

CARACTERIZACIÓN DE ESPONJAS DE CU-ZN-AL CON MEMORIA DE FORMA

B. A. Weiss¹, P. Arneodo Larochette^{2*}, G. Bertolino², E. M. Castrodeza³, A. Baruj², H. E. Troiani²

(1) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Entre Ríos, Oro Verde, Argentina.

(2) Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro (U.N. Cuyo / CNEA) y CONICET, Bariloche, Argentina.

(3) Department of Metallurgical and Materials Engineering, COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil

* e-mail de autor de correspondencia: arneodo@cab.cnea.gov.ar

Abstract

The low cost Cu-Zn-Al alloys are easily manufactured. They present, in specific composition ranges, good pseudo-elastic properties associated with interesting damping capacities, which establish these materials as attractive from the point of view of structural applications.

For this work the possibility of manufacturing Cu-Zn-Al foams with compositions in the pseudo-elastic range has been studied. The foams were manufactured by infiltrating the molten alloys with SiO₂ small spheres under pressure in two different ways. In process A the alloys were molten by using a resistive furnace while in process B the alloys were molten in an inductive furnace. Afterwards the SiO₂ spheres were removed by immersing the material in a solution of water and hydrofluoric acid. As a consequence, we obtained polycrystalline foams with grains in the millimeter range and a 3 mm pore size, in accordance with the size of the SiO₂ spheres used.

The paper details both the local physico-chemical and mechanical characterization of the material for the foams synthesized with the two different methods. The purpose of this study was to determine the quality of each synthesis method remembering that small departures in local chemical composition produce strong variations in the martensitic transformation temperature, M_s. The main conclusion is that the correct method to synthesize Cu-Zn-Al foams is the one which uses the inductive furnace. This fact is due to two factors. In both cases the alloy is molten in open crucibles for the SiO₂ to be infiltrated while the alloy been in the molten state. Anyway we also have to take into account that for the case of the inductive furnace the melting time is shorter this fact diminishing the effects of the known dezincification of the alloys. And second the inductive furnace produces a permanent mixing of the alloys, which points in the direction of a better homogeneity.

Key words: Martensitic transformation, damping, cellular materials, mechanical properties

Resumen

Las aleaciones de Cu-Zn-Al son de fácil fabricación, bajo costo, poseen buenas propiedades de memoria de forma y buena capacidad de amortiguación, por lo que las esponjas de este material son atractivas para aplicaciones estructurales. En este trabajo, las esponjas fueron sintetizadas infiltrando la aleación en estado fundido con un compacto de esferas de sílica gel (SiO₂) previamente desecadas. El proceso de fundición fue realizado de dos maneras distintas: una en un horno de inducción (esponjas A) y otra en un horno resistivo (esponjas B). Una vez solidificado, el material fue sumergido en un baño acuoso de ácido fluorhídrico a fin de disolver las esferas en

forma preferencial. Se obtuvieron esponjas de Cu-Zn-Al policristalino, con tamaño de grano del orden del milímetro y tamaño de poro de aproximadamente 3 mm, acorde al tamaño de SiO₂ utilizado.

Se presenta una caracterización físico-química y mecánica de las esponjas de Cu-Zn-Al. Se midieron las temperaturas de transformación martensítica en 8 cortes transversales de cada esponja. Se realizaron ensayos mecánicos en compresión a diversas temperaturas y con deformaciones acotadas entre 0.5% y 1%, y entre 1% y 2%.

Las variaciones de densidad y de las temperaturas de transformación martensítica halladas en la esponja B llevan a concluir que las esponjas fabricadas utilizando el horno resistivo poseen una composición más inhomogénea que las obtenidas con el horno de inducción.

Palabras claves: Transformación martensítica, amortiguación, materiales celulares, propiedades mecánicas

1 INTRODUCCIÓN

Las transformaciones martensíticas (TM) son transformaciones de fase en estado sólido de primer orden, por lo cual, durante la transformación, se libera calor (calor latente) sin variación de la temperatura del material. Las TM forman parte de las llamadas transformaciones no difusivas ya que los átomos no se redistribuyen en los sitios de la red, esto implica que pueden ocurrir a bajas temperaturas.

Se puede inducir una TM aplicando una tensión mecánica o modificando la temperatura del material. En ambos casos se parte de una matriz denominada austenita y se obtiene como producto la fase martensita, la cual, hereda la composición, el orden configuracional y los defectos de la matriz de austenita.

