

04.72.10

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1972

PMM/A-102

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

OCTAVO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

METALURGIA DE TRANSFORMACION DE HIERRO Y ACEROS

Apuntes de Clase

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires, Argentina

- 1972 -

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
DEPENDIENTE DE LA PRESIDENCIA DE LA NACION

OCTAVO CURSO PANAMERICANO DE METALURGIA

Dentro del Programa Multinacional de Metalurgia
(Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico - OEA)

METALURGIA DE TRANSFORMACION DE HIERRO Y ACEROS

Apuntes de Clase

Departamento de Metalurgia
Buenos Aires, Argentina

METALURGIA DE TRANSFORMACION DE HIERRO Y ACEROS

El elemento Fe, de número atómico 26 por 55,85 comprende a la serie de elementos de transición en la tabla periódica.

III B	IVB	VB	VIB	VII B	VIII		
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
tierras raras Ac	Hf Th	Ta Pa	W U	Re	Os	Ir	Pt

Fe $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (3d)^6 (4s)^2$ en que comienza a llenarse el grupo 4s antes de completarse 3d y la densidad de estados en 3d sería responsable de las propiedades ferromagnéticas que tienen significado en el equilibrio de los pares existentes, como veremos más adelante.

A baja temperatura, Fe tiene estructura bcc, α Fe, llamada también ferrita, ferromagnética hasta la temperatura de Curie T_c 769°C. bcc es estable hasta 910°C, por arriba de la cual es estable la estructura fcc, γ Fe, austenita, estable hasta 1390°C, a partir de donde es nuevamente estable bcc (δ Fe), hasta el punto de fusión de 1536°C.

La temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$, es la denominada como punto A3 y la de $\gamma \rightarrow \delta$ como A4. Debido a que A3 tiene una considerable histéresis se distingue A_{c3} y A_{f3} según sea determinada por enfriamiento o calentamiento. (Ver Hume-Rothery, The structures of alloys of iron, Pergamon, 1966 - Hume-Rothery, Atomic Theory for Students of Metallurgy, Inst. of Met., 1962).

Estructura cristalina del hierro

Hierro alfa: La estructura bcc de hierro se indica en la figura 1.

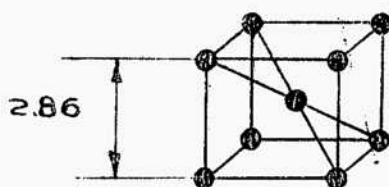
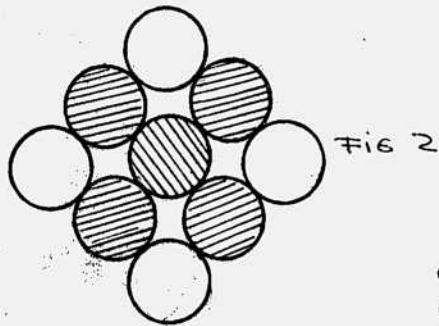
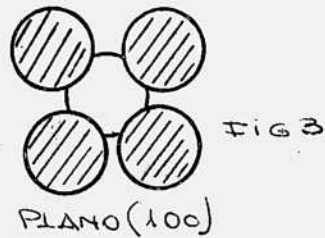


FIG 1

Se puede considerar como una estructura de esferas duras en contacto, como se puede ver en un corte (110), figura 2.



PLANO (110)



PLANO (100)

en donde no existe un plano compacto, es decir que los átomos se hallen en contacto entre sí, sino solamente direcciones $\langle 111 \rangle$ contenidas en planos como el $\{110\}$ $\{123\}$ y $\{112\}$. El deslizamiento mantiene la dirección pero puede producirse en cualquiera de estos planos, dando origen al deslizamiento ondulado.

Esta estructura permite la presencia de dos tipos de intersticios:

Tetraédrico, figura 4 que permiten ubicar una esfera de $R \approx 0.36 \text{ \AA}$, y los octaédricos, figura 5, equivalentes entre sí, ya que la estructura bcc puede considerarse como dos cúbicas simples que se interpenetran pueden permitir una esfera de $0.19 \text{ \AA}$.

