar como barreras para la transformación martensítica. En este estado microestructural, la transformación martensítica fcc→hcp se ve favorecida con la presencia de numerosos sitios de nucleación, lo cual se refleja en un aumento de la temperatura de transformación martensítica  $M_s$  y una disminución en la RCT.

c) **Estado luego del ciclado térmico.** Luego del proceso de ciclado térmico (Figs. 14 y 15) observamos importantes cambios en la fase fcc. Tal como ocurría con las muestras no cicladas, hay fallas de apilamiento en la matriz. Sin embargo, además de estas fallas de apilamiento, observamos la presencia de bosques de dislocaciones. Observamos que

las fallas de apilamiento tienen, en la mayoría de los casos, un extremo en estos arreglos de dislocaciones. En otros casos (Fig. 15), están directamente rodeadas por una zona fuertemente deformada. No habíamos detectado la presencia de estos arreglos de dislocaciones en muestras no cicladas. Por este motivo, nos es dado inferir que las mismas se forman durante el proceso de ciclado térmico. Podemos relacionar lo observado en este estado microestructural con el proceso de inhibición de la transformación martensítica tal como lo hicimos en el modelo planteado en el Capítulo anterior. La presencia de arreglos de dislocaciones impide el avance de las dislocaciones parciales que limitan las fallas de apilamiento, dificultando de esta forma la transformación martensítica. Este proceso se ve reflejado en una disminución de la temperatura  $M_s$  y un aumento en la RCT.

#### 4.2.2 Observaciones en la Fase hcp

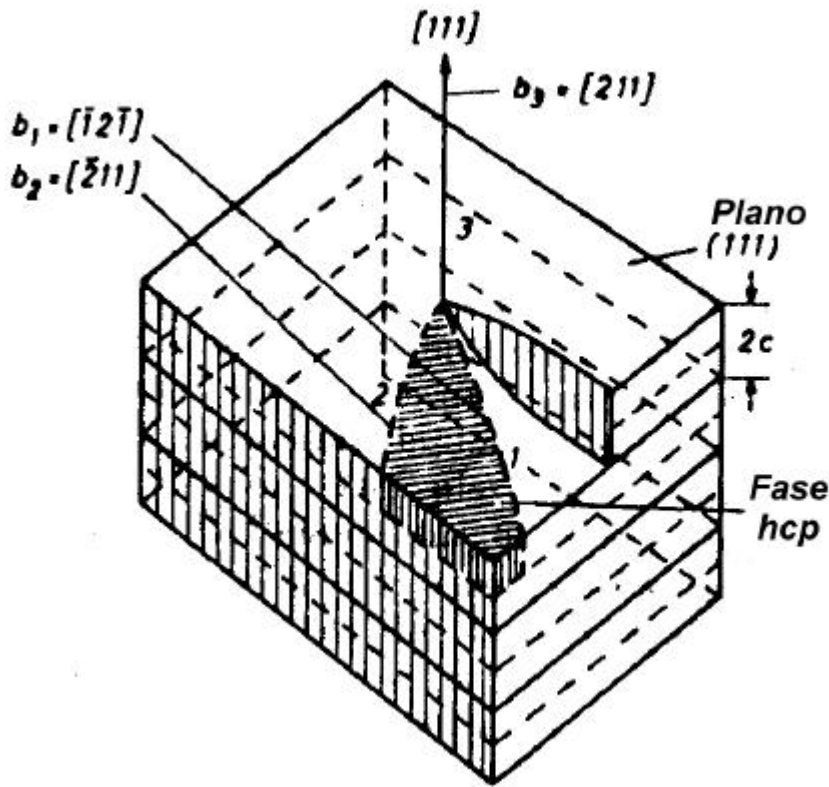
Estudiamos el estado microestructural de la fase hcp en muestras luego de la primer transformación martensítica  $fcc \rightarrow hcp$  y luego del proceso de ciclado térmico. No observamos diferencias importantes entre las observaciones realizadas en ambos estados (Figs. 12 y 16), lo cual apoya la hipótesis adoptada en el modelo, en el sentido de que la deformación plástica ocurre, esencialmente, en la fase fcc. Observamos que en ambos estados microestructurales la fase hcp contiene fallas de apilamiento en el plano basal. La presencia de este tipo de defectos en la fase hcp ya había sido observada por otros autores [93O1, 95K1] en aleaciones Fe-Mn-Si-Cr-Ni. Una explicación para la presencia de este tipo de defectos es la siguiente. En el Capítulo 1 describimos uno de los posibles mecanismos para la transformación martensítica. Según este mecanismo, la transformación martensítica  $fcc \rightarrow hcp$  se lleva a cabo por el movimiento de dislocaciones parciales que expanden fallas de apilamiento en la fase fcc. Estas fallas tienen la estructura hcp. Para producir la transformación de una cantidad apreciable de material, es necesario que haya una cada dos planos  $\{111\}$  en la fase fcc. En general, las estructuras de defectos no son tan periódicas. Si, por ejemplo, alguno de los planos que debiese contener una de estas fallas de apilamiento no presenta este defecto, habrá una delgada zona de material que no transformará a la fase hcp. Al producirse la transformación martensítica, esta zona permanece en la fase fcc. Al observar la fase hcp

será detectada como una falla de apilamiento del plano basal de la fase hcp. Nuestras observaciones indican que este es un tipo usual de defecto de la fase hcp. Un punto importante relacionado con la presencia de estas fallas en la fase hcp es que poseen la estructura fcc. Por lo tanto, servirán como sitios de nucleación para la retransformación hcp→fcc. De esta forma, la retransformación ocurre en una zona con baja densidad de defectos tipo barrera (tales como bosques de dislocaciones), y alta densidad de sitios de nucleación. Entendemos que es por este motivo que la variación observada para las temperaturas y RCTs en la retransformación hcp→fcc es menor que en la transformación fcc→hcp. Además de estas fallas de apilamiento, observamos la presencia de dislocaciones en la martensita (Fig. 13). Estas dislocaciones ya están presentes en el material luego de la primer transformación martensítica. Si bien no determinamos su dirección y vector de Burgers, encontramos que están en el plano basal de la martensita. La presencia de este tipo de defectos puede ser importante para determinar en cual de los cuatro posibles planos {111} de la fase fcc tendrán lugar las sucesivas transformaciones martensíticas en una determinada zona del material. Así, el plano de la familia {111} consistente con la dirección del plano basal original, se verá favorecido debido a que estas dislocaciones estarán alineadas con él. Mientras tanto, los restantes planos de la familia {111} se verán desfavorecidos toda vez que estas dislocaciones representen un obstáculo para el avance de las dislocaciones parciales en estos planos. Así, encontramos que es probable que una placa de martensita se forme una y otra vez con la misma orientación en una determinada zona del material durante el proceso de ciclado térmico. Esto podría comprobarse con observaciones del ciclado térmico in situ utilizando microscopía óptica.

#### 4.2.3 Mecanismos para la Transformación Martensítica fcc→hcp

Como indicamos en el Capítulo 1, existen varios mecanismos propuestos para la transformación martensítica fcc→hcp. Aquí adoptamos aquel que la relaciona con el movimiento de dislocaciones parciales tipo  $\frac{1}{6}[112]$  cada dos planos (111). Otro de los posibles mecanismos es el propuesto por Seeger [53S1, 56S1]. La propuesta de este autor consiste en atribuir la transformación martensítica a una interacción entre dislocaciones. Una de ellas, de hélice y fija, actúa como polo. Otras dos, producto de la

disociación de una dislocación móvil, giran con uno de sus extremos fijo en el polo, produciendo la transformación en forma de espiral. En la Fig. 21, mostramos un esquema de esta propuesta para la transformación martensítica en un plano (111).



**Fig. 21:** Esquema del mecanismo de polo propuesto por Seeger para la transformación martensítica fcc→hcp. La dislocación de hélice 3 sirve de polo, mientras las dislocaciones 1 y 2 van rotando con un extremo fijo en ella y produciendo la transformación martensítica en el plano (111). Extractada de referencia [56S1].

La dislocación con dirección  $[111]$  y vector de Burgers  $\frac{1}{2}[211]$  actúa como polo, mientras las dislocaciones con vectores de Burgers  $\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$  y  $\frac{1}{6}[\bar{2}11]$ , producto de la disociación de una dislocación con vector de Burgers  $\frac{1}{3}[\bar{1}10]$ , tienen un extremo fijo en la anterior y van produciendo la transformación martensítica al rotar alrededor del polo. Hay evidencias de que este sería uno de los mecanismos para la transformación martensítica fcc→hcp en Co [56S1]. Por otro lado, existen aspectos de nuestras observaciones con microscopía electrónica de la transformación martensítica fcc→hcp térmica en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Co que no pueden explicarse mediante el mecanismo de polo, en la forma en la que ha sido presentado. En particular,

mencionaremos dos aspectos esenciales. Si el mecanismo de polos tuviese lugar, el aumento en la densidad de defectos en la fase fcc aumentaría la probabilidad de encontrar la combinación necesaria de dislocaciones, con lo cual la transformación martensítica debiese verse promovida. Sin embargo, observamos que al aumentar la densidad de defectos en la matriz se inhibe progresivamente la transformación martensítica. El segundo aspecto está relacionado con la gran densidad de fallas de apilamiento presentes en el plano basal de la fase hcp. El mecanismo de polo predice la formación de una estructura hcp sin fallas de apilamiento. Por otra parte, estas observaciones pueden explicarse naturalmente con el mecanismo de movimiento de dislocaciones parciales cada dos planos para la transformación martensítica. Esto apoya nuestra elección de este mecanismo en la propuesta realizada en el Capítulo anterior. Respecto del mecanismo de polo, si bien no lo descartamos como mecanismo posible para la transformación martensítica, entendemos que debería considerarse la posibilidad de extenderlo para explicar los fenómenos descritos más arriba.

## **5. Conclusiones**

### **5.1 Efecto de la Deformación Plástica**

Estudiamos el efecto de la deformación plástica de la fase fcc sobre la estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X (X = Co y Si). El objetivo principal de este estudio fue el de identificar el efecto de la presencia creciente de deformación plástica en la fase fcc sobre la transformación martensítica. Encontramos que este efecto es cualitativamente similar al efecto del ciclado térmico. Este resultado está en acuerdo con la interpretación microestructural donde relacionamos los mecanismos de promoción e inhibición de la transformación martensítica con la deformación plástica de la fase fcc.

### **5.2 Observaciones con Microscopía Electrónica**

Las observaciones realizadas en muestras sin transformación martensítica, muestras con una transformación y muestras sometidas a ciclado térmico nos han permitido comprobar la validez de la interpretación microestructural planteada en el Capítulo

anterior. Hemos identificado la formación de fallas de apilamiento en la fase fcc como promotora de la transformación martensítica. Por otra parte, hemos observado que el proceso de inhibición de la transformación observado tras los primeros ciclos térmicos está relacionado con la presencia creciente de arreglos de defectos en la fase fcc. La presencia de una considerable densidad de fallas de apilamiento en el plano basal de la martensita nos ha permitido entender las diferencias observadas en el efecto del ciclado térmico entre la transformación y la retransformación. Finalmente, descartamos el mecanismo de polo para la transformación fcc→hcp, toda vez que nuestras observaciones apoyan el mecanismo de movimiento de dislocaciones parciales cada dos planos tipo [111].

### **5.3 El Análisis de los Cambios Microestructurales Debidos al Ciclado Térmico en el Marco de esta Tesis**

En principio, y como señalamos anteriormente, el análisis termodinámico es capaz de detectar cambios en la microestructura de los materiales. En el Capítulo 4, por ejemplo, estudiamos estos cambios debidos al ciclado térmico en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Co mediante la evaluación de las RCTs. Sin embargo, este tipo de análisis nada nos dice sobre cuales son los cambios específicos que tienen lugar durante un determinado tratamiento termomecánico. Es por ello que son los resultados presentados en este Capítulo los que nos han permitido relacionar cambios microestructurales con variaciones de la estabilidad relativa de fases debidos al ciclado térmico en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X. También hemos obtenido un conocimiento más profundo sobre el estado de referencia microestructural de las aleaciones utilizadas para el estudio de la estabilidad relativa de fases presentado en el Capítulo 3.

## **6. Referencias**

[53S1] A. Seeger, Z. Metallkde., **44** (1953), pp. 247 – 253.

[56S1] A. Seeger, Z. Metallkde., **47** (1956), pp. 653 – 660.

- [57W1] M. J. Whelan and P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, **2** (1957), p. 1121 - 1142.
- [57W2] M. J. Whelan and P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, **2** (1957), p. 1303 - 1332.
- [65H1] P. B. Hirsch, A. Howie, R. B. Nicholson, D. W. Pashley and M. J. Whelan, "Electron Microscopy of Thin Crystals". Butterworths (1965), London.
- [68H1] P. Humble, *phys. stat. sol.*, **30** (1968), pp. 183 – 192.
- [78A1] S. Amelinckx, R. Gevers and J. van Landuyt, "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science". North-Holland Publishing Co. (1978), Amsterdam – New York – Oxford.
- [79B1] J. W. Brooks, M. H. Loretto and R. E. Smallman, *Acta Metall.*, **27** (1979), pp. 1829 - 1838.
- [88L1] M. H. Loretto, "Electron Beam Analysis of Materials". Chapman and Hall (1988), London – New York.
- [88S1] M. Sade, K. Halter and E. Hornbogen, *Z. Metallkunde.*, **79**, No. 8 (1988), pp. 487 – 491.
- [93M1] T. Maki and K. Tsuzaki en "Proceedings of ICOMAT 92", Monterrey Institute for Advanced Studies (1993), Monterrey, California, USA, pp. 1151 – 1162.
- [93O1] K. Ogawa and S. Kajiwarra, *Mat. Trans. JIM*, **34** (1993), p. 1169.
- [95K1] T. Kikuchi, S. Kajiwarra and Y. Tomota, *J. Phys. IV*, **5** (1995), p. C8-445.
- [97M1] J. P. Morniroli, D. Vankieken and L. Winter, "Electron Diffraction ver. 3.6", (1997), Lab. de Métallurgie Physique LSPES, URA CNRS 234, Univ. de Lille 1, France.
- [97W1] I. M. Watt, "The Principles and Practice of Electron Microscopy". Cambridge University Press (1997), Cambridge, Great Britain.
- [98A1] "analySIS Pro 2.11.007", Soft Imaging System, GmbH (1998), Alemania.



# **CAPITULO 6**

## **Resumen Final y Conclusiones**

### **1. Introducción**

En cada Capítulo hemos presentado las conclusiones extraídas de los estudios efectuados en los mismos. Aquí resumiremos estas conclusiones. Para ello dividimos los resultados en dos grandes áreas: estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn-Co, y efectos del ciclado térmico sobre la transformación martensítica y sobre la microestructura en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X (X = Co y Si). También enumeramos algunas de las preguntas abiertas que, a nuestro criterio, pueden explorarse en trabajos futuros.

### **2. Estabilidad Relativa de Fases fcc y hcp en Aleaciones Fe-Mn-Co**

Realizamos un estudio experimental de las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn-Co, utilizando las técnicas de dilatometría y resistividad eléctrica. Para combinar correctamente esta información con aquella que proviene del sistema binario Fe-Co, medimos las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp en la zona rica en Co de dicho sistema. Las conclusiones principales de este estudio son las siguientes:

- En las aleaciones Fe-Mn-Co observamos que la transformación martensítica fcc/hcp ocurre en un intervalo de composiciones que va desde el 15% al 32% de Mn. En particular, investigamos el intervalo de composiciones que va desde el 1% al 16% de Co.

