

**Tópico: S05. Tratamientos térmicos y transformaciones de fase**

## **Efecto del tratamiento térmico en el comportamiento mecánico de esponjas de Cu-Zn-Al**

**G. Bertolino<sup>a,b,\*</sup>, P. Arneodo Larochette<sup>a,c</sup>, A. Baruj<sup>a,c</sup>, H. Troiani<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>Conicet, Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro, Bariloche 8400

<sup>b</sup>División Física de Metales.

<sup>c</sup>Departamento Fisicoquímica de Materiales.

\*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: bertolin@cab.cnea.gov.ar

### **ABSTRACT**

A Cu-Zn-Al pseudo-elastic foam was synthesized by the infiltration method. Its chosen nominal transformation temperature  $M_s$  is  $-12^\circ\text{C}$ . In first place, the foam was subjected to a repeated combination of a thermal treatment ( $800^\circ\text{C}$  and 30 minutes) and a subsequent mechanical cycle up to 1% deformation at  $40^\circ\text{C}$ . After a few times the material reached an asymptotic behavior. Afterwards, the samples were subjected to an increasing number of compressive mechanical cycling between 1% and 2% deformation at  $40^\circ\text{C}$ . Intermediate thermal treatments were performed between cycling sets. It was observed that after the intermediate thermal treatments the foams recovered an initial reference state related to the maximum deformation level applied during cycling. The evolution of the mechanical properties was studied.

*Keywords: Shape memory, Foams, Thermal treatment, Mechanical properties.*

### **RESUMEN**

Mediante el método de infiltración se fabricó una esponja pseudoelástica de Cu-Zn-Al con temperatura nominal de transformación martensítica ( $M_s$ ) de  $-12^\circ\text{C}$ . Con el objetivo de determinar su comportamiento mecánico, la esponja fue sometida a una combinación de tratamientos térmicos y ciclos de carga mecánica en compresión a temperatura constante de  $40^\circ\text{C}$ . Se realizaron ciclos individuales, cada uno precedido de un recocido a  $800^\circ\text{C}$ . Tras unos pocos ciclos se alcanzó un comportamiento asintótico. También se realizaron series con un número creciente de ciclos de compresión en un rango de deformación acotado (entre 1% y 2%) con sus respectivos recocidos intermedios. Se observó que el material vuelve a un estado de referencia luego del tratamiento térmico definido por la deformación máxima aplicada. Se estudió la evolución de las propiedades mecánicas, medidas con la capacidad específica de amortiguamiento (SDC) y cargas críticas del ciclo.

*Palabras Clave: Memoria de Forma, Esponjas, Tratamiento térmico, propiedades mecánicas.*

### **1. Introducción**

Las aleaciones con memoria de forma pueden alcanzar grandes deformaciones en forma casi completamente reversible. Esto es posible debido a la ocurrencia de una transformación de fases durante el proceso de deformación, el material pasa de una fase llamada *austenita* a otra denominada *martensita*. Este fenómeno se observa si el ensayo se realiza a una temperatura superior a la temperatura denominada  $A_f$  (*Austenite Finish*), es decir, cuando el material se encuentra completamente en fase austenita. Si la muestra es monocristalina, esta transformación ocurre a un

cierto valor de tensión para una dada temperatura. Cuando se disminuye la tensión aplicada, el material *retransforma*, es decir, se produce la transformación inversa que lleva a la fase original. Esta retransformación comienza a un nivel de tensiones inferior al de transformación. Este fenómeno es normalmente conocido como superelasticidad o efecto pseudoelástico [1]. En este fenómeno la transformación de fases es inducida por tensión y no por temperatura. La curva tensión - deformación de un proceso de transformación - retransformación define un ciclo, cuya

área representa la energía mecánica disipada durante el proceso. La disipación de energía en un ciclo pseudoelástico ha sido objeto de numerosos estudios debido a su posible aplicación en dispositivos para amortiguación mecánica.