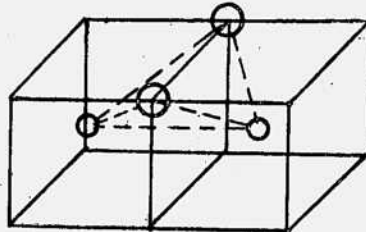


Fig 4

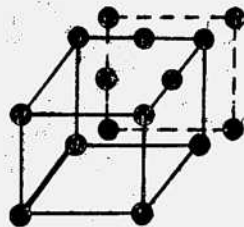


Fig 5

La posibilidad de intersticios de esta naturaleza, da lugar a la solubilidad de ciertos elementos (C y N) que como intersticiales producen una serie de fenómenos de significado tecnológico.

Es interesante destacar que pese a que el agujero octaédrico es más pequeño, el intersticial se ubica perpendicularmente en ellos. Ello es

debido probablemente a que la deformación que produce puede relajarse en una hilera de átomos, en tanto que el tetraédrico produce distorsión en los cuatro vecinos próximos. Esta propiedad tiene relación con el comportamiento en fricción interna del primero. El hierro beta tiene la misma estructura que alfa.

Hierro gamma: La estructura fcc, con $a = 3,64$ es realmente compacta, en donde los planos $\{111\}$ tienen los átomos en contacto. Figuras 6 y 7.

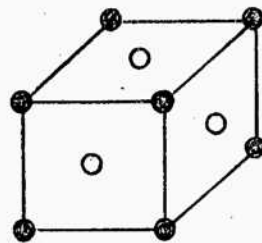


FIG 6

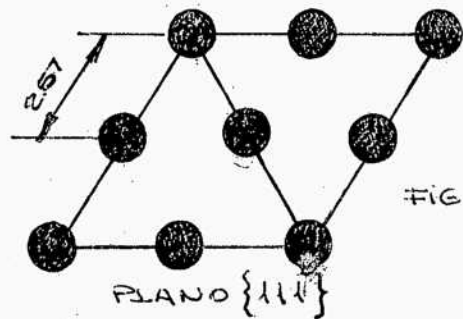


FIG 7

PLANO $\{111\}$

En esta estructura los agujeros más grandes son los octaédricos, en el centro de las aristas y $R = 0,41$ mayores que las de bcc (mayor solubilidad C y N).

Algunas propiedades relacionadas con la estructura cristalográfica

La dirección más compacta en bcc es la $\{111\}$, que presenta la mínima distancia entre átomos ($2,47 \text{ \AA}$) y es en esta dirección que se produce el deslizamiento. Este puede ocurrir en planos que contienen la dirección $\langle 111 \rangle$, o sea los planos $\{112\}$, $\{110\}$ y $\{123\}$, en algunos casos no se cumple la ley de Schmid y Boas, en que el plano en que tendría que deslizarse correspondería a la tensión máxima resuelta en el plano y la dirección de deslizamiento.

Este comportamiento se adjudica a la estructura de la dislocación en sí (del centro de la dislocación), que frecuentaría una configuración de simétrica tendencia y por lo tanto, su comportamiento variaría de acuerdo al sentido de la tensión aplicada. (Vitek et al. Phil Mag., 1970, Vol. 21 pag. 1049).

El vector de Burgers es por lo tanto $\frac{1}{2}a[11\bar{1}]$. Las dislocaciones de tornillo podrán pasar fácilmente de plano.

Pueden dar lugar eventualmente a dislocaciones $a\langle 100 \rangle$ o a $\langle 110 \rangle$ que han sido observadas al microscopio electrónico (Dughley y Mc Lean).

$$\frac{1}{2}a[\bar{1}\bar{1}1] + \frac{1}{2}a[11\bar{1}] \longrightarrow a[100]$$

$$\frac{1}{2}a[111] + \frac{1}{2}a[\bar{1}\bar{1}1] \longrightarrow a[110]$$

Numerosa descomposición en parciales han sido analizadas, fundamentalmente para explicar la anisotropía del deslizamiento, pero la disociación de existir, no es resoluble al microscopio electrónico, y sería menor que b. Se refiere en este caso, a la estructura del centro de la dislocación y al desplazamiento de los átomos de una posición de equilibrio (ver Vitek).