- A lo largo de líneas de Co constante, las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp disminuyen monótonamente con el aumento en el contenido de Mn. El grado de variación de las temperaturas de transformación aumenta cuando la  $T_N$  de la fase fcc es mayor que la  $M_s$  de la aleación.
- En las aleaciones cuyo contenido de Mn está en el intervalo que va del 15 al 25%, y cuyo contenido de Co va del 1% al 16%, las temperaturas de transformación martensítica  $M_s$  y  $A_s$  disminuyen suavemente con el aumento en el contenido de Co a Mn constante.
- En las aleaciones con contenidos de Mn superiores al 25%, las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp aumentan con el aumento en la concentración de Co a Mn constante. Esto se relaciona con la disminución de la  $T_N$  de la fase fcc causada por el agregado de Co. Este efecto puede ser aprovechado en aplicaciones del efecto memoria de forma, dado que las temperaturas  $M_s$  de las aleaciones en este intervalo de composiciones es cercana e incluso inferior a temperatura ambiente.
- Los resultados obtenidos para las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn-Co están en relativo acuerdo con la escasa información disponible en la literatura sobre esta transformación martensítica [74I1, 88C1, 91H1].
- Utilizamos distintas fuentes de la literatura [LB, 74K1] para estudiar el efecto del Co sobre la  $T_N$  de la fase fcc y para identificar las aleaciones en las que los efectos magnéticos son importantes. A Co constante, la  $T_N$  de la fase fcc crece con el aumento del contenido de Mn. A Mn constante, la  $T_N$  decrece con el aumento en el contenido de Co. Es importante destacar que hemos detectado la transformación martensítica en aleaciones con elevados contenidos de Mn donde  $T_N > M_s$ .
- Hemos trabajado para detectar el ordenamiento antiferromagnético de la fase hcp en aleaciones Fe-Mn utilizando espectroscopía Mössbauer. Para ello estudiamos por esta técnica las fases fcc y hcp. En el caso de la fase fcc obtuvimos resultados comparables a los de la literatura [71O1, 71O2]. Por otra parte, los resultados que hallamos para la fase hcp no permiten dar una respuesta concluyente sobre la presencia de este tipo de ordenamiento.

- Encontramos que en aleaciones con bajos contenidos de Mn se forma la fase martensítica  $\alpha'$ . El límite superior en contenidos de Mn para la formación de  $\alpha'$  depende de la concentración de Co. Para bajos contenidos de Co (2% - 8%) encontramos la fase  $\alpha'$  en aleaciones con contenidos de Mn inferiores al 16%. Por otra parte, para mayores contenidos de Co (12% al 16%), la fase  $\alpha'$  aparece en aleaciones con concentraciones de Mn menores al 19%. Desde este punto de vista podemos decir que el Co estabiliza la fase  $\alpha'$ .
- Hallamos que la formación de la fase  $\alpha'$  afecta las temperaturas de transformación fcc/hcp en las aleaciones con contenidos de Mn inferior al 17%.
- En el sistema Fe-Co detectamos la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones con contenidos de Co en el intervalo que va desde 0% a 4.5%. Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los presentados por otro autor [70K1].
- Realizamos un análisis termodinámico de las temperaturas de transformación martensítica, basado en el modelado de las funciones de la energía de Gibbs de las fases fcc y hcp. Este análisis nos permitió estudiar la variación en la estabilidad relativa de fases fcc y hcp debida al agregado de Co, en términos de la temperatura de equilibrio  $T_0$ .
- El ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc estabiliza esta fase frente a la hcp. Desde el punto de vista termodinámico, esto se debe a la reducción de la energía de Gibbs causada por una disminución en el término de entropía magnética.
- La realización de este estudio nos permitió refinar la descripción de la fase hcp en la región del diagrama de fases del sistema binario Fe-Co en la cual es metaestable.

Concluimos que a partir del estudio de la transformación martensítica en sistemas ternarios es posible extraer información termodinámica. Esta información permite estudiar la estabilidad relativa de las fases involucradas en dicho sistema y, además, puede ser utilizada para mejorar la descripción termodinámica de una fase determinada en un sistema binario asociado.

### **3. Efectos del Ciclado Térmico sobre la Transformación Martensítica y sobre la Microestructura en Aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X**

Investigamos el efecto del ciclado térmico sobre la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn, Fe-Mn-Co y Fe-Mn-Si. Realizamos el ciclado térmico en un intervalo de temperaturas que contiene a los procesos de transformación y retransformación. Complementamos estos experimentos de ciclado térmico con otros de deformación plástica de la fase fcc y con observaciones de microscopía electrónica de transmisión. Las conclusiones principales de este estudio son las siguientes:

- En todos los experimentos de ciclado térmico observamos una primera etapa de promoción de la transformación martensítica fcc→hcp, reflejada en un aumento de la temperatura  $M_s$  con el aumento en el número de ciclos. Esto ocurre durante el primer ciclo o los dos primeros ciclos térmicos, dependiendo de la aleación. Desde el punto de vista de la estabilidad relativa de fases, durante esta primera etapa la fase hcp es estabilizada frente a la fcc, lo cual se refleja en una disminución de las Resistencias al Comienzo de la Transformación (RCTs).
- Propusimos un modelo en el cual atribuimos esta etapa de promoción a la formación de fallas de apilamiento en la fase fcc previamente no deformada. Estas fallas de apilamiento actúan como sitios de nucleación de la fase hcp. Corroboramos esta propuesta con observaciones de microscopía electrónica de transmisión.
- Al avanzar el proceso de ciclado térmico se observa una progresiva inhibición de la transformación martensítica, reflejada en una disminución de las temperaturas  $M_s$  y un aumento de las temperaturas  $A_s$ . Esto es equivalente a una progresiva estabilización de la fase fcc. Este proceso de inhibición es más marcado en las aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Co que en las Fe-Mn-Si. No encontramos diferencias atribuibles al agregado de Co a las aleaciones Fe-Mn.
- Relacionamos este proceso de inhibición con la creciente presencia de obstáculos para el movimiento de las dislocaciones parciales en la fase fcc. Para analizar esta propuesta diseñamos experimentos tendientes a estudiar la variación de las temperaturas de transformación martensítica con el aumento de la deformación plástica de la fase fcc. El patrón de variación de  $A_s$  y  $M_s$  que hallamos en dichos

experimentos es cualitativamente similar al que encontramos en los experimentos de ciclado térmico, lo cual nos da una primera confirmación sobre el origen de los efectos observados. Realizamos otra comprobación de esta propuesta con observaciones de microscopía electrónica de transmisión en muestras cicladas térmicamente. Allí observamos que durante el proceso de ciclado térmico se produce deformación plástica. Esta deformación plástica se acumula esencialmente en la fase fcc, en forma de bosques de dislocaciones. Observamos que estos bosques de dislocaciones dificultan el movimiento de las interfases que dan origen a la transformación martensítica.

- En la fase hcp observamos la presencia de fallas de apilamiento en el plano basal. Estas fallas ya están presentes luego de la primer transformación martensítica fcc→hcp, y se forman durante todo el proceso de ciclado térmico. Siguiendo la propuesta de otros autores [93O1, 95K1], entendemos que la formación de estas fallas está ligada intrínsecamente al proceso de transformación martensítica fcc→hcp en estas aleaciones [72F1]. Un aspecto importante es que estas fallas tienen la estructura de la fase fcc. La presencia de estas fallas que actúan como sitios de nucleación de la fase fcc, nos permite explicar la asimetría observada en la variación de las temperaturas de transformación y retransformación y las resistencias al comienzo de la transformación en  $A_s$  y  $M_s$  con el ciclado térmico.

Para realizar este estudio combinamos la información proporcionada por los modelos termodinámicos realizados previamente con información microestructural. Esta combinación de enfoques nos permitió obtener una idea acabada de las variaciones en la cinética de la transformación martensítica debidas al proceso de ciclado térmico.

#### **4. Posibles Líneas de Futuras Investigaciones**

Como suele suceder en estos casos, las preguntas a las que hemos podido responder en este trabajo dan, a su vez, origen a otros interrogantes. A continuación planteamos algunos de ellos que, a nuestro criterio, merecen una investigación detallada en el futuro.

- Hemos analizado, utilizando en parte resultados de otros autores [LB, 74K1], el efecto del ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc sobre la estabilidad relativa

de fases fcc y hcp en Fe-Mn-Co. Sin embargo, y contrariamente a lo que sucede en el sistema Fe-Mn [95C1], la información sobre temperaturas de ordenamiento magnético en estas aleaciones es relativamente escasa. Un estudio sistemático de las temperaturas de Néel de las fase fcc permitiría entender mejor estos efectos, a la vez que permitiría mejorar la descripción termodinámica de este sistema ternario.

- Dejamos aquí planteada la posibilidad de obtener datos sobre el ordenamiento magnético de la fase hcp utilizando espectroscopía Mössbauer. A nuestro entender, podría extenderse esta línea mejorando los experimentos realizados y combinándolos con el uso de otras técnicas experimentales. Actualmente investigamos la posibilidad de detectar este ordenamiento con mediciones de fricción interna y módulo elástico. Otra técnica útil sería la de difracción de neutrones. Si bien los experimentos detallados deberían realizarse en el exterior (por no disponer aquí de fuentes adecuadas), se podría hacer un análisis previo utilizando la facilidad LINAC del Centro Atómico Bariloche tomando espectros de difracción a un par de temperaturas distintas, una vez que el crióstato recientemente adquirido esté instalado.
- Desde el punto de vista de los modelos termodinámicos, sería muy útil contar con algún tipo de información termoquímica relacionada con las fases fcc y hcp en Fe-Mn-Co. Una posibilidad, que hemos comenzado a explorar y presentamos en el Apéndice A de este trabajo, consiste en medir entalpías de transformación con calorimetría diferencial (DSC). También sería importante contar con información sobre el cambio de entropía de origen magnético, para lo cual podrían realizarse mediciones de calorimetría adiabática o ensayos con DSC modulado.
- Prácticamente no hay información sobre parámetros de red en estas aleaciones. Un estudio sistemático tendiente a salvar esta carencia proporcionaría importante información estructural que permitiría, entre otras cosas, analizar cambios en la cantidad de material transformado con la composición o el ciclado térmico, estudiar los efectos magnetostrictivos en estas aleaciones, y correlacionar las variaciones observadas en las resistencias al comienzo de la transformación con propiedades físicas del sistema.

- Las observaciones de microscopía electrónica que presentamos aquí tienden a mostrar los efectos del ciclado térmico en las aleaciones binarias. En relación a estos estudios, quedan varios temas pendientes. Por un lado, sería interesante realizar un análisis similar en aleaciones ternarias, especialmente en Fe-Mn-Si, donde hemos visto diferencias importantes en el comportamiento frente al ciclado térmico. Por otra parte, falta un estudio detallado del tipo y densidad de defectos asociados a las diferentes etapas del ciclado, especialmente en lo que hace a las dislocaciones.
- Hemos propuesto que durante los primeros ciclos térmicos se produce un incremento en la densidad de fallas de apilamiento en la fase fcc. Esto podría comprobarse con mediciones de rayos X y de microscopía electrónica de transmisión, detectando corrimientos de los máximos de difracción. También serían útiles estudios sobre la forma en la que agregados de Co afectan a la densidad y energía de fallas.
- Aquí hemos analizado las variaciones debidas al ciclado térmico en los primeros ciclos de transformación/retransformación. Una pregunta que queda pendiente, y es importante desde el punto de vista de potenciales aplicaciones, es qué sucede en estas aleaciones al elevar el número de ciclos térmicos.
- Si bien no hemos realizado estudios sobre el efecto memoria de forma en estos materiales, entendemos que la información que aquí presentamos puede ser un punto de partida para encararlos. En particular, interesaría conocer en detalle cual es el efecto, si lo hay, del agregado Co en estas aleaciones.
- El estudio de la transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones ternarias Fe-Mn-Co nos permitió extraer información sobre la fase hcp del sistema binario Fe-Co. Esta estrategia podría ser aplicada a otros sistemas ternarios Fe-Mn-X, con vistas a estudiar fases metaestables en sistemas binarios Fe-X.

## **5. Referencias**

[LB] Landolt – Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, Vol. 19, Subvol. a, Springer-Verlag, Berlin, p. 451.

[70K1] W. Krajewski, J. Krüger and H. Winterhager, *Metall. J.*, **24** (1970), pp. 480 – 487.

[71O1] H. Ohno and M. Mekata, *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, No. 1 (1971), pp. 102 – 108.

[71O2] H. Ohno, *J. Phys. Soc. Japan*, **31**, No. 1 (1971), pp. 92 - 101.

[72F1] H. Fujita and S. Ueda, *Acta Metall.*, **20** (1972), p. 759.

[74I1] K. Ishida and T. Nishizawa, *Transactions Japan Institute Metals*, **15** (1974), pp. 225 – 231.

[74K1] O. A. Khomenko, I. F. Khil'kevich and G. Ye. Zvigintseva, *Fiz. metal. metalloved.*, 37, No. 6 (1974), pp. 1325 – 1326.

[88C1] C. F. Chen, J. H. Yang and L. C. Zhao, *MRS*, **9** (1988), pp. 481 – 486.

[91H1] A. A. H. Hamers and C. M. Wayman, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **25** (1991), pp. 2723 – 2728.

[93O1] K. Ogawa and S. Kajiware, *Mat. Trans. JIM*, **34** (1993), p. 1169.

[95C1] S. M. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **26A** (1995), pp. 1957 – 1969.

[95K1] T. Kikuchi, S. Kajiware and Y. Tomota, *J. Phys. IV*, **5** (1995), p. C8-445.



# APENDICES

# **APENDICE A**

## **Medición de Entalpías de Transformación hcp→fcc en Aleaciones Fe-Mn**

### **1. Introducción**

En esta tesis hemos mencionado que, en nuestro grupo de trabajo, se ha utilizado información sobre las temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp combinada con un modelado de las funciones de Gibbs de estas fases para construir una descripción termodinámica del sistema Fe-Mn [95C1]. Una particularidad de esta descripción es que los únicos datos utilizados en el proceso de modelado que contienen información sobre las interacciones binarias Fe-Mn son las mencionadas temperaturas de transformación martensítica y las temperaturas de Néel de la fase fcc. Desde este punto de vista, nueva información termodinámica podría ser utilizada para controlar los modelos propuestos y, eventualmente, refinarlos. Una posibilidad para obtener nueva información consiste en realizar mediciones de las entalpías de transformación fcc/hcp. La principal complicación que surge para realizar estas mediciones está intrínsecamente ligada a características de la transformación martensítica en estas aleaciones. Como mencionamos en el Capítulo 1, la transformación martensítica fcc→hcp no es completa, sólo una fracción del material transforma durante el enfriamiento [65S1]. Esto implica que esta fracción transformada ha de ser determinada para realizar una correcta evaluación de la entalpía de transformación. En este Apéndice presentamos los resultados preliminares de mediciones cuantitativas de entalpías de transformación. El enfoque experimental que adoptamos combina mediciones de calorimetría diferencial (DSC) y dilatometría. Utilizamos la técnica de DSC para medir el calor latente de transformación, y dilatometría para determinar la fracción transformada. El objetivo principal de esta presentación es el de

dejar sentadas las bases para futuras series de experimentos, discutiendo especialmente el método utilizado y las dificultades experimentales asociadas.

## **2. Método Experimental**

### **2.1 Preparación de Muestras**

Utilizamos la técnica descripta en el Capítulo 2 para preparar cuatro aleaciones Fe-Mn. Encapsulamos cada aleación en un tubo de cuarzo, en forma individual, bajo atmósfera de Ar, manteniéndolas 48 hs a 1273 K. Luego templamos las aleaciones en agua a temperatura ambiente inmediatamente después de romper las cápsulas. Preparamos las muestras cortando trozos de 20X5X6 mm<sup>3</sup>, los cuales maquinamos en forma de cilindros de 12 mm de longitud y 3 mm de diámetro. Medimos la composición química de las muestras utilizando la microsonda Cameca del Centro Atómico Constituyentes de Buenos Aires.

### **2.2 Mediciones de Dilatometría**

Realizamos las mediciones de dilatometría en el dilatómetro Adamel, descripto en el Capítulo 2. Medimos la temperatura con una termocupla Chromel-Alumel de 0.002 pulgadas de diámetro soldada a la muestra. Calibramos la escala de temperaturas midiendo la transformación fcc→hcp en Co puro y la temperatura de transformación en Ni puro. Para calibrar la escala de dilatación utilizamos el tornillo micrométrico adosado al equipo. Controlamos esta calibración midiendo los coeficientes de expansión térmica del Cu, Co y Ni puros, realizando las correcciones por la dilatación del cuarzo. Para la adquisición de datos utilizamos una PC AT 286 con una tarjeta National AT MIO 16L – 9. Realizamos el calentamiento en vacío a una velocidad de 10 K/s. Enfriamos a la misma velocidad utilizando He.

