

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES MARTENSÍTICAS EN ALEACIONES DE
Fe-Mn-Cr**

Mgtr. Lina María Guerrero Salazar
Doctorando

Dr. Marcos Leonel Sade Lichtmann
Director

Miembros del Jurado

Dra. María Teresa Malachevsky (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

Dr. Pierre Arneodo Larochette (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

Dr. Jorge Alberto Malarría (Instituto de Física de Rosario, CONICET)

Marzo de 2021

División de Física de Metales

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

*A mi familia y amigos,
"Clavo mi remo en el agua, llevo tu remo en el mío,
Creo que he visto una luz, al otro lado del río,
El día le irá pudiendo, poco a poco al frío,
Creo que he visto una luz, al otro lado del río,
Sobre todo, creo que, no todo está perdido,
Tanta lágrima, tanta lágrima, y yo, soy un vaso vacío,
Oigo una voz que me llama, casi un suspiro
Rema, rema, rema, rema, rema, rema..." Jorge Drexler, 2005*

INVENTARIO: 21178
30.08.21
Biblioteca Leo Falicov

Esta Tesis fue llevada a cabo en la División Física de Metales de la Gerencia de Física en el Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica).

La tesista contó para realizarla con una beca interna doctoral otorgada por el CONICET, con los doctores Marcos Leonel Sade Lichtmann y Alberto Leonardo Baruj como director y codirector respectivamente de la beca recibida.

La Tesis se encuadra en el marco académico del Instituto Balseiro (Comisión Nacional de Energía Atómica/Universidad Nacional de Cuyo).

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

TM	Transformación Martensítica
EFM	Efecto Memoria de Forma
M_S	Temperatura al comienzo de la TM, del inglés <i>Martensite Start</i>
A_S	Temperatura al comienzo de la TM inversa, del inglés <i>Austenite Start</i>
M_F	Temperatura al finalizado de la TM, del inglés <i>Martensite Finish</i>
A_F	Temperatura al finalizado de la TM inversa, del inglés <i>Austenite Finish</i>
T_N	Temperatura de Néel, o de ordenamiento magnético
u.a.	Unidades arbitrarias
bcc	Celda cúbica centrada en el cuerpo, del inglés <i>Body Centered Cubic</i>
hcp	Celda hexagonal compacta, del inglés <i>Hexagonal Closed Packed</i>
fcc	Celda cúbica centrada en las caras, del inglés <i>Face Centered Cubic</i>

NOTACIÓN EN LETRAS LATINAS

N	Número de transformación
T	Temperatura
P	Presión
TA	Temperatura Ambiente

NOTACIÓN EN LETRAS GRIEGAS

α	Estructura cristalográfica bcc de equilibrio
α'	Estructura cristalográfica bcc metaestable
ϵ	Estructura cristalográfica hcp metaestable
γ	Estructura cristalográfica fcc, austenita

SÍMBOLOS

T_0	Temperatura de equilibrio
a_{fcc}	Parámetro de celda de la fase fcc
a_{hcp}, c_{hcp}	Parámetros de celda de la fase hcp
a_{bcc}	Parámetro de celda de la fase bcc
ΔG	Diferencia de energía libre entre las fases involucradas. Se la llama también fuerza motriz de un proceso a T y P constantes.
C_p	Calor específico a presión constante
ΔS	Cambio de entropía
ΔH	Cambio de entalpía
$Q^{fcc-hcp}$	Calor intercambiado durante la transformación fcc-hcp
$f^{fcc-hcp}$	Fracción del material transformado durante la TM fcc-hcp
ΔL	Cambio de longitud debido a la TM
()	Plano cristalográfico
{ }	Familia de planos cristalográficos
[]	Dirección cristalográfica
< >	Familia de direcciones cristalográficas

CONTENIDO

Abreviaturas y símbolos	iv
Abreviaturas	iv
Notación en letras latinas	iv
Notación en letras griegas.....	iv
Símbolos	iv
Índice de figuras	viii
Índice de tablas	xiv
Resumen.....	xvi
Abstract	xvii
1 Introducción	18
1.1 Objetivo general.....	20
1.2 Objetivos específicos.....	21
1.3 Metodología	21
1.3.1 Métodos experimentales	21
1.4 Convenciones	21
1.5 Estructura de la tesis	22
2 Procedimiento experimental	24
2.1 Preparación de aleaciones y muestras.....	24
2.1.1 Preparación de aleantes.....	24
2.1.2 Fundición	24
2.1.3 Homogenizado y templado	26
2.1.4 Preparación de las muestras	27
2.2 Determinación de la composición química	29
2.2.1 Análisis por activación neutrónica	29
2.3 Determinación de las temperaturas de ordenamiento magnético y transformación martensítica	31
2.3.1 Equipo de medición de resistencia eléctrica.....	31
2.3.2 Equipo de dilatometría.....	34
2.3.3 Balanza de Faraday.....	35
2.4 Determinación del tamaño de grano	36
2.5 Determinación de los parámetros estructurales	37
2.5.1 Equipo de difracción de rayos X.....	38
2.6 Determinación del calor intercambiado durante la transformación	38

2.6.1	Equipo de calorimetría diferencial de barrido	39
3	Temperaturas de ordenamiento magnético	41
3.1	Introducción	41
3.2	Descripción de las mediciones	41
3.3	Resultados experimentales	43
3.3.1	Comparación entre mediciones de resistencia eléctrica y mediciones magnéticas	45
3.3.2	Temperatura de Néel	45
3.4	Discusión	47
3.4.1	Modelado de la temperatura de Néel.....	47
3.5	Conclusiones.....	50
4	Temperaturas de transformación martensítica	51
4.1	Descripción de las mediciones	51
4.2	Resultados experimentales	53
4.2.1	Comparación entre mediciones de resistividad eléctrica y dilatometría.....	53
4.2.2	Temperaturas de transformación martensítica	59
4.3	Discusión de los resultados experimentales	61
4.3.1	Modelado de las temperaturas de transformación martensítica	61
4.3.2	Efecto de la temperatura de Néel sobre las temperaturas de transformación martensítica.....	68
4.3.3	El rol del Mn y del Cr en las aleaciones Fe-Mn-Cr.....	70
4.4	Conclusiones.....	71
5	Parámetros estructurales y cambio de volumen	73
5.1	Introducción	73
5.2	Descripción de las mediciones	73
5.2.1	Microestructura.....	74
5.2.2	Difracción de rayos X.....	74
5.3	Discusión	76
5.3.1	Fase bcc	76
5.3.2	Fases fcc y hcp	77
5.3.3	Diferencia relativa de volumen entre las fases fcc y hcp	83
5.4	Conclusiones.....	87
6	Fuerza motriz de la transformación martensítica	89
6.1	Introducción	89
6.2	Termodinámica de la transformación martensítica fcc-hcp	89
6.3	Descripción de las mediciones	92

6.4	Resultados experimentales	92
6.4.1	Diferencia de calor específico	92
6.4.2	Resultados de dilatometría	95
6.4.3	Resultados de calorimetría.....	96
6.4.4	Fuerza motriz experimental	100
6.5	Discusión	102
6.5.1	Análisis de la medición de variación del calor específico.....	102
6.5.2	Cambio de entalpía	102
6.5.3	Dependencia de la fuerza motriz con la composición	103
6.5.4	Validación de los resultados.....	104
6.6	Conclusiones.....	104
7	Nucleación de la martensita hcp.....	105
7.1	Introducción	105
7.2	Modelo de olson y cohen	105
7.3	Energía de deformación	106
7.4	Energía superficial.....	109
7.5	Fuerza motriz.....	110
7.6	Energía de falla de apilamiento.....	112
7.7	Núcleo crítico	114
7.8	Conclusiones.....	116
8	Ciclado térmico a través de la transformación fcc-hcp.....	118
8.1	Introducción	118
8.2	Descripción de las mediciones	118
8.3	Resultados experimentales	118
8.4	Discusión	119
8.5	Conclusiones.....	123
9	Conclusiones y comentarios finales	124
	Referencias.....	127
	Agradecimientos	138
	Listado de publicaciones	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Diagrama de fases para el sistema Fe-Mn-Cr calculado por Lee [34] para 1273 K; el recuadro gris punteado corresponde al rango de concentraciones de las aleaciones estudiadas en esta tesis.	20
Figura 2-1. a) Horno eléctrico de arco, b) Detalle del crisol de Cu con los metales constituyentes de la aleación.....	25
Figura 2-2. Detalle del crisol de Cu usado en el horno de arco.....	26
Figura 2-3. a) Mufla para tratamientos térmicos, b) Botón de una aleación encapsulado en ampolla de cuarzo bajo atmósfera de Ar.	27
Figura 2-4. a) Máquina de electro-erosión, b) Detalle del portamuestras y el portaelectrodo.	27
Figura 2-5. Dispositivo de sujeción de la muestra para el pulido de las caras del prisma. .	28
Figura 2-6. Muestras obtenidas de los botones fundidos, para ser utilizadas en los equipos de resistividad, dilatometría, calorimetría, activación neutrónica y difracción de rayos X [33].	29
Figura 2-7. a) Conexiones de la muestra para la medición de resistencia eléctrica [31], b) Muestra soldada al portamuestras del equipo de resistencia eléctrica.	32
Figura 2-8. Esquema del equipo de medición de resistividad [32].	33
Figura 2-9. a) Equipo de resistividad eléctrica, b) Detalle del crióstato y el portamuestras.	33
Figura 2-10. Esquema del equipo utilizado para las mediciones de dilatometría [32].	34
Figura 2-11. a) Equipo de dilatometría, b) Detalle del crióstato y el portamuestras.....	35
Figura 2-12. a) Balanza de Faraday, b) Detalle de la microbalanza.....	36
Figura 2-13. a) Equipo de microscopía óptica, b) Microscopio óptico Leica DMRM.....	36
Figura 2-14. Metalografías de algunas de las aleaciones medidas a) Aleación 8 con 20x, b) Aleación 22J con 10x, c) Aleación 4 con 20x y d) Aleación 6 con 10x.	37
Figura 2-15. Esquema de la difracción de Bragg.	38
Figura 2-16. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, a) Vista de frente, b) vista de lado portamuestras.	38
Figura 2-17. a) Equipo de DSC con su equipo de refrigeración (RSC), b) Detalle de la celda calorimétrica con los portamuestras.	39
Figura 2-18. Esquema representativo de la celda del DSC [33].	40
Figura 3-1. Medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para la aleación 22J sin transformación martensítica. El cambio de curvatura que se observa tanto en el calentamiento como en el enfriamiento en el mismo intervalo de temperatura se atribuye a la transición magnética de la fase fcc.	42
Figura 3-2. Medición de la magnetización en función de la temperatura para la aleación 22J sin transformación martensítica. La existencia de un máximo en la curva durante el enfriamiento se atribuye al ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc.....	43
Figura 3-3. Medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura para las aleaciones 24L y 22J. Las curvas (a) y (c) corresponden a las muestras 24L y 22J luego de un	

tratamiento térmico normal, y las curvas (b) y (d) corresponden a las muestras laminadas a una temperatura de 573 K. En estos últimos casos la transformación martensítica es suprimida y la transición magnética es la única que se observa.....	44
Figura 3-4. Comparación entre mediciones de resistencia eléctrica (curva roja) y magnetización (curva negra) para la aleación 17. Las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc (T_N) están indicadas en la figura.....	45
Figura 3-5. Temperaturas de Néel (T_N) de la estructura fcc metaestable (austenita), obtenidas experimentalmente para las aleaciones Fe-Mn-Cr estudiadas en esta tesis (círculos). Los círculos vacíos indican la presencia de una fase adicional, martensita bcc (α'); la T_N no pudo ser medida en esta aleación. Las temperaturas se indican en K.	47
Figura 3-6. Temperaturas de Néel vs. contenido de Mn, para diferentes cantidades de Cr. Los valores obtenidos en este trabajo, y los reportados por Khomenko et al. [50] están incluidos. Las mediciones de T_N para las aleaciones binarias Fe-Mn también reportadas por [50] están incluidas. Las curvas corresponden al modelo fenomenológico propuesto (Ecuación 3-1).....	49
Figura 3-7. Temperaturas de Néel obtenidas experimentalmente vs. valores de T_N modelados. Se muestran los datos obtenidos para las aleaciones Fe-Mn-Cr estudiadas en este trabajo, y también se incluyen los datos para las aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Cr reportadas por [50].	50
Figura 4-1. Resistencia eléctrica en función de la temperatura para la aleación 24L. En el primer y el sexto ciclo térmico se observa la histéresis entre el calentamiento y el enfriamiento, que corresponde a la transformación/retransformación fcc-hcp. A partir del pronunciado cambio en las pendientes de las curvas de enfriamiento y calentamiento se pueden determinar las temperaturas M_S , M_F , A_S y A_F ; las cuales son indicadas en la figura. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fase fcc.....	52
Figura 4-2. Cambio de longitud en función de la temperatura para la aleación 24L durante el primer ciclo térmico. Se observa la histéresis entre el enfriamiento y el calentamiento que corresponde a la transformación/retransformación fcc-hcp. A partir del abrupto cambio en las pendientes de las curvas de enfriamiento y calentamiento, se pueden determinar las temperaturas M_S , M_F , A_S y A_F ; las cuales son indicadas en la figura. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fcc.	53
Figura 4-3. Comparación entre mediciones de resistencia eléctrica (Curva roja) y dilatometría (curva negra) para la aleación $7Fe - 24,3Mn - 10,1Cr$. Las temperaturas de transformación M_S , A_S y A_F están indicadas en la figura.	55
Figura 4-4. Resistencia eléctrica en función de la temperatura para la aleación 22J, en el segundo ciclo (Curva roja) se suprime la transformación martensítica y sólo se observa la transición magnética. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fcc.	56
Figura 4-5. Cambio de longitud en función de la temperatura para la aleación 22J, solamente se muestra la curva de calentamiento del ciclo 1, en esta curva se indica la expansión correspondiente a la retransformación hcp-fcc. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fcc.	57
Figura 4-6. Resistencia eléctrica en función de la temperatura para la aleación 19G, se observa una pequeña histéresis que podría corresponder a la transformación fcc-hcp. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fcc.	58
Figura 4-7. Cambio de longitud en función de la temperatura para la aleación 19G, en la figura se indican la contracción y la expansión correspondientes a la transformación fcc-hcp y a la	

retransformación hcp-fcc, respectivamente. También se indica el cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento, el cual está relacionado con la formación de martensita bcc. 58

Figura 4-8. Temperaturas M_s correspondientes a la transformación martensítica fcc-hcp presentadas en la Tabla 4-2. Cada punto simboliza la composición de cada aleación y el número cercano a cada símbolo indica la temperatura M_s obtenida en K. Los cuadrados corresponden a las aleaciones medidas en este trabajo. Los triángulos corresponden a las aleaciones Fe-Mn medidas en la ref. [65]. Las mediciones de dilatometría se indican con el símbolo *, y los símbolos vacíos indican la presencia de martensita bcc (α'). 60

Figura 4-9. Temperaturas A_s correspondientes a la transformación martensítica fcc-hcp presentadas en la Tabla 4-2. Cada punto simboliza la composición de cada aleación y el número cercano a cada símbolo indica la temperatura A_s obtenida en K. Los diamantes corresponden a las aleaciones medidas en este trabajo. Los triángulos corresponden a las aleaciones Fe-Mn medidas en la ref. [65]. Las mediciones de dilatometría se indican con el símbolo *, y los símbolos vacíos indican la presencia de martensita bcc (α'). 61

Figura 4-10. Temperatura M_s en función de la composición de Cr para una concentración constante de Mn (alrededor de 20 wt. %) y $M_s > T_N$. La línea recta corresponde a la Ecuación 4-1. 62

Figura 4-11. Temperatura A_s en función de la composición de Cr para una concentración constante de Mn (alrededor de 20 wt. %) y $M_s > T_N$. La línea recta corresponde a la Ecuación 4-2. 62

Figura 4-12. Temperatura M_s en función de la composición de Mn para una concentración constante de Cr (alrededor de 6 wt. %) y $M_s > T_N$. La línea recta corresponde a la Ecuación 4-1. . 63

Figura 4-13. Temperatura A_s en función de la composición de Mn para una concentración constante de Cr (alrededor de 6 wt. %) y $M_s > T_N$. La línea recta corresponde a la Ecuación 4-2. . 64

Figura 4-14. Variación con la composición de las temperaturas M_s y T_N respecto del contenido de Mn, para aleaciones con contenidos de 6 wt. % Cr. A medida que T_N se vuelve mayor que M_s , el ajuste lineal correspondiente a la Ecuación 4-1 (línea recta color rosa) deja de describir el comportamiento obtenido experimentalmente. La línea recta color negro corresponde al ajuste de la T_N en el rango de composición considerado en el Capítulo 3. 65

Figura 4-15. Variación con la composición de las temperaturas M_s y T_N respecto del contenido de Cr, para aleaciones con contenidos de 24,3 wt. % Mn. En este caso T_N se encuentra muy cercana a M_s , y ambas transiciones compiten. Se observa que al aumentar el Cr disminuyen estas dos temperaturas. La línea recta color violeta (M_s mod) corresponde a la Ecuación 4-1 y La línea recta color negro (T_N mod) corresponde al ajuste de la T_N en el rango de composición considerado en el Capítulo 3. 66

Figura 4-16. Temperaturas M_s obtenidas experimentalmente vs. temperaturas M_s modeladas a partir de la Ecuación 4-1. Los cuadrados corresponden a las aleaciones Fe-Mn-Cr medidas en este trabajo, los triángulos corresponden a las aleaciones Fe-Mn reportadas en la ref.[65], los símbolos vacíos corresponden a los datos donde $M_s < T_N$ 67

Figura 4-17. Temperaturas A_s obtenidas experimentalmente vs. temperaturas A_s modeladas a partir de la Ecuación 4-2. Los cuadrados corresponden a las aleaciones Fe-Mn-Cr medidas en este trabajo, las estrellas corresponden a las aleaciones Fe-Mn reportadas en la ref. [65]. 68

Figura 4-18. Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para aleaciones Fe-Mn-Cr. La curva (a) obtenida para la aleación 22J corresponde a la situación donde $M_s < T_N$. La curva (b) obtenida para la aleación 26N corresponde al caso donde $M_s \approx T_N$. La curva (c) obtenida para la aleación 24L corresponde al caso donde $M_s > T_N$ y el ordenamiento magnético es enmascarado por la transformación martensítica.	69
Figura 4-19. Difractograma de rayos X correspondiente a la aleación 9 a TA, donde están identificados los picos de las fases fcc y hcp.....	70
Figura 4-20. Diagrama de composición para las aleaciones Fe-Mn-Cr estudiadas en este trabajo, en él se muestran tres regiones diferentes, A) $M_s > T_N$, B) $M_s \approx T_N$ y C) $M_s < T_N$	71
Figura 5-1. a) Micrografía óptica correspondiente a la Aleación 8. La matriz es fcc y la martensita hcp aparece como líneas rectas (indicadas con doble flecha rosa). b) Haciendo una ampliación sobre la misma muestra, se pueden ver agujas bcc (indicadas con una flecha amarilla) en las áreas entre las placas de hcp.	74
Figura 5-2. a) Patrón de difracción de rayos x medido para la aleación 8 (puntos azules). Tres fases están presentes: fcc, hcp y bcc. La línea negra corresponde al ajuste de datos y la gráfica de la línea verde inferior muestra la diferencia entre los valores medidos y los ajustados. b) Detalle del área de 40° a 52° del patrón que se muestra en a), los picos individuales correspondientes a las tres estructuras están cerca, pero pueden ser bien definidos. c) Vista ampliada del área entre 89° y 95° que muestra picos cercanos o superpuestos correspondientes a diferentes estructuras. Un método de refinamiento que tome en cuenta las tres fases a la vez es necesario para obtener datos significativos sobre los parámetros de red de estas estructuras. ...	75
Figura 5-3. Dependencia del parámetro de red a_{bcc} en función del contenido de Mn para diferentes contenidos de Cr. Se muestran los valores obtenidos experimentalmente.	76
Figura 5-4. Dependencia del parámetro de red de la fase fcc como función del contenido de Mn para diferentes contenidos de Cr. Los valores obtenidos en este trabajo se muestran como símbolos sólidos, mientras que las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos según la Ecuación 5-1.	77
Figura 5-5. Dependencia del parámetro de red a de la fase hcp como función del contenido de Mn para diferentes contenidos de Cr. Los valores obtenidos en este trabajo se muestran como símbolos sólidos, mientras que las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos según la Ecuación 5-1.	78
Figura 5-6. Dependencia del parámetro de red c de la fase hcp como función del contenido de Mn para diferentes contenidos de Cr. Los valores obtenidos en este trabajo se muestran como símbolos sólidos, mientras que las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos según la Ecuación 5-1.	78
Figura 5-7. Coeficientes de los parámetros lineales C_1 y C_2 correspondientes a la fase fcc como función del contenido de Cr. a) Parámetro C_1 (círculos), el símbolo vacío fue calculado a partir de los resultados reportados en la ref. [93] para el sistema binario Fe-Mn. Las líneas llenas corresponden a un ajuste cuadrático realizado usando la Ecuación 5-2 b) ídem para el parámetro C_2 . Las unidades de C_1 y C_2 son $[\text{Å}/\text{Wt.}\%]$ y $[\text{Å}]$, respectivamente.	79
Figura 5-8. Variación del parámetro de red a de la fase fcc para el sistema Fe-Mn-Cr como función del Cr para diferentes cantidades de Mn. Las líneas punteadas corresponden a la variación calculada utilizando la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2. Los valores experimentales se muestran	

como símbolos sólidos, y los símbolos en forma de cruz corresponden a los valores reportados por Marinelli et al. para el sistema Fe-Mn [93].	81
Figura 5-9. Variación del parámetro de red a de la fase hcp para el sistema Fe-Mn-Cr como función del Cr para diferentes cantidades de Mn. Las líneas punteadas corresponden a la variación calculada utilizando la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2. Los valores experimentales se muestran como símbolos sólidos, y los símbolos en forma de cruz corresponden a los valores reportados por Marinelli et al. para el sistema Fe-Mn [94].	82
Figura 5-10. Variación del parámetro de red c de la fase hcp para el sistema Fe-Mn-Cr como función del Cr para diferentes cantidades de Mn. Las líneas punteadas corresponden a la variación calculada utilizando la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2. Los valores experimentales se muestran como símbolos sólidos, y los símbolos en forma de cruz corresponden a los valores reportados por Marinelli et al. para el sistema Fe-Mn [94].	82
Figura 5-11. Relación c/a para la fase hcp del sistema Fe-Mn-Cr en función del Mn para varios contenidos de Cr.	83
Figura 5-12. Diferencia relativa de volumen (Ecuación 5-3) entre las fases fcc y hcp en función del contenido de Mn para distintos contenidos de Cr. Las líneas punteadas corresponden a los valores calculados y los símbolos sólidos representan los datos experimentales.	85
Figura 5-13. Diferencia relativa de volumen (Ecuación 5-3) entre las fases fcc y hcp en función del contenido de Cr para distintos contenidos de Mn. Las líneas punteadas corresponden a los valores calculados y los símbolos sólidos representan los datos experimentales.	85
Figura 5-14. Relación entre las distancias interatómicas de las fases hcp (a_{hcp}) y fcc (d_{110}) como función del contenido de Mn para distintas cantidades de Cr.	86
Figura 5-15. Relación entre los planos compactos de la fase hcp (c_{hcp}) y la fase fcc ($2d_{111}$) en función del Mn para distintos contenidos de Cr.	87
Figura 6-1. C_p experimental vs. T para dos muestras de la aleación 24L. La línea azul sólida corresponde a la muestra que contiene las fases fcc y hcp a TA. La curva roja punteada corresponde a la muestra que contiene solo fase fcc a TA. La temperatura de Néel de la fase fcc (T_N) y la temperatura T_0 están indicadas en la figura.	93
Figura 6-2. Difractograma de rayos X para dos muestras de la aleación 24L (Arriba: fases fcc y hcp, Abajo: fase fcc).	94
Figura 6-3. Ejemplo de una medición dilatométrica durante el calentamiento. La figura corresponde a la transformación de hcp a fcc en la aleación 24L. Las temperaturas M_s , A_s , A_f y T_N están señaladas. También está indicada la temperatura a la cual se midió ΔL (T_m).	95
Figura 6-4. Medición de DSC para una muestra as-cast de la aleación 24L. Las temperaturas M_s , A_s y A_f se encuentran indicadas en la figura.	97
Figura 6-5. Medición de Flujo de calor vs. tiempo para una muestra de la aleación 24L, donde se indica el área bajo la curva con la que se mide el calor intercambiado durante la transformación martensítica inversa.	98
Figura 6-6. Cambio de entalpía asociado a la transformación martensítica inversa como función del contenido de Cr. La línea punteada indica el valor promedio.	99
Figura 6-7. Cambio de entalpía asociado a la transformación martensítica inversa como función del contenido de Mn. La línea punteada indica el valor promedio.	99

Figura 6-8. Curvas calculadas a partir de los valores experimentales de la fuerza motriz de la transformación martensítica de hcp a fcc como función del contenido de Cr. Los valores de 0 wt. % Cr corresponden a una extrapolación hecha a partir de los valores medidos.	101
Figura 6-9. Curvas calculadas a partir de los valores experimentales de la fuerza motriz de la transformación martensítica de hcp a fcc como función del contenido de Mn. La curva de 0 wt. % Cr corresponde a una extrapolación hecha a partir de los valores medidos.	101
Figura 6-10. Cambio de entalpía asociado a la transformación martensítica para diferentes sistemas basados en las aleaciones de Fe-Mn graficados en función de la composición de Mn. .	103
Figura 7-1 Energía de deformación calculada para las aleaciones de Fe-Mn-Cr presentadas en la Tabla 7-1, como función del contenido de Cr, para contenidos constantes de 17 wt. % Mn y de 20 wt. % Mn. Los valores obtenidos de la energía de deformación para 0 wt. % Cr se calcularon utilizando los parámetros de red medidos por Marinelli et al. en el sistema binario Fe-Mn [93].	108
Figura 7-2. Energía de deformación calculada para las aleaciones de Fe-Mn-Cr presentadas en la Tabla 7-1, como función del contenido de Mn, para contenidos constantes de 6 y de 10 wt. % Cr.	109
Figura 7-3. Curvas calculadas a partir de los valores experimentales de las fuerzas motrices de la transformación martensítica fcc-hcp a la temperatura M_s como función del contenido de Cr. Los valores de 0 wt. % Cr corresponden a una extrapolación hecha a partir de los valores medidos.	111
Figura 7-4. Variación de la SFE vs T para la aleación 7, en donde se indica la SFE en M_s y la temperatura ambiente.	113
Figura 7-5. Variación de la SFE con la composición de Cr para un contenido de 20 wt. % Mn a la temperatura M_s	114
Figura 7-6. Variación del tamaño crítico del núcleo de martensita con el contenido de Cr para contenidos de Mn constante.	116
Figura 8-1. Efecto del ciclado térmico en las temperaturas de transformación martensítica para la aleación 25M, a partir de mediciones de resistencia eléctrica. La figura muestra los ciclos 1, 10 y 11. $M_s^{N=1}$ corresponde al primer ciclo y $M_s^{N=11}$ corresponde a los últimos dos ciclos. Los ciclos 10 y 11 se superponen exactamente.	119
Figura 8-2. Efecto del ciclado térmico sobre la barrera energética asociada a las dislocaciones generadas, que se opone a la transformación martensítica, para aleaciones con cerca de 20 wt. % Mn y diferentes cantidades de Cr. De acuerdo con el texto $E_m^{N,d} > 0$ y $\Delta G_m^{N=1} < 0$	122
Figura 8-3. Efecto del ciclado térmico sobre la barrera energética asociada a las dislocaciones generadas, que se opone a la transformación martensítica, para aleaciones con 17 wt. % Mn y 20 wt. % Mn, con diferentes cantidades de Cr. El número cercano a cada curva corresponde al cambio de volumen relacionado con la transformación martensítica fcc-hcp. De acuerdo con el texto $E_m^{N,d} > 0$ y $\Delta G_m^{N=1} < 0$	123

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. comparación entre la composición nominal, la composición esperada suponiendo que la pérdida de peso obtenida luego de la fundición se debió únicamente a la evaporación de Mn y el análisis de composición por activación neutrónica (AAN).	30
Tabla 3-1. Comparación entre las temperaturas de Néel, medidas utilizando las técnicas de resistencia eléctrica y de magnetización para dos aleaciones de Fe-Mn-Cr medidas en este trabajo.	45
Tabla 3-2. Temperaturas de ordenamiento magnético de la fase fcc (T_N). El símbolo (•) indica las aleaciones donde la T_N fue medida después de laminar a $T > M_d$. Los resultados obtenidos por el modelo fenomenológico están incluidos (T_N mod). Se incluyen también en esta tabla las composiciones químicas de Mn y de Cr de las aleaciones, para facilitar la tarea del lector.	46
Tabla 4-1. Comparación entre las temperaturas de transformación martensítica, medidas utilizando resistencia eléctrica y dilatometría para las aleaciones Fe-Mn-Cr medidas en este trabajo. El símbolo (--) corresponde a valores que no pudieron determinarse a partir de las gráficas y el símbolo (*) corresponde a muestras no medidas.	53
Tabla 4-2. Temperaturas de transformación martensítica para aleaciones Fe-Mn-Cr. Todas las temperaturas fueron determinadas experimentalmente a partir de mediciones de resistencia eléctrica, salvo aquellas que se identifican con el símbolo (*), las cuales corresponden a mediciones de dilatometría.	59
Tabla 5-1. Denominación de la aleación, composición química, parámetros de red medidos y factor de bondad del ajuste para todas las aleaciones de Fe-Mn-Cr estudiadas. El símbolo (--) significa que la fase bcc no pudo ser detectada mediante DRX.	75
Tabla 5-2. Resultado de los ajustes cuadráticos de los parámetros C_i como función del contenido de Cr (Ecuación 5-2)	80
Tabla 5-3. Volumen por átomo para las fases fcc y hcp, diferencia relativa de volumen entre las fases usando la Ecuación 5-3, el subíndice mod se refiere a los valores calculados a partir de la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2, y el subíndice exp se refiere a los valores calculados a partir de los datos experimentales.	84
Tabla 6-1. Denominación de la aleación, composición química, temperaturas de transformación martensítica y temperaturas de ordenamiento magnético de la fase fcc (T_N), estas últimas se incluyen aquí para mostrar que el rango trabajado en este capítulo excluye el ordenamiento magnético de la austenita en todas las aleaciones estudiadas.	94
Tabla 6-2. Cambio de longitud relativo debido a la transformación martensítica medido por dilatometría, diferencia relativa de volumen medida por difracción de rayos X, fracción de fase transformada determinada a partir de estos dos parámetros.	96
Tabla 6-3. Calor intercambiado, diferencia de entalpía, ambos determinados durante la transformación inversa de hcp a fcc. También se muestran los valores de la fuerza motriz de la retransformación determinados a partir de mediciones experimentales usando la Ecuación 6-10.	100
Tabla 7-1. Aleaciones utilizadas, composiciones químicas, componentes de dilatación y de corte de la energía de deformación y energía de deformación.....	107

Tabla 7-2. Parámetros termodinámicos involucrados en la nucleación de la martensita según el modelo de Olson y Cohen. En el parámetro ΔG_m^{mod} , el superíndice mod se refiere al valor de la fuerza motriz hallado a partir de los modelos fenomenológicos de las temperaturas de transformación martensítica, mostrados en el Capítulo 4. 112

Tabla 7-3. Aleaciones utilizadas para determinar el tamaño crítico de la partícula nucleante, composición química, fuerza motriz, energía de deformación y tamaño del núcleo crítico. En el parámetro ΔG_m^{mod} , el superíndice mod se refiere al valor de la fuerza motriz hallado a partir de los modelos fenomenológicos de las temperaturas de transformación martensítica, mostrados en el capítulo 4. 115

Tabla 8-1. Aleaciones usadas, composición química, temperaturas de transformación martensítica (M_s) para el ciclo 1 ($N=1$) y para el último ciclo que corresponde al estado asintótico (N_{final}). 119

Tabla 8-2. Aleaciones utilizadas, temperatura de transformación martensítica (M_s), temperatura de ordenamiento magnético de la estructura fcc (T_N), fuerza motriz de la transformación martensítica fcc-hcp (ΔG_m) para el primer y el último ciclo, y el incremento en la barrera energética debido a la densidad de dislocaciones ($E_m^{N,d}$) obtenido mediante la Ecuación 8-8. El superíndice N,d en este último término indica la contribución de las dislocaciones a la barrera energética por ciclo N. En la última columna, el valor de $E_m^{N,d}$ corresponde al del último ciclo térmico realizado que es 11, 9, 6, 8 y 7 para las muestras 25M, 1, 2, 3 y 6, respectivamente. 121

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio experimental sistemático sobre la transformación martensítica fcc-hcp en el sistema Fe-Mn-Cr considerando diferentes aspectos: (a) la estabilidad relativa de las fases fcc y hcp, (b) el ordenamiento magnético de la fase fcc, (c) los parámetros estructurales y el cambio de volumen entre fcc y hcp, (d) la fuerza motriz de la transformación martensítica, (e) la nucleación de la martensita hcp, y (f) el ciclado térmico a través de la transformación martensítica. Para ello se fabricaron aleaciones representativas de todo el intervalo de composición química donde la transformación martensítica ocurre: $13,7 < wt. \% Mn < 27,5$ y $2,1 < wt. \% Cr < 12,4$. El estudio realizado involucra el uso de las técnicas de activación neutrónica, resistencia eléctrica, dilatometría, magnetización, microscopía óptica, difracción de rayos X y calorimetría. De esta manera fue posible medir las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc (T_N) y las temperaturas de transformación martensítica (M_S y A_S). Se encontró que el incremento en el contenido de Cr tiende a disminuir la T_N , y el de Mn, por el contrario, tiende a aumentarla. Se encontró que en aleaciones donde la $M_S > T_N$, la adición de Cr y de Mn tienden a disminuir la M_S y A_S , lo que produce un efecto estabilizador sobre la austenita. También se hallaron los parámetros de red de las fases presentes (a_{fcc} , a_{hcp} y c_{hcp}) y el cambio de volumen involucrado. Se halló que el aumento en el contenido de Cr tiende a aumentar dichos parámetros y a disminuir el cambio de volumen entre fases en la transformación. Asimismo, se determinó la fuerza motriz de la transformación y se observó que, al aumentar el contenido de Cr y de Mn, la fuerza motriz tiende a disminuir. Además, se estudiaron la nucleación de la martensita hcp y los componentes energéticos involucrados. Se encontró que cuando aumenta la cantidad de Cr disminuye la energía de deformación, lo que podría tener un efecto positivo en el efecto memoria de forma de esta aleación. La energía de falla de apilamiento también tiende a disminuir con el incremento del Cr y se encontró que el tamaño del núcleo crítico de hcp es de entre 5 y 6 planos. Por último, se encontró que cuando el contenido de Cr aumenta, el efecto del ciclado térmico sobre la barrera energética que se opone a la transformación, disminuye. Esto puede deberse a que el aumento del Cr produce un cambio de volumen pequeño entre fcc y hcp, que podría conducir a una menor introducción de deformación plástica durante el ciclado térmico a través de la transformación martensítica.

Palabras clave: Fe-Mn-Cr, Transformación martensítica, Memoria de forma, Transformación fcc-hcp, Fuerza motriz, Cambio de volumen, Energía de falla de apilamiento, Ciclado térmico.

ABSTRACT

This work presents a systematic experimental study on the fcc-hcp martensitic transformation in the Fe-Mn-Cr system. Several aspects have been considered: (a) the relative phase stabilities, (b) the magnetic order of the fcc phase, (c) the structural parameters and volume change between fcc and hcp, (d) the driving force of the martensitic transformation, (e) the nucleation of the hcp martensite and (f) the thermal cycling through the martensitic transformation. To do this, representative alloys were made for the entire range of chemical composition where the martensitic transformation takes place: $13,7 < \text{wt. \% Mn} < 27,5$ and $2,1 < \text{wt. \% Cr} < 12,4$. The study involved the use of several experimental techniques: neutron activation measurements, electrical resistivity, dilatometry, magnetization, optical microscopy, X-ray diffraction and calorimetry. In this way, it was possible to measure the antiferromagnetic ordering temperatures of the fcc phase (T_N) and the martensitic transformation temperatures (M_S and A_S). It was found that the increase in the Cr content leads to a decrease of T_N , and that the increase of Mn content, on the contrary, increases it. It was found that in alloys where $M_S > T_N$, the addition of Cr and Mn leads to a decrease of M_S and A_S , which produces a stabilizing effect on austenite. The lattice parameters of the involved phases were also obtained (a_{fcc} , a_{hcp} y c_{hcp}) as well as the volume change between the involved phases. It was found that the increase in Cr content leads to an increase of these parameters and to a decrease of the volume change between phases in the transformation. Likewise, the driving force of the transformation was determined, and it was observed that, as the Cr and Mn content increases, the driving force tends to decrease. In addition, the nucleation of the hcp martensite and the involved energy quantities were studied. It was found that when the amount of Cr increases, the deformation energy decreases, which could have a positive effect on the shape memory effect of this alloy. The stacking fault energy also tends to decrease with increasing Cr, and the critical size for the hcp nucleus was found to involve between 5 and 6 basal atomic planes. Finally, it was found that when the Cr content increases, the effect of thermal cycling on the energy barrier that opposes the transformation, decreases. This may be because increasing Cr produces a small volume change between fcc and hcp, which could lead to a slighter introduction of plastic deformation during thermal cycling through the martensitic transformation.

Keywords: Fe-Mn-Cr, Martensitic transformation, Shape memory, fcc-hcp transformation, Driving force, Volume change, Stacking fault energy, Thermal cycling.

1 INTRODUCCIÓN

Las aleaciones basadas en el sistema binario Fe-Mn se han estudiado ampliamente en los últimos años debido a la gran cantidad de aplicaciones tecnológicas derivadas de sus excelentes propiedades mecánicas [1], [2], [11]–[13], [3]–[10]. Como se mostró en el trabajo de Chowdhury *et al.* [14], algunas de estas aplicaciones son los aceros Hadfield (HS) del inglés “Hadfield steels”, utilizados principalmente en vías de ferrocarriles, los aceros con plasticidad inducida por maclado y con plasticidad inducida por transformación (TWIP/TRIP) del inglés “Twinning induced plasticity” y “Transformation induced plasticity”, que son usados en la industria automotriz, las aleaciones con memoria de forma (SMAs) del inglés “Shape memory alloys” útiles como amortiguadores sísmicos, y las aleaciones de alta entropía (HEAs) del inglés “High entropy alloys” que podrían ser útiles en aplicaciones criogénicas. Estas excelentes propiedades mecánicas dependen de la composición química y de la historia termomecánica del material y se deben, principalmente, a la presencia de una transformación martensítica.

Tal como se mencionó anteriormente, el sistema binario Fe-Mn presenta una transformación martensítica [15]. Esta transformación es de primer orden y ocurre entre dos fases cristalinas: la fase madre, llamada austenita, que en este sistema posee una estructura fcc (γ) y es retenida por templado desde alta temperatura y la fase resultante, llamada martensita, que presenta una estructura hcp (ϵ). Ambas fases son soluciones sólidas sustitucionales desordenadas [16]. La transformación martensítica es no difusiva y ocurre por el desplazamiento cooperativo de los átomos. El modelo aceptado para la transformación considera la introducción de una falla de apilamiento cada dos planos atómicos [15], [17]. Esta transformación puede ser inducida por cambios de temperatura o por la aplicación de tensiones mecánicas [18]. También cabe mencionar que, para contenidos de Mn suficientemente pequeños se puede formar una martensita con estructura bcc (α') [17].

En general, las aleaciones con memoria de forma basadas en el sistema Fe-Mn se consideran una opción de bajo costo en comparación con las basadas en NiTi. La transformación martensítica fcc-hcp presente en los sistemas Fe-Mn es la base del efecto de memoria de forma (EMF) que, en estas aleaciones, es parcial [19]. Para mejorar este efecto, se agregan elementos sustituyentes como Co, Si, Ni, Cr o algunos intersticiales como Nb, N y C. Adicionalmente, también se realizan procesos termomecánicos como el “training” y el “aus-forming” [20]. Un buen ejemplo de la combinación de estas modificaciones se encuentra en el trabajo de Wen *et al.* [3] donde, un acero policristalino de Fe-20,2Mn-5,6Si-8,9Cr-5,0Ni, fundido y recocido, alcanza una recuperación del 7,6 % de deformación a tracción, lo cual es considerado un resultado excepcional.

La adición de Cr a las aleaciones basadas en Fe-Mn generalmente tiene como objetivo mejorar la resistencia a la corrosión y a la oxidación del material [21]–[24]. Trabajos anteriores indican que el Cr también podría afectar la energía de falla de apilamiento de las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn de forma diferente a como lo hacen otros aleantes como el Si o el Co [23]. Esto es importante ya que el EMF de las aleaciones Fe-Mn-Cr está asociado a la energía de falla de apilamiento de este sistema [25], [26]. En principio, el Cr actúa de la misma forma que en aceros estándar, es decir, en adiciones de más del 6,7 wt.% (por ciento en peso) su efecto estructural es principalmente estabilizar la ferrita (α). Por otro lado, si el contenido de Cr es superior al 13 wt.%, a altas temperaturas puede precipitar una fase tetragonal (σ) [27], [28] lo que aumentaría la fragilidad de

la aleación. A partir de lo anterior, se puede ver que el Cr no es un elemento neutral y, al ser agregado, afecta directamente la estabilidad de las fases presentes en el sistema Fe-Mn.

El estudio experimental de aleaciones multicomponentes específicas provee información útil para el diseño de nuevos materiales con aplicaciones tecnológicas. Sin embargo, para alcanzar ese objetivo es necesario realizar estudios sistemáticos de propiedades y de sus variaciones con factores como la composición química, la microestructura y sus modificaciones por medio de tratamientos térmicos y tratamientos mecánicos. En particular, dado que muchas de las propiedades de interés dependen de la transformación martensítica, es necesaria su comprensión detallada, lo cual demanda un método de estudio más sistemático. Un enfoque en ese sentido consiste en iniciar con el estudio del comportamiento del sistema base Fe-Mn, continuar con los sistemas ternarios, luego con los cuaternarios y las aleaciones de orden superior. Esta metodología, que ha probado ser útil en el campo del modelado termodinámico de diagramas de fases [29], fue propuesta por Kaufman *et al.* [30] y fue aplicada en lo que se denomina el método CALPHAD. Siguiendo con esta misma idea, en nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo tesis doctorales que han estudiado extensamente los sistemas base hierro empezando por el sistema binario Fe-Mn, siguiendo con los ternarios Fe-Mn-Si y Fe-Mn-Co [31]–[33]. En el caso de esta Tesis, se investiga el efecto del Cr sobre el sistema Fe-Mn.

Estudios previos realizados en el grupo de investigación mostraron que, para aleaciones ternarias Fe-Mn-Co [32] y Fe-Mn-Si [31] el agregado de un tercer aleante modifica la estabilidad relativa de las fases fcc y hcp. Para esto fue analizada la dependencia que tienen las temperaturas de transformación con la composición y con la introducción de defectos en el material mediante el ciclado térmico a través de la transformación martensítica. En adición a esto se realizó un estudio termodinámico de las temperaturas de transformación martensítica mediante el modelado de las funciones de la energía de Gibbs de las fases fcc y hcp. Esto permitió obtener información sobre el efecto del ordenamiento magnético de la austenita y cómo afecta a la transformación martensítica, así como sobre los efectos que tienen el agregado de Co [32] y de Si [31] sobre dicha transformación en términos de la temperatura de equilibrio. Entre los alcances de dichos estudios está el de identificar posibles beneficios de incluir un tercer aleante que permita obtener una aleación con memoria de forma completa y de relativo bajo costo.

B. J. Lee [34] en 1993, realizó una evaluación termodinámica de los sistemas Fe-Mn-Cr y Cr-Mn a partir del método CALPHAD, basándose en estudios experimentales y fenomenológicos realizados por otros autores los cuales describieron las energías de Gibbs de las fases involucradas. Así pues, Lee calculó los diagramas de fase para dichos sistemas a altas temperaturas. Uno de los diagramas del sistema Fe-Mn-Cr se puede observar en la Figura 1-1, en ella se muestra el correspondiente a una temperatura de 1273 K. Este diagrama resulta de vital interés para este estudio debido a que el templado de las muestras se realiza desde esta temperatura.

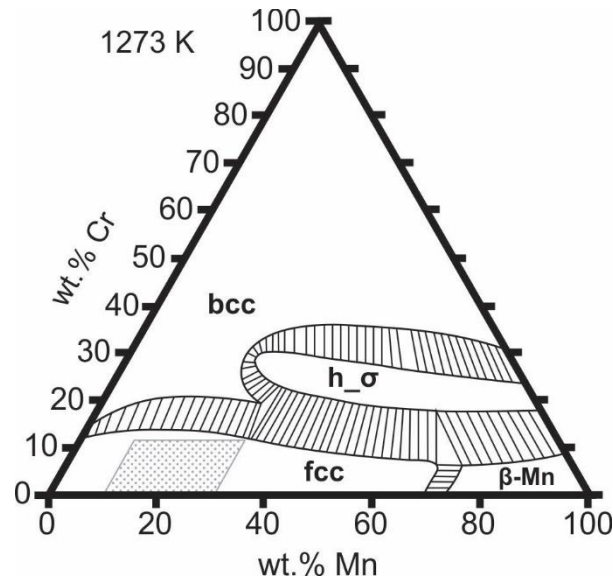


Figura 1-1. Diagrama de fases para el sistema Fe-Mn-Cr calculado por Lee [34] para 1273 K; el recuadro gris punteado corresponde al rango de concentraciones de las aleaciones estudiadas en esta tesis.

En la Figura 1-1 es importante observar que la fase fcc es estable a alta temperatura, dentro del rango de composiciones perteneciente a las aleaciones que se estudian en este trabajo (recuadro gris punteado en la figura). Dicho diagrama permite asegurar que al templar las muestras desde 1273 K se retiene la fase fcc.

El estudio del sistema Fe-Mn-Cr requiere la comprensión del papel que juega cada elemento en la estabilidad relativa de fases entre las estructuras potencialmente presentes. Uno de los principales obstáculos para determinar con precisión el efecto que tiene cada elemento químico en las propiedades de las aleaciones es que la mayoría de los estudios publicados involucran aceros de grado comercial o aceros de Fe-Mn-Cr que contienen C, N, Si y/o elementos adicionales [35], [36], [45]–[49], [37]–[44]. En comparación, solo unos pocos trabajos han sido reportados sobre el sistema Fe-Mn-Cr puro. En ellos se ha informado que el agregado de Cr disminuye la temperatura de Néel [50], [51], que tiende a disminuir las temperaturas de transformación martensítica [26], [51]–[53], y que parece no tener un efecto muy marcado sobre los parámetros de red de la estructura fcc [54], [55]. Sin embargo, es necesaria la realización de un estudio básico, sistemático y extenso sobre el rol del Cr en el sistema Fe-Mn para el diseño de nuevas aleaciones multicomponentes.

1.1 OBJETIVO GENERAL

Este trabajo tuvo como objetivo estudiar las transformaciones martensíticas presentes en aleaciones de Fe-Mn-Cr, en particular aquellas inducidas por temperatura. Dada la interacción entre las transformaciones estructurales y magnéticas, se investigó también el efecto del Cr sobre las temperaturas de ordenamiento magnético de la fase austenítica. Se determinaron las temperaturas de transición estructural en función de la composición y se seleccionaron composiciones adecuadas para el estudio de las transiciones estructurales inducidas mecánicamente. Se estudió el efecto de la composición sobre los parámetros de red de las fases presentes y sobre el cambio de volumen involucrado. Se evaluó el papel de la composición química

en el cambio de entalpía y en la fuerza motriz de la transformación martensítica. Se analizó también el efecto de la composición sobre la nucleación de la martensita hcp y sobre el ciclado térmico.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Investigar la dependencia de las temperaturas críticas de la transformación martensítica fcc-hcp con la composición en todo el rango de composiciones donde esta transformación está presente en aleaciones de Fe-Mn-Cr.
2. Estudiar la dependencia de la temperatura de ordenamiento magnético de la fase fcc para todo el rango de composiciones donde la transformación martensítica fcc-hcp está presente.
3. Determinar los parámetros de red de las fases involucradas en la transformación para todo el rango de composiciones estudiado, así como el cambio de volumen involucrado.
4. Obtener las entalpías de transformación martensítica a los efectos de determinar las fuerzas motrices asociadas a la transformación.
5. Estudiar la nucleación de la martensita hcp y los componentes energéticos involucrados.
6. Analizar el efecto del ciclado térmico desde el punto de vista de la termodinámica de nucleación de martensita hcp a partir de la matriz fcc.

1.3 METODOLOGÍA

La metodología utilizada combina estudios experimentales con la realización de cálculos basados en modelos fenomenológicos para la determinación de la fuerza motriz y de parámetros energéticos que permiten estudiar la nucleación de la martensita hcp y el ciclado térmico. En algunos capítulos, los experimentos sirven como punto de partida para los cálculos mientras que, en otros, los cálculos se usan para interpretar los resultados experimentales. A continuación, se mencionan los métodos utilizados, los cuales se detallarán más adelante en el Capítulo 2.

1.3.1 Métodos experimentales

Se ha utilizado una variedad de técnicas que permiten determinar la composición química, detectar las transformaciones martensíticas y magnéticas, caracterizar la estructura cristalina, observar la microestructura y medir el calor intercambiado durante la transformación. A lo largo del trabajo se presentarán mediciones realizadas con las técnicas de análisis por activación neutrónica, resistencia eléctrica, dilatometría, magnetización, microscopía óptica, difracción de rayos X y calorimetría. En todos los casos se trabajó con aleaciones fabricadas por el grupo de investigación.

1.4 CONVENCIONES

A continuación, se describen 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 especialistas en la temática.

La fase fcc suele denominarse austenita, o fase matriz, y se identifica con la letra griega γ . En este trabajo se intentará mantener la denominación fcc por cuestiones 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 ϵ . En este caso también se ha preferido la denominación estructural hcp, si bien el término martensita será utilizado en las discusiones. La fase martensítica bcc se identifica con el símbolo α' (el primado se utiliza para diferenciarla de la fase ferrita bcc o α de equilibrio, usual de los aceros a temperatura ambiente). En este caso, se prefiere el uso del símbolo α' 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 α' para denominar una fase tetragonal centrada en el cuerpo (bct). Este no es el caso en ningún punto de esta Tesis, habida cuenta que el Mn y el Cr no ocupan sitios intersticiales y que las aleaciones estudiadas no contienen carbono.

Para las temperaturas de transformación martensítica se utilizará la siguiente convención, donde el símbolo M_S (“martensite start”) se refiere a la temperatura de comienzo de la transformación martensítica fcc-hcp. En general, esta transformación 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-fcc. Esta transformación hcp-fcc se denomina en forma genérica “retransformación” o “transformación inversa”. En el trabajo aparecen otros símbolos como, por ejemplo, A_F (“austenite finish”) utilizado para indicar la temperatura de finalización de la transformación hcp-fcc. Asimismo, se ha observado que en aleaciones base Fe-Mn la transformación fcc-hcp es incompleta, es decir que por debajo de cierta temperatura que llamaremos, M_F (“martensite finish”), la transformación fcc-hcp deja de tener lugar, aún sin que haya transformado el 100 % del material.

Para las temperaturas de ordenamiento magnético se usó una convención similar. La temperatura de ordenamiento antiferromagnético o temperatura de Néel se indica como T_N . Salvo que se indique lo contrario, en el presente trabajo, se usará T_N para referirse a la temperatura de Néel de la fase fcc. En algunos casos y de ser necesario se utilizan superíndices para indicar las fases. Por ejemplo, T_N^{fcc} se refiere a la temperatura de Néel de la fase fcc.

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 se utilizan las convenciones usuales de notación en índices de Miller. Para evitar confusiones se utilizará 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 [56]. En la red hexagonal, con la convención adoptada, los índices de Miller indican la dirección normal al plano con los mismos índices solo si este es paralelo al eje c o bien si este es perpendicular al eje c [57]. De todas maneras, para dar mayor claridad, se indicará a menudo a qué estructura se estará refiriendo, utilizando subíndices. No se usarán comas para separar los índices. En muchos casos, estas definiciones aparecerán otra vez en el texto para facilitar la lectura. Los símbolos, convenciones, abreviaturas y siglas que no se definieron aquí, serán definidos en el texto la primera vez que sean utilizados.

1.5 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis se divide en un número relativamente alto de capítulos, lo cual resulta conveniente para ir explicando el efecto de la composición y, sobre todo, del Cr sobre las magnitudes físicas más relevantes relacionadas con la transformación martensítica fcc-hcp en aleaciones base Fe-Mn.

Este trabajo se estructuró de la siguiente manera. En el Capítulo 2 se describen los métodos experimentales utilizados y que son comunes al resto del trabajo. Se dejan los detalles particulares sobre la aplicación de una determinada técnica a una medición específica para el capítulo donde se presentan los resultados correspondientes. En el Capítulo 3 se presenta un estudio sobre la temperatura de ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc. En el Capítulo 4 se determinan las

temperaturas de la transformación martensítica fcc-hcp. En el Capítulo 5 se analizan los parámetros de red de las fases cristalinas presentes y el cambio de volumen involucrado. En el Capítulo 6 se determina la fuerza motriz de la transformación. En el Capítulo 7 se analizan los componentes energéticos de la nucleación de la martensita hcp. En el Capítulo 8 se analiza el ciclado térmico a través de la transformación martensítica. En el Capítulo 9 se resumen las conclusiones de este trabajo.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el proceso de fabricación de las aleaciones, la preparación de las muestras para las diferentes mediciones y, por último, los métodos experimentales usados para caracterizar la transformación martensítica en dichas aleaciones.

2.1 PREPARACIÓN DE ALEACIONES Y MUESTRAS

2.1.1 Preparación de aleantes

Al preparar las aleaciones se usaron Fe, Mn y Cr con porcentajes de pureza de 99,998 %, 99,98 % y 99,998 %, respectivamente.

Con la intención de garantizar dichas purezas; se realizaron diferentes tratamientos de limpieza a los aleantes para remover óxidos superficiales, como se detalla a continuación:

- Fe: pulido suave con lija 600.
- Mn: pulido químico en solución de ácido fosfórico al 25 %*vol*, alcohol etílico al 50 %*vol* y glicerol al 25 %*vol*. Luego se enjuaga con agua para quitar el ácido y después con alcohol para favorecer el secado. Por último, se seca sobre un papel de filtro.
- Cr: pulido suave con lija 600.

En la preparación de cada aleación se pesaron los elementos por separado, calculando un peso final de unos 15 g por botón. Para esto se usó una balanza analítica Mettler con una precisión de 10^{-4} g. Para el caso del Mn, que tiene alta presión de vapor y tiende a evaporarse durante la fundición, se agregó un 3 % adicional al peso correspondiente a dicho componente en la aleación para compensar la pérdida [32].

2.1.2 Fundición

La fundición de las aleaciones se hizo en un horno de arco con atmósfera de Ar, que pertenece al Departamento de Materiales Metálicos y Nanoestructurados del Centro Atómico Bariloche. Este horno utiliza un electrodo de tungsteno no consumible, un crisol de Cu refrigerado por agua, una fuente de alta tensión y un cilindro de vidrio Pyrex cuya base es el crisol y su tapa es un disco de acero inoxidable que sostiene a la torcha de tungsteno. En la Figura 2-1 se muestra una imagen del equipamiento descrito.

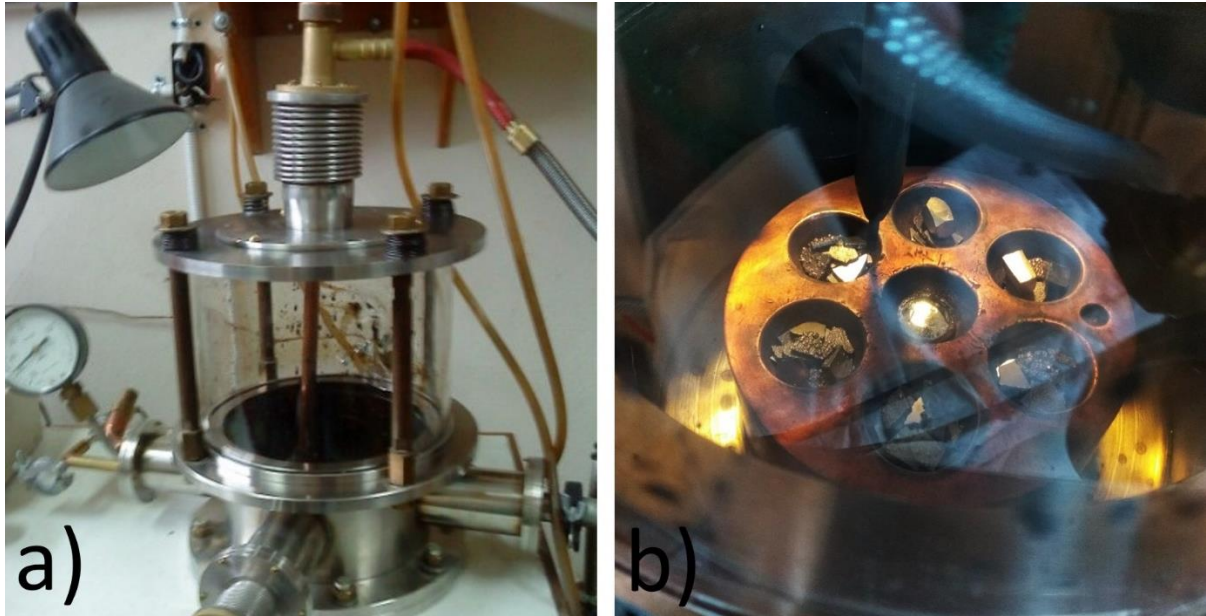


Figura 2-1. a) Horno eléctrico de arco, b) Detalle del crisol de Cu con los metales constituyentes de la aleación.

Antes de cada fundición se limpia la cámara del horno y el crisol. La secuencia de fundición es la siguiente:

- i. Limpieza del crisol: generalmente se lija suavemente con una lija 400 o 600. Cuando esto no es suficiente, se sumerge en una solución de ácido nítrico y agua en partes iguales, enjuagándolo posteriormente con abundante agua y secándolo por completo.
- ii. Carga del horno: el crisol posee siete cavidades donde se ponen los elementos a ser fundidos. En seis de ellas se colocan los materiales a alear. Los elementos se ubican de tal manera que el Mn no quede expuesto directamente a la torcha para evitar su evaporación, en la medida de lo posible. Además de esto, se trata de mezclar los trocitos de los distintos elementos para favorecer su aleación. En la cavidad del centro se coloca Ti o Zr, que hacen el papel de “getter” del oxígeno remanente en la cámara. En la Figura 2-2 puede verse el crisol de Cu y los detalles mencionados anteriormente.
- iii. Vacío y purgado: inicialmente, se coloca el crisol con los aleantes en la cámara del horno, se cierra la tapa y se produce vacío mediante una bomba mecánica hasta llegar a una presión de $1,9 \text{ mmHg}$. Luego se realizan las purgas, que consisten en inyectar Ar gaseoso hasta lograr una presión de 160 mmHg , para luego volver a producir vacío. Este procedimiento se realiza al menos tres veces, dejando pasar aproximadamente media hora entre cada una.
- iv. Preparación para fundir: media hora después de la última purga, se cierra el paso de la bomba de vacío y se inyecta Ar hasta alcanzar una presión de 350 mmHg , y así tener una atmósfera necesaria para que se produzca el arco voltaico. Luego se abre la canilla del agua que refrigera al crisol controlando el flujo de agua necesario.
- v. Primera fundición: ésta se realiza inicialmente a baja tensión; 30 kV . En primer lugar, se funde el elemento absorbente de oxígeno (getter) y luego se pasa a las otras cavidades con los elementos que se van a alear. La primera fundición se realiza de forma tal que sólo se funda el Fe cubriendo el resto de los elementos para evitar que se evapore el Mn y todos los trozos de los elementos queden unidos entre sí.

- vi. Fundiciones siguientes: Se eleva la tensión a 60 *kV* para fundir totalmente los aleantes y formar un botón. Mientras se tiene el arco encendido se mueve el electrodo en círculos sobre la aleación que se está fundiendo para que la transmisión de energía sea uniforme, durante aproximadamente 30 *s*. Se apaga el arco cortando la tensión, y se espera alrededor de 10 *min* para que se solidifiquen y enfríen los botones. Posteriormente se dan vuelta los botones para que la cara que estaba del lado del crisol quede hacia arriba. Este proceso se realiza siete veces para cada botón con el fin de incrementar la homogeneidad de las muestras.
- vii. Alisado: tras la última fundición se disminuye la potencia de la fuente con el fin de alisar la superficie de cada botón al fundirla ligeramente.
- viii. Apertura del horno: una vez que termina el proceso de fundición, se espera a que el horno esté a temperatura ambiente para abrir la cámara y retirar las muestras.

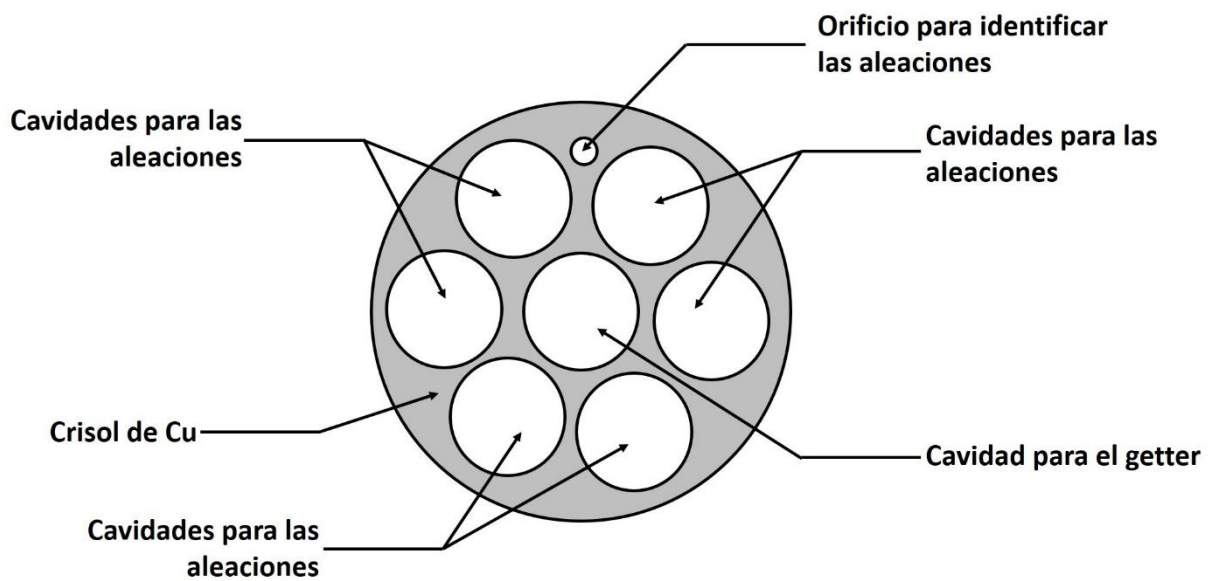


Figura 2-2. Detalle del crisol de Cu usado en el horno de arco.