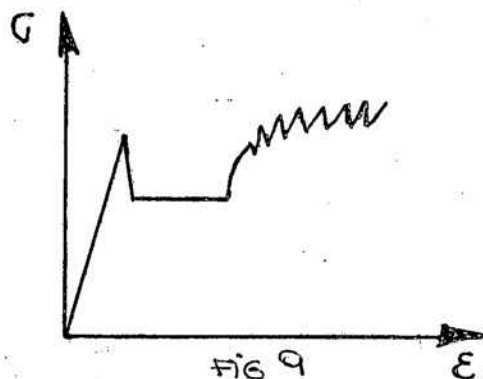
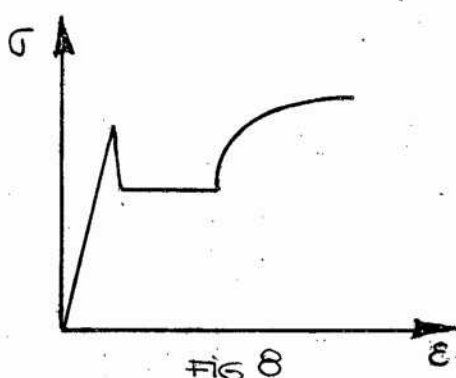
A temperatura suficientemente baja, se produce macla por deformación en planos $\{112\}$, que es favorecido por la presencia de algunos solutos en solución sólida, Si, Al, Sn y P, que inhiben el deslizamiento. El desplazamiento en la macla comprende a $1/6a[11\bar{1}]$, como consecuencia de una dislocación $\frac{1}{2}a[11\bar{1}] - \frac{1}{6}a[11\bar{1}] + \frac{1}{3}a[11\bar{1}]$

El comportamiento y naturaleza de las dislocaciones en austenita, es igual a de otros metales bcc, y en hierro puro probablemente con una alta energía de falla de apilamiento.

Interacción de imperfecciones con intersticiales

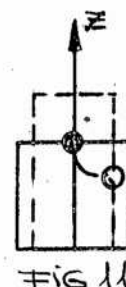
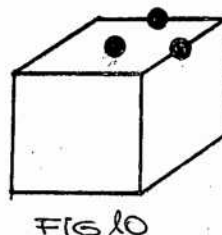
La posibilidad de disolver intersticialmente N, C y N (y parcialmente Bro), conjuntamente con la gran distorsión que se produce en el centro de las dislocaciones, da lugar a una fuerte interacción entre ambos. El soluto se ubica preferencialmente en las dislocaciones formando atmósferas de Cottrell que dan lugar a fenómenos de interés tecnológico, como es el envejecimiento en aceros.

La energía de interacción es suficiente a temperatura ambiente para removilizar las dislocaciones, dando lugar indirectamente a la formación de frentes de fluencia, figura 8, o a envejecimiento dinámico a mayor temperatura ($\simeq 300^\circ\text{C}$)



Fricción interna debida a intersticiales

La presencia de intersticiales ubicados en posiciones octaédricas en bcc, figura 10, hace que al aplicar una tensión en la dirección z , se produzca una elongación ϵ_z en esa dirección, y una contracción $\epsilon_y = \nu \epsilon_z$ en la dirección y . Si el intersticial se encuentra en una arista z tiende a saltar a la arista y .

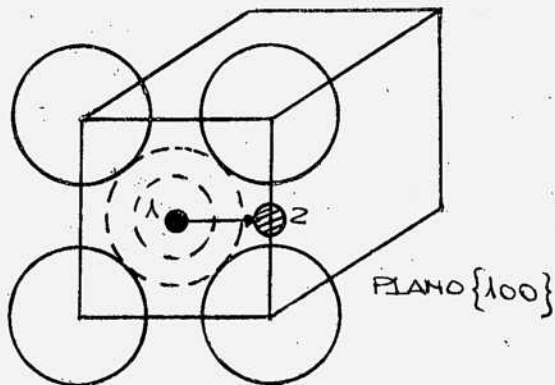


Este proceso implica un consumo de energía que puede observarse como pico de fricción interna (Snoek) (scps a temperatura ambiente). Puede de esta manera determinar la concentración de intersticiales en solución sólida y estudiar, por ejemplo, la cinética de precipitación, el estado del envejecimiento o el significado que otros solutos sustitucionales tienen sobre la solubilidad de C o N al cambiar la energía de interacción, intersticial-substitucional.