Una de las familias de aleaciones extensamente estudiadas por su efecto pseudoelástico es la de las aleaciones Cu-Zn-Al. Para una concentración electrónica 1.48, estas aleaciones pueden presentar una estructura austenítica cúbica ( $\beta$ ) o una estructura martensítica compacta (18R) a temperatura ambiente [2]. El Cu-Zn-Al es un material de buenas propiedades de transformación y bajo costo. Si se fabrican esponjas metálicas de Cu-Zn-Al se obtiene un material policristalino de baja densidad que retiene las mencionadas propiedades de disipación de energía [3,4]. Además, las tensiones a las que se produce la transformación y la cantidad de energía disipada dependen de la densidad del material [4]. Es decir, controlando la densidad (tamaño y cantidad de poros) es posible sintonizar la respuesta mecánica de las esponjas para utilizarlas en aplicaciones particulares.

El ciclado mecánico de una esponja metálica martensítica introduce defectos y modificaciones en el material. Dichas modificaciones son función de las propiedades microestructurales del material, de la temperatura del ensayo, de las tensiones mecánicas aplicadas y del número de ciclos mecánicos realizados. El objetivo del presente trabajo es evaluar la posibilidad, por acción de tratamientos térmicos (TT) simples, de recuperar las propiedades mecánicas originales del material luego de que éstas fueran modificadas como consecuencia del ciclado progresivo.

## 2. Método experimental

### 2.1. Síntesis y fabricación de esponjas

Se fabricó una aleación de Cu-15.16 Zn-7.66 Al (at.%), de concentración electrónica 1.48 y  $M_s$  (*Martensite Start temperature*) de  $-12^\circ\text{C}$ , en horno resistivo y en cápsula de *ycor* bajo atmósfera de Ar.

A posteriori se fabricó una esponja de Cu-Zn-Al a partir del material base mediante el método de infiltración de partículas en metal fundido [3-4]. El método de fabricación de las esponjas está consignado en detalle en la literatura por lo que sólo lo describiremos someramente. Se funde el material base dentro de un crisol de grafito en un horno inductivo vertical. Luego se le introducen por presión mecánica pequeñas esferas de sílica gel ( $\text{SiO}_2$ ) de 3 mm de diámetro previamente desecadas. Una vez enfriado, el material está compuesto por la aleación original y las esferas de  $\text{SiO}_2$ . Este material se corta, se torneá y las pequeñas esferas de  $\text{SiO}_2$  son disueltas en una solución diluida de ácido fluorhídrico (HF). Así se obtiene un material poroso, donde cada poro corresponde a la posición de una esfera de  $\text{SiO}_2$ . Las dimensiones de la esponja cilíndrica estudiada en este trabajo son: diámetro 24 mm y longitud 35 mm. La misma presentaba una densidad de  $2.9 \text{ g/cm}^3$ , o una densidad relativa respecto del sólido no poroso de 0.34.

### 2.2. Tratamiento térmico y ensayos mecánicos

La muestra fue ensayada mecánicamente en compresión en una máquina universal de ensayos mecánicos INSTRON 5567. Para la medición de la deformación se utilizó un extensómetro MTS de 25 mm, en contacto directo con la muestra. Los ensayos fueron realizados dentro de una cámara ambiental a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . A esta temperatura la

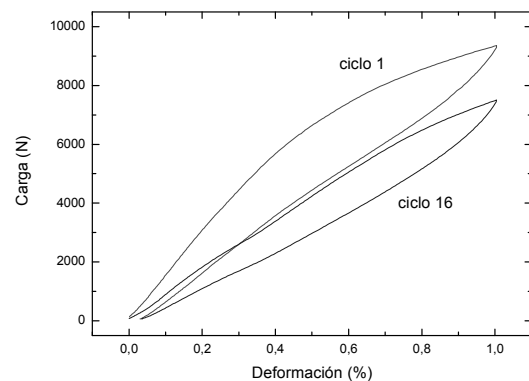
muestra se encuentra en su fase de alta temperatura (austenita) y durante el ensayo mecánico se transforma a la fase martensita en mayor o menor medida dependiendo del grado de deformación alcanzado.