2.1.3 Homogenizado y templado

Todos los botones de las aleaciones fabricadas fueron sometidos a un tratamiento de homogenizado que consistió en encapsular por separado cada botón en una ampolla de cuarzo bajo atmósfera de Ar. El recocido de éstas se realiza durante 48 *h* a 1000 °C. En la Figura 2-3 se muestra una imagen de la mufla utilizada para los tratamientos térmicos y una imagen de una de las aleaciones encapsuladas previo al tratamiento de homogenizado.

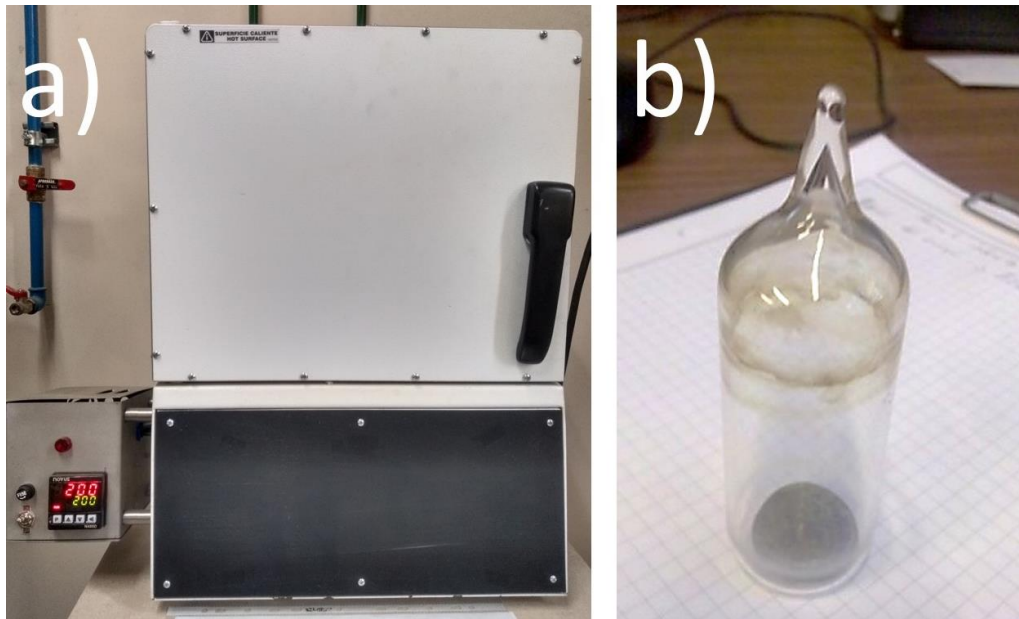


Figura 2-3. a) Mufla para tratamientos térmicos, b) Botón de una aleación encapsulado en ampolla de cuarzo bajo atmósfera de Ar.

Luego de esto, los botones fueron templados en agua a temperatura ambiente rompiendo las ampollas de cuarzo. Este procedimiento permite retener la fase fcc durante el enfriamiento.

2.1.4 Preparación de las muestras

Luego del homogenizado y templado, los botones fueron cortados para obtener las muestras necesarias para los distintos experimentos. Los cortes de los botones se hicieron en una máquina de electro-erosión para minimizar los tiempos de corte y reducir la introducción de defectos cristalinos y transformaciones de fase no deseadas, esta máquina puede verse en la Figura 2-4.



Figura 2-4. a) Máquina de electro-erosión, b) Detalle del portamuestras y el portaelectrodo.

Las muestras para los experimentos de dilatometría consisten en prismas de $12\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, cuyos cortes se realizaron con una máquina Isomet con disco de corte de diamante, a baja velocidad, para garantizar que las caras fueran paralelas. Las muestras para los experimentos de

resistividad y difracción de rayos X fueron cortadas en forma de láminas de $12\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ y de 1 mm de espesor, para DSC en forma de prismas de $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ y 1 mm de espesor ($\sim 20\text{ mg}$). Posteriormente se realizó un pulido mecánico con papeles abrasivos de distintos tamaños de grano hasta una granulometría de 400. Se tuvo especial cuidado para que las muestras de dilatación tuvieran bases paralelas y perpendiculares al eje del prisma. Para ello, se usó un dispositivo de sujeción de la muestra que la posiciona de manera tal que el eje del prisma quede perpendicular a la superficie del papel abrasivo. En la Figura 2-5 puede verse dicho dispositivo.

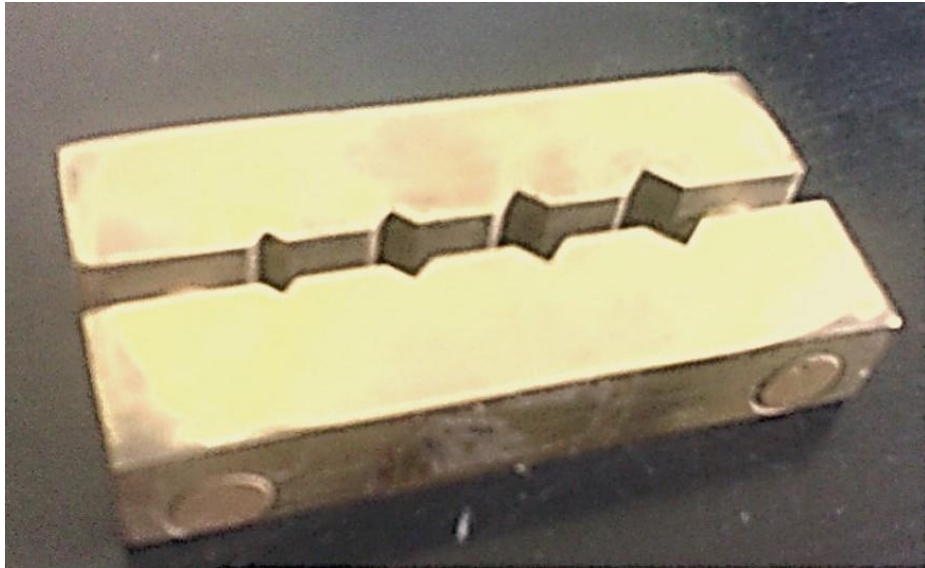


Figura 2-5. Dispositivo de sujeción de la muestra para el pulido de las caras del prisma.

Cada muestra fue encapsulada en una ampolla de cuarzo bajo presión de Ar, recocida durante 1 h a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente templada en agua a temperatura ambiente rompiendo la ampolla. Esto se hace para remover la martensita superficial inducida mecánicamente. A continuación, se realizó un pulido mecánico suave utilizando papel abrasivo 600 para facilitar la soldadura de las muestras para resistividad y dilatación. En el caso de las muestras para rayos X se hace un pulido químico en una solución de peróxido de hidrógeno al $90\text{ } \%$ vol, ácido fluorhídrico al $5\text{ } \%$ vol y ácido nítrico al $5\text{ } \%$ vol.

En la Figura 2-6 se muestra el proceso de obtención de las distintas muestras, teniendo en cuenta que las muestras provienen siempre de trozos de material pertenecientes al interior del botón.

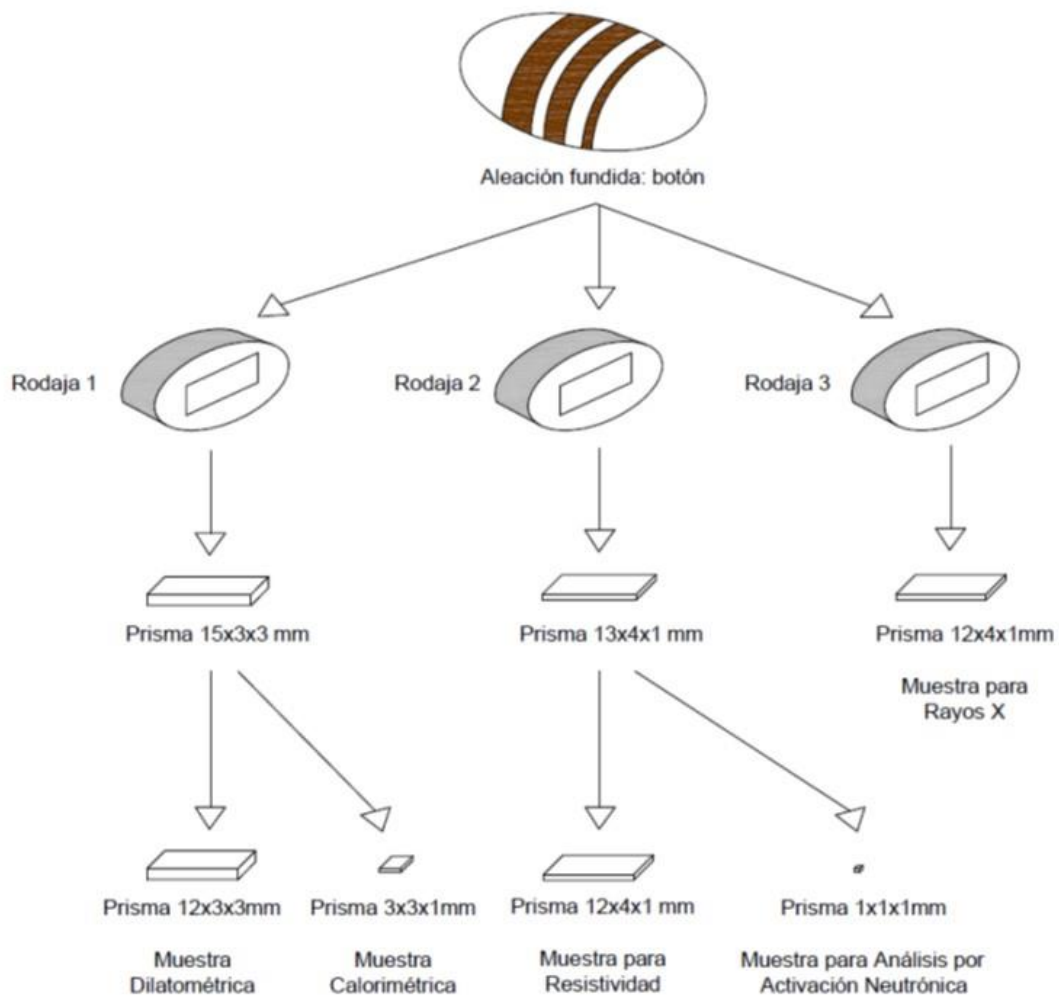


Figura 2-6. Muestras obtenidas de los botones fundidos, para ser utilizadas en los equipos de resistividad, dilatometría, calorimetría, activación neutrónica y difracción de rayos X [33].

2.2 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Debido a que durante la fundición de las aleaciones se evapora manganeso, es importante realizar un análisis de composición para verificar que se está trabajando con los valores deseados. Este estudio se llevó a cabo para todas las aleaciones utilizando la técnica de análisis por activación neutrónica que se realiza en las instalaciones del RA6 en el Centro Atómico Bariloche.

2.2.1 Análisis por activación neutrónica

Este método consiste en la irradiación de las muestras con un flujo de neutrones y en la medición posterior de su actividad por espectrometría gamma. La activación de los núcleos se debe a reacciones de dispersión, de fisión y reacciones nucleares. Para el análisis por activación neutrónica (AAN) son de interés las reacciones nucleares, en especial las de captura radiativa de neutrones. En este caso se forma un núcleo compuesto que decae emitiendo radiación gamma. A los fines del AAN es necesario que el nuevo núcleo sea inestable, que decaiga por captura electrónica o emisión de radiación β . El radionucleido procedente de esta transmutación queda en un estado excitado, y

decae a estados inferiores hasta el fundamental, emitiendo radiación γ . La energía de esta radiación es característica de cada nucleido y es, por consiguiente, la que lo identifica.

Midiendo la radiación γ de cierta energía por unidad de tiempo es posible determinar el contenido en peso de un elemento irradiado. Esto puede llevarse a cabo mediante distintos métodos. El empleado en este trabajo fue el denominado “Método del comparador o Standard”, el cual consiste en irradiar simultáneamente con la muestra a estudiar una cantidad conocida de los elementos a determinar (monitor o comparador), y medir la actividad relativa de la muestra y el comparador utilizando el mismo detector y las mismas condiciones geométricas [58].

Las muestras fueron irradiadas en el RA-6 del Centro Atómico Bariloche, reactor de investigación tipo pileta de 1 MW, el cual tiene un flujo neutrónico térmico de $1,5 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$, posee elementos combustibles tipo placa MTR con siliciuro de uranio de bajo enriquecimiento (19,7 %) y está refrigerado y moderado por agua liviana desmineralizada. El reactor cuenta con dos posiciones de irradiación dentro del núcleo y un sistema de transporte neumático de muestras. Los espectros de rayos gama de las muestras fueron adquiridos con un equipo perteneciente al Laboratorio de Análisis por Activación Neutrónica que consta de un detector HPGe marca ORTEC con una eficiencia del 30 %, tipo p y con ventana de Al. Las muestras fueron pesadas en una microbalanza marca Sartorius que lee hasta décima de microgramo.

Para el análisis se tomaron muestras de cada aleación y se emplearon como monitores los mismos elementos usados en la fabricación de los botones. Los resultados obtenidos para cada muestra se detallan en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1. Comparación entre la composición nominal, la composición esperada suponiendo que la pérdida de peso obtenida luego de la fundición se debió únicamente a la evaporación de Mn y el análisis de composición por activación neutrónica (AAN).

Aleación	Composición nominal		Composición esperada		Composición medida	
	Wt.% Mn	Wt.% Cr	Wt.% Mn	Wt.% Cr	Wt.% Mn ($\pm 0,4$ %)	Wt.% Cr ($\pm 0,1$ %)
19G	16,59	2,5	13,31	2,6	13,7	2,6
8	18,0	10,0	17,1	10,0	16,7	10,4
5	18,0	12,0	17,0	12,0	17,1	11,9
18F	16,57	6,0	15,09	6,11	17,3	6,1
25M	19,83	2,68	17,27	2,76	17,9	2,8
10	23,0	10,0	21,85	10,0	19,1	10,1
4	20,0	12,0	19,0	12,0	19,6	12,1
2	20,0	6,0	19,0	6,0	19,7	6,2
24L	21,35	10,45	19,09	10,75	19,7	10,7
3	20,0	10,0	19,0	10,0	19,8	10,2
9	23,0	6,0	21,85	10,0	20,0	6,2
21I	24,16	2,49	19,93	2,63	20,7	2,7
1	20,0	2,5	19,0	2,5	20,7	2,5
6	23,0	12,0	21,85	12,0	21,0	12,4
16	26,6	9,9	25,27	9,9	21,9	10,3
26	23,85	10,46	20,62	10,90	22,9	10,7
7	26,0	10,0	24,7	10,0	24,3	10,1

19-2013	25,0	2,5	23,75	2,5	24,7	2,1
18-2013	25,0	6,0	23,75	6,0	24,9	6,0
17	28,6	11,9	27,17	11,9	27,1	12,3
22J	29,03	5,95	26,12	6,20	27,5	6,1

De los resultados presentados en la Tabla 2-1 se observa que, en la mayoría de las aleaciones (12), los valores de composición de Mn medidos por AAN son menores a la composición nominal y mayores a la composición esperada (composición que supone que la pérdida de peso obtenida después de la fundición se debió únicamente a la evaporación de Mn). Esto indica que la pérdida de peso no corresponde sólo a la evaporación de Mn, sino que se ha perdido cierta cantidad de cada uno de los aleantes. Esto es consistente con lo observado durante los procesos de fundición, donde es común que pequeñas esquirlas salten y salgan del crisol cuando el arco se acerca a los materiales, sobre todo durante la etapa inicial.

Por otro lado, en 7 de las aleaciones se puede ver que las composiciones de Mn medidas por AAN muestran ser menores al valor nominal y a los valores esperados (de 1 a 3 % menos de Mn), esto implica que sería necesario agregar más del 3 % de Mn para lograr la composición deseada.

A partir de ahora los valores de composición de cada aleación harán referencia a los medidos mediante AAN.

2.3 DETERMINACIÓN DE LAS TEMPERATURAS DE ORDENAMIENTO MAGNÉTICO Y TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

La transición para-antiferromagnética de la estructura fcc se detecta, generalmente, como un cambio en la pendiente de la curva de resistencia en función de la temperatura de la muestra, como un cambio en la pendiente de la curva de dilatación en función de la temperatura y como un cambio en la forma de la curva de magnetización con respecto a la temperatura. Estos cambios en las curvas al enfriar el material permiten hallar la temperatura de ordenamiento magnético T_N .

El cambio en la estructura del material debido a la transformación martensítica entre las fases fcc y hcp presentes en la aleación Fe-Mn-Cr, puede estudiarse mediante las variaciones de la resistencia eléctrica, la dilatación en función de la temperatura y con la técnica de calorimetría. Las temperaturas de transformación martensítica M_S y A_S pueden determinarse con estos métodos a partir de los cambios de pendiente que se observan en las curvas experimentales al llegar a la zona de transición. A continuación, se describen los equipos experimentales empleados en cada caso.

2.3.1 Equipo de medición de resistencia eléctrica

Las mediciones de resistencia eléctrica fueron realizadas en un equipo de fabricación propia por el método de cuatro puntas. Con este método se pueden medir valores de resistencia del orden de microhmios, independientemente del valor de resistencia de los cables usados. La muestra se pone dentro de un crióstato que permite una variación continua de la temperatura entre aproximadamente 80 K y 570 K. En los experimentos se utiliza una corriente continua de 200 mA suministrada por una fuente de corriente, la electrónica empleada por este equipo cambia el sentido de circulación de la corriente en la muestra y mide simultáneamente las caídas de potencial para ambos casos. De esta manera, cada valor de resistencia determinado proviene de la semisuma de las resistencias obtenidas a partir de la ley de Ohm, para cada sentido de circulación de la

corriente. Esto permite eliminar la contribución de los potenciales de contacto entre la muestra y los conductores que se utilizan como sensores. La caída de potencial en la muestra se determina utilizando un nanovoltímetro Hewlett Packard 34420A, que entrega una señal amplificada a una tarjeta de adquisición de datos. De esta manera se obtiene una señal proporcional a la resistencia de la muestra, estos datos son leídos y almacenados por una computadora a través de una tarjeta de adquisición de datos y un programa propio de control y medición. La temperatura de la muestra se mide utilizando una termocupla Ni-Cr/Ni-Al (Chromel-Alumel) soldada sobre la superficie. La señal de la termocupla es compensada por una punta fría electrónica y luego es amplificada por la tarjeta de adquisición de datos y leída por la computadora. Las conexiones de los cables a la muestra se realizan mediante soldadura de punto y se esquematizan en la Figura 2-7.

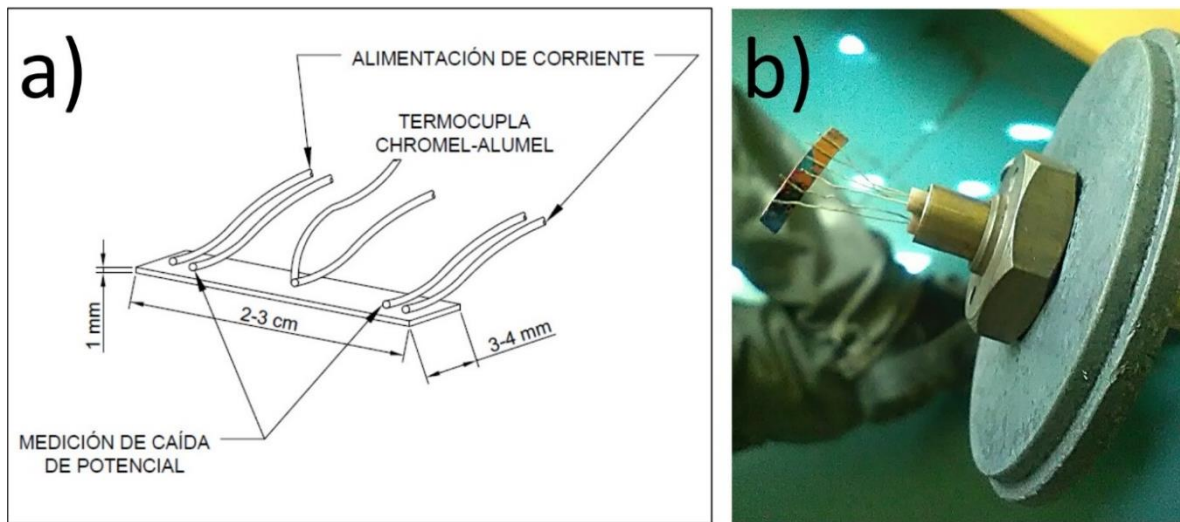


Figura 2-7. a) Conexiones de la muestra para la medición de resistencia eléctrica [31], b) Muestra soldada al portamuestras del equipo de resistencia eléctrica.

La muestra se halla suspendida directamente de los cables de medición como se observa en la Figura 2-8, dentro de una cámara de cobre. Esta cámara está soldada a un vástago, también de cobre, que tiene una longitud de 25 cm. Durante el experimento, este vástago es sumergido dentro de un termo que contiene N_2 líquido para enfriar la cámara y, de esta manera, también la muestra. El calentamiento del crisol se logra mediante 3 calefactores que se encuentran en la base de éste. El horno es alimentado por un controlador que alimenta con 220 V a los calefactores mencionados y permite seleccionar la velocidad de calentamiento. La termocupla que sensa la temperatura usada por el controlador está ubicada en la base del crisol. De esta manera, para calentar la muestra se retira el termo que contiene N_2 líquido, deslizándolo hacia abajo por las guías indicadas en la Figura 2-8. A continuación, se enciende el controlador que alimenta a los calefactores acorde a la rampa elegida. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento que se alcanzan con este método son de unos 7 K/min.

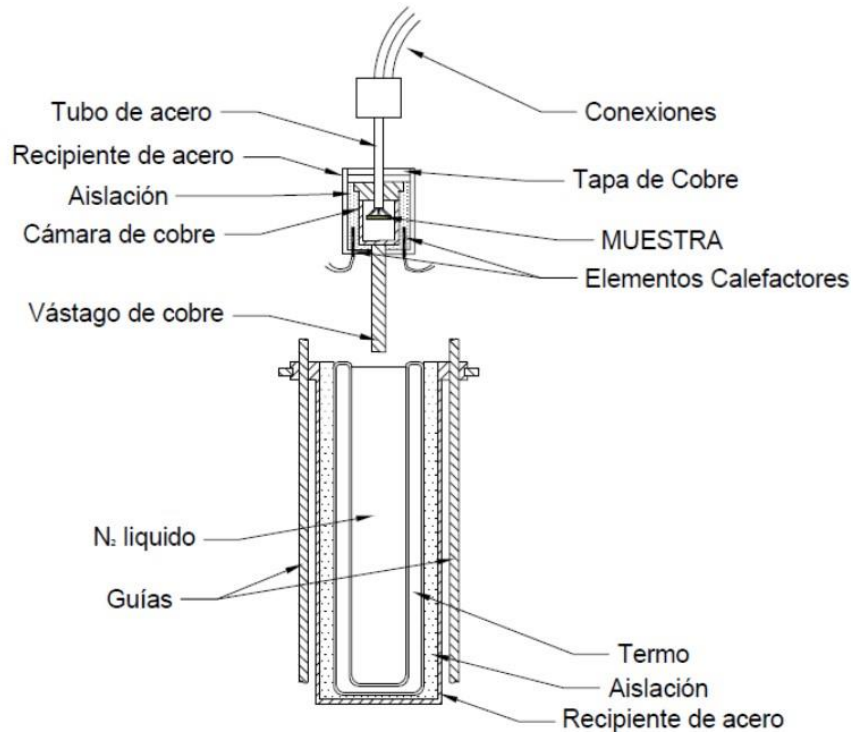


Figura 2-8. Esquema del equipo de medición de resistividad [32].

La Figura 2-8 muestra un esquema del dispositivo experimental. Se puede apreciar que la cámara de cobre se encuentra protegida por una cámara de acero inoxidable y aislada de ésta por lana de alúmina. En la Figura 2-9 se puede observar una imagen real del equipamiento descrito:



Figura 2-9. a) Equipo de resistividad eléctrica, b) Detalle del crióstato y el portamuestras.

2.3.2 Equipo de dilatometría

Las mediciones de dilatometría se llevaron a cabo utilizando un equipo de fabricación propia que fue desarrollado en los laboratorios de la División Física de Metales del Centro Atómico Bariloche. El equipo permite medir en un intervalo de temperaturas desde 100 K a 570 K .

Este equipo permite colocar muestras de forma prismática o cilíndrica. En este trabajo se utilizaron muestras prismáticas con una base de 3 mm de lado y una altura de 12 mm . Las muestras se ponen en el equipo en forma vertical sobre un soporte de cuarzo, el cual puede desplazarse sobre guías para ubicar la muestra dentro del criostato. Dentro del soporte se encuentra una varilla maciza de cuarzo, cuyo extremo inferior se apoya sobre la parte superior de la muestra y cuyo extremo superior está unido a un material ferromagnético que actúa como núcleo de las bobinas sensoras de la dilatación comúnmente conocidas como transductor diferencial variable lineal o LVDT. Cuando la muestra se dilata o se contrae por cambios en la temperatura, ésta mueve la varilla de cuarzo produciéndose así un cambio en la posición del núcleo respecto a las bobinas sensoras. El dilatómetro cuenta con un tornillo micrométrico que permite variar la altura del LVDT para centrar el núcleo una vez ubicada la muestra. El LVDT utilizado, Hottinger W1E, está conectado, a su vez, a un puente semiinductivo marca Hottinger, modelo KWS 3082A. Este compensa la señal del LVDT y proporciona como salida una señal de tensión directamente proporcional a la elongación de la muestra, la cual se registra mediante una computadora a través de una tarjeta de adquisición de datos. Un esquema del equipo puede verse en la Figura 2-10.

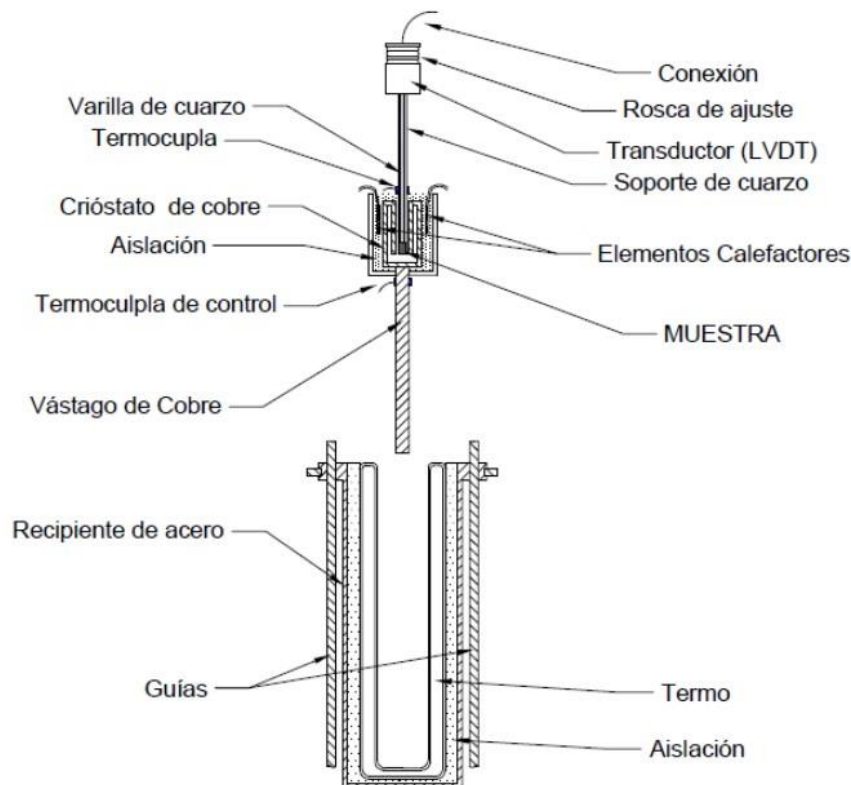


Figura 2-10. Esquema del equipo utilizado para las mediciones de dilatometría [32].

Las velocidades de enfriamiento/calentamiento empleadas en los experimentos fueron de 7 K/min . Las temperaturas extremas que pueden alcanzarse al enfriar o calentar son 100 K y

570 K, respectivamente. La temperatura de la muestra fue medida mediante una termocupla tipo Cr-Ni/Al-Ni soldada sobre la superficie de una de las caras laterales. La señal de la termocupla es compensada por una punta fría electrónica y luego es adquirida por una computadora por medio de una tarjeta de adquisición de datos. Hay que aclarar que los alambres de la termocupla son lo suficientemente delgados para no afectar la dilatación de la muestra. Este equipo permite la detección continua de la dilatación en función de la temperatura entre las temperaturas extremas mencionadas. De esta forma, es posible realizar ciclos térmicos sucesivos entre temperaturas máximas y mínimas para observar completamente las transformaciones fcc-hcp y la inversa hcp-fcc, lo que a la vez dependerá de los valores de las temperaturas de transformación. Este método es particularmente eficiente para detectar la transformación fcc-hcp mencionada dado que la misma presenta un cambio de volumen considerable, como se verá en detalle más adelante. En la Figura 2-11 se puede observar una imagen real del equipamiento descrito:

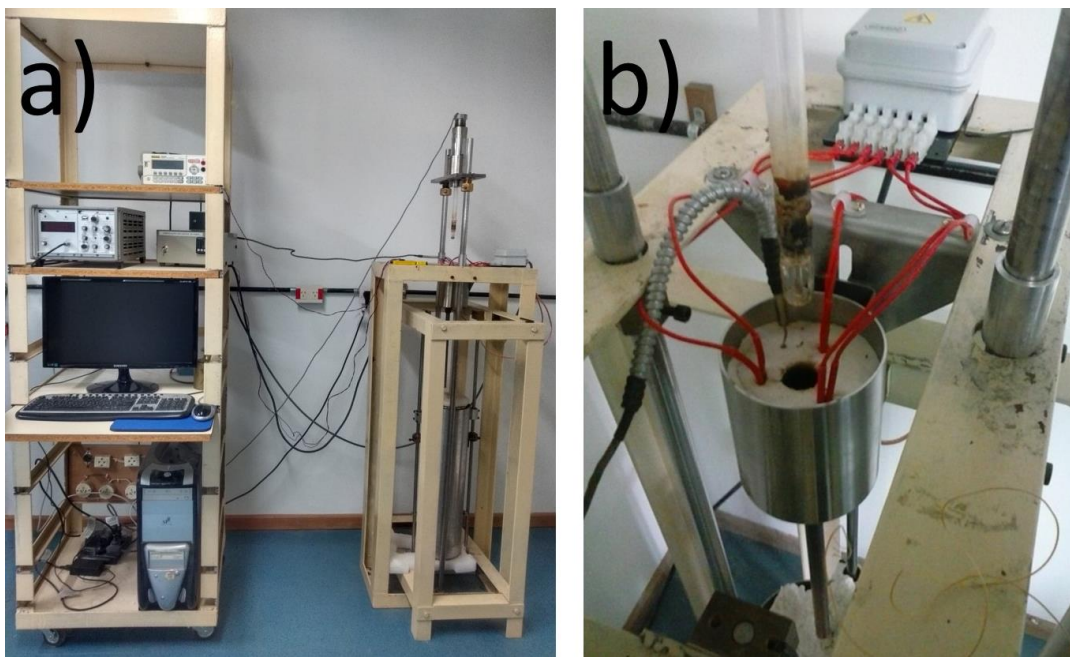


Figura 2-11. a) Equipo de dilatometría, b) Detalle del crióstato y el portamuestras.

2.3.3 Balanza de Faraday

Equipo desarrollado y construido en la División Resonancias Magnéticas del Centro Atómico Bariloche, se basa en el desbalance que se produce en una microbalanza debido a la fuerza que sienten los materiales magnéticos cuando se les aplica un gradiente de campo magnético controlado. Cuenta con un electroimán Bruker de 10 *pulgadas* que permite campos magnéticos máximos de $\pm 1,25 T$. La microbalanza es de la firma Cahn modelo 1000. Tiene adosado un horno de flujo de aire caliente que permite cubrir un rango de medición desde temperatura ambiente a más de 1100 K. La sensibilidad del equipo es de aproximadamente 50 *microemu* ($5 \times 10^{-8} Am^2$). Es posible trabajar en atmósferas de distintos gases (inertes, oxidantes, reductores), lo que permite estudiar la evolución de las propiedades magnéticas junto con los cambios composicionales. Una imagen del equipo utilizado se puede ver, a continuación, en la Figura 2-12.

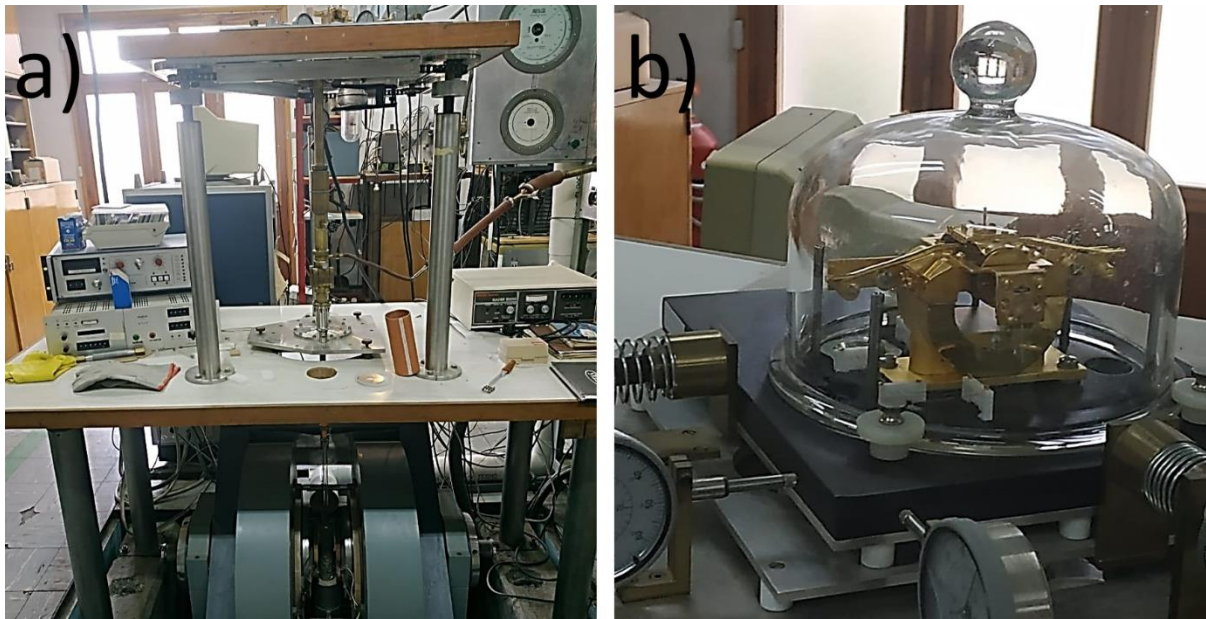


Figura 2-12. a) Balanza de Faraday, b) Detalle de la microbalanza.

2.4 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE GRANO

Para determinar el tamaño de grano de las aleaciones se pulió mecánicamente una de las caras de las muestras usadas en las mediciones de resistencia eléctrica. El pulido mecánico se realizó usando lijas, desde grado 600 hasta llegar a 2000. Luego se completó la etapa de pulido mecánico con un paño con sílice coloidal en suspensión. Una vez pulidas, las muestras se introdujeron en una solución de 95 %vol de alcohol etílico y 5 %vol de ácido nítrico (Nital al 5 %) entre 1 min y 3 min para revelar los bordes de grano. Para realizar las mediciones se usó un microscopio metalográfico Leica DMRM con luz polarizada. A continuación, en la Figura 2-13 se muestra el equipo utilizado.

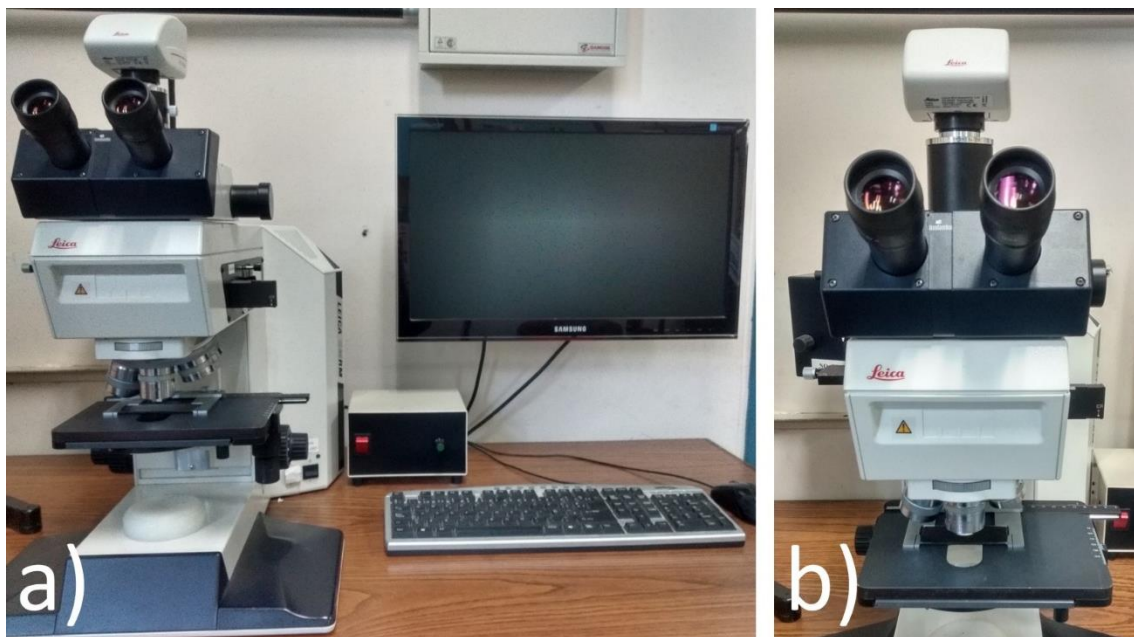


Figura 2-13. a) Equipo de microscopía óptica, b) Microscopio óptico Leica DMRM.

Se utilizó 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 de la imagen extrapolada a lo largo de la imagen. A continuación, en la Figura 2-14 se muestran algunas de las metalografías usadas para determinar el tamaño de grano en las aleaciones de Fe-Mn-Cr.

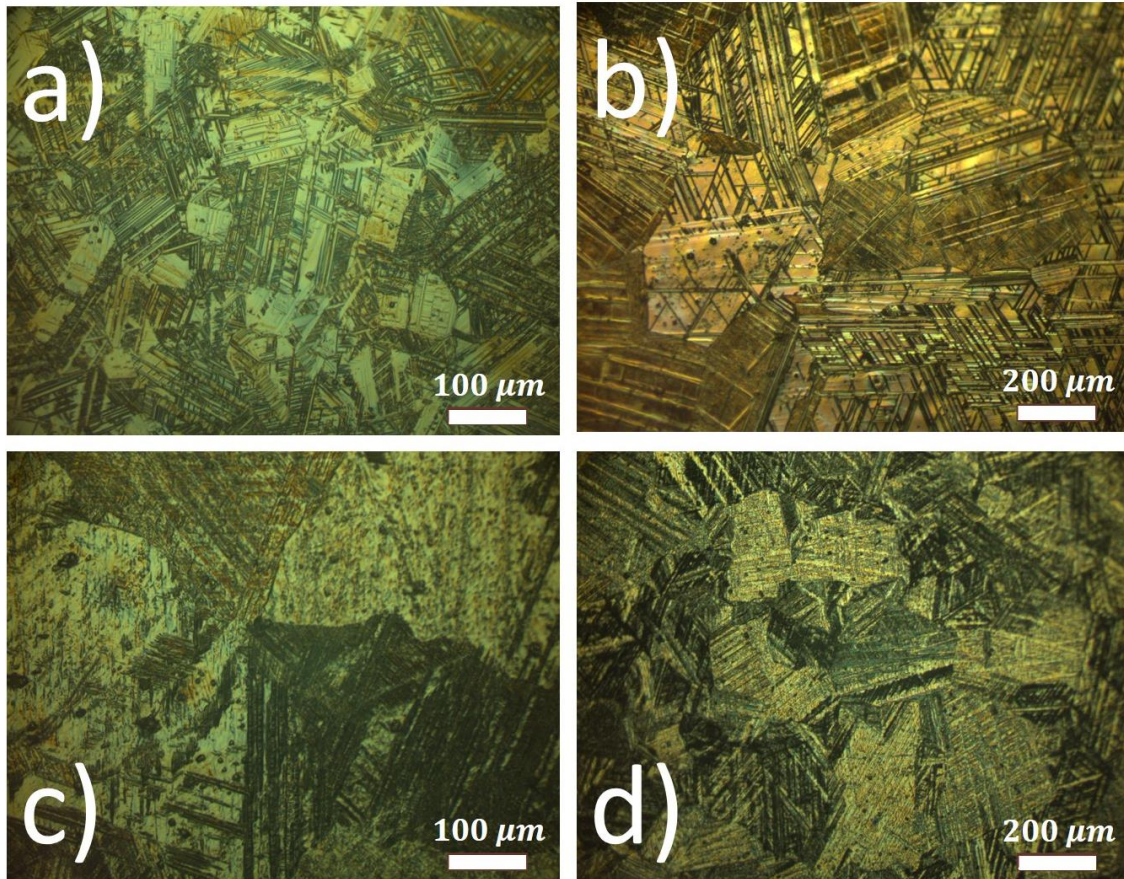


Figura 2-14. Metalografías de algunas de las aleaciones medidas a) Aleación 8 con 20x, b) Aleación 22J con 10x, c) Aleación 4 con 20x y d) Aleación 6 con 10x.

2.5 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES

Se utilizó un difractómetro que cuenta con un goniómetro en configuración $\theta - 2\theta$. El haz de rayos X incide sobre la muestra con un ángulo que va cambiando en pasos. El detector se ubica en el mismo plano formado por el haz incidente y la normal a la muestra, y con el mismo ángulo respecto a la superficie del material. Solamente se observarán los picos de intensidad de rayos X cuando difracten aquellas familias de planos que se encuentren en condición de Bragg, es decir, en condición de lograr una interferencia constructiva. A medida que se hacen rotar de forma progresiva tanto el haz como el detector, como se ve en la Figura 2-15, distintas familias de planos entran en condición de difracción. También se pueden observar la posición de la muestra y la rotación en 2θ entre la fuente de rayos X (haz incidente) y el detector (haz difractado).

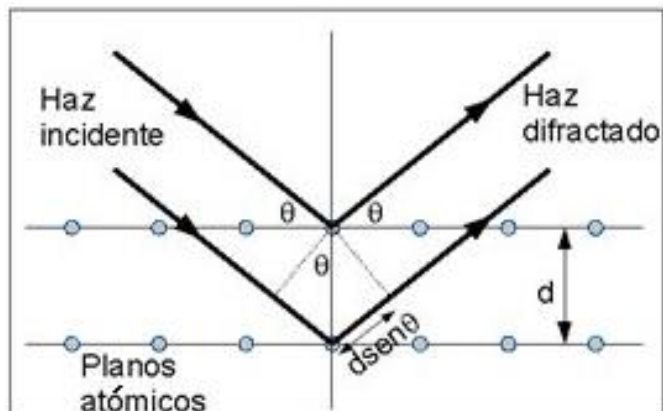


Figura 2-15. Esquema de la difracción de Bragg.

2.5.1 Equipo de difracción de rayos X

Estas mediciones se hicieron a temperatura ambiente con un difractómetro Bruker D8 Advance, de la División Fisicoquímica de materiales del Centro Atómico Bariloche. Se utilizó un portamuestras rotante, un ánodo de Cu, un detector de conteo rápido basado en tecnología de tiras de silicio (Bruker Lynx Eye line detector), con filtro de Ni. Se operó con una corriente de 40 mA, una tensión de aceleración de los electrones de 40 kV y una rejilla de 1 mm para aprovechar al máximo el detector lineal. El barrido se hizo entre 40° y 120° en 2θ teniendo en cuenta que en la referencia [33] se muestra que en este rango se encuentran los principales picos de difracción correspondientes a las fases involucradas en la transformación martensítica fcc-hcp para el sistema binario Fe-Mn. A continuación, en la Figura 2-16 se muestra el equipamiento descrito:

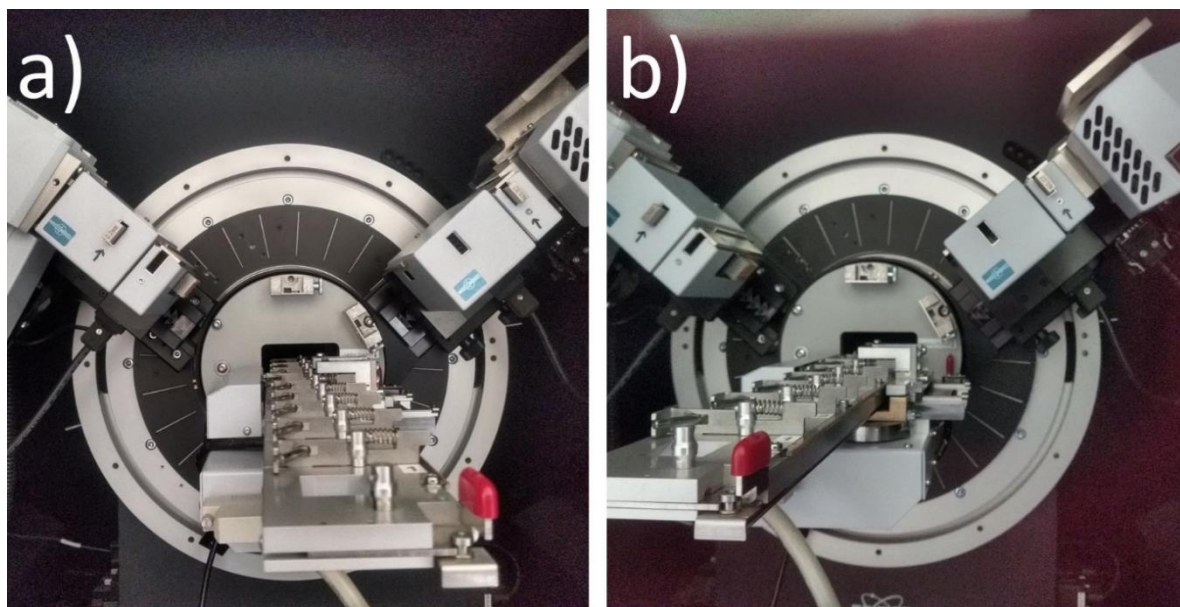


Figura 2-16. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance, a) Vista de frente, b) vista de lado portamuestras.

2.6 DETERMINACIÓN DEL CALOR INTERCAMBIADO DURANTE LA TRANSFORMACIÓN

Para determinar el calor intercambiado durante la transformación fcc-hcp se usó un calorímetro diferencial de barrido o DSC del inglés "Differential Scanning Calorimetry" marca TA Instruments

Q2000 de la División Físicoquímica de materiales del Centro Atómico Bariloche. A continuación, en la Figura 2-17 se muestra una imagen del equipo utilizado.

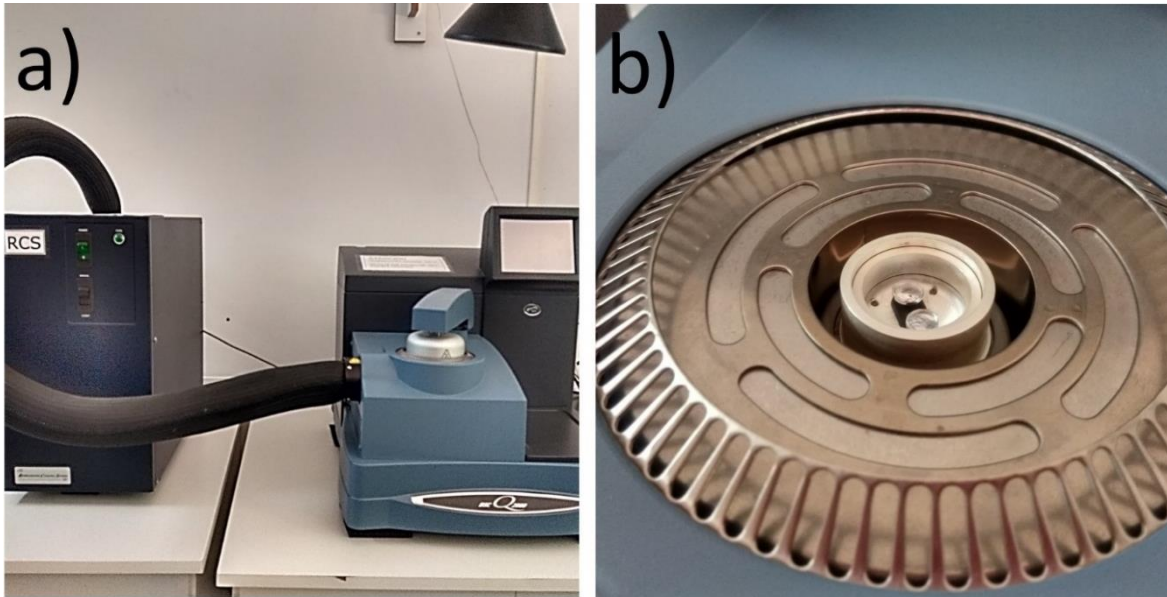


Figura 2-17. a) Equipo de DSC con su equipo de refrigeración (RCS), b) Detalle de la celda calorimétrica con los portamuestras.

2.6.1 Equipo de calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica en la que la diferencia del flujo de calor entre una muestra y una referencia es medida como función de la temperatura y del tiempo. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a las mismas condiciones experimentales, programadas y controladas en la rutina de ensayo. Estas condiciones están definidas básicamente por el tiempo, la temperatura y la presión. En la Figura 2-18 puede verse un esquema de una celda calorimétrica de un DSC convencional.

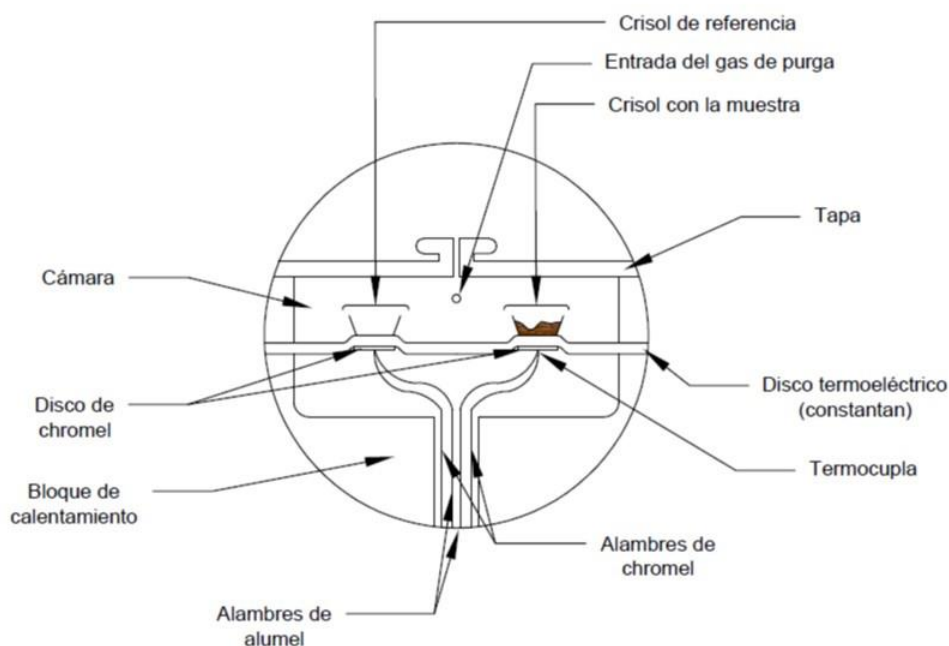


Figura 2-18. Esquema representativo de la celda del DSC [33].

En la Figura 2-18 se observa un disco metálico de constantan que es el medio primario de transferencia del calor entra la muestra y la referencia. La muestra está contenida en un portamuestras (crisol) de Al, como referencia habitualmente se utiliza un portamuestras vacío. Ambos se ubican en las plataformas sobre el disco de constantan. El calor transferido es medido en las áreas de las termocuplas ubicadas por debajo de las plataformas. Las mismas constan de dos discos de Chromel a los cuales se les suelda un par de termocuplas de Chromel-Alumel que permiten la medición continua de temperatura. Estas termocuplas son conectadas en serie, y determinan el flujo de calor basándose en la ley de Ohm equivalente al caso térmico.

El gas de purga ingresa a la cámara a través de un orificio localizado en el bloque de calentamiento, logrando así una atmósfera estable y uniforme, la cual permite mejorar la línea de base, aumentando la sensibilidad del equipo. En un ensayo de DSC convencional, el perfil de variación de la temperatura de la muestra y la referencia es lineal, es decir, se produce un calentamiento a velocidad constante. El rango de variación va desde 100 K/min hasta 0 K/min (isoterma).

Las medidas de DSC se realizaron a presión atmosférica, con un portamuestras de Al vacío como referencia, con Ar como gas de purga para evitar la oxidación de las muestras debido a los cambios de temperatura. En este trabajo, las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 573 K a una velocidad de 10 K/min y luego enfriadas hasta 193 K y vueltas a calentar hasta 573 K para completar el primer ciclo térmico.

Las medidas de MDSC del inglés "Modulated Differential Scanning Calorimetry" se realizaron en el mismo equipo usando el modo modulación, a presión atmosférica, con un portamuestras de Al vacío como referencia, con Ar como gas de purga para evitar la oxidación de las muestras debido a los cambios de temperatura. En esta medición las muestras fueron enfriadas rápidamente desde temperatura ambiente hasta 193 K y luego calentadas hasta 573 K a una velocidad de 3 K/min y una modulación de $0,5\text{ K}$ cada 100 s .

3 TEMPERATURAS DE ORDENAMIENTO MAGNÉTICO

3.1 INTRODUCCIÓN

En las aleaciones Fe-Mn, la fase fcc se encuentra en estado paramagnético a altas temperaturas, el cual, al enfriar por debajo de la temperatura de Néel (T_N) correspondiente, transforma a antiferromagnético [31], [32]. En estos trabajos se observó que esta transición de orden magnético estabiliza la fase fcc respecto de la hcp, ya que altera el cambio de la energía de Gibbs con la temperatura. El sistema Fe-Mn-Cr hereda esta característica [26], [52] y la temperatura de ordenamiento magnético depende de la composición química [50], [59]. Se ha reportado que la adición de Cr y Mn modifica la T_N [50]. En este capítulo se describen los estudios realizados para determinar las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc de las aleaciones estudiadas a partir de experimentos de resistencia eléctrica y magnetización. También se propone un modelo fenomenológico que ajusta el comportamiento de dicha temperatura con la composición de Mn y de Cr.

3.2 DESCRIPCIÓN DE LAS MEDICIONES

Los ordenamientos magnéticos fueron estudiados a partir de mediciones de resistencia eléctrica y de magnetización, ambos en función de la temperatura, para las cuales se utilizaron los equipos descritos en el capítulo de métodos experimentales. Las muestras fueron medidas luego del tratamiento térmico (1 h a 1273 K en cápsulas de cuarzo bajo atmósfera de Ar y templado en agua a temperatura ambiente (TA)), pulido y limpieza posteriores al corte. En el caso de resistencia eléctrica, el experimento se empieza con el calentamiento de la muestra, partiendo desde temperatura ambiente, hasta alcanzar una temperatura máxima de aproximadamente 573 K. Luego, la muestra se enfría hasta una temperatura mínima de aproximadamente 73 K. Posterior a esto, la muestra es calentada nuevamente hasta 573 K. La secuencia que va desde el comienzo del enfriamiento hasta la finalización del calentamiento siguiente, es lo que se denomina ciclo térmico. La velocidad tanto para el calentamiento como para el enfriamiento es de 7 K/min. Para cada aleación se realizaron al menos dos ciclos térmicos, en algunos casos se realizaron varios más.

La variación de la temperatura provoca una variación suave en la resistencia eléctrica del material. La transición magnética se aprecia, generalmente, como un cambio en la pendiente de la curva de resistencia en función de la temperatura de la muestra. Este efecto ha sido usado para estudiar el sistema Fe-Mn y muchos otros materiales [51], [60]. Un buen ejemplo de la aplicación de esta técnica es el caso de la transición de ordenamiento antiferromagnético del Cr puro [61]. La Figura 3-1 muestra un ejemplo de los efectos magnéticos en una curva de resistencia eléctrica en función de la temperatura para una aleación que no posee transformación martensítica inducida por temperatura. En esta medición y las posteriores se usan unidades arbitrarias en el eje de ordenadas, teniendo en cuenta que esto es suficiente para el objetivo de determinar las temperaturas de orden magnético.

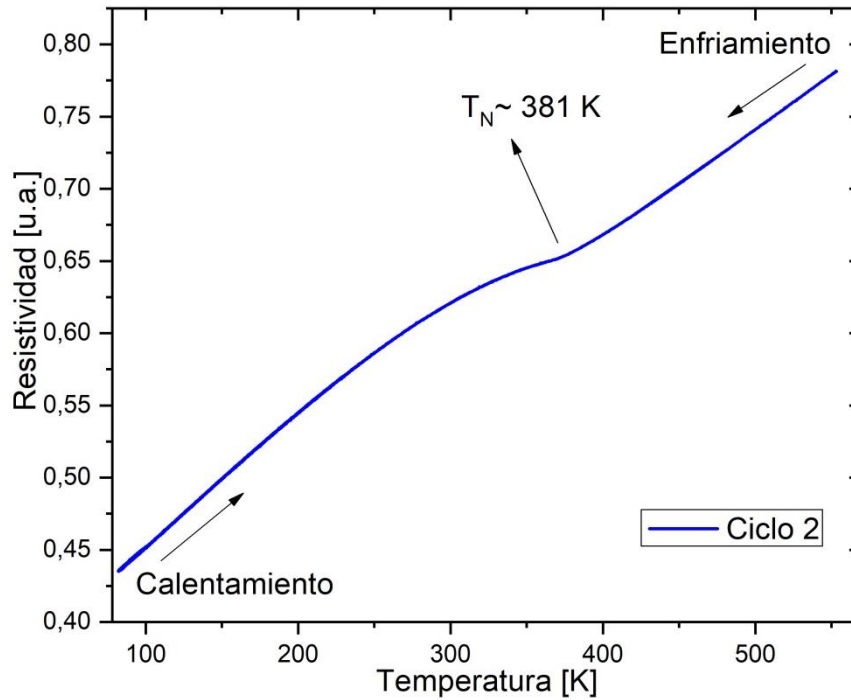


Figura 3-1. Medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura para la aleación 221 sin transformación martensítica. El cambio de curvatura que se observa tanto en el calentamiento como en el enfriamiento en el mismo intervalo de temperatura se atribuye a la transición magnética de la fase fcc.

Como se observa en la Figura 3-1, el cambio de pendiente en la curva ocurre en el mismo intervalo de temperatura en el calentamiento y en el enfriamiento, es decir, sin histéresis. Para determinar la temperatura de ordenamiento antiferromagnético o temperatura de Néel (T_N), se dibujaron las tangentes a las curvas experimentales en la región próxima a la transición. Luego, se tomó la intersección de estas tangentes como aproximación a la correspondiente T_N [31]. En el gráfico de la Figura 3-1 está indicada la T_N correspondiente a esta medición.

En el caso de las mediciones de magnetización, se aplica un campo magnético externo, el cual se deja fijo y se varía la temperatura. La medición se realiza enfriando la muestra desde una temperatura de 573 K a una velocidad de 10 K/min . A medida que la temperatura disminuye, se puede ver que la magnetización aumenta, esto está asociado al típico comportamiento de una fase paramagnética. Luego, a una temperatura dada, conocida como temperatura de Néel, aparece un cambio en la forma de la curva que evidencia una transición magnética. Por debajo de T_N , se puede ver que la magnetización disminuye a medida que la temperatura también lo hace, lo cual evidencia el ordenamiento antiferromagnético [62]. La Figura 3-2 muestra un ejemplo de la transición magnética del material en una curva de magnetización en función de la temperatura, para la misma aleación de la Figura 3-1 que no posee transformación martensítica inducida por temperatura.

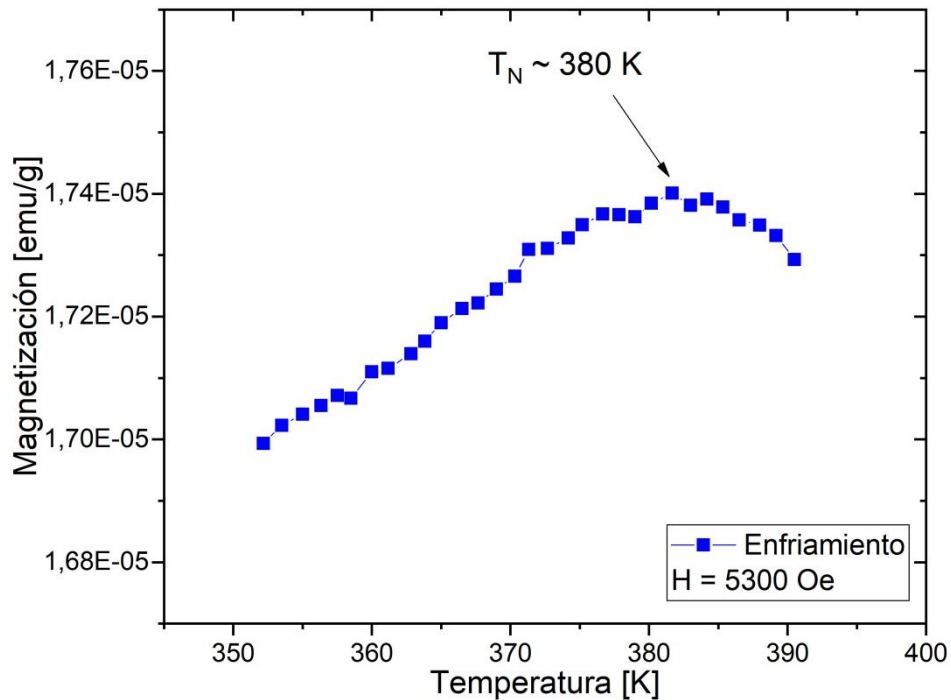


Figura 3-2. Medición de la magnetización en función de la temperatura para la aleación 22J sin transformación martensítica. La existencia de un máximo en la curva durante el enfriamiento se atribuye al ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc.

3.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Para presentar y analizar los resultados es conveniente considerar que la temperatura de ordenamiento magnético depende de la composición química de la aleación, y que puede ser observada considerando un pequeño rango de temperatura. En algunos casos, el ordenamiento magnético de la fase fcc no puede ser detectado fácilmente. Esta dificultad se debe a la fuerte variación de resistencia eléctrica producida por la transformación martensítica de fcc a hcp, y a que la variación de resistencia eléctrica del ordenamiento magnético dependerá de la cantidad de austenita presente en el material.