Es significativo el hecho de que la cantidad de soluto intersticial en solución sólida, que no puede determinarse por análisis químico, puede ser medida de esta manera.

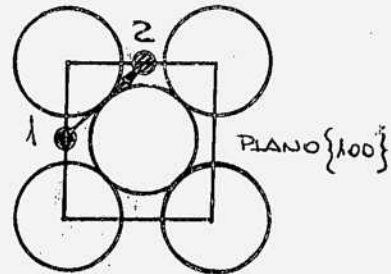
Influencia de la estructura en la difusión

La difusión de intersticiales (N, C, N) puede realizarse con mucha facilidad, ya que pasa de un agujero intersticial al próximo, figuras 12 y 13.



DIFUSIÓN INTER. EN bcc
FIG 12

Por ello, la energía de activación es bastante baja, del orden de las 19.000 cal/mol^oK para C en bcc.



DIFUSIÓN INTER EN fcc
FIG 13

En fcc, como se desprende comparando la figura 12 y 13, la estructura es más cerrada, y por lo tanto, la energía de activación es del orden de 32.4 Kcal/mol^oK.

Para solutos sustitucionales la situación es similar, aunque menor. A título ilustrativo se indica el coeficiente de difusión $D = D_0 \exp^{-Q/RT}$ calculados a 910°C para su comparación (indicadas en Hume Rothery, The Structures of Alloys of Iron, pg. 82).

TABLA I
Valores de D a 910°C

Soluto	Fe α	Fe ζ	Fe δ
Fe	$5,8 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-13}$	6×10^{-11}
Co	$2,8 \times 10^{-11}$		
Ni	$3,7 \times 10^{-11}$	$7,7 \times 10^{-13}$	
C	$1,8 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-7}$	
P	2×10^{-10}	$3,6 \times 10^{-12}$	
N	$1,3 \times 10^{-6}$		

que ejemplifica la mayor velocidad de difusión en la estructura bcc respecto a la fcc, debido a que la primera es una "abierto". Una de las conclusiones que se obtienen por ejemplo, es que en aquellos fenómenos que se hallan controlados por activación térmica, la estructura fcc será más resistente, como sucede en parte en el creep de austenita respecto a ferrita.

TERMODINAMICA DE LA TRANSFORMACION

Consideremos primero una descripción termodinámica de hierro puro y sus aleaciones, la estructura cristalográfica del mismo y se efectuarán algunas consideraciones sobre los principales sistemas de equilibrio termodinámico en base a hierro.

Para un sistema a presión y temperatura constante se puede expresar la condición de equilibrio termodinámico por medio de la energía libre de Gibbs

$G = H - TS$ (1), donde H es la entalpía, T la temperatura absoluta y S la entropía.

Es posible calcular la energía libre a partir de los calores específicos a presión constante, pues es

$$H = H_0 + pV + \int_0^T C_p dT \quad (2)$$

y

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (3)$$

debe determinarse directamente o por cálculo a partir de puntos similares, por ejemplo en que $G_{\alpha} = G_{\beta}$ que implica una serie de aproximaciones, sobre todo al adjudicar velocidades de ΔG a las transformaciones de fase.

A los fines del presente enfoque, se pretende racionalizar cualitativamente de que parámetros dependen las transformaciones de estado en hierro puro y de que manera el equilibrio se vería afectado por algunas de las variables que intervienen en sus aleaciones (ver Paxton, Darken y Gurry, Kebuchensky, etc.).

Como se desprende de 2 y 3, la energía libre puede analizarse a partir del análisis de los calores específicos a presión constante.

Para sólidos monoatómicos, la contribución al calor específico puede analizarse en función de tres técnicas independientes.