El procedimiento experimental utilizado para cada uno de los ensayos mecánicos realizados consistió en: tratamiento térmico (TT) consistente en un recocido durante 30 minutos a  $800^\circ\text{C}$  (envejecido), seguido de un enfriamiento al aire de 45 minutos, durante el cual la muestra retornaba a temperatura ambiente. Luego del TT, la muestra era colocada en la cámara de temperatura de la máquina de ensayos mecánicos a  $40^\circ\text{C}$  y se esperaban 30 minutos más antes de comenzar el ensayo. Esto se hizo para minimizar la cantidad de martensita retenida en los ensayos.

Se realizaron dos tipos de ensayos, ambos a velocidad de desplazamiento controlada. En primer lugar se realizaron ciclos mecánicos individuales seguidos cada uno de ellos de un TT. Los ciclos de carga se efectuaron en compresión hasta 1% de deformación a una velocidad de travesaño de 0.2 mm/min. Estos ciclos individuales con su subsecuente TT los denominamos C1 – C16. Luego se realizaron series de ciclos, donde el TT se hizo luego de finalizar cada serie. Cada ciclo se realizó entre el 1% y el 2% de deformación a una velocidad de travesaño de 1 mm/min. Estas series, de 10, 100 y 1000 ciclos se denominan S10, S100 y S1000, respectivamente.

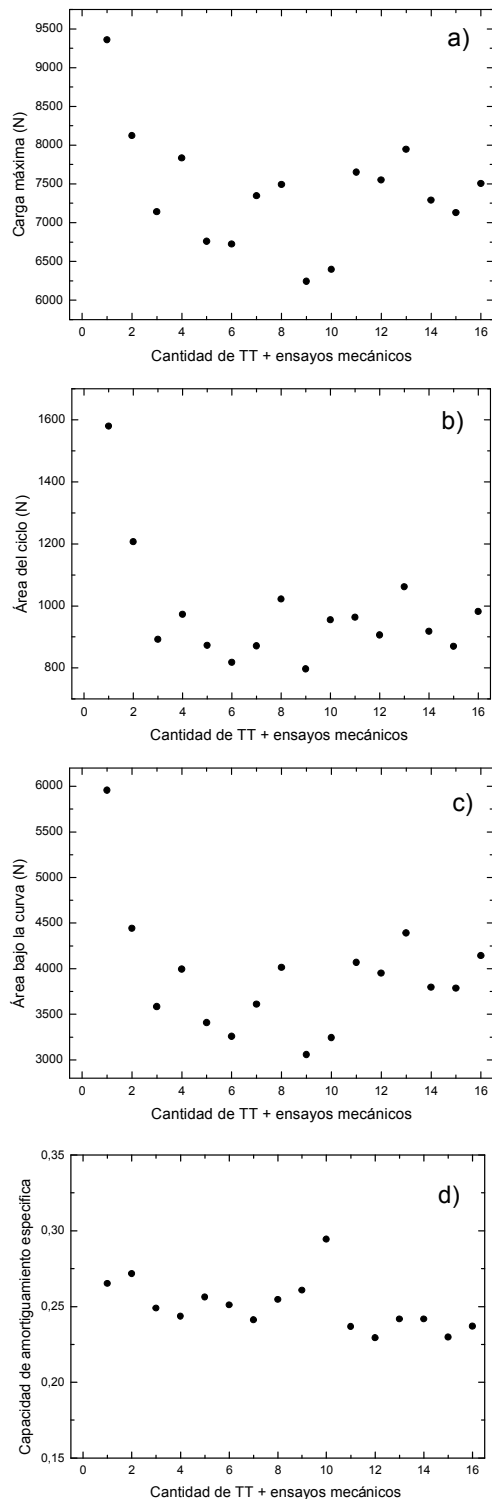
## 3. Resultados

La primera caracterización realizada consistió en repetir 16 veces la combinación del TT seguido del ciclo en compresión hasta el 1% de deformación con el objetivo de estudiar el efecto de dicho TT sobre el comportamiento mecánico de la esponja y definir la posibilidad de alcanzar un estado asintótico.