En los casos donde la transición magnética no pudo ser medida fácilmente, o incluso ser detectada, se aplicó un procedimiento para evitar la transformación de fcc a hcp. Este proceso consistió en laminar en caliente las muestras a una temperatura más alta que M_d , es decir, la temperatura por encima de la cual no se puede inducir martensita por tensiones mecánicas [63]. De esta forma, sólo ocurre la deformación plástica de la austenita durante la laminación y se induce una gran densidad de defectos cristalinos, lo cual suprime efectivamente la transformación martensítica [32]. Una vez que la transición martensítica es suprimida, se puede detectar muy bien el cambio en la pendiente de la curva de resistencia eléctrica, lo cual permite la apropiada medición de la T_N . En la Figura 3-3 se muestra un ejemplo de los resultados obtenidos con este procedimiento.

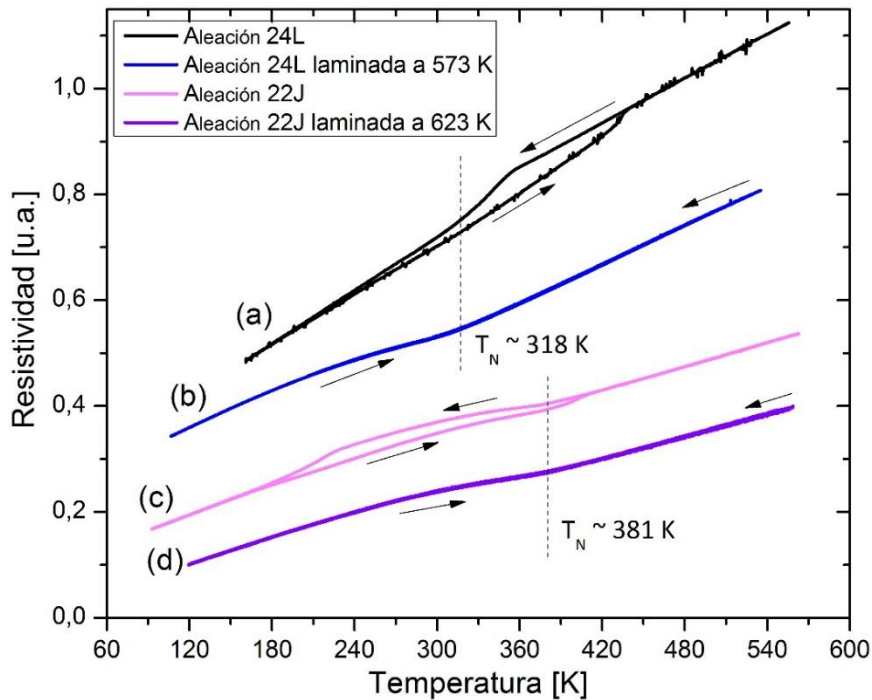


Figura 3-3. Medición de resistencia eléctrica en función de la temperatura para las aleaciones 24L y 22J. Las curvas (a) y (c) corresponden a las muestras 24L y 22J luego de un tratamiento térmico normal, y las curvas (b) y (d) corresponden a las muestras laminadas a una temperatura de 573 K. En estos últimos casos la transformación martensítica es suprimida y la transición magnética es la única que se observa.

En la Figura 3-3 se pueden ver las mediciones de las aleaciones 24L (curvas (a) y (b)) y 22J (las curvas (c) y (d)); en ellas se presentan ambos estados: antes y después de la laminación en caliente. En las curvas (b) y (d), no se obtiene histéresis como es de esperar cuando sólo tiene lugar la transición magnética. Es interesante notar que en la curva (c) es posible determinar T_N durante el enfriamiento y coincide con el valor obtenido para la muestra con tratamiento termomecánico (curva (d)). Este resultado muestra que la deformación plástica introducida después del laminado en caliente de la muestra no afecta el valor de T_N .

Es interesante considerar que a temperaturas por debajo de M_F , parte de la muestra medida se encuentra en fase austenita, habida cuenta que la transformación inducida térmicamente es incompleta. Esto implica que, durante el calentamiento de las muestras, si $T_N < A_F$, también sería posible obtener valores para T_N , al detectar cambios en la pendiente de las curvas de resistencia eléctrica que variarían dependiendo de la fracción de austenita remanente. Esto puede observarse en la curva (a) de la Figura 3-3. Por un lado, está claro que la medición de T_N cuando no hay martensita presente, o cuando T_N es suficientemente superior a M_S , hace que sea más fácil la obtención de resultados precisos. Por otro lado, se nota que la existencia de la austenita remanente a $T < M_F$ permite obtener T_N cuando la muestra parcialmente transformada es calentada; este método se ha utilizado en varias de las muestras. Además, se ha confirmado en las aleaciones 18F y 24L que T_N se obtiene del cambio de pendiente de la curva de resistencia eléctrica durante el calentamiento, de una muestra previamente enfriada a $T < M_F$, lo cual conduce al mismo valor que el obtenido de una muestra austenítica previamente laminada en caliente a $T > M_d$. Está claro entonces que la deformación plástica de la austenita no altera la temperatura de la transición del estado paramagnético al antiferromagnético. También resulta evidente que la deformación plástica de la austenita es un método efectivo para suprimir la transformación martensítica.

3.3.1 Comparación entre mediciones de resistencia eléctrica y mediciones magnéticas

La comparación de las dos técnicas se hizo para dos aleaciones que no poseían transformación martensítica a temperaturas mayores que temperatura ambiente, es decir, ambas estaban en fase austenita en el rango de temperaturas donde ocurre la transición magnética en este sistema. Los datos obtenidos a partir de los dos métodos usados pueden verse en la Tabla 3-1, el error estimado para los valores presentados es de $\pm 10 K$.

Tabla 3-1. Comparación entre las temperaturas de Néel, medidas utilizando las técnicas de resistencia eléctrica y de magnetización para dos aleaciones de Fe-Mn-Cr medidas en este trabajo.

Aleación	Resistencia eléctrica	Magnetización
	T_N exp [K]	T_N exp [K]
22J	381	380
17	326	324

En la Tabla 3-1, se puede ver que existe un muy buen acuerdo entre los valores medidos por ambas técnicas. Dado que la técnica de magnetización constituye una medición directa de la transición para-antiferromagnética, se puede usar su resultado para validar los resultados obtenidos por resistencia eléctrica en este caso, y por otras técnicas como se muestra en la ref. [64].

En la Figura 3-4, se presenta una comparación gráfica entre las dos técnicas utilizadas, como se observó en la Tabla 3-1, los valores de las temperaturas de Néel obtenidas con ambas técnicas resultaron ser consistentes, y esto se muestra a continuación.

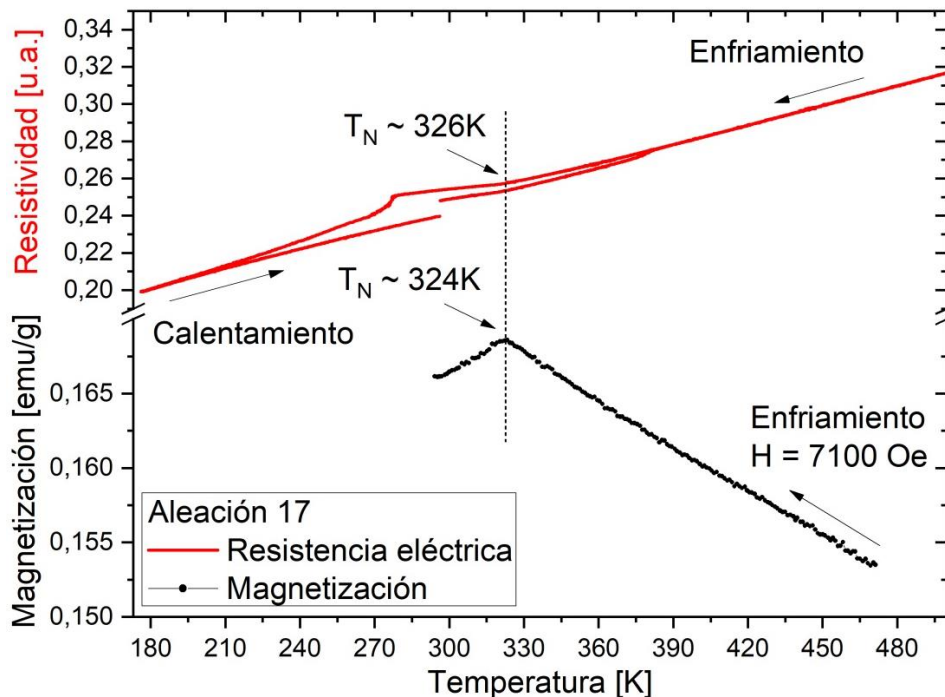


Figura 3-4. Comparación entre mediciones de resistencia eléctrica (curva roja) y magnetización (curva negra) para la aleación 17. Las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético de la fase fcc (T_N) están indicadas en la figura.

3.3.2 Temperatura de Néel

Las temperaturas de Néel de la fase fcc, obtenidas mediante experimentos de resistencia eléctrica, se muestran a continuación en la Tabla 3-2. El símbolo (\bullet) indica los casos donde la T_N se midió en

muestras laminadas previamente a $T > M_d$, el error estimado para los valores presentados es de $\pm 10 K$.

Tabla 3-2. Temperaturas de ordenamiento magnético de la fase fcc (T_N). El símbolo (•) indica las aleaciones donde la T_N fue medida después de laminar a $T > M_d$. Los resultados obtenidos por el modelo fenomenológico están incluidos (T_{Nmod}). Se incluyen también en esta tabla las composiciones químicas de Mn y de Cr de las aleaciones, para facilitar la tarea del lector.

Aleación	wt.% Mn	wt.% Cr	T_{Nexp} [K]	T_{Nmod} [K]
19G	13,7	2,6	--	310,7
8	16,7	10,4	302	302,7
5	17,1	11,9	301	300,5
18F	17,3	6,1	311(•)	322,8
25M	17,9	2,8	330	338,9
10	19,1	10,1	322	318,7
4	19,6	12,1	304	314,1
2	19,7	6,2	345	336,9
24L	19,7	10,7	318(•)	320,1
3	19,8	10,2	326	321,9
9	20,0	6,2	347	338,7
21I	20,7	2,7	351	356,8
1	20,7	2,5	369	356,8
6	21,0	12,4	311	320,1
16	21,9	10,3	329	333,5
26	22,9	10,7	325	336,6
7	24,3	10,1	341	346,1
19-2013	24,7	2,1	384	383,1
18-2013	24,9	6,0	371	367
17	27,1	12,3	336	349
22J	27,5	6,1	381	380

Las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético obtenidas se muestran en la Figura 3-5. En ésta, cada punto representa la composición de una de las aleaciones medidas, y el número cercano al punto corresponde a la temperatura medida de T_N en K. El eje x de esta figura corresponde al contenido de Mn de las aleaciones, mientras que el contenido de Cr está indicado en el eje y.

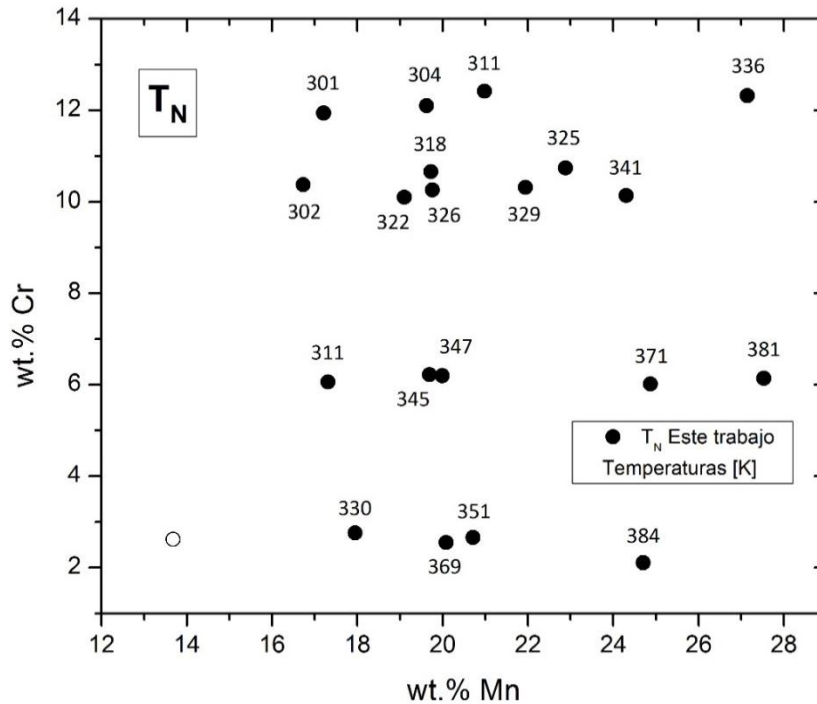


Figura 3-5. Temperaturas de Néel (T_N) de la estructura fcc metaestable (austenita), obtenidas experimentalmente para las aleaciones Fe-Mn-Cr estudiadas en esta tesis (círculos). Los círculos vacíos indican la presencia de una fase adicional, martensita bcc (α'); la T_N no pudo ser medida en esta aleación. Las temperaturas se indican en K.

De la Figura 3-5 se puede observar que en aleaciones que contienen contenidos de Cr similares, la T_N aumenta a medida que aumenta el contenido de Mn, mientras que a contenido constante de Mn, la T_N disminuye a medida que aumenta el contenido de Cr. Así, el Cr y el Mn afectan el comportamiento de la T_N de formas diferentes, mientras que el Mn tiende a reforzar el magnetismo, el Cr tiende a disminuirlo.

3.4 DISCUSIÓN

De los resultados obtenidos se observa que la temperatura de Néel de la estructura fcc está determinada por la composición de la aleación, tal como era esperado a partir de resultados previos en aleaciones binarias Fe-Mn y Fe-Mn-Si. Por otro lado, surge una situación completamente diferente si las temperaturas de transformación martensítica son consideradas [65]. De hecho, el ordenamiento magnético de la fase fcc afecta claramente a la transformación martensítica [66]. Este hecho subraya la necesidad de predecir las temperaturas de Néel en función de la composición de la aleación si se quiere controlar la transformación martensítica. A continuación, se analizará un posible modelado fenomenológico de estas temperaturas.

3.4.1 Modelado de la temperatura de Néel

Los resultados presentados en este trabajo indican claramente que T_N aumenta si el contenido de Mn aumenta y/o si el contenido de Cr disminuye. Además, el estudio experimental se ha enfocado en el rango de composición donde la transformación martensítica fcc-hcp tiene lugar. Datos adicionales sobre el ordenamiento magnético de la estructura austenítica en aleaciones de Fe-Mn-Cr han sido presentados por Khomenko *et al.* [50] quienes informaron mediciones de T_N para contenidos de Mn a partir de 22 wt.% y hasta 40 wt.%. Es de notarse que en la ref. [50] se obtuvieron valores de T_N para 0, 4 y 10 wt.% de Cr, mientras que en el presente trabajo se han medido varias

aleaciones con aproximadamente 2, 6, 10 y 12 wt.% de Cr, y con contenidos de Mn mayores que 13,7 wt.%.

Esta similitud proporciona una excelente oportunidad para comparar mediciones de aleaciones con composiciones cercanas y para sugerir un modelo fenomenológico para una amplia gama de composiciones.

Teniendo en cuenta los resultados presentados en la ref. [50] y en el presente manuscrito, una dependencia lineal no se ajusta adecuadamente a la variación observada para la T_N con el contenido de Mn o Cr (ver Figura 3-6). Por lo tanto, se propuso una dependencia cuadrática con el contenido de Mn, donde los coeficientes dependen linealmente de la cantidad de Cr. Esto es porque fue observado que la forma funcional de T_N vs. Mn está fuertemente afectada por el contenido de Cr como se puede ver en la Figura 3-6. Teniendo en cuenta todo el conjunto de datos originados en los dos trabajos, se propone la siguiente ecuación para describir el efecto de la composición sobre la T_N , donde los contenidos de Mn y Cr están expresados en porcentaje en peso (wt.%):

$$T_N[K] = 215 + (8,24 + 0,072W_{Cr})W_{Mn} - 3,64W_{Cr} - (0,043 + 0,0041W_{Cr})W_{Mn}^2 \quad \text{Ecuación 3-1}$$

Donde W_{Mn} y W_{Cr} describen el contenido de Mn y Cr en wt.%, respectivamente. La Figura 3-6 muestra los datos experimentales de T_N vs. el contenido de Mn obtenidos en este trabajo y lo informado por Khomenko *et al.* En particular, se puede observar un buen acuerdo entre los datos de [50] y el presente trabajo para 10 wt.% Cr, donde los datos de ambas fuentes se pueden comparar directamente. Adicionalmente, las curvas correspondientes a la Ecuación 3-1 se trazan considerando el contenido de Cr como un parámetro fijo (0; 4; 6,5; 10,4 y 12,5 wt.% Cr). Se puede ver que los datos son bien descritos por la Ecuación 3-1. El modelo propuesto describe correctamente las temperaturas de orden magnético para contenidos de Mn a partir de 17 wt.% y hasta 40 wt.%, y contenidos de Cr de 0 hasta 12 wt.%.

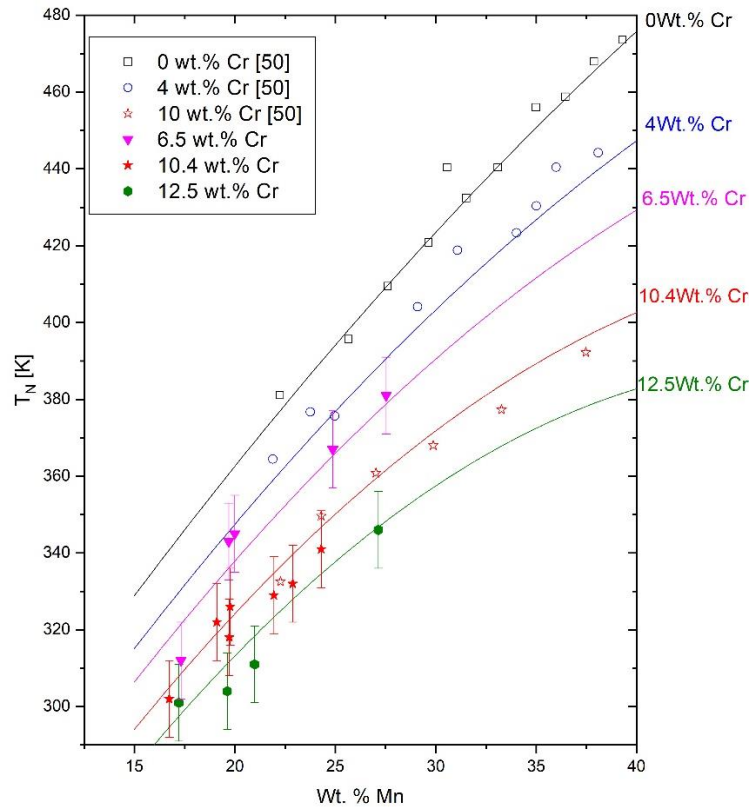


Figura 3-6. Temperaturas de Néel vs. contenido de Mn, para diferentes cantidades de Cr. Los valores obtenidos en este trabajo, y los reportados por Khomenko *et al.* [50] están incluidos. Las mediciones de T_N para las aleaciones binarias Fe-Mn también reportadas por [50] están incluidas. Las curvas corresponden al modelo fenomenológico propuesto (Ecuación 3-1).

En la Figura 3-6 están incluidos los datos para 0 wt.% Cr (es decir, aleaciones de Fe-Mn) informados por Khomenko *et al.* Estos datos también se ajustan adecuadamente por la Ecuación 3-1, lo que implica que el modelo propuesto para las aleaciones ternarias se extrapola razonablemente al sistema binario Fe-Mn. El presente modelo fenomenológico muestra un excelente acuerdo con el modelo presentado por Huang para las aleaciones binarias de Fe-Mn, en el rango de composición a partir de 24 wt. % Mn [16]. Para aleaciones binarias con contenidos de Mn menores que 24 wt. %, el modelo presentado en la ref. [16] muestra alguna discrepancia con el gráfico de la Ecuación 3-1 y un punto experimental obtenido por [50]. Sin embargo, los datos disponibles sobre T_N para aleaciones con contenidos de Mn inferiores al 20 wt. % son escasos; lo que supone un aspecto que requiere de más experimentos para realizar un análisis más profundo y que no altera los resultados aquí presentados.

La Ecuación 3-1 difiere de la descripción lineal presentada por Zhang *et al.* [51] para aleaciones de Fe-Mn-Al-Cr-C, donde el efecto de cada componente es establecido como un término lineal independiente de la contribución de los otros elementos. Es conveniente remarcar que en el trabajo citado [51], el efecto del Cr y del Mn se obtiene a partir de mediciones realizadas en aleaciones con una mayor cantidad de componentes (añadiendo Al y C), siendo el rango de composición de Mn y Cr más estrecho que el presentado aquí. Teniendo en cuenta las mediciones obtenidas para contenidos más pequeños al 25 wt.% Mn (Figura 3-6) podría ser posible ajustar los datos experimentales por una función lineal, con coeficientes del orden de los informados en [51]. Si se toman en cuenta contenidos más grandes de Mn, los resultados obtenidos por Khomenko *et al.* y

por el presente trabajo para la T_N no pueden ser descritos como una función lineal en función de los contenidos de Mn y Cr.

Para destacar el buen acuerdo encontrado entre los efectos propuestos que tienen los contenidos de Mn y Cr sobre la T_N y los datos de [50], se muestra un nuevo gráfico en la Figura 3-7. Allí, se grafican las temperaturas del Néel obtenidas experimentalmente (T_N^{exp}) versus las modeladas (T_N^{mod}), obtenidas a partir de la Ecuación 3-1. La curva lineal corresponde a la relación $T_N^{exp} = T_N^{mod}$. Está claro que la Ecuación 3-1 se puede utilizar para predecir las temperaturas de ordenamiento magnético de la austenita en el rango de composiciones aquí presentado.

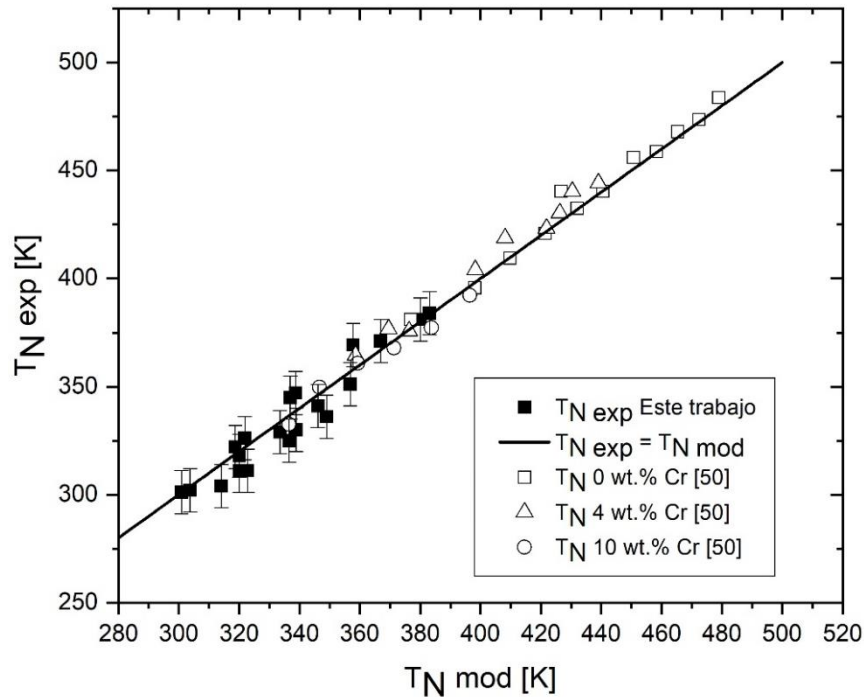


Figura 3-7. Temperaturas de Néel obtenidas experimentalmente vs. valores de T_N modelados. Se muestran los datos obtenidos para las aleaciones Fe-Mn-Cr estudiadas en este trabajo, y también se incluyen los datos para las aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Cr reportadas por [50].

3.5 CONCLUSIONES

Se estudió la variación de la temperatura de Néel (T_N) de la fase fcc en función de la concentración de Mn y Cr en el sistema de Fe-Mn-Cr, para un amplio rango de composiciones químicas ($13,7 \text{ wt. \%} < Mn < 27,5$ y $2,1 \text{ wt. \%} < Cr < 12,4 \text{ wt. \%}$). Si se deja el Mn constante, la adición de Cr tiene el efecto de disminuir la temperatura de Néel, y el aumento del contenido de Mn tiene el efecto contrario, el de incrementar dicha temperatura. Como pudo verse, el comportamiento de la T_N se puede describir mediante un modelo fenomenológico de ajuste lineal con el Cr y cuadrático con el Mn (Ecuación 3-1). Los resultados del presente capítulo fueron publicados en la revista Materials and Design [67].

4 TEMPERATURAS DE TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

Las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn presentan, dentro de determinado rango de composiciones químicas, una transformación martensítica fcc-hcp [4], [17], [18], [25], [68]. Esta transformación está ligada al denominado efecto memoria de forma, el cual en estas aleaciones se presenta de forma parcial [17], [25]. En aleaciones Fe-Mn-Cr, la fase austenita (fcc) se retiene de forma metaestable por templado rápido desde alta temperatura y según la composición química y la temperatura, transforma martensíticamente a dos estructuras posibles, hcp y bcc [36], [37], [65]. Las temperaturas de transformación martensítica de este sistema dependen de la composición química y de la historia termomecánica del material [26], [52]. Dado que son pocos los datos experimentales publicados sobre transiciones estructurales en el sistema Fe-Mn-Cr [26], [52], se propone en este capítulo, presentar un estudio experimental sistemático acerca de las temperaturas de transformación martensítica en un amplio rango de composiciones de Mn y de Cr, las cuales fueron determinadas a partir de experimentos de resistencia eléctrica y dilatometría.

4.1 DESCRIPCIÓN DE LAS MEDICIONES

Previo a las mediciones, todas las muestras fueron tratadas térmicamente durante 1 h a 1273 K en cápsulas de cuarzo con atmósfera de Ar y luego templadas en agua a TA. Adicionalmente, se pulieron con lija 600 para retirar el óxido superficial. Las temperaturas de transformación martensíticas M_S , M_F , A_S y A_F fueron obtenidas mediante las técnicas de resistencia eléctrica y dilatometría, utilizando el equipamiento descrito en el capítulo de métodos experimentales. M_S y A_S se definen como las temperaturas donde empieza la transformación martensítica fcc-hcp y hcp-fcc respectivamente; la transformación fcc-hcp es la que se analizará en este capítulo. M_F y A_F se definen como las temperaturas a las cuales no se detecta avance en la transformación martensítica [66]. En la literatura, ha sido reportado que los experimentos de resistencia eléctrica y dilatometría son apropiados para detectar las transformaciones martensíticas en aleaciones base Fe-Mn [66], [69].

Las mediciones de resistencia eléctrica fueron explicadas en el Capítulo 3 al discutir la determinación de temperaturas de ordenamiento magnético. Las aleaciones de Fe-Mn-Cr presentan una disminución en la resistencia eléctrica durante la transformación de fcc a hcp y un aumento durante la retransformación. Además, hay una histéresis térmica significativa entre M_S y A_S , debido a que el cambio de volumen entre las fases fcc y hcp es grande y a la ausencia de orden en estas estructuras [52]. Como se mencionó en el Capítulo 3, durante el enfriamiento se puede detectar la transición del estado paramagnético al estado antiferromagnético de la austenita, la cual se presenta como un cambio en la pendiente de la curva de resistividad eléctrica. Una forma de diferenciar el ordenamiento magnético de las transiciones estructurales en las aleaciones base Fe-Mn, es que en las mediciones de resistividad eléctrica no se presenta histéresis térmica para el caso de las transiciones magnéticas [51]. En este caso particular, la resistividad eléctrica de la austenita presenta un cambio de pendiente de signo contrario durante el ordenamiento magnético, respecto al asociado a la transformación martensítica.

En el caso de las mediciones de dilatometría, dado que la fase fcc presenta un volumen mayor que la fase hcp, cuando se produce la transformación fcc-hcp, se observa una importante disminución en la longitud de la muestra. Para el caso de la retransformación (hcp-fcc), lo que se observa es un incremento en la longitud debido al aumento del volumen de la muestra. Las temperaturas M_S y

A_S se obtuvieron mediante el análisis de las variaciones en la forma de las curvas $\Delta L/L_0$ vs. T como se explica a continuación. Primero, fueron dibujadas las tangentes a las curvas en la región próxima a la transformación. Después, fue tomada la intersección de estas tangentes como aproximación a la temperatura de transformación martensítica correspondiente.

Todos los experimentos, tanto de resistividad eléctrica como de dilatometría, fueron realizados en muestras de cada una de las aleaciones, cuyas geometrías fueron descritas en el Capítulo 2 de métodos experimentales. Para cada muestra fueron realizados entre 2 y 6 ciclos térmicos en resistividad, y entre 2 y 3 ciclos térmicos en dilatometría, primero calentando desde temperatura ambiente. Dado que en la mayoría de los casos la M_S era mayor que la temperatura ambiente, se consideraron como temperaturas de transformación a la primera M_S medida que correspondería a la segunda transformación de la muestra (considerando el tratamiento térmico realizado previamente), y para tener el mismo estado de referencia en todas las aleaciones, también se tomó la A_S que correspondía a la segunda retransformación. Dichas mediciones se llevaron a cabo como se explicó en el capítulo de métodos experimentales.

Un ejemplo de una medida de resistividad eléctrica se muestra a continuación en la Figura 4-1, en ella se aprecian la transformación fcc-hcp y la retransformación hcp-fcc, se indican M_S , M_F , A_S , A_F y T_N . Aunque en esta medición no es posible apreciar el ordenamiento magnético, incluso después de seis ciclos térmicos, se puede apreciar que buena parte de la transformación martensítica ya tuvo lugar a temperaturas mayores que T_N y, por lo tanto, una fracción importante de la muestra ya ha transformado a hcp al alcanzar la temperatura de ordenamiento magnético. El valor de T_N indicado en la figura fue obtenido en las mediciones reportadas en el Capítulo 3.

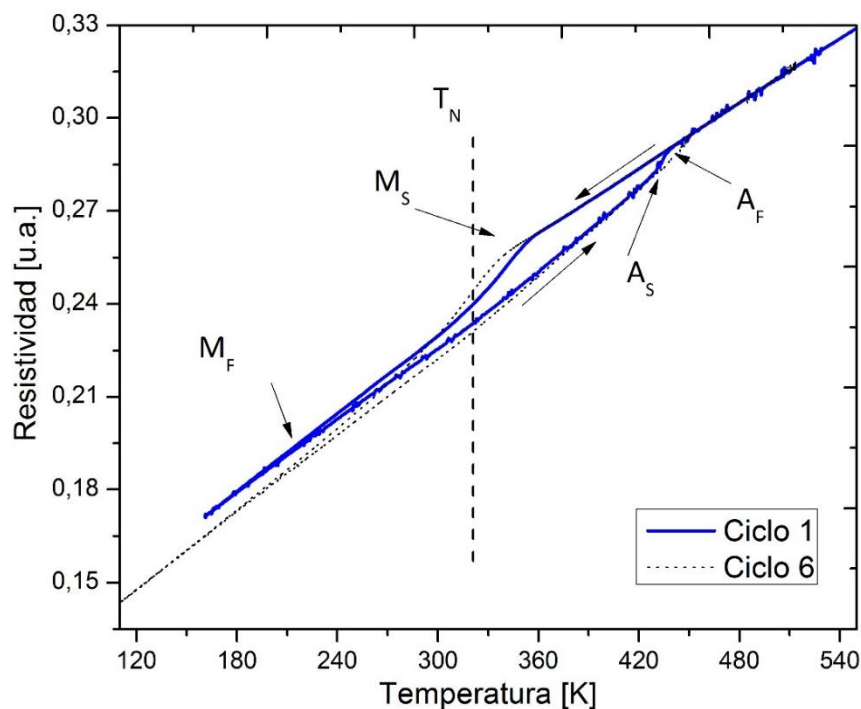


Figura 4-1. Resistencia eléctrica en función de la temperatura para la aleación 24L. En el primer y el sexto ciclo térmico se observa la histerénesis entre el calentamiento y el enfriamiento, que corresponde a la transformación/retransformación fcc-hcp. A partir del pronunciado cambio en las pendientes de las curvas de enfriamiento y calentamiento se pueden determinar las temperaturas M_S , M_F , A_S y A_F ; las cuales son indicadas en la figura. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fase fcc.

En la Figura 4-2 se muestra un ejemplo de una medición de dilatométrica para la misma aleación mostrada en la Figura 4-1, aquí también se observa la transformación martensítica fcc-hcp, se indican M_S , M_F , A_S , A_F y T_N , aunque acá tampoco es posible apreciar el ordenamiento magnético, si bien se incluye en la figura el valor obtenido y reportado en el Capítulo 3.

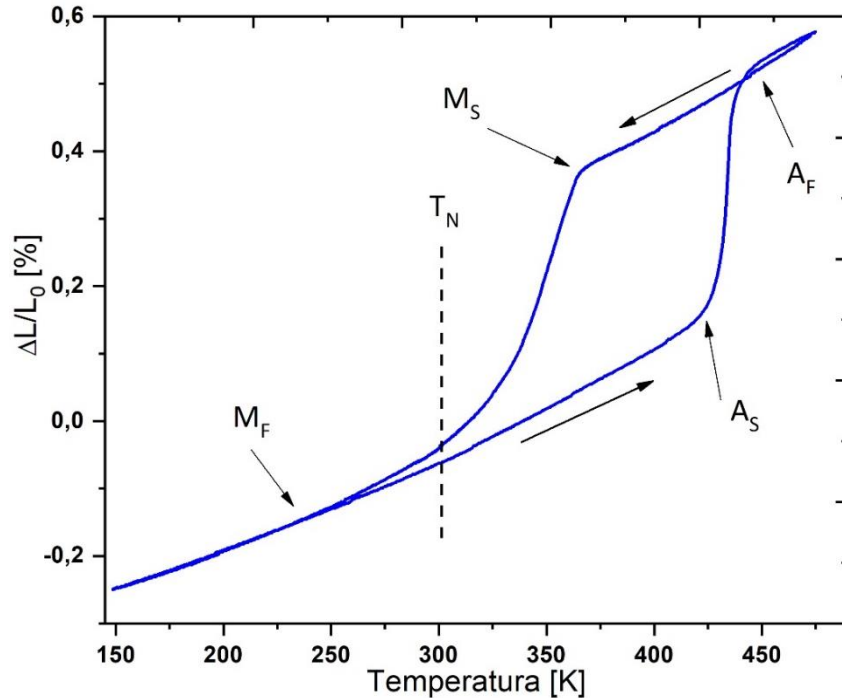


Figura 4-2. Cambio de longitud en función de la temperatura para la aleación 24L durante el primer ciclo térmico. Se observa la histéresis entre el enfriamiento y el calentamiento que corresponde a la transformación/retransformación fcc-hcp. A partir del abrupto cambio en las pendientes de las curvas de enfriamiento y calentamiento, se pueden determinar las temperaturas M_S , M_F , A_S y A_F ; las cuales son indicadas en la figura. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fcc.

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.2.1 Comparación entre mediciones de resistividad eléctrica y dilatométrica

Un primer examen de los datos obtenidos a partir de los métodos usados tiene que ver con la comparación entre las temperaturas de transformación martensítica medidas para cada aleación. Estos resultados pueden verse en la Tabla 4-1, el error estimado para los valores presentados es de $\pm 10 K$, el símbolo (--) corresponde a valores que no pudieron ser medidos a partir de las gráficas para estas aleaciones, el símbolo (*) corresponde a aleaciones no medidas.

Tabla 4-1. Comparación entre las temperaturas de transformación martensítica, medidas utilizando resistencia eléctrica y dilatométrica para las aleaciones Fe-Mn-Cr medidas en este trabajo. El símbolo (--) corresponde a valores que no pudieron determinarse a partir de las gráficas y el símbolo (*) corresponde a muestras no medidas.

Aleaciones	Resistencia eléctrica			Dilatométrica		
	M_S [K]	A_S [K]	A_F [K]	M_S [K]	A_S [K]	A_F [K]
19G	--	--	--	411	488	529
8	371	445	462	399	448	462
5	367	435	440	346	421	419
18F	401	463	470	417	471	478

25M	396	465	481	397	469	479
10	364	432	440	369	435	452
4	353	421	428	356	424	428
2	378	455	476	408	453	471
24L	354	431	438	365	430	437
3	368	431	437	369	429	441
9	385	449	455	386	449	471
21I	372	453	464	385	455	468
1	395	457	478	406	452	471
6	340	416	427	380	429	448
16	342	418	423	--	--	--
26N	309	405	412	322	408	416
7	323	406	412	326	408	413
19-2013	376	446	459	*	*	*
18-2013	361	437	444	*	*	*
17	277	377	383	*	*	*
22J	229	273	418	--	415	435

En general, se encuentra un buen acuerdo entre los valores medidos por resistencia eléctrica y los medidos por dilatometría. En los casos en los que se encontraron diferencias, los valores medidos por dilatometría resultaron ser más altos que los medidos por resistencia eléctrica. Estas diferencias suelen ser más notorias para las temperaturas M_s . Esto puede deberse a la sensibilidad de cada técnica de medición y a la densidad de defectos cristalinos introducidos durante la preparación de las muestras o durante el ciclado térmico [31].

En la Figura 4-3, se presenta una comparación gráfica entre las dos técnicas utilizadas, como se observó en la Tabla 4-1, los valores de las temperaturas de transformación martensítica obtenidas con ambas técnicas resultaron ser consistentes.

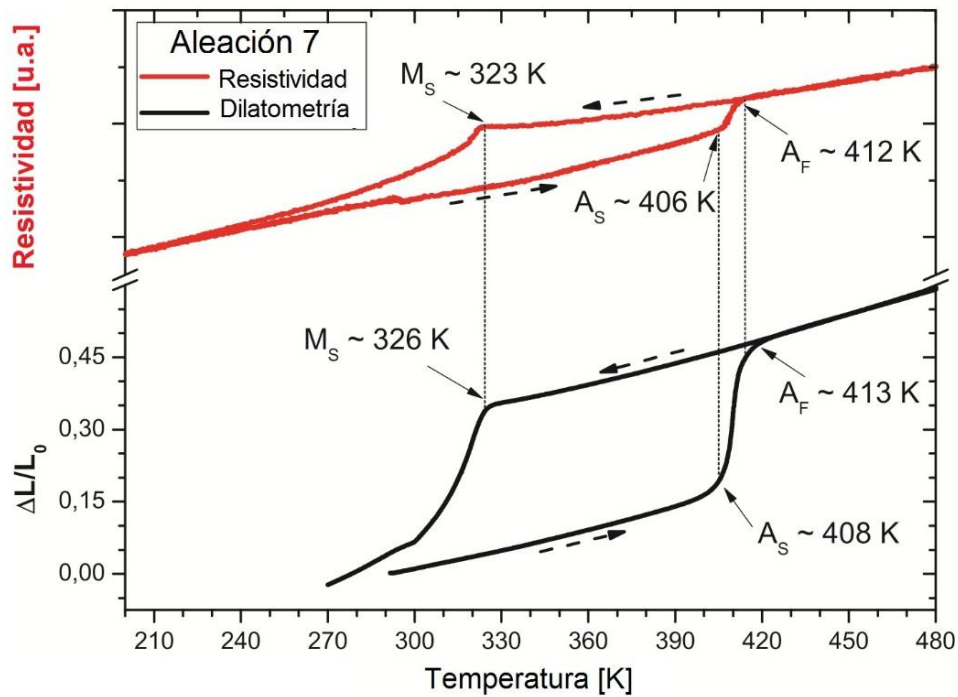


Figura 4-3. Comparación entre mediciones de resistencia eléctrica (Curva roja) y dilatometría (curva negra) para la aleación 7 (Fe – 24,3Mn – 10,1Cr). Las temperaturas de transformación M_s , A_s y A_f están indicadas en la figura.

Esta concordancia entre valores medidos por resistencia eléctrica y dilatometría resulta de mucha utilidad en los casos donde no es posible obtener valores de las temperaturas de transformación martensítica por alguna de las dos técnicas. Algunos ejemplos se presentan a continuación.

En algunos casos, la medición de la temperatura A_s mediante resistencia eléctrica fue difícil ya que los cambios en la pendiente de las curvas eran pequeños o incluso despreciables. Un ejemplo de esta situación se puede observar en la Figura 4-4 para la aleación 22J, donde la retransformación hcp-fcc tiene lugar en el mismo rango de temperaturas donde se produce la transición de desorden magnético de la fcc.

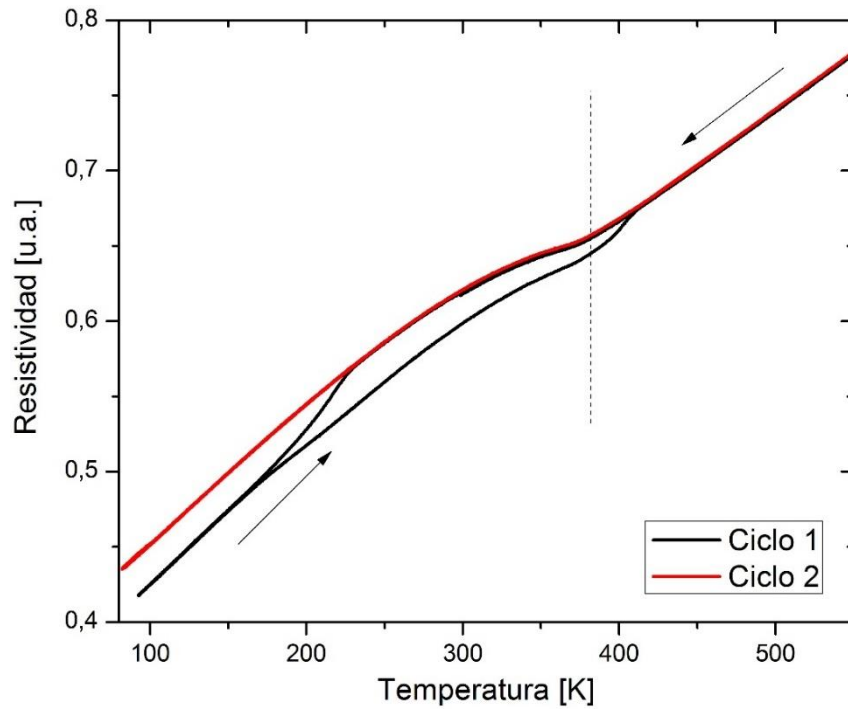


Figura 4-4. Resistencia eléctrica en función de la temperatura para la aleación 221, en el segundo ciclo (Curva roja) se suprime la transformación martensítica y sólo se observa la transición magnética. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fcc.

En este caso, la temperatura A_S fue determinada a partir de una medición de dilatometría, la cual se muestra en la Figura 4-5, donde se puede observar un claro escalón en la curva de calentamiento. Esto aparece como consecuencia del cambio de volumen entre ambas estructuras, que genera un cambio de longitud de la muestra de mayor magnitud que el correspondiente a la transición magnética.

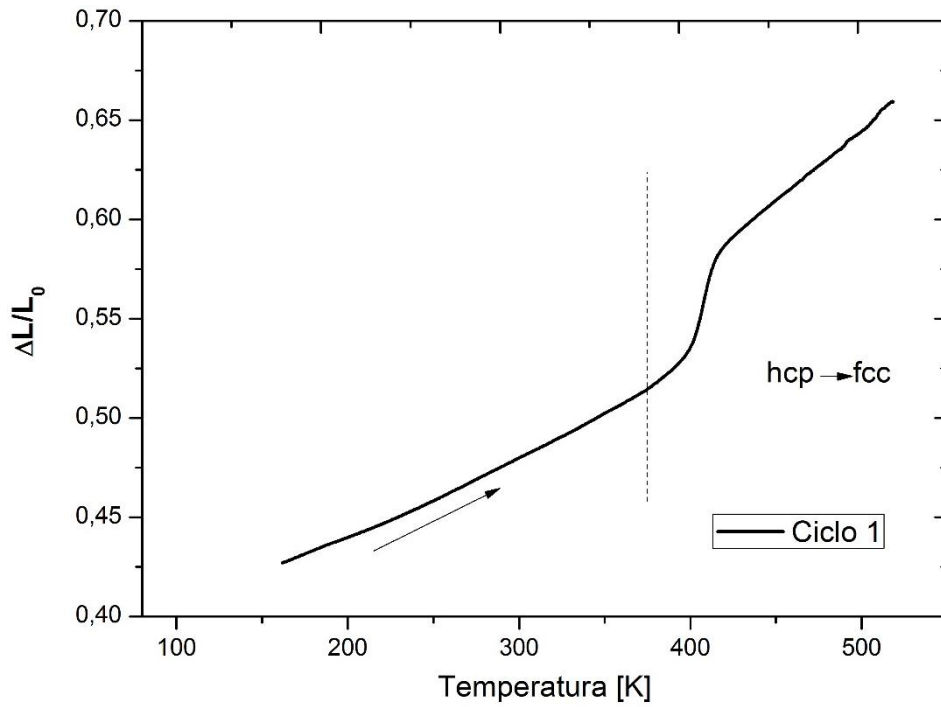


Figura 4-5. Cambio de longitud en función de la temperatura para la aleación 22J, solamente se muestra la curva de calentamiento del ciclo 1, en esta curva se indica la expansión correspondiente a la retransformación hcp-fcc. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fcc.

Otro caso para tener en cuenta es de la aleación 19G, la cual posee el contenido de Mn más bajo entre las aleaciones estudiadas. La curva de resistencia eléctrica presentada en la Figura 4-6, muestra una histéresis muy pequeña que podría corresponder a la transformación fcc-hcp. Sin embargo, de esta medida solo se pudieron obtener las temperaturas M_F y A_F .

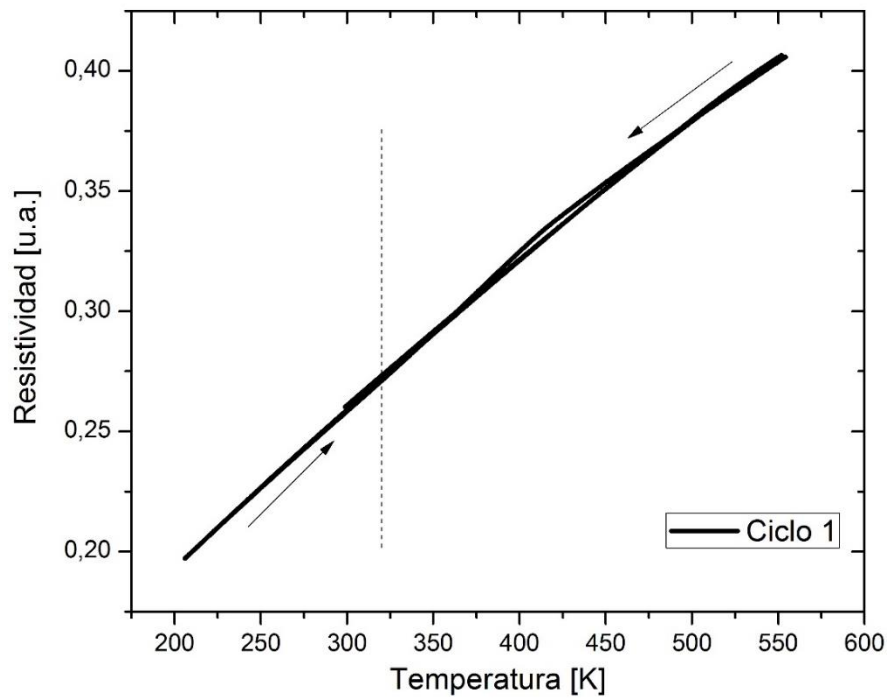


Figura 4-6. Resistencia eléctrica en función de la temperatura para la aleación 19G, se observa una pequeña histeresis que podría corresponder a la transformación fcc-hcp. La línea vertical a trazos indica la T_N de la fcc.

En este caso, para determinar las temperaturas M_S y A_S , se utilizó la curva correspondiente a la medición de dilatometría, esta curva se muestra a continuación en la Figura 4-7, donde se indican las transformaciones presentes en esta aleación.

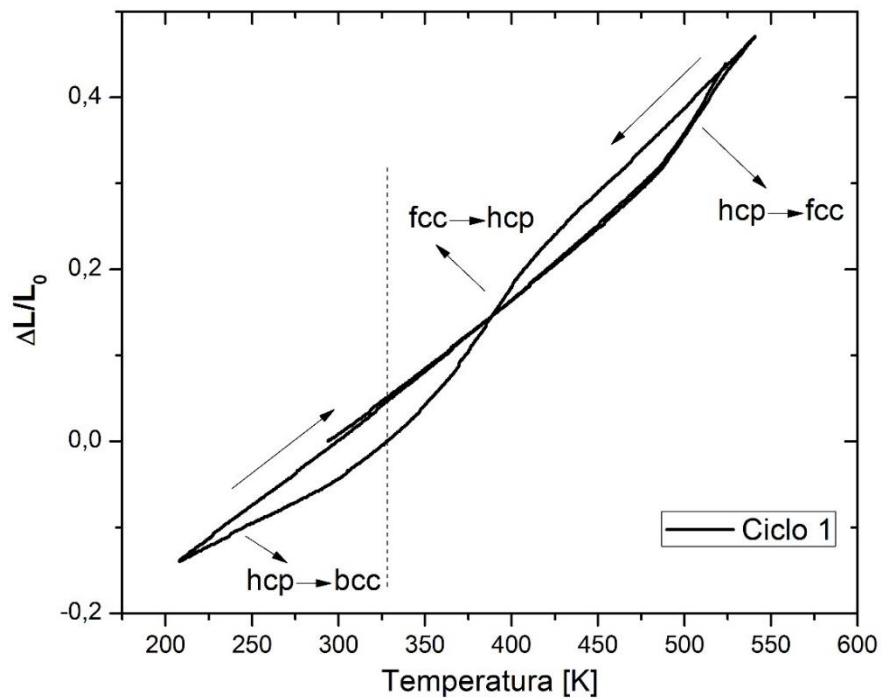


Figura 4-7. Cambio de longitud en función de la temperatura para la aleación 19G, en la figura se indican la contracción y la expansión correspondientes a la transformación fcc-hcp y a la retransformación hcp-fcc, respectivamente. También se indica el cambio en la pendiente de la curva de enfriamiento, el cual está relacionado con la formación de martensita bcc.

En la Figura 4-7 se observa una visible contracción durante el enfriamiento y una expansión durante la curva de calentamiento, las cuales pueden explicarse razonablemente por la formación de una pequeña cantidad de hcp y su retransformación a fcc. Esto es consistente con lo reportado para una aleación binaria con la misma cantidad de Mn [70], en la cual también se forma una pequeña cantidad de martensita hcp. Adicionalmente, se observa la formación de martensita bcc, la cual es detectada como una expansión durante el enfriamiento, esta transformación también se encuentra indicada en la figura. A partir de los resultados reportados para aleaciones Fe-Mn, es de esperarse que la martensita bcc esté presente para esta composición [65].

4.2.2 Temperaturas de transformación martensítica

Las temperaturas obtenidas para la transformación martensítica fcc-hcp mediante resistencia eléctrica se enumeran en la Tabla 4-2. En ella se indican los casos donde los valores usados corresponden a medidas de dilatometría, el error estimado para los valores presentados es de ± 10 K.

Tabla 4-2. Temperaturas de transformación martensítica para aleaciones Fe-Mn-Cr. Todas las temperaturas fueron determinadas experimentalmente a partir de mediciones de resistencia eléctrica, salvo aquellas que se identifican con el símbolo (*), las cuales corresponden a mediciones de dilatometría.

Aleación	wt.% Mn	wt.% Cr	M_S [K]	M_F [K]	A_S [K]	A_F [K]	M_{Smod} [K]	A_{Smod} [K]
19G	13,7	2,6	411(*)	--	488(*)	529(*)	427	491
8	16,7	10,4	371	250	445	462	376	445
5	17,1	11,9	367	218	435	440	368	437
18F	17,3	6,1	401	296	463	470	390	460
25M	17,9	2,8	396	185	465	481	400	470
10	19,1	10,1	364	218	432	440	363	435
4	19,6	12,1	353	170	421	428	352	424
2	19,7	6,2	378	161	455	476	375	448
24L	19,7	10,7	354	214	431	438	357	429
3	19,8	10,2	368	200	431	437	358	431
9	20,0	6,2	385	224	449	455	373	446
21I	20,7	2,7	372	251	453	464	383	458
1	20,7	2,5	395	201	457	478	384	458
6	21,0	12,4	340	248	416	427	342	416
16	21,9	10,3	342	231	418	423	345	420
26N	22,9	10,7	309	216	405	412	337	414
7	24,3	10,1	323	194	402	412	331	410
19-2013	24,7	2,1	376	264	446	459	361	441
18-2013	24,9	6,0	361	200	437	444	344	424
17	27,1	12,3	277	181	377	383	305	387
22J	27,5	6,1	229	145	415(*)	418	327	411

Las temperaturas de transformación martensítica en función de la composición se muestran a continuación en la Figura 4-8 y la Figura 4-9. En estas figuras, cada punto representa la composición de una de las aleaciones medidas, y el número cercano al punto corresponde a la temperatura medida de M_S (Figura 4-8) y A_S (Figura 4-9) en K. El eje x de estas figuras corresponde al contenido de Mn de las aleaciones, mientras que el contenido de Cr está indicado en el eje y.

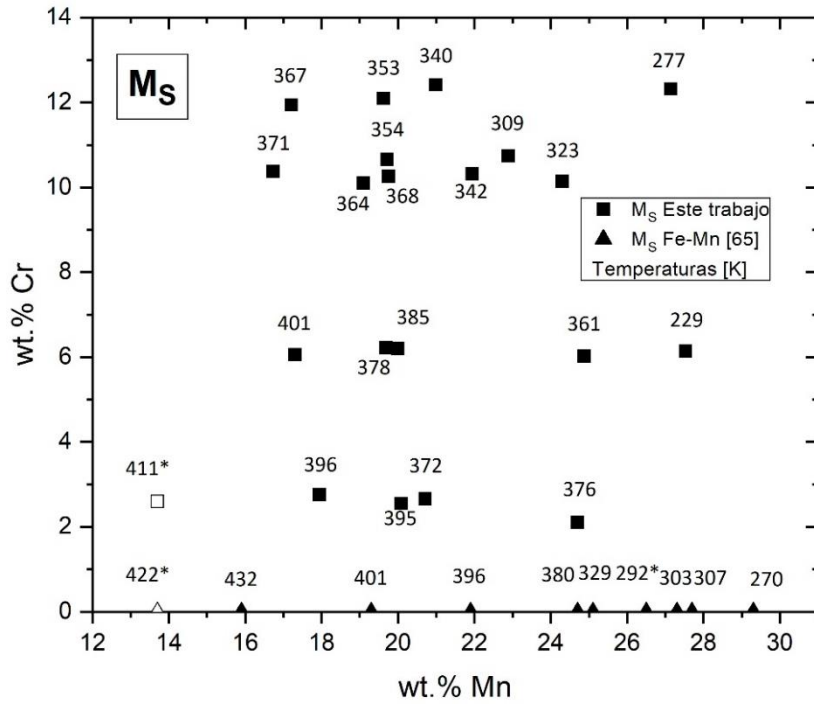


Figura 4-8. Temperaturas M_S correspondientes a la transformación martensítica fcc-hcp presentadas en la Tabla 4-2. Cada punto simboliza la composición de cada aleación y el número cercano a cada símbolo indica la temperatura M_S obtenida en K. Los cuadrados corresponden a las aleaciones medidas en este trabajo. Los triángulos corresponden a las aleaciones Fe-Mn medidas en la ref. [65]. Las mediciones de dilatometría se indican con el símbolo *, y los símbolos vacíos indican la presencia de martensita bcc (α').

En general, en la Figura 4-8 y la Figura 4-9 se puede observar que, tomando aleaciones con contenido de Cr similares, las temperaturas M_S y A_S disminuyen a medida que aumenta el contenido de Mn. De manera análoga, si se toman aleaciones con contenidos de Mn similares, las temperaturas M_S y A_S disminuyen cuando aumenta la concentración de Cr.

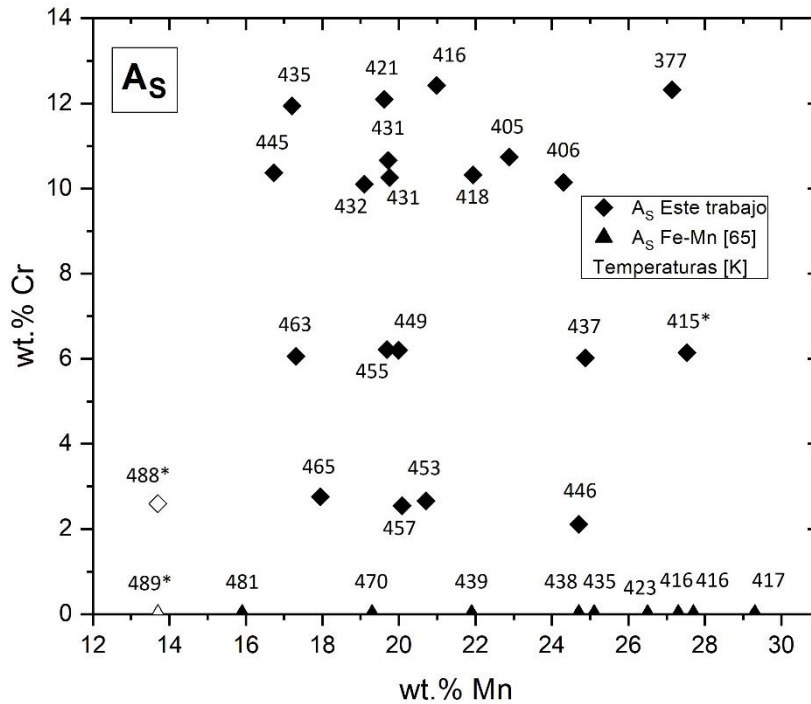


Figura 4-9. Temperaturas A_S correspondientes a la transformación martensítica fcc-hcp presentadas en la Tabla 4-2. Cada punto simboliza la composición de cada aleación y el número cercano a cada símbolo indica la temperatura A_S obtenida en K. Los diamantes corresponden a las aleaciones medidas en este trabajo. Los triángulos corresponden a las aleaciones Fe-Mn medidas en la ref. [65]. Las mediciones de dilatometría se indican con el símbolo *, y los símbolos vacíos indican la presencia de martensita bcc (α').

Dada la escasa información presente en la literatura acerca de las temperaturas de transformación martensítica para el sistema Fe-Mn-Cr, en la Figura 4-8 y la Figura 4-9 se incluyeron los valores de M_S y A_S para el sistema Fe-Mn reportados en la ref. [65]. Estos valores sirvieron de referencia a la hora de analizar el efecto del Cr como tercer aleante, como se verá a continuación.

4.3 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.3.1 Modelado de las temperaturas de transformación martensítica

Con el fin de comprender el papel del Cr en las temperaturas de transformación martensítica, se muestra en la Figura 4-10 el efecto del Cr sobre la M_S para aleaciones con un contenido de Mn casi constante (alrededor de 20 wt. % Mn). En esta figura puede verse que un ajuste lineal de los datos obtenidos parece razonable y esto se cumple siempre que $M_S > T_N$, como se verá a continuación.

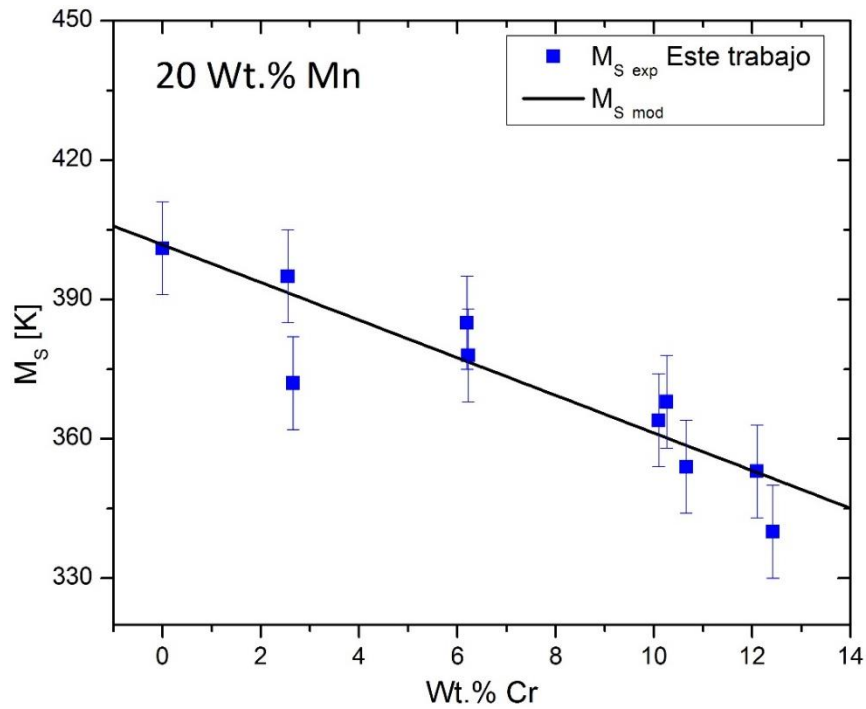


Figura 4-10. Temperatura M_S en función de la composición de Cr para una concentración constante de Mn (alrededor de 20 wt. %) y $M_S > T_N$. La línea recta corresponde a la Ecuación 4-1.

En la Figura 4-11 se muestra el efecto del Cr sobre la A_S para las mismas aleaciones usadas en la Figura 4-10 las cuales tienen un contenido de Mn similar (alrededor de 20 wt. % Mn). En este caso, un ajuste lineal de los datos también parece razonable, siempre y cuando $M_S > T_N$.

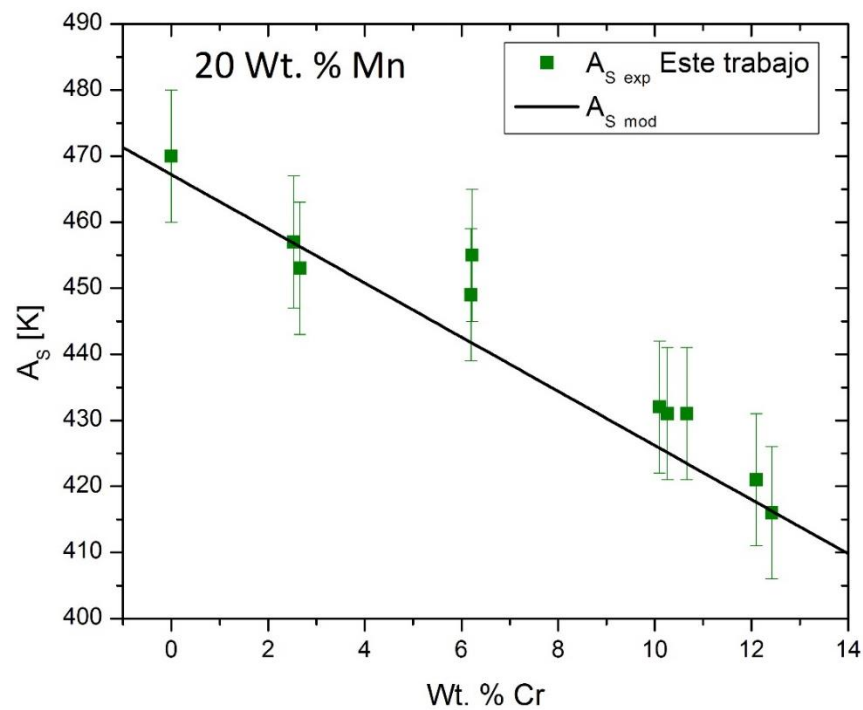


Figura 4-11. Temperatura A_S en función de la composición de Cr para una concentración constante de Mn (alrededor de 20 wt. %) y $M_S > T_N$. La línea recta corresponde a la Ecuación 4-2.