Calor específico de la red C_p^l , calor específico electrónico C_p^e , calor específico magnético C_p^m .

El calor específico de la red está dado por la energía que absor-

ben los átomos de la red al elevar la temperatura como consecuencia del aumento de su vibración en torno al nodo de equilibrio.

Se demuestra que:

$$C_V^l = 9V_0 K \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \cdot \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2}$$

donde $x = \frac{h\nu}{kT}$ $x_m = \frac{h\nu_{mD}}{kT}$

$$\Theta_D = \frac{h\nu_{mD}}{k} \quad (\text{temperatura de Debye})$$

y $C_P^l = C_V^l + \alpha_V^2 \frac{VT}{\beta} = C_V^l (1 + \gamma' \alpha_V T)$

donde $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$; $\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$$\gamma' = \frac{\alpha_V V}{C_V \beta} \quad (\text{cte. de GUENEICHEN})$$

C_V^l tiende a $3R$ cal/mol^oC para alta T

y $\therefore C_P^l$ será algo mayor que $3R$ y aproximadamente lineal con T para temperaturas superiores a $2 \Theta_D$.

C_P^{el} que surge por la posibilidad de excitar electrones, cerca de la energía de Fermi a mayores niveles de energía, y dependerá de la densidad de estados en la superficie de Fermi.

Se puede considerar apresuradamente que

$$C_P^{el} = r \cdot T$$

donde r es una cte particularmente alta para metales de transmisión (4 a 5 veces mayor que para otros metales).

$$\begin{aligned} r_{Fe\gamma} &= 8 \cdot 10^{-4} \\ r_{Fe\alpha} &= 12 \cdot 10^{-4} \quad (\text{egs}) \\ r_{Cu} &= 1,5 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

C_p^m depende fundamentalmente del momento magnético por átomo (μ_B). El momento magnético por átomo depende del equilibrio de SPINES de los electrones. En el caso de materiales ferromagnéticos o antiferromagnéticos, aparece un momento magnético como consecuencia de no conformadas. Cuando los momentos magnéticos tienden a alinearse, paralelos entre sí, el material es ferromagnético. En el caso del material antiferromagnético, las especies de átomos vecinos tienden a alinearse en forma antiparalela entre sí.

A medida que la temperatura sube, este estado de ordenamiento va desapareciendo, hasta que llegada a una cierta temperatura crítica, la distribución de momentos magnéticos por átomos es al azar. (Temperatura de CURIE para ferromagnéticos y de NEEL para antiferromagnético). Estos cambios se producen en intervalos relativamente cortos de temperatura (por ejemplo de $0.8 T_c$ a T_c) dando lugar por lo tanto a un frío en el calor específico.

El calor específico total estará dado por $C_p^L + C_p^{el} + C_p^{mag}$, que resultan una función empleada de la temperatura para $T > 2\Theta_D$ el primero y el segundo serán aproximadamente proporcionales a la temperatura y C_p^{mag} tendrá un máximo entre $0.8 T_c$ y T_c .

Si se separan la contribución magnética y no magnética, se puede analizar el equilibrio de α y γ en función de la temperatura.

$$\Delta G_{NO-MAG}^{\alpha-\gamma} = \Delta G_{NO-MAG}^{\alpha-\gamma} + \int_0^T \Delta C_p^{NO-MAG} dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p^{NO-MAG}}{T} dT$$

$$\Delta G_{MAG}^{\alpha-\gamma} = \Delta G_{MAG}^{\alpha-\gamma} + \int_0^T \Delta C_p^{MAG} dT - T \int_0^T \frac{\Delta C_p^{MAG}}{T} dT$$

Si se toma como estado standard $G_{NO-MAG}^{\alpha} = 0$ resulta

$$G_{MAG}^{\alpha} = -RT_c = -2.086 \text{ Cal/mol}$$

$$G_{MAG}^{\gamma} = -RT_N = -160 \text{ Cal/mol}$$

$$G_{NO-MAG}^{\gamma} = -130 \text{ Cal/mol}$$

En la figura 1 se ilustra el $\Delta G^{\alpha-\gamma}$ no magnético y magnético respectivamente.