**Figura 1 - ciclos No 1 y No 16 correspondientes a la alternancia de un ciclo inicial y un TT. El ciclo 16 muestra el estado asintótico.**

En la Fig. 1 se presentan el primero y el último de los ciclos mecánicos medidos en las condiciones mencionadas. Durante el ciclo C1 la esponja deforma primero de manera elástica y comienza a transformar aproximadamente a 4 kN. Tras alcanzar la deformación final impuesta (1%), va recuperando su forma original en la descarga. Al finalizar el ciclo, le queda una deformación remanente de 0.05%. En los ciclos siguientes, la carga de transformación y la carga máxima alcanzada van



**Figura 2 - Evolución de los parámetros asociados a cada ciclo mecánico en la búsqueda del estado asintótico: (a) carga máxima, (b) área del ciclo, (c) área bajo la curva, y (d) capacidad de amortiguamiento específica.**

disminuyendo y la histéresis del ciclo se hace más pequeña. La deformación remanente tras cada ciclo es similar a la observada en el primer caso. A partir del ciclo C6, el comportamiento observado se mantuvo constante. Este comportamiento asintótico se ilustra con el ciclo C16 en la Fig. 1.

La evolución observada en estos primeros ciclos se debe al proceso inicial de deformación plástica y fractura intergranular en algunas de las columnas de la esponja. Se observa que este proceso está relacionado con la deformación máxima alcanzada. Tras repetir el ciclo de carga 6 veces, el estado de degradación no avanza en forma apreciable de ciclo a ciclo.

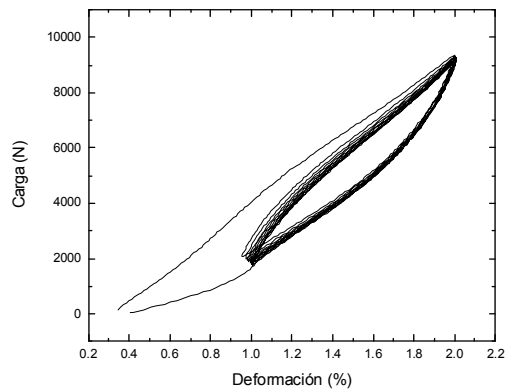
En los gráficos de la Fig. 2 se muestra la variación de parámetros mecánicos en función del número de ciclo C1-C16. La Fig. 2(a) muestra la carga máxima aplicada en el ciclo mecánico, la Fig. 2(b) el área de cada ciclo ( $\Delta W$ ), la Fig. 2(c) el área debajo de la curva de carga respectiva ( $W$ ) y la Fig. 2(d) la capacidad específica de amortiguamiento ( $SDC$ ). Ésta se define como [5]:

$$SDC = \frac{\Delta W}{W} \quad (1)$$

Las Figs. 2(a), 2(b) y 2(c) muestran un comportamiento que inicialmente presenta una caída y que luego se estabiliza a partir del ciclo C6. Por otra parte, la Fig. 2(d) muestra que la capacidad específica de amortiguamiento se mantiene aproximadamente constante. Esto último se debe a la disminución simultánea de las cargas registradas durante el ciclo y del área del mismo, como también se puede ver en la Fig. 1. La secuencia previa permite definir el número de ciclos tipo C1-C16 necesarios para obtener un comportamiento asintótico.