En la transformación martensítica inducida por enfriamiento se definen dos temperaturas, una de comienzo de la transformación, M_S (Martensite Start), y otra de fin, M_F (Martensite Finish). Similarmente, durante la retransformación inducida por calentamiento, se definen las temperaturas de inicio, A_S (Austenite Start), y finalización, A_F (Austenite Finish).

Si se induce la TM aplicando una tensión creciente a un monocristal, se observa una primera etapa en la cual la austenita se deforma elásticamente, una segunda en donde la deformación aumenta a tensión casi constante, y una tercera en la que se produce una deformación elástica de la martensita. La TM ocurre en la segunda etapa. Siempre y cuando no se alcance la tensión de fluencia del material, éste recuperará su forma original luego de retirada la tensión. A este comportamiento se le denomina efecto pseudo-elástico. Resulta útil independizarse de la orientación del eje sobre el cual se aplica la carga, por lo que se define la tensión resuelta (τ), relacionada con la tensión aplicada (σ) de la siguiente forma: $\tau = \mu \cdot \sigma$; donde μ es el factor de Schmid. Este coeficiente se calcula de acuerdo a la orientación del eje sobre el cual se aplica la carga. La tensión de transformación se relaciona con la temperatura en forma casi lineal, en especial, en monocristales de Cu-Zn-Al se observa que $d\tau/dT \approx 1$ MPa/K [1].

En los policristales, cuando se induce la TM por tensión, el cambio de pendiente en la curva tensión vs. deformación no es tan evidente. Esto se debe a que la tensión local en cada cristal puede ser distinta a la tensión aplicada a la probeta, debido a la existencia de concentración de tensiones,

o a la diferencia de orientación de los cristales respecto al eje de aplicación de la carga. Por lo tanto, no todos los cristales sufrirán una transformación martensítica en el mismo momento.

La posibilidad de fabricar materiales de diversa porosidad y densidad (esponjas) de Cu-Zn-Al ha sido recientemente reportada en la literatura. [2, 3]. Las esponjas reportadas presentan efecto pseudo-elástico y muestran analogías y discrepancias con la situación que presentan los policristales. [4, 5] El principal ingrediente a tener en cuenta es el hecho de que la presencia de porosidad introduce en el material zonas donde las concentraciones de tensiones son muy grandes y variables cuando el material es ensayado mecánicamente. Este último factor se suma a los factores mencionados para el caso de los policristales.

En consecuencia, tanto policristales como esponjas, en donde cada grano presenta una tensión resuelta distinta, no es posible definir una tensión resuelta general, entonces, se considera la tensión aplicada (σ). Como consecuencia $d\sigma/dT$ posee otro valor. En el caso de un policristal con la misma composición que las esponjas de este trabajo se midió un valor de 2.7 MPa/K [5].

Este trabajo persigue dos objetivos. Por un lado, evaluar las propiedades de esponjas fabricadas por dos métodos distintos, el primero involucra el uso de un horno de inducción y el segundo uno resistivo. Por otro lado, se pretende investigar hasta qué punto estos materiales mantienen una relación lineal entre la tensión de transformación y la temperatura.

La sección 2 describe las dos diferentes metodologías empleadas para la fabricación de esponjas y las bases de las caracterizaciones físico-químicas y mecánicas realizadas. La sección 3 detalla los resultados de los experimentos y su discusión.

2 METODOLOGÍA

2.1 Preparación de las esponjas

Se fabricaron esponjas metálicas de composición química 75.9Cu-16.1Zn-7.9Al (% en peso), lo cual corresponde a una concentración electrónica $e/a = 1.48$. A temperatura ambiente y en ausencia de tensiones mecánicas el material se encuentra en fase β con orden tipo $L2_1$. Al ser enfriado por debajo de una temperatura $M_s \sim 10^\circ\text{C}$ o ante la aplicación de tensiones externas transforma a la fase martensítica 18R.

Para producir las esponjas, los metales puros fueron fundidos y aleados en cápsulas de Vycor bajo atmósfera de Ar en un horno resistivo vertical. Como resultado se obtuvieron cilindros de aleación de aproximadamente 25 mm de diámetro y 40 mm de alto con un peso de 80 g. Utilizando estos cilindros, se prepararon las esponjas siguiendo dos procedimientos distintos, que se describen a continuación y que denominaremos A y B, al igual que las esponjas resultantes.