El procedimiento comenzó, en todos los casos, calentando las muestras en el dilatómetro hasta 1273 K, manteniéndolas a esta temperatura durante 15' (tratamiento de austenitizado), para luego enfriarlas hasta temperatura ambiente. Luego de este primer tratamiento térmico, cortamos discos de cada muestra por electroerosión. Pulimos

superficialmente estos discos con lija 600, y los reservamos para mediciones calorimétricas. En adelante nos referiremos a ellos como muestras “no cicladas”.

Luego de esto, reinstalamos las muestras dilatométricas en el Adamel y realizamos nueve ciclos térmicos adicionales entre temperatura ambiente y 700 K (o entre 253 K y 700 K en las muestras con contenidos de Mn superior al 24%). Finalmente, cortamos nuevos discos para mediciones calorimétricas a partir de estas muestras, los que denominaremos como “ciclados”.

Para obtener la fracción transformada  $X_F$  (en porcentaje) utilizamos la siguiente aproximación:

$$X_F(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}) = 300 \frac{\Delta L}{L_i} \frac{V_m^{\text{hcp}}}{(V_m^{\text{fcc}} - V_m^{\text{hcp}})} \quad (1)$$

donde  $\Delta L$  es el cambio de longitud debido a la transformación,  $L_i$  es la longitud de la muestra antes de la transformación (tomada aproximadamente a una temperatura 10 K inferior a  $A_s^{(5)}$ ) y  $V_m^\phi$  es el volumen por mol de la fase  $\phi$  (hcp o fcc). Para estimar estos volúmenes utilizamos la siguiente aproximación para los parámetros de red [96C1]:

$$a^{\text{fcc}} = 3.57021 + 0.00118 \times \text{at.\% Mn} \quad (2)$$

$$a^{\text{hcp}} = 2.50307 + 0.00133 \times \text{at.\% Mn} \quad (3)$$

$$c^{\text{hcp}} = 4.0633 + 0.001 \times \text{at.\% Mn} \quad (4)$$

Los parámetros de red están en Å como función del contenido de Mn de las aleaciones, a temperatura ambiente. La expresión más general para los parámetros de red debiese incluir una dependencia con la temperatura. Sin embargo, no hay trabajos donde se haya estudiado dicha dependencia. Dado que las transformaciones martensíticas estudiadas ocurren a una temperatura mayor que temperatura ambiente, utilizamos las expresiones (2), (3) y (4), y suponemos que las variaciones de los parámetros de red con la temperatura en las dos fases son similares.

### 2.3 Mediciones con DSC

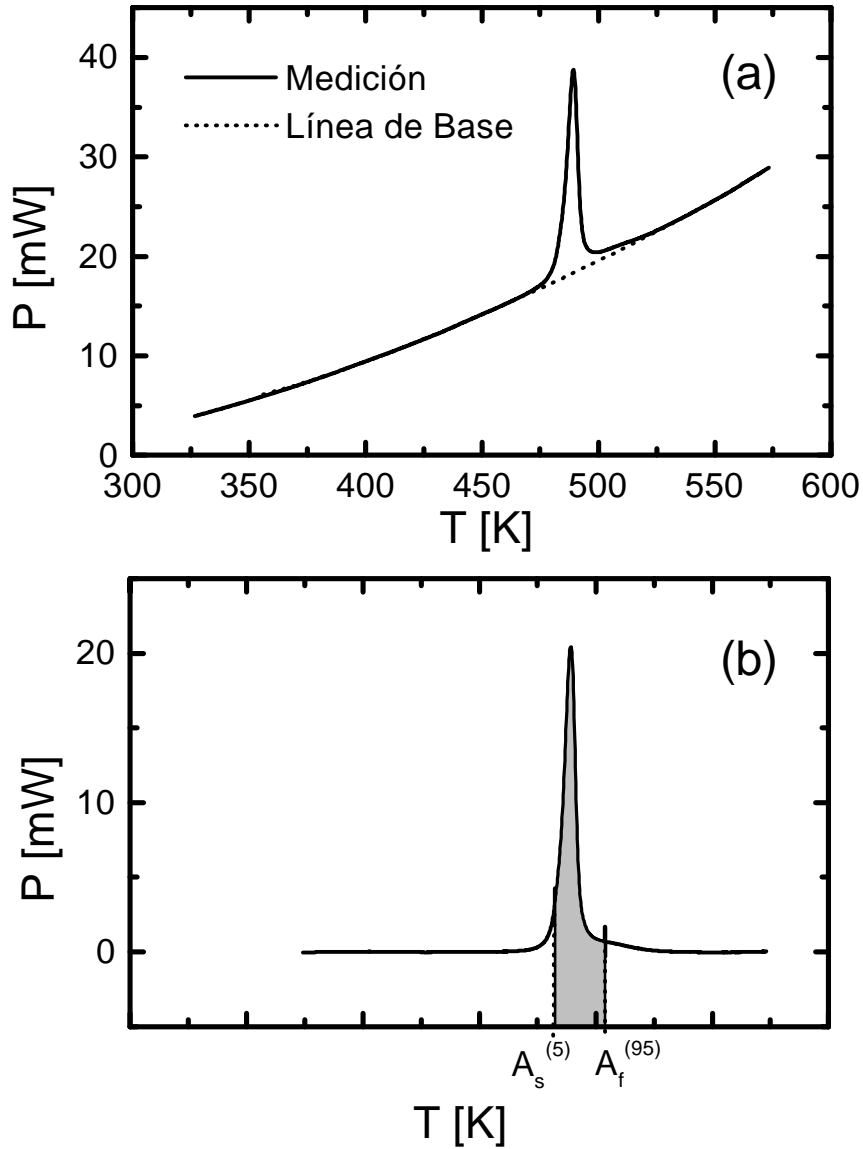
Realizamos ensayos calorimétricos en los discos ciclados y no ciclados obtenidos a partir de las muestras dilatométricas. Para ello establecimos una colaboración con un grupo de investigadores de la Universidad de Las Islas Baleares, Palma de Mallorca, España. El calorímetro utilizado es un DSC Perkin Elmer. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento utilizadas fueron de 10 K/min. Los ensayos fueron realizados en los mismos intervalos de temperatura que las mediciones dilatométricas. Como referencia se utilizaron portamuestras de aluminio vacíos. Para calibrar el calorímetro utilizado se midió el calor latente de fusión de una muestra de In. De cada ensayo de DSC obtuvimos valores para las temperaturas  $M_s$  y  $A_s$  y para el calor de transformación. Procedimos experimentalmente en la forma más parecida posible en las mediciones de dilatometría y DSC para poder relacionar los datos provenientes de ambos tipos de medición. El calor de transformación  $\Delta h_m$  (hcp  $\rightarrow$  fcc) es el área del pico determinado con DSC medida en J/mol para la transformación martensítica hcp $\rightarrow$ fcc, al que se le sustrajo la línea de base. En estos experimentos utilizamos un polinomio de grado 4 para aproximar la línea de base. La entalpía de transformación se relaciona con el calor de transformación medido a través de la fracción de martensita transformada  $X_F$  (hcp  $\rightarrow$  fcc):

$$\Delta H_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc}) = \frac{100\Delta h_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})}{X_F(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})} \quad (5)$$

### 2.4 Análisis de los Datos

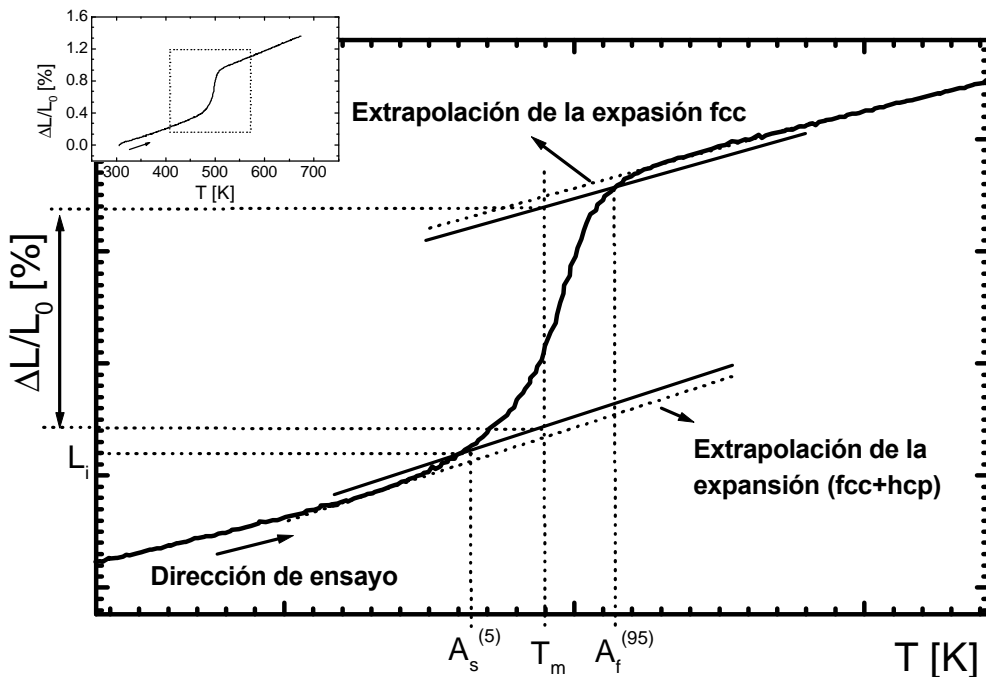
Obtuvimos las temperaturas de transformación martensítica de cada muestra a partir de mediciones de dilatometría y DSC utilizando los siguientes criterios. En los experimentos de DSC medimos el área bajo el pico correspondiente a la transformación o la retransformación, y calculamos el 5% de dicho valor. Definimos la temperatura de comienzo de la transformación como aquella a la cual el área desde el comienzo del pico es el 5% del área total del pico. Nos referiremos a estas temperaturas de inicio como  $A_s^{(5)}$  y  $M_s^{(5)}$  para las transformaciones hcp $\rightarrow$ fcc y fcc $\rightarrow$ hcp respectivamente. De la misma manera, definimos las temperaturas de finalización de la transformación como

aquella correspondiente al 95% del área total del pico, y las denominaremos  $A_f^{(95)}$  y  $M_f^{(95)}$  de aquí en más. En la Fig. 1 podemos ver un ejemplo de una medición calorimétrica en calentamiento, con esta definición para las temperaturas de inicio y finalización de la transformación hcp $\rightarrow$ fcc.



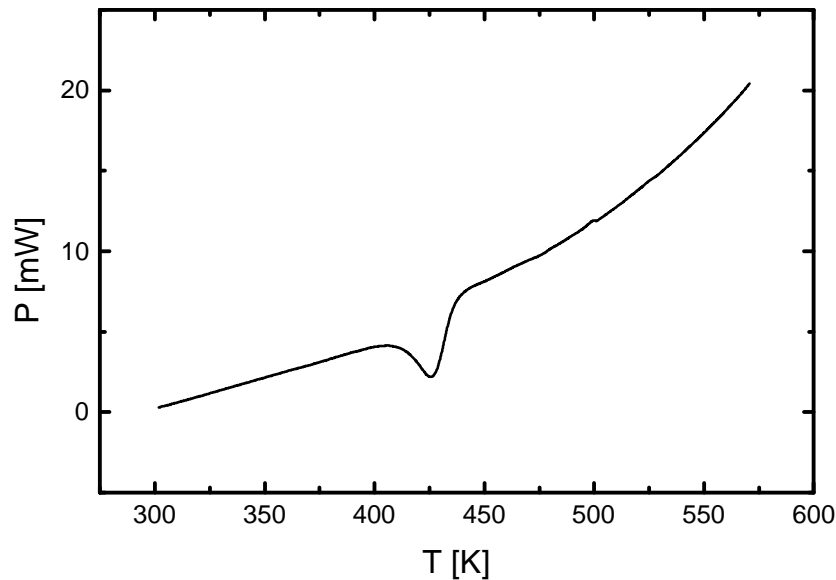
**Fig. 1:** Ejemplo de una curva de DSC medida en calentamiento. Corresponde al 2º ciclo de una muestra de la aleación Fe - 17.8% Mn. (a) Curva medida y línea de base escogida. (b) Temperaturas de inicio ( $A_s^{(5)}$ ) y finalización ( $A_f^{(95)}$ ) de la transformación hcp $\rightarrow$ fcc, según el criterio adoptado. Medimos el calor de transformación integrando el área grisada.

Según el criterio adoptado, las temperaturas  $A_s^{(5)}$  y  $M_s^{(5)}$  corresponden al 5% de transformación, mientras que  $A_f^{(95)}$  y  $M_f^{(95)}$  corresponden al 95% de transformación. Medimos el calor de transformación a partir del área limitada por las temperaturas de comienzo y finalización de la transformación definidas de esta manera (Fig. 1). En las mediciones de dilatometría aplicamos una definición similar. Así, tomamos las temperaturas  $A_s^{(5)}$  y  $M_s^{(5)}$  como los puntos en los cuales el cambio de longitud es el 5% de la diferencia total, y las temperaturas  $A_f^{(95)}$  y  $M_f^{(95)}$  corresponden al 95% de transformación. Estas aproximaciones se hacen usualmente al determinar temperaturas de transformación. Un ejemplo de este análisis de datos aplicado a una medición de dilatometría puede observarse en la Fig. 2. Tomamos el cambio de longitud total debido a la transformación desde las temperaturas de inicio y finalización, definidas como describimos anteriormente, a una temperatura intermedia  $T_m$  (Fig. 2). Elegimos medir el cambio de longitud a  $T_m$  para minimizar el error debido a la extrapolación de las curvas de expansión térmica.



**Fig. 2:** Ejemplo de una medición de dilatometría en calentamiento. Corresponde al 2º ciclo en una muestra de la aleación Fe-17.8% Mn. Mostramos las temperaturas  $A_s^{(5)}$  y  $A_f^{(95)}$ . Indicamos además la temperatura  $T_m$  a la cual medimos  $\Delta L$ .

Es importante recordar que, en estas aleaciones, sólo una parte de la aleación transforma desde la fase fcc a la hcp. Esto implica que la temperatura  $M_f^{(95)}$  no está relacionada con la completitud de la transformación sino, más bien, con el fin de la detección del proceso de transformación. Cada técnica experimental tiene un cierto límite de detección, pues se basan en principios físicos diferentes. En general, no será lo mismo detectar el final del proceso de transformación fcc $\rightarrow$ hcp con dilatometría o con DSC. En la Fig. 3 mostramos una curva de DSC tomada en el enfriamiento. Allí podemos observar que el intervalo de temperaturas en el que ocurre la transformación fcc $\rightarrow$ hcp es muy extendido. Por otra parte, el proceso de retransformación sí es completo y ocurre en un intervalo relativamente reducido de temperaturas (Figs. 1 y 2). Por este motivo la determinación de las entalpías en la transformación fcc $\rightarrow$ hcp no es tan confiable como las correspondientes a la transformación hcp $\rightarrow$ fcc, razón por la cual hemos decidido no incluir las primeras en este análisis. De todas maneras, los valores obtenidos para las temperaturas de transformación martensítica  $A_s^{(5)}$  y  $M_s^{(5)}$  nos permiten asociar y comparar las mediciones dilatométricas con las de calorimetría diferencial.



**Fig. 3:** Ejemplo de una medición con DSC en enfriamiento. Corresponde al 2º ciclo de una muestra de la aleación Fe - 17.8% Mn. Nótese el intervalo extendido en el cual ocurre la transformación martensítica fcc $\rightarrow$ hcp. Esto dificulta la identificación de  $M_s^{(95)}$ .



### 3. Resultados Experimentales

#### 3.1 Temperaturas de Transformación Martensítica

En la Tabla I presentamos las temperaturas de transformación obtenidas con dilatometría y DSC para los cuatro primeros ciclos térmicos en las muestras “no cicladas”. También incluimos el último valor medido con dilatometría y el primero medido con DSC en las muestras “cicladas”.