Para analizar el papel del Mn sobre las temperaturas de transformación martensítica, se graficó el efecto del Mn sobre la M_S para aleaciones con un contenido de Cr casi constante (alrededor de 6 wt. % Cr), lo cual puede verse en la Figura 4-12. En esta figura se muestra que los datos obtenidos pueden ajustarse a partir de una función lineal y esto se cumple siempre que $M_S > T_N$, como se verá a continuación.

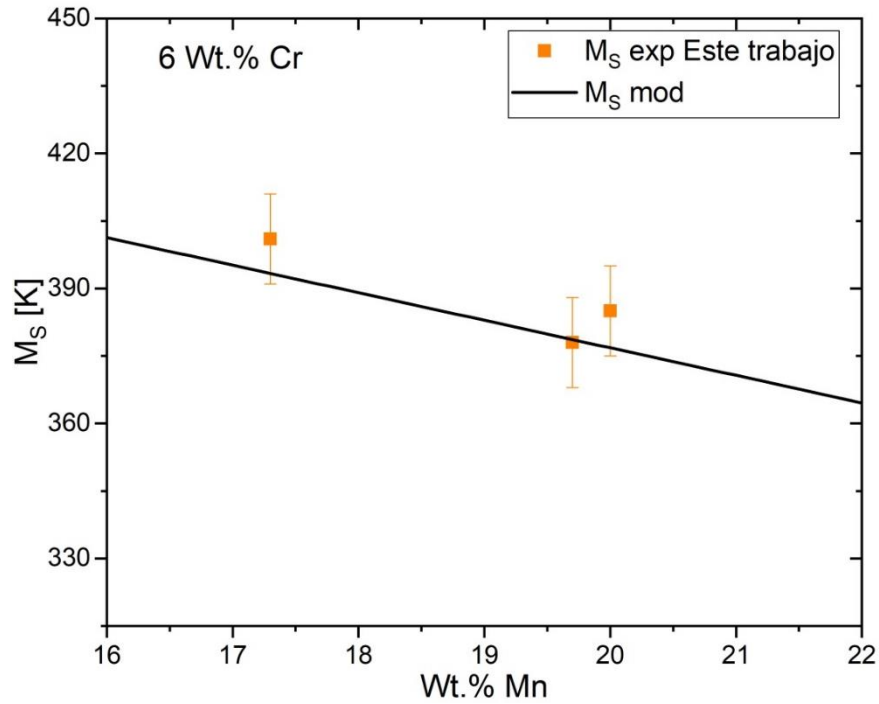


Figura 4-12. Temperatura M_S en función de la composición de Mn para una concentración constante de Cr (alrededor de 6 wt. %) y $M_S > T_N$. La línea recta corresponde a la Ecuación 4-1.

Lo mismo ocurre para el caso del efecto que produce el contenido de Mn sobre la A_S . A contenido de Cr constante, el efecto del Mn también puede ajustarse linealmente, siempre y cuando $M_S > T_N$. Dicho comportamiento se muestra en la Figura 4-13.

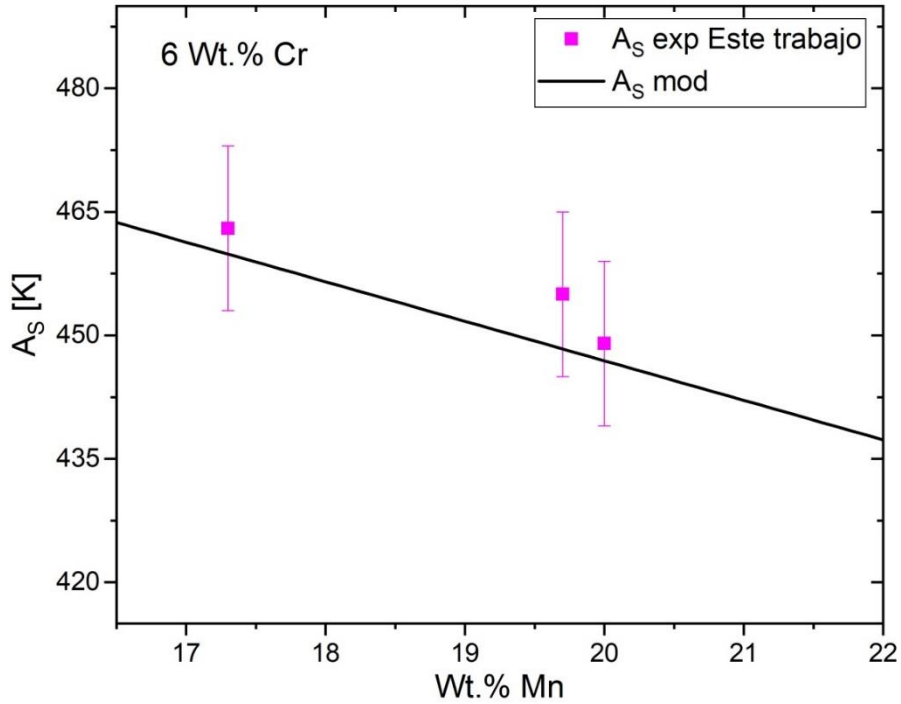


Figura 4-13. Temperatura A_S en función de la composición de Mn para una concentración constante de Cr (alrededor de 6 wt. %) y $M_S > T_N$. La línea recta corresponde a la Ecuación 4-2.

Con respecto a la transformación martensítica fcc-hcp, en este trabajo se ha analizado experimentalmente un rango de composiciones relativamente extenso. Este hecho alienta a sugerir un modelo que tome en cuenta los efectos del Mn y del Cr sobre las temperaturas de transformación martensítica. En primera aproximación, los resultados experimentales sobre los efectos del Mn y el Cr en la temperatura M_S se pueden modelar a partir de la Ecuación 4-1, la cual se encuentra en buen acuerdo con los datos experimentales siempre y cuando $M_S > T_N$:

$$M_{S_{mod}}[K] = 524 - 6,12W_{Mn} - 4,05W_{Cr} \quad \text{Ecuación 4-1}$$

Donde W_{Mn} y W_{Cr} describen el contenido de Mn y Cr en porcentaje en peso (del inglés "wt.%"), respectivamente. También se encontró una ecuación fenomenológica que modela los efectos del contenido Mn y del Cr sobre la A_S , como se muestra a continuación.

$$A_{S_{mod}}[K] = 568 - 4,8W_{Mn} - 4,1W_{Cr} \quad \text{Ecuación 4-2}$$

En particular, los coeficientes correspondientes al contenido de Mn en las Ecuación 4-1 y la Ecuación 4-2, y los términos independientes son muy similares a los reportados por Cotes *et al.* [65] para aleaciones binarias de Fe-Mn siempre que $M_S > T_N$. La adición de Cr no altera el efecto de Mn sobre las temperaturas de transformación martensítica si la austenita es paramagnética en el rango de composiciones considerado.

Por otro lado, si la fase fcc se ordena antiferromagnéticamente a una temperatura superior a la de la transformación martensítica, la temperatura M_S disminuye drásticamente, alejándose del modelo propuesto. Esta situación se puede ver en la Figura 4-14, donde la línea rosa corresponde a la Ecuación 4-1 y describe correctamente los datos si la $M_S > T_N$. En la misma figura, la flecha indica el dato experimental que se encuentra claramente lejos del comportamiento lineal, ya que la fase fcc se vuelve antiferromagnética antes de transformarse a martensita hcp.

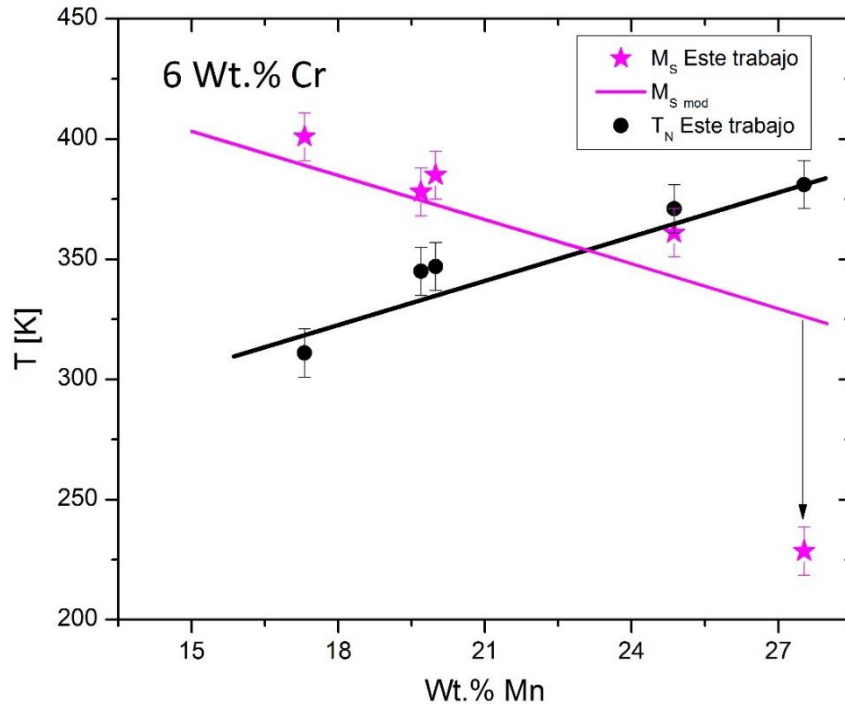


Figura 4-14. Variación con la composición de las temperaturas M_S y T_N respecto del contenido de Mn, para aleaciones con contenidos de 6 wt. % Cr. A medida que T_N se vuelve mayor que M_S , el ajuste lineal correspondiente a la Ecuación 4-1 (línea recta color rosa) deja de describir el comportamiento obtenido experimentalmente. La línea recta color negro corresponde al ajuste de la T_N en el rango de composición considerado en el Capítulo 3.

Una diferencia significativa entre el efecto del Cr comparado con el efecto del Mn es que, al aumentar el contenido de Cr dejando constante el contenido de Mn, se produce una disminución de ambas temperaturas (M_S y T_N). Un ejemplo de esto se puede ver para aleaciones con 24,3 wt. % Mn en la Figura 4-15. En este caso ambas transiciones, la martensítica y el ordenamiento magnético de la austenita tienen lugar a temperaturas bastante cercanas. Este comportamiento puede ser considerado como una etapa intermedia, ya que mayores contenidos de Mn producen aleaciones donde T_N se vuelve considerablemente más grande que M_S , mientras que la situación opuesta tiene lugar para menores contenidos de Mn.

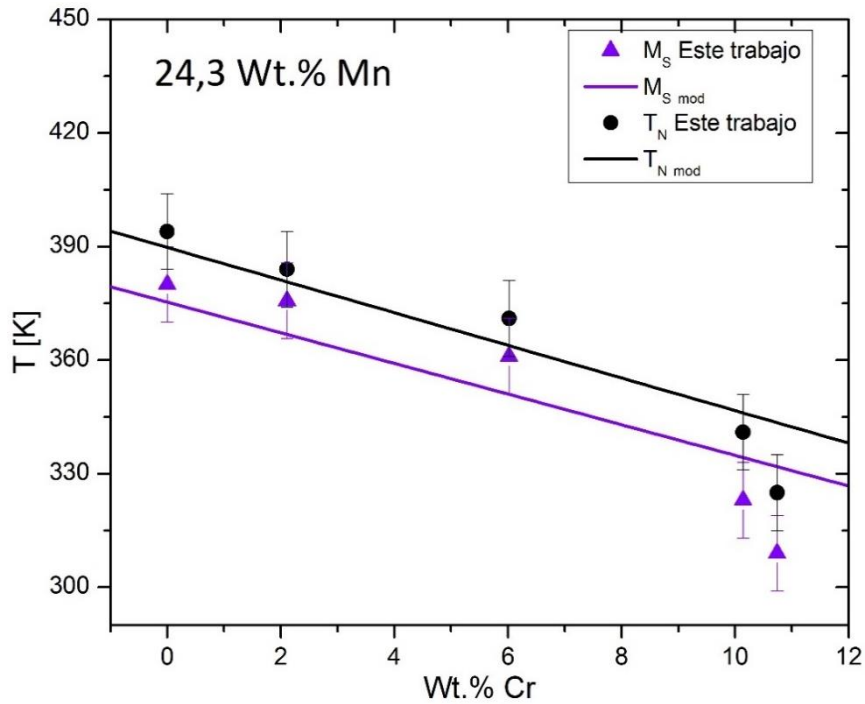


Figura 4-15. Variación con la composición de las temperaturas M_S y T_N respecto del contenido de Cr, para aleaciones con contenidos de 24,3 wt. % Mn. En este caso T_N se encuentra muy cercana a M_S y ambas transiciones compiten. Se observa que al aumentar el Cr disminuyen estas dos temperaturas. La línea recta color violeta (M_S mod) corresponde a la Ecuación 4-1 y La línea recta color negro (T_N mod) corresponde al ajuste de la T_N en el rango de composición considerado en el Capítulo 3.

La dependencia lineal que tiene la temperatura M_S en función del contenido de Mn para un contenido fijo de Cr y la visible separación de este comportamiento una vez que la T_N se vuelve más grande que la M_S , corroboran que el ordenamiento magnético de la austenita estabiliza esta fase en comparación con la martensita hcp. Un buen acuerdo entre las temperaturas M_S determinadas experimentalmente y las modeladas es notable si se grafica la M_S obtenida experimentalmente (M_S exp) en función de los valores obtenidos a partir de la Ecuación 4-1 (M_S mod). Esto puede observarse en la Figura 4-16, donde la recta corresponde a M_S exp = M_S mod y todos los datos correspondientes a las aleaciones donde $M_S > T_N$ se aproximan a la curva lineal mientras que aquellos datos experimentales donde $M_S < T_N$, claramente se separan del comportamiento lineal.

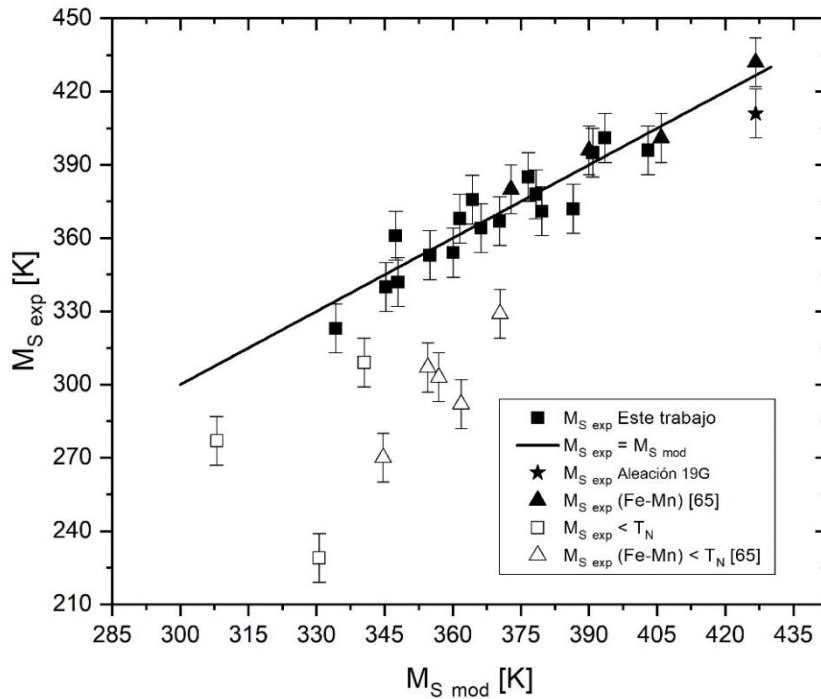


Figura 4-16. Temperaturas M_S obtenidas experimentalmente vs. temperaturas M_S modeladas a partir de la Ecuación 4-1. Los cuadrados corresponden a las aleaciones Fe-Mn-Cr medidas en este trabajo, los triángulos corresponden a las aleaciones Fe-Mn reportadas en la ref.[65], los símbolos vacíos corresponden a los datos donde $M_S < T_N$.

Un fenómeno similar fue reportado para aleaciones base Fe-Mn; se encontró un fuerte efecto del ordenamiento magnético sobre la energía libre de Gibbs de la austenita [70], [71]. Un análisis termodinámico de la diferencia de energía de Gibbs entre las estructuras fcc y hcp en las aleaciones de Fe-Mn-Cr se discutirá en otro capítulo. Sin embargo, se puede esperar que la fuerza motriz de la transformación fcc-hcp no aumentará lo suficiente una vez que la austenita se vuelva antiferromagnética, obstaculizando así la formación de la martensita hcp. Esta relativa estabilización de la estructura fcc puede llevar a un aumento en el interés tecnológico de este tipo de aleaciones, ya que varias aplicaciones requieren tener una fase paramagnética hasta temperaturas criogénicas, y que siga manteniendo buenas propiedades mecánicas [40].

Del mismo modo, en la Figura 4-17 se muestra la comparación entre los valores medidos experimentalmente y los modelados a partir de la Ecuación 4-2, para el caso de la temperatura A_S .

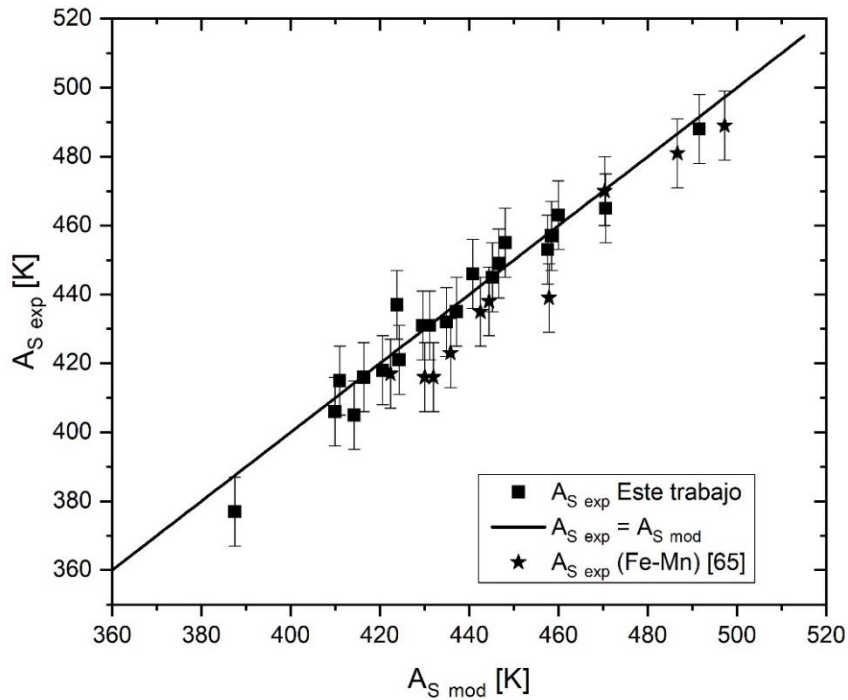


Figura 4-17. Temperaturas A_S obtenidas experimentalmente vs. temperaturas A_S modeladas a partir de la Ecuación 4-2. Los cuadrados corresponden a las aleaciones Fe-Mn-Cr medidas en este trabajo, las estrellas corresponden a las aleaciones Fe-Mn reportadas en la ref. [65].

En la Figura 4-17 puede notarse que el efecto de la T_N sobre la A_S no es tan fuerte ya que la A_S es mucho mayor que la T_N para las aleaciones medidas en este trabajo.

4.3.2 Efecto de la temperatura de Néel sobre las temperaturas de transformación martensítica

Para analizar el efecto de la temperatura de Néel, conviene tomar en cuenta que la temperatura a la cual ocurre el ordenamiento magnético de la austenita depende solamente de la composición química de la aleación [50], [65], mientras que las temperaturas de transformación martensítica también pueden depender de otros factores como los tratamientos térmicos realizados y la microestructura [26], [52]. Adicionalmente, las temperaturas de transformación martensítica pueden verse fuertemente afectadas por el estado magnético de la austenita [66], [69]. A partir de esto, las mediciones de resistencia eléctrica mostraron tres comportamientos característicos, los cuales se muestran a continuación en la Figura 4-18.

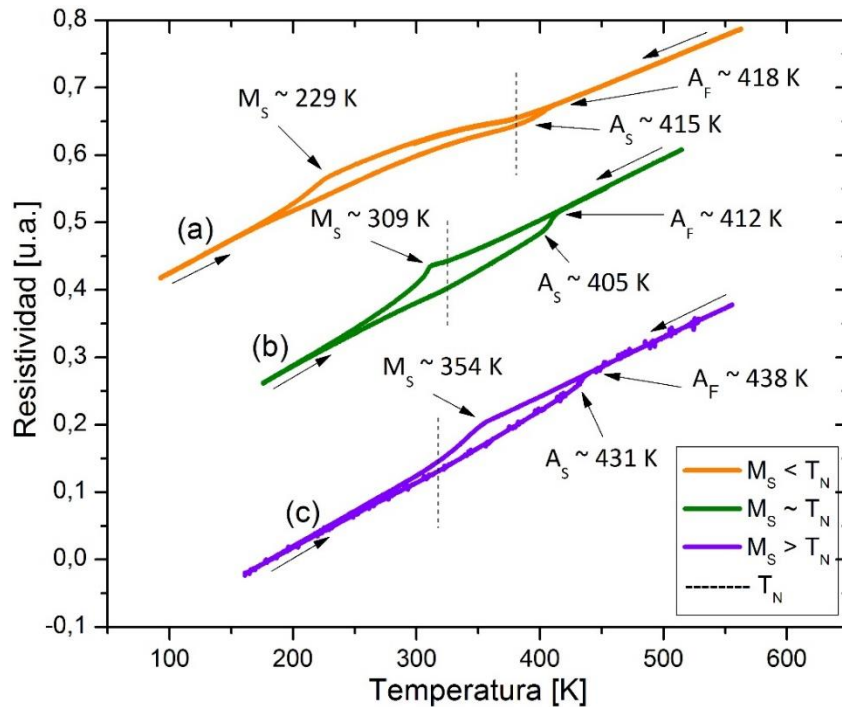


Figura 4-18. Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para aleaciones Fe-Mn-Cr. La curva (a) obtenida para la aleación 22J corresponde a la situación donde $M_S < T_N$. La curva (b) obtenida para la aleación 26N corresponde al caso donde $M_S \approx T_N$. La curva (c) obtenida para la aleación 24L corresponde al caso donde $M_S > T_N$ y el ordenamiento magnético es enmascarado por la transformación martensítica.

En la Figura 4-18, se observan mediciones de resistencia eléctrica para tres aleaciones diferentes: Curva (a) $M_S < T_N$ (aleación 22J), curva (b) T_N cercana a M_S (Aleación 26N) y curva (c) $M_S > T_N$ (aleación 24L). La curva (a) muestra que tanto la transición estructural como la magnética se detectan fácilmente durante el enfriamiento y el calentamiento si T_N es suficientemente mayor que M_S . En el caso de la curva (b), donde T_N es ligeramente más alta que M_S , se pueden detectar ambas transiciones durante el enfriamiento. Sin embargo, el ordenamiento magnético de la austenita solo se puede observar en un rango pequeño de temperaturas, lo que hace que sea difícil medir con precisión la T_N . Finalmente, la curva (c) es un ejemplo de aquellos casos donde el ordenamiento magnético de la fase fcc no se puede detectar fácilmente. Como se explicó en el capítulo anterior, esto surge debido a la fuerte variación de la resistencia eléctrica, producida por la transformación martensítica fcc-hcp y al hecho de que la variación de resistividad debida al ordenamiento magnético dependerá de la cantidad de austenita remanente. Para aclarar esto, en la Figura 4-19 se presenta un difractograma de rayos X de la muestra 9. El análisis de los picos obtenidos muestra que la transformación martensítica tiene lugar entre una estructura austenita fcc y una martensita hcp. Además, la austenita restante todavía está presente a temperatura ambiente (que está muy por debajo de M_S). Así mismo, se ha realizado un análisis de rayos X a TA en muestras previamente enfriadas muy por debajo de M_F (con $A_S > T_A$) y también muestran austenita retenida.

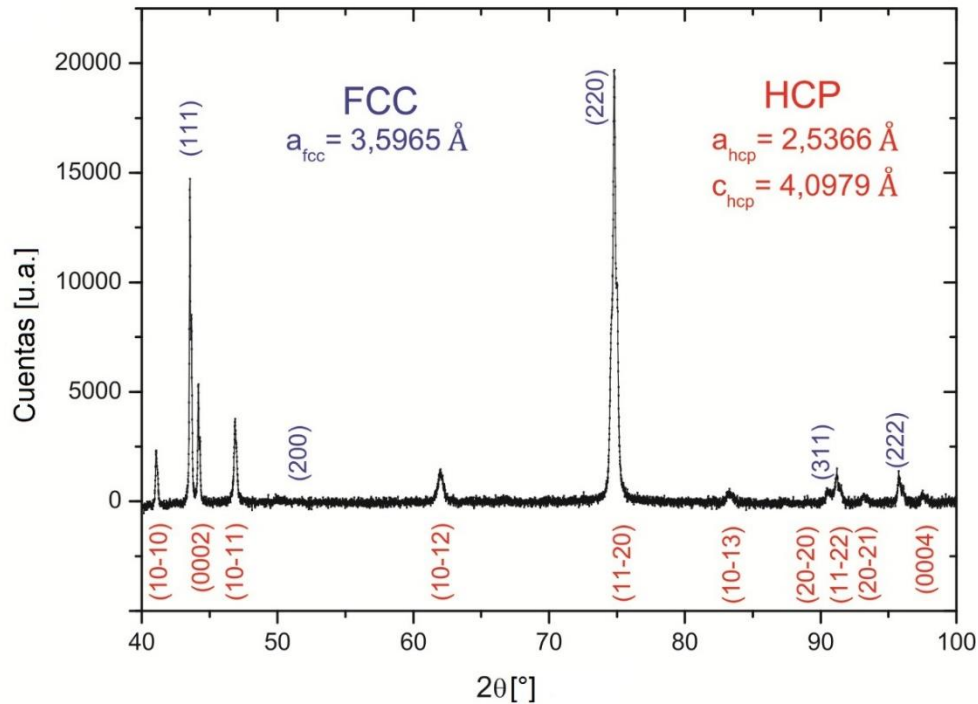


Figura 4-19. Difractograma de rayos X correspondiente a la aleación 9 a TA, donde están identificados los picos de las fases fcc y hcp.

La aleación 22J muestra otro comportamiento interesante que hay que notar, un segundo ciclo de transformación mostrado en la Figura 4-4 (ver curva roja) no muestra transformación de fcc-hcp, fenómeno que también está presente en la aleación 17, es decir, en aquellas aleaciones donde el contenido de Mn es el más grande entre los contenidos de Mn analizados en el presente trabajo ($Mn > 27 \text{ wt. } \%$). Este fenómeno puede ser racionalizado teniendo en cuenta una fuerte estabilización de la fase fcc debido a la transición de orden antiferromagnético. Ha sido reportado que en aleaciones de Fe-Mn-Si para temperaturas de transformación martensíticas inferiores a T_N , el efecto del ordenamiento magnético en las energías libres de Gibbs inhibe el aumento de la fuerza motriz lo que conduce a una fuerte inhibición de la formación de hcp [72]. A esto se suma que, al ser tan grande el cambio de volumen entre las fases, cerca del 2 %, el ciclado térmico induce una alta densidad de defectos cristalinos que dificultan la transformación martenística [26], [52]. Esto incrementa la cantidad de fuerza motriz requerida para llevar adelante la transformación, no estando disponible en este caso dicho incremento en la austenita ordenada magnéticamente.

4.3.3 El rol del Mn y del Cr en las aleaciones Fe-Mn-Cr

El efecto de Mn en las aleaciones de Fe-Mn-Cr es similar al papel que desempeña en las aleaciones binarias Fe-Mn, y en las ternarias Fe-Mn-Si y Fe-Mn-Co. La adición de Mn hasta un 27,5 wt. % disminuye la temperatura M_S estabilizando la austenita, e incrementa la T_N lo cual produce también, una fuerte estabilización de la austenita.

Dos consecuencias adicionales de agregar Cr a las aleaciones de Fe-Mn han sido cuidadosamente estudiadas. Por un lado, vimos en el Capítulo 3 que la adición de Cr hasta un 12 wt. % disminuye la T_N de la estructura fcc, disminuyendo la estabilidad de esta fase. Por otro lado, en el presente capítulo determinamos que, al agregar Cr la M_S de transición fcc-hcp disminuye, lo que puede considerarse como un efecto estabilizador de la austenita. Ambos efectos, que son opuestos si se considera la estabilización de la estructura austenítica, agregan interesantes posibilidades para el

control de la temperatura M_S y el diseño de aleaciones con propiedades específicas, como el efecto memoria de forma. Está claro que el comportamiento de las aleaciones relativo a la transformación martensítica fcc-hcp, dependerá en gran medida del estado magnético de la austenita.

De esta manera, se produce un efecto opuesto del Mn y del Cr sobre la T_N de la austenita, y un efecto similar de ambos elementos sobre las temperaturas de transformación martensítica. Estos efectos permiten obtener una amplia variedad de comportamientos en el sistema Fe-Mn-Cr, que pueden ser controlados a través de la composición química.

Los resultados de este capítulo permiten presentar un diagrama de composición, el cual se muestra a continuación en la Figura 4-20; en él se pueden distinguir tres regiones: La región A donde la transformación martensítica empieza en una fase fcc paramagnética, la región B, donde se encontró un comportamiento de transición, y la región C, donde la formación de hcp comienza a partir de una austenita antiferromagnética.

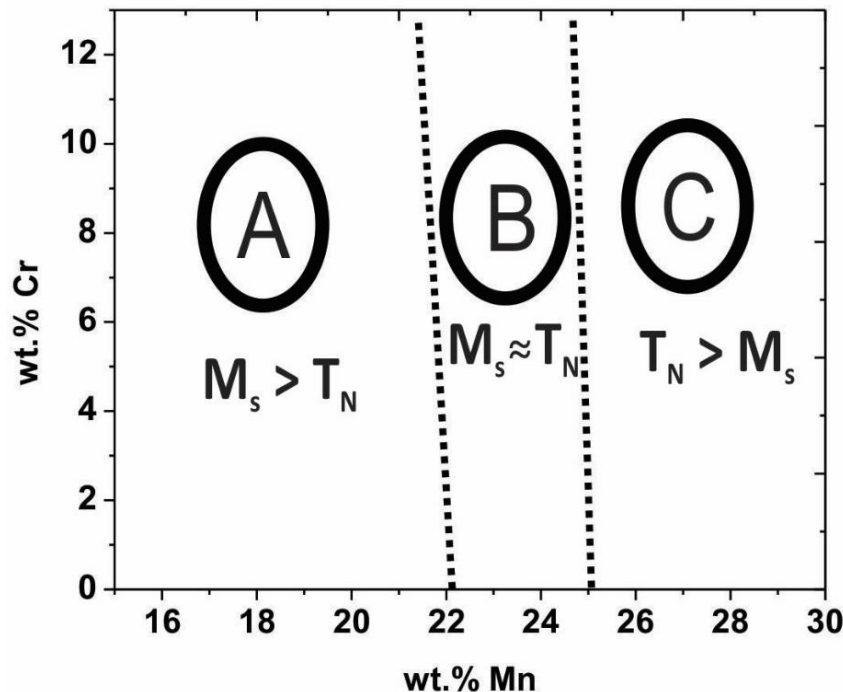


Figura 4-20. Diagrama de composición para las aleaciones Fe-Mn-Cr estudiadas en este trabajo, en él se muestran tres regiones diferentes, A) $M_S > T_N$, B) $M_S \approx T_N$ y C) $M_S < T_N$.

4.4 CONCLUSIONES

Se estudiaron los efectos del Mn y del Cr sobre las temperaturas de transformación fcc-hcp en las aleaciones de Fe-Mn-Cr para un amplio rango de composiciones químicas ($13,7 < wt. \% Mn < 27,5$ y $2,1 < wt. \% Cr < 12,4$). Si se consideran líneas isoMn, la adición de Cr tiene el efecto de disminuir las temperaturas de transformación martensítica y las temperaturas de Néel (ver Capítulo 3). El aumento del contenido de Mn tiene el efecto de incrementar la T_N y disminuir M_S y A_S . Se identificaron tres tipos diferentes de comportamientos dependiendo de si M_S está por encima, cerca o por debajo de la T_N . En el primer caso, las temperaturas de transformación martensítica muestran una variación suave con la adición de Mn y de Cr y se pueden describir utilizando un modelo fenomenológico simple de ajuste lineal (Ecuación 4-1 y Ecuación 4-2). En el caso donde

$M_S < T_N$, el ordenamiento antiferromagnético estabiliza fuertemente la austenita desplazando la temperatura M_S a valores considerablemente más bajos. Estas aleaciones muestran marcadas diferencias entre el primer y segundo ciclo de transformación (Figura 4-4). Mientras las aleaciones presentan una transformación martensítica fcc-hcp en el primer ciclo, la transformación se suprime o se desplaza fuertemente a temperaturas más bajas en el segundo ciclo. Este comportamiento, puede ser en principio atribuido a una combinación entre la generación de defectos cristalinos relacionados con la transformación, y el efecto del ordenamiento antiferromagnético. Por último, si la M_S es cercana a la T_N se encuentra un comportamiento de transición. Los resultados del presente capítulo fueron publicados en la revista *Materials and Design* [67] y en la revista *Journal of Alloys and Compounds* [73].

5 PARÁMETROS ESTRUCTURALES Y CAMBIO DE VOLUMEN

5.1 INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta el diagrama de fases del sistema Fe-Mn-Cr [27], [74] y considerando la esquina rica en Fe-Mn, se observa la presencia de tres fases cristalinas en las aleaciones templadas desde alta temperatura. Una fase austenítica con una estructura fcc (γ), una fase martensítica con una estructura hcp (ε) y otra fase martensítica con una estructura bcc (α') [35]–[37], [75]. Además, las aleaciones con contenidos de más del 13 wt. % Cr pueden contener la fase Fe-Cr (σ) [27], [28].

Una de las propiedades más relevantes relativas a la transformación martensítica es el cambio de volumen entre las fases involucradas. Las transformaciones de fase sin difusión que implican grandes cambios de volumen, tal como ocurre en este sistema, introducen deformación plástica en el material para acomodar la distorsión asociada [26]. Esta deformación plástica afecta directamente la reversibilidad de los cambios de forma involucrados, promoviendo o inhibiendo el efecto memoria de forma (EMF). También juega un papel destacado en los materiales diseñados para obtener los efectos TRIP (plasticidad inducida por transformación) [37] o TWIP (plasticidad inducida por maclado) [38], [76], [77]. De hecho, si el cambio de volumen se redujera fuertemente, la posibilidad de alcanzar un grado de termoelasticidad y pseudoelasticidad podría incrementarse, como se sabe que ocurre en aleaciones basadas en Cu y NiTi [78]–[81]. Los cambios de volumen muy pequeños son imprescindibles para obtener propiedades pseudoelásticas en aleaciones de Fe-Mn-Al-Ni, como se ha reportado recientemente [82], [83]; este hallazgo ha sido extremadamente notable y relevante [84]–[89].

Algunos trabajos con información sobre los parámetros de la red de las fases fcc, hcp y bcc del sistema Fe-Mn-Cr han sido publicados. Sin embargo, en la mayoría de los casos, los estudios se han realizado en aleaciones de baja pureza o donde se han agregado cantidades apreciables de otros elementos [54], y en otros trabajos no se hizo un estudio en un rango extenso en composición [55], [90]. Por lo tanto, en este capítulo se presenta un estudio sistemático de los parámetros de red en el sistema Fe-Mn-Cr en un amplio rango de composiciones donde la transformación fcc-hcp tiene lugar. A partir de estos datos, se obtiene el cambio de volumen asociado a la transformación martensítica y su variación con la composición química. Este trabajo se realizó en colaboración con la Dra. Florencia Malamud durante su estancia posdoctoral en la División Física de Metales.

5.2 DESCRIPCIÓN DE LAS MEDICIONES

Antes de cada medición y luego de ser cortadas y pulidas con lija 600, las muestras se encapsularon en ampollas de cuarzo bajo atmósfera de Ar y se sometieron a un tratamiento térmico durante 1 h a 1273 K, luego fueron templadas en agua a TA rompiendo la cápsula. Posterior a esto, las muestras fueron pulidas químicamente usando una solución de 90 %vol. H_2O_2 – 5 %vol. HF – 5 %vol. HNO_3 durante aproximadamente 40 s para eliminar cualquier deformación superficial producida por la preparación de la muestra.

Como se vio en el Capítulo 4, dentro del rango de composiciones químicas usado en esta Tesis tiene lugar la transformación martensítica fcc-hcp inducida térmicamente. En dicho capítulo se presentaron las mediciones de las temperaturas críticas de transformación. En base a esos resultados se puede realizar el procedimiento adecuado para obtener las fases fcc y/o hcp a temperatura ambiente, lo cual asegura que al momento de realizar las medidas de difracción de rayos X, sea posible obtener información de las fases involucradas en la transformación.

Se realizaron observaciones metalográficas sobre las muestras usando un microscopio óptico Leica DMRM con luz polarizada. Los tamaños de grano austenítico se determinaron aplicando el método de línea de intersección a las micrografías, siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM E112-12.

Para la medición de Difracción de rayos X (DRX), la geometría de las muestras y su preparación, así como el equipo utilizado se detalla en el capítulo de métodos experimentales. El difractor fue operado con una corriente de 40 mA , una tensión de 40 kV , con una rejilla de 1 mm para aprovechar al máximo el detector lineal, y se usó un porta muestras rotante.

Para realizar el refinamiento de los parámetros de red del conjunto de aleaciones trabajadas, se usó un modelo tipo Rietveld que ajusta el patrón completo y que fue desarrollado especialmente para este tipo de aleaciones por la Dra. Florencia Malamud *et al.* [91].

5.2.1 Microestructura

Un ejemplo de la microestructura observada se presenta en la Figura 5-1. La martensita hcp aparece como líneas rectas o placas (indicadas con doble flecha rosa), mientras que la fase bcc (cuando está presente) aparece en forma de agujas (indicadas con flecha amarilla). Las aleaciones presentaron tamaños de grano austenítico relativamente grandes, desde $100\ \mu\text{m}$ hasta 1 mm .

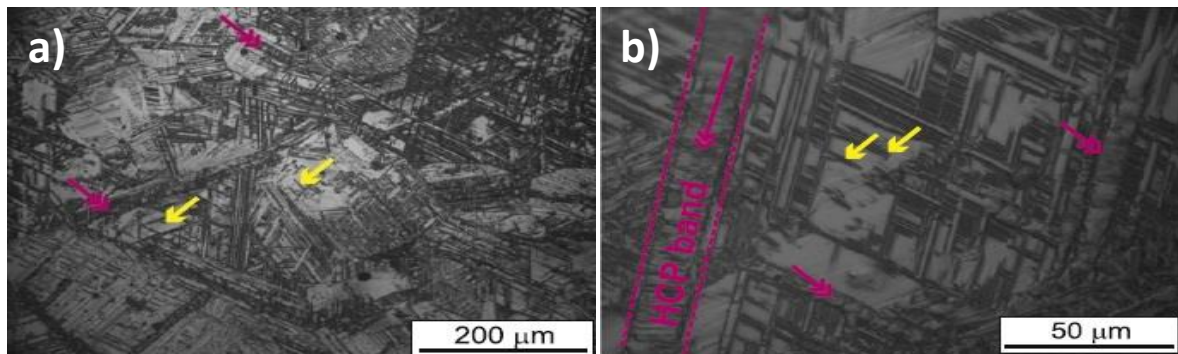


Figura 5-1. a) Micrografía óptica correspondiente a la Aleación 8. La matriz es fcc y la martensita hcp aparece como líneas rectas (indicadas con doble flecha rosa). b) Haciendo una ampliación sobre la misma muestra, se pueden ver agujas bcc (indicadas con una flecha amarilla) en las áreas entre las placas de hcp.

5.2.2 Difracción de rayos X

Un difractograma de rayos X típico se muestra en la Figura 5-2a, en este caso correspondiente a la aleación 8, donde tres fases están presentes en la muestra (fcc, hcp y bcc). Los picos correspondientes a las diferentes fases pueden estar muy cerca uno del otro o superpuestos (Figura 5-2b y c). Las intensidades máximas se ven afectadas por la orientación preferencial y por el tamaño de grano de las muestras. En este caso se realizó un refinamiento tipo Rietveld del patrón completo, donde todas las fases fueron ajustadas simultáneamente.

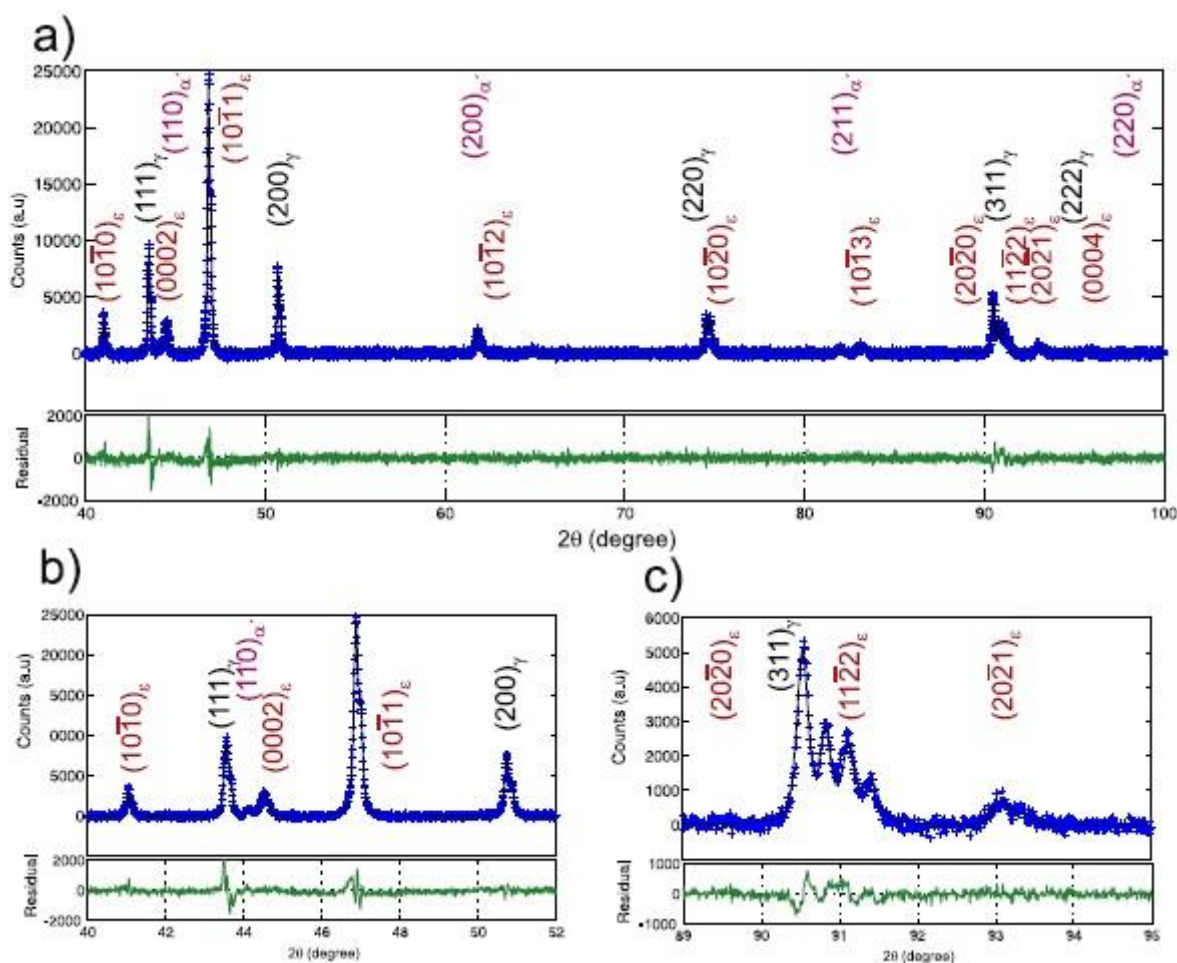


Figura 5-2. a) Patrón de difracción de rayos x medido para la aleación 8 (puntos azules). Tres fases están presentes: fcc, hcp y bcc. La línea negra corresponde al ajuste de datos y la gráfica de la línea verde inferior muestra la diferencia entre los valores medidos y los ajustados. b) Detalle del área de 40° a 52° del patrón que se muestra en a), los picos individuales correspondientes a las tres estructuras están cerca, pero pueden ser bien definidos. c) Vista ampliada del área entre 89° y 95° que muestra picos cercanos o superpuestos correspondientes a diferentes estructuras. Un método de refinamiento que tome en cuenta las tres fases a la vez es necesario para obtener datos significativos sobre los parámetros de red de estas estructuras.

En la Tabla 5-1 se presentan los parámetros de red resultantes para las fases presentes en cada aleación, junto con las correspondientes incertidumbres y bondad de los factores de refinamiento (factores R) [92]. En todos los casos los factores R están por debajo del 10 %, este valor puede tomarse como una indicación de la buena calidad del método de refinamiento y da confianza en los resultados experimentales actuales.

Tabla 5-1. Denominación de la aleación, composición química, parámetros de red medidos y factor de bondad del ajuste para todas las aleaciones de Fe-Mn-Cr estudiadas. El símbolo (--) significa que la fase bcc no pudo ser detectada mediante DRX.

Aleación	Wt.% Mn	Wt.% Cr	a_{fcc} [Å]	a_{hcp} [Å]	c_{hcp} [Å]	a_{bcc} [Å]	R (%)
19G	13,7	2,6	3,588±0,002	2,5325±0,0003	4,0820±0,0007	2,8759±0,0008	3,50
8	16,7	10,4	3,5973±0,0009	2,538 ± 0,001	4,099±0,001	2,877± 0,002	4,37
5	17,1	11,9	3,601±0,001	2,5415±0,0001	4,105±0,002	--	8,91
18F	17,3	6,1	3,595±0,002	2,535 ± 0,001	4,094±0,003	2,875±0,0007	4,80
25M	17,9	2,8	3,592±0,001	2,5339±0,0007	4,087±0,002	--	5,88

10	19,1	10,1	3,598±0,002	2,5395±0,0008	4,104±0,002	2,877±0,002	5,57
4	19,6	12,1	3,603±0,003	2,5436±0,0006	4,108±0,001	2,880±0,003	5,13
3	19,8	10,2	3,599±0,002	2,5400±0,0008	4,1034±0,0006	--	4,81
9	20,0	6,2	3,596±0,0006	2,5365±0,0006	4,098±0,001	--	5,64
21I	20,7	2,7	3,596±0,002	2,536±0,002	4,091±0,002	--	6,38
6	21,0	12,4	3,605±0,002	2,5440±0,0005	4,109±0,001	--	6,08
26N	22,9	10,7	3,602±0,003	2,542±0,002	4,106±0,003	--	5,69
7	24,3	10,1	3,605±0,001	2,5433±0,0007	4,1102±0,0005	--	7,55
19-2013	24,7	2,1	3,601±0,002	2,537±0,002	4,093±0,003	--	6,67
18-2013	24,9	6,0	3,602±0,002	2,5388±0,0005	4,101±0,001	--	5,47
17	27,1	12,3	3,610±0,003	2,5480±0,0009	4,118±0,002	--	4,81
22J	27,5	6,1	3,605±0,001	2,540±0,002	4,105±0,005	--	6,65

5.3 DISCUSIÓN

5.3.1 Fase bcc

La fase martensítica bcc fue detectada en 5 de las aleaciones estudiadas (Aleaciones 19G, 8, 18F, 10 y 4). Los valores medidos para la constante de celda a_{bcc} muestran una ligera variación con la composición, como puede verse en la Figura 5-3.

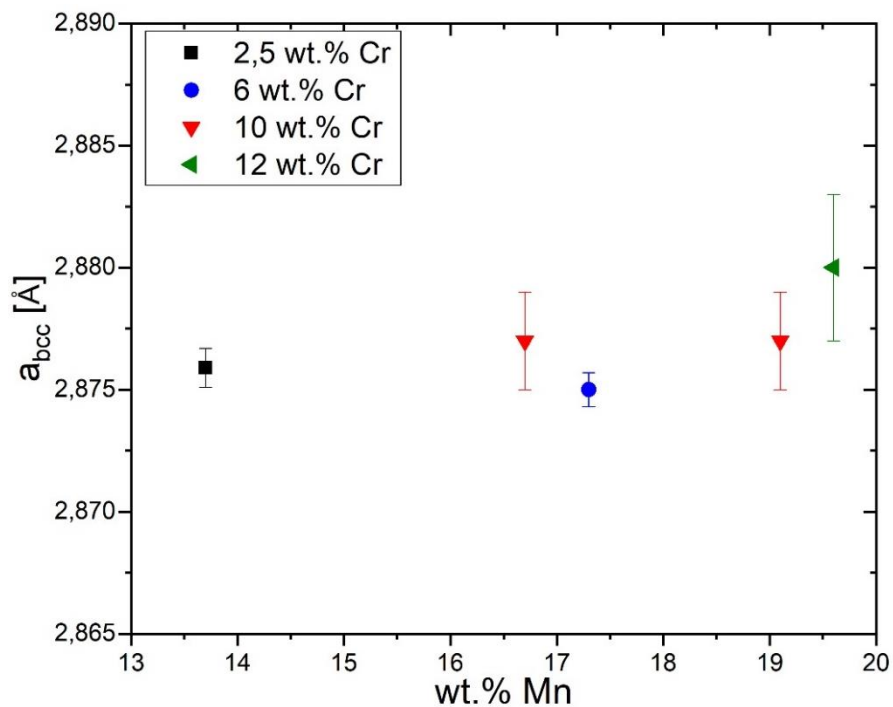


Figura 5-3. Dependencia del parámetro de red a_{bcc} en función del contenido de Mn para diferentes contenidos de Cr. Se muestran los valores obtenidos experimentalmente.

Este comportamiento y los valores encontrados para a_{bcc} son consistentes con lo reportado en el sistema Fe-Mn para aleaciones que contienen entre 13 y 20 wt. % Mn [93]. En particular, teniendo en cuenta los valores medidos para las aleaciones 8 y 18F cuya composición de Mn es aproximadamente la misma (cerca de 17 wt. %) pero la cantidad de Cr es distinta (10,4 wt. % y 6,1 wt. %, respectivamente); se podría decir que el Cr no causa un gran efecto sobre el parámetro de red de la fase bcc.

5.3.2 Fases fcc y hcp

Para analizar los resultados presentados en la Tabla 5-1 respecto a las fases fcc y hcp, se decidió agrupar las aleaciones en función de sus contenidos aproximados de Cr o Mn. En términos de contenidos de Cr similares, las muestras pueden asociarse en cuatro grupos: 2,5 wt.% Cr (Aleaciones 19G, 25M, 21I y 19-2013), 6 wt.% Cr (Aleaciones 18F, 9, 18-2013 y 22I), 10 wt.% Cr (Aleaciones 8, 10, 3, 26N, 7) y 12 wt.% Cr (Aleaciones 5, 4, 6 y 17). La Figura 5-4 muestra los resultados obtenidos para la constante de celda de la fase fcc, la Figura 5-5 y la Figura 5-6 muestran los resultados correspondientes a la fase hcp, ambas en términos de estos grupos.

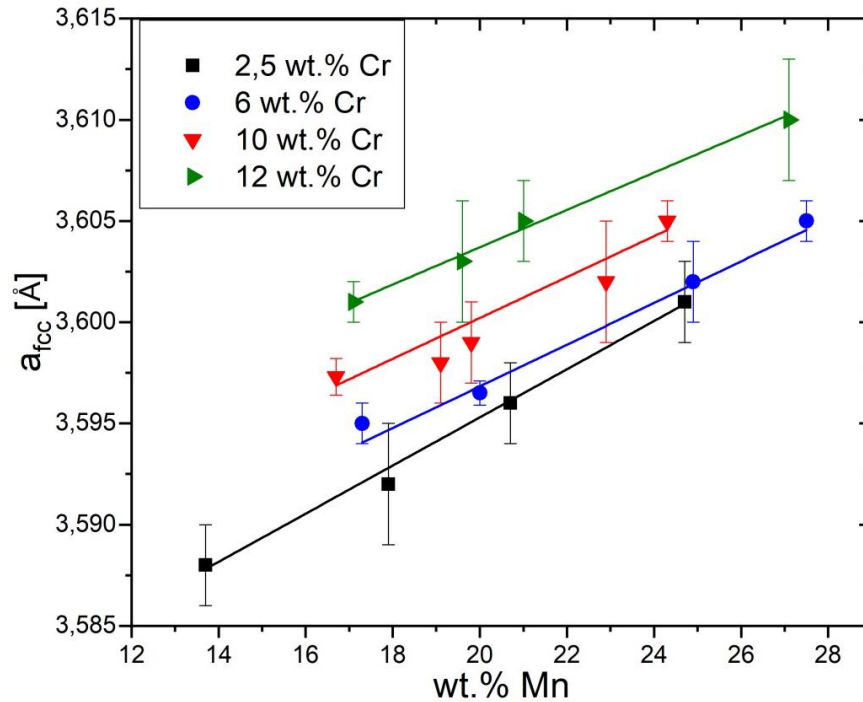


Figura 5-4. Dependencia del parámetro de red de la fase fcc como función del contenido de Mn para diferentes contenidos de Cr. Los valores obtenidos en este trabajo se muestran como símbolos sólidos, mientras que las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos según la Ecuación 5-1.

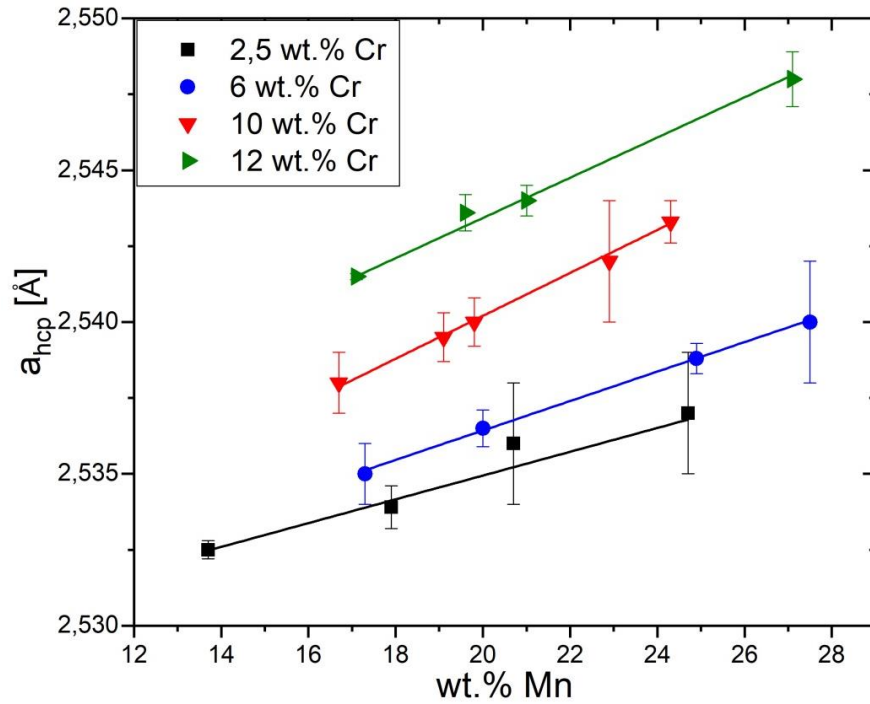


Figura 5-5. Dependencia del parámetro de red a de la fase hcp como función del contenido de Mn para diferentes contenidos de Cr. Los valores obtenidos en este trabajo se muestran como símbolos sólidos, mientras que las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos según la Ecuación 5-1.

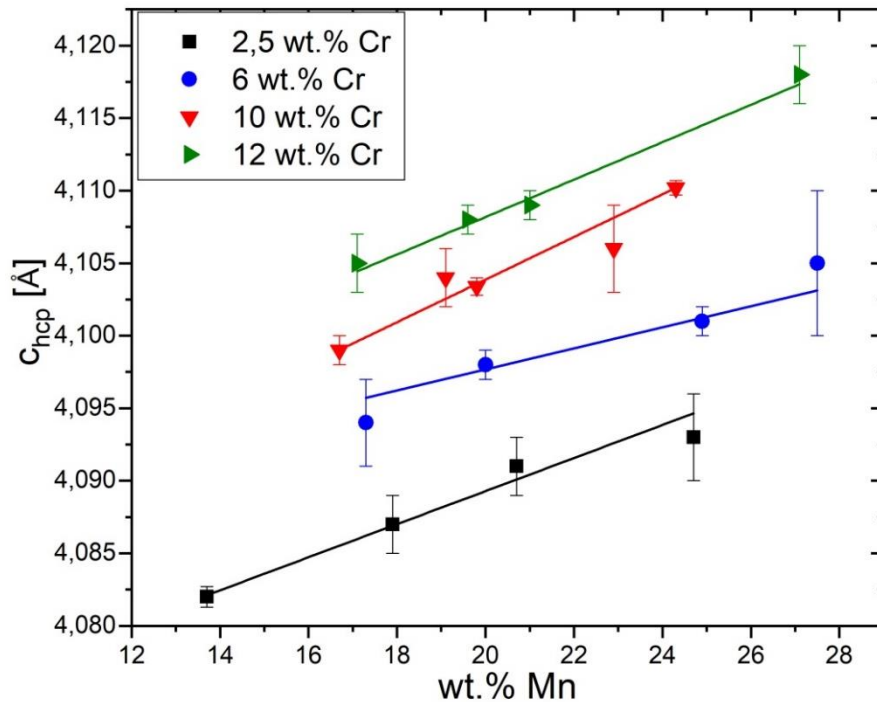


Figura 5-6. Dependencia del parámetro de red c de la fase hcp como función del contenido de Mn para diferentes contenidos de Cr. Los valores obtenidos en este trabajo se muestran como símbolos sólidos, mientras que las líneas rectas representan el ajuste lineal de los datos según la Ecuación 5-1.

En todos los casos, los parámetros de red aumentan con el incremento en el contenido de Mn. Este hallazgo está en línea con tendencias similares reportadas por Rawers *et al.* [54] para aleaciones de

Fe-Mn-Cr. Además, es consistente con los resultados informados para el sistema binario Fe-Mn [93], [94] y el ternario Fe-Mn-Co [95].

Como se puede ver en la Figura 5-4, Figura 5-5 y Figura 5-6, las variaciones de los parámetros de red de las dos fases con el contenido de Mn en porcentaje en peso (Wt.%), se pueden aproximar a partir de funciones lineales como se muestra en la Ecuación 5-1. Donde, C_1 , C_3 y C_5 son las pendientes y C_2 , C_4 y C_6 las intersecciones con el eje y, respectivamente. Las líneas continuas en dichas figuras muestran los resultados de estas aproximaciones lineales para cada parámetro de red y para cada grupo de aleaciones (contenido de Cr constante).

$$\begin{cases} a_{fcc}[\text{Å}] = C_1 \times (\text{wt. \% Mn}) + C_2 \\ a_{hcp}[\text{Å}] = C_3 \times (\text{wt. \% Mn}) + C_4 \\ c_{hcp}[\text{Å}] = C_5 \times (\text{wt. \% Mn}) + C_6 \end{cases} \quad \text{Ecuación 5-1}$$

En la Figura 5-4, Figura 5-5 y Figura 5-6, se puede observar que, aunque los parámetros de red varíen, en todos los casos pueden ser descritos mediante una función lineal. Pero estas funciones lineales difieren en pendiente y valor de intersección con el eje y; estas diferencias implican que los valores C_i en realidad dependen del contenido de Cr de la aleación. Al graficar los diferentes valores de C_i en función del contenido de Cr, en todos los casos se encontró que la dependencia se puede aproximar mediante funciones cuadráticas. Los ejemplos se muestran a continuación en la Figura 5-7. C_1 (Figura 5-7a) y C_2 (Figura 5-7b) correspondientes a la fase fcc se grafican versus contenido de Cr, siendo las unidades de C_1 , C_3 y C_5 , [Å/Wt.%] y los de C_2 , C_4 y C_6 , [Å]. En la figura también se incluyen puntos correspondientes a la fase fcc del sistema binario Fe-Mn (es decir, 0 wt. % Cr), los cuales se muestran como símbolos abiertos, y se calcularon a partir de los resultados reportados por Marinelli *et al.* [93].

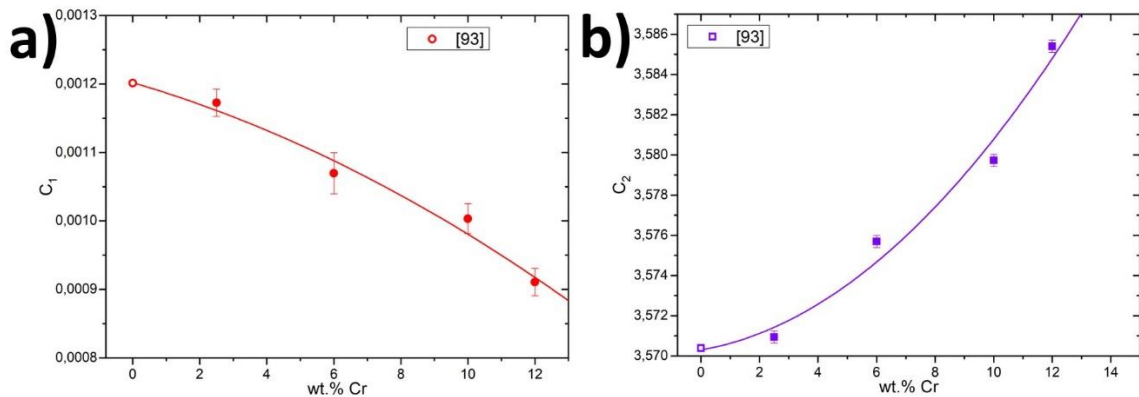


Figura 5-7. Coeficientes de los parámetros lineales C_1 y C_2 correspondientes a la fase fcc como función del contenido de Cr. a) Parámetro C_1 (círculos), el símbolo vacío fue calculado a partir de los resultados reportados en la ref. [93] para el sistema binario Fe-Mn. Las líneas llenas corresponden a un ajuste cuadrático realizado usando la Ecuación 5-2 b) ídem para el parámetro C_2 . Las unidades de C_1 y C_2 son [Å/Wt.%] y [Å], respectivamente.