Método A: Los cilindros fueron fundidos en un horno de inducción abierto utilizando crisoles de grafito. Una vez fundidos, se mantuvo la temperatura unos 100°C por sobre el punto de fusión y se agregaron partículas esféricas de sílica gel (SiO_2) previamente desecadas y calentadas a 900°C . Todo el procedimiento se realizó manteniendo el crisol en el horno inductivo.

Método B: La aleación fue colocada en un crisol abierto de cuarzo y calentada en un horno resistivo. Una vez alcanzada una temperatura unos 100°C por encima de su punto de fusión, se retiró el crisol del horno y se agregaron las partículas de SiO_2 (también desecadas y calentadas a 900°C). En este caso, el proceso de fabricación requiere más tiempo desde que se introduce la aleación en el horno.

En ambos casos las mezclas de aleación metálica y partículas fueron solidificadas dentro de los crisoles.

Finalmente, los materiales compuestos fueron retirados de los crisoles y las partículas de SiO_2 disueltas con una solución acuosa de ácido fluorhídrico (HF) que no afecta la matriz metálica. Como resultado se obtuvieron las esponjas policristalinas de Cu-Zn-Al en fase α que se muestran en la figura 1.

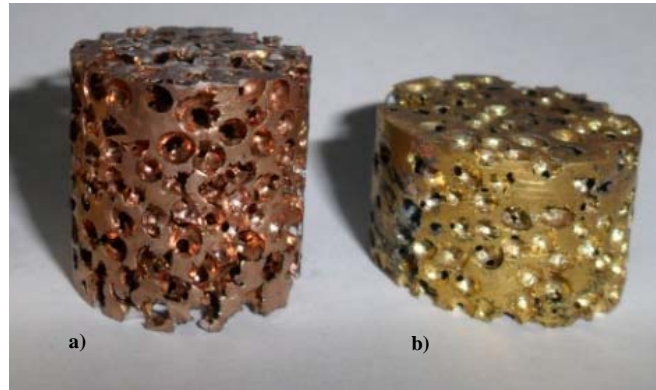


Figura 1. a) Esponja A, fabricada utilizando un horno de inducción; b) Esponja B, fabricada utilizando un horno resistivo. La diferencia de color es sólo superficial y se debe a que tienen distintos grados de pulido.

2.2 Caracterización físico-química

Una manera muy precisa de evaluar la homogeneidad de las esponjas es midiendo su temperatura de transformación. Esta metodología se fundamenta en que pequeñas variaciones en la composición de las muestras generan grandes variaciones en la temperatura M_s . En aleaciones de este tipo, con $e/a = 1.48$, esta temperatura tiene una dependencia con la composición que responde a la siguiente ecuación [6]:

$$M_s(K) = 2686 - 6400C_{Zn} - 9000C_{Al},$$

donde C_{Zn} y C_{Al} son las concentraciones atómicas de los respectivos elementos. De donde se desprende que una pérdida de un 1% en la concentración de Zn produce un aumento de 64K (o $^{\circ}\text{C}$) en la temperatura de transformación.

Entonces, con el objetivo de analizar la existencia o inexistencia de variaciones en la composición química de las esponjas, se procedió a cortar un ejemplar de cada una de ellas en ocho muestras 2.5 mm de espesor (ver figura 2, a la izquierda), utilizando una cortadora de disco, y se midieron las temperaturas de transformación de cada una.

Para realizar la medición se utiliza una termocupla soldada a la muestra y se registra la evolución temporal de la temperatura mientras se la calienta en contacto con una placa caliente o se la enfría con vapor de nitrógeno líquido. Debido a que la transformación martensítica es una transformación de primer orden, se produce una liberación o absorción de energía en forma de calor durante la misma que es proporcional a la masa de la muestra analizada. Por lo que midiendo la velocidad de

enfriamiento (o calentamiento) en función de la temperatura se puede observar el inicio y fin de la transformación (o retransformación).

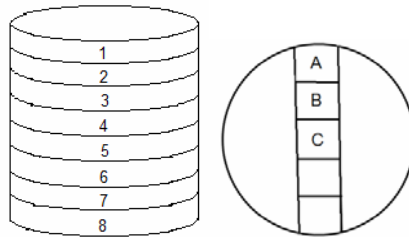


Figura 2. Detalle de los cortes realizados en las esponjas a fin de evaluar su homogeneidad.