	17.8 wt.% Mn				21.0 wt.% Mn				23.2 wt.% Mn				24.7 wt.% Mn			
	Dilat.		DSC		Dilat.		DSC		Dilat.		DSC		Dilat.		DSC	
	$A_s^{(5)}$	$M_s^{(5)}$	$A_s^{(5)}$	$M_s^{(5)}$	$A_s^{(5)}$	$M_s^{(5)}$	$A_s^{(5)}$	$M_s^{(5)}$	$A_s^{(5)}$	$M_s^{(5)}$	$A_s^{(5)}$	$M_s^{(5)}$	$A_s^{(5)}$	$M_s^{(5)}$	$A_s^{(5)}$	$M_s^{(5)}$
1 <sup>er</sup> ciclo		436				409				395				368		
2 <sup>o</sup> ciclo	478	428	483	433	455	413	463	413	446	397	460	391	433	360	441	
3 <sup>er</sup> ciclo	482	425	480	428	455	407	464	407	447	384	455	388	435	344	441	
4 <sup>o</sup> ciclo	482	425	480	428	455	407	464	407	447	384	455	388	435	344	441	
5 <sup>o</sup> ciclo	482	424	482	424	452	400	467	403	448	375	457	385	436	330	443	
Ciclada	486	419	486	419	464	391	473	393	451	365	460	379				

**Tabla I:** Comparación entre las temperaturas de transformación martensítica  $A_s^{(5)}$  y  $M_s^{(5)}$  medidas con las técnicas de dilatometría y DSC. Las temperaturas están en K.

El denominado “1<sup>er</sup>” ciclo en la Tabla I corresponde al primer calentamiento y enfriamiento en el dilatómetro. En ese caso sólo presentamos  $M_s^{(5)}$  porque el valor de la temperatura  $A_s^{(5)}$  está afectado por el proceso previo de preparación de las muestras (ver Capítulo 3). Realizamos el “2<sup>o</sup>” ciclo térmico luego de extraer los discos “no ciclados” de la muestra dilatométrica, calentando hasta 700 K y enfriando hasta  $T_{min}$ . No determinamos los valores de  $M_s$  para la aleación Fe - 24.7% Mn a partir de mediciones de DSC porque éstos están afectados por el ordenamiento magnético de la fase fcc, que tiene lugar en el mismo intervalo de temperaturas [95C1]. De todas maneras, el efecto del ordenamiento magnético sobre el coeficiente de expansión térmico no interfiere con una determinación precisa de  $M_s^{(5)}$  en los experimentos de dilatometría. Teniendo en cuenta la diferente sensibilidad de cada método, las temperaturas coinciden dentro del

intervalo de error experimental. También observamos la tendencia al aumento de la histéresis con el aumento en el número de ciclos térmicos, tal como lo discutimos en el Capítulo 3.

### 3.2 Calor de Transformación

En la Tabla II presentamos los resultados de las mediciones con DSC para las transformaciones martensíticas hcp $\rightarrow$ fcc. Debemos recordar que estos resultados corresponden a los calores de transformación y no a entalpías de transformación. Para obtener las entalpías debemos tener en cuenta la fracción de material transformada (Ec. (5)).

	17.8 wt.% Mn	21.0 wt.% Mn	23.2 wt.% Mn	24.7 wt.% Mn
	$\Delta h_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})$	$\Delta h_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})$	$\Delta h_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})$	$\Delta h_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})$
2º ciclo	1088	877	664	514
3º ciclo	1018	821	606	449
4º ciclo	1070	827	557	389
Ciclada	1037	794	537	

**Tabla II:** Calores de transformación en J/mol medidos con DSC para la transformación hcp $\rightarrow$ fcc.

### 3.3 Fracción Transformada

Determinamos la fracción transformada para cada aleación y cada transformación a partir de las curvas dilatómetricas correspondientes. Utilizamos para ello la Ec. (1). Presentamos los resultados en la Tabla III.

	17.8 wt.% Mn	21.0 wt.% Mn	23.2 wt.% Mn	24.7 wt.% Mn
	X <sub>F</sub> (hcp $\rightarrow$ fcc) [%]	X <sub>F</sub> (hcp $\rightarrow$ fcc) [%]	X <sub>F</sub> (hcp $\rightarrow$ fcc) [%]	X <sub>F</sub> (hcp $\rightarrow$ fcc) [%]
2° ciclo	49.02	46.48	46.47	40.25
3 <sup>er</sup> ciclo	45.82	47.72	35.39	25.75
4° ciclo	47.47	48.08	32.71	22.11
Ciclada	46.48	46.14	26.66	

**Tabla III:** Fracción transformada medida con dilatometría. Los resultados están dados en % de muestra.

### 3.4 Entalpías de Transformación

Combinando los resultados presentados en las Tablas II y III a través de la Ec. (5) calculamos las entalpías de transformación para las aleaciones estudiadas. Incluimos los resultados en la Tabla IV:

	17.8 wt.% Mn	21.0 wt.% Mn	23.2 wt.% Mn	24.7 wt.% Mn
	$\Delta H_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})$	$\Delta H_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})$	$\Delta H_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})$	$\Delta H_m(\text{hcp} \rightarrow \text{fcc})$
2° ciclo	2219	1886	1428	1276
3 <sup>er</sup> ciclo	2222	1720	1711	1744
4° ciclo	2253	1721	1765	1760
Ciclada	2231	1721	2014	

**Tabla IV:** Entalpías de la transformación fcc $\rightarrow$ hcp calculadas a partir de las mediciones experimentales presentadas en las Tablas II y III utilizando la Ec. (5). Los valores están dados en J/mol.

## 4. Discusión

### 4.1 Temperaturas de Transformación Martensítica

Presentamos las temperaturas de transformación medidas con ambos métodos en la Tabla I. Observamos una tendencia al incremento de la histéresis, reflejada en un aumento de  $A_s^{(5)}$  y una disminución de  $M_s^{(5)}$  durante el proceso de ciclado térmico. Este resultado es similar al presentado en el Capítulo 3 de esta tesis. Las temperaturas

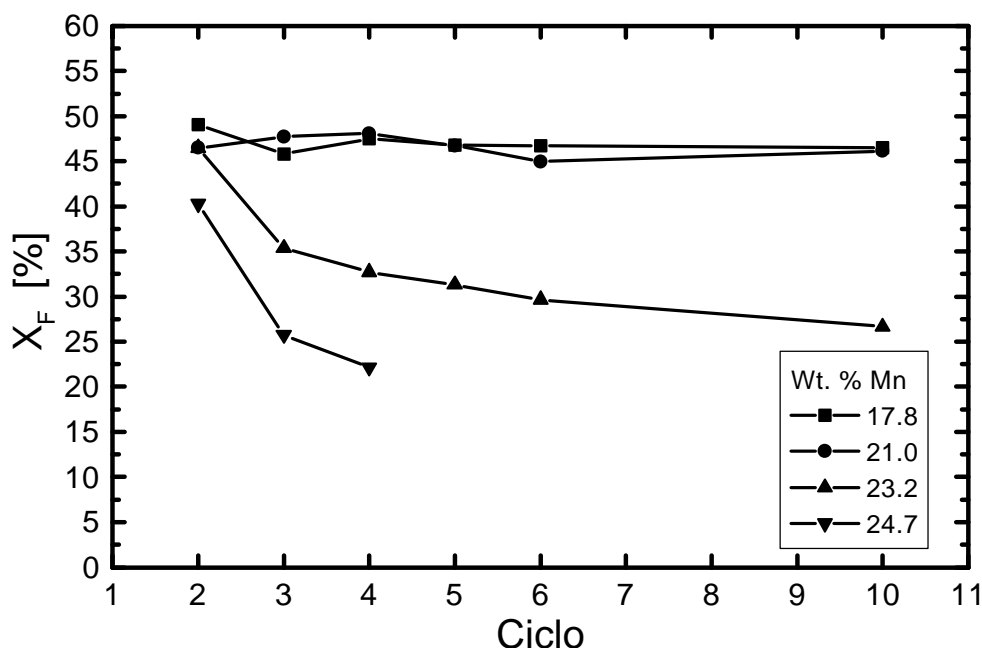
$A_s^{(5)}$  medidas aquí son un poco superiores a los valores de  $A_s$  presentados en el Capítulo 3. Asimismo, las temperaturas  $M_s^{(5)}$  son inferiores a las temperaturas  $M_s$  presentadas previamente. Esta diferencia obedece a la definición particular de las temperaturas  $A_s^{(5)}$  y  $M_s^{(5)}$ , que fueron tomadas en los puntos en los que se completa el 5% de la transformación martensítica. En la aleación con 17.8 wt. % Mn los valores de  $A_s^{(5)}$  y  $M_s^{(5)}$  medidos con dilatometría y DSC coinciden dentro del intervalo dado por el error experimental (alrededor de 5 K para cada técnica). En las aleaciones con contenidos de Mn mayores, también existe una coincidencia de este tipo en la mayoría de los casos. Observamos que las temperaturas  $A_s^{(5)}$  dilatómetricas son un poco menores que las  $A_s^{(5)}$  medidas con DSC. Esto podría indicar que la técnica de dilatometría posee una mayor sensibilidad que la de DSC para detectar la retransformación en estas aleaciones. La coincidencia observada, dentro del intervalo de error experimental, entre las temperaturas de transformación determinadas con ambas técnicas, nos permiten combinar las mediciones de calor de transformación (DSC) con aquellas de fracción transformada (dilatometría) para obtener las entalpías de transformación.

## **4.2 Calor de Transformación**

Presentamos los valores medidos para el calor de transformación en J/mol en la Tabla II. Estos valores presentan una leve tendencia a disminuir con el incremento en el número de ciclos térmicos en cada aleación. También podemos apreciar una tendencia a su disminución con el aumento en el contenido de Mn. De todas formas, no es correcto intentar relacionar estas tendencias con tendencias para las entalpías de transformación sin tener en cuenta la información sobre las fracciones de material transformado.

## **4.3 Fracción Transformada**

En la Tabla III mostramos los resultados de las mediciones de fracción transformada obtenidos en cada muestra para cada ciclo térmico. En la Fig. 4 graficamos esta información.



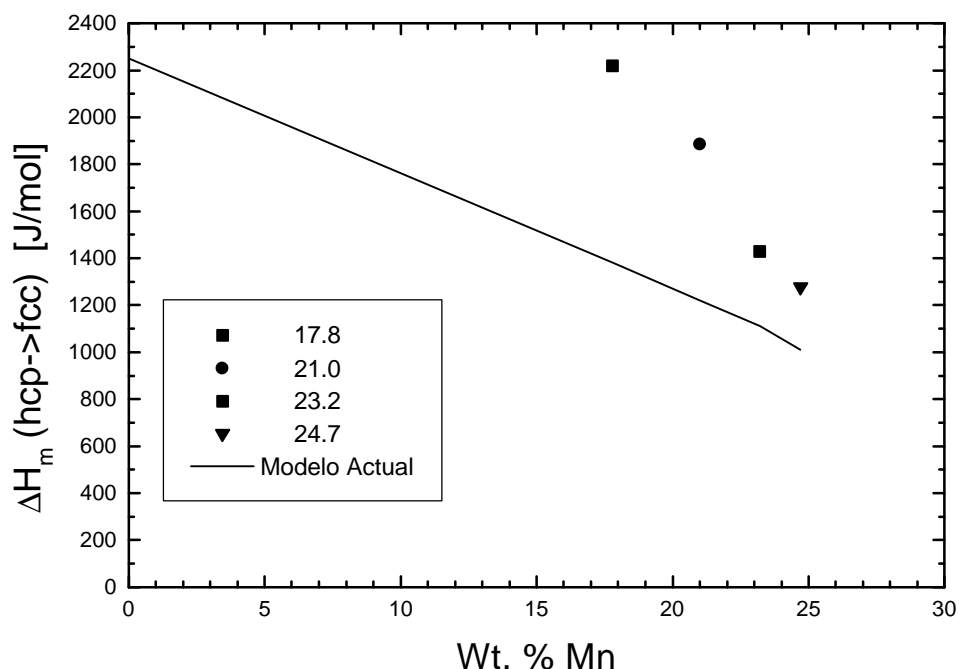
**Fig. 4:** Fracción transformada para las aleaciones estudiadas en este trabajo en función del número de ciclos térmicos.

En esta figura puede observarse que la fracción transformada se reduce con el aumento en el contenido de Mn. Esto coincide con resultados previos de Schumann [65S1]. En las aleaciones con contenidos de Mn hasta 21% la fracción transformada permanece prácticamente constante durante el proceso de ciclado. Por otra parte, observamos que en las aleaciones con contenidos de Mn mayores al 23% la fracción transformada se reduce fuertemente con el aumento en el número de ciclos térmicos.

#### 4.4 Entalpías de Transformación

Presentamos las entalpías de transformación determinadas a partir de los experimentos en la Tabla IV. Prestando atención a los resultados para el “2º ciclo” podemos notar que  $\Delta H_m$  se reduce con el incremento en el contenido de Mn. Esta tendencia ya no se observa en los siguientes ciclos, debido a que el valor de  $\Delta H_m$  crece considerablemente en las aleaciones con mayor contenido de Mn. Esta situación refleja la tendencia a la disminución observada en la fracción de material transformada, mientras que los calores de transformación determinados son prácticamente constantes. En la Fig. 5 comparamos

los resultados aquí obtenidos con los valores resultantes de los modelos para la energía de Gibbs de las fases fcc y hcp aceptado actualmente [95C1].



**Fig. 5:** Comparación entre los resultados obtenidos aquí para las entalpías de transformación y los valores resultantes de los modelos para la energía de Gibbs de las fases fcc y hcp [95C1].

A partir de esta comparación surgen los siguientes comentarios:

a) Tomando como referencia los valores correspondientes al 2º ciclo, los datos experimentales confirman la tendencia a la disminución de  $\Delta H_m$  con el incremento del contenido de Mn predicha por el modelo termodinámico.

b) Los valores para las entalpías de transformación presentados aquí son mayores que aquellos predichos por el modelo termodinámico. Esta diferencia va desde unos 600 J/mol (a bajos contenidos de Mn) hasta unos 200 J/mol (a altos contenidos de Mn).

Desde el punto de vista termodinámico no pueden explicarse las diferencias halladas. En particular, si extrapolamos linealmente los resultados experimentales al Fe puro obtendríamos un valor  $\Delta H_m = 4784 \text{ J/mol}$ , que es extremadamente más alto que el que proviene de la extrapolación desde altas presiones ( $\Delta H_m = 2250 \text{ J/mol}$ ). También podrían analizarse otras dependencias composicionales para  $\Delta H_m$ .

Desde el punto de vista de los experimentos, resultan sospechosas las variaciones observadas en los valores de entalpías de transformación para las muestras con altos contenidos Mn. En estas determinaciones hay varias fuentes posibles de error. La primera de ellas proviene de las mediciones dilatométricas. Errores en la determinación de la cantidad de material transformado se propagarían al valor de la entalpía calculado con la Ec. (5). Estos errores podrían provenir de una mala calibración del dilatómetro, de un comportamiento anisotrópico de las muestras o de diferencias en los parámetros de red utilizados. Controlamos la calibración del equipo midiendo los coeficientes de dilatación térmica de tres elementos puros, tal como los describimos en la Sección 2, por lo cual, en principio, podemos descartar esta fuente de error. Tampoco encontramos en nuestras muestras señales de anisotropía a nivel microestructural en observaciones realizadas con microscopía óptica y electrónica. La información sobre parámetros de red nos fue brindada por S. Cotes, quien realizó una extensa búsqueda bibliográfica. Los parámetros de red utilizados para el proceso de aproximación fueron medidos por otros autores a temperatura ambiente. Esto introduce una fuente de error dado que la transformación ocurre a temperaturas más elevadas. Por otra parte, los valores hallados para la fracción de material transformada están en buen acuerdo con los de la literatura [65S1].

La segunda fuente de error experimental proviene de las mediciones de calorimetría diferencial. En este caso, el calorímetro fue calibrado utilizando In. Sin embargo, lo que se mide en ese caso corresponde a un calor latente de fusión, situación en la cual el flujo de calor desde la muestra hasta los detectores es diferente que en el caso de una transformación sólido-sólido como la que tenemos aquí. Por este motivo, entendemos que esta puede ser una importante fuente de error en estas mediciones. Actualmente se llevan a cabo trabajos en el grupo para refinar estas mediciones utilizando, entre otras cosas, patrones de calibración diferentes para las mediciones de calorimetría y mediciones propias de los parámetros de red. Finalmente, cabe aclarar que no esperamos que la predicción del modelo sea completamente ajustada a la realidad, dado que, como explicamos, no se han utilizado datos de entalpías de transformación en la elaboración del mismo. De todas formas, entendemos que las mediciones deben ser mejoradas antes de dar una opinión concluyente sobre el tema.