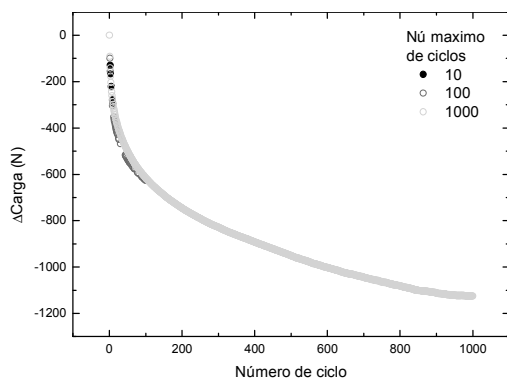
A continuación se realizaron ensayos mecánicos de mayor número de ciclos denominados S10, S100 y S1000, en este orden. El objetivo de estos ensayos es observar el efecto del número de ciclos sobre el proceso de degradación de la esponja ante una situación de carga más cercana a su posible uso real. Cada una de estas series fue precedida por un TT y un ciclo de compresión hasta 1% de deformación a 40°C (ensayos tipo C). Los ciclos de las series S10, S100 y S1000 fueron realizados entre deformaciones del 1 y 2%. Como los ensayos fueron realizados controlando el desplazamiento del travesaño de la máquina de ensayos y no la deformación de la muestra se suele observar algún corrimiento en los valores de deformación de los límites del ciclado. Tras la serie S1000 se realizó un último TT y un ensayo de compresión tipo C.

A modo de ejemplo, en la Fig. 3 se muestra el gráfico correspondiente al ensayo S10. Tanto la carga máxima como la mínima en cada ciclo disminuyen en forma paulatina a lo largo del experimento.



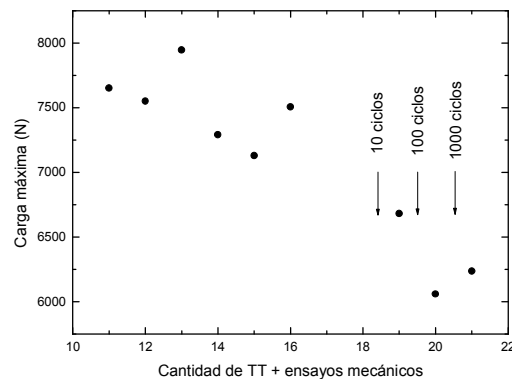
**Figura 3 - Evolución del comportamiento mecánico en 10 ciclos.**

En la Fig. 4 se presentan los valores de la variación de la carga mínima en función del número de ciclo, medidos en los tres ensayos mecánicos mencionados (S10, S100 y S1000). La carga mínima disminuye en forma monótona, y de manera muy similar a igual cantidad de ciclos. Al principio se observa una caída de carga más pronunciada. Luego de unos 200 ciclos, la pendiente de caída es menor.

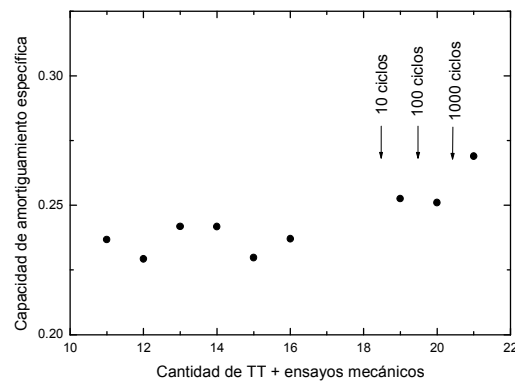


**Figura 4 - Evolución de la carga inferior del ciclado en función del número de ciclos.**

En las Figs. 5 y 6 se muestran las extensiones de las Figs. 2(a) y 2(d) con la información correspondiente a los ciclos tipo C realizados antes y después de cada serie. La carga máxima disminuye unos 1000 N respecto del valor que tenía antes de estas series. Esto se debe a que las series fueron realizadas entre cotas de deformación del 1% al 2%. En otras palabras, la deformación máxima del 2% alcanzada en estos ensayos produce un daño adicional al material en comparación con el que se produjo al deformar hasta el 1%. Por otra parte, este daño adicional permanece estable luego de cada serie. Esto define un nuevo estado asintótico, característico del 2% de deformación aplicado. La cantidad de estos ciclos no parece ser una variable importante. La capacidad específica de amortiguamiento (Fig. 6) tiene también un leve aumento, que se produce porque la carga de transformación de la esponja disminuye mientras que el área del ciclo se mantiene aproximadamente constante.