Luego, se realizó un ajuste cuadrático con cada conjunto de puntos C_i usando la expresión que se muestra en Ecuación 5-2, donde d_i son los coeficientes cuadráticos, e_i los coeficientes lineales y f_i las intersecciones con el eje y, respectivamente.

$$C_i = d_i \times (\text{wt. \% Cr})^2 + e_i \times (\text{wt. \% Cr}) + f_i \quad \text{Ecuación 5-2}$$

Los resultados de los ajustes cuadráticos para C_1 y C_2 se muestran como líneas continuas en Figura 5-7a y b, respectivamente, mientras que los valores obtenidos para el conjunto completo de parámetros se presentan a continuación en la Tabla 5-2.

Tabla 5-2. Resultado de los ajustes cuadráticos de los parámetros C_i como función del contenido de Cr (Ecuación 5-2)

Parámetro de red	Parámetros lineales (como función del Mn)	Parámetros cuadráticos (como función del Cr)		
		d_i ($\times 10^{-7}$ [Å/Wt.%])	e_i ($\times 10^{-5}$ [Å/Wt.%])	f_i [Å/Wt.%]
a_{fcc}	C_1	-7,84	-1,43	$1,202 \times 10^{-3}$
	C_2 /[Wt.%]	799,5	24,91	3,5703
a_{hcp}	C_3	87,11	-11,08	$7,817 \times 10^{-4}$
	C_4 /[Wt.%]	-1077,6	215,971	2,5189
c_{hcp}	C_5	70,63	-6,97	$1,120 \times 10^{-3}$
	C_6 /[Wt.%]	-811,8	240,158	4,064

Ahora bien, los resultados presentados en la Tabla 5-2 se pueden combinar con la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2 para analizar las variaciones de los parámetros de red como función de Cr para diferentes contenidos de Mn. Los resultados se muestran en la Figura 5-8 (fcc), Figura 5-9 y Figura 5-10 (hcp) como líneas discontinuas para cuatro cantidades diferentes de Mn. Los valores experimentales se incluyeron en los mismos gráficos como símbolos sólidos. El acuerdo entre las líneas calculadas y los valores experimentales es notablemente bueno. Además, la extrapolación de las líneas calculadas al sistema binario Fe-Mn coinciden estrechamente con los resultados reportados por Marinelli *et al.* [93], [94]. Este buen acuerdo puede tomarse como una validación del procedimiento de agrupación en términos de contenido aproximado de Cr y Mn aplicado al conjunto de muestras estudiadas.

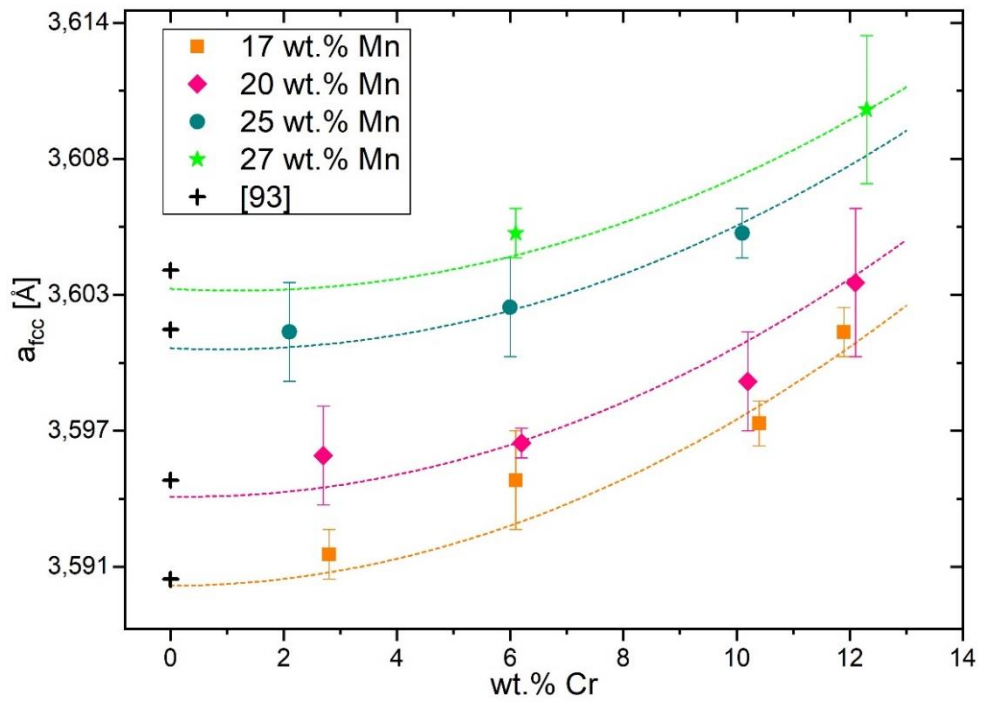


Figura 5-8. Variación del parámetro de red a de la fase fcc para el sistema Fe-Mn-Cr como función del Cr para diferentes cantidades de Mn. Las líneas punteadas corresponden a la variación calculada utilizando la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2. Los valores experimentales se muestran como símbolos sólidos, y los símbolos en forma de cruz corresponden a los valores reportados por Marinelli et al. para el sistema Fe-Mn [93].

Como se puede ver en la Figura 5-8, para el caso del parámetro de red de la fase fcc, las adiciones de Cr no muestran un gran efecto hasta contenidos de aproximadamente 5 wt.% Cr. Después, el aumento del contenido de Cr resulta en un aumento monótono del parámetro de red.

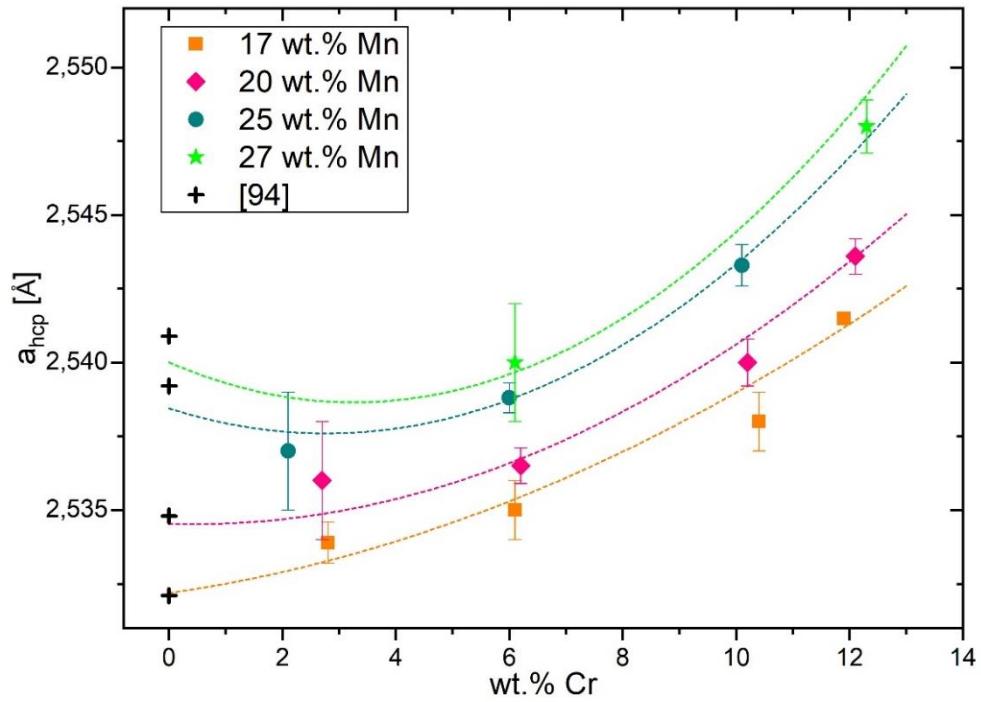


Figura 5-9. Variación del parámetro de red a de la fase hcp para el sistema Fe-Mn-Cr como función del Cr para diferentes cantidades de Mn. Las líneas punteadas corresponden a la variación calculada utilizando la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2. Los valores experimentales se muestran como símbolos sólidos, y los símbolos en forma de cruz corresponden a los valores reportados por Marinelli et al. para el sistema Fe-Mn [94].

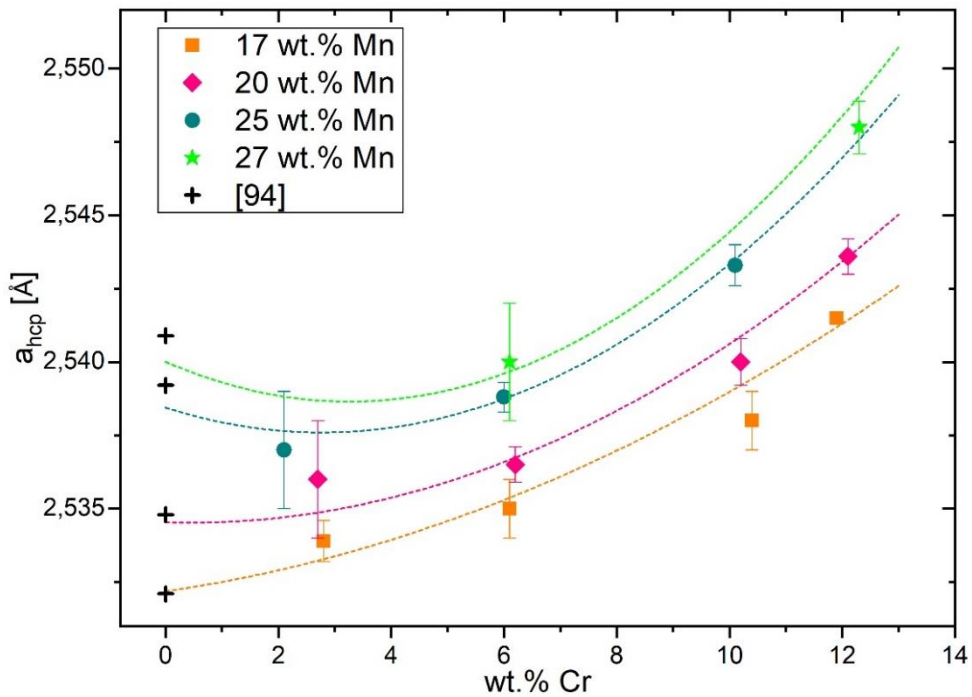


Figura 5-10. Variación del parámetro de red c de la fase hcp para el sistema Fe-Mn-Cr como función del Cr para diferentes cantidades de Mn. Las líneas punteadas corresponden a la variación calculada utilizando la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2. Los valores experimentales se muestran como símbolos sólidos, y los símbolos en forma de cruz corresponden a los valores reportados por Marinelli et al. para el sistema Fe-Mn [94].

En la Figura 5-9 y la Figura 5-10 puede verse que el comportamiento de los parámetros de red de la fase hcp es más complejo. Mientras que el parámetro c_{hcp} aumenta consistentemente con el incremento de la cantidad de Cr en la aleación, el comportamiento del parámetro a_{hcp} depende del contenido de Mn. Las aleaciones con concentraciones de Mn de 25 wt. % y 27 wt. % muestran que en a_{hcp} hay un mínimo para contenidos de aproximadamente 4 wt. % Cr. Por otro lado, para aleaciones con menor contenido de Mn, a_{hcp} aumenta monótonamente a medida que aumenta el contenido de Cr.

Las expresiones que describen la variación de los parámetros de red de las fases fcc y hcp en función de las cantidades de Mn y Cr se pueden utilizar para analizar aspectos estructurales de estas fases y características de la transformación martensítica que tiene lugar entre ellas. En la Figura 5-11 se muestra la relación c/a calculada para la fase hcp en las aleaciones de Fe-Mn-Cr como función de Mn para diferentes contenidos de Cr.

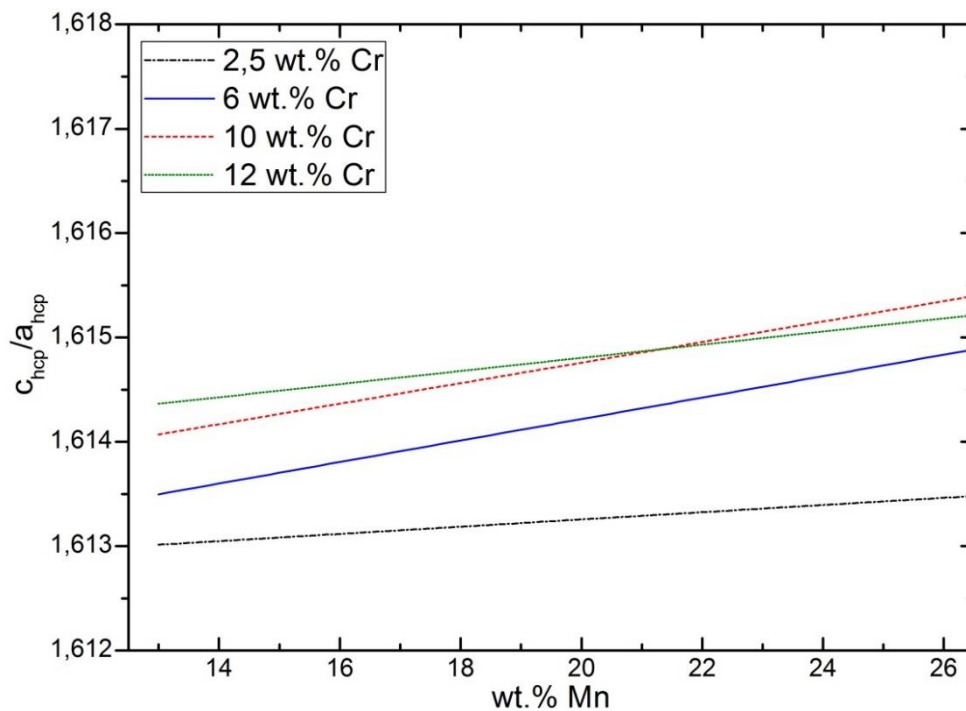


Figura 5-11. Relación c/a para la fase hcp del sistema Fe-Mn-Cr en función del Mn para varios contenidos de Cr.

En primer lugar, se puede notar que en los contenidos de Cr considerados los valores c/a presentan una ligera variación con el contenido de Mn, este comportamiento va en línea con lo hallado para el sistema Fe-Mn [94]. En todos los casos, los valores de c/a están por debajo del valor 1,633; el cual corresponde al valor teórico para la estructura hcp obtenida por apilamiento de esferas rígidas. La adición de Cr tiende a aumentar la relación c/a hacia el valor ideal, aunque se mantiene significativamente más bajo incluso para el contenido de Cr más alto considerado en este trabajo.

5.3.3 Diferencia relativa de volumen entre las fases fcc y hcp

Las variaciones observadas en los parámetros de red de las fases fcc y hcp permiten analizar la diferencia relativa de volumen por átomo entre las fases involucradas, la cual afecta la transformación martensítica entre estas fases. La diferencia relativa de volumen por átomo entre estas fases se define como:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{at}^{fcc} - V_{at}^{hcp}}{V_{at}^{fcc}} \times 100 \quad \text{Ecuación 5-3}$$

Donde V_{at}^{fcc} y V_{at}^{hcp} son el volumen por átomo de las fases fcc y hcp, respectivamente:

$$V_{at}^{fcc} = \frac{a_{fcc}^3}{4}$$

$$V_{at}^{hcp} = \frac{\sqrt{3}a_{hcp}^2 c_{hcp}}{4} \quad \text{Ecuación 5-4}$$

Al combinar la Ecuación 5-3 y la Ecuación 5-4 con la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2, se pueden analizar las variaciones de la diferencia relativa de volumen entre las fases como función de los contenidos de Cr y Mn. Estos valores y los determinados experimentalmente se muestran a continuación en la Tabla 5-3, en ella también se muestran los volúmenes por átomo correspondientes a cada fase.

Tabla 5-3. Volumen por átomo para las fases fcc y hcp, diferencia relativa de volumen entre las fases usando la Ecuación 5-3, el subíndice mod se refiere a los valores calculados a partir de la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2, y el subíndice exp se refiere a los valores calculados a partir de los datos experimentales.

Aleación	Wt.% Mn	Wt.% Cr	V_{at}^{fcc} [Å ³]	V_{at}^{hcp} [Å ³]	$\frac{\Delta V}{V}$ mod [%]	$\frac{\Delta V}{V}$ exp [%]
19G	13,7	2,6	11,55±0,02	11,33±0,01	1,84	1,79±0,22
8	16,7	10,4	11,64±0,01	11,43±0,01	1,71	1,73±0,16
5	17,1	11,9	11,67±0,01	11,48±0,01	1,68	1,65±0,16
18F	17,3	6,1	11,61±0,02	11,39±0,02	1,84	1,88±0,35
25M	17,9	2,8	11,58±0,01	11,36±0,02	1,99	1,92±0,17
10	19,1	10,1	11,64±0,02	11,46±0,01	1,74	1,59±0,25
4	19,6	12,1	11,69±0,03	11,51±0,01	1,65	1,57±0,34
3	19,8	10,2	11,65±0,02	11,46±0,01	1,74	1,63±0,22
9	20,0	6,2	11,63±0,01	11,41±0,01	1,93	1,83±0,12
21I	20,7	2,7	11,62±0,02	11,39±0,02	2,08	2,05±0,31
6	21,0	12,4	11,710,02	11,51±0,01	1,61	1,66±0,18
26N	22,9	10,7	11,68±0,03	11,49±0,03	1,76	1,72±0,38
7	24,3	10,1	11,71±0,01	11,51±0,01	1,77	1,69±0,17
19-2013	24,7	2,1	11,67±0,02	11,41±0,03	2,15	2,25±0,36
18-2013	24,9	6,0	11,68±0,02	11,44±0,01	2,06	2,05±0,19
17	27,1	12,3	11,76±0,03	11,57±0,01	1,55	1,57±0,36
22J	27,5	6,1	11,71±0,03	11,45±0,03	2,13	2,10±0,36

La Figura 5-12 y la Figura 5-13 muestran la variación de la diferencia de volumen relativo en función de los contenidos de Mn y de Cr. Las líneas discontinuas corresponden al resultado de la diferencia de volumen relativo (Ecuación 5-3) calculados utilizando la Ecuación 5-1 y la Ecuación 5-2, mientras que los puntos corresponden a los valores obtenidos a partir de los parámetros de red medidos. En todos los casos, el cambio de volumen relativo como se define en la Ecuación 5-3 es positivo, es

decir, el material muestra una contracción de volumen durante la transformación martensítica fcc-hcp.

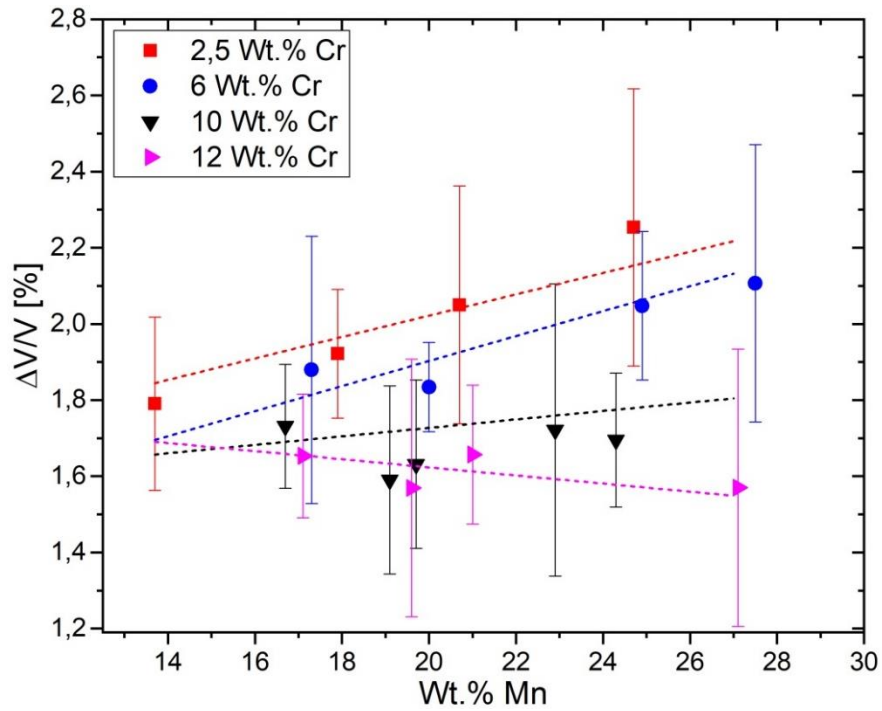


Figura 5-12. Diferencia relativa de volumen (Ecuación 5-3) entre las fases fcc y hcp en función del contenido de Mn para distintos contenidos de Cr. Las líneas punteadas corresponden a los valores calculados y los símbolos sólidos representan los datos experimentales.

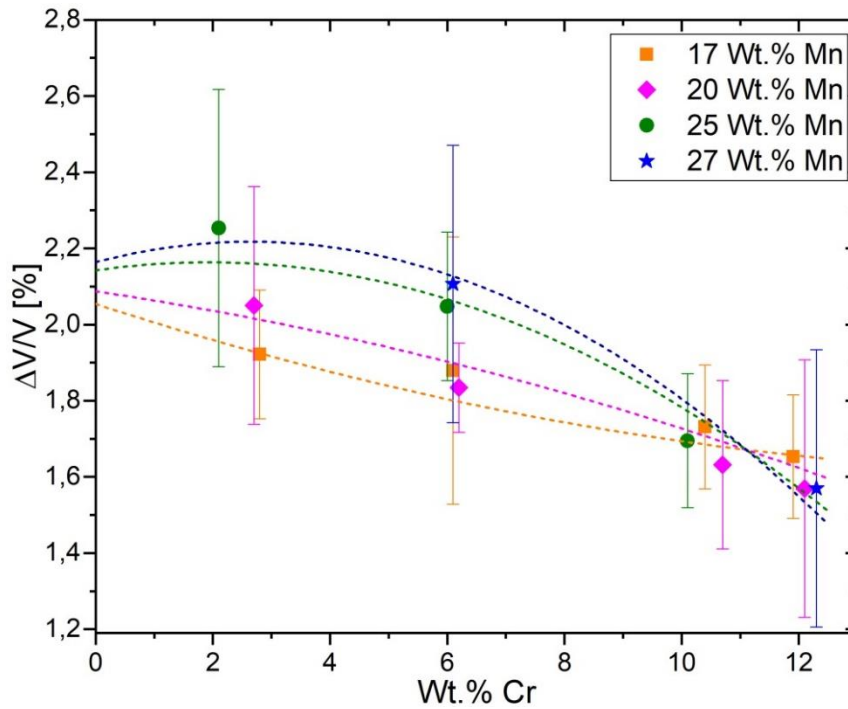


Figura 5-13. Diferencia relativa de volumen (Ecuación 5-3) entre las fases fcc y hcp en función del contenido de Cr para distintos contenidos de Mn. Las líneas punteadas corresponden a los valores calculados y los símbolos sólidos representan los datos experimentales.

En la Figura 5-12 se observa la variación de la diferencia de volumen relativo en función del contenido de Mn para varios contenidos constantes de Cr. En las aleaciones con 2,5 wt. % Cr y 6 wt. % Cr se ve que hay una tendencia a aumentar el cambio de volumen relativo a medida que el contenido de Mn aumenta. Esta tendencia cambia con el incremento del contenido de Cr. (Figura 5-13). En particular, el cambio de volumen calculado para aleaciones que contienen 12 wt. % Cr muestra una tendencia a disminuir con el incremento en el contenido de Mn. Esta disminución del cambio de volumen con el incremento del contenido de Cr en estas aleaciones, como se muestra en la Figura 5-13, abre posibilidades muy interesantes desde el punto de vista del diseño de aleaciones. Un ejemplo de esto fue publicado recientemente en la revista Journal of Applied Crystallography [91] donde a partir de la Ecuación 5-1, la Ecuación 5-2 y la Ecuación 5-3, se diseñaron, fabricaron y caracterizaron dos aleaciones de Fe-Mn-Cr que de acuerdo con su composición tuvieran un cambio de volumen cercano a 1 %. En este trabajo se mostró que existe un muy buen acuerdo entre los cambios de volumen predichos y los medidos experimentalmente. Esto demuestra que es posible diseñar aleaciones con cambios de volumen predichos asociados a la transición de fase fcc-hcp y que estos resultados pueden ser verificados y validados experimentalmente.

Como se pudo ver en la Tabla 5-3, en todos los casos estudiados el volumen por átomo es más grande en la fase fcc que en la fase hcp. Teniendo esto en cuenta, se podría hacer la siguiente pregunta: ¿el cambio de volumen fcc-hcp es isotrópico o no? Como una manera de abordar esta pregunta se pueden usar las expresiones encontradas para las variaciones de los parámetros de red en términos de la cantidad de Mn y Cr (Ecuación 5-1 y Ecuación 5-2) para calcular las distancias interatómicas y la distancia interplanar del empaquetamiento compacto en cada estructura. La Figura 5-14 muestra la relación entre la distancia interatómica en la estructura hcp (a_{hcp}) y la estructura fcc (d_{110}) en función del contenido de Mn para diferentes contenidos constantes de Cr.

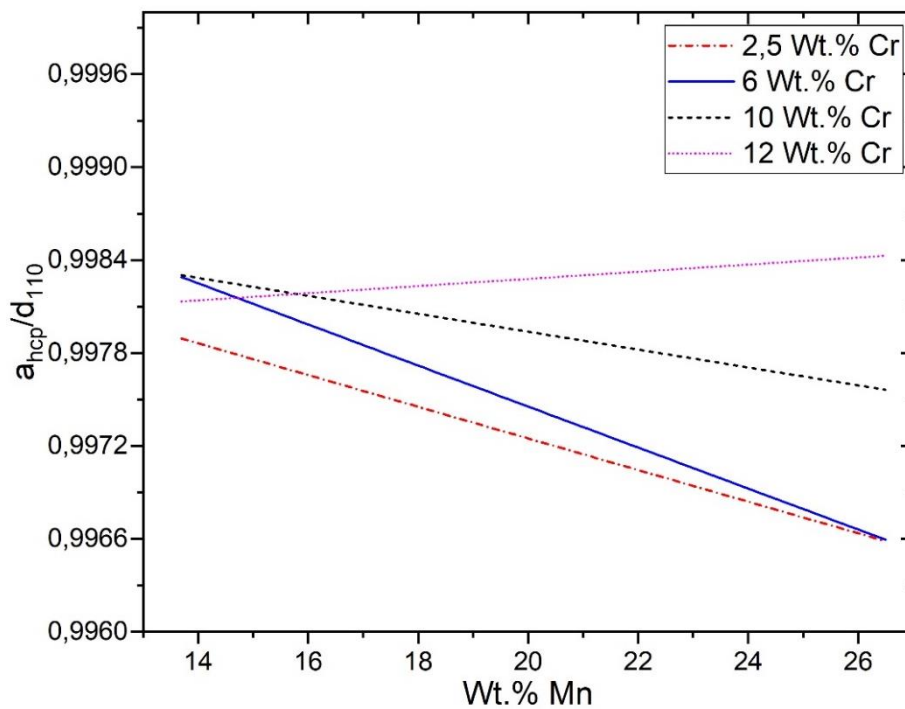


Figura 5-14. Relación entre las distancias interatómicas de las fases hcp (a_{hcp}) y fcc (d_{110}) como función del contenido de Mn para distintas cantidades de Cr.

En la estructura hcp, la distancia interatómica corresponde directamente al parámetro de red a_{hcp} , mientras que en la fase fcc los vecinos más cercanos se ubican en la dirección [110] (d_{110}). Como puede verse en la Figura 5-14, los valores están por debajo de 1, lo que indica que los átomos están más cercanos en la fase hcp. Asimismo, se puede calcular la relación entre los planos compactos. En este caso, se compara el parámetro de red c de la fase hcp el cual comprende dos planos compactos, con la correspondiente distancia en la dirección [111] de la fase fcc ($2d_{111}$). Este resultado en función del contenido de Mn se muestra a continuación en la Figura 5-15.

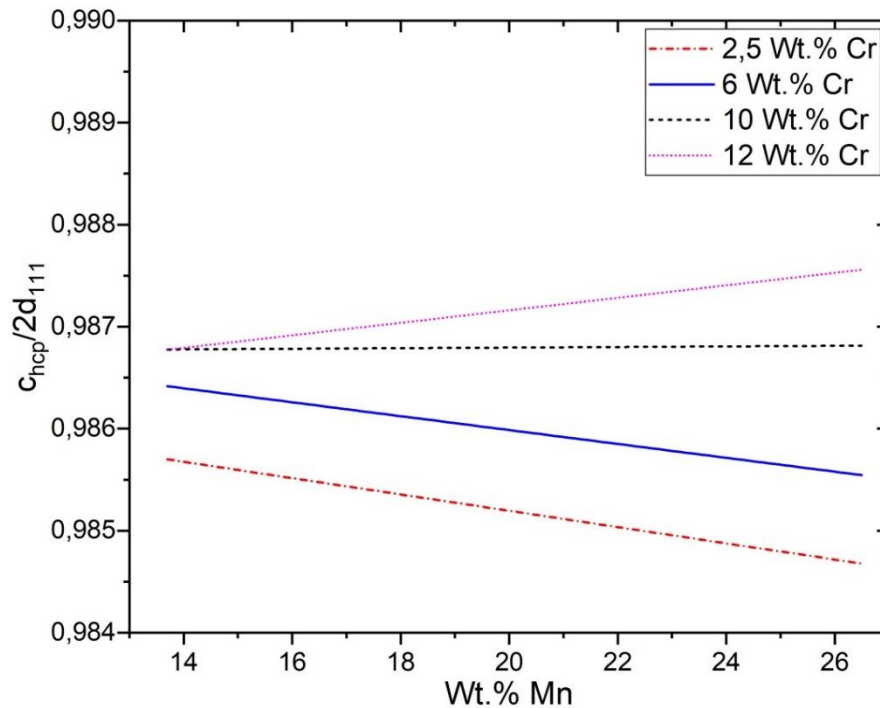


Figura 5-15. Relación entre los planos compactos de la fase hcp (c_{hcp}) y la fase fcc ($2d_{111}$) en función del Mn para distintos contenidos de Cr.

En la Figura 5-15 se observa una vez más que los valores están por debajo de 1, lo que indica que estos planos están más cerca uno del otro en la fase hcp que en la fase fcc. La reducción en la dirección perpendicular a los planos compactos es más fuerte que la que ocurre en la dirección atómica más densa; por lo tanto, el cambio en la distancia interplanar entre los planos compactos es el principal responsable del cambio de volumen observado. Teniendo en cuenta estos hallazgos y los resultados para c/a mostrados en Figura 5-11, se ve que los enlaces de los átomos son más fuertes en la fase hcp. Esto podría indicar que hay un grado de covalencia entre los enlaces de los átomos metálicos de la aleación. Una implicación práctica de estos resultados es que se puede esperar que la martensita hcp sea más dura y resistente en este sistema.

5.4 CONCLUSIONES

Se midieron los parámetros de red de las fases bcc, fcc y hcp de un conjunto de aleaciones de Fe-Mn-Cr en un amplio rango de composiciones donde la transformación martensítica fcc-hcp tiene lugar en este sistema y se determinó el cambio de volumen que tiene lugar durante dicha transformación. Los resultados del presente capítulo fueron publicados en la revista Materials and Design [96]. A continuación, se listan los puntos más destacados:

1. Si bien la fase bcc no es el centro del estudio de esta tesis, los resultados encontrados indicarían que los parámetros de red de esta fase no muestran una fuerte dependencia con la composición química de la aleación, mientras que los parámetros de red de las fases fcc y hcp sí lo hacen. Estas variaciones se analizaron en términos de los contenidos de Mn y Cr de las aleaciones y se encontraron expresiones que describen muy bien los resultados experimentales. Todos los parámetros medidos (a_{fcc} , a_{hcp} y c_{hcp}) tienden a aumentar con el incremento de la cantidad de Mn a contenidos de Cr constante.
2. La fase hcp es más densa que la estructura fcc y el cambio de volumen está fuertemente asociado a un cambio en la distancia interplanar entre los planos compactos.
3. Se propusieron expresiones que permitieron calcular el volumen por átomo para cada estructura y así, evaluar el cambio de volumen asociado a la transformación martensítica fcc-hcp en todo el rango de composiciones estudiadas. Las tendencias obtenidas demuestran que es posible reducir el cambio de volumen entre fcc y hcp mediante la adición de Cr.

6 FUERZA MOTRIZ DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA

6.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años han sido llevados a cabo varios estudios que buscan caracterizar aspectos termodinámicos y cinéticos de la transformación martensítica fcc-hcp en sistemas base Fe-Mn [70], [72], [105]–[107], [97]–[104]. Algunos de estos trabajos se enfocan en evaluar la fuerza motriz de la transformación martensítica, definida como la diferencia de energía de Gibbs (ΔG) entre las fases involucradas a la temperatura a la que ocurre la transformación [108]. Al principio solo se consideraban las contribuciones químicas a la fuerza motriz [108], luego fueron consideradas también las contribuciones no químicas [109]. Es usual describir la energía de Gibbs en términos de funciones basadas en modelos fenomenológicos. Estas funciones se construyen a partir de información de bases de datos [110]–[112] y parámetros empíricos [113]. Con esta información se calculan los diagramas de fases [16] y se evalúa la fuerza motriz de la transformación. Las funciones de energía de Gibbs se utilizan también para comparar las temperaturas de transformación martensítica calculadas con las medidas experimentalmente [72], [98], [99], [101], [103], [105], y para estimar los valores de energía de falla de apilamiento que se usan para el diseño de aleaciones [70], [97], [100], [102], [104], [106], [107].

La fuerza motriz es un parámetro importante a la hora de realizar un modelado termodinámico de la transformación martensítica. En general, la transformación inducida térmicamente comienza a la temperatura donde ΔG es igual a la suma de las energías de las barreras cinéticas que se oponen a la transformación martensítica [99]. Considerando el caso de las aleaciones basadas en Fe-Mn, para que la transformación comience la fuerza motriz debe ser suficiente para superar el costo energético que incluye la creación de nuevas interfaces, la formación y el movimiento de los defectos cristalinos y la deformación plástica asociada al cambio de volumen [109], [110], [114]. Hasta el momento, no se encontraron trabajos donde se determine la fuerza motriz asociada a la transformación martensítica fcc-hcp en aleaciones base Fe-Mn a partir de mediciones experimentales. Este capítulo está dedicado a realizar la determinación experimental de la fuerza motriz de la transformación martensítica fcc-hcp en el sistema Fe-Mn-Cr. Por un lado, se busca ayudar a establecer un procedimiento para realizar este tipo de mediciones. Por otro lado, se quiere proporcionar información valiosa sobre los valores de la fuerza motriz que hasta ahora han sido principalmente estimados a partir de modelos termodinámicos para esta aleación en particular.

6.2 TERMODINÁMICA DE LA TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA FCC-HCP

La fuerza motriz de la transformación martensítica directa de fcc a hcp ($\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp}$) se define como la diferencia de energía de Gibbs entre la fase hcp (G_m^{hcp}) y la fase fcc (G_m^{fcc}) como sigue:

$$\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp} = G_m^{hcp} - G_m^{fcc} \quad \text{Ecuación 6-1}$$

De manera similar, la fuerza motriz correspondiente a la transformación inversa de hcp a fcc se define como:

$$\Delta G_m^{hcp \rightarrow fcc} = G_m^{fcc} - G_m^{hcp} \quad \text{Ecuación 6-2}$$

Kaufman y Cohen [108] propusieron que a presión constante y para una composición dada, la fuerza motriz es cero a una temperatura $T = T_0$. Según sus resultados y otros obtenidos en nuestro grupo [65], [69]–[72], [115], [116], T_0 puede hallarse razonablemente a partir de los datos experimentales de las temperaturas de transformación martensítica M_S y A_S cuando los efectos magnéticos no afectan la transformación estructural usando la siguiente expresión:

$$T_0 = \frac{M_S + A_S}{2} \quad \text{Ecuación 6-3}$$

Donde M_S es la temperatura a la cual la fase fcc comienza a transformarse en hcp y A_S es el inicio de la transformación inversa. La Ecuación 6-3 puede ser considerada válida solo si ΔG_m es una función lineal de T entre M_S y A_S , y si se cumple la siguiente condición:

$$\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp}(M_S) = \Delta G_m^{hcp \rightarrow fcc}(A_S) \quad \text{Ecuación 6-4}$$

La aplicabilidad de la Ecuación 6-3 ha sido discutida en varios trabajos [69], [71], [98], [115]. Las condiciones necesarias se pueden cumplir siempre que las temperaturas de transformación martensítica sean más altas que la temperatura de ordenamiento antiferromagnético de la estructura fcc (T_N) [65], [70], [72], [115]. Está claro que, según la convención adoptada las fuerzas motrices para la transición directa en M_S e inversa en A_S son ambas negativas.

La transformación martensítica de fcc a hcp en aleaciones base Fe-Mn no puede ser completada simplemente enfriando el material. Incluso cuando se alcanzan temperaturas extremadamente bajas, aproximadamente el 40% o más de la fase fcc permanece en la aleación [25], [117]. Entonces, todos los cambios medibles como el cambio de longitud o el intercambio de calor durante la transformación dependerán de la cantidad de material que transforme. Dado que la transformación de fcc a hcp es incompleta y tiene lugar en un amplio rango de temperatura, determinar la fracción transformada es difícil durante el enfriamiento. Sin embargo, al calentar, toda la martensita hcp inducida se convierte en fcc, es decir, la transformación inversa hcp a fcc puede considerarse como completa, aunque sea únicamente una fracción de la muestra utilizada la que está cambiando de fase. Además, la retransformación generalmente tiene lugar en un rango de temperatura más estrecho si se compara con la transformación directa [18]. Debido a estas dos consideraciones, la cantidad de hcp inducida se mide mejor con la transformación inversa en lugar de la transformación directa [117]. Este enfoque será adoptado en el presente capítulo.

A presión y temperatura constantes, la ΔG viene dada por la Ecuación 6-5,

$$\Delta G|_T = \Delta H|_T - T\Delta S|_T \quad \text{Ecuación 6-5}$$

$\Delta H|_T$ es el cambio de entalpía a temperatura T y $\Delta S|_T$ es el cambio de entropía correspondiente. En el marco de este capítulo, para todos los casos en que las fases madre y producto no estén indicadas, como en la Ecuación 6-5, las ecuaciones son válidas tanto para la transformación directa como para la inversa, teniendo en cuenta que todos los cambios en las magnitudes termodinámicas corresponden específicamente a la misma transición en una ecuación dada.

Cuando $T = T_0$, tenemos que $\Delta G|_{T=T_0} = 0$ y por lo tanto,

$$\Delta H|_{T_0} = T_0 \Delta S|_{T_0} \quad \text{Ecuación 6-6}$$

Cerca de la temperatura de transformación, el cambio de entropía se puede aproximar como:

$$\Delta S|_T = \Delta S|_{T_0} = \frac{\Delta H|_{T_0}}{T_0} \quad \text{Ecuación 6-7}$$

Reemplazando la Ecuación 6-7 en la Ecuación 6-5 se tiene la siguiente expresión:

$$\Delta G|_T = \Delta H|_T - \frac{T \Delta H|_{T_0}}{T_0} = \frac{T_0 \Delta H|_T - T \Delta H|_{T_0}}{T_0} \quad \text{Ecuación 6-8}$$

Adicionalmente, lejos de la transición magnética de la fase fcc, el cambio de entalpía se puede considerar constante (es decir, $\Delta G|_T$ se puede aproximar como una función lineal de T). Luego,

$$\Delta H|_{T_0} = \Delta H|_T \quad \text{Ecuación 6-9}$$

Bajo las aproximaciones consideradas, la fuerza motriz de la transformación martensítica ya sea directa o inversa, se puede escribir como:

$$\Delta G|_T = \frac{\Delta H|_T (T_0 - T)}{T_0} = \frac{\Delta H|_{T_0} (T_0 - T)}{T_0} \quad \text{Ecuación 6-10}$$

Cuando se considera la transformación de hcp a fcc, el término $(T_0 - T)$ es negativo en $T = A_S$. Entonces, como la fuerza motriz tiene signo negativo acorde a la convención aquí utilizada, el cambio de entalpía debe ser positivo, es decir, ocurre una reacción endotérmica. La Ecuación 6-10 es extremadamente útil porque todos los componentes del lado derecho se pueden medir o inferir de los experimentos.

Un punto que debe enfatizarse es que las aproximaciones consideradas en la Ecuación 6-7 y la Ecuación 6-9 requieren que la diferencia de calor específico entre las fases fcc y hcp sea pequeña [118]. En particular, la integral mostrada en la Ecuación 6-11 debe ser despreciable con respecto al cambio de entalpía a $T = A_S$:

$$\int_{T_0}^{A_S} (C_p^{fcc} - C_p^{hcp}) dT \quad \text{Ecuación 6-11}$$

Aquí, C_p^{fcc} y C_p^{hcp} son el calor específico a presión constante de las fases fcc y hcp, respectivamente. A fin de poder usar la expresión que se muestra en la Ecuación 6-10 para determinar la fuerza motriz experimental para esta transformación, cinco variables deben ser medidas. Ellas son: las temperaturas de transformación martensítica (M_S y A_S) para determinar T_0 ; el calor intercambiado durante la transformación para determinar el cambio de entalpía; la cantidad de martensita que se transforma en austenita durante el calentamiento también requerida para determinar el cambio de entalpía y, finalmente, la diferencia en calor específico

entre las fases fcc y hcp para probar si es lo suficientemente pequeña como para permitir hacer las aproximaciones necesarias.

6.3 DESCRIPCIÓN DE LAS MEDICIONES

Todas las muestras fueron pulidas, encapsuladas individualmente en ampollas de cuarzo bajo atmósfera de Ar, tratadas por 1 h a 1273 K y templadas en agua a TA rompiendo las cápsulas. Luego, las muestras se pulieron químicamente con una solución de 90 %vol. H_2O_2 – 5 %vol. HF – 5 %vol. HNO_3 durante aproximadamente 40 s. Las temperaturas de transformación martensítica fueron medidas y presentadas en el Capítulo 4, al igual que las mediciones de dilatometría. Los parámetros de red y la diferencia de volumen relativo fueron medidos y presentados en el Capítulo 5, los cuales, en combinación con los datos de dilatometría permiten determinar la fracción de fase transformada.

Las mediciones de calor específico se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido modulado (MDSC) Q2000 de TA Instruments, se usó una cápsula de Al vacía como referencia, Ar como gas de purga, una velocidad de calentamiento de 3 K/min desde 193 K a 573 K y una modulación de 0,5 K cada 100 s. Es importante recordar que la medición directa del calor intercambiado durante la transformación debe corregirse considerando la fracción de material transformado para calcular la entalpía de transformación.

6.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.4.1 Diferencia de calor específico

Como se indicó en la Sección 6.1, para que las aproximaciones incluidas en la Ecuación 6-7 y la Ecuación 6-9 sean válidas, la diferencia de calor específico entre las fases hcp y fcc debe ser despreciable. A fin de verificar que esta condición sea válida para el grupo de aleaciones estudiadas, se realizaron mediciones de MDSC. La Figura 6-1 muestra los resultados en términos de C_p vs. T correspondientes a dos muestras de la aleación 24L durante el calentamiento.

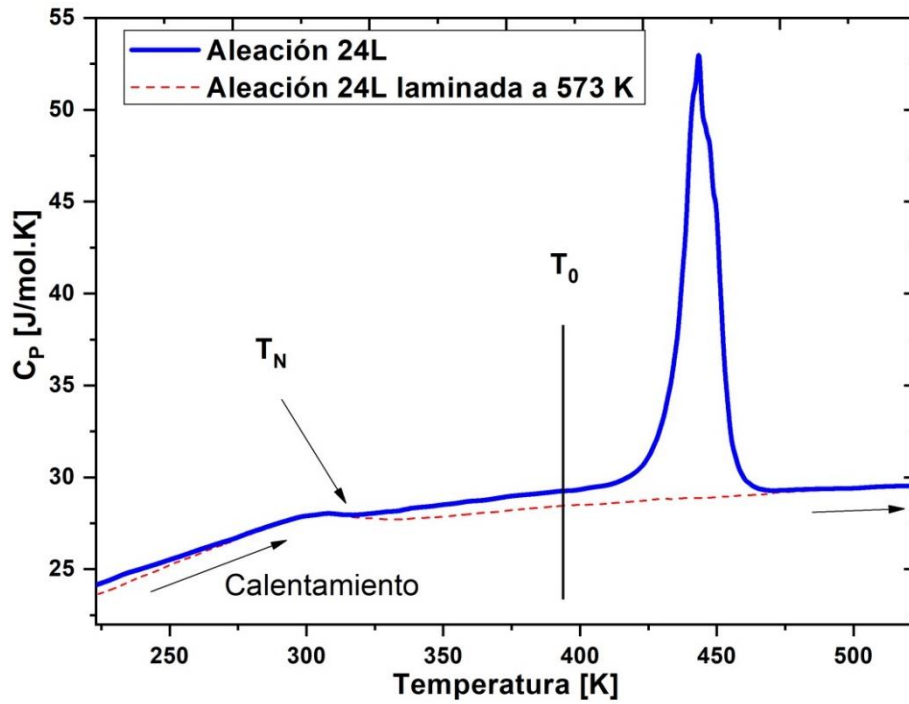


Figura 6-1. C_p experimental vs. T para dos muestras de la aleación 24L. La línea azul sólida corresponde a la muestra que contiene las fases fcc y hcp a TA. La curva roja punteada corresponde a la muestra que contiene solo fase fcc a TA. La temperatura de Néel de la fase fcc (T_N) y la temperatura T_0 están indicadas en la figura.

La curva azul (línea sólida) corresponde a una muestra templada (*as-cast*) que contiene las fases fcc y hcp a temperatura ambiente. A medida que la muestra se calienta, ocurre la retransformación (hcp a fcc), la cual aparece como un pico bastante pronunciado en la curva C_p vs. T . La presencia de ambas fases se confirmó mediante un difractograma de rayos X, como se muestra en la Figura 6-2 también en color azul.

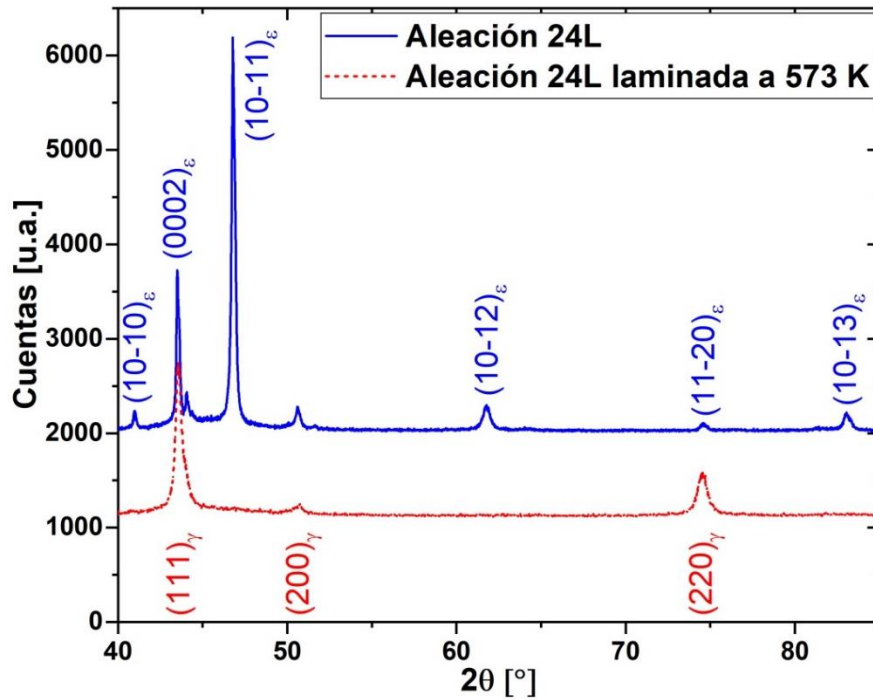


Figura 6-2. Difractograma de rayos X para dos muestras de la aleación 24L (Arriba: fases fcc y hcp, Abajo: fase fcc).

En la Figura 6-1, la curva roja (línea punteada) corresponde a una muestra a la cual se le realizó un tratamiento termomecánico con el fin de retener solo la fase fcc a TA [67]. La confirmación de esto se presenta en la Figura 6-2, donde el difractograma que corresponde a esta muestra aparece en la parte inferior de la figura también en línea roja punteada. Como se puede ver en la Figura 6-2, en esta muestra la transformación martensítica fue suprimida, por lo que al calentar, el pico de retransformación no aparece. Las mediciones de MDSC de la Figura 6-1 permiten comparar los valores de C_p entre una muestra que solo contiene fase fcc, con una que contiene ambas fases a temperaturas fuera del rango de transformación (por debajo de 410 K). La diferencia de calor específico (ΔC_p) entre las dos fases es de aproximadamente $0,7 \text{ J/molK}$ para valores de C_p de alrededor de 28 J/molK , es decir, que el ΔC_p es aproximadamente el 2,5 % del valor de C_p de cada fase. Teniendo en cuenta que esta pequeña diferencia es atribuible a la diferencia en C_p de las fases fcc y hcp presentes en la muestra, las aproximaciones pueden considerarse justificadas.

En la Figura 6-1, también se puede observar un cambio en las curvas correspondientes al orden antiferromagnético de la fase fcc (indicado como T_N en la figura) el cual está muy por debajo del pico de la transformación martensítica. Esto indica que el orden magnético no afecta la diferencia de calor específico entre las fases hcp y fcc en el intervalo considerado. Las temperaturas de Néel y las temperaturas de transformación martensítica para todas las aleaciones consideradas en este trabajo fueron previamente medidas y presentadas en los Capítulos 3 y 4, respectivamente. A continuación se muestran estos valores en la Tabla 6-1.

Tabla 6-1. Denominación de la aleación, composición química, temperaturas de transformación martensítica y temperaturas de ordenamiento magnético de la fase fcc (T_N), estas últimas se incluyen aquí para mostrar que el rango trabajado en este capítulo excluye el ordenamiento magnético de la austenita en todas las aleaciones estudiadas.

Aleación	wt.% Mn	Wt.% Cr	M_S [K]	A_S [K]	T_N [K]
8	16,7	10,4	371	445	302
5	17,1	11,9	367	435	301

18F	17,3	6,1	401	463	311
25M	17,9	2,8	396	465	330
10	19,1	10,1	364	432	322
2	19,7	6,2	378	455	345
24L	19,7	10,7	354	431	318
3	19,8	10,2	368	431	326
9	20,0	6,2	385	449	347
21I	20,7	2,7	372	453	351
1	20,7	2,5	395	457	369
6	21,0	12,4	340	416	311

6.4.2 Resultados de dilatometría

Existe una diferencia importante en el volumen por átomo entre las fases hcp y fcc como se vio en capítulo 5 y como se describe en la ref. [117]. Por esta razón, cambios significativos en la longitud de las muestras se pueden detectar durante las transiciones de fase martensíticas mediante mediciones de dilatometría. La Figura 6-3 muestra una curva típica del cambio de longitud relativo respecto a la temperatura durante el calentamiento, donde las temperaturas A_S y A_F pueden identificarse a partir de las variaciones en la pendiente de las curvas de enfriamiento y calentamiento, respectivamente. Además, la posición de la temperatura T_N también se ha indicado en la figura. Como puede verse, las temperaturas de transformación martensítica son más altas que la temperatura de ordenamiento antiferromagnético, lo que permite usar la aproximación de T_0 indicada en la Ecuación 6-3.

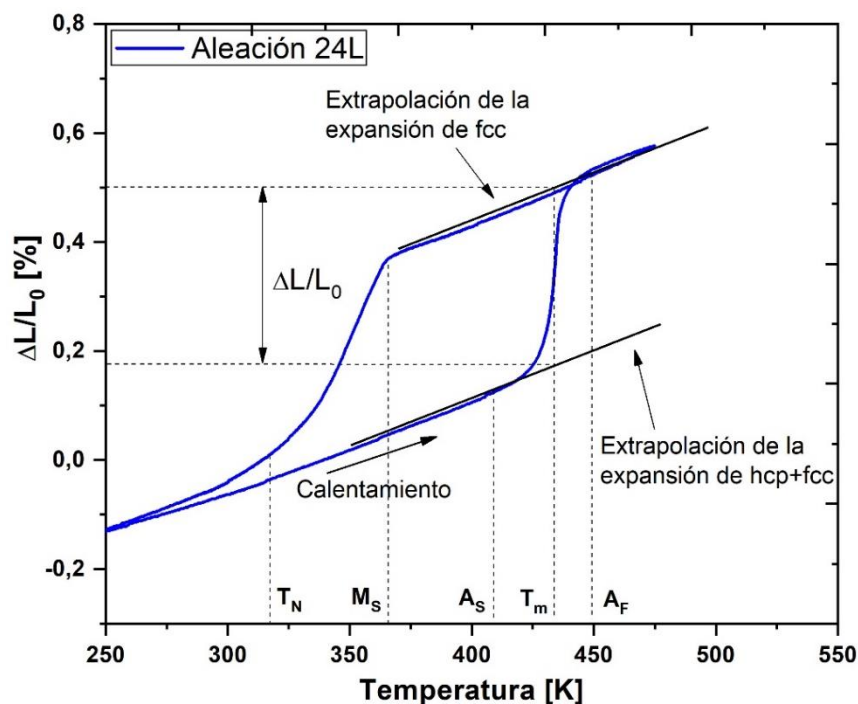


Figura 6-3. Ejemplo de una medición dilatométrica durante el calentamiento. La figura corresponde a la transformación de hcp a fcc en la aleación 24L. Las temperaturas M_S , A_S , A_F y T_N están señaladas. También está indicada la temperatura a la cual se midió ΔL (T_m).

La Figura 6-3 muestra el cambio de longitud relativo ($\Delta L/L_0$) de la muestra, donde L_0 es la longitud de la muestra a TA. El cambio en la longitud de la muestra debido a la transformación (ΔL) fue evaluado a la temperatura promedio T_m , un procedimiento que fue adoptado para minimizar el error debido a la extrapolación de las curvas de ΔL vs. T . Los resultados de dilatometría son útiles para medir la fracción de muestra que transforma $f^{hcp \rightarrow fcc}$. De acuerdo con el método descrito en la Ref. [117], dicha fracción transformada se puede evaluar en términos del cambio de longitud y del cambio de volumen correspondientes a una transformación completa, en este caso la retransformación, usando la siguiente expresión:

$$f^{hcp \rightarrow fcc} = \frac{3 \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^{hcp \rightarrow fcc}}{\left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{hcp \rightarrow fcc}} \quad \text{Ecuación 6-12}$$

Donde, ΔL es la variación de longitud debido a la transformación, L_0 es la longitud de la muestra a TA y $\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^{hcp \rightarrow fcc}$ se obtiene de las mediciones de dilatometría [117] como se mostró en la Figura 6-3. El cambio de volumen relativo correspondiente al 100 % de transformación $\left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{hcp \rightarrow fcc}$ se calcula a partir de los parámetros de red de ambas celdas unitarias, los cuales fueron mostrados en el Capítulo 5. Los resultados obtenidos para el grupo de aleaciones estudiadas en este trabajo se enumeran en la Tabla 6-2. La fracción transformada parece ser independiente de la composición de la aleación y podría aproximarse con un valor de 0,5 para todo el grupo.

Tabla 6-2. Cambio de longitud relativo debido a la transformación martensítica medido por dilatometría, diferencia relativa de volumen medida por difracción de rayos X, fracción de fase transformada determinada a partir de estos dos parámetros.

Aleación	$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^{hcp \rightarrow fcc}$ [%] Dilatometría	$\left(\frac{\Delta V}{V} \right)^{hcp \rightarrow fcc}$ [%] XRD	$f^{hcp \rightarrow fcc}$
8	0,29	1,71	0,51
5	0,30	1,68	0,53
18F	0,37	1,84	0,60
25M	0,41	1,99	0,61
10	0,38	1,74	0,65
2	0,37	1,92	0,58
24L	0,34	1,72	0,58
3	0,26	1,74	0,44
9	0,36	1,93	0,56
21l	0,32	2,08	0,46
1	0,38	2,08	0,54
6	0,22	1,61	0,41

6.4.3 Resultados de calorimetría

La transformación martensítica es una transición de primer orden. Una muestra que transforma intercambia calor durante la transformación directa (fcc a hcp) y durante la retransformación (hcp a fcc). El calor intercambiado se puede medir por medio de experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Un ejemplo de una medición de DSC se muestra en la Figura 6-4, donde las temperaturas M_S , A_S y A_F están indicadas.

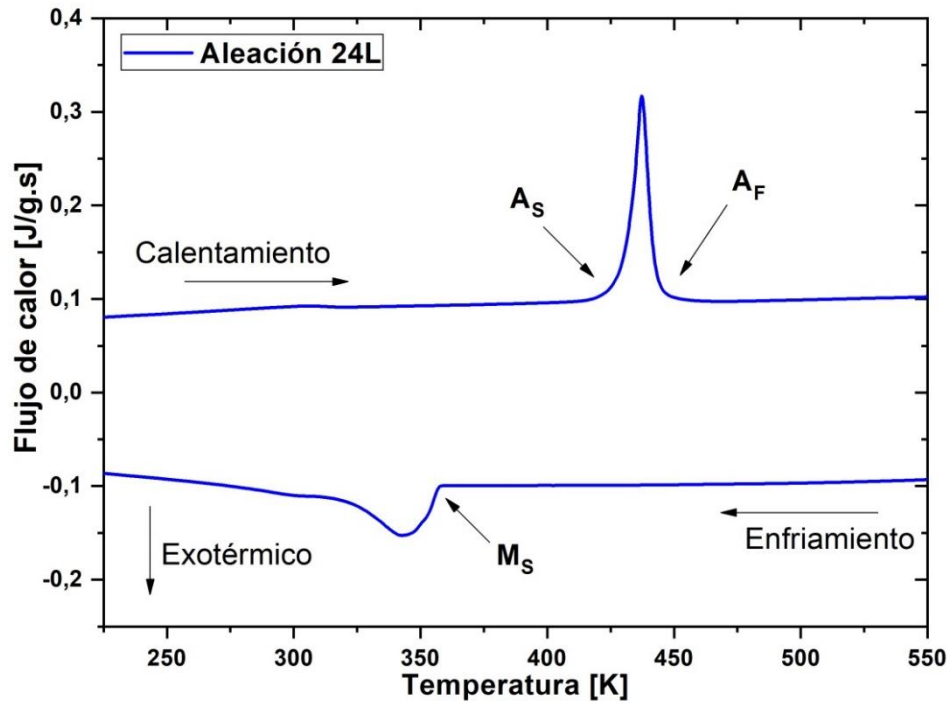


Figura 6-4. Medición de DSC para una muestra as-cast de la aleación 24L. Las temperaturas M_S , A_S y A_F se encuentran indicadas en la figura.

Como puede verse en la Figura 6-4, durante el calentamiento la retransformación aparece como un pico endotérmico que comienza en A_S y termina en A_F . Al enfriarse, el proceso de transformación ocurre cuando la temperatura alcanza el valor de M_S y se caracteriza por un amplio pico exotérmico. La transformación inversa se completa esencialmente en un rango corto de temperatura. Allí, la fase hcp se transforma completamente en fcc durante el calentamiento. Se puede definir una línea de base antes y después de pico de retransformación lo que permite obtener el rango de temperatura de la transformación. El calor intercambiado durante este proceso [117], [119] se puede obtener entonces evaluando el área bajo el correspondiente pico en la curva de flujo de calor vs. Tiempo, la cual se muestra en la Figura 6-5.

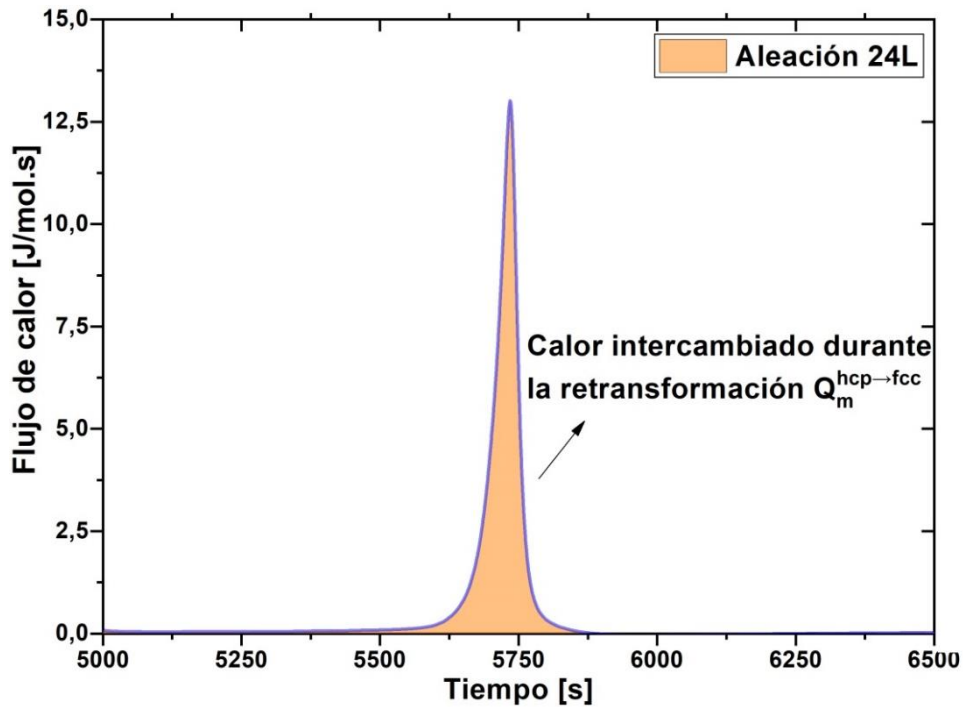


Figura 6-5. Medición de Flujo de calor vs. tiempo para una muestra de la aleación 24L, donde se indica el área bajo la curva con la que se mide el calor intercambiado durante la transformación martensítica inversa.

La transformación directa como se suele denominar a la transformación fcc-hcp, se expande sobre un amplio intervalo de temperatura y, además, no se completa al enfriar. Como se puede ver en la Figura 6-4, es difícil establecer una línea de base en el enfriamiento lo que resultaría en una estimación pobre del calor intercambiado durante la transformación directa. Por esto, las medidas reportadas en la Tabla 6-1 y en la Tabla 6-2 corresponden a la transformación de hcp a fcc.