## **5. Conclusiones**

Presentamos los resultados preliminares de un primer intento para medir las entalpías de transformación martensítica hcp $\rightarrow$ fcc en aleaciones Fe-Mn. Utilizamos una metodología novedosa que combina mediciones de calorimetría diferencial con determinaciones dilatométricas de cantidad de material transformado. Los resultados obtenidos difieren de la predicción termodinámica. De todas formas, existen varias fuentes de indeterminación experimental que deberían eliminarse antes de intentar un nuevo ajuste del modelo.

## **6. Referencias**

- [65S1] H. Schumann and F. Heider, Z. Metallkd., **56** (1965), pp. 165 - 172.
- [95C1] S. M. Cotes, M. Sade and A. Fernández Guillermet, Metallurgical and Materials Transactions A, **26A** (1995), pp. 1957 – 1969.
- [96C1] S. Cotes, comunicación personal.



## **APENDICE B**

### **Mediciones de Temperaturas de Transformación**

#### **Martensítica fcc/hcp en Aleaciones Fe-Mn-Co**

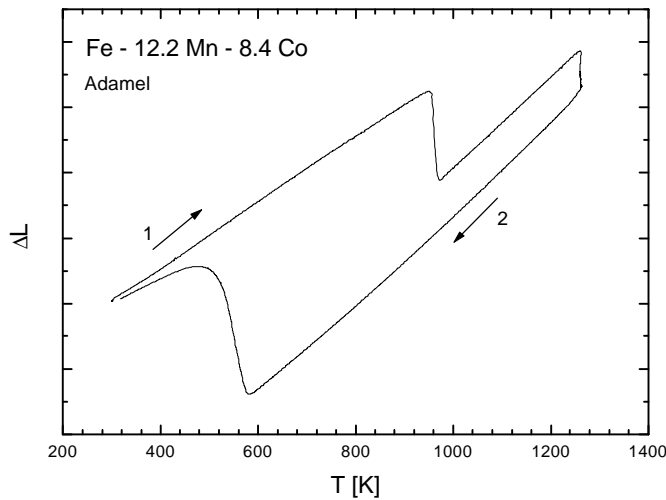
##### **1. Introducción**

En este apéndice presentamos las curvas experimentales correspondientes a las mediciones de temperaturas de transformación martensítica fcc/hcp en el sistema ternario Fe-Mn-Co. Para un mejor ordenamiento de la información separamos la información en tres secciones. La primera agrupa las aleaciones con menor contenido de Mn, donde detectamos la presencia de la fase  $\alpha'$ . Allí también presentamos las mediciones realizadas con el dilatómetro Adamel hasta altas temperaturas. En el segundo grupo colocamos las aleaciones con concentraciones de Mn intermedias, donde observamos la transformación martensítica fcc/hcp, pero no detectamos la presencia de la fase  $\alpha'$  ni de efectos magnéticos importantes. En la tercera sección presentamos las mediciones correspondientes a aleaciones de alto contenido de Mn, donde es visible el efecto del ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc.

##### **2. Aleaciones de Bajo Contenido de Mn**

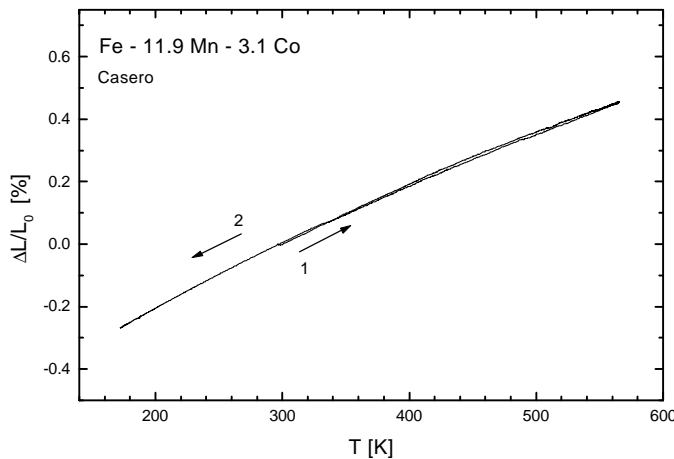
Como veremos en las mediciones, en estas aleaciones hallamos la presencia de la fase martensítica  $\alpha'$ . En los casos en que además detectamos la transformación martensítica fcc/hcp, mostramos también las mediciones correspondientes al intervalo de temperaturas donde esta transformación tiene lugar.

## 2.1 Aleación Fe 12.2% Mn 8.4% Co

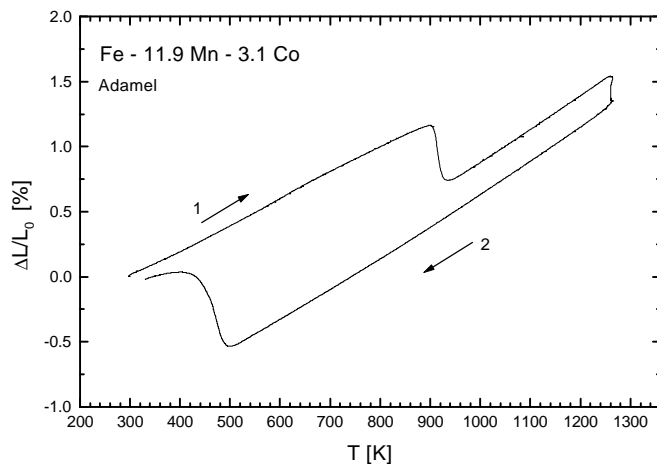


**Fig 1:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 12.2% Mn – 8.4% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Aquí sólo observamos la transformación martensítica fcc/ $\alpha'$ . No detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.

## 2.2 Aleación Fe 11.9% Mn 3.1% Co

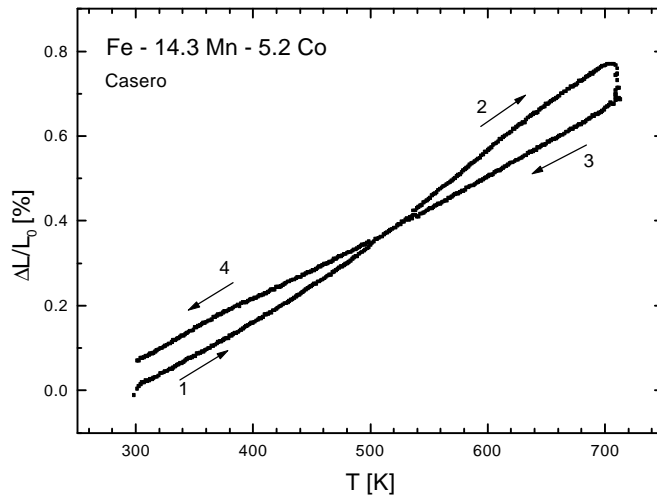


**Fig 2:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 11.9% Mn – 3.1% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. No detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $L_0 = 9.582$  mm

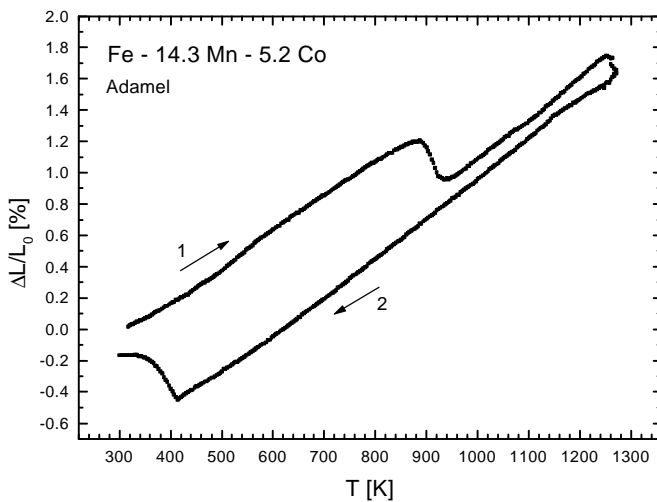


**Fig 3:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 11.9% Mn – 3.1% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Aquí sólo observamos la transformación martensítica fcc/ $\alpha'$ . No detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $L_0 = 9.582$  mm

### 2.3 Aleación Fe 14.3% Mn 5.2% Co

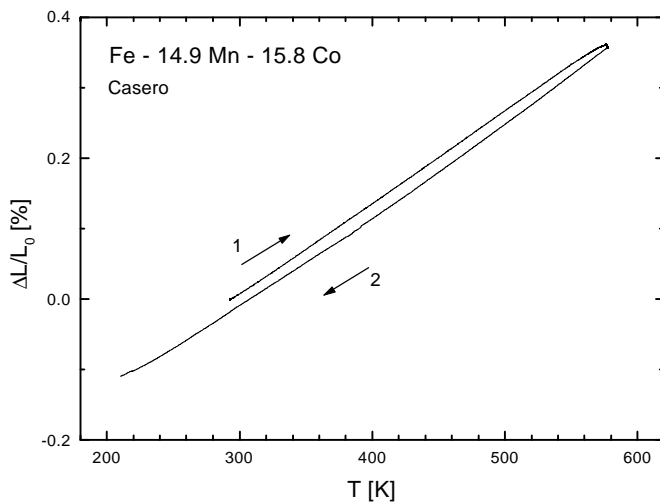


**Fig 4:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 14.3% Mn – 5.2% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos indicios de la transformación martensítica fcc/hcp.  
 $L_0 = 8.123$  mm.

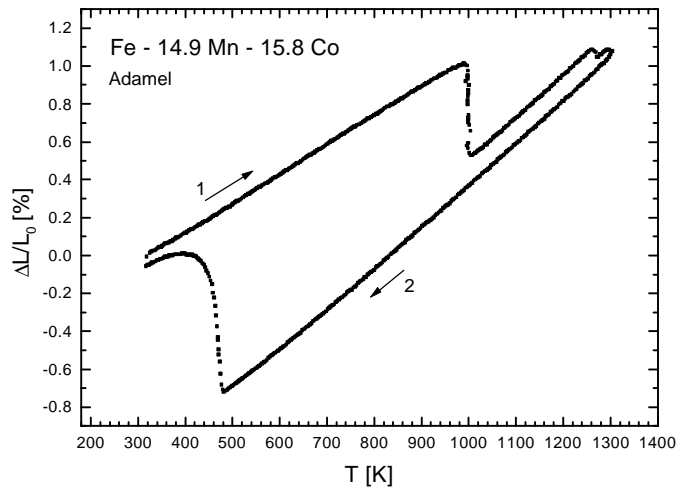


**Fig 5:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 14.3% Mn – 5.2% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/α', e indicios de la transformación martensítica fcc/hcp.  
 $L_0 = 8.123$  mm.

### 2.4 Aleación Fe 14.9% Mn 15.8% Co

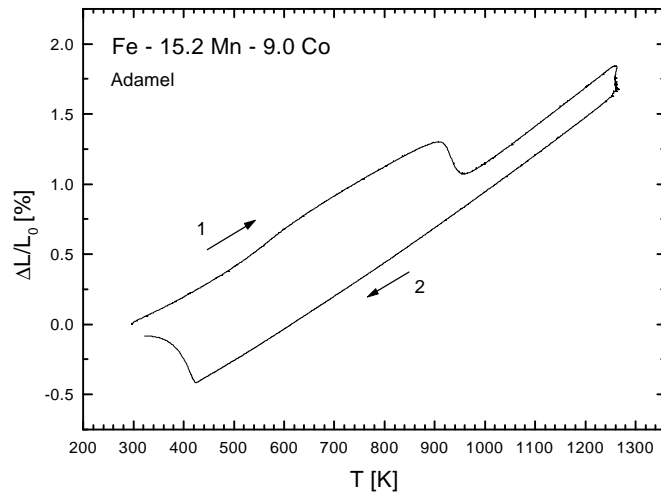


**Fig 6:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 14.9% Mn – 15.8% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. No detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  
 $L_0 = 9.270$  mm.

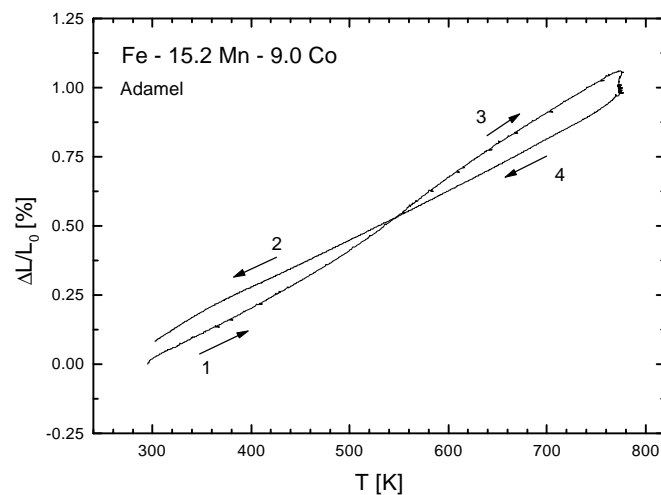


**Fig 7:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 14.9% Mn – 15.8% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Aquí sólo observamos la transformación martensítica fcc/ $\alpha'$ . No detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $L_0 = 9.270$  mm.

## 2.5 Aleación Fe 15.2% Mn 9.0% Co

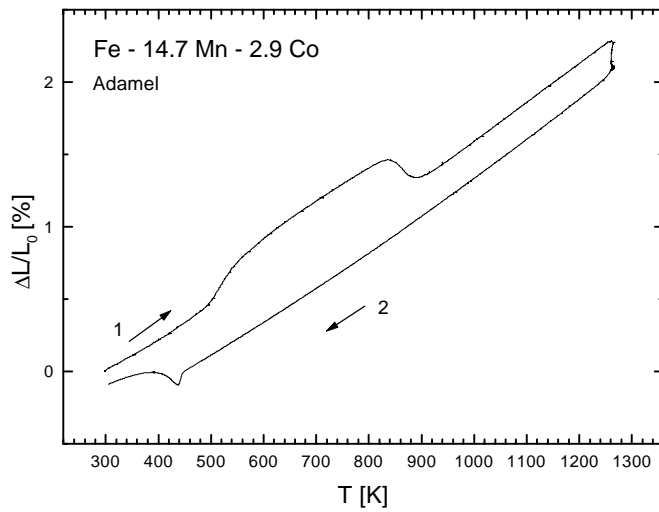


**Fig 8:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 15.2% Mn – 9.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/ $\alpha'$  e indicios de la transformación martensítica fcc/hcp.  $L_0 = 8.448$  mm.



**Fig 9:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 15.2% Mn – 9.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Medición en el rango de temperaturas donde detectamos indicios de la transformación martensítica fcc/hcp. Extraemos un valor aproximado para  $A_s = 479$  K.  $L_0 = 8.448$  mm.

## 2.6 Aleación Fe 14.7% Mn 2.9% Co

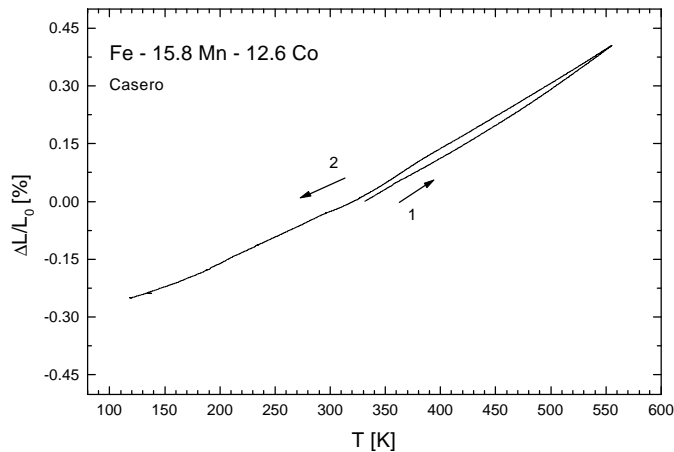


**Fig 10:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 14.7% Mn – 2.9% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos las transformaciones martensíticas fcc/ $\alpha'$  y fcc/hcp.