En el caso de la esponja B, además se realizaron cortes al disco central (como se indica en la figura 2, a la derecha), de forma tal de estudiar la variación de las temperaturas de transformación en sentido radial. También se estimó la variación de la densidad de los discos 1 a 8, a partir de la relación entre la masa y el volumen, este último calculado en base a mediciones de espesor y diámetro.

2.3 Caracterización mecánica

Utilizando una máquina de ensayos Instron 5567, se realizaron ciclos de compresión a 0.2 mm/min, para deformaciones de la probeta entre 0.5% y 1%, o 0.5 mm/min, para deformaciones de la probeta entre 1% y 2%. Las superficies de la probeta sobre las cuales se aplicó la carga fueron, en primer lugar, pulidas hasta convertirlas en planos paralelos, y, posteriormente, lubricadas con grasa para reducir los efectos de fricción. Los ciclos de compresión se efectuaron a diversas temperaturas, variando éstas entre 40°C y 120°C. A cada temperatura se realizaron tres ciclos de carga-descarga antes de cambiar a otro valor de temperatura. La deformación fue medida con un extensómetro MTS anexo a los platos de compresión.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización físico-química

Las curvas de velocidad de enfriamiento en función de la temperatura fueron procesadas para eliminar la línea de base, y así mejorar la visualización de la transformación martensítica y obtener de forma más precisa las temperaturas M_S y M_F . En la figura 3 se observan las curvas obtenidas con las esponjas A y B, en ambas las curvas corresponden a los cortes 1 a 8 de abajo hacia arriba. A simple vista se puede apreciar que la esponja A presenta variaciones menores en las temperaturas de transformación y que las diferencias entre M_S y M_F son también más pequeñas. La forma de las curvas (cantidad y magnitud de los picos) es una indicación adicional de que la transformación en la esponja A es más definida que en la esponja B.

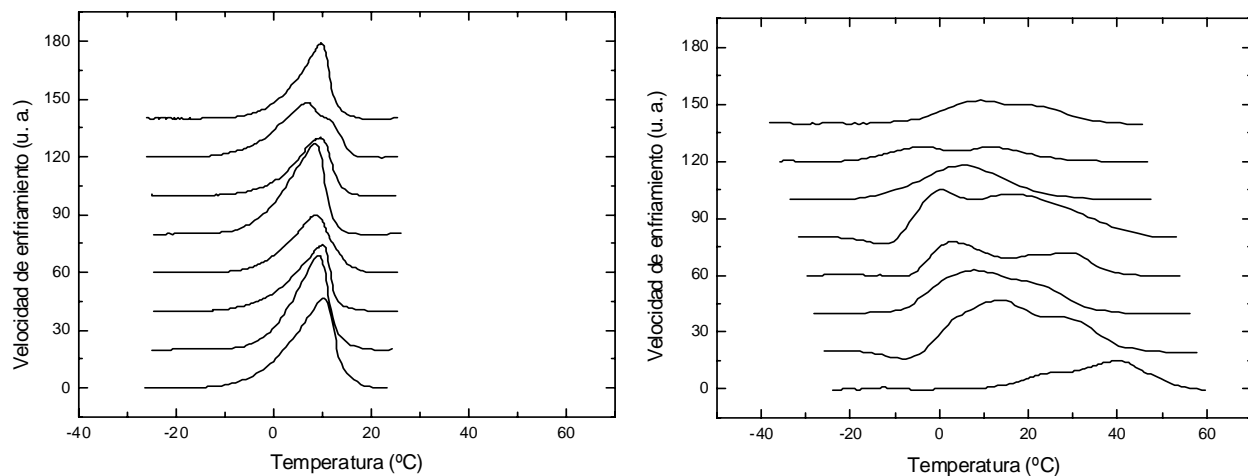


Figura 3. Medición de las temperaturas de transformación de los cortes de la esponja A (izquierda) y de la esponja B (derecha). En ambos casos, las curvas corresponden a los cortes 1 a 8 de abajo hacia arriba.

A partir de los gráficos de la figura 3 se determinaron las temperaturas M_S y M_F del gráfico de la figura 4, cuyos valores medios se presentan en la tabla 1. Analizando el gráfico, resulta aún más evidente la falta de homogeneidad de la esponja B en relación a la esponja A.