Para determinar la fuerza motriz de la transformación martensítica, es necesario calcular la entalpía asociada a este proceso a partir de la fracción transformada y del calor intercambiado. Estos parámetros se pueden determinar combinando las mediciones de DSC, XRD y de dilatometría. El cambio de entalpía por unidad de masa transformada se puede calcular utilizando la Ecuación 6-13:

$$\Delta H_m^{hcp \rightarrow fcc} = \frac{Q_m^{hcp \rightarrow fcc}}{f^{hcp \rightarrow fcc}} \quad \text{Ecuación 6-13}$$

$\Delta H_m^{hcp \rightarrow fcc}$ es la diferencia de entalpía molar entre las fases hcp y fcc, $Q_m^{hcp \rightarrow fcc}$ es el calor intercambiado durante la transformación (por mol) medida por medio de DSC durante el calentamiento y $f^{hcp \rightarrow fcc}$ corresponde a la fracción transformada calculada a partir de los resultados de XRD y dilatometría usando la Ecuación 6-12.

La Figura 6-6 muestra la diferencia de entalpía medida como función del contenido de Cr de las aleaciones, las cuales fueron separadas en grupos con contenidos de Mn similares. Se puede ver que todos los valores caen dentro de un rango bien definido sin mostrar alguna tendencia o fuerte variación con la composición química.

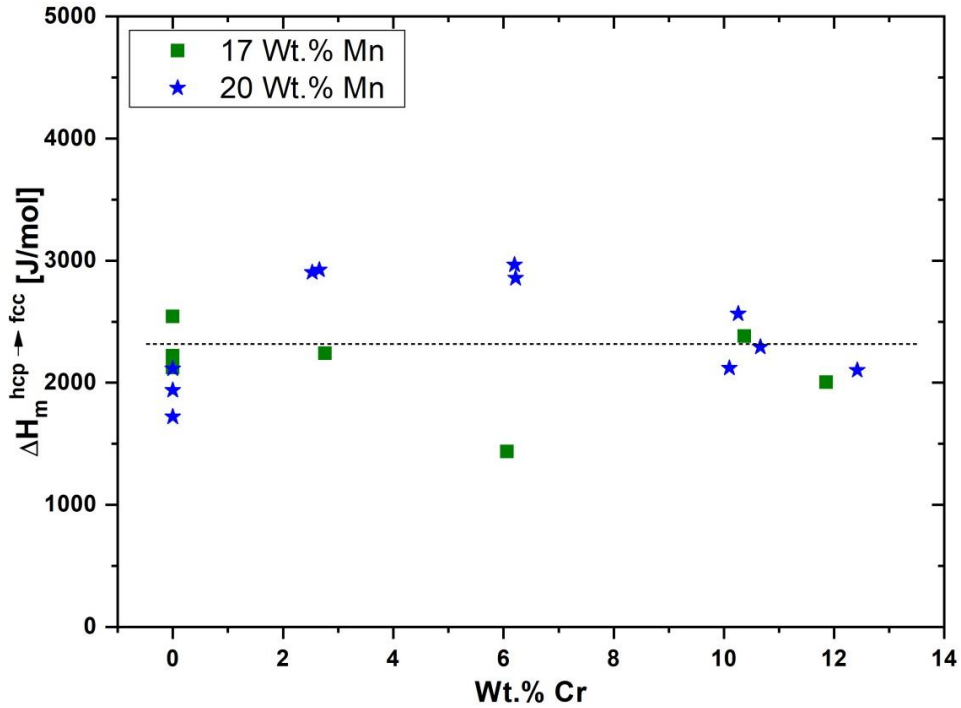


Figura 6-6. Cambio de entalpía asociado a la transformación martensítica inversa como función del contenido de Cr. La línea punteada indica el valor promedio.

Del mismo modo, la Figura 6-7 muestra La diferencia de entalpía en función del contenido de Mn, agrupando a las aleaciones según su contenido de Cr. Nuevamente, los datos no presentan tendencias claras en función de la composición.

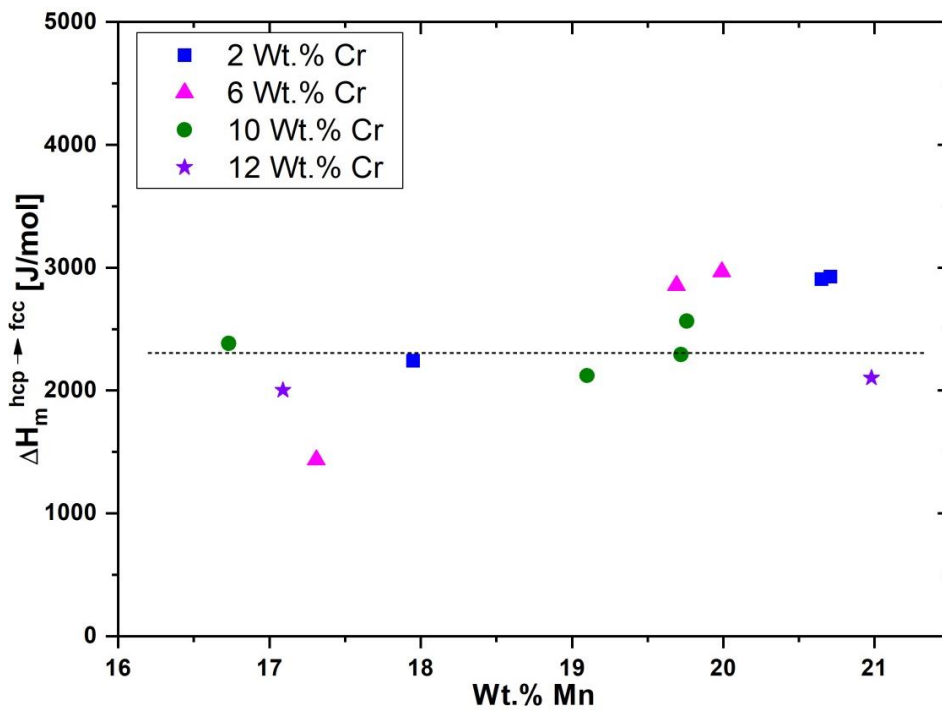


Figura 6-7. Cambio de entalpía asociado a la transformación martensítica inversa como función del contenido de Mn. La línea punteada indica el valor promedio.

Los valores mostrados en la Figura 6-6 y la Figura 6-7 presentan una dispersión asociada principalmente a las diferentes fuentes de error introducidas por cada técnica experimental. En principio, podrían ser bien descritos por el valor medio de $2316 J/mol$, el cual ha sido indicado con una línea punteada en la Figura 6-6 y la Figura 6-7. Este valor será utilizado luego para determinar la fuerza motriz de la transformación martensítica.

Al comienzo de la Sección 6.3, se mostraron las mediciones del calor específico de las fases fcc y hcp para la aleación 7 en la Figura 6-1 (la diferencia no está graficada). Para verificar si la integral presentada en la Ecuación 6-11 es lo suficientemente pequeña en comparación con el cambio de entalpía determinado en A_5 , se realizó el cálculo de la integral. El resultado fue $28,4 J/mol$, que de hecho es un valor insignificante en comparación con el cambio de entalpía de la transformación ($2316 J/mol$).

Tabla 6-3. Calor intercambiado, diferencia de entalpía, ambos determinados durante la transformación inversa de hcp a fcc. También se muestran los valores de la fuerza motriz de la retransformación determinados a partir de mediciones experimentales usando la Ecuación 6-10.

Aleación	$Q_m^{hcp \rightarrow fcc}$ [J/mol]	$\Delta H_m^{hcp \rightarrow fcc}$ [J/mol]	$\Delta G_m^{hcp \rightarrow fcc}$ [J/mol]
8	1224,56	2385,05	-218,74
5	1051,52	1994,09	-165,99
18F	852,53	1432,53	-116,93
25M	1377,11	2253,36	-185,62
10	1372,93	2120,95	-211,70
2	1665,27	2858,48	-206,27
24L	1338,73	2293,30	-171,37
3	1140,56	2566,70	-184,51
9	1645,63	2966,70	-276,68
21I	1333,87	2926,28	-209,88
1	1574,67	2905,85	-242,51
6	869,61	2101,93	-216,37

6.4.4 Fuerza motriz experimental

A partir de los modelos fenomenológicos presentados en el Capítulo 4 para las temperaturas de transformación martensítica, el valor promedio obtenido para el cambio de entalpía y la Ecuación 6-10, se determinaron las curvas experimentales de las fuerzas motrices de la transformación martensítica de hcp a fcc, para todas las aleaciones en las temperaturas de transformación correspondientes. Estos valores se grafican a continuación en la Figura 6-8 en función del contenido de Cr a contenidos de Mn constante y en la Figura 6-9 como una función del contenido de Mn para contenidos de Cr constante.

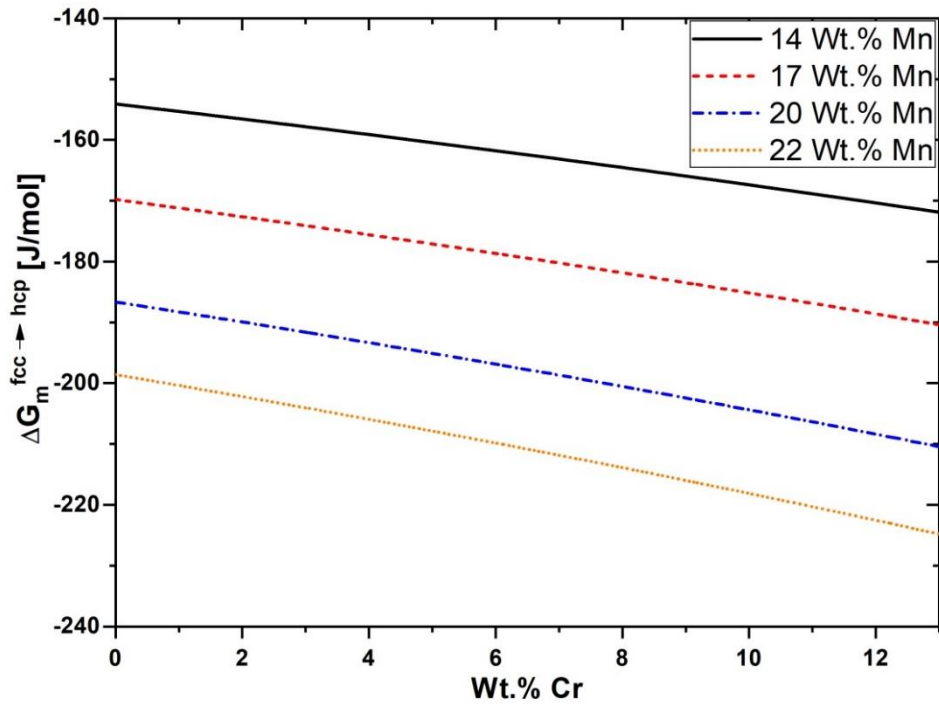


Figura 6-8. Curvas calculadas a partir de los valores experimentales de la fuerza motriz de la transformación martensítica de hcp a fcc como función del contenido de Cr. Los valores de 0 wt.% Cr corresponden a una extrapolación hecha a partir de los valores medidos.

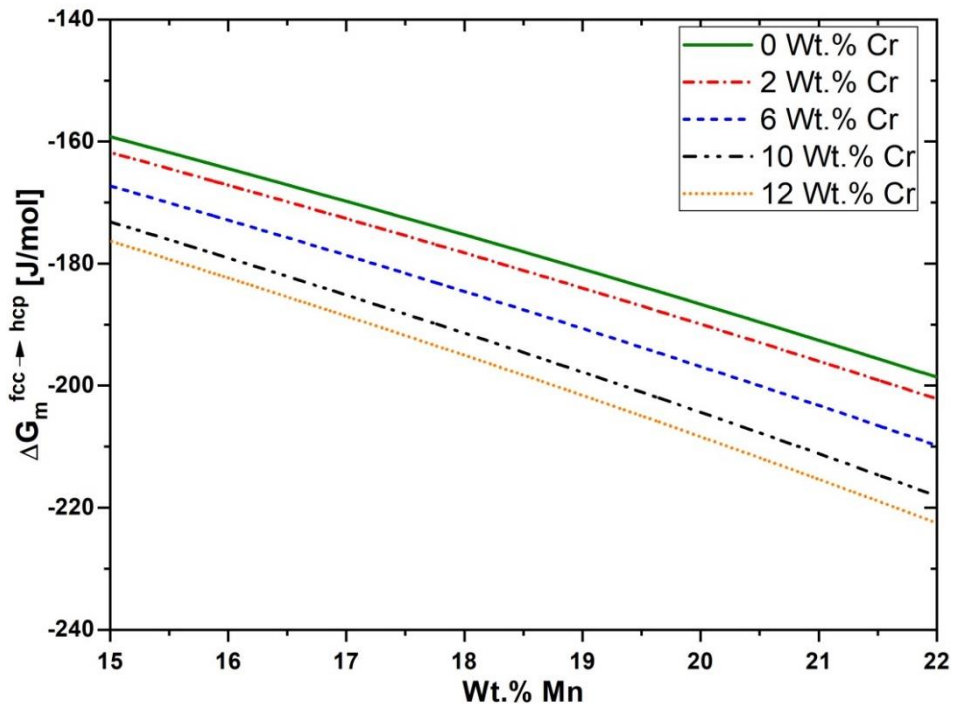


Figura 6-9. Curvas calculadas a partir de los valores experimentales de la fuerza motriz de la transformación martensítica de hcp a fcc como función del contenido de Mn. La curva de 0 wt.% Cr corresponde a una extrapolación hecha a partir de los valores medidos.

Como puede verse en la Figura 6-8 y en la Figura 6-9, a diferencia de la diferencia de entalpía, la fuerza motriz muestra una dependencia con la composición química de las aleaciones. La variación

está asociada a las variaciones de las temperaturas M_S y A_S mostradas en el Capítulo 4. A medida que aumenta el contenido de Cr, el valor absoluto de la fuerza motriz aumenta. Se ha encontrado una tendencia similar en términos del contenido de Mn. La Figura 6-8 y la Figura 6-9 incluyen una curva de 0 wt. % Cr que corresponde a una extrapolación hecha a partir de los valores medidos.

6.5 DISCUSIÓN

6.5.1 Análisis de la medición de variación del calor específico

Varios autores coinciden en el impacto de los efectos magnéticos sobre las transformaciones martensíticas en las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn. El consenso general es que si la transformación martensítica ocurre fuera del rango donde el ordenamiento magnético de la fase fcc tiene lugar, la diferencia de calor específico entre las fases debería ser muy pequeño [65], [70], [100], [114], [115]. La correcta determinación de la fuerza motriz está fuertemente relacionada con las aproximaciones descritas en Sección 6.1, por lo cual es necesario analizar si se cumplen todas las condiciones. Primero, el ΔC_p entre las fases fcc y hcp tiene que ser razonablemente pequeño; segundo, la integral de $\Delta C_p dT$ entre T_0 y A_S debe ser despreciable en comparación con el valor del cambio de entalpía. El primer punto fue abordado en la Sección 6.1. No fue posible medir directamente el C_p^{hcp} porque no se pudo preparar una muestra que contuviera solamente la fase martensita hexagonal. Incluso después de tratamientos de deformación en frío, siempre hubo una cantidad detectable de fase fcc retenida. Sin embargo, fue posible preparar una muestra que solo contuviera la fase fcc mediante el laminado de la aleación a una temperatura intermedia, donde la deformación plástica introducida fue suficiente para evitar la nucleación de la martensita inducida térmicamente [67]. Luego, se compararon las mediciones de C_p obtenidas de una muestra que contenía ambas fases y de una muestra que contenía solo fcc (Figura 6-1). Se evaluó la diferencia ΔC_p , siendo de aproximadamente el 2,5 % de los valores absolutos de C_p . Si se considera que las fracciones transformadas medidas en estas aleaciones son aproximadamente 0,5; es seguro atribuir esta diferencia en el calor específico medido a la presencia del 50 % de fase hcp en el material. Entonces, la verdadera diferencia ΔC_p sería aproximadamente el 5 % del valor de C_p para cada una de las fases involucradas, lo que representa una diferencia pequeña, que permite mantener las aproximaciones consideradas durante el análisis termodinámico. Para analizar el segundo punto, la integral presentada en Ecuación 6-11 fue evaluada. El resultado obtenido es menos del 1,5 % del valor de la entalpía de transformación. Esto proporciona confianza a los datos determinados a partir de las mediciones experimentales. En este caso, la fracción transformada ya había sido incluida en el cálculo.

6.5.2 Cambio de entalpía

La Figura 6-6 y la Figura 6-7 no muestran una clara dependencia del cambio de entalpía con el contenido de Cr o de Mn. Los valores medidos permanecen en una banda entre 1000 J/mol y 3000 J/mol. Estos datos pueden ser analizados comparándolos con los resultados encontrados para otros sistemas basados en Fe-Mn. Por ejemplo, en el sistema Fe-Mn la entalpía tiende a disminuir cuando el contenido de Mn aumenta [103], [117], mostrando valores entre 1000 J/mol y 2500 J/mol. Si se considera el sistema Fe-Mn-Co, los valores de entalpía tienden a aumentar con la adición de Co en comparación con el sistema binario [119]. Las medidas varían entre 2000 J/mol y 2500 J/mol. Otro sistema bien investigado, Fe-Mn-Si, muestra una disminución en el cambio de entalpía con la adición de Si respecto al sistema binario. Allí, los valores permanecen entre 1000 J/mol y 1500 J/mol [103]. Los datos aquí presentados, y los reportados en la bibliografía se

muestran en la Figura 6-10. Como se puede ver, todos los valores caen en el rango establecido por sistema Fe-Mn-Cr, entre 1000 J/mol y 3000 J/mol (líneas punteadas en la Figura 6-10).

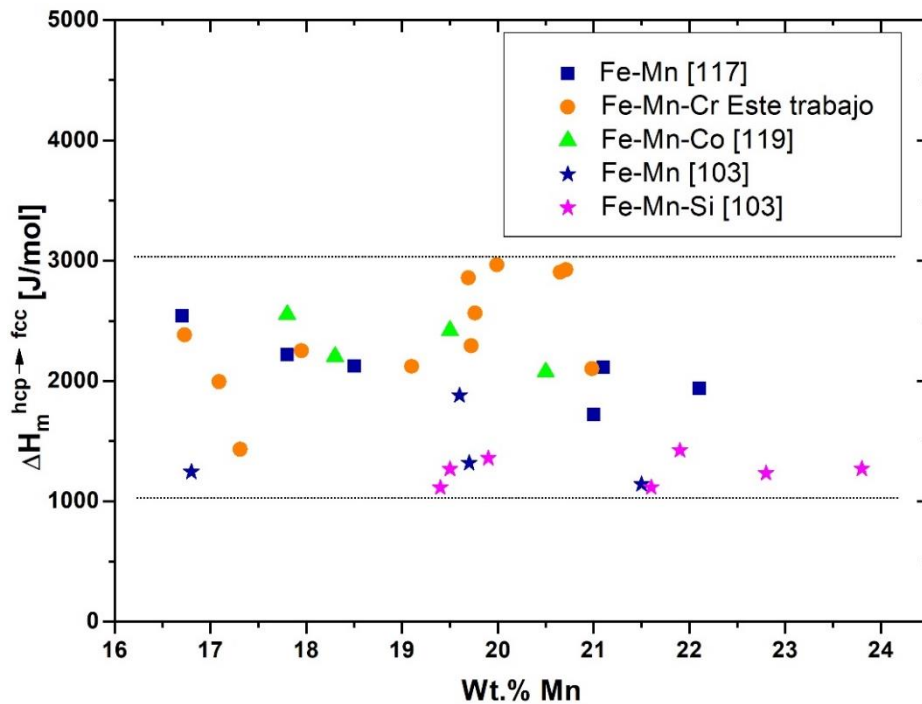


Figura 6-10. Cambio de entalpía asociado a la transformación martensítica para diferentes sistemas basados en las aleaciones de Fe-Mn graficados en función de la composición de Mn.

6.5.3 Dependencia de la fuerza motriz con la composición

Según el análisis realizado anteriormente, se puede considerar que la fuerza motriz a la temperatura de transformación directa es igual a la correspondiente a la temperatura de retransformación. La Figura 6-8 y la Figura 6-9 resumen los resultados encontrados para la determinación experimental de la fuerza motriz de la transformación martensítica de hcp a fcc en el sistema Fe-Mn-Cr. La dependencia de la fuerza motriz con la composición está fuertemente relacionada con la dependencia de las temperaturas de transformación martensítica con la composición. Se observa que la fuerza motriz tiene una mayor dependencia con el contenido de Mn que con el contenido de Cr. En ambos casos, el valor absoluto tiende a aumentar cuando los contenidos de Mn y Cr aumentan. Los valores absolutos de las fuerzas motrices determinadas experimentalmente para el sistema Fe-Mn-Cr con composiciones entre $16 < \text{wt. \% Mn} < 22$ y $2 < \text{wt. \% Cr} < 12$ varían entre 165 J/mol y 240 J/mol .

Como no se ha encontrado en la literatura ninguna otra determinación experimental de las fuerzas motrices, parece razonable comparar los valores obtenidos con los calculados a partir de modelos termodinámicos en otros sistemas basados en Fe-Mn. En el caso de las aleaciones binarias Fe-Mn hay valores reportados que varían entre 70 J/mol y 120 J/mol [70]. Yang *et al.* presentan cálculos para sistemas con alto contenido de Mn ($> 11 \text{ wt. \%}$) [101]. Estos autores utilizaron la base de datos TCFE6 de Thermo-Calc y encontraron valores absolutos de fuerza motriz muy grandes, incluso de hasta 2000 J/mol . Ellos explicaron que estos resultados podrían estar afectados por la calidad de la base de datos utilizada, ya que no tiene suficientes datos para la fase martensita a bajas temperaturas [101]. Nakano *et al.* también modelaron sistemas Fe-Mn [100] mediante la aplicación de un modelo de solución sustitucional con mezcla aleatoria en dos subredes: una red sustitucional

y una intersticial. Ellos usaron datos tomados de la base de datos SGTE [111], y los valores absolutos calculados para las fuerzas motrices dieron entre $113,6 J/mol$ y $173,1 J/mol$ para aleaciones con contenido de Mn entre $15 < wt. \% Mn < 20$. Lee *et al.* usaron un modelo de solución regular para el sistema Fe-Mn [120]. Este modelo se basó en la información de las temperaturas de transformación martensítica que ellos mismos midieron y que encontraron en la literatura. Los valores absolutos de las fuerzas motrices calculadas permanecen entre $68 J/mol$ y $120 J/mol$ para aleaciones en el rango de composición entre $16 < wt. \% Mn < 24$. La información adicional comprende un par sistemas de aleaciones ternarias. Los valores absolutos de las fuerzas motrices para aleaciones de Fe-Mn-Co que contiene entre $5,1 < wt. \% Co < 8,9$ varían entre $88 J/mol$ y $152 J/mol$ [99]. Para el sistema Fe-Mn-Si con $1 < wt. \% Si < 5,9$ los valores varían entre $40 J/mol$ y $117 J/mol$ [72]. Los resultados obtenidos en el presente trabajo son del mismo orden de magnitud comparados con los valores reportados en la literatura excepto en el caso de los datos obtenidos por Yang *et al.* donde la diferencia de un orden de magnitud es notable [101].

6.5.4 Validación de los resultados

La información presentada anteriormente podría resumirse al considerar que los valores absolutos calculados para las fuerzas motrices de la transformación martensítica de fcc a hcp en diferentes sistemas basados en Fe-Mn están en un rango entre $40 J/mol$ y $175 J/mol$. Entonces, una primera conclusión sería que los valores actuales, basados en información experimental, comparten parte de este rango. También es importante decir que las fuerzas motrices medidas a partir del presente método alcanzan niveles que son consistentes con la transformación en cada caso. Es decir, Los valores medidos de $\Delta G^{hcp \rightarrow fcc}$ no solo están cerca de los calculados a partir de modelos sino que también son lo suficientemente altos como para permitir superar la barreras que se oponen a la transformación [109]. Los resultados del presente capítulo fueron publicados en la revista Journal of Alloys and Compounds [121].

6.6 CONCLUSIONES

1. Se determinaron experimentalmente las fuerzas motrices de la transición martensítica de hcp a fcc para 12 aleaciones ternarias de Fe-Mn-Cr en un amplio rango de composición, en el cual se cumple que $M_S > T_N$.
2. Varias magnitudes fueron determinadas: las temperaturas de transformación martensítica, la fracción de austenita que transforma a martensita, el cambio de entalpía entre la austenita fcc y la martensita hcp, el calor específico de las fases involucradas en función de la temperatura y las temperaturas de equilibrio de la transformación.
3. Se determinó la dependencia de la fuerza motriz con los contenidos de Mn y de Cr.

7 NUCLEACIÓN DE LA MARTENSITA HCP

7.1 INTRODUCCIÓN

Como ya fue mencionado, el interés en las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn se debe a que poseen excepcionales propiedades mecánicas y funcionales relacionadas con sus distintos mecanismos de deformación [14]. Una de las principales características de estas aleaciones es que pueden presentar tres transiciones martensíticas, fcc-bcc, fcc-hcp y bcc-fcc (pseudoeelasticidad), dependiendo de la composición de las aleaciones [14]. Estas transiciones pueden inducirse térmica o mecánicamente, y pueden conducir al efecto memoria de forma y/o al efecto pseudoeelástico, ambos fenómenos muy atractivos desde el punto de vista científico y tecnológico [4], [17], [20], [83], [85], [88], [122], [123]. Las aleaciones que presentan la transformación martensítica fcc-hcp tienen varias propiedades asociadas, como una alta capacidad de amortiguación [7], [124]–[126] y un comportamiento particular a la fatiga con bajo número de ciclos [127].

Dado que la transformación fcc-hcp juega un papel muy importante en las propiedades mecánicas del material, se hace necesario estudiar el mecanismo de nucleación de la martensita hcp. Según el modelo de Olson y Cohen, una falla de apilamiento formada por la disociación de una dislocación perfecta en la fase fcc, que tenga una secuencia de apilamiento correspondiente al plano basal de la estructura hcp, se convierte en un embrión de hcp [109]. Cuando la fuerza motriz de la transformación es lo suficientemente grande como para compensar la energía de deformación y la energía superficial requeridas, el embrión se vuelve un núcleo de hcp y puede crecer, permitiendo la transformación. Es importante notar que las barreras energéticas mencionadas, es decir, la energía de deformación y la energía superficial son suficientes para comprender el mecanismo de nucleación y crecimiento de la estructura hcp en una matriz fcc [70], [109].

En el presente capítulo se busca analizar cada uno de los componentes energéticos que intervienen en la nucleación de la martensita en las aleaciones Fe-Mn-Cr, estos son, la energía de deformación, la energía superficial, la fuerza motriz de la transformación, la energía de falla de apilamiento y por último el núcleo crítico, que es el tamaño necesario que debe tener un defecto para que se considere la formación espontánea de un núcleo a la temperatura M_S .

7.2 MODELO DE OLSON Y COHEN

En 1976 Olson y Cohen presentaron un formalismo para describir la nucleación de martensita en la transformación martensítica fcc-hcp [109]. La nucleación se describe en función de un mecanismo donde la formación de un embrión se produce a través de una falla de apilamiento que se origina en un defecto cristalino preexistente. La energía de Gibbs de este embrión se define a partir de dos contribuciones principales, un término energético que tiene que ver con dislocaciones y otro que tiene que ver con fallas de apilamiento. Así, el crecimiento espontáneo de un embrión se relaciona con la desaparición de la contribución energética de la falla de apilamiento a la temperatura M_S .

El mecanismo propuesto por estos autores tiene en cuenta la naturaleza heterogénea de la transformación martensítica, las relaciones de orientación de la transformación, y el carácter atómico de la cinética de la transformación. La base para este mecanismo son los siguientes conceptos: 1) una secuencia de pasos que llevan a una partícula nucleante desde un máximo a un mínimo estado de coherencia, 2) el primer paso consiste en fallas en los planos de apilamiento compacto en la fase matriz, el desplazamiento de la falla se deriva de un defecto preexistente, 3) los siguientes pasos en el proceso de nucleación suceden de manera tal de no rotar el plano de la falla. Una falla de apilamiento intrínseca se puede formar por el movimiento de una dislocación

parcial de Shockley en un plano de apilamiento compacto. El movimiento de este tipo de dislocaciones cada dos planos compactos produce un cristal con estructura hcp. En consecuencia, una falla de apilamiento intrínseca es un embrión de hcp que tiene dos planos de espesor.

Por lo tanto, Olson y Cohen consideraron que para crear un embrión formado por n planos atómicos que pueda alcanzar un tamaño crítico para convertirse en un núcleo de hcp, la fuerza motriz ($\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp}$) debe ser lo suficientemente alta para superar la resistencia a la transformación, es decir, la suma de las barreras energéticas. Esta resistencia a la transformación incluye la energía de deformación acumulada necesaria para iniciar la transformación (E_m^{st}) y la energía superficial correspondiente a las interfaces entre austenita y martensita (E^{sur}) [109]. El superíndice st en el término de energía de deformación proviene de "strain", deformación en inglés y el superíndice sur en el término de energía superficial proviene de "surface", superficie en inglés. Esta condición se puede escribir como:

$$\tau(n) = n\rho(\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp} + E_m^{st}) + 2E^{sur} \quad \text{Ecuación 7-1}$$

Donde $\tau(n)$ es el cambio de energía resultante de la formación de un núcleo hcp en la matriz fcc. Su magnitud depende del tamaño del núcleo, es decir, el número de planos n , y de ρ (la densidad atómica en un plano compacto expresada en mol/m^2). En el caso de una matriz fcc, este término está relacionado con el parámetro de red de la fase fcc (a_{fcc}), de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3} \cdot N_A \cdot (a_{fcc})^2} (\text{mol}/\text{m}^2) \quad \text{Ecuación 7-2}$$

En la Ecuación 7-1, $\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp}$ es negativo en el intervalo de temperaturas donde tiene lugar la transición martensítica de fcc a hcp. El subíndice m utilizado en la Ecuación 7-1 indica que las magnitudes son molares. Es relevante notar que esta ecuación permite obtener la energía de falla de apilamiento (SFE) considerando $n = 2$, es decir, $SFE = \tau(n = 2)$. Por otra parte, es también posible calcular el tamaño crítico del núcleo de hcp, que correspondería al valor n que hace que $\tau(n) = 0$.

El análisis mencionado ha sido utilizado por varios autores para describir la nucleación de la transformación fcc-hcp en diferentes aleaciones. Por ejemplo, este formalismo ha sido utilizado recientemente en un artículo sobre Fe-Mn [104], en el ternario Fe-Mn-Si [128] y un nuevo estudio sobre aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn [97].

7.3 ENERGÍA DE DEFORMACIÓN

El término de energía de deformación requiere el análisis de la micromecánica asociada a la nucleación y del uso de la teoría de la elasticidad lineal para estimarlo. En lo que sigue se mostrará cómo la determinación precisa de los parámetros de red de cada fase y del cambio de volumen entre ellas se puede utilizar para estimar la energía de deformación elástica. Un análisis similar fue usado por Cotes *et al.* en la Ref. [70] para determinar el término de energía de deformación en aleaciones de Fe-Mn. En ese caso, los valores de energía de deformación correspondían a aproximadamente el 20 % de la fuerza motriz necesaria para la transformación a la temperatura

M_S . Esto implica que el término de la energía de deformación no puede despreciarse en la Ecuación 7-1, una aproximación que aparece a menudo en la literatura [97], [104], [120], [129]. Por lo tanto, determinar la energía de deformación es relevante para analizar la nucleación de la martensita hcp.

Siguiendo el mismo procedimiento utilizado en [70], es posible estimar la energía de deformación basados en la teoría elástica lineal y considerando la nucleación de una placa coherente en un medio isotrópico. Esta estimación resume dos contribuciones, un término de energía asociado a un componente de dilatación E_m^{dil} y un componente de corte E_m^{sh} [70]:

$$E_m^{st} = E_m^{dil} + E_m^{sh} \quad \text{Ecuación 7-3}$$

En particular, el componente de dilatación depende principalmente del cambio de volumen entre fcc y hcp (ΔV_m) relativo al volumen de la matriz (V_m^{fcc}), y también de las constantes elásticas, es decir, el módulo de corte (μ) y el coeficiente de Poisson (ν), como se muestra en la Ecuación 7-4 [70]:

$$E_m^{dil} = \frac{2(1-\nu)}{9(1+\nu)} \cdot \mu \cdot V_m^{fcc} \left(\frac{\Delta V_m}{V_m^{fcc}} \right)^2 \quad \text{Ecuación 7-4}$$

El componente de corte se puede obtener usando la siguiente expresión [70]:

$$E_m^{sh} = \frac{2(7-5\nu)}{45(1-\nu)} \cdot \mu \cdot V_m^{fcc} \cdot (\varepsilon_{33})^2 \quad \text{Ecuación 7-5}$$

Donde ε_{33} es el componente diagonal del tensor de deformaciones a lo largo del eje c, $\varepsilon_{33} = \frac{c_{fcc} - c_{hcp}}{c_{fcc}}$, y c_{fcc} es la distancia interatómica en la estructura fcc evaluada en la dirección del eje c de la fase hcp, es decir, la distancia entre planos compactos del tipo (111), $c_{fcc} = \frac{2}{\sqrt{3}} a_{fcc}$. La Ecuación 7-5 tiene en cuenta que la principal contribución a la variación en los parámetros de red de las aleaciones Fe-Mn-Cr analizadas, tiene lugar a lo largo del eje c de la fase hcp de la misma manera que ocurre en el sistema binario Fe-Mn.

Para realizar una estimación numérica de ambas contribuciones a la energía de deformación, se usaron los parámetros de red medidos en el Capítulo 5, con los cuales se calculó el cambio de volumen entre las fases. Además, debido a que no han sido reportadas las constantes elásticas asociadas al sistema Fe-Mn-Cr, se utilizó como primera aproximación las informadas para las aleaciones binarias Fe-Mn ($\nu = 1/3$ y $\mu = 5,2 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$) [70]. Los resultados se muestran a continuación en la Tabla 7-1.

Tabla 7-1. Aleaciones utilizadas, composiciones químicas, componentes de dilatación y de corte de la energía de deformación y energía de deformación.

Aleación	wt.% Mn	wt.% Cr	E_m^{dil} [J/mol]	E_m^{sh} [J/mol]	E_m^{st} [J/mol]
19G	13,7	2,6	27,40	13,21	40,60

8	16,7	10,4	22,12	12,29	34,41
5	17,1	11,9	20,77	10,82	31,59
18F	17,3	6,1	24,04	14,66	38,70
25M	17,9	2,8	27,09	14,73	41,82
10	19,1	10,1	18,87	9,93	28,80
4	19,6	12,1	20,25	9,93	30,17
3	19,8	10,2	20,21	10,67	30,88
9	20,0	6,2	22,18	13,35	35,53
21I	20,7	2,7	25,89	14,51	40,41
6	21,0	12,4	21,28	11,36	32,65
26N	22,9	10,7	20,90	11,08	31,98
B-1	16,9	0	20,34	11,71	32,05
B-2	20	0	31,23	20,75	51,97

La Figura 7-1 muestra los resultados obtenidos a partir de la Ecuación 7-3, la Ecuación 7-4 y la Ecuación 7-5, para la energía de deformación en función del contenido de Cr de las aleaciones, las cuales fueron separadas en dos grupos con contenidos de Mn similares. Se observa claramente que la energía de deformación disminuye a medida que aumenta el contenido de Cr. Los valores obtenidos de la energía de deformación para 0 wt. % Cr se calcularon utilizando los parámetros de red medidos por Marinelli *et al.* en el sistema binario Fe-Mn [93]. Como se puede notar, estos valores concuerdan con los obtenidos utilizando los datos para el ternario Fe-Mn-Cr en el Capítulo 5, si se extrapola a contenido de Cr cero utilizando las tendencias presentadas en la Figura 7-1.

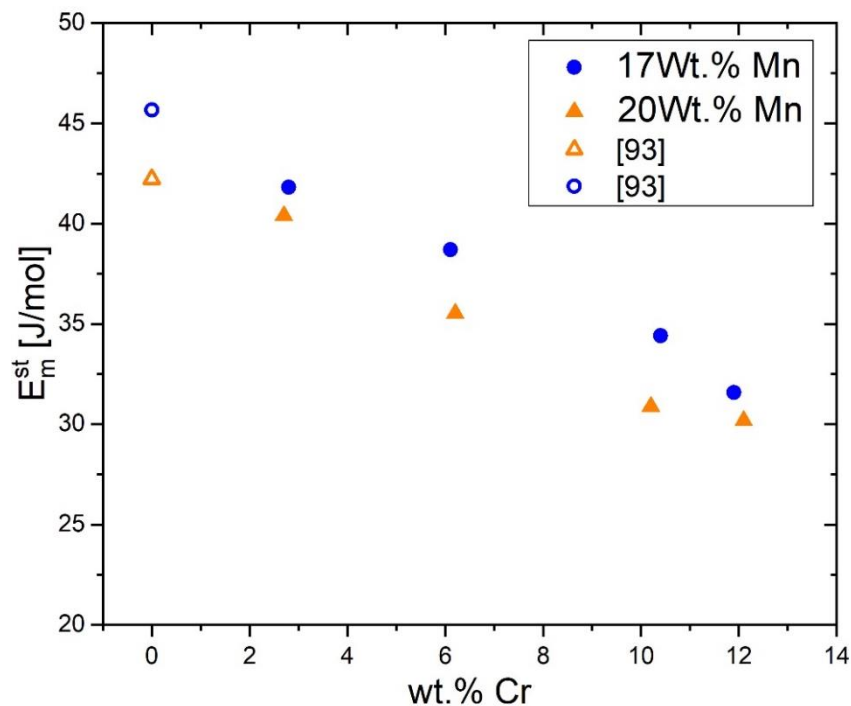


Figura 7-1 Energía de deformación calculada para las aleaciones de Fe-Mn-Cr presentadas en la Tabla 7-1, como función del contenido de Cr, para contenidos constantes de 17 wt. % Mn y de 20 wt. % Mn. Los valores obtenidos de la energía de deformación para 0 wt. % Cr se calcularon utilizando los parámetros de red medidos por Marinelli *et al.* en el sistema binario Fe-Mn [93]

Del mismo modo, la Figura 7-2 muestra la energía de deformación en función del contenido de Mn, agrupando a las aleaciones según su contenido de Cr. Acá se puede ver que los datos no presentan tendencias claras en función de la composición de Mn.

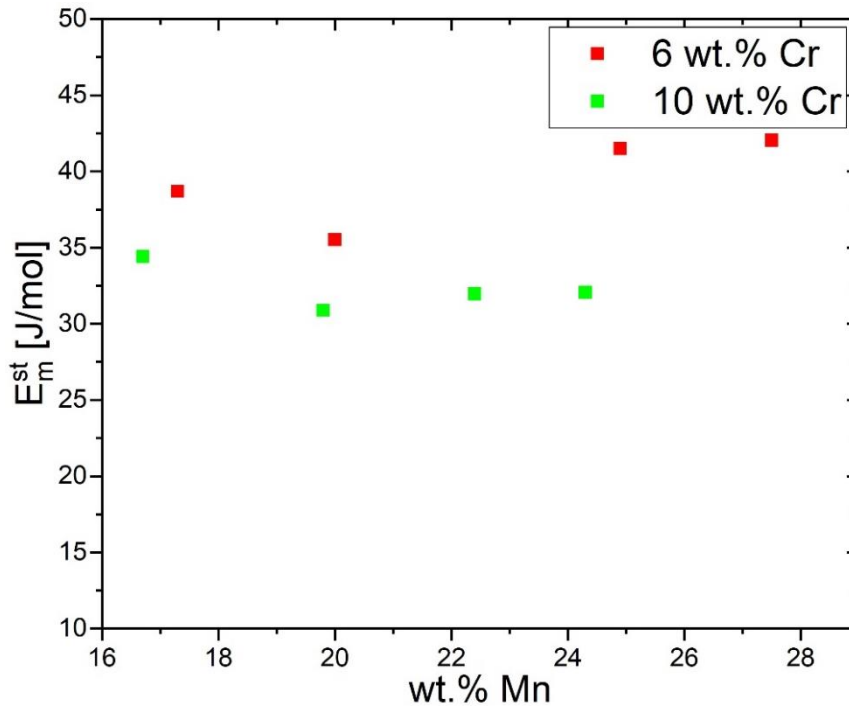


Figura 7-2. Energía de deformación calculada para las aleaciones de Fe-Mn-Cr presentadas en la Tabla 7-1, como función del contenido de Mn, para contenidos constantes de 6 y de 10 wt.% Cr.

A partir de los resultados mostrados en la Figura 7-1, la Figura 7-2, y considerando el efecto de Cr sobre el cambio de volumen entre fcc y hcp (Capítulo 5), se puede esperar que la adición de este elemento afecte favorablemente el efecto memoria de forma, ya que esto debería favorecer la reversibilidad de la transformación.

Finalmente, un resultado interesante y significativo de la presente sección es que, para el rango de composiciones analizado la energía de deformación alcanza valores cercanos a los 40 J/mol , cantidad que no debe ser despreciada, teniendo en cuenta que los valores absolutos de las fuerzas motrices involucradas son cercanos a los 200 J/mol , valor que se va a discutir en detalle más abajo en la Sección 7.5.

7.4 ENERGÍA SUPERFICIAL

La energía superficial corresponde a la energía libre por unidad de área de la interfaz partícula/matriz. En el caso de las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn, varios autores usan valores entre 10 y 15 mJ/m^2 que es un valor típico para metales de transición [97], [107], [120], [130]. Otros calculan esta energía de manera indirecta usando valores experimentales de energía de falla de apilamiento en la Ecuación 7-1 con $n = 2$, resultando en valores entre 13 y 20 mJ/m^2 [70], 15 y 32 mJ/m^2 [104], 5 y 27 mJ/m^2 [131], 10 y 15 mJ/m^2 [109], y 16 mJ/m^2 [100]. Dado que hasta el momento no se han reportado mediciones experimentales de energía de falla de apilamiento en el sistema Fe-Mn-Cr, se decidió usar un valor de 13 mJ/m^2 , el cual es un valor intermedio que encuentra dentro de la mayoría de los intervalos mencionados anteriormente. Un

trabajo futuro concerniente a determinar experimentalmente la energía de falla de apilamiento para el sistema Fe-Mn-Cr podría dar luces con respecto de un valor más acertado para la energía superficial en este sistema.

7.5 FUERZA MOTRIZ

Como se pudo ver en la Sección 7.2, la fuerza motriz es un término energético muy importante en la descripción de la nucleación de la martensita ya que da cuenta de la energía necesaria para que la transformación suceda. La fuerza motriz debe ser suficiente para vencer las barreras energéticas que se oponen a la transformación. Estas se deben, principalmente, a la deformación que se produce en el material debido a la diferencia de volumen entre las fases, a la creación y al movimiento de nuevas interfaces.

Kaufman y Cohen definieron la fuerza motriz de la transformación martensítica como la diferencia entre las energías de Gibbs de cada fase (ΔG), a la temperatura donde se produce la transformación [108]. En el presente capítulo, ΔG_m que es la fuerza motriz molar correspondiente a la transición directa fcc-hcp, se define como $G_m^{hcp} - G_m^{fcc}$. Aquí, se aplicará el concepto de fuerza motriz solo para la transición fcc-hcp. Por este motivo, no se indicará la transición al escribir ΔG . Como se mostró en el Capítulo 6, para determinar experimentalmente la fuerza motriz de la transformación martensítica fcc-hcp en el sistema Fe-Mn-Cr, se utilizó la definición de T_0 como la temperatura a la que las energías de Gibbs de las estructuras fcc y hcp son iguales [108] y se hicieron algunas aproximaciones para obtener una expresión que permitiera determinar la fuerza motriz de la transformación a partir de mediciones experimentales. Para esto se consideró que T_0 depende de las temperaturas M_S y A_S [69], [70], y que para obtener valores experimentales de la fuerza motriz, M_S debe ser mayor que T_N [65], [66].

Teniendo en cuenta lo anterior, en el Capítulo 6 se desarrolló un procedimiento termodinámico para determinar la fuerza motriz de la transformación fcc-hcp a partir de mediciones experimentales. Dicho procedimiento se puede resumir de la siguiente manera: La diferencia de energía de Gibbs entre fcc y hcp a temperatura y presión constantes se puede escribir como $\Delta G|_T = \Delta H|_T - T\Delta S|_T$, donde $\Delta H|_T$ es el cambio de entalpía a la temperatura T y $\Delta S|_T$ es el cambio de entropía correspondiente a la misma temperatura. En $T = T_0$, se tiene que $\Delta G|_{T=T_0} = 0$ y por lo tanto, $\Delta H|_{T_0} = T_0\Delta S|_{T_0}$. Cerca de la temperatura de transformación el cambio de entropía se puede aproximar como $\Delta S|_T = \Delta S|_{T_0} = \frac{\Delta H|_{T_0}}{T_0}$. Esto requiere que la diferencia de calor específico entre las fases sea pequeña dentro del intervalo de temperatura de T a T_0 . Adicionalmente, el cambio de entalpía también se puede considerar como independiente de la temperatura, es decir, $\Delta H|_{T_0} = \Delta H|_T$, si se cumple el mismo requisito de la diferencia de calor específico. Usando ambas aproximaciones, la diferencia entre las energías de Gibbs correspondientes a las estructuras fcc y hcp se puede escribir como $\Delta G|_T = \Delta H|_T - T \frac{\Delta H|_{T_0}}{T_0}$, por lo cual se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta G_m|_T = \frac{\Delta H_m|_{T_0}(T_0 - T)}{T_0} = \frac{\Delta H_m|_T(T_0 - T)}{T_0} \quad \text{Ecuación 7-6}$$

En las condiciones mencionadas, todas las magnitudes del miembro derecho de la Ecuación 7-6 se pueden determinar a partir de mediciones experimentales. Por ejemplo, T_0 se obtiene como el

promedio entre M_S y A_S (temperaturas críticas de transición), las cuales han sido determinadas a partir de mediciones de resistencia eléctrica y dilatometría. El cambio de entalpía molar ($\Delta H_m|_{T_0}$) depende de la fracción de fase transformada de las aleaciones (la cual se puede determinar mediante dilatometría y difracción de rayos X) y del calor intercambiado durante la transformación (medido con calorimetría diferencial de barrido, DSC).

Las curvas calculadas a partir de las fuerzas motrices determinadas experimentalmente para el sistema Fe-Mn-Cr a las temperaturas de transformación se muestran en la Figura 7-3 como función del contenido de Cr para diferentes cantidades de Mn. La fuerza motriz depende de la composición química a través de las temperaturas de transformación martensítica, ya que en el capítulo 6 se demostró que el cambio de entalpía entre fcc y hcp puede considerarse independiente de la composición en el rango de composiciones donde esta transición martensítica tiene lugar. También se vio que el valor absoluto de la fuerza motriz aumenta cuando el contenido de Cr y de Mn aumentan. Los valores determinados en este trabajo, $-165 \text{ J/mol} < \Delta G_m < -240 \text{ J/mol}$, se encuentran dentro del rango de valores encontrados en la literatura para otros sistemas basados en Fe-Mn [66], [99], [100], [120].

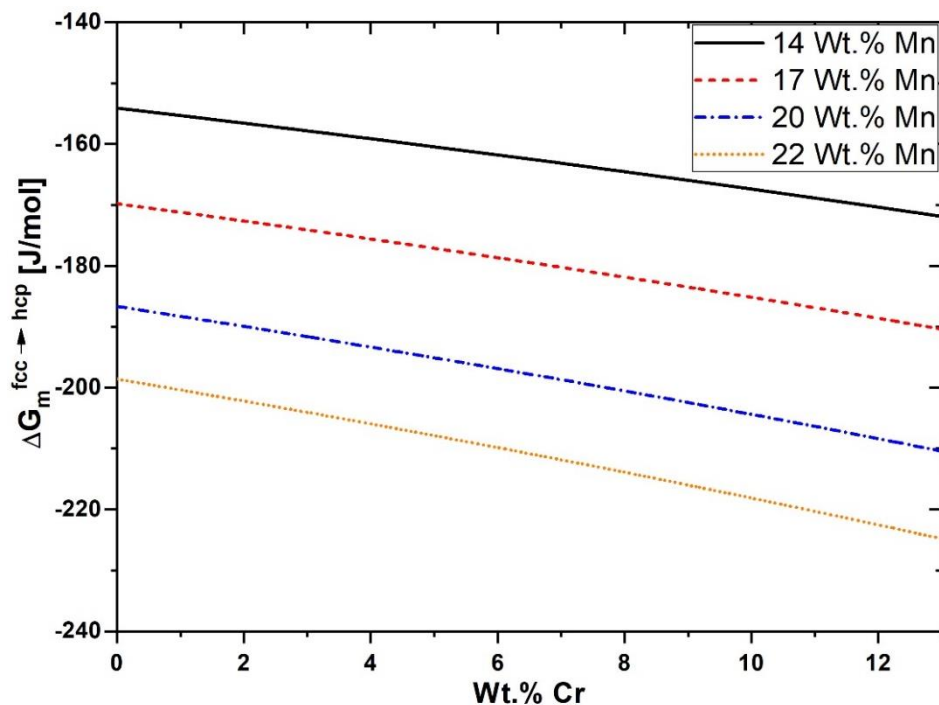


Figura 7-3. Curvas calculadas a partir de los valores experimentales de las fuerzas motrices de la transformación martensítica fcc-hcp a la temperatura M_S como función del contenido de Cr. Los valores de 0 wt. % Cr corresponden a una extrapolación hecha a partir de los valores medidos.

Considerando los valores hallados en la Sección 7.3 para la energía de deformación, en la Sección 7.4 para la energía superficial, y en el Capítulo 6 para la fuerza motriz en M_S , se puede analizar si realmente la fuerza motriz le alcanza a la aleación para cubrir el costo energético que implica la transformación de fase. En la Tabla 7-2 se muestran dichos parámetros.

Tabla 7-2. Parámetros termodinámicos involucrados en la nucleación de la martensita según el modelo de Olson y Cohen. En el parámetro ΔG_m^{mod} , el superíndice mod se refiere al valor de la fuerza motriz hallado a partir de los modelos fenomenológicos de las temperaturas de transformación martensítica, mostrados en el Capítulo 4.

Aleación	ΔG_m^{mod} [J/mol]	E_m^{st} [J/mol]	$\frac{2E^{sur}}{n^*\rho}$ [J/mol]
8	-190,70	34,41	156,29
5	-195,68	31,59	164,10
18F	-187,03	38,70	148,33
25M	-185,54	41,82	143,72
10	-205,75	30,88	174,87
2	-202,30	35,53	166,78
24L	-211,10	30,88	180,22
3	-210,57	30,88	179,69
9	-204,23	35,53	168,70
21I	-202,35	40,41	161,94
1	-201,74	40,41	161,33
6	-223,85	30,17	193,68

Como puede verse en la Tabla 7-2, la fuerza motriz es suficiente para que se produzca la transformación martensítica.

7.6 ENERGÍA DE FALLA DE APILAMIENTO

Como explicaron Olson y Cohen [109], una falla de apilamiento intrínseca es un embrión de hcp con dos planos de espesor ($n = 2$) y la energía de este embrión relativa a la red perfecta, puede ser expresada en términos de la diferencia de energía de Gibbs entre la matriz y la fase resultante, la energía de deformación y la energía superficial; que no es otra cosa que hacer $n = 2$ en la Ecuación 7-1. Por lo tanto, la energía de falla de apilamiento por unidad de área de la falla (en el plano de la falla), se puede escribir como:

$$SFE = 2\rho(\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp} + E_m^{st}) + 2E^{sur} \quad \text{Ecuación 7-7}$$

Es interesante notar que, si se combinan la Ecuación 7-6 y la Ecuación 7-7 se puede obtener una expresión que permite determinar la SFE en función de la temperatura, como se puede ver a continuación:

$$SFE(T) = 2\rho \left(\frac{\Delta H_m^{fcc \rightarrow hcp} (T_0 - T)}{T_0} + E_m^{st} \right) + 2E^{sur} \quad \text{Ecuación 7-8}$$

Está claro que el cambio de entalpía en el primer término del miembro derecho de la Ecuación 7-8 es negativo, lo que conduce a una dependencia lineal positiva de la SFE en función de la temperatura. Este método no requiere ajustar ningún parámetro, ya que es posible obtener cada término de esta ecuación a partir de mediciones experimentales. La dependencia de la SFE con T

es visible, mientras que la variación con la composición química se debe a la dependencia de T_0 con la cantidad de cada componente.

Tomando como ejemplo la aleación 7 (Fe-24,3Mn-10,1Cr) usada en los Capítulos 3, 4 y 5, se puede obtener una dependencia lineal bastante simple de la SFE con la temperatura si se toma un valor de $-2316 J/mol$ como promedio para el cambio de entalpía (Capítulo 6), un valor de $40 J/mol$ para la energía de deformación (sección 7.3), y un valor de $13 mJ/m^2$ para la energía superficial (Sección 7.4). Lo anterior se muestra a continuación en la Figura 7-4.

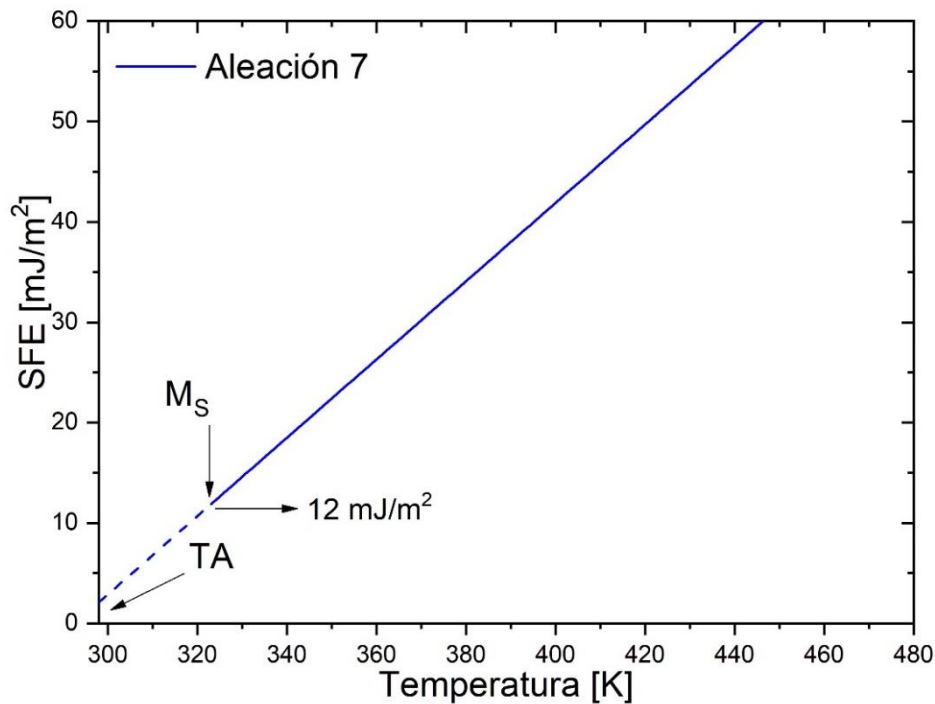


Figura 7-4. Variación de la SFE vs T para la aleación 7, en donde se indica la SFE en M_S y la temperatura ambiente.

Como puede verse en la Figura 7-4, la SFE tiene una dependencia lineal con la temperatura, y en M_S tiene un valor de $12 mJ/m^2$, un valor que según lo reportado en la literatura [100], [131], [132] hace que este tipo de aleaciones se encuentren en régimen TRIP (plasticidad inducida por transformación), es decir, ocurre la formación de martensita hcp. Esto se encuentra de acuerdo con lo reportado por Schumann [133], quien encontró que cuando el valor de SFE es menor que el intervalo de 15 a $20 mJ/m^2$, las dislocaciones perfectas se dividen en dos dislocaciones parciales de Shockley, y la transformación fcc-hcp puede ocurrir debido al movimiento de las dislocaciones parciales.

En la Figura 7-5 se muestra la dependencia de la SFE con la composición de Cr para un contenido de 20 wt. % Mn a la temperatura M_S , para las aleaciones utilizadas en el Capítulo 6, también se incluye el dato del sistema Fe-Mn de la Ref. [120], acá puede verse que al agregar Cr la SFE tiende a disminuir, y entre 2 y 12 wt. % de Cr la SFE disminuye de 16 a $14,5 mJ/m^2$, lo cual se encuentra en línea con lo reportado por Mosecker *et al.* en la Ref. [129] quienes encontraron que la SFE alcanza un mínimo al aumentar el Cr.

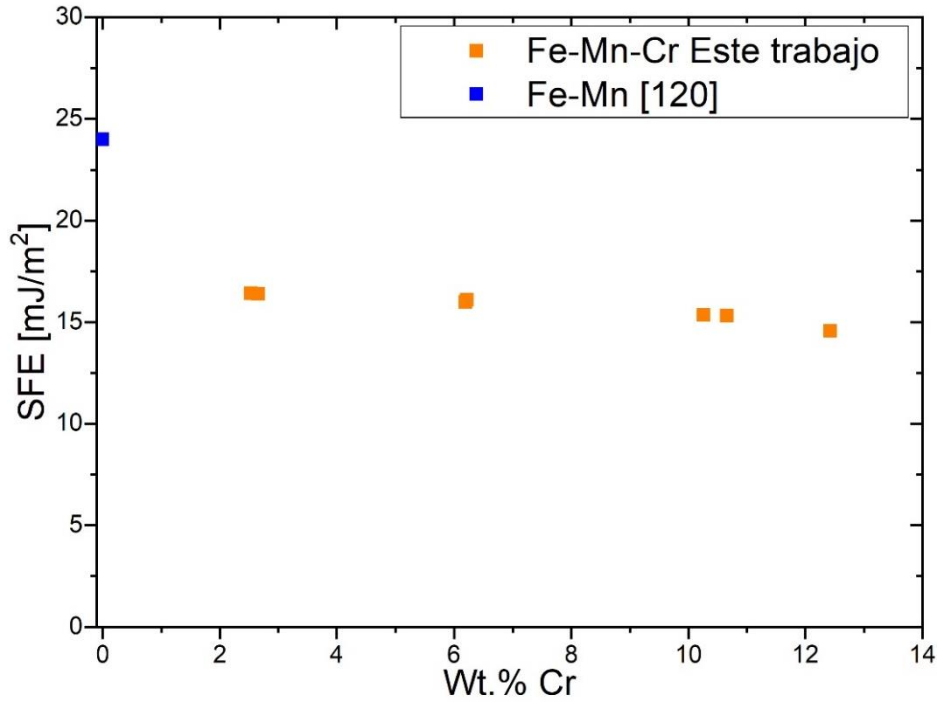


Figura 7-5. Variación de la SFE con la composición de Cr para un contenido de 20 wt. % Mn a la temperatura M_s .

Existen diversas discusiones en la literatura a cerca del efecto del Cr en la SFE en aceros. Por un lado, están los que reportan que al aumentar el contenido de Cr aumenta también la SFE en aleaciones $Fe-Mn-Cr-C$ [134] y $Fe-Cr-Ni$ [135]. Por otro lado, están los que reportan que al aumentar el contenido de Cr el valor de la SFE primero disminuye y luego aumenta, con un mínimo ubicado alrededor de 20 wt. % Cr en aleaciones $Fe-Cr-Ni$ [130], [136]. Por último, están los que reportan que al aumentar el contenido de Cr el valor de la SFE disminuye en aleaciones $Fe-Mn-C$ [137], $Fe-Cr-Ni$ [138] y aceros al carbono [139]. Para confirmar cualquiera de los resultados mencionados se requiere un estudio más extenso en composición de Cr y que incluya resultados de mediciones experimentales de la SFE .

7.7 NÚCLEO CRÍTICO

Teniendo en cuenta la Ecuación 7-1 propuesta por Olson y Cohen, a valores suficientemente negativos de $\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp}$ (obtenidos mediante enfriamiento o aplicación de una tensión), la energía de falla de apilamiento ($SFE = \tau(n = 2)$) se vuelve negativa y da lugar a una condición donde no existe barrera energética que se oponga al crecimiento, y por lo tanto el núcleo de hcp puede crecer espontáneamente [109]. La condición crítica se produce cuando $\tau(n) = 0$, esto significa que, existirá un tamaño crítico del defecto que será capaz de crecer y producir un embrión de martensita espontáneamente a la temperatura M_s . El número de planos compactos que define el tamaño crítico del embrión, n^* , puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$n^* = - \frac{2E^{sur}}{\rho(\Delta G_m^{fcc \rightarrow hcp}(M_s) + E_m^{st})} \quad \text{Ecuación 7-9}$$

Como se vio en la Sección 7.4, el término de energía superficial se considera constante con un valor de $13 \text{ mJ}/\text{m}^2$, en la Tabla 7-3 se muestran los valores calculados para el tamaño crítico del núcleo de martensita.

Tabla 7-3. Aleaciones utilizadas para determinar el tamaño crítico de la partícula nucleante, composición química, fuerza motriz, energía de deformación y tamaño del núcleo crítico. En el parámetro ΔG_m^{mod} , el superíndice mod se refiere al valor de la fuerza motriz hallado a partir de los modelos fenomenológicos de las temperaturas de transformación martensítica, mostrados en el capítulo 4.

Aleación	wt.% Mn	wt.% Cr	ΔG_m^{mod} [J/mol]	E_m^{st} [J/mol]	n^* [planos]
8	13,68	2,62	-190,70	34,41	6
5	16,73	10,37	-195,68	31,59	5
18F	17,09	11,86	-187,03	38,70	6
25M	17,31	6,06	-185,54	41,82	6
10	17,95	2,76	-205,75	30,88	5
2	19,1	10,1	-202,30	35,53	5
24L	19,69	6,22	-211,10	30,88	5
3	19,72	10,66	-210,57	30,88	5
9	19,76	10,26	-204,23	35,53	5
21I	19,99	6,20	-202,35	40,41	5
1	20,65	2,53	-201,74	40,41	5
6	20,98	12,42	-223,85	30,17	5

A partir de los valores determinados (Tabla 7-3), se puede ver que el tamaño crítico del núcleo de martensita para el sistema Fe-Mn-Cr en el rango de composiciones estudiado, es de entre 5 y 6 planos. Estos valores concuerdan con los valores reportados en la literatura [97], [109].

En la Ecuación 7-9, se puede ver que el tamaño del núcleo crítico depende de la composición química a través de la fuerza motriz, ya que los otros dos términos se pueden considerar constantes ($E_m^{\text{st}} \approx 40 \text{ J/mol}$ y $E^{\text{sur}} \approx 13 \text{ mJ}/\text{m}^2$). A partir de estos valores y de los valores de fuerza motriz determinados a partir de los modelos fenomenológicos de las temperaturas de transformación martensítica (Capítulo 4), se graficó la dependencia del tamaño del núcleo crítico con la composición de Cr para contenidos de Mn constante, esto puede verse en la Figura 7-6.