$A_s = 494$  K,  $M_s = 447$ .

$L_0 = 8.066$  mm.

## 2.7 Aleación Fe 15.8% Mn 12.55% Co

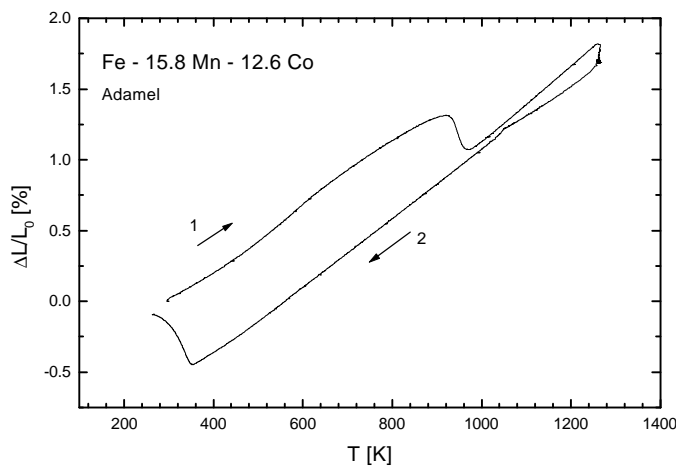


**Fig 11:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 15.8% Mn – 12.6% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos indicios de la transformación martensítica fcc/hcp.

Valores aproximados:

$A_s = 470$  K,  $M_s = 370$ .

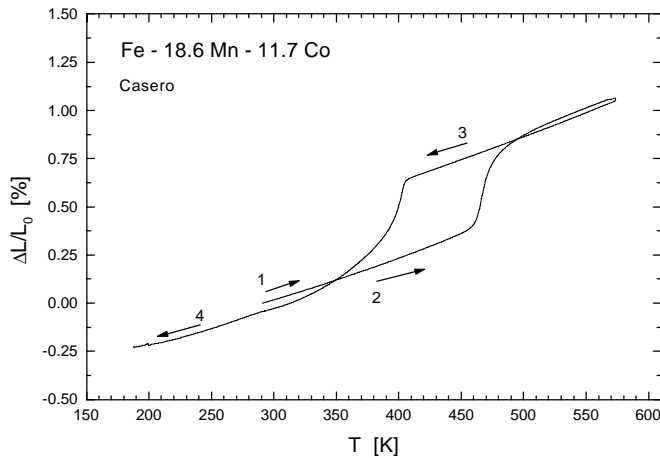
$L_0 = 12.468$  mm.



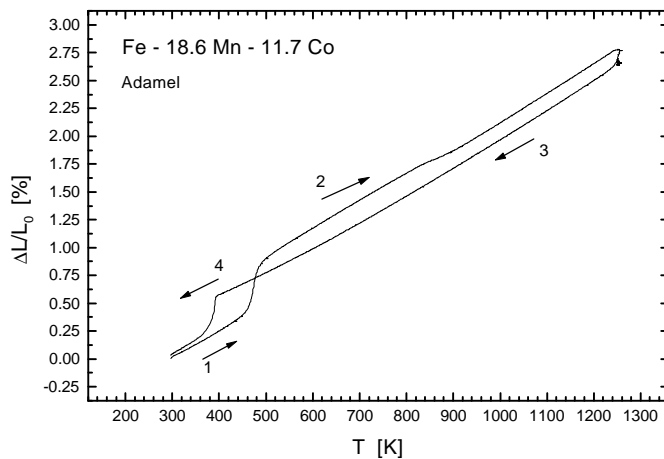
**Fig 12:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 15.8% Mn – 12.6% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/ $\alpha'$  e indicios de la transformación martensítica fcc/hcp.

$L_0 = 12.468$  mm.

## 2.8 Aleación Fe 18.6% Mn 11.7% Co

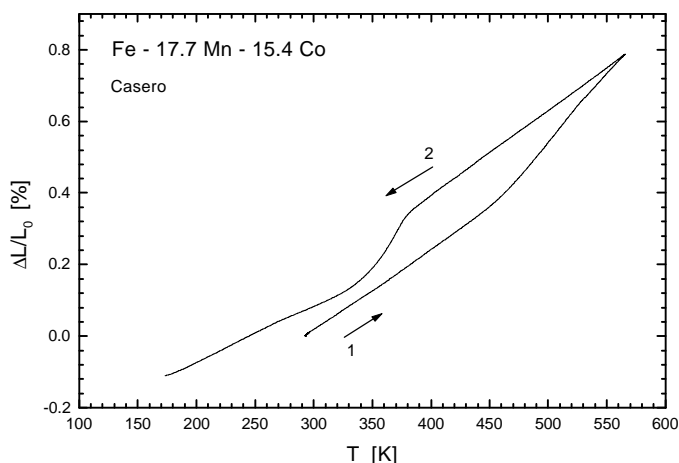


**Fig 13:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 18.6% Mn – 11.7% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 456$  K,  $M_s = 406$  K  
 $L_0 = 12.814$  mm.

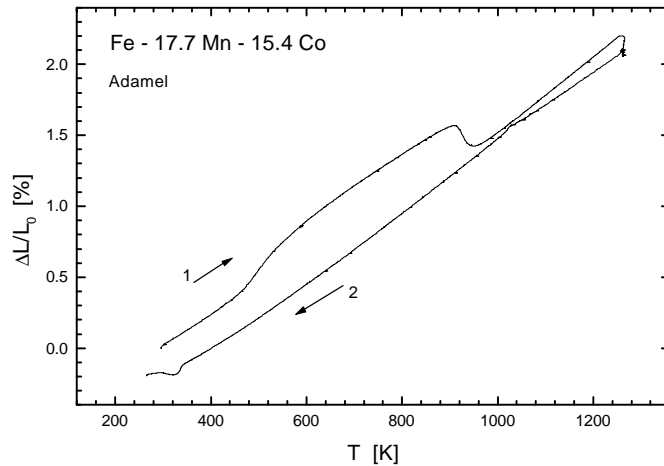


**Fig 14:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 18.6% Mn – 11.7% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp y la presencia de la fase  $\alpha'$  en la aleación.  
 $L_0 = 12.814$  mm.

## 2.9 Aleación Fe 17.7% Mn 15.4% Co



**Fig 15:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 17.7% Mn – 15.4% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 459$  K,  $M_s = 380$  K.  
 $L_0 = 12.491$  mm.

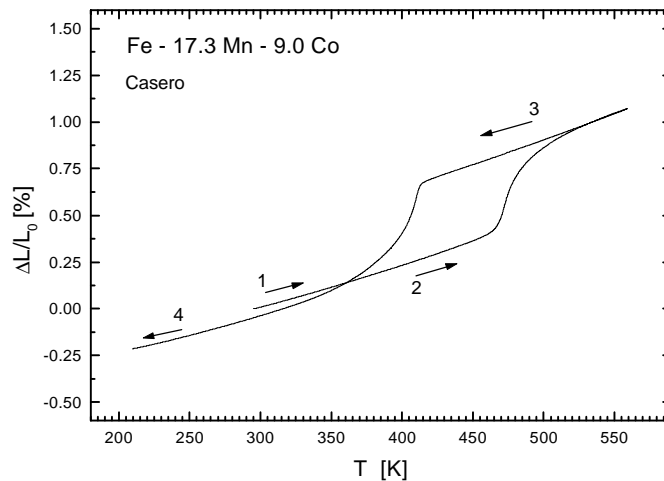


**Fig 16:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 17.7% Mn – 15.4% Co. Utilizamos el dilatómetro Adamel. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos las transformaciones martensíticas fcc/hcp y fcc/ $\alpha'$ .  $L_0 = 12.491$  mm.

### 3. Aleaciones con Contenidos Intermedios de Mn

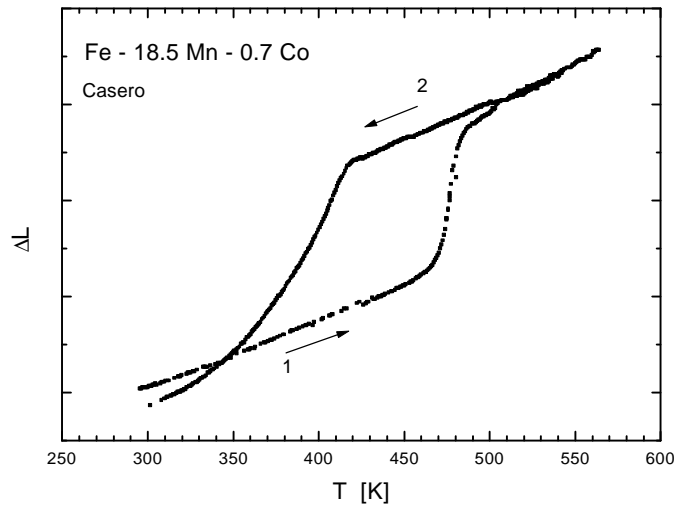
Agrupamos aquí las mediciones en aleaciones Fe-Mn-Co con contenidos intermedios de Mn, donde no observamos la presencia de la fase  $\alpha'$ , ni cambios en las curvas adjudicables a efectos magnéticos.

#### 3.1 Aleación Fe 17.3% Mn 9.0% Co

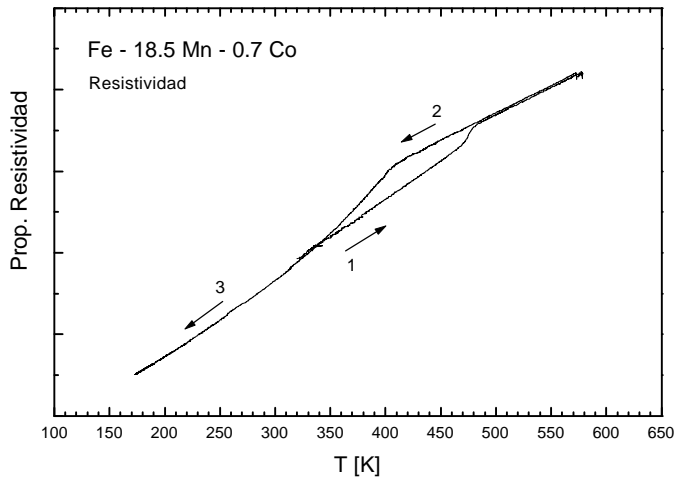


**Fig 17:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 17.3% Mn – 9.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 462$  K,  $M_s = 414$  K.  $L_0 = 11.121$  mm.

### 3.2 Aleación Fe 18.5% Mn 0.7% Co

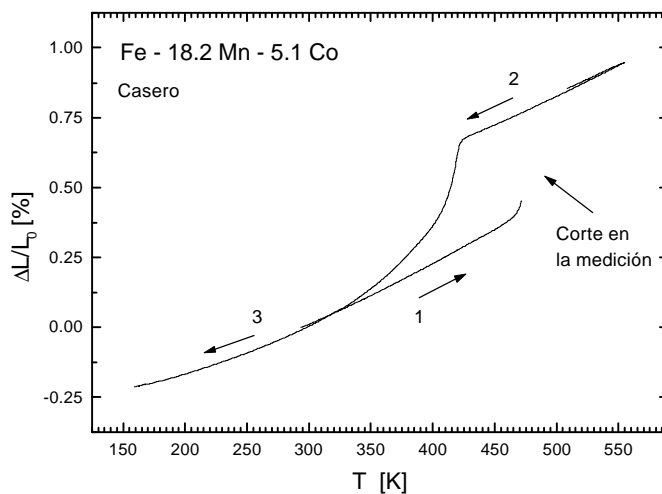


**Fig 18:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 18.5% Mn – 0.7% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 467$  K,  $M_s = 416$  K.



**Fig 19:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 18.5% Mn – 0.7% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 469$  K,  $M_s = 408$  K.

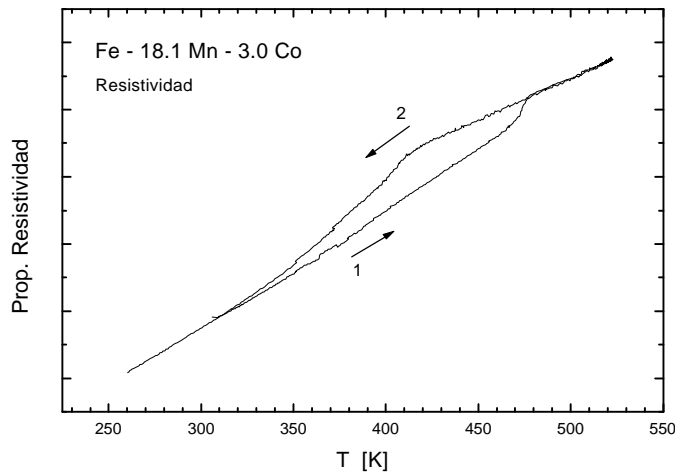
### 3.3 Aleación Fe 18.2% Mn 5.1% Co



**Fig 20:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 18.2% Mn – 5.1% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Hubo un corte en la medición. De todas formas, detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 465$  K,  $M_s = 422$  K.  $L_0 = 11.175$  mm.

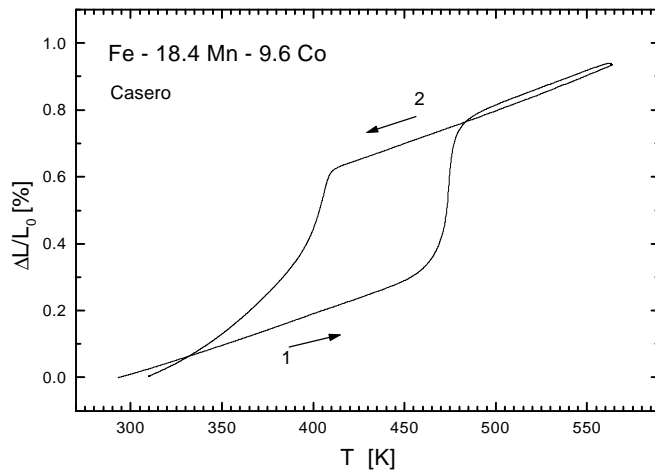


### 3.4 Aleación Fe 18.1% Mn 3.0 Co



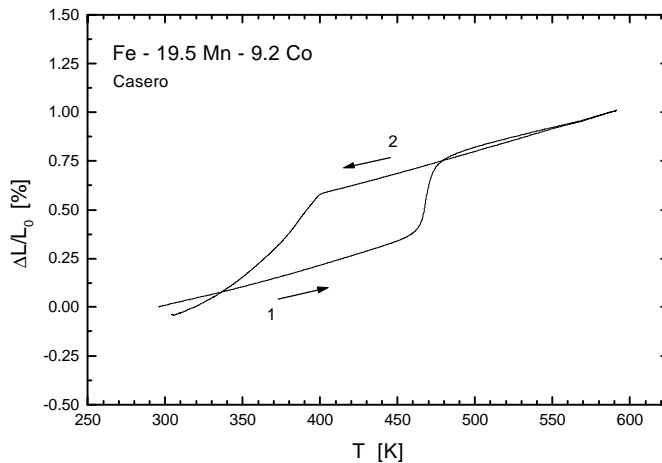
**Fig 21:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 18.1% Mn – 3.0% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 470$  K,  $M_s = 412$  K.

### 3.5 Aleación Fe 18.4% Mn 9.6% Co



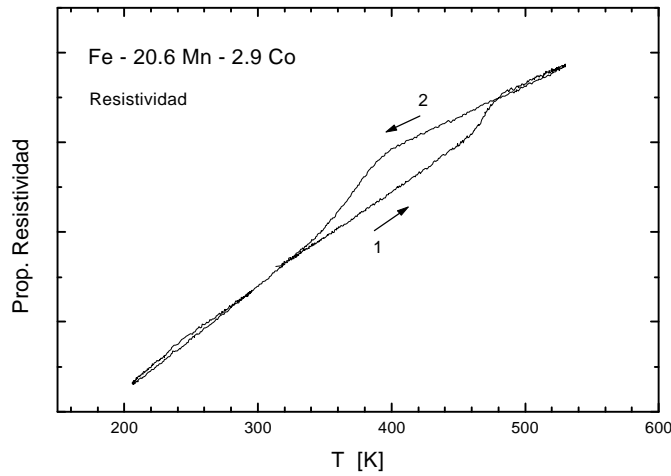
**Fig 22:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 18.4% Mn – 9.6% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 458$  K,  $M_s = 409$  K.  $L_0 = 11.887$  mm.