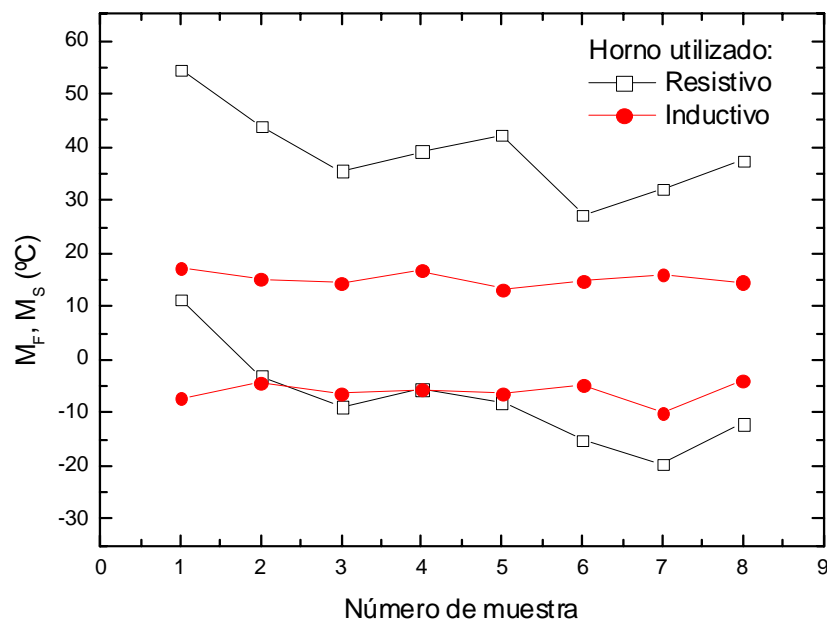


Figura 4. Temperaturas de transformación en función del número de corte. Esponja A: círculos rojos. Esponja B: cuadrados negros.

Esponja	M_S (°C)	M_F (°C)	Ancho de la transformación (°C)
A	15 ± 1	-6 ± 2	21 ± 3
B	39 ± 8	-8 ± 9	47 ± 4

Tabla 1. Promedios (con su desviación estándar) de las temperaturas de transformación y del ancho de la transformación ($M_S - M_F$) de las esponjas A y B.
Valores correspondientes al gráfico de la figura 4.

Los valores de la tabla permiten sacar algunas conclusiones:

El valor absoluto de M_S es mayor en la esponja B. Esto puede ser atribuido a una pérdida de Zn causada por lo extenso del proceso de fabricación con el horno resistivo. Tradicionalmente, el tratamiento de estos materiales se realiza en cápsulas selladas con atmósfera de Ar, a fin de evitar la evaporación del Zn. En este caso esto no es posible porque es necesario contar con una apertura para introducir las partículas de SiO_2 . El uso del horno de inducción permite acelerar el proceso de fabricación, minimizando la pérdida de Zn.

Como ya se dijo, las temperaturas de la esponja B presentan una variación mucho mayor. Las desviaciones estándar son de $8-9^\circ C$, mientras que las correspondientes a la esponja A oscilan entre 1 y $2^\circ C$. Estas variaciones también pueden asociarse a la existencia de un gradiente en la concentración de Zn, causada por el fenómeno descrito anteriormente.

El ancho de la transformación es también mucho mayor (más del doble), en la esponja B. Esto es una indicación de que existen inhomogeneidades dentro de cada disco. En este caso, la variación del ancho de la transformación es menor que las correspondientes a las temperaturas M_S y M_F por separado, por lo que se podría asociar la primera a la incerteza de la medición. A fin de determinar la variación de las temperaturas de transformación en un disco, se cortó el número 5 de la esponja B como se indica en la figura 2 (derecha). Se encontró que la variación entre el centro y la periferia es de aproximadamente $40^\circ C$, mayor que la del conjunto de la esponja, mientras que el ancho de la transformación es menor, de unos $35^\circ C$ en promedio. Este último valor es mayor al medido en toda la esponja A ($21 \pm 3^\circ C$)

En resumen, se puede concluir que el valor alto de $M_S - M_F$ correspondiente a la esponja B es una manifestación de la falta de homogeneidad en la composición de cada disco, mientras que las variaciones entre disco y disco responden a un gradiente longitudinal de composición.