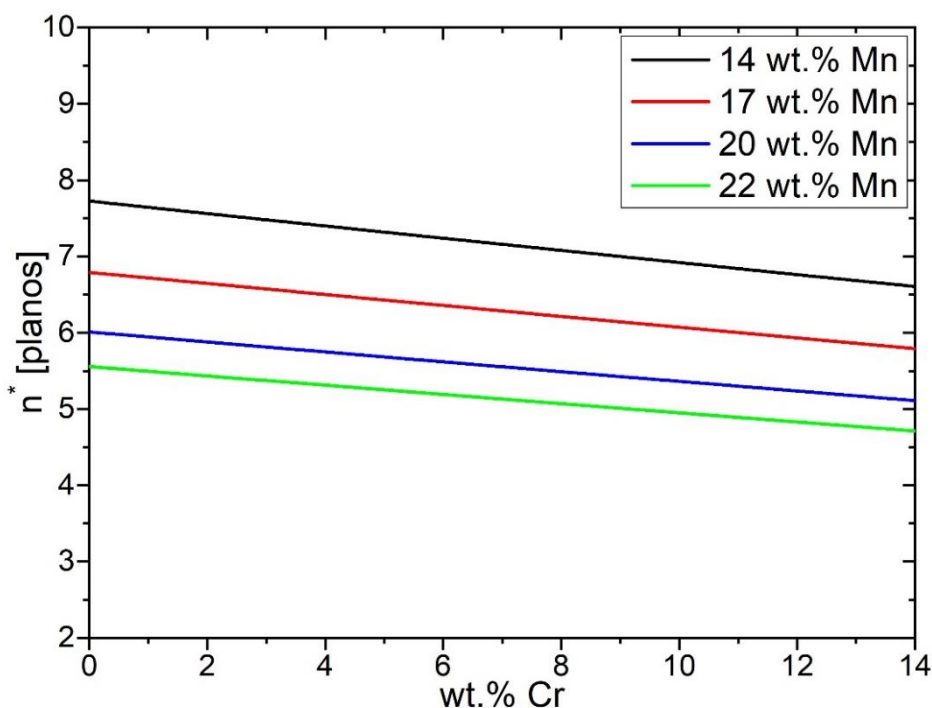


Figura 7-6. Variación del tamaño crítico del núcleo de martensita con el contenido de Cr para contenidos de Mn constante.

En la Figura 7-6 puede verse que, al igual que en la Tabla 7-3 que no existe una variación apreciable del tamaño del núcleo crítico con la composición de Cr y la variación respecto de la composición de Mn tiene que ver con que a mayor cantidad de Mn, pareciera que tiende a disminuir el tamaño del núcleo crítico. Esta tendencia concuerda con lo reportado en la literatura [70] y se ve reflejado en el hecho de que entre $14 < wt.\% Mn < 22$ al menos el 50 % de la aleación transforma a martensita, y esta transformación es fácilmente detectada mediante experimentos de resistencia eléctrica y dilatometría como pudo verse en el Capítulo 4.

7.8 CONCLUSIONES

Se discutieron los aspectos energéticos que intervienen en la nucleación de la martensita hcp a partir de una matriz fcc en el sistema Fe-Mn-Cr, para lo cual se usó el modelo propuesto por Olson y Cohen. Los resultados del presente capítulo fueron publicados en la revista Materials and Design [96] y en Journal of Alloys and Compounds [121]. Los puntos más relevantes se listan a continuación:

1. Se determinó la energía de deformación para el sistema Fe-Mn-Cr en el rango de composiciones donde tiene lugar la transformación, y se encontró que la adición de Cr disminuye la energía de deformación, la cual es una de las principales barreras energéticas para la transformación. Entonces, se puede esperar un efecto positivo del Cr en las propiedades de memoria de forma en las aleaciones basadas en Fe-Mn.
2. A partir de lo reportado en la literatura se estableció un valor de $13 \text{ mJ}/\text{m}^2$ para la energía superficial.
3. Se halló que la fuerza motriz de la transición martensítica fcc-hcp se ve afectada por el contenido de Cr, de manera que tiende a disminuir con el aumento del contenido de Cr (es decir, aumenta el

valor absoluto de la fuerza motriz al incrementar el contenido de Cr). También se pudo comprobar que los valores determinados son suficientes para superar las barreras energéticas que se oponen a la transformación.

4. Se encontró una expresión para determinar la SFE en función de la temperatura, todos los parámetros dentro de esta expresión pueden ser hallados a partir de mediciones experimentales. Esta dependencia con la temperatura es lineal para una composición dada. Además, se encontró que la SFE decrece al agregar Cr.

5. Se determinó que el tamaño crítico para el núcleo de hcp es de entre 5 y 6 planos para el rango de composiciones trabajadas.

8 CICLADO TÉRMICO A TRAVÉS DE LA TRANSFORMACIÓN FCC-HCP

8.1 INTRODUCCIÓN

El ciclado térmico corresponde a una secuencia de ciclos de enfriamiento-calentamiento. La aplicación de este proceso a la transformación martensítica fcc-hcp en las aleaciones basadas en el sistema Fe-Mn permite, entre otras cosas, hallar las temperaturas de transformación martensítica como se vio en el Capítulo 4. Dado que la transformación martensítica fcc-hcp introduce deformación plástica en el material debido a la diferencia de volumen entre las fases como se vio en el Capítulo 5, el ciclado térmico también permite estudiar el efecto que tiene variar la cantidad de defectos cristalinos y/o deformación plástica (en la fase fcc) sobre la transformación martensítica fcc-hcp [98], [99], [140].

Hasta donde se tiene conocimiento, solo unos pocos trabajos sobre ciclado térmico a través de la transformación martensítica fcc-hcp en aleaciones Fe-Mn-Cr han sido publicados [26], [52], [77]. Algunos de estos trabajos reportaron que la histéresis térmica aumenta con el ciclado térmico ya que, A_S aumenta mientras que M_S disminuye a medida que el ciclado avanza [26], [77]. En el trabajo de Sade *et al.* [26] también se informó que con pocos ciclos térmicos es posible alcanzar un estado asintótico, lo cual es diferente a lo hallado previamente en sistemas basados en Fe-Mn [98], [140]. Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión en muestras cicladas indican la presencia de una gran densidad de fallas de apilamiento, que podría favorecer al efecto memoria de forma [140], y una gran densidad de dislocaciones. La acumulación de deformación plástica se debe a que el cambio de volumen entre las fases fcc y hcp durante la transformación martensítica es grande, como es el caso para el sistema Fe-Mn [94] y para el sistema Fe-Mn-Cr, como se mostró en el Capítulo 5. Además, en el trabajo de Mertinger *et al.* se reportó que el ciclado térmico aumenta la estabilidad de la fase hcp debido a que, el volumen transformado aumenta con el ciclado y luego se estabiliza. Dado que el ciclado térmico juega un papel muy importante en el efecto memoria de forma del material y en la misma transformación martensítica, se hace necesario estudiar el comportamiento del material ante el ciclado térmico a través de la transformación martensítica fcc-hcp.

En el presente capítulo se realizará un análisis del ciclado térmico desde el punto de vista de la termodinámica de la nucleación de la martensita hcp a partir de la matriz austenita fcc en el sistema Fe-Mn-Cr, usando la información presentada en el Capítulo 6 y el Capítulo 7.

8.2 DESCRIPCIÓN DE LAS MEDICIONES

Las muestras fueron cortadas con una máquina de electroerosión, luego fueron pulidas y tratadas térmicamente en cápsulas de cuarzo a 1273 K durante 1 h en atmósfera de Ar, finalmente se templaron en agua a TA. Después, las muestras se pulieron químicamente con una solución de $90\% \text{vol. } H_2O_2 - 5\% \text{vol. } HF - 5\% \text{vol. } HNO_3$ durante aproximadamente 40 s . El ciclado térmico se realizó en un equipo de resistencia eléctrica de fabricación casera, como se describió en el Capítulo 2, entre $T < M_F$ (del inglés, "martensite finish") y $T > A_F$ (del inglés "austenite finish"). Las muestras fueron cicladas hasta llegar a un estado asintótico a partir del cual no se detectaron cambios en los resultados de la medición al cambiar de ciclo. El estudio fue realizado con aleaciones para las cuales la temperatura de transición magnética de la austenita T_N es menor que M_S .

8.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Un ejemplo de ciclado térmico mediante experimentos de resistencia eléctrica se muestra en la Figura 8-1 para la aleación 25M. Aquí la muestra se sometió a 11 ciclos térmicos y se puede ver que

la M_S disminuye entre los ciclos 1 ($M_S^{N=1}$) y 11 ($M_S^{N=11}$). También se puede notar que los dos últimos ciclos se superponen, lo cual es consistente con los resultados reportados en la Ref. [26].

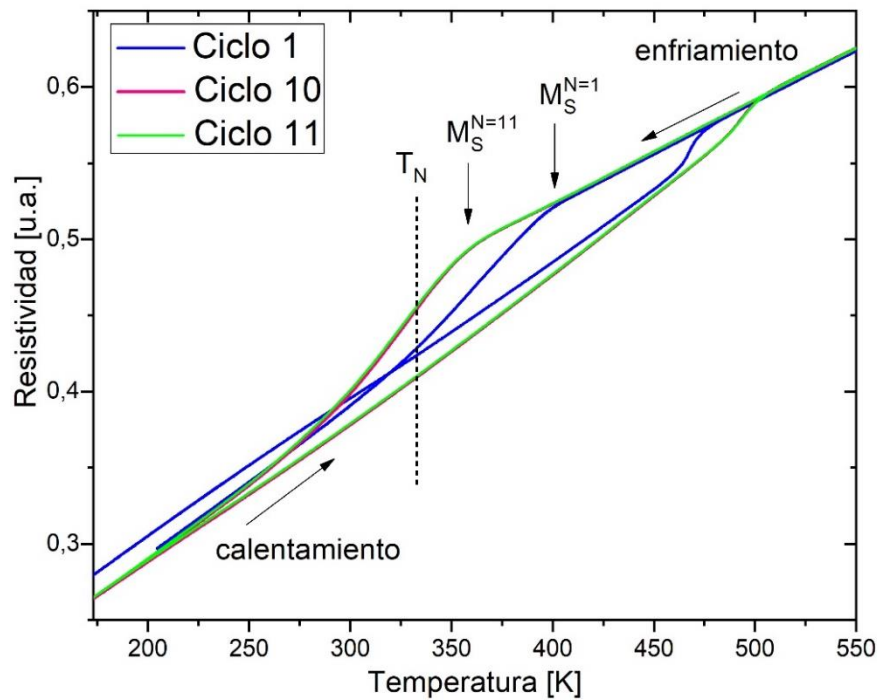


Figura 8-1. Efecto del ciclado térmico en las temperaturas de transformación martensítica para la aleación 25M, a partir de mediciones de resistencia eléctrica. La figura muestra los ciclos 1, 10 y 11. $M_S^{N=1}$ corresponde al primer ciclo y $M_S^{N=11}$ corresponde a los últimos dos ciclos. Los ciclos 10 y 11 se superponen exactamente.

En la Tabla 2-1 se muestran las aleaciones utilizadas en este capítulo, junto con la temperatura de transformación martensítica en el primer y en el último ciclo térmico. También se puede ver que el estado asintótico se alcanza con pocos ciclos térmicos.

Tabla 8-1. Aleaciones usadas, composición química, temperaturas de transformación martensítica (M_S) para el ciclo 1 ($N=1$) y para el último ciclo que corresponde al estado asintótico (N_{final}).

Aleación	wt.% Mn	wt.% Cr	$M_S^{N=1}$ [K]	$M_S^{N_{final}}$ [K]	N_{final}
25M	17,9	2,8	396	355	11
1	20,7	2,5	395	377	9
2	19,7	6,2	378	365	6
3	19,8	10,2	368	339	8
6	21,0	12,4	340	326	7

8.4 DISCUSIÓN

En el trabajo de Sade *et al.* [26] se informó que la M_S disminuye fuertemente debido principalmente a la introducción de dislocaciones durante el ciclado térmico. Estas dislocaciones dificultan la transformación martensítica inducida térmicamente, ya que la aleación debe enfriarse aún más para tener suficiente fuerza motriz que permita la transformación de fase.

Combinando el modelo de Olson y Cohen presentado en el Capítulo 7 (Ecuación 7-1), y utilizando la fuerza motriz calculada en el Capítulo 6 (Ecuación 6-10), se puede relacionar el cambio en la M_S

con la fuerza motriz adicional necesaria para superar la nueva barrera energética, que en este caso corresponde principalmente a la densidad de dislocaciones introducida durante el ciclado térmico. Para poder utilizar la expresión para ΔG_m de la Ecuación 6-10, es necesario que se cumpla la condición de que $T_N < M_S$. Como puede verse en la Tabla 8-2, todas las aleaciones seleccionadas cumplen esta condición.

Para el primer ciclo, en M_S tenemos lo siguiente condición:

$$T = M_S^{N=1} \rightarrow \Delta G_m^{N=1} = \frac{\Delta H_m(T_0 - M_S^{N=1})}{T_0} \quad \text{Ecuación 8-1}$$

Manteniendo las convenciones utilizadas, la fuerza motriz que surge de aplicar la Ecuación 7-3 es un número negativo dado que el cambio de entalpía tiene signo negativo siendo los otros factores del segundo miembro positivos. Para el ciclo siguiente, la condición a la nueva M_S es,

$$T = M_S^{N=2} \rightarrow \Delta G_m^{N=2} = \frac{\Delta H_m(T_0 - M_S^{N=2})}{T_0} \quad \text{Ecuación 8-2}$$

donde $M_S^{N=2}$ corresponde a la M_S medida en la transformación número $N = 2$. Entonces, la diferencia de la fuerza motriz entre el primer ciclo y el siguiente es,

$$\Delta(\Delta G_m) = \Delta G_m^{N=1} - \Delta G_m^{N=2} = \frac{-\Delta H_m(M_S^{N=1} - M_S^{N=2})}{T_0} \quad \text{Ecuación 8-3}$$

La diferencia expresada en la Ecuación 8-3 es una magnitud positiva dado que M_S decrece con el número de ciclos, previo a alcanzar el estado asintótico.

Esta diferencia de fuerza motriz está relacionada con el incremento en la barrera que se opone a la transformación, como sigue:

$$\tau_1(n) = 0 = n\rho(\Delta G_m^{N=1} + E_m^{st}) + E^{sur} \quad \text{Ecuación 8-4}$$

La relación expresada por la Ecuación 8-4 corresponde al modelo de Olson y Cohen [109] aplicado a la temperatura M_S , donde la fuerza motriz compensa exactamente a las resistencias a la transformación.

Para el siguiente ciclo, la condición para que la transformación martensítica comience es,

$$\tau_2(n) = 0 = n\rho(\Delta G_m^{N=2} + E_m^{N=2,d} + E_m^{st}) + E^{sur} \quad \text{Ecuación 8-5}$$

donde $E_m^{N,d}$ es el aumento en la energía molar de la barrera energética, siendo N el número de ciclos realizados, el superíndice d se utiliza para enfatizar que el origen de este término está relacionado con las dislocaciones introducidas. Esta energía se considera insignificante en $N = 1$ y depende del número de ciclos. Por este motivo $E_m^{N,d}$ no está presente en la Ecuación 8-4. La Ecuación 8-5 se cumple para la temperatura M_S correspondiente al ciclo $N = 2$. La diferencia entre

los miembros derechos de los balances energéticos del primer y segundo ciclo, en la Ecuación 8-4 y la Ecuación 8-5, debería ser igual a 0 como se muestra en la siguiente ecuación:

$$0 = n\rho \left(\Delta G_m^{N=1} - (\Delta G_m^{N=2} + E_m^{N=2,d}) \right) \quad \text{Ecuación 8-6}$$

De lo cual se deduce que,

$$\Delta G_m^{N=1} - \Delta G_m^{N=2} = E_m^{N=2,d} \quad \text{Ecuación 8-7}$$

Para obtener la Ecuación 8-7, se hizo la aproximación de que el número de planos (n) en el núcleo crítico, la energía de deformación (E_m^{st}) y la energía superficial (E^{sur}) no cambian después de inducir térmicamente algunas transformaciones. Esto es admisible, ya que el principal cambio durante el ciclado térmico es la introducción de dislocaciones. Resulta claro de la Ecuación 8-7 que la energía $E_m^{N,d}$ es una magnitud positiva, pues la fuerza motriz de la transformación es una magnitud negativa cuyo valor absoluto se incrementa a medida que aumenta N .

Combinando la Ecuación 8-3 y la Ecuación 8-7, se obtiene una nueva expresión que relaciona $E_m^{N,d}$ con la variación de ΔG_m^N con relación al valor obtenido para $N = 1$, la cual depende de la variación de la M_S respecto del primer ciclo de transformación:

$$\Delta^N(\Delta G_m) = \Delta G_m^{N=1} - \Delta G_m^N = \frac{-\Delta H_m(M_S^{N=1} - M_S^N)}{T_0} = E_m^{N,d} \quad \text{Ecuación 8-8}$$

A partir de los valores hallados para la M_S en el Capítulo 4, junto con la Ecuación 7-3, se calcularon los valores de ΔG_m , los cuales permiten estimar la $E_m^{N,d}$ usando la Ecuación 8-8, como se muestra a continuación en la Tabla 8-2. Cabe aclarar acá, que se puede hallar un valor de ΔG_m para cada ciclo reemplazando la M_S correspondiente en la Ecuación 7-3. Dado que la M_S disminuye a medida que N se incrementa, el valor absoluto de ΔG_m aumenta con el incremento de N (ver Ecuación 7-3) y, por lo tanto, la energía $E_m^{N,d}$ es un valor intrínsecamente positivo (ver Ecuación 8-7).

Tabla 8-2. Aleaciones utilizadas, temperatura de transformación martensítica (M_S), temperatura de ordenamiento magnético de la estructura fcc (T_N), fuerza motriz de la transformación martensítica fcc-hcp (ΔG_m) para el primer y el último ciclo, y el incremento en la barrera energética debido a la densidad de dislocaciones ($E_m^{N,d}$) obtenido mediante la Ecuación 8-8. El superíndice N,d en este último término indica la contribución de las dislocaciones a la barrera energética por ciclo N . En la última columna, el valor de $E_m^{N,d}$ corresponde al del último ciclo térmico realizado que es 11, 9, 6, 8 y 7 para las muestras 25M, 1, 2, 3 y 6, respectivamente.

Aleación	$M_S^{N=1}$ [K]	T_N [K]	$\Delta G_m^{N=1}$ [J/mol]	ΔG_m^{Nfinal} [J/mol]	$E_m^{N,d}$ [J/mol]
25M	396	330	-223	-449	226
1	395	369	-124	-260	136
2	378	345	-164	-239	74
3	368	326	-208	-347	139
6	340	311	-245	-345	101

Es interesante notar que en la Tabla 8-2, la barrera energética debido a las dislocaciones introducidas en el último ciclo térmico alcanza valores cercanos a la fuerza motriz necesaria para transformar en el primer ciclo, es decir cuando no hay dislocaciones.

El cociente entre $E_m^{N,d}$ y $\Delta G_m^{N=1}$ vs. el número de ciclos se muestra en la Figura 8-2, donde se puede ver el efecto de Cr para un contenido constante de Mn cercano al 20 wt. %.

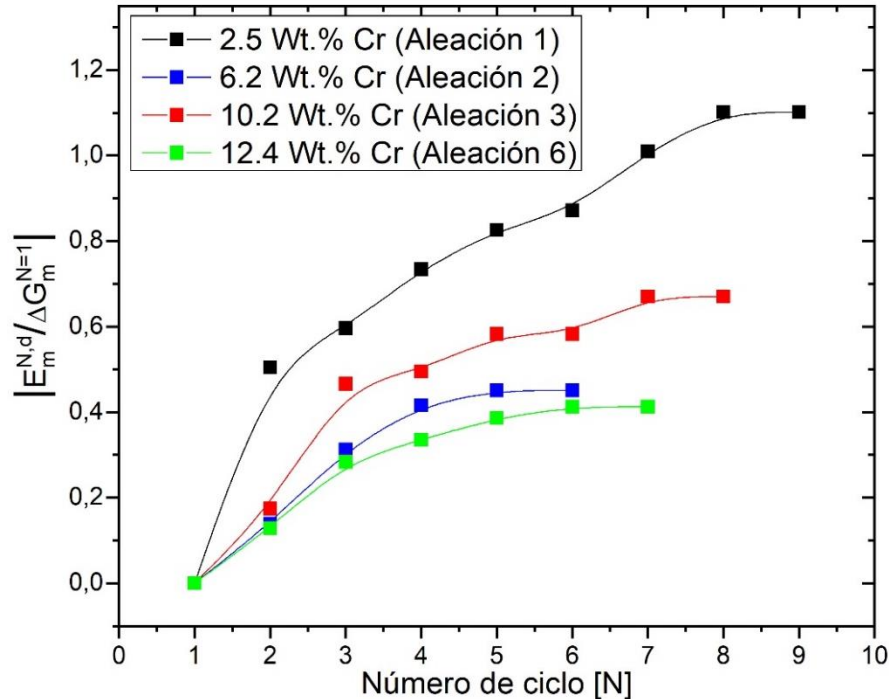


Figura 8-2. Efecto del ciclado térmico sobre la barrera energética asociada a las dislocaciones generadas, que se opone a la transformación martensítica, para aleaciones con cerca de 20 wt. % Mn y diferentes cantidades de Cr. De acuerdo con el texto $E_m^{N,d} > 0$ y $\Delta G_m^{N=1} < 0$.

En la Figura 8-2 se observa que, a una mayor cantidad de Cr dejando constante el contenido de Mn, la relación $|E_m^{N,d} / \Delta G_m^{N=1}|$ tiende a ser más pequeña, es decir, la aleación es menos susceptible al ciclado térmico. Esto significa que la barrera energética aumenta menos con el ciclado cuando aumenta el contenido de Cr. Esto refuerza la idea de que, al aumentar el contenido de Cr se alcanza rápidamente una condición estable, es decir, después de unos pocos ciclos térmicos se alcanza un estado asintótico.

Ahora, si se comparan dos contenidos de Mn diferentes, con diferentes cantidades de Cr, se obtienen las curvas que se muestran en Figura 8-3, donde el número cercano a cada curva corresponde al cambio de volumen relacionado con la transformación martensítica fcc-hcp.

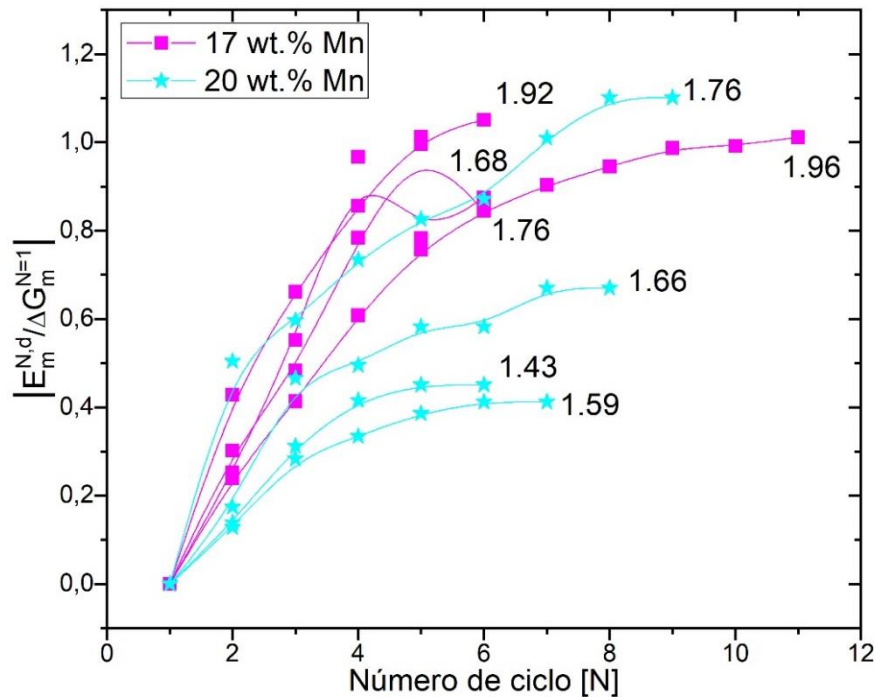


Figura 8-3. Efecto del ciclado térmico sobre la barrera energética asociada a las dislocaciones generadas, que se opone a la transformación martensítica, para aleaciones con 17 wt.% Mn y 20 wt.% Mn, con diferentes cantidades de Cr. El número cercano a cada curva corresponde al cambio de volumen relacionado con la transformación martensítica fcc-hcp. De acuerdo con el texto $E_m^{N,d} > 0$ y $\Delta G_m^{N=1} < 0$.

Como puede verse en la Figura 8-3 la tendencia general es que, el efecto del ciclado térmico a través de la transformación fcc-hcp es menos fuerte a medida que el cambio de volumen entre ambas fases disminuye. Adicionalmente, ya se dijo en el Capítulo 5, que el cambio de volumen relativo entre austenita y martensita para el sistema Fe-Mn-Cr disminuye a medida que los contenidos de Mn y Cr aumentan. Particularmente, el aumento de Cr también disminuye la energía de deformación contemplada en el modelo de Olson y Cohen. Entonces, es notable que el Cr parece tener varios efectos positivos como la disminución de la barrera energética para transformar y un posible aumento de la reversibilidad en el efecto memoria de forma debido a su efecto sobre el cambio de volumen.

8.5 CONCLUSIONES

Se discutió el efecto del ciclado térmico a través de la transformación fcc-hcp desde el punto de vista de la termodinámica de la nucleación de la martensita hcp en el sistema Fe-Mn-Cr. A partir del modelo propuesto por Olson y Cohen y los datos experimentales obtenidos para M_s y para ΔG_m en los Capítulos 4 y 6, se propuso un término energético dependiente de las dislocaciones introducidas en cada ciclo térmico ($E_m^{N,d}$), el cual contribuye a la barrera que se opone a la transformación martensítica. También se encontró que, cuando aumenta el contenido de Cr el efecto del ciclado térmico en la barrera energética disminuye. Esto puede deberse al bajo cambio de volumen entre fcc y hcp, lo cual puede llevar a una menor introducción de deformación plástica. Los resultados del presente capítulo fueron publicados en la revista Shape Memory and Superelasticity [141].

9 CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

Para realizar el presente trabajo se fabricaron aleaciones de Fe-Mn-Cr dentro de un amplio intervalo de composiciones químicas: $13,7 < wt. \% Mn < 27,5$ y $2,1 < wt. \% Cr < 12,4$. Este es el intervalo en el cual tiene lugar la transformación martensítica fcc-hcp. Con estas aleaciones se realizó un estudio básico y sistemático del efecto de la concentración de Cr y de Mn sobre diferentes aspectos de la transformación martensítica fcc-hcp inducida por temperatura: las temperaturas de transformación martensítica y magnética, los parámetros de red de las fases presentes y el cambio de volumen involucrado, la fuerza motriz de la transformación, la nucleación de la martensita hcp, y el ciclado térmico a través de la transformación martensítica. Los resultados más relevantes se listan a continuación.

Se midieron las temperaturas de ordenamiento antiferromagnético de la austenita, se estudió el efecto que tiene la composición química sobre éstas y se encontró que:

- El incremento en el contenido de Cr disminuye la temperatura de ordenamiento antiferromagnético (T_N), lo cual tiene el efecto de reducir la estabilidad de la austenita. Por el contrario, la adición de Mn tiende a incrementar dicha temperatura.
- A partir de los resultados experimentales se propuso un modelo fenomenológico (Ecuación 3-1) que describe el comportamiento de la T_N con la composición química, lo que resulta de un ajuste lineal con el Cr y cuadrático con el Mn.

Se midieron las temperaturas críticas de la transformación martensítica fcc-hcp, se evaluó el efecto de la composición química sobre éstas, y se encontró que:

- La adición de Cr tiene a disminuir las temperaturas de transformación martensítica (M_S y A_S), lo cual tiene un efecto estabilizador sobre la austenita. En este caso, el Mn también tiene el efecto de disminuir las temperaturas críticas de transformación.
- A partir de los datos experimentales se propusieron modelos fenomenológicos para describir el efecto de la composición de Mn y de Cr sobre las temperaturas de transformación (Ecuación 4-1 y Ecuación 4-2), lo que resulta en un ajuste lineal con los dos elementos siempre que $M_S > T_N$.
- Al estudiar el efecto de la T_N sobre las temperaturas M_S y A_S se encontraron tres comportamientos; $M_S > T_N$: las temperaturas de transformación martensítica muestran una variación suave con la adición de Mn y de Cr y se pueden describir utilizando un modelo fenomenológico simple de ajuste lineal; $M_S < T_N$: el ordenamiento antiferromagnético estabiliza fuertemente la austenita desplazando las temperaturas M_S a valores considerablemente más bajos; $M_S \approx T_N$: se encuentra un comportamiento de transición.

Se obtuvieron los parámetros de red de las fases presentes durante la transformación, así como el cambio de volumen involucrado y su dependencia con la composición química, donde se encontró que:

- El aumento en el contenido de Cr causa un incremento en los parámetros de red de las fases presentes en la transformación (a_{fcc} , a_{hcp} y c_{hcp}). El Mn también tiene el efecto de incrementar dichos parámetros.
- A partir de las mediciones experimentales se propuso un modelo fenomenológico (Ecuación 5-1 y Ecuación 5-2) que describe el comportamiento de los parámetros

a_{fcc} , a_{hcp} y c_{hcp} con la composición química. La descripción matemática es lineal con el contenido de Mn y cuadrática con el de Cr.

- También se propuso una expresión que permite calcular el volumen por átomo para cada estructura (Ecuación 5-3 y Ecuación 5-4). Esto permite evaluar el cambio de volumen asociado a la transformación. Las tendencias obtenidas demuestran que es posible reducir el cambio de volumen entre fcc y hcp mediante la adición de Cr.

Se obtuvieron las entalpías de la transformación, las cuales permitieron determinar las fuerzas motrices de la transformación, su dependencia con la composición química, y se encontró que:

- Las entalpías de la transformación no presentan tendencias claras en función de la composición y en principio se pueden describir por un valor promedio.
- La fuerza motriz de la transformación martensítica fcc-hcp también se ve afectada por el contenido de Cr, tendiendo a decrecer con el incremento en la cantidad de Cr, es decir, aumentando el valor absoluto de la fuerza motriz con el incremento de Cr. El aumento del contenido de Mn también tiende a decrecer la fuerza motriz.
- Teniendo en cuenta los resultados experimentales de las temperaturas de transformación y de la entalpía de la transformación se propuso un modelo fenomenológico (Ecuación 6-10) que describe el comportamiento de la fuerza motriz con la composición de Cr y Mn.

Se estudió la nucleación de la martensita hcp, los componentes energéticos involucrados y su dependencia con la composición química como sigue:

- Se determinó la energía de deformación y se encontró que la adición de Cr disminuye dicha energía. Por lo cual, se puede esperar un efecto positivo del Cr en las propiedades de memoria de forma en las aleaciones basadas en Fe-Mn.
- De lo reportado en la literatura se estableció un valor de 13 mJ/m^2 para la energía superficial.
- Se pudo comprobar que los valores determinados para la fuerza motriz son suficientes para superar las barreras energéticas que se oponen a la transformación.
- Se encontró una expresión para determinar la energía de falla de apilamiento (*SFE*) en función de la temperatura (Ecuación 7-8). Esta dependencia con la temperatura es lineal para una composición dada. Además, se encontró que la *SFE* decrece con el agregado de Cr.
- Se determinó que el tamaño crítico para el núcleo de hcp es de entre 5 y 6 planos para el rango de composiciones trabajadas.

Se analizó el efecto del ciclado térmico desde el punto de vista de la termodinámica de nucleación de martensita hcp a partir de la matriz fcc y su dependencia con la composición química como sigue:

- Se propuso un término energético dependiente de las dislocaciones introducidas en cada ciclo térmico ($E_m^{N,d}$), el cual constituye parte de la barrera que se opone a la transformación martensítica.
- Se encontró que, cuando aumenta el contenido de Cr el efecto del ciclado térmico en la barrera energética disminuye. Esto puede deberse a que el Cr disminuye el cambio de volumen entre fcc y hcp, lo cual puede llevar a una menor introducción de deformación plástica.

Las conclusiones aquí presentadas fueron publicadas en un trabajo de revisión en la revista Shape Memory and Superelasticity [141].

Existen varias propuestas encaminadas a profundizar otros aspectos interesantes en el estudio de la transformación martensítica en el sistema Fe-Mn-Cr, que permitan avanzar en la comprensión de los factores que describen la formación de la fase martensita hcp en estos sistemas, además de refinar la descripción termodinámica de las fases involucradas. A continuación, se mencionan aquellos que se derivan directamente de los resultados de este trabajo.

- Realizar mediciones de la energía de falla de apilamiento (SFE) mediante microscopía electrónica de transmisión y estudiar su posible descripción con el modelo fenomenológico propuesto.
- Realizar observaciones con microscopía electrónica de transmisión sobre muestras cicladas y no cicladas para estudiar el tipo y la densidad de defectos asociados a las diferentes etapas del ciclado, especialmente los que actúan como barreras a la transformación martensítica.
- Realizar mediciones de calorimetría con modulación para determinar los cambios de entropía asociados a la transición magnética de la fase austenítica, magnitud termodinámica necesaria para la determinación de las energías libres de las fases que intervienen en la transformación martensítica.
- Estudiar la transformación martensítica inducida mecánicamente y evaluar así, el efecto memoria de forma completo en el sistema Fe-Mn-Cr en el rango de composiciones de $23 < wt. \% Mn < 28$ y $6 < wt. \% Cr < 13$, donde se logró obtener una M_S por debajo de temperatura ambiente y se suprimió la transformación martensítica inducida por temperatura después de pocos ciclos térmicos.

Para finalizar, y habida cuenta que el Cr está presente en buena parte de las aleaciones base Fe que muestran óptimas propiedades mecánicas y funcionales, varias de ellas vinculadas a la transición martensítica fcc-hcp, se puede afirmar que los resultados expuestos en la presente Tesis aportan conocimiento que será de gran utilidad para la comprensión y el diseño de aleaciones con diversidad de aplicaciones tecnológicas.

REFERENCIAS

- [1] D. Raabe, C. C. Tasan, H. Springer, and M. Bausch, "From High-Entropy Alloys to High-Entropy Steels," *steel Res. Int.*, vol. 86, no. 10, pp. 1127–1138, Oct. 2015, doi: 10.1002/srin.201500133.
- [2] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson, "A review of shape memory alloy research, applications and opportunities," *Mater. Des.*, vol. 56, pp. 1078–1113, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2013.11.084.
- [3] Y. H. Wen, H. B. Peng, D. Raabe, I. Gutierrez-Urrutia, J. Chen, and Y. Y. Du, "Large recovery strain in Fe-Mn-Si-based shape memory steels obtained by engineering annealing twin boundaries," *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–2, 2014, doi: 10.1038/ncomms5964.
- [4] A. Sato, H. Kubo, and T. Maruyama, "Mechanical properties of Fe-Mn-Si based SMA and the application," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 3, pp. 571–579, 2006, doi: 10.2320/matertrans.47.571.
- [5] T. Sawaguchi *et al.*, "Vibration mitigation by the reversible fcc/hcp martensitic transformation during cyclic tension–compression loading of an Fe–Mn–Si-based shape memory alloy," *Scr. Mater.*, vol. 54, no. 11, pp. 1885–1890, Jun. 2006, doi: 10.1016/j.scriptamat.2006.02.013.
- [6] T. Sawaguchi, L.-G. Bujoreanu, T. Kikuchi, K. Ogawa, M. Koyama, and M. Murakami, "Mechanism of reversible transformation-induced plasticity of Fe–Mn–Si shape memory alloys," *Scr. Mater.*, vol. 59, no. 8, pp. 826–829, Oct. 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.06.030.
- [7] T. Sawaguchi *et al.*, "Designing Fe–Mn–Si alloys with improved low-cycle fatigue lives," *Scr. Mater.*, vol. 99, pp. 49–52, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.11.024.
- [8] I. Nikulin, T. Sawaguchi, and K. Tsuzaki, "Effect of alloying composition on low-cycle fatigue properties and microstructure of Fe–30Mn–(6–x)Si–xAl TRIP/TWIP alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 587, pp. 192–200, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.msea.2013.08.061.
- [9] J. Millán *et al.*, "Designing Heusler nanoprecipitates by elastic misfit stabilization in Fe–Mn maraging steels," *Acta Mater.*, vol. 76, pp. 94–105, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.05.016.
- [10] A. Cladera, B. Weber, C. Leinenbach, C. Czaderski, M. Shahverdi, and M. Motavalli, "Iron-based shape memory alloys for civil engineering structures: An overview," *Constr. Build. Mater.*, vol. 63, pp. 281–293, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.032.
- [11] W. Seo, D. Jeong, H. Sung, and S. Kim, "Tensile and high cycle fatigue behaviors of high-Mn steels at 298 and 110 K," *Mater. Charact.*, vol. 124, pp. 65–72, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.matchar.2016.12.001.
- [12] X. Li, L. Wei, L. Chen, Y. Zhao, and R. D. K. Misra, "Work hardening behavior and tensile properties of a high-Mn damping steel at elevated temperatures," *Mater. Charact.*, vol. 144, pp. 575–583, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.07.036.
- [13] W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, and H. Purnawali, "Shape memory materials," *Mater. Today*, vol. 13, no. 7–8, pp. 54–61, Jul. 2010, doi: 10.1016/S1369-7021(10)70128-0.

- [14] P. Chowdhury, D. Canadinc, and H. Sehitoglu, "On deformation behavior of Fe-Mn based structural alloys," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 122, pp. 1–28, 2017, doi: 10.1016/j.mser.2017.09.002.
- [15] P. Chowdhury and H. Sehitoglu, "Deformation physics of shape memory alloys – Fundamentals at atomistic frontier," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 88, pp. 49–88, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.03.003.
- [16] W. Huang, "An assessment of the Fe-Mn system," *Calphad*, vol. 13, no. 3, pp. 243–252, Jul. 1989, doi: 10.1016/0364-5916(89)90004-7.
- [17] P. La Roca, A. Baruj, and M. Sade, "Shape-Memory Effect and Pseudoelasticity in Fe–Mn-Based Alloys," *Shape Mem. Superelasticity*, vol. 3, no. 1, pp. 37–48, 2017, doi: 10.1007/s40830-016-0097-5.
- [18] K. Otsuka and C. M. Wayman, *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, 1998.
- [19] H. Schumann and H. F., "Einfluss wiederholter Phasenubergänge auf die γ - ϵ -Umwandlung in austenitischen Manganstählen," *Z. Met.*, vol. 56, pp. 165–172, 1965.
- [20] H. Peng, J. Chen, Y. Wang, and Y. Wen, "Key Factors Achieving Large Recovery Strains in Polycrystalline Fe–Mn–Si-Based Shape Memory Alloys: A Review," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 3, pp. 1–18, 2018, doi: 10.1002/adem.201700741.
- [21] H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda, and M. Murakami, "Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys," *ISIJ Int.*, vol. 30, no. 8, pp. 674–679, 1990, doi: 10.2355/isijinternational.30.674.
- [22] X. M. Zhu and Y. S. Zhang, "Investigation of the Electrochemical Corrosion Behavior and Passive Film for Fe-Mn, Fe-Mn-Al, and Fe-Mn-Al-Cr Alloys in Aqueous Solutions," *CORROSION*, vol. 54, no. 1, pp. 3–12, Jan. 1998, doi: 10.5006/1.3284826.
- [23] Y. N. Petrov, "On the electron structure of Mn-, Ni- and Cr-Ni-Mn austenite with different stacking fault energy," *Scr. Mater.*, vol. 53, no. 10, pp. 1201–1206, 2005, doi: 10.1016/j.scriptamat.2005.07.002.
- [24] Ş. Nevin Balo and F. Yakuphanoglu, "The effects of Cr on isothermal oxidation behavior of Fe-30Mn-6Si alloy," *Thermochim. Acta*, vol. 560, pp. 43–46, 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.03.005.
- [25] Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino, and I. S. Kim, "Training effects on damping capacity in Fe-Mn and Fe-Mn-Cr alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 638–642, pp. 2201–2206, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.2201.
- [26] M. Sade, A. Baruj, and H. E. Troiani, "Fcc/hcp martensitic transformation temperatures and thermal cycling evolution in Fe-Mn-Cr alloys," *New Dev. Metall. Appl. High Strength Steels, Buenos Aires 2008 - Proc. Int. Conf. New Dev. Metall. Appl. High Strength Steels*, vol. 2 Physical, pp. 1183–1191, 2008.
- [27] P. Franke (Ed) and H. J. Seifert(Ed), *Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [28] M. Schwind, J. Källqvist, J. O. Nilsson, J. Ågren, and H. O. Andrén, " Σ -Phase Precipitation in Stabilized Austenitic Stainless Steels," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 10, pp. 2473–2481, 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(00)00069-0.

- [29] A. Fernandez Guillermet, "An Assessment of the Fe-Ni-W-C Phase Diagram," *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 80, pp. 83–94, 1989.
- [30] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer calculation of phase diagrams. With special reference to refractory metals*. New York, 1970.
- [31] S. M. Cotes, "Estabilidad de fases y transformación martensítica fcc/hcp en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Si," Universidad Nacional de Cuyo, 1999.
- [32] A. L. Baruj, "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)," Universidad Nacional de Cuyo, 1999.
- [33] P. Marinelli, "Aspectos estructurales, termodinámicos y magnéticos de las transformaciones martensíticas en los sistemas Fe-Mn y Fe-Mn-Co," Universidad Nacional de Cuyo, Bariloche, 2002.
- [34] B. Lee, "A thermodynamic evaluation of the Cr-Mn and Fe-Cr-Mn systems," *Metall. Trans. A*, vol. 24, no. 9, pp. 1919–1933, Sep. 1993, doi: 10.1007/BF02666327.
- [35] N. A. Sorokina and A. P. Shlyamnev, "Corrosion-resistant Cr-Mn steels with elevated strength: An alternative to Cr-Ni steels," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 41, no. 6, pp. 260–265, Jun. 1999, doi: 10.1007/BF02468240.
- [36] E. S. Gorkunov, S. V. Gladkovskii, S. M. Zadvorkin, S. Y. Mitropol'skaya, and D. I. Vichuzhanin, "Evolution of magnetic properties of Fe-Mn and Fe-Mn-Cr steels with different stability of austenite during plastic deformation," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 105, no. 4, pp. 343–350, 2008, doi: 10.1134/S0031918X08040054.
- [37] L. Bracke, G. Mertens, J. Penning, B. C. De Cooman, M. Liebeherr, and N. Akdut, "Influence of phase transformations on the mechanical properties of high-strength austenitic Fe-Mn-Cr steel," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 307–317, 2006, doi: 10.1007/s11661-006-0002-5.
- [38] V. V. Berezovskaya, Y. A. Raskovalova, E. A. Merkushkin, and R. Z. Valiev, "Twip-effect in nickel-free high-nitrogen austenitic Cr – Mn steels," *Met. Sci. Heat Treat.*, vol. 57, no. 11–12, pp. 656–662, 2016, doi: 10.1007/s11041-016-9938-2.
- [39] P. R. Rao and V. V. Kutumbarao, "Developments in austenitic steels containing manganese," *Int. Mater. Rev.*, vol. 34, no. 1, pp. 69–92, Jan. 1989, doi: 10.1179/imr.1989.34.1.69.
- [40] A. Nyilas, "Tensile, Fracture, and Fatigue Crack Growth Rate Behavior of High Manganese Steels," in *AIP Conference Proceedings*, 2006, vol. 824, pp. 130–137, doi: 10.1063/1.2192343.
- [41] P. Sahu *et al.*, "Low strain rate deformation behavior of a Cr-Mn austenitic steel at -80 °C," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 20, pp. 6907–6919, 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.07.055.
- [42] U. R. Lenel and B. R. Knott, "Structure and properties of corrosion and wear resistant Cr-Mn-N steels," *Metall. Trans. A*, vol. 18, no. 6, pp. 847–855, 1987, doi: 10.1007/BF02646926.
- [43] Z. Lv *et al.*, "Fatigue behaviors and damage mechanism of a Cr-Mn-N austenitic steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 691, pp. 103–109, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.228.

- [44] P. Fenici, D. Boerman, V. Coen, E. Lang, C. Ponti, and W. Schüle, "Properties of Cr-Mn austenitic stainless steels for fusion reactor applications," *Nucl. Eng. Des. Fusion*, vol. 1, no. 2, pp. 167–183, Jan. 1984, doi: 10.1016/0167-899X(84)90038-7.
- [45] G. Piatti, S. Matteazzi, and G. Petrone, "Time independent tensile behaviour of a high manganese steel selected as a candidate material in conceptual tokamak fusion reactor designs," *Nucl. Eng. Des. Fusion*, vol. 2, no. 3, pp. 391–406, 1985, doi: 10.1016/0167-899X(85)90027-8.
- [46] K. Miyahara, D. S. Bae, T. Kimura, Y. Shimoide, and Y. Hosoi, "Strength properties and microstructure of high Mn-Cr austenitic steels as potential high temperature materials," *ISIJ Int.*, vol. 36, no. 7, pp. 878–882, 1996, doi: 10.2355/isijinternational.36.878.
- [47] M. Onozuka, T. Saida, S. Hirai, M. Kusuhashi, I. Sato, and T. Hatakeyama, "Low-activation Mn-Cr austenitic stainless steel with further reduced content of long-lived radioactive elements," *J. Nucl. Mater.*, vol. 255, no. 2–3, pp. 128–138, 1998, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00031-2.
- [48] Y. Suzuki, T. Saida, and F. Kudough, "Low activation austenitic Mn-steel for in-vessel fusion materials," *J. Nucl. Mater.*, vol. 258–263, no. PART 2 B, pp. 1687–1693, 1998, doi: 10.1016/S0022-3115(98)00283-9.
- [49] A. Kermanpur, P. Behjati, J. Han, A. Najafizadeh, and Y.-K. Lee, "A microstructural investigation on deformation mechanisms of Fe–18Cr–12Mn–0.05C metastable austenitic steels containing different amounts of nitrogen," *Mater. Des.*, vol. 82, pp. 273–280, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.05.075.
- [50] O. A. Khomenko, I. F. Khil'kevich, and Y. E. Zvigintseva, "Influence of a third component on the Néel point of iron-manganese invars," *Fiz. Met. Met.*, vol. 37, no. 6, pp. 1325–1326, 1974.
- [51] Y. S. Zhang, X. Lu, X. Tian, and Z. Qin, "Compositional dependence of the Néel transition, structural stability, magnetic properties and electrical resistivity in Fe–Mn–Al–Cr–Si alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 334, no. 1–2, pp. 19–27, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01781-6.
- [52] H. E. Troiani, M. Sade, G. Bertolino, and A. Baruj, "Martensitic transformation temperatures and microstructural features of FeMnCr Alloys," in *ESOMAT 2009 - 8th European Symposium on Martensitic Transformations*, Sep. 2009, vol. 06002, pp. 3–7, doi: 10.1051/esomat/200906002.
- [53] V. Mertinger, E. Nagy, M. Benke, and F. Tranta, "Characteristics of Martensitic Transformations Induced by Uni-Axial Tensile Tests in a FeMnCr Steel," *Mater. Sci. Forum*, vol. 812, pp. 161–166, Feb. 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.812.161.
- [54] J. C. Rawers, "Alloying effects on the microstructure and phase stability of Fe-Cr-Mn steels," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 10, pp. 3618–3624, 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2576-3.
- [55] S. Reeh *et al.*, "Elastic properties of fcc Fe–Mn–X (X = Cr, Co, Ni, Cu) alloys studied by the combinatorial thin film approach and ab initio calculations," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 24, p. 245401, Jun. 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/24/245401.
- [56] N. Ashcroft and D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.

- [57] H. Ohno, M. Mekata, and H. Takaki, "Magnetic Properties of the hcp Iron-Ruthenium Alloys," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 25, no. 1, pp. 283–283, Jul. 1968, doi: 10.1143/JPSJ.25.283.
- [58] S. M. Cotes, "Transición martensítica y estabilidad relativa de fases fcc y hcp en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-Si," Universidad Nacional de Cuyo, 1992.
- [59] H. Landolt and R. Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - New Series*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [60] J. B. Sousa, M. R. Chaves, M. E. Braga, M. M. Reis, M. F. Pinheiro, and M. Crisan, "Critical behaviour of the electrical resistivity near the Neel point in antiferromagnetic Cr-Mn alloys," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 5, no. 9, pp. L155–L158, Sep. 1975, doi: 10.1088/0305-4608/5/9/005.
- [61] S. Araj, K. V. Rao, H. U. Astrom, and T. F. De Young, "Determination of neel temperatures of binary chromium alloys from electrical resistivity data," *Phys. Scr.*, vol. 8, no. 3, pp. 109–112, 1973, doi: 10.1088/0031-8949/8/3/006.
- [62] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. John Wiley & Sons, 2005.
- [63] S. Eucken (Ed), *Progress in Shape Memory Alloys*. DGM Informationgesellschaft, 1992.
- [64] M. D. Acciarri, P. La Roca, L. M. Guerrero, A. Baruj, J. Curiale, and M. Sade, "Effect of FCC anti-ferromagnetic ordering on the stability of phases in Fe₆₀-xMn₃₀Cr₁₀Cox high entropy alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 823, p. 153845, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153845.
- [65] S. Cotes, M. Sade, and A. F. Guillermet, "Fcc/Hcp martensitic transformation in the Fe-Mn system: Experimental study and thermodynamic analysis of phase stability," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 26, no. 8, pp. 1957–1969, Aug. 1995, doi: 10.1007/BF02670667.
- [66] S. Cotes, A. F. Guillermet, and M. Sade, "Phase stability and fcc/hcp martensitic transformation in Fe–Mn–Si alloys: Part I. Experimental study and systematics of the Ms and As temperatures," *J. Alloys Compd.*, vol. 278, no. 1–2, pp. 231–238, Aug. 1998, doi: 10.1016/S0925-8388(98)00580-5.
- [67] L. M. Guerrero, P. La Roca, F. Malamud, A. Baruj, and M. Sade, "Composition effects on the fcc-hcp martensitic transformation and on the magnetic ordering of the fcc structure in Fe-Mn-Cr alloys," *Mater. Des.*, vol. 116, pp. 127–135, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.12.003.
- [68] M. Sade, K. Halter, and E. Hornbogen, "Transformation behaviour and one-way shape memory effect in Fe-Mn-Si shape memory alloys," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 112–115, Jan. 1990, doi: 10.1007/BF00722888.
- [69] A. Baruj, S. Cotes, M. Sade, and A. Fernández Guillermet, "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," *Le J. Phys. IV*, vol. 05, no. C8, pp. C8-373-C8-378, 1995, doi: 10.1051/jp4:1995855.
- [70] S. M. Cotes, A. F. Guillermet, and M. Sade, "Fcc/Hcp martensitic transformation in the Fe-Mn system: Part II. Driving force and thermodynamics of the nucleation process," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 35, no. 1, pp. 83–91, Jan. 2004, doi: 10.1007/s11661-004-0111-y.
- [71] A. Baruj, A. Fernández Guillermet, and M. Sade, "The fcc/hcp relative phase stability in the Fe-Mn-Co system: Martensitic transformation temperatures, assessment of Gibbs energies

- and thermodynamic calculation of T0lines," *J. Phys. IV JP*, vol. 7, no. 5, pp. 405–410, 1997, doi: 10.1051/jp4:1997564.
- [72] S. Cotes, A. F. Fernández Guillemet, and M. Sade, "Phase stability and fcc/hcp martensitic transformation in Fe-Mn-Si alloys: Part II. Thermodynamic modelling of the driving forces and the Ms and AS temperatures," *J. Alloys Compd.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 168–177, 1998, doi: 10.1016/S0925-8388(98)00660-4.
- [73] L. M. Guerrero, P. La Roca, F. Malamud, A. Butera, A. Baruj, and M. Sade, "Strategies to increase austenite FCC relative phase stability in High-Mn steels," *J. Alloys Compd.*, vol. 854, p. 156971, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156971.
- [74] Y. Murata, M. Morinaga, N. Yukawa, K. Koyama, and Y. Matsumoto, "Equilibrium Phase Diagram of Fe-Cr-Mn Ternary System," *ISIJ Int.*, vol. 30, no. 11, pp. 927–936, 1990, doi: 10.2355/isijinternational.30.927.
- [75] L. Remy and A. Pineau, "Twinning and strain-induced F.C.C. → H.C.P. transformation in the Fe-Mn-Cr-C system," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 28, no. 1, pp. 99–107, Apr. 1977, doi: 10.1016/0025-5416(77)90093-3.
- [76] V. Mertinger, M. Benke, and E. Nagy, "Effect of Cr Content on the TWIP Behavior in Fe-Mn-Cr Steels," *Mater. Today Proc.*, vol. 2, pp. S673–S676, 2015, doi: 10.1016/j.matpr.2015.07.373.
- [77] V. Mertinger, M. Benke, E. Nagy, and T. Pataki, "Reversible characteristics and cycling effects of the $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ martensitic transformations in Fe-Mn-Cr Twip/Trip steels," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 7, pp. 2347–2350, 2014, doi: 10.1007/s11665-014-1025-5.
- [78] N. Zotov, M. Pfund, E. Polatidis, A. F. Mark, and E. J. Mittemeijer, "Change of transformation mechanism during pseudoelastic cycling of NiTi shape memory alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 682, pp. 178–191, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2016.11.052.
- [79] L. Isola, P. La Roca, C. Sobrero, V. Fuster, P. Vermaut, and J. Malarria, "Martensitic transformation strain and stability of Ni50-x-Ti50-Cox (x=3,4) strips obtained by twin-roll casting and standard processing techniques," *Mater. Des.*, vol. 107, pp. 511–519, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.06.049.
- [80] H. Fu, S. Xu, H. Zhao, H. Dong, and J. Xie, "Cyclic stress-strain response of directionally solidified polycrystalline Cu-Al-Ni shape memory alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 714, pp. 154–159, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.234.
- [81] M. Sade, P. La Roca, F. D. C. Bubani, F. C. Lovey, V. Torra, and A. Yawny, "Pseudoelastic Cycling between Austenite, 18R and 6R Phases in CuAlBe Single Crystals," *Mater. Today Proc.*, vol. 2, pp. S719–S722, 2015, doi: 10.1016/j.matpr.2015.07.383.
- [82] K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, "Ferromagnetic to weak-magnetic transition accompanied by bcc to fcc transformation in Fe-Mn-Al alloy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 21, p. 212504, Nov. 2009, doi: 10.1063/1.3266848.
- [83] T. Omori *et al.*, "Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys," *Science (80-.)*, vol. 333, no. 6038, pp. 68–71, 2011, doi: 10.1126/science.1202232.
- [84] M. Vollmer *et al.*, "On the effect of gamma phase formation on the pseudoelastic performance of polycrystalline Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys," *Scr. Mater.*, vol. 108, pp. 23–26, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.013.

- [85] P. La Roca *et al.*, “Effects of B2 nanoprecipitates on the phase stability and pseudoelastic behavior of Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys,” *MATEC Web Conf.*, vol. 33, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1051/mateconf/20153304005.
- [86] T. Niendorf *et al.*, “Microstructural Evolution and Functional Properties of Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloy Processed by Selective Laser Melting,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 47, no. 6, pp. 2569–2573, Jun. 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3412-z.
- [87] T. Omori, H. Iwaizako, and R. Kainuma, “Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment in Fe-Mn-Al-Ni superelastic alloy,” *Mater. Des.*, vol. 101, pp. 263–269, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.04.011.
- [88] P. La Roca, A. Baruj, C. E. Sobrero, J. A. Malarría, and M. Sade, “Nanoprecipitation effects on phase stability of Fe-Mn-Al-Ni alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 708, pp. 422–427, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.02.280.
- [89] M. Vollmer *et al.*, “Cyclic degradation in bamboo-like Fe–Mn–Al–Ni shape memory alloys — The role of grain orientation,” *Scr. Mater.*, vol. 114, pp. 156–160, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.12.007.
- [90] K. Tamarat, V. Stambouli, T. Bowraoui, and B. Dubois, “Structural study of Fe-Mn-Si and Fe-Mn-Cr shape memory steels,” *Le J. Phys. IV*, vol. 01, no. C4, pp. C4-347-C4-353, 1991, doi: 10.1051/jp4:1991452.
- [91] F. Malamud, F. Castro, L. M. Guerrero, P. La Roca, M. Sade, and A. Baruj, “High-precision face-centered cubic-hexagonal close-packed volume-change determination in high-Mn steels by X-ray diffraction data refinements,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 53, pp. 34–44, 2020, doi: 10.1107/S1600576719015024.
- [92] R. A. Young (Ed), “R. A. Young (ed.). The Rietveld Method,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 30, no. 4, pp. 494–494, 1995, doi: 10.1002/crat.2170300412.
- [93] P. Marinelli, A. Baruj, A. Fernández Guillermet, and M. Sade, “Lattice parameters of metastable structures in quenched Fe-Mn alloys. Part I: Experimental techniques, bcc and fcc phases,” *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 91, no. 11, pp. 957–962, 2000.
- [94] P. Marinelli, A. Baruj, A. Fernández Guillermet, and M. Sade, “Lattice parameters of metastable structures in quenched Fe-Mn alloys. Part II: hcp phase,” *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 92, no. 5, pp. 489–493, 2001.
- [95] P. Marinelli, M. Sade, and A. Fernández Guillermet, “On the structural changes accompanying the fcc/hcp martensitic transformation in Fe-Mn-Co alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 46, no. 11, pp. 805–810, 2002, doi: 10.1016/S1359-6462(02)00080-5.
- [96] F. Malamud, L. M. Guerrero, P. La Roca, M. Sade, and A. Baruj, “Role of Mn and Cr on structural parameters and strain energy during FCC-HCP martensitic transformation in Fe-Mn-Cr shape memory alloys,” *Mater. Des.*, vol. 139, pp. 314–323, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.017.
- [97] S. T. Pisarik and D. C. Van Aken, “Thermodynamic Driving Force of the $\gamma \rightarrow \epsilon$ Transformation and Resulting MS Temperature in High-Mn Steels,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 1009–1018, 2016, doi: 10.1007/s11661-015-3265-x.
- [98] A. Baruj, S. Cotes, M. Sade, and A. A. Baruj, S. Cotes, M. Sade, A. Fernandez Guillermet

- Guillermet, "Effects of thermal cycling on the fcc/hcp martensitic transformation temperatures in Fe-Mn Alloys," *Zeitschrift fuer Met. Res. Adv. Tech.*, vol. 87, no. 10, pp. 765–771, 1996.
- [99] A. Baruj, A. Fernández Guillermet, and M. Sade, "Effects of thermal cycling and plastic deformation upon the Gibbs energy barriers to martensitic transformation in Fe-Mn and Fe-Mn-Co alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 273–275, pp. 507–511, 1999, doi: 10.1016/s0921-5093(99)00389-5.
- [100] J. Nakano and P. J. Jacques, "Effects of the thermodynamic parameters of the hcp phase on the stacking fault energy calculations in the Fe-Mn and Fe-Mn-C systems," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 34, no. 2, pp. 167–175, 2010, doi: 10.1016/j.calphad.2010.02.001.
- [101] H. S. Yang, J. H. Jang, H. K. D. H. Bhadeshia, and D. W. Suh, "Critical assessment: Martensite-start temperature for the $\gamma \rightarrow \epsilon$ transformation," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 36, pp. 16–22, 2012, doi: 10.1016/j.calphad.2011.10.008.
- [102] G. Frommeyer, U. Brück, and P. Neumann, "Supra-ductile and high-strength manganese-TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes," *ISIJ Int.*, vol. 43, no. 3, pp. 438–446, 2003, doi: 10.2355/isijinternational.43.438.
- [103] J. Martínez, S. M. Cotes, and J. Desimoni, "Enthalpy change of the hcp/fcc martensitic transformation in the Fe-Mn and Fe-Mn-Si systems," *J. Alloys Compd.*, vol. 479, no. 1–2, pp. 204–209, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.12.134.
- [104] D. T. Pierce, J. A. Jiménez, J. Bentley, D. Raabe, C. Oskay, and J. E. Wittig, "The influence of manganese content on the stacking fault and austenite/ ϵ -martensite interfacial energies in Fe-Mn-(Al-Si) steels investigated by experiment and theory," *Acta Mater.*, vol. 68, pp. 238–253, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.01.001.
- [105] E. I. Galindo-Nava, "On the prediction of martensite formation in metals," *Scr. Mater.*, vol. 138, pp. 6–11, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.05.026.
- [106] S. Curtze and V. T. Kuokkala, "Dependence of tensile deformation behavior of TWIP steels on stacking fault energy, temperature and strain rate," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 15, pp. 5129–5141, 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2010.05.049.
- [107] W. S. Yang and C. M. Wan, "The influence of aluminium content to the stacking fault energy in Fe-Mn-Al-C alloy system," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 1821–1823, 1990, doi: 10.1007/BF01045392.
- [108] L. Kaufman and M. Cohen, "Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations," *Prog. Met. Phys.*, vol. 7, no. C, pp. 165–246, 1958, doi: 10.1016/0502-8205(58)90005-4.
- [109] G. B. Olson and M. Cohen, "A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC \rightarrow HCP transformation," *Metall. Trans. A*, vol. 7, no. 11, pp. 1897–1904, 1976, doi: 10.1007/BF02654987.
- [110] G. Ghosh and G. B. Olson, "Computational Thermodynamics and the Kinetics of martensitic transformation," vol. 22, no. 3, pp. 199–207, 2001.
- [111] A. T. Dinsdale, "SGTE data for elements," *Calphad*, vol. 15, no. 4, pp. 317–425, 1991.