### 3.6 Aleación Fe 19.5% Mn 9.2% Co



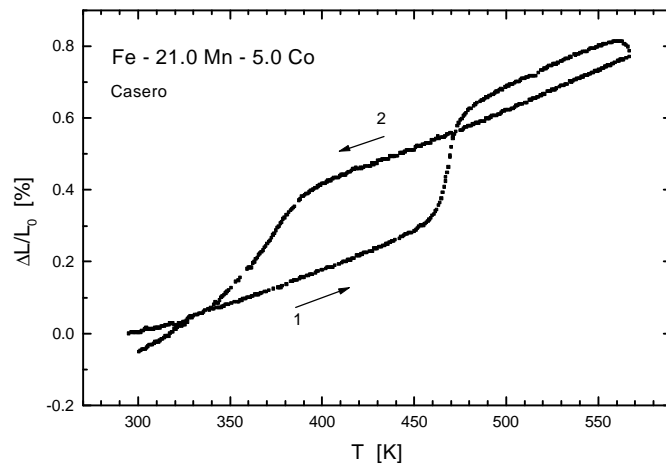
**Fig 23:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 19.5% Mn – 9.2% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 457$  K,  $M_s = 400$  K.  $L_0 = 10.145$  mm.

### 3.7 Aleación Fe 20.6% Mn 2.9% Co

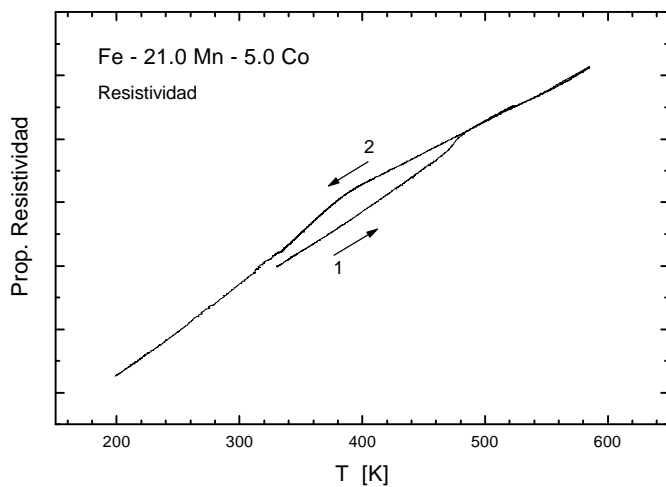


**Fig 24:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 20.6% Mn – 2.9% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 460$  K,  $M_s = 394$  K.

### 3.8 Aleación Fe 21.0% Mn 5.0% Co

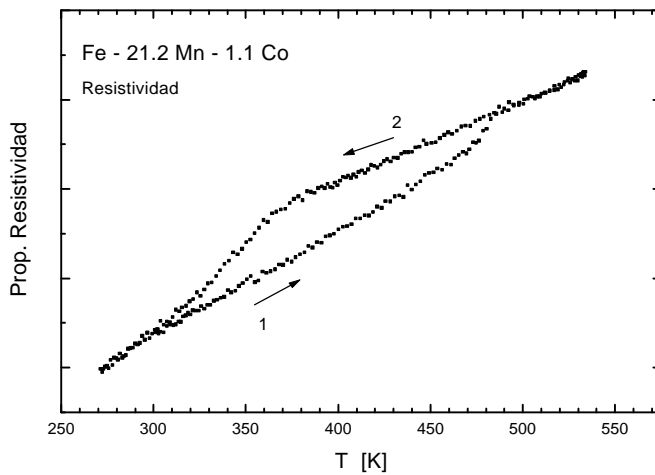
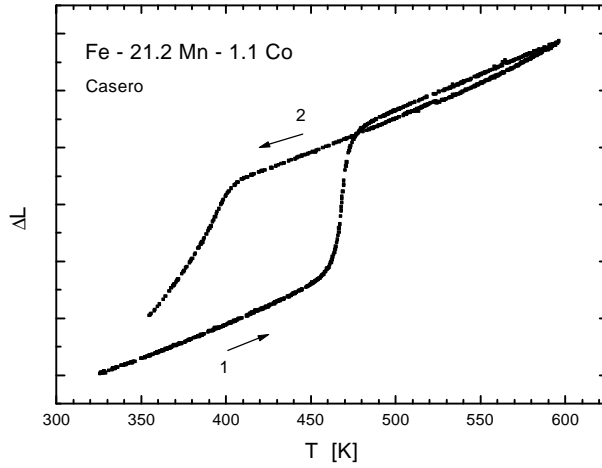


**Fig 25:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 21.0% Mn – 5.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 461$  K,  $M_s = 392$  K.  $L_0 = 5.450$  mm.

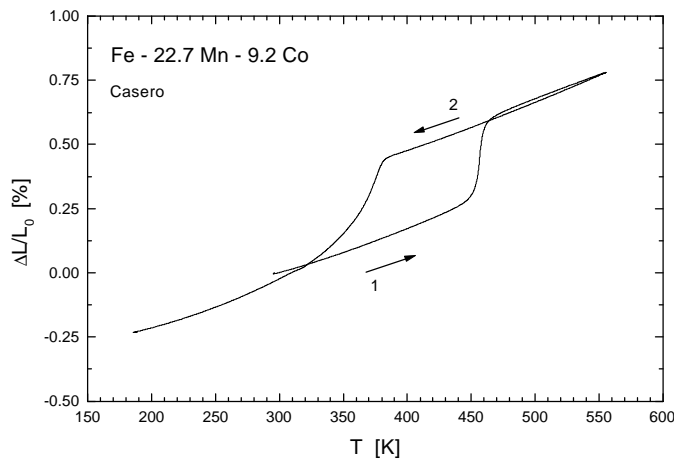


**Fig 26:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 21.0% Mn – 5.0% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 460$  K,  $M_s = 392$  K.

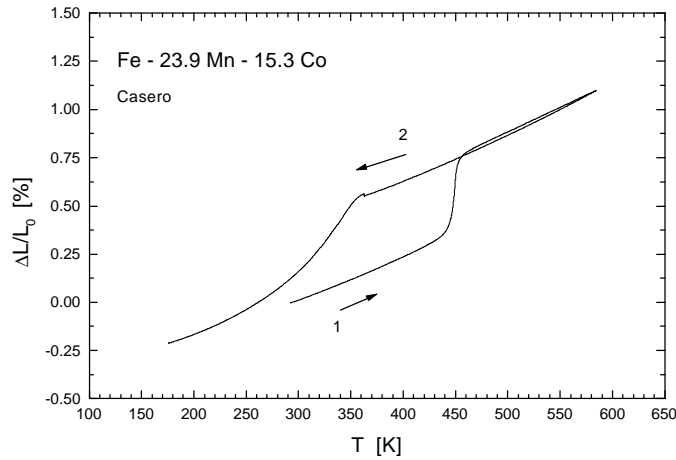
### 3.9 Aleación Fe 21.2% Mn 1.1% Co



### 3.10 Aleación Fe 22.7% Mn 9.2% Co

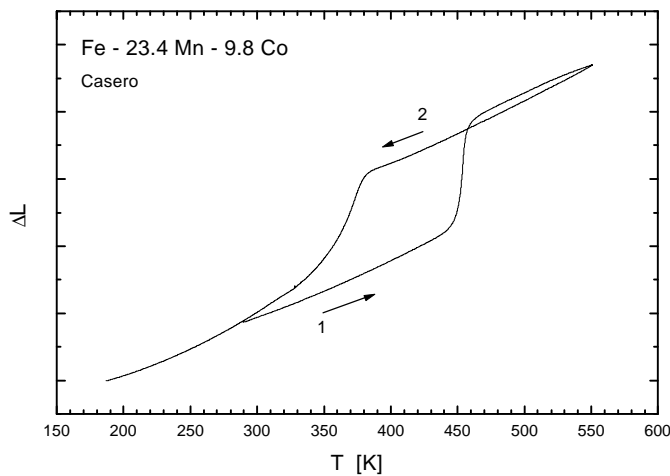


### 3.11 Aleación Fe 23.9% Mn 15.3% Co



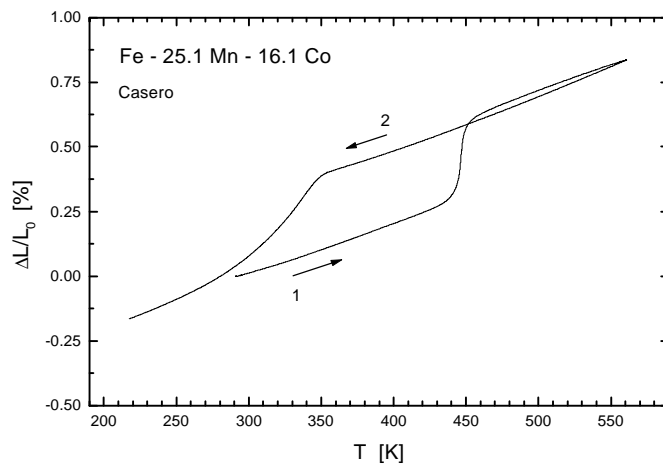
**Fig 30:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 23.9% Mn – 15.3% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 435$  K,  $M_s = 358$  K.  $L_0 = 13.070$  mm.

### 3.12 Aleación Fe 23.4% Mn 9.8% Co



**Fig 31:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 23.4% Mn – 9.8% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 441$  K,  $M_s = 383$  K.

### 3.13 Aleación Fe 25.1% Mn 16.1% Co

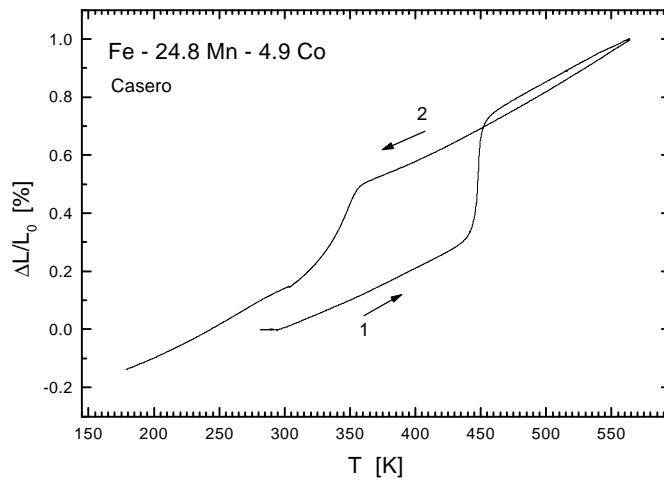


**Fig 32:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 25.1% Mn – 16.1% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 435$  K,  $M_s = 352$  K.  $L_0 = 12.379$  mm.

#### 4. Aleaciones con Alto Contenido de Mn

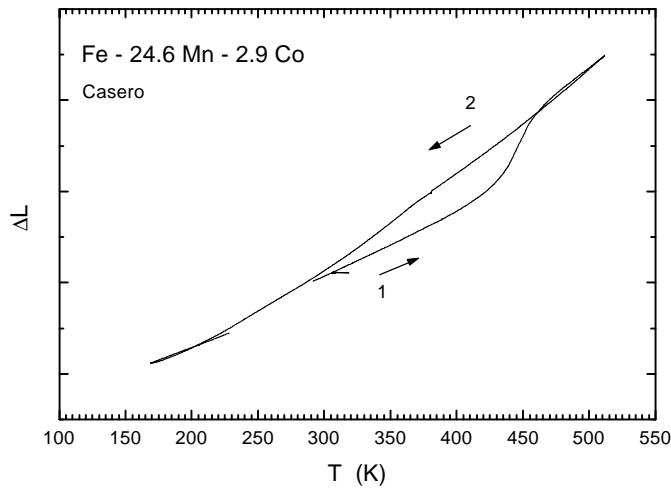
En esta sección presentamos las mediciones correspondientes a aleaciones Fe-Mn-Co con altos contenidos de Mn. En estas curvas pueden observarse efectos debidos al ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc.

##### 4.1 Aleación Fe 24.8% Mn 4.9% Co

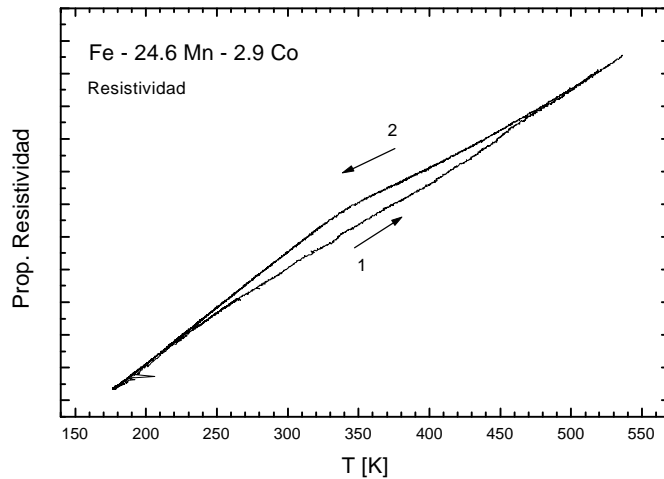


**Fig 33:** Medición dilatométrica en la aleación Fe - 24.8% Mn - 4.9% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 436$  K,  $M_s = 357$  K. Intervalo  $T_N$ : 365 K - 400 K.  $L_0 = 11.459$  mm.

##### 4.2 Aleación Fe 24.6% Mn 2.9% Co

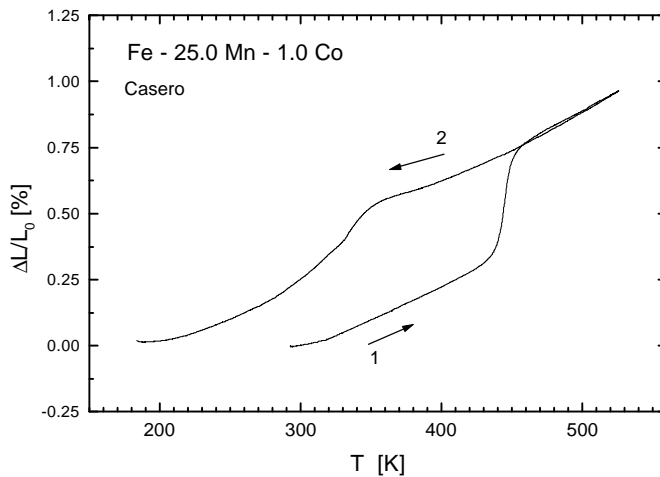


**Fig 34:** Medición dilatométrica en la aleación Fe - 24.6% Mn - 2.9% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 442$  K,  $M_s = 357$  K. Intervalo  $T_N$ : 375 K - 418 K.

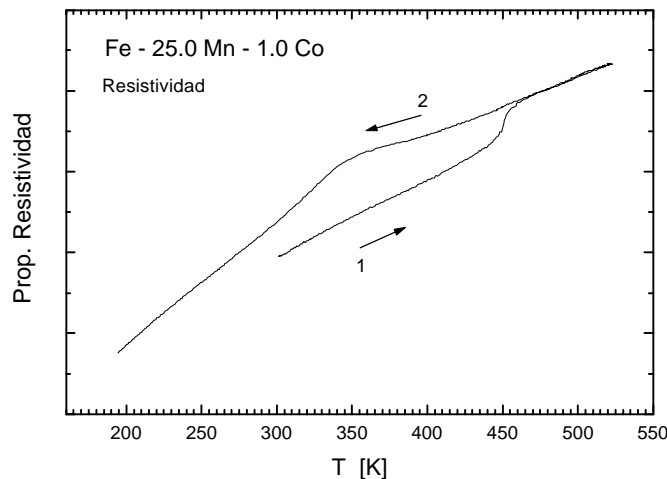


**Fig 35:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 24.6% Mn – 2.9% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 442$  K,  $M_s = 341$  K. Intervalo  $T_N$ : 375 K – 418 K.