Finalmente, la densidad a lo largo de la esponja B también presenta una gran variación pasando de un valor de aproximadamente 3 g/cm^3 en un extremo (disco 1) a 2 g/cm^3 en el otro (disco 8). Este problema también se originaría en el proceso de fabricación, pero por un motivo diferente. Las partículas de SiO_2 se introducen en la aleación fundida aplicándoles presión mediante un émbolo, de manera que es probable que haya una densidad mayor de ellas en el extremo por el que son introducidas. Luego, al ser removidas, la densidad de la esponja resulta mayor en ese extremo. Estas mediciones todavía no fueron realizadas con la esponja A. Una posibilidad para remediar este hecho sería fabricar esponjas de mayor longitud. Tal vez este hecho permitiría definir zonas más extensas donde la densidad no varíe en forma apreciable.

3.2 Caracterización mecánica

La figura 5 muestra el último de 3 ciclos de compresión realizados a las esponjas A y B. Los ciclos fueron efectuados a las temperaturas que se indican en la figura (entre 40 y 110°C). Ambas muestras se comportan como materiales pseudo-elásticos ya que al retirar la carga, luego de alcanzadas grandes deformaciones, se recupera la condición inicial casi en su totalidad. En estos ciclos no es tan evidente dónde comienza la transformación lo cual podría deberse a que distintas porciones de la muestra transforman en distintos momentos. Como se explicó anteriormente esto puede suceder dada la concentración de tensiones en determinados puntos, la diferencia en la composición, o debido a la diferencia de orientación de los granos respecto al eje de aplicación de la carga.

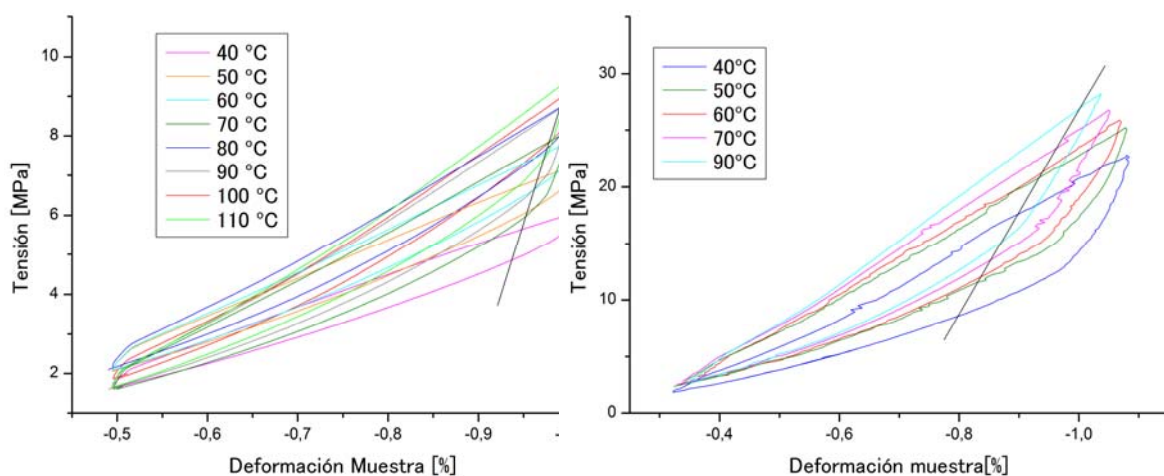


Figura 5. Ciclos de compresión a diversas temperaturas con deformación de la probeta variando entre 0.5 y 1%. Esponja A (izquierda), esponja B (derecha).

Como se puede apreciar, para una misma temperatura, se encuentran diferencias de hasta alrededor de 20 MPa entre las probetas A y B, siendo la muestra B la que alcanza mayores tensiones ante la misma deformación. Por lo tanto, se podría decir que la probeta B es más rígida que la probeta A, lo cual puede deberse a la existencia de martensita retenida.

Para obtener una tensión asociada a la transformación a distintas temperaturas, y debido a la dificultad de observar el punto de comienzo de la misma en las gráficas tensión-deformación, se procedió a trazar una línea cuya pendiente es igual a la correspondiente al rango elástico del material, y luego obtener las tensiones en la intersección de dicha línea y cada uno de los ciclos de compresión realizados. Este método no es completamente adecuado porque no hay un rango elástico bien definido a bajas deformaciones.

Las gráficas de la figura 6 representan la tensión en función de la temperatura, observándose que cuanto mayor es la temperatura la curva se desvía más de lo esperado para un policristal, esto es, una línea recta. Esto puede deberse a que no se han tomado las tensiones en donde comienza la

transformación o a que, a mayores temperaturas, la muestra no ha comenzado a transformar ya que cuanto mayor es la tensión aplicada, mayores son las deformaciones que se deberían alcanzar.