- [112] B. Sundman, B. Jansson, and J. O. Andersson, "The Thermo-Calc databank system," *Calphad*, vol. 9, no. 2, pp. 153–190, 1985, doi: 10.1016/0364-5916(85)90021-5.
- [113] M. Hillert and M. Jarl, "A Model for Alloying Effects in Ferromagnetic Metals," *Calphad*, vol. 2, no. 3, pp. 227–238, 1978.
- [114] M. Palumbo, "Thermodynamics of martensitic transformations in the framework of the CALPHAD approach," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 32, no. 4, pp. 693–708, 2008, doi: 10.1016/j.calphad.2008.08.006.
- [115] S. Cotes, A. Baruj, M. Sade, and A. F. Guillermet, "Thermodynamics of the γ/ϵ Martensitic Transformation in Fe-Mn Alloys : Modelling of the Driving Force, and Calculation of the M S and A S Temperatures," *Le J. Phys. IV*, vol. 05, no. C2, pp. C2-83-C2-88, Feb. 1995, doi: 10.1051/jp4:1995212.
- [116] S. Cotes, A. Fernández Guillermet, and M. Sade, "Gibbs energy modelling of the driving forces and calculation of the fcc/hcp martensitic transformation temperatures in Fe-Mn and Fe-Mn-Si alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 273–275, pp. 503–506, 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(99)00388-3.
- [117] P. Marinelli, A. Baruj, J. Pons, M. Sade, A. F. Guillermet, and E. Cesari, "The enthalpy change of the hcp \rightarrow fcc martensitic transformation in Fe-Mn alloys: Composition dependence and effects of thermal cycling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 335, no. 1–2, pp. 137–146, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01908-6.
- [118] J. W. Martin, R. D. Doherty, and B. Cantor, *Stability of Microstructure in Metallic Systems*. Cambridge University Press, 1997.
- [119] P. Marinelli, A. Fernández Guillermet, and M. Sade, "The enthalpy change of the hcp \rightarrow fcc martensitic transformation in Fe-Mn-Co alloys: Composition dependence and thermal cycling effects," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 373, no. 1–2, pp. 1–9, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.05.006.
- [120] Y. Lee and C. Choi, "Driving Force for Driving force for γ/ϵ Martensitic Transformation and SFE of austenite in Fe-Mn binary system," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31A, no. February, pp. 355–360, 2000, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/257705961_Driving_force_for_gamma_martensitic_transformation_and_stacking_fault_energy_of_gamma_in_Fe-Mn_binary_system.
- [121] L. M. Guerrero, P. La Roca, F. Malamud, A. Baruj, and M. Sade, "Experimental determination of the driving force of the fcc-hcp martensitic transformation and the stacking fault energy in high-Mn Fe-Mn-Cr steels," *J. Alloys Compd.*, vol. 797, pp. 237–245, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.05.109.
- [122] P. La Roca, P. Marinelli, A. Baruj, M. Sade, and A. Fernández Guillermet, "Composition dependence of the Néel temperature and the entropy of the magnetic transition in the fcc phase of Fe-Mn and Fe-Mn-Co alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 594–598, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.07.213.
- [123] A. Druker, P. La Roca, P. Vermaut, P. Ochín, and J. Malarría, "Microstructure and shape memory properties of Fe-15Mn-5Si-9Cr-5Ni melt-spun ribbons," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 556, pp. 936–945, 2012, doi: 10.1016/j.msea.2012.07.097.
- [124] S. Shin, M. Kwon, W. Cho, I. S. Suh, and B. C. C. De Cooman, "The effect of grain size on the

- damping capacity of Fe-17 wt%Mn," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 683, no. October 2016, pp. 187–194, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2016.10.079.
- [125] B. M. Girish, B. M. Satish, and K. Mahesh, "Effect of stacking fault probability and ϵ martensite on damping capacity of Fe-16%Mn alloy," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 4, pp. 2163–2166, 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2009.11.003.
- [126] W. S. Choi and B. C. De Cooman, "Effect of carbon on the damping capacity and mechanical properties of thermally trained Fe-Mn based high damping alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 700, no. March, pp. 641–648, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.06.020.
- [127] Y.-B. Ju, M. Koyama, T. Sawaguchi, K. Tsuzaki, and H. Noguchi, "In situ microscopic observations of low-cycle fatigue-crack propagation in high-Mn austenitic alloys with deformation-induced ϵ -martensitic transformation," *Acta Mater.*, vol. 112, pp. 326–336, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.04.042.
- [128] J. Xuejun, Z. Jihua, and T. Y. Hsu, "Thermodynamic calculation of stacking fault energy in Fe-Mn-Si shape memory alloys," *Mater. Des.*, vol. 21, no. 6, pp. 537–539, 2000, doi: 10.1016/s0261-3069(00)00006-6.
- [129] L. Mosecker and A. Saeed-Akbari, "Nitrogen in chromium-manganese stainless steels: A review on the evaluation of stacking fault energy by computational thermodynamics," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 14, no. 3, 2013, doi: 10.1088/1468-6996/14/3/033001.
- [130] P. J. Ferreira and P. Müllner, "A thermodynamic model for the stacking-fault energy," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 13, pp. 4479–4484, 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(98)00155-4.
- [131] A. Saeed-Akbari, J. Imlau, U. Prael, and W. Bleck, "Derivation and variation in composition-dependent stacking fault energy maps based on subregular solution model in high-manganese steels," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 13, pp. 3076–3090, 2009, doi: 10.1007/s11661-009-0050-8.
- [132] S. Allain, J. P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, and N. Guelton, "Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 387–389, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 158–162, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2004.01.059.
- [133] H. Schumann, "Einfluß der Stapelfehlerenergie auf den kristallographischen Umgitterungsmechanismus der γ/α -Umwandlung in hochlegierten Stählen," *Krist. und Tech.*, vol. 9, no. 10, pp. 1141–1152, 1974, doi: 10.1002/crat.19740091009.
- [134] L. Bracke, J. Penning, and N. Akdut, "The influence of Cr and N additions on the mechanical properties of FeMnC steels," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 3, pp. 520–528, 2007, doi: 10.1007/s11661-006-9084-3.
- [135] A. P. Miodownik, "The calculation of of stacking fault energies in Fe-Ni-Cr alloys," *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.*, vol. 2, no. 3, pp. 207–226, 1978.
- [136] C. G. Rhodes and A. W. Thompson, "The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels," *Metall. Trans. A*, vol. 8, no. 12, pp. 1901–1906, 1977, doi: 10.1007/bf02646563.
- [137] A. Dumay, J. P. Chateau, S. Allain, S. Migot, and O. Bouaziz, "Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe-Mn-C steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 483–484, no. 1-2 C, pp. 184–187, 2008, doi:

10.1016/j.msea.2006.12.170.

- [138] L. Vitos, J. O. Nilsson, and B. Johansson, "Alloying effects on the stacking fault energy in austenitic stainless steels from first-principles theory," *Acta Mater.*, vol. 54, no. 14, pp. 3821–3826, 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.04.013.
- [139] Q. X. Dai, A. D. Wang, and X. N. Cheng, "Stacking fault energy of cryogenic austenitic steel," *J. Iron Steel Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 34–37, 2002.
- [140] A. Baruj, H. E. Troiani, M. Sade, and A. F. Guillermet, "Effects of thermal cycling on the fcc–hcp martensitic transformation temperatures in the fe–mn system ii. transmission electron microscopy study of the microstructural changes," *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 80, no. 11, pp. 2537–2548, 2000, doi: 10.1080/01418610008216490.
- [141] L. M. Guerrero, P. La Roca, F. Malamud, A. Baruj, and M. Sade, "A Short Review on the Effect of Cr on the fcc–hcp Phase Transition in Fe–Mn-Based Alloys," *Shape Mem. Superelasticity*, vol. 6, no. 2, pp. 202–212, 2020, doi: 10.1007/s40830-020-00285-z.

AGRADECIMIENTOS

A Marcos Sade y a Alberto Baruj por su apoyo incondicional, su colaboración, su paciencia, su constancia, sus consejos, su ejemplo, su guía y compañía a lo largo de estos años. Gracias a ustedes, esto fue posible.

A Paulo La Roca por su constante ayuda, consejos, ideas, explicaciones, cafés, y porque durante estos años aprendimos juntos.

A todos los integrantes de la División Física de Metales, Adriana Condó, Alfredo Tolley, Alejandro Yawny, Armando Fernández, Eugenia Zelaya, Francisco Lovey, Graciela Bertolino, Hugo Soul, Jorge Pelegrina, Juan Delmastro, Gastón Alonso, Marcos Bergant, María Malachevsky, Ignacio Bustos, por su compañía, amistad y consejos.

A Carlos Gómez (siempre en mi corazón), Pablo Riquelme, Jorge Bergaglio, Carlos Talauer, Milton Ramos, Carlos Cotaro, Manuel Corte, Paula Troyon, Adriano Geraci, Walter Furst, Silvia Rivas, Enrique Aburto y Matías Isla, por su colaboración en la preparación de las muestras, en la puesta a punto de los equipos y por los mates, los cafés y las charlas.

A Guillermina Urretavizcaya, Facundo Castro, Alejandro Butera por su ayuda con el uso de los equipos que tienen a su cargo, por su paciencia y colaboración.

A los de la 514 & Asociados, por los miércoles de facturas, el cono de la improductividad y sobre todo su compañía y amistad.

A mis padres, Stella e Isaías; a mis hermanos, Luis, Camilo y Esteban; a mi abuela Aura, a mi cuñada Johana y a mis sobrinas, Estefanía y Valentina, por todo el amor y el apoyo.

A Sergio Soria, Mauro Gentile, David Rondón, Belén Moro, Anyela Díaz, Simón Claramonte, Diana Padilla, Aura Vera, Fran de Castro, María Gamboa, Henry Gutiérrez, Elber Rodríguez, Eduardo González, Paola Dager, Eva Marra, Gabriel Silva, Vladimir Peña y Juan Jerez, gracias por su amistad incondicional y por brindarme siempre una mano, una sonrisa y una familia.

A mis amigos de pilates, Juan Gutiérrez, Ricardo Gruska, Graciela Rodríguez, Dolores Carrizo, Susana Gámez, Claudia García, Cecilia Dozzo, Lidia Gauna, y Gerardo Lezcano, por las risas, los mates y los viernes de merienda.

A CONICET y a CNEA por la financiación.

A todos los que me ayudaron a transitar este camino, a los que estuvieron, están y estarán siempre ahí para mí, conmigo y a veces, sin mí. Que siempre tuvieron fé en mí, que a veces caminaron conmigo y que otras tantas me cargaron, me empujaron, me dieron una mano, un consejo, un abrazo, una sonrisa, un saludo, una comida, un café, un mate, una llamada, un mensaje, o me mandaron buena energía, gracias por el ánimo y la compañía. ¡Gracias a ustedes, esto es posible!

LISTADO DE PUBLICACIONES

A continuación, se listan las publicaciones donde se han presentado los resultados de esta Tesis:

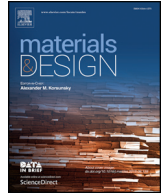
1. L.M. Guerrero; P. La Roca; F. Malamud; A. Baruj; M. Sade. "Composition effects on the fcc-hcp martensitic transformation and on the magnetic ordering of the fcc structure in Fe-Mn-Cr alloys", *Materials and Design* 116 (2017) 127-135; <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.003>
2. F. Malamud; L.M. Guerrero; P. La Roca; M. Sade; A. Baruj. "Role of Mn and Cr on structural parameters and strain energy during FCC-HCP martensitic transformation in Fe-Mn-Cr shape memory alloys" *Materials and Design* 139 (2018) 314-323; <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.01>
3. L.M. Guerrero; P. La Roca; F. Malamud; A. Baruj; M. Sade. "Experimental determination of the driving force of the fcc-hcp martensitic transformation and the stacking fault energy in high-Mn Fe-Mn-Cr steels" *Journal of Alloys and Compounds* 797 (2019) 237-245; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.109>
4. F. Malamud, F. Castro, L.M. Guerrero; P. La Roca, M. Sade and A. Baruj. "High-precision face-centered cubic-hexagonal close-packed volume-change determination in high-Mn steels by X-ray diffraction data refinements" *Journal of Applied Crystallography* (2020) 53; 34-44; <https://doi.org/10.1107/S1600576719015024>
5. L.M. Guerrero, P. La Roca, F. Malamud, A. Baruj, M. Sade. "A Short review on the effect of Cr on the fcc-hcp phase transition in Fe-Mn-based alloys" *Shape Memory and Superelasticity Shap. Mem. Superelasticity* (2020) 6:202-212; <https://doi.org/10.1007/s40830-020-00285-z>
6. L.M. Guerrero; P. La Roca; F. Malamud; A. Butera; A. Baruj, M. Sade. "Strategies to increase austenite FCC relative phase stability in High-Mn steels" *Journal of Alloys and Compounds* 854 (2021) 156971; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156971>

Se listan aquí, aquellas publicaciones relacionadas a la transformación martensítica fcc-hcp para otros sistemas basados en Fe-Mn,

1. P. La Roca, L.M. Guerrero, J. A. Kortsarz, A. Baruj, M. Sade, A. Fernandez Guillermet. "Anomalous effect of Si additions upon the paramagnetic-to-antiferromagnetic transition entropy in fcc high-Mn steels" *Journal of Alloys and Compounds* 830 (2020) 154554; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154554>
2. M.D. Acciarri, P. La Roca, L.M. Guerrero, A. Baruj, J. Curiale, and M. Sade. "Effect of FCC anti-ferromagnetic ordering on the stability of phases in Fe₆₀-xMn₃₀Cr₁₀Cox high entropy alloys" *Journal of Alloys and Compounds* 823 (2020) 153845; <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153845>

Por último, en el marco de esta Tesis se desarrolló también un informe técnico como se muestra a continuación,

1. Informe Técnico: "Diseño y construcción de una platina plana para la cuna de Euler del difractor Panalytical del Centro Atómico Bariloche". F. Malamud, P. La Roca, L. M. Guerrero, M. Ramos, P. Riquelme, A. Baruj. <https://fisica.cab.cnea.gov.ar/informes-tecnicos> (INT-INN_03MET-007)



Composition effects on the fcc-hcp martensitic transformation and on the magnetic ordering of the fcc structure in Fe-Mn-Cr alloys



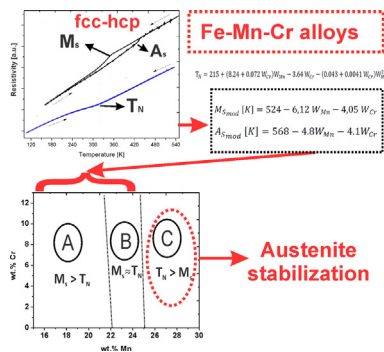
L.M. Guerrero, P. La Roca, F. Malamud, A. Baruj*, M. Sade

Centro Atómico Bariloche (CNEA), Instituto Balseiro (U.N. Cuyo – CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina
CONICET, Argentina

HIGHLIGHTS

- The effect of Mn and Cr on T_N of fcc was analyzed.
- The effect of Mn and Cr on the fcc-hcp transformation temperatures was measured.
- Phenomenological models are presented to describe composition effects.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 September 2016
Received in revised form 21 November 2016
Accepted 1 December 2016
Available online 3 December 2016

Keywords:

Fe-Mn-Cr alloys
Martensitic transformation
Magnetic ordering
Shape memory alloys

ABSTRACT

This paper presents an experimental study on the fcc/hcp martensitic transformation temperatures (MTTs) and Néel temperatures (T_N) of the fcc phase of Fe-Mn-Cr alloys. A wide range of chemical compositions ($13.7 < \text{Mn} < 27.5 \text{ wt.}\%$ and $0 < \text{Cr} < 12.4 \text{ wt.}\%$) has been studied. X-ray diffraction measurements were conducted in order to confirm that the martensitic transformation takes place between an fcc structure and the hcp martensite. Transition temperatures were measured by means of electrical resistivity and dilatometry. All transition temperatures tend to decrease with the increment in Cr content while the addition of Mn decreases the MTTs and increases T_N . These different effects and the stabilization effect of the antiferromagnetic ordering on the fcc austenite result in different MTTs behaviors depending on whether the martensitic transition occurs from a magnetically ordered austenite or not. For these later cases, a phenomenological model of MTTs is presented that could be of use for alloys design.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fe-Mn-Cr alloys have been the subject of numerous studies for several reasons. During Ni-shortage periods, like those produced by policy decisions on war times, Mn has been regarded as a viable low-cost

replacement for Ni in austenitic steels. High Mn additions, typically between 20 wt.% and 40 wt.%, have the effect of stabilizing the fcc austenite (γ), even at very low temperatures [1], suppressing the ferromagnetic transition associated to the bcc martensitic phase (α'). This stabilization is related to the antiferromagnetic ordering of γ , which effectively increases its relative phase stability in comparison to the competing α' and hcp (ϵ) phases [2,3]. These antiferromagnetic steels, sometimes dubbed as “non-magnetic”, have excellent mechanical properties under cryogenic conditions [4], resulting useful for

* Corresponding author at: Centro Atómico Bariloche (CNEA), Instituto Balseiro (U.N. Cuyo – CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina.
E-mail address: baruj@cab.cnea.gov.ar (A. Baruj).



Role of Mn and Cr on structural parameters and strain energy during FCC-HCP martensitic transformation in Fe-Mn-Cr shape memory alloys



F. Malamud^{a,b}, L.M. Guerrero^{a,b}, P. La Roca^{a,b}, M. Sade^{a,b,*}, A. Baruj^{a,b}

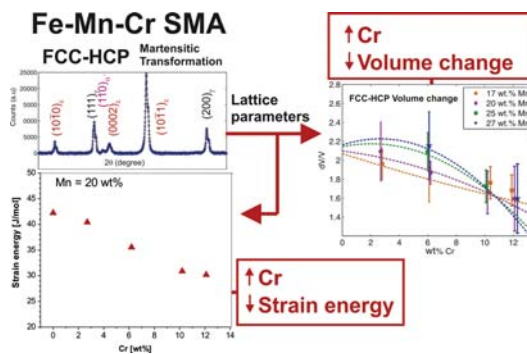
^a Centro Atómico Bariloche (CNEA) and Instituto Balseiro (U.N. Cuyo – CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina

^b CONICET, Argentina

HIGHLIGHTS

- Structural parameters of FCC, HCP and BCC phases of Fe-Mn-Cr alloys were measured in an extended chemical composition range.
- Mn additions tend to increase lattice parameters in these alloys.
- Volume changes of FCC/HCP transformation decrease as Cr content increases.
- The strain energy barrier to the FCC-HCP martensitic transformation decreases as Cr content increases.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 August 2017

Received in revised form 7 November 2017

Accepted 9 November 2017

Available online 10 November 2017

Keywords:

Fe-Mn-Cr

Martensitic transformations

Volume change

Lattice parameters

Strain energy

ABSTRACT

Fe-Mn-based alloys show the shape memory effect which is mainly related to the FCC-HCP martensitic transformation. Cr is one of the additional elements which improve the properties of these alloys. In the present work structural data are obtained for the FCC austenite, and both martensitic structures, HCP and BCC, for an extended composition range where the FCC-HCP transition takes place. Lattice parameters are determined by X-Ray diffraction measurements performed at room temperature. The volume change between the austenite and each martensitic structure plays a significant role on relevant properties for martensitic transformations, like the strain energy associated to the transition. The effect of Mn and Cr on lattice parameters and volume change between FCC and HCP is determined and modeling of the data is presented. This result allows estimating the strain energy associated to the phase change. By using this information, the strain energy contribution to the balance of energy for the HCP nucleation is discussed. The addition of Cr decreases the volume change between FCC and HCP for contents larger than 12 wt% Cr which leads to a decrease of the strain energy. Both effects favor an increased shape memory effect associated to the FCC-HCP martensitic transition.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Fe-Mn-based alloys are attractive due to the shape memory effect (SME). In these alloys the SME is related to the FCC-HCP martensitic

transformation. The SME has been optimized in Fe-Mn-Si-Cr-Ni alloys where a fully reversible 8% deformation has been obtained [1]. This property in addition to the low nominal cost of these steels makes them promising candidates for technological applications [2,3]. Large recovery strains have been reported in Fe-Mn-based alloys containing multiple elements. However, there is a lack of knowledge on the effect of each element on structural and functional properties.

* Corresponding author.

E-mail address: sade@cab.cnea.gov.ar (M. Sade).



Experimental determination of the driving force of the fcc-hcp martensitic transformation and the stacking fault energy in high-Mn Fe-Mn-Cr steels

L.M. Guerrero ^{a, b}, P. La Roca ^{a, b}, F. Malamud ^{a, b}, A. Baruj ^{a, b, *}, M. Sade ^{a, b}

^a Centro Atómico Bariloche (CNEA) and Instituto Balseiro (U.N. Cuyo – CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400, Bariloche, Argentina

^b CONICET, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 March 2019

Received in revised form

7 May 2019

Accepted 9 May 2019

Available online 15 May 2019

Keywords:

Martensite

DSC

Gibbs energy

Stacking fault energy

Phase stability

ABSTRACT

By the use of several experimental techniques the difference in the Gibbs free energy between fcc austenite and hcp martensite has been determined for a wide range of compositions of Fe-Mn-Cr alloys where the martensitic transition takes place. Martensitic transformation temperatures were determined by dilatometry measurements, while the lattice parameters of both phases and the volume change between them were determined by X-ray diffraction. Combining these results with dilatometry and differential scanning calorimetry measurements, the amount of martensite and the heat exchanged during transformation were obtained. These values allowed obtaining the enthalpy change associated to the fcc-hcp transformation and, following thermodynamic criteria, the Gibbs free energy change (ΔG), leading to absolute values in the range from 165 J/mol up to 240 J/mol for the analyzed compositions. These values are high enough to overcome the known resistances to the transformation, like the strain energy of the transformation and the surface energy. The measured parameters enable obtaining the stacking fault energy which is also discussed in the present framework.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Fe-Mn-based alloys attract the attention of the scientific community since a rather long time ago [1,2]. Recently, interest in these alloys strongly increased due to the significant mechanical and functional properties related to their different mechanisms of deformation [3]. One of the main characteristics of these alloys is that three martensitic transitions can take place, fcc-bcc, fcc-hcp and bcc-fcc (pseudoelastic), depending on the alloy composition [3]. These transitions can be induced either thermally or mechanically, and may lead to the shape memory effect and/or the pseudoelastic effect, both phenomena extremely attractive from the scientific and technological viewpoints [4–11].

Alloys presenting the fcc-hcp martensitic transformation have several associated properties, like high damping capacity [12–15] and a particular low cycle fatigue behavior [16]. Moreover, the martensitic phase transition may be combined with additional

mechanisms of deformation like dislocation glide and twinning, enabling achieving large deformations. Possible mechanisms are so-called TRIP (transformation induced plasticity) and TWIP effects (twinning induced plasticity). Both mechanisms allow designing steels showing excellent mechanical properties like large ductility and high strength, simultaneously [17–24]. Additionally, TRIP/TWIP steels exhibit excellent cryogenic properties [25], high work hardening degree [26] and large damping capacity [27].

The stacking fault energy (SFE) plays a significant role concerning which deformation mechanism is active: TRIP, TWIP or dislocation glide. As the SFE depends on temperature, the type of deformation mechanism will also depend on the test temperature, leading to interesting mechanical properties. Low SFE values (≤ 18 mJ/m²) are usually associated to the TRIP effect, while TWIP effect is activated in the SFE range between 12 mJ/m² and 50 [27–29]. These deformation mechanisms combined with the dislocation motion and reduced dynamic recovery promote high work-hardening capacity [26]. Depending on the SFE and the corresponding deformation mechanisms, the mechanical properties can be tailored by alloy design modifying Mn, Cr, Si, C or Al contents [17,30,31]. However, estimating SFE values is not a simple task. A usual method to obtain the SFE is based on relating this value with

* Corresponding author. Centro Atómico Bariloche (CNEA) and Instituto Balseiro (U.N. Cuyo – CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400, Bariloche, Argentina.

E-mail address: baruj@cab.cnea.gov.ar (A. Baruj).



Received 13 May 2019

Accepted 6 November 2019

Edited by G. Kostorz, ETH Zurich, Switzerland

Keywords: Fe–Mn-based alloys; full-pattern refinement model; martensitic transformation; volume change.

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/j

High-precision face-centered cubic–hexagonal close-packed volume-change determination in high-Mn steels by X-ray diffraction data refinements

Florencia Malamud,^{a,b} Facundo Castro,^{a,b} Lina Maria Guerrero,^{a,b} Paulo La Roca,^{a,b} Marcos Sade^{a,b*} and Alberto Baruj^{a,b}

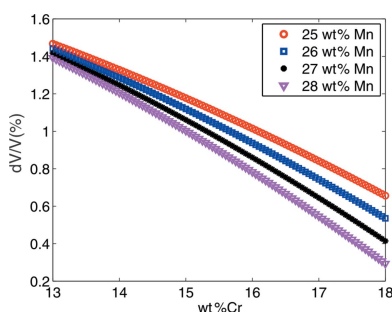
^aCentro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, Avenida Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Rio Negro R8402AGP, Argentina, and ^bCONICET, Avenida Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Rio Negro R8405AGP, Argentina. *Correspondence e-mail: sade@cab.a.gov.ar

High-Mn steels attract attention because of their various technological properties. These are mainly mechanical and functional, such as the shape-memory effect, high damping capacity, high strength with simultaneous large ductility, the TRIP/TWIP (transformation- and twinning-induced plasticity) effect, low cycle fatigue and high work hardening capacity. All these phenomena are associated with the face-centered cubic (f.c.c.)–hexagonal close-packed (h.c.p.) martensitic transformation which takes place in these alloys. During this phase transition defects are introduced, mainly due to the large volume change between austenite and martensite. Knowing this volume change is key to understanding the mechanical behavior of these metallic systems. In the present article, a full-pattern refinement method is presented. The proposed method uses data obtained by means of conventional X-ray diffraction from regular bulk samples and allows a high-precision calculation of the lattice parameters of both phases, f.c.c. and h.c.p., under conditions very different from randomly oriented (powder) materials. In this work, the method is used to study the effect of chemical composition on the volume change between the two structures. By applying empirical models, the results enabled the design and fabrication of Fe–Mn-based alloys with a small volume change, showing the potential of this new tool in the search for improved materials.

1. Introduction

Modern alloys containing multiple elements in similar amounts, often referred to as high-entropy alloys (HEAs), display unique mechanical properties. Recently, promising Fe-based HEAs or high-entropy steels (HESs) have been developed (Nene *et al.*, 2017; Raabe *et al.*, 2015). Although the introduction of several components to the steel, usually five or more, could lead to the formation of multiple crystalline phases (Ikeda *et al.*, 2019), the most commonly found are the face-centered cubic (f.c.c. or γ), body-centered cubic (b.c.c. or α) and hexagonal close-packed (h.c.p. or ϵ) phases.

Several HESs are based on the Fe–Mn system (Raabe *et al.*, 2015). Fe–Mn-based alloys have received attention due to their mechanical and functional properties. For example, depending on the composition and thermomechanical treatment, these alloys can exhibit the shape-memory effect, pseudoelasticity, a high damping capacity, transformation-induced plasticity (TRIP) and twinning-induced plasticity (TWIP) (Mohd Jani *et al.*, 2014; La Roca, Baruj & Sade, 2017;



© 2020 International Union of Crystallography

A Short Review on the Effect of Cr on the fcc–hcp Phase Transition in Fe–Mn-Based Alloys

**L. M. Guerrero, P. La Roca, F. Malamud,
A. Baruj & M. Sade**

Shape Memory and Superelasticity
Advances in Science and Technology

ISSN 2199-384X
Volume 6
Number 2

Shap. Mem. Superelasticity (2020)
6:202-212
DOI 10.1007/s40830-020-00285-z

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by ASM International. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



A Short Review on the Effect of Cr on the fcc–hcp Phase Transition in Fe–Mn-Based Alloys

L. M. Guerrero^{1,2,3} · P. La Roca^{1,2,3} · F. Malamud^{1,2,3} · A. Baruj^{1,2,3} · M. Sade^{1,2,3}

Published online: 18 May 2020
© ASM International 2020

Abstract The effect of Cr on the fcc–hcp martensitic transformation in the Fe–Mn–Cr system has been discussed considering different aspects: (a) the relative phase stabilities, (b) the magnetic order of the fcc phase, (c) the structural parameters and volume change between fcc and hcp, (d) the driving force of the martensitic transformation and relevant thermodynamics quantities, (e) the thermal cycling behavior, and (f) the pseudoelastic effect. Particularly, in this work it has been found that when Cr content increases, the effect of cycling on the energy barrier decreases. This may be explained by a small volume change, which could lead to a slighter introduction of plastic deformation during thermal cycling through the martensitic transition.

Keywords Fe–Mn–Cr · Martensitic transitions · Fcc–hcp transformation · Shape memory alloys · Cycling behavior · Driving forces · Volume change

This invited article is part of a special issue of ShapeMemory and Superelasticity to honor Prof. Dr.-Ing. Gunther Eggeler. This special issue was organized by Prof. Hüseyin Sehitoglu, University of Illinois at Urbana-Champaign, and Prof. Dr.-Ing. HansJürgen Maier, Leibniz Universität Hannover.

✉ M. Sade
sade@cab.cnea.gov.ar; marcosade05@yahoo.com.ar

¹ Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina

² Instituto Balseiro (Universidad Nacional de Cuyo-CNEA), Bariloche, Argentina

³ CONICET, Bariloche, Argentina

Introduction

Fe–Mn-based systems have been widely studied in recent years due to the large number of technological applications derived from their outstanding mechanical properties. As presented by Chowdhury et al. [1], some of these applications are Hadfield steels (HS) primarily used in railroads, Twinning-induced plasticity/Transformation-induced plasticity (TWIP/TRIP) steels for the automotive industry, shape memory alloys (SMAs) useful as seismic dampers, and high-entropy alloys (HEAs) that could be of use in cryogenics applications. Relevant mechanical properties depend on the chemical composition and on the thermo-mechanical history of the material and they are mainly due to the presence of a martensitic transformation.

In general, Fe–Mn-based shape memory alloys remain a low-cost option compared to systems such as NiTi-based alloys. The fcc–hcp martensitic transformation present in these systems is the basis of the shape memory effect (SME) which, in these alloys, is partial. In order to improve this effect, substituent elements such as Co, Si, Ni, Cr or some interstitials such as N and C are added. In addition, thermomechanical processes such as training and ausforming treatments are also performed [2]. A good example of the combination of these modifications is found in the work of Wen et al. [3] in a cast and annealed polycrystalline Fe–20.2Mn–5.6Si–8.9Cr–5.0Ni steel that attains a tensile recovery strain of 7.6%, which is an outstanding result.

The addition of Cr to Fe–Mn-based alloys usually aims at improving the corrosion resistance of the material. As Cr additions are large (5 wt% or more), it is of interest to understand the role played by this element on the phase stability and mechanical properties of these alloys. In particular, the Fe–Mn–Cr ternary system inherits the



Strategies to increase austenite FCC relative phase stability in High-Mn steels



L.M. Guerrero ^{a, b}, P. La Roca ^{a, b, c}, F. Malamud ^{a, b}, A. Butera ^{a, b, d}, A. Baruj ^{a, b}, M. Sade ^{a, b, *}

^a Centro Atómico Bariloche (CNEA), Instituto Balseiro (UNCuyo–CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400, Bariloche, Argentina

^b CONICET, Argentina

^c Institute for Advanced Materials (INAMAT), Universidad Pública de Navarra, Campus de Arrosadia, 31006, Pamplona, Spain

^d Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA–CONICET, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 August 2020

Accepted 31 August 2020

Available online 11 September 2020

Keywords:

FCC–HCP martensitic transition

High Mn steels

Austenite stabilization

FCC magnetic ordering

Thermal cycling

ABSTRACT

Several strategies to increase the FCC austenite stability compared to BCC and HCP martensites have been tested and are discussed. The relative stability of the different phases was analyzed by studying the effects of: a) grain size, b) antiferromagnetic ordering of the austenite, c) thermal cycling through the FCC–HCP transition, d) plastic deformation of the austenite and e) combined effects. As a first step, the effect of decreasing the grain size was analyzed in Fe–Mn alloys for Mn contents smaller than 18 wt.%, where BCC and HCP martensites compete in stability. Formation of the BCC phase is inhibited for 15 wt.% and 17 wt.% of Mn for grain sizes smaller than 2 μm . This enabled, for the first time at these compositions, the measurement of the Néel temperature of the austenite using specific heat and magnetic measurements. A comparison of the obtained transition temperatures with accepted models is discussed. The effect of modifying the grain size on the FCC–HCP transition temperatures was also analyzed for 15 wt.% and 17 wt.% Mn contents showing a complete HCP inhibition for grain sizes smaller than 200 nm. A nucleation model for the HCP martensite is considered which includes an additional resistance to the transformation term depending on the austenitic grain size. Additional combined effects on the FCC stabilization are discussed like the interaction between the antiferromagnetic ordering and the introduction of defects by thermal cycling through the martensitic transformation. The analysis can be easily applied to systems with a larger number of components. Results obtained in the Fe–Mn–Cr system are also presented.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High Mn steels show several interesting mechanical and functional properties. Most of them are related to the presence of martensitic phase transformations [1,2]. The composition of the alloy plays the main role concerning the type of phase transition which takes place. The following properties are nice examples of scientific and technological interest: shape memory effect [3–6], pseudoelasticity [7–10], large resistance to low cycling fatigue [11–13], high damping capacity [14,15], good mechanical behavior at cryogenic temperatures [16], large plastic deformation simultaneously with large mechanical stresses [17–23]. Concerning this

last effect, large plastic deformations are indeed obtained by the development of martensitic transitions, *i.e.*, the TRIP (Transformation Induced plasticity) effect, leading to excellent mechanical properties. In fact, recently developed Fe–Mn–Co–Cr alloys display very good mechanical properties related to the TRIP effect, leading to the progress in the field of High Entropy Steels (HESs) [24–26].

The optimization of the mentioned properties requires a precise control of composition. The chemical composition largely determines the type of martensitic phase transition taking place, the martensitic transformation temperatures and the temperature of magnetic ordering of the austenitic structure [2,27,28]. The relevance of the magnetic ordering of the FCC structure has been clearly shown in Fe–Mn based alloys, since this structure is strongly stabilized by the para-antiferromagnetic transition, leading to a strong effect on the martensitic transformation temperatures [27–32].

* Corresponding author. Centro Atómico Bariloche (CNEA), Instituto Balseiro (UNCuyo–CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400, Bariloche, Argentina.

E-mail addresses: sade@cab.cnea.gov.ar, sade@cab.cnea.gov.ar (M. Sade).



Anomalous effect of Si additions upon the paramagnetic-to-antiferromagnetic transition entropy in fcc high-Mn steels

P. La Roca ^{a, b, c}, L.M. Guerrero ^{a, b, c}, J.A. Kortsarz ^a, A. Baruj ^{a, b, c}, M. Sade ^{a, b, c, *},
A. Fernandez Guillermet ^{a, b, c}

^a Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Rio Negro, R8402AGP, Argentina

^b Instituto Balseiro - Universidad Nacional de Cuyo, Av. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Rio Negro, R8402AGP, Argentina

^c Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina



ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2019

Received in revised form

18 February 2020

Accepted 26 February 2020

Available online 29 February 2020

Keywords:

High-Mn steels

Martensitic transitions

Magnetic ordering

Fe–Mn–Si

Magnetic entropy

ABSTRACT

Fe–Mn based alloys with more 12% at. of Mn are usually called High-Mn steels. Several technological properties of High-Mn steels are explained by the presence of the fcc-hcp martensitic transformation. This transition is strongly affected by the para-to-antiferromagnetic ordering transition present in the fcc structure. The magnetic ordering temperature depends on the alloy chemical composition, and strongly stabilizes the fcc austenitic phase, leading to a decrease of the structural transformation temperatures. In several cases, this effect is strong enough to inhibit the martensitic transformation. In the present study, the effect on the magnetic transition of adding Si to high-Mn Fe–Mn alloys is analyzed. Calorimetric measurements are performed in order to obtain the entropy change associated to the magnetic ordering transition. The results are discussed in the light of the available information in the literature. Striking effects are reported, which indicate that Si addition strongly affects the driving force of the martensitic transition.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High-Mn steels are extremely attractive from both, the scientific and technological viewpoints [1–3]. One reason for the current interest in these materials is the shape memory behavior which has been found in Fe–Mn based alloys with possible additional components like Si, Co, Cr, Ni, and other substitutional or interstitial alloying elements [4–8]. Other important characteristics, related to mechanical properties, are the large deformations which can be obtained simultaneously with high stresses and large fatigue resistance [9–13]. Also important is the finding of pseudoelasticity in Fe–Mn–Al–Ni alloys at a fixed composition range characterized by 35 wt% Mn [14–16]. Most of these properties are linked to different types of non-elastic deformation, like twinning induced plasticity (“TWIP effect”) and transformation-induced plasticity (“TRIP effect”) [9]. In particular, the automobile and aerospace industries find TWIP/TRIP mechanisms in High-Mn steels very attractive, since it is possible to optimize the required properties by

controlling the composition, temperature and microstructure [17,18]. Recently high-entropy alloys based on High-Mn Fe–Mn–Cr–Co steels have been obtained, which lead to remarkable mechanical performances, such as deformation to fracture larger than 80% and tensile stresses close to 800 MPa [19,20].

In Fe–Mn based alloys with large Mn content, the fcc-hcp martensitic phase transition plays a decisive controlling role upon the mechanical properties [9]. Such transition can be thermally or stress induced, being the stacking faults in the fcc the most favorable places to nucleate the hcp structure [9]. It has also been reported that the deformation mechanism can be predicted by considering the stacking fault energy (SFE) in the fcc structure: the TRIP effect is predominant for SFEs smaller than 12 mJ/m², whereas the TWIP effect becomes the relevant deformation mechanism for SFEs larger than 20 mJ/m² [21–23]. Mixed phenomena have also been reported for SFEs in the intermediate range, and conventional plastic deformation mechanisms like dislocations might be introduced by still larger SFE values, with neither phase transition nor twinning taking place [21–23]. The connection between the plastic deformation mechanism and the SFE magnitude motivated systematic and strong research efforts to obtain accurate values of this property. The physical basis of this relationship is the role played by

* Corresponding author. Centro Atómico Bariloche and Instituto Balseiro, CNEA, Av. Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Rio Negro, R8402AGP, Argentina.

E-mail address: sade@cab.cnea.gov.ar (M. Sade).



Effect of FCC anti-ferromagnetic ordering on the stability of phases in $\text{Fe}_{60-x}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Co}_x$ high entropy alloys



M.D. Acciarri^{a, b}, P. La Roca^{a, b, c}, L.M. Guerrero^{a, b, c}, A. Baruj^{a, b, c}, J. Curiale^{a, b, c, d},
M. Sade^{a, b, c, *}

^a Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400, Bariloche, Argentina

^b Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo—CNEA, Argentina

^c CONICET, Argentina

^d Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA—CONICET, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 November 2019

Received in revised form

10 January 2020

Accepted 13 January 2020

Available online xxx

Keywords:

High entropy alloys

Phase stability

Martensitic transformations

Fcc-hcp

FeMnCrCo

Anti-ferromagnetic ordering

ABSTRACT

The FCC-HCP martensitic transformation in High-Mn steels is strongly affected by the magnetic ordering of the FCC austenite which stabilizes this structure. This manuscript extends the analysis of relative phase stabilities and the effect of magnetic ordering to the FeMnCrCo high entropy alloys recently developed. The effect of Co addition on the martensitic transformation temperatures and magnetic order temperature has been experimentally determined. The substitution of Iron by Cobalt atoms leads to an increase of the martensitic transformation temperature as Co content increases. However for Co contents smaller than approximately 3 at % the FCC-HCP transition is completely inhibited. It is shown that the austenitic FCC structure in the quaternary Fe–Mn–Cr–Co system presents a para to antiferromagnetic transition and that the Néel temperature linearly decreases with the addition of Co. In the same way as in ternary Fe–Mn–X based alloys, it is shown that the antiferromagnetic state of the FCC phase stabilizes this structure. However, this stabilization is less strong in the present quaternary alloys, and -by specific heat measurements-we show that this effect can be rationalized by a decrease of the magnetic entropy change when Co is added. The present results and conclusions are important to design new High Entropy Alloys with a larger number of components.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

High entropy alloys (HEAs) are extremely attractive mainly due to their exceptional mechanical properties. As an example, they simultaneously show high strength and large ductility. Recently, it was reported that the $\text{FeMn}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$ non-stoichiometric HEA shows an additional deformation mechanism related to the FCC-HCP martensitic transformation, called TRIP effect (Transformation-Induced Plasticity). This mechanism improves the mechanical properties leading to an excellent performance [1]. Due to these properties the HEAs with TRIP effect (named HEAs/TRIP) are suitable for being used in different industries like the aerospace and automotive. The martensitic transformation, responsible for these properties is also present in other Fe–Mn-based alloys,

usually named High Mn steels, and lead to remarkable properties like the shape memory effect [2–5], pseudoelasticity [6–8], TWIP (Twinning-Induced Plasticity)/TRIP effect [9–11], large damping capacity [12] and excellent fatigue properties [13,14]. Being the excellent mechanical and functional properties associated to the FCC-HCP transformation, it is relevant to get a deep comprehension of this transition and the relative phase stabilities [15,16]. This non-diffusive transformation can be thermally or mechanically induced (TRIP effect). In the first case the FCC-HCP transformation starts at M_s temperature when cooling and extends down to M_f temperature [17]. In Fe–Mn, Fe–Mn–Co, Fe–Mn–Cr and Fe–Mn–Si alloys it has been shown that the paramagnetic (PM) to antiferromagnetic (AFM) ordering transition of the FCC structure (austenite) strongly stabilizes this phase [18–25]. This leads to a decrease of the critical martensitic transformation temperature (M_s) and in some cases to a complete inhibition of the martensitic transformation. This effect might increase the temperature range at which the FCC structure is stable with interesting benefits on several material properties.

* Corresponding author. Centro Atómico Bariloche (CNEA), Av. Bustillo 9500, 8400, Bariloche, Argentina.

E-mail address: sade@cab.cnea.gov.ar (M. Sade).

	GERENCIA DE FÍSICA - GAIyANN DIVISIÓN FÍSICA DE METALES	INT-INN_03MET-007
	Informe Técnico	Página: 1 de 10
TÍTULO: Diseño y construcción de una platina plana para la cuna de Euler del difractor Panalytical del Centro Atómico Bariloche		
1. OBJETIVO <p>Diseño y construcción de una platina plana para emplear la cuna de Euler del difractor Panalytical del Centro Atómico Bariloche, que permita intercambiar las muestras de forma sencilla, asegurando la alineación de las mismas.</p>		
2. SOLICITANTE <p>División Física de Metales, Gerencia de Física.</p>		
Preparó		
Nombre y Apellido (Filiación)		Firma
Malamud, Florencia (CONICET-IB), La Roca, Paulo (CONICET-IB), Guerrero Salazar, Lina María (CONICET-IB), Ramos, Milton Osvaldo (CNEA), Riquelme, Pablo (CNEA), Baruj, Alberto (CNEA-CONICET-IB)		
Revisó		
Nombre y Apellido	Fecha	Firma
Sade, Marcos (CNEA-CONICET-IB)	23-12-2016	
Aprobó		
Nombre y Apellido	Fecha	Firma
Tolley, Alfredo (CNEA-CONICET-IB)	9-01-2017	
NOTA: Este documento es propiedad de CNEA y se reserva todos los derechos legales sobre él. No está permitida la explotación, transferencia o liberación de ninguna información en el contenido, ni hacer reproducciones y entregarlas a terceros sin un acuerdo previo y escrito de CNEA.		

CNEA	Diseño y construcción de una platina plana para la cuna de Euler del difractor Panalytical del Centro Atómico Bariloche	INT-INN_03MET-007 Página: 2 de 10
-------------	--	--------------------------------------

INDICE

1. OBJETIVO	1
2. SOLICITANTE	1
3. DESARROLLO	3
3.1 Planteo del problema	3
3.1.1 Textura cristalográfica	3
3.1.2 Configuración experimental actual	4
3.2 Diseño propuesto	4
3.3 Construcción	5
3.3.1 Base plana	5
3.3.2 Portamuestras	5
3.4 Dispositivo final	5
4. REFERENCIAS	7
5. INFORMACIÓN DE CONTACTO	7
6. ANEXOS	7
6.1 ANEXO A: PLANO BASE PLANA (material: Aluminio)	8
6.2 ANEXO B: PLANO PORTAMUESTRA BAJO (material: acero inoxidable ferrítico)	9
6.3 ANEXO C: PLANO PORTAMUESTRA ALTO (material: acero inoxidable ferrítico)	10

3. DESARROLLO

3.1 Planteo del problema

3.1.1 Textura cristalográfica

La textura cristalográfica es la orientación preferencial de planos cristalinos en una pieza de material. La presencia de textura determina el comportamiento mecánico del material que, por ejemplo, puede ser diferente en distintas direcciones. El control y la caracterización de la textura cristalográfica es fundamental para el uso tecnológico de todo tipo de materiales metálicos como, por ejemplo, chapas de acero para embutido, tubos de presión para reactores tipo CANDU de Zr-Nb, o alambres de materiales con memoria de forma.

La determinación cuantitativa de la textura cristalográfica de una muestra mediante difracción de rayos X requiere de la medición de una serie de difractogramas en distintas orientaciones. Con los resultados se construye una función de orientaciones, que caracteriza la textura en forma completa, y se elaboran figuras de polos que brindan una representación gráfica de la orientación preferencial de planos cristalinos específicos.

Un procedimiento usual para la medición de figuras de polos empleando difracción de rayos X es el método de reflexión de Schulz [1]. El mismo consiste en fijar la fuente de rayos X y el detector en un valor particular de 2θ , de forma de seleccionar una cierta familia de planos que cumplan con la condición de difracción de Bragg, y luego rotar la muestra utilizando una cuna de Euler de dos ejes, como se esquematiza en la Figura 1-a. La Figura 1-b muestra una fotografía de la cuna de Euler del difractómetro de rayos X *Panalytical Empyrean* del Centro Atómico Bariloche (Departamento de Caracterización de Materiales, Gerencia de Investigación Aplicada, GAATEN). Para cada orientación de la muestra, el detector registra la intensidad de la radiación reflejada, que es proporcional a la fracción de los cristales que se encuentran en condición de difracción. Rotando la muestra de forma sistemática alrededor de los ángulos ϕ y χ , se construyen mapas que reflejan los cambios en el número de cristales que presentan la misma condición de difracción para las distintas orientaciones de la muestra. La descripción completa del procedimiento para la medición y corrección de figuras de polos empleando el difractómetro de *Panalytical* del Centro Atómico Bariloche puede encontrarse en las Referencias [2] y [3].

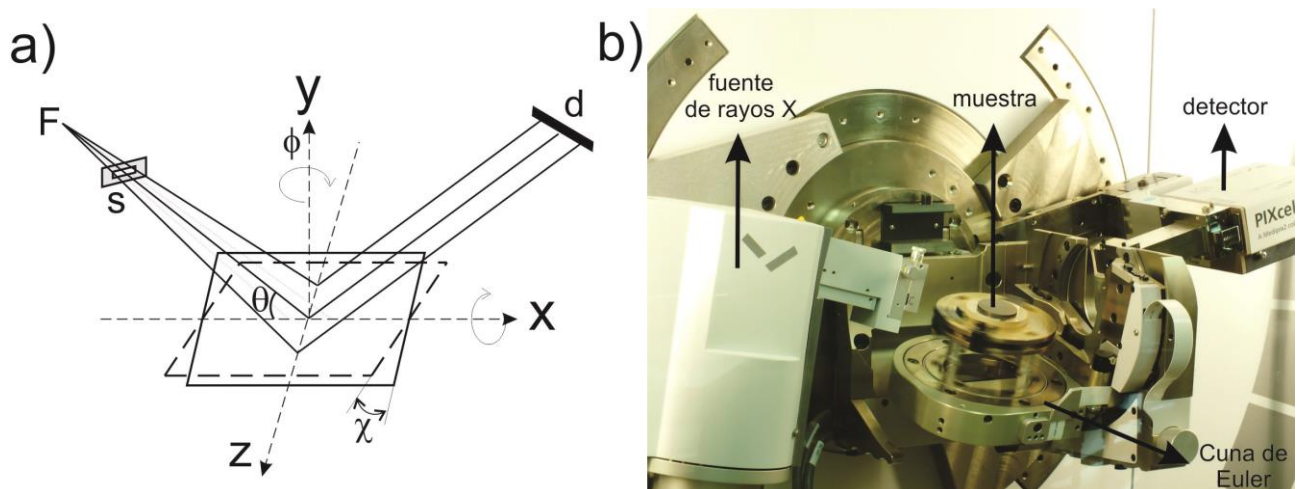


Figura 1: a) Esquema de la configuración de Schulz para medir figuras de polos usando los ángulos ϕ, χ . b) Fotografía de la configuración experimental estándar para la medición de figuras de polos.

3.1.2 Configuración experimental actual

La Figura 1-b muestra la configuración experimental disponible para la medición de figuras de polos. La muestra se monta sobre una platina formada por dos placas circulares de bronce, que pueden modificar su inclinación relativa mediante el ajuste de 3 tornillos.

Este diseño permite alinear de forma muy precisa materiales monocristalinos o muestras ligeramente inclinadas, modificando de forma manual el ajuste de los tornillos. Este procedimiento resulta complejo y poco eficiente a la hora de realizar mediciones de textura cristalográfica en muestras policristalinas de formas complejas o no regulares, y dificulta el rápido cambio de muestra.

En la División de Física de Metales se planteó la necesidad de generar un nuevo diseño de platina para la cuna de Euler, que permita la medición de figuras de polos de muestras con simetrías complejas, facilitando su alineación y posibilitando un rápido cambio de muestra.

3.2 Diseño propuesto

El diseño propuesto consta de una base plana de aluminio con un imán de NdB en la parte inferior y diversos portamuestras (altos y bajos) de acero inoxidable ferrítico, que se ubican en la parte central de la platina. En la Figura 2, se observa un esquema de los distintos componentes y el ensamblaje propuesto. Los planos detallados de las diversas piezas se encuentran en los Anexos A, B y C.

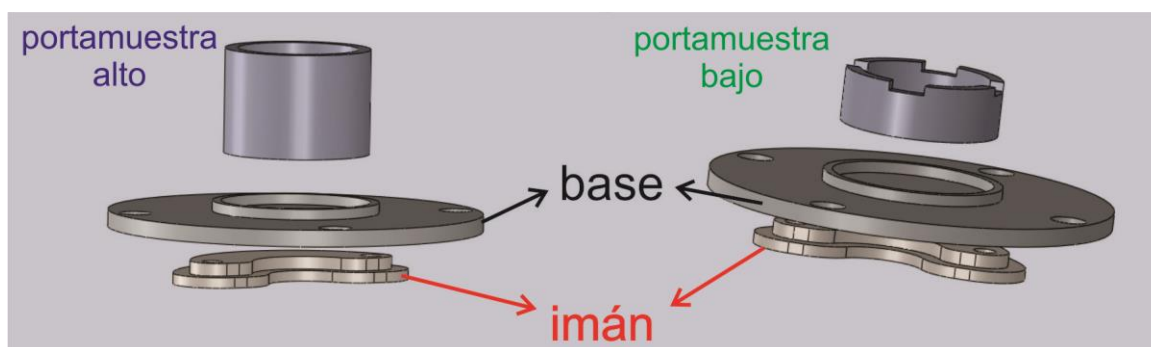


Figura 2: Diseño de platina plana y portamuestras

El diseño propuesto para el portamuestras contempla la posibilidad de medir muestras de diversas formas y tamaños, mediante el empleo de masilla plástica (plastilina). La misma se coloca dentro del portamuestras y el espécimen a medir se introduce sobre ella, con la superficie que se desea medir hacia arriba. La plasticidad de la plastilina permite rectificar la altura de la muestra empleando los límites superiores del portamuestras, independientemente de la simetría del espécimen. Cabe destacar la importancia de garantizar que la superficie de la muestra se encuentre por encima de la plastilina, de forma tal que la misma no interfiera con la medición de las figuras de polos.

La ventaja significativa del empleo de los portamuestras propuestos radica en la simpleza que aporta al cambio de muestra y la posterior alineación. En los casos en donde se requiera medir la textura cristalográfica de más de una muestra, se pueden preparar varios portamuestras iguales (altos o bajos, dependiendo del caso), y simplemente intercambiarlos a la hora de cambiar de muestra. Dado que la altura de las mismas se rectifican empleando los límites superiores de los portamuestras, una vez alineado el dispositivo completo en el difractómetro, queda garantizada la correcta alineación para todas las muestras que empleen el mismo portamuestras. Cabe aclarar que el portamuestras “bajo” posee unas ranuras que permiten una mejor alineación de muestras de tipo delgado como puede observarse en las Figuras 2 y 3.



Figura 3: Imagen de platina con portamuestras bajo, montado sobre la base de aluminio.

3.3 Construcción

3.3.1 Base plana

En primer lugar se construyó la base plana con las dimensiones mostradas en las figuras del Anexo A. Se seleccionó como material el aluminio por su baja densidad y permeabilidad magnética, teniendo en cuenta que se colocaría debajo un imán cuyo campo magnético debe fijar el portamuestras como se muestra en la Figura 2. La fabricación comenzó partiendo de una pieza cilíndrica de aluminio de 100 mm de diámetro aproximadamente y 15 mm de espesor.

3.3.2 Portamuestras

Fueron fabricados tres portamuestras de cada modelo (“alto” y “bajo”), como se puede ver en la Figura 2 acorde a planos presentados en los Anexos B y C, respectivamente. Se escogió como material un acero inoxidable ferrítico (magnético). De esta manera, el imán sujeto a la base de la platina (ver Figura 2) genera un ajuste seguro del portamuestras sobre la platina. Este tipo de fijación magnética permite, además, un fácil intercambio de portamuestras facilitando la medición de muestras distintas.

El torneado de la base plana y la fabricación de los portamuestras fueron llevados a cabo por Milton O. Ramos con supervisión de Pablo Riquelme en dependencias de la División Física de Metales, de acuerdo a reglas del buen arte para el procedimiento.

3.4 Dispositivo final

En la Figura 4 se puede observar una muestra colocada en el portamuestras alto, ya colocado en la platina. En la Figura 5 se observa el dispositivo final en el difractómetro de rayos X, empleando la configuración para la medición de textura cristalográfica. Tanto en la Figura 4 como en la Figura 5, las muestras poseen una forma completamente irregular y se encuentran incluidas dentro de la plastilina en el portamuestras alto. En ambos casos, se logra una perfecta alineación en el equipo sin necesidad de ajustes adicionales. La platina con los portamuestras correspondientes han sido ya utilizados para mediciones, algunos de cuyos resultados fueron publicados en [4].

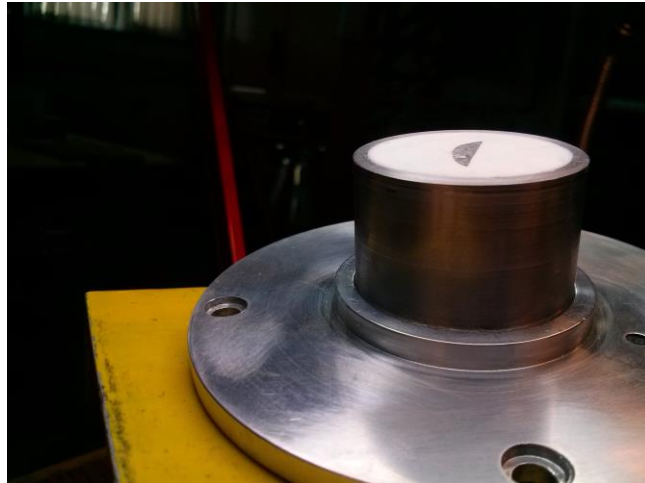


Figura 4: Platina y portamuestras alto con muestra de geometría irregular montada.

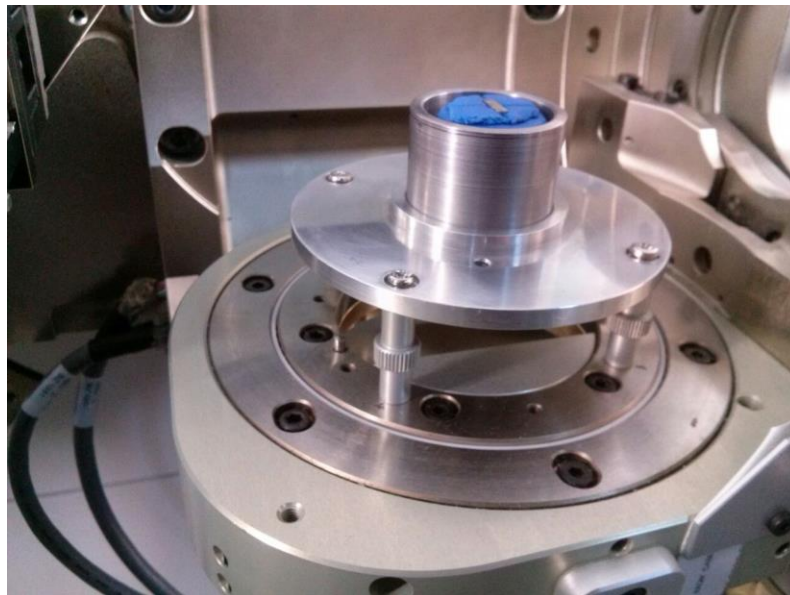


Figura 5: Platina y portamuestras alto en el difractómetro de rayos X.

4. REFERENCIAS

[1] L.G. Schulz, J. Appl. Phys. 20, (1949) 1030

[2] A. Moya, F. Malamud, M.A. Vicente Alvarez, D. Wilberger, "Configuración del difractor 'Empyrean' para la medición de figuras polares usando el método de Schulz". (2014) Informe técnico. ITE-EN_GIN-FN-002

[3] F. Malamud, A. Moya, M.A. Vicente Alvarez, D. Wilberger, "Caracterización del efecto del desenfoque para la medición de textura cristalográfica en el difractor Panalytical Empyrean del CAB", (2014) Informe Técnico. ITE-EN_GIN-FN-003

[4] L.M. Guerrero, P. La Roca, F. Malamud, A. Baruj, M. Sade "Composition effects on the fcc-hcp martensitic transformation and on the magnetic ordering of the fcc structure in Fe-Mn-Cr alloys." Materials and Design 116 (2017) 127-135.

5. INFORMACIÓN DE CONTACTO

Jefe de División Física de Metales: A.Tolley : tolley@cab.cnea.gov.ar

Florencia Malamud: malamudflores@gmail.com

Paulo La Roca: paulonobl@gmail.com

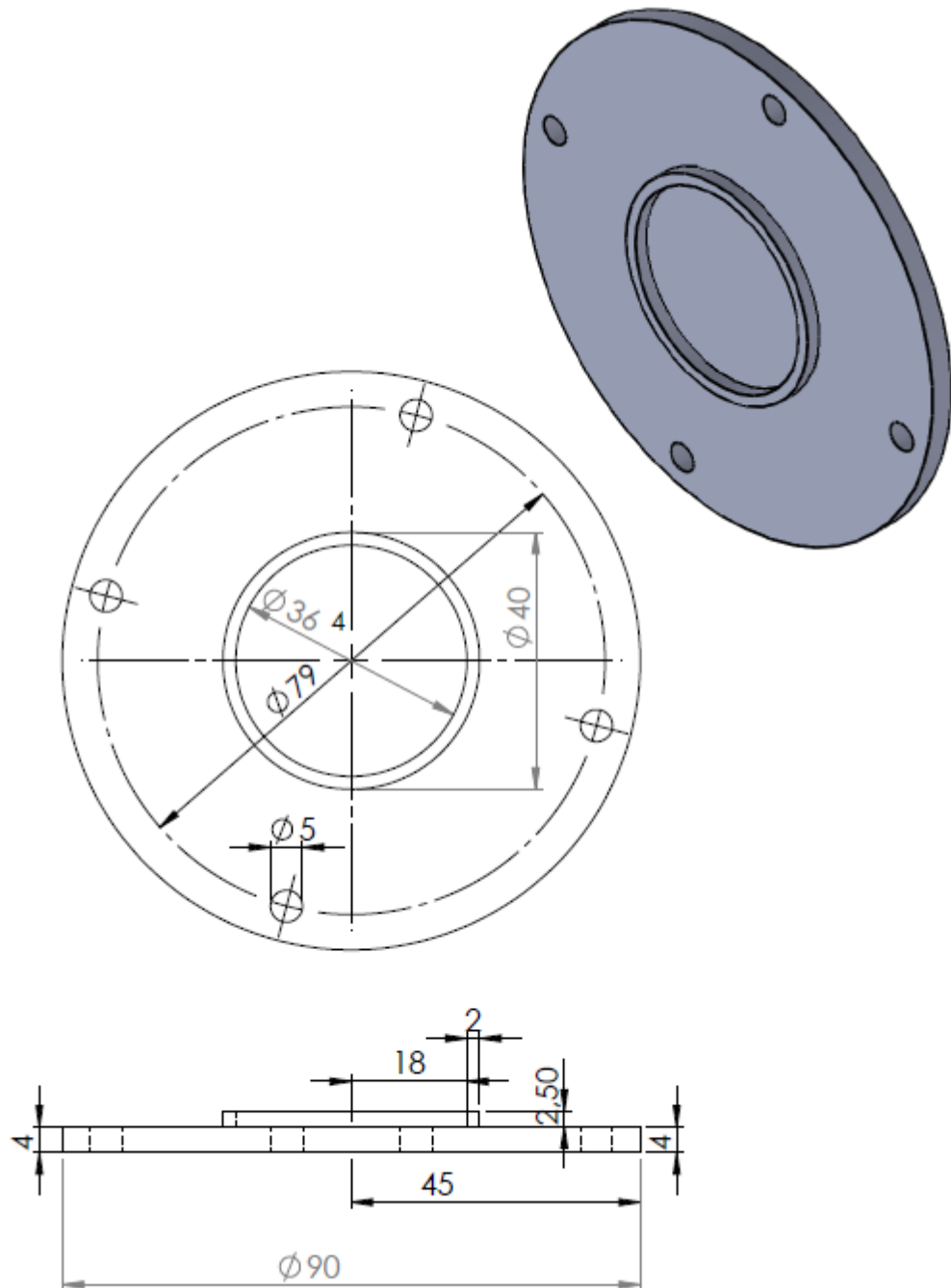
Milton O.Ramos: milton_osvaldo@hotmail.com

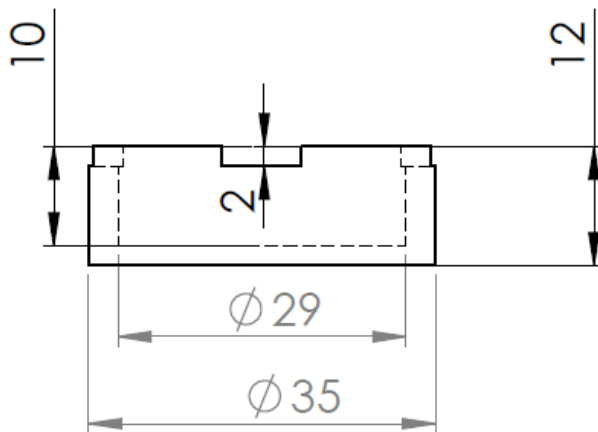
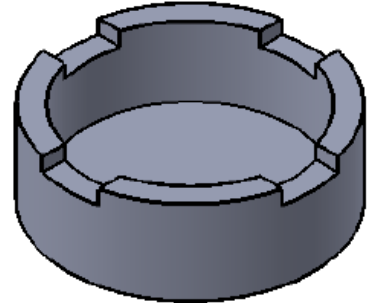
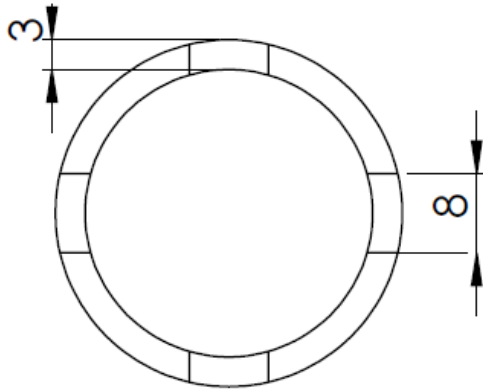
Pablo Riquelme: riquelme@cab.cnea.gov.ar

Alberto Baruj: baruj@cab.cnea.gov.ar

6. ANEXOS

A continuación se presentan los planos de las distintas componentes de la platina. En todos los casos las medidas se encuentran en mm.

6.1 ANEXO A: PLANO BASE PLANA (material: Aluminio)

6.2 ANEXO B: PLANO PORTAMUESTRA BAJO (material: acero inoxidable ferrítico)

6.3 ANEXO C: PLANO PORTAMUESTRA ALTO (material: acero inoxidable ferrítico)