#### 4.3 Aleación Fe 25.0% Mn 1.0 % Co

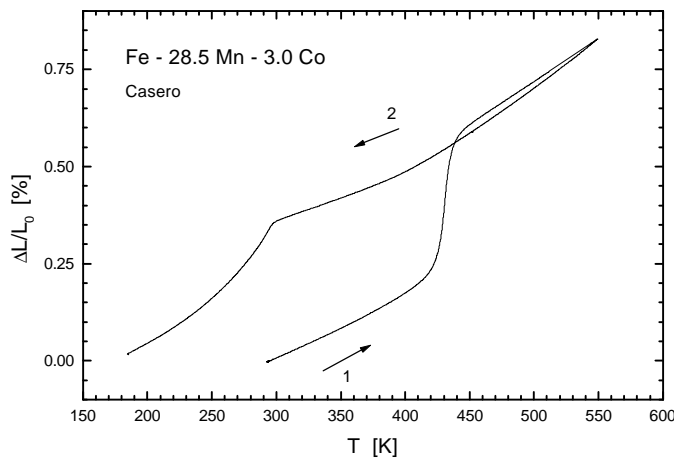


**Fig 36:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 25.0% Mn – 1.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 434$  K,  $M_s = 352$  K. Intervalo  $T_N$ : 380 K - 406 K.  $L_0 = 4.550$  mm.



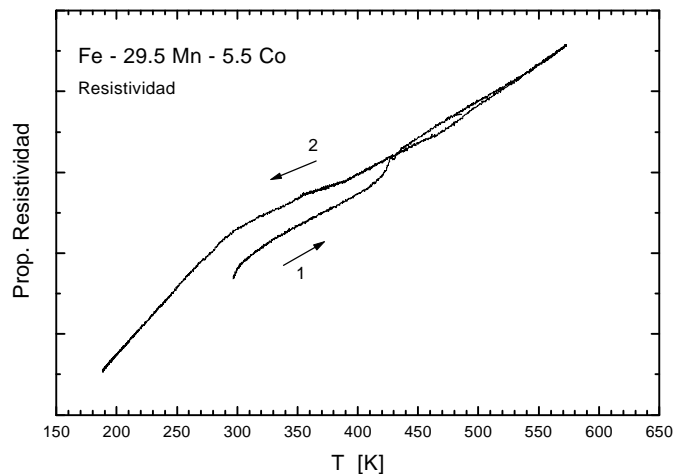
**Fig 37:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 25.0% Mn – 1.0% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 443$  K,  $M_s = 351$  K. Intervalo  $T_N$ : 380 K – 406 K.

#### 4.4 Aleación Fe 28.5% Mn 3.0% Co



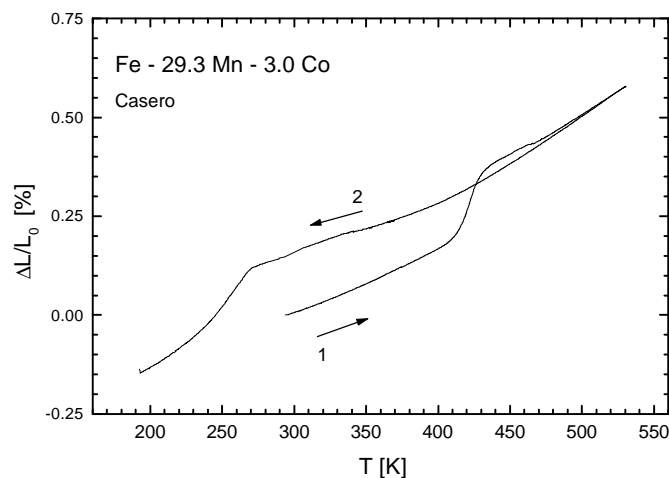
**Fig 38:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 28.5% Mn – 3.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 416$  K,  $M_s = 297$  K. Intervalo  $T_N$ : 373 K - 403 K.  $L_0 = 12.009$  mm.

#### 4.5 Aleación Fe 29.5% Mn 5.5% Co

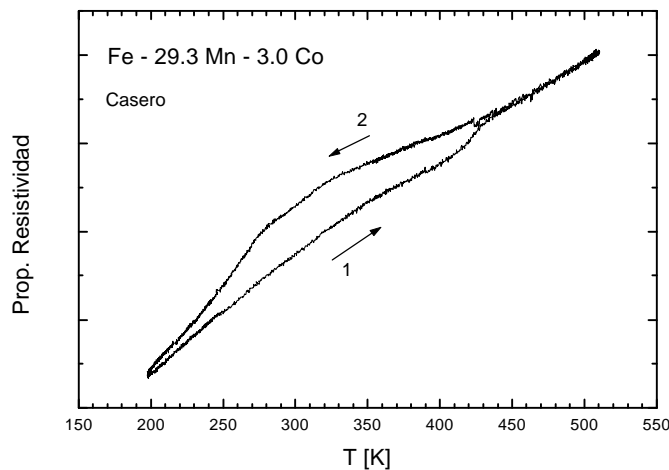


**Fig 39:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 29.5% Mn – 5.5% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 413$  K,  $M_s = 292$  K. Intervalo  $T_N$ : 372 K – 400 K.

#### 4.6 Aleación Fe 29.3% Mn 3.0% Co

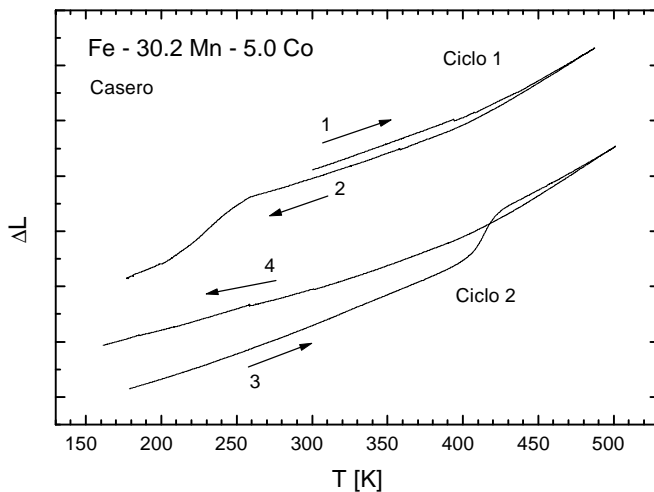


**Fig 40:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 29.3% Mn – 3.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 408$  K,  $M_s = 270$  K. Intervalo  $T_N$ : 390 K - 406 K.  $L_0 = 6.900$  mm.

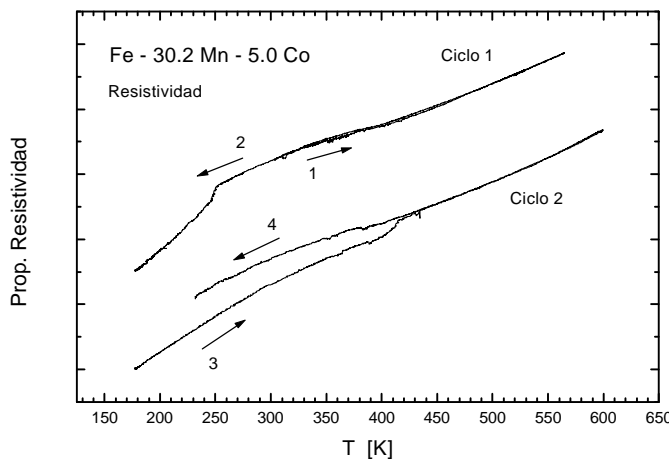


**Fig 41:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 29.3% Mn – 3.0% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 410$  K,  $M_s = 274$  K. Intervalo  $T_N$ : 390 K – 406 K.

#### 4.7 Aleación Fe 30.2% Mn 5.0% Co



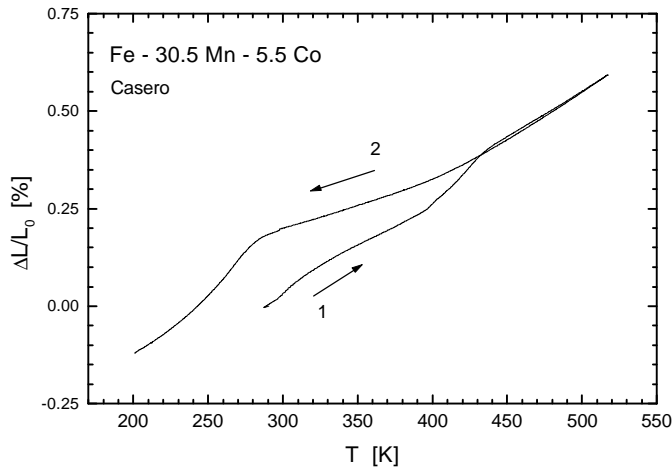
**Fig 42:** Mediciones dilatométricas en la aleación Fe – 30.2% Mn – 5.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp. Dado que  $M_s$  es menor que  $T_{amb}$ , en el primer calentamiento no observamos transformación.  $A_s = 404$  K,  $M_s = 260$  K. Intervalo  $T_N$ : 381 K - 415 K.



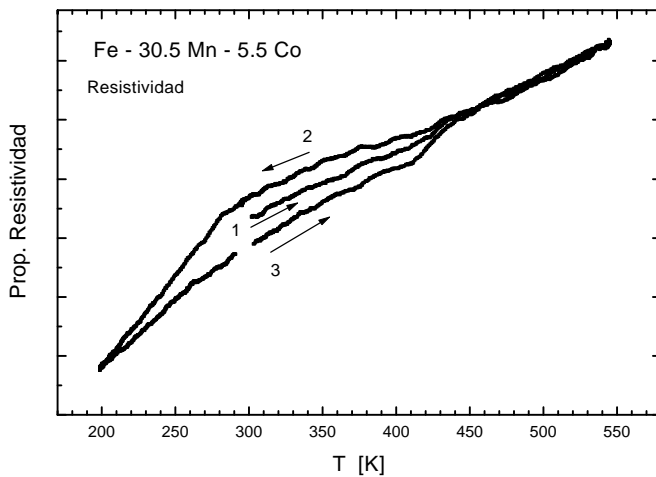
**Fig 43:** Mediciones de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 29.3% Mn – 3.0% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp. Dado que  $M_s$  es menor que  $T_{amb}$ , en el primer calentamiento no observamos transformación.  $A_s = 403$  K,  $M_s = 250$  K. Intervalo  $T_N$ : 381 K - 415 K.



#### 4.8 Aleación Fe 30.5% Mn 5.5% Co

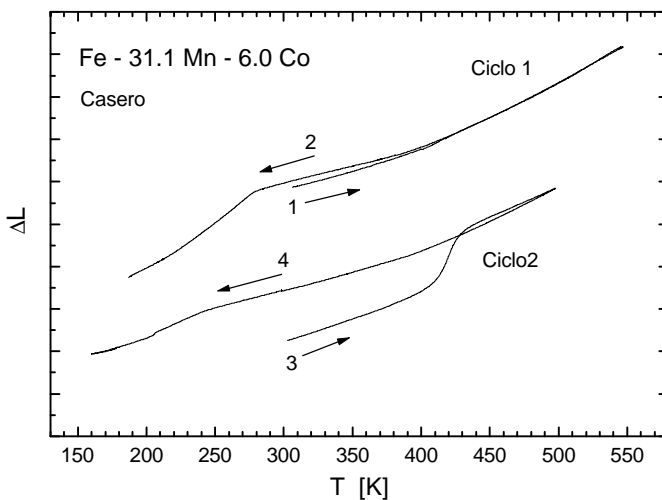


**Fig 44:** Medición dilatométrica en la aleación Fe - 30.5% Mn - 5.5% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp.  $A_s = 402$  K,  $M_s = 285$  K. Intervalo  $T_N$ : 385 K - 410 K.  $L_0 = 10.850$  mm.

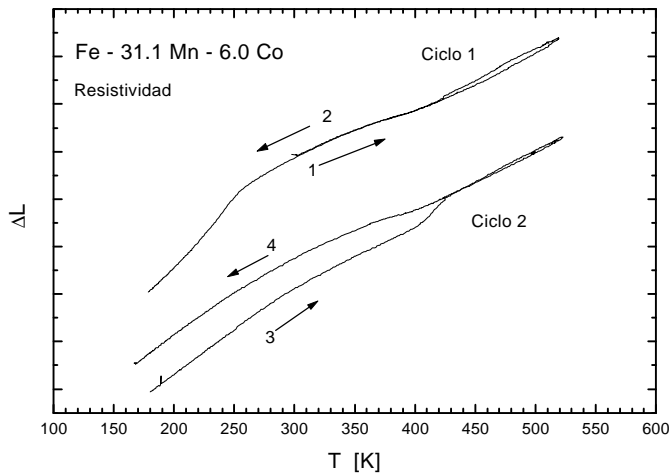


**Fig 45:** Medición de resistividad eléctrica en la aleación Fe - 30.5% Mn - 5.5% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp. En el primer calentamiento no observamos transformación.  $A_s = 411$  K,  $M_s = 283$  K. Intervalo  $T_N$ : 385 K - 410 K.

#### 4.9 Aleación Fe 31.1% Mn 6.0% Co

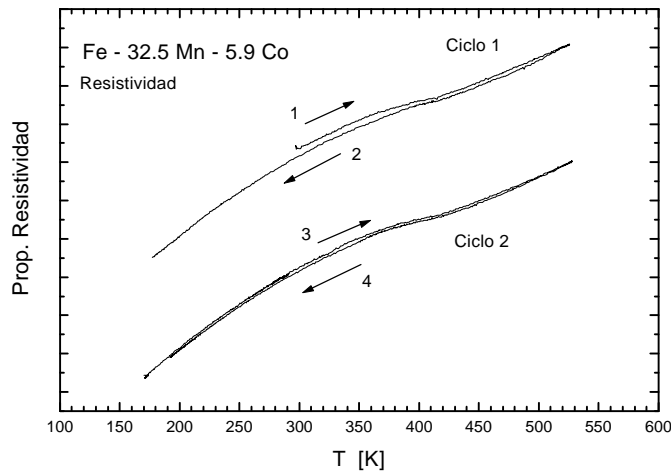


**Fig 46:** Mediciones dilatométricas en la aleación Fe - 31.1% Mn - 6.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp. Dado que  $M_s$  es menor que  $T_{amb}$ , en el primer calentamiento no observamos transformación.  $A_s = 404$  K,  $M_s = 280$  K. Intervalo  $T_N$ : 380 K - 410 K.



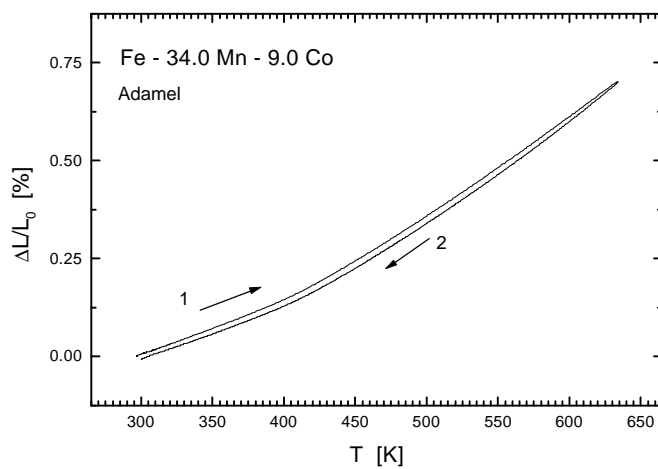
**Fig 47:** Mediciones de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 31.1% Mn – 6.0% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. Detectamos la transformación martensítica fcc/hcp. Dado que  $M_s$  es menor que  $T_{amb}$ , en el primer calentamiento no observamos transformación.  $A_s = 404$  K,  $M_s = 260$  K. Intervalo  $T_N$ : 380 K - 410 K.

#### 4.10 Aleación Fe 32.5% Mn 5.9% Co



**Fig 48:** Mediciones de resistividad eléctrica en la aleación Fe – 32.5% Mn – 5.9% Co. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. No detectamos la transformación martensítica fcc/hcp. Intervalo  $T_N$ : 365 K - 414 K.

#### 4.11 Aleación Fe 34.0% Mn 9.0% Co



**Fig 49:** Medición dilatométrica en la aleación Fe – 34.0% Mn – 9.0% Co. Utilizamos el dilatómetro Casero. Las flechas indican el sentido en las curvas y los números el orden en que fueron medidas. No detectamos la transformación martensítica fcc/hcp. Intervalo  $T_N$ : 385 K - 417 K.  $L_0 = 11.655$  mm.