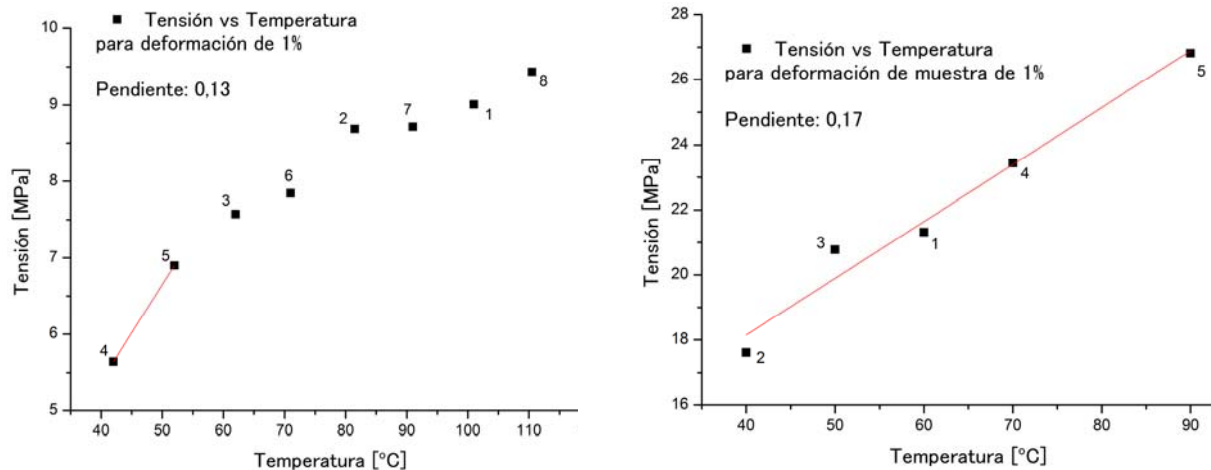


Figura 6. Tensión en función de la temperatura para una deformación de la muestra de 1%. La numeración corresponde al orden en que fueron realizados los ensayos. Esponja A (izquierda), esponja B (derecha).

De la misma manera, se realizaron ensayos en compresión entre 1% y 2% de deformación. Los resultados se presentan en las figuras 7 y 8.

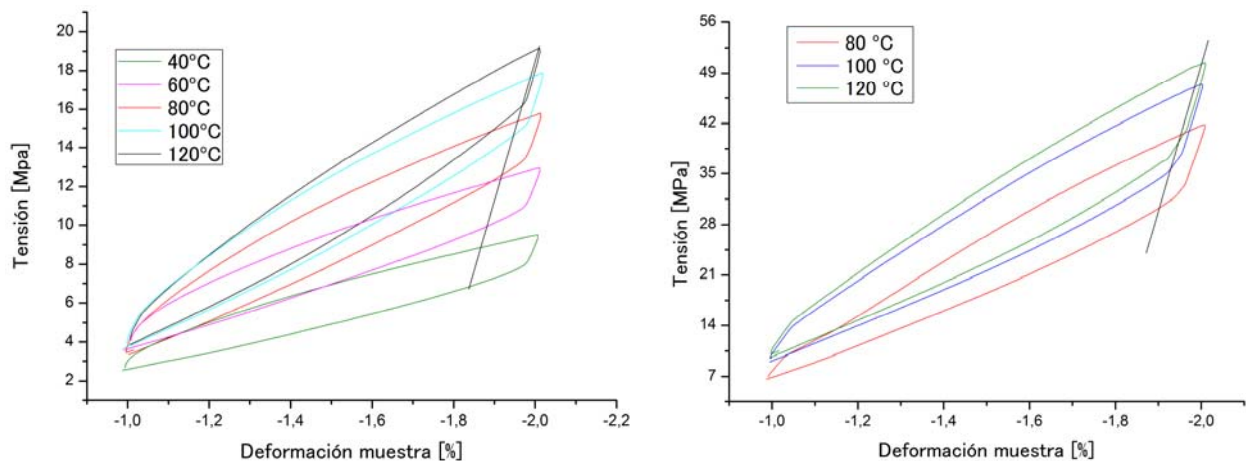


Figura 7. Ciclos de compresión a diversas temperaturas con deformación de la probeta variando entre 1 y 2%. Esponja A (izquierda), esponja B (derecha).