**Figura 5 - Evolución de la carga máxima de cada uno de los ciclos mecánicos de 1% y de los ensayos de varios ciclos.**



**Figura 6 - Evolución de la capacidad de amortiguamiento específica cada uno de los ciclos mecánicos de 1% y de los ensayos de varios ciclos.**

En estas esponjas pseudoelásticas, la fractura intergranular y la deformación plástica de las columnas constituyen los principales mecanismos de degradación que ocurren ante la aplicación de ciclos mecánicos. Sin embargo, se observa que el parámetro que define el alcance de esta degradación es la deformación máxima aplicada. Esta característica está relacionada con los mecanismos que producen la fractura intergranular en estos materiales. Al aplicarse carga, los granos con orientación favorable transforman a martensita y cambian de forma. Esto produce una concentración de tensiones en bordes de grano que termina en la fractura intergranular. Dado que ante la aplicación de un dado nivel de deformación el material responde de manera repetitiva (son los mismos granos los que transforman), una vez que se producen las fracturas intergranulares que alivian las tensiones más elevadas, la degradación no progresa. Los resultados obtenidos aquí demuestran que la aplicación de hasta 1000 ciclos repetitivos de carga no incrementa la degradación de las esponjas en forma apreciable.

En una aplicación real, esto se traduce en que si los límites de deformación estuviesen fijos, la capacidad de disipar energía por parte del material permanecería invariable. La realización de tratamientos de recocido periódicos permitiría restablecer una condición similar a la inicial, siempre considerando el máximo nivel de deformación aplicado.

En trabajos futuros se investigará la posibilidad de mitigar el proceso de degradación limitando la fractura intergranular.

---

#### 4. Conclusión

Se fabricó una esponja pseudoelástica de Cu-Zn-Al con temperatura nominal de transformación martensítica ( $M_s$ ) de  $-12^\circ\text{C}$ . Tras realizar ciclos mecánicos de compresión individuales hasta el 1% de deformación, cada uno precedido de un recocido a  $800^\circ\text{C}$ , se obtuvo un comportamiento asintótico. Se realizaron series de 10, 100 y 1000 ciclos de compresión en un rango de deformación acotado (entre 1% y 2%) con sus respectivos recocidos intermedios. El material vuelve a un estado de referencia definido por la deformación máxima aplicada luego del tratamiento térmico. Se observó que la deformación máxima aplicada es la variable que domina la degradación de las propiedades mecánicas y que este proceso no avanza en la medida en que el límite de deformación no se incrementa.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias al financiamiento recibido del CONICET (Argentina) PIP 2010-00056, y la U.N. de Cuyo (Cód: 06/C463).

#### REFERENCIAS

- 
- [1] K. Otsuka, C.M. Wayman, *Shape Memory Materials*, Cambridge: Cambridge University Press (1998).
  - [2] T. Tadaki, in K. Otsuka, C.M. Wayman (Eds.), *Shape Memory Materials*, Cambridge: Cambridge University Press (1998)..
  - [3] G. Bertolino, P. Arneodo Larochette, E.M. Castrodeza, C. Mapelli, A. Baruj, H.E. Troiani, *Materials Letters* **64** (2010) 1448.
  - [4] G. Bertolino, A. Gruttadauria, P. Arneodo Larochette, E.M. Castrodeza, A. Baruj, H.E. Troiani, *Intermetallics* **19** (2011) 577.
  - [5] L.J. Heller, P. Sittner, J. Pilch, M. Landa, *Journal of Materials Engineering and performance*, **18** (2009) 603.
- 
- 
-