Si se realiza una regresión lineal en los primeros puntos de las figuras 6 y 8 se observan pendientes variando entre 0,13 y 0,33, valores que son entre 10 y 20 veces menores que la pendiente observada en un policristal.

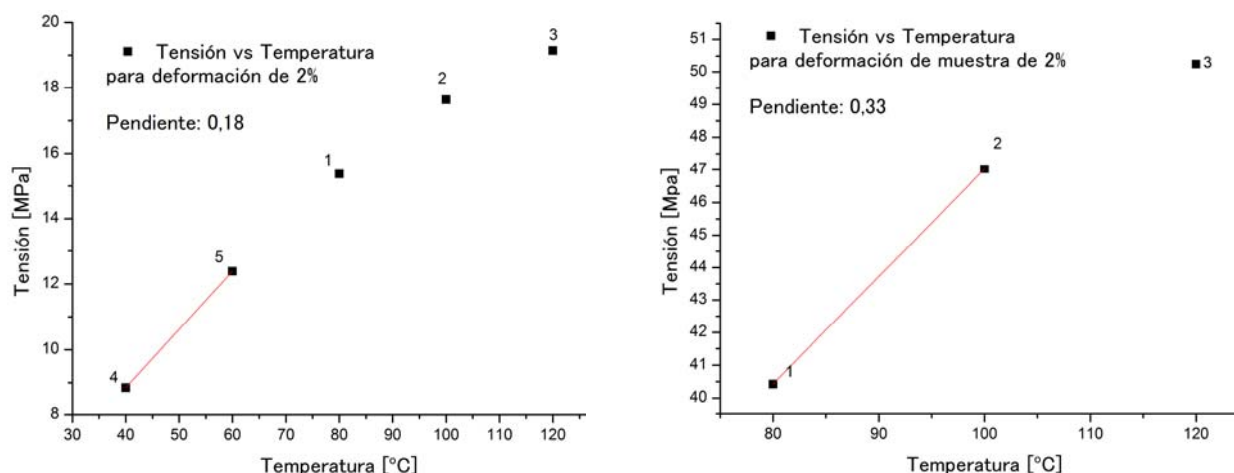


Figura 8. Tensión en función de la temperatura para una deformación de la muestra de 2%. La numeración corresponde al orden en que fueron realizados los ensayos. Esponja A (izquierda), esponja B (derecha).

Se puede apreciar una histéresis mecánica debido a que la retransformación ocurre a diferentes niveles de tensión. El área encerrada por el ciclo de carga-descarga expresa la energía específica retenida y disipada por el material durante la transformación y retransformación.

4 CONCLUSIONES

El resultado principal de este trabajo es que cuando se utiliza un horno inductivo en el proceso de fabricación se obtienen esponjas más homogéneas que cuando se lo hace con un horno resistivo. Esto se debe al movimiento de la aleación que genera el horno inductivo y los tiempos más cortos asociados con su uso. En cuanto a las propiedades mecánicas de las esponjas, en ambos casos se observa una variación con a temperatura de las tensiones de transformación mucho menores a las observadas en policristales de la misma aleación.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de Carlos Gómez Bastidas, Silvia Rivas, Matías Isla y Enrique Aburto en la preparación de las esponjas, y de Pablo Riquelme en los ensayos mecánicos. El trabajo fue financiado por el CONICET (Argentina, PIP 2010-00056).

5 REFERENCIAS

- [1] M. Ahlers, Prog. Mater. Sci. 30 (1986) 135-186.
- [2] E.M. Castrodeza, C. Mapelli, M. Vedani, S. Arnaboldi, P. Bassani, A. Tuissi, J. Mater. Eng. Perf. 18 (2009) 484-489.
- [3] E.M. Castrodeza, C. Mapelli, J. Mat. Process. Tech. 209 (2009) 4958-4962.
- [4] G. Bertolino, P. Arneodo Larochette, E.M. Castrodeza, C. Mapelli, A. Baruj, H.E. Troiani, Mater. Lett. 64 (2010) 1448-1450.
- [5] G. Bertolino, A. Gruttadauria, P. Arneodo Larochette, E. M. Castrodeza, A. Baruj, H. E. Troiani, Intermetallics 19 (2011) 577-585.
- [6] A. Planes, R. Romero y M. Ahlers, Acta Metall. Mater. 38 (1990) 757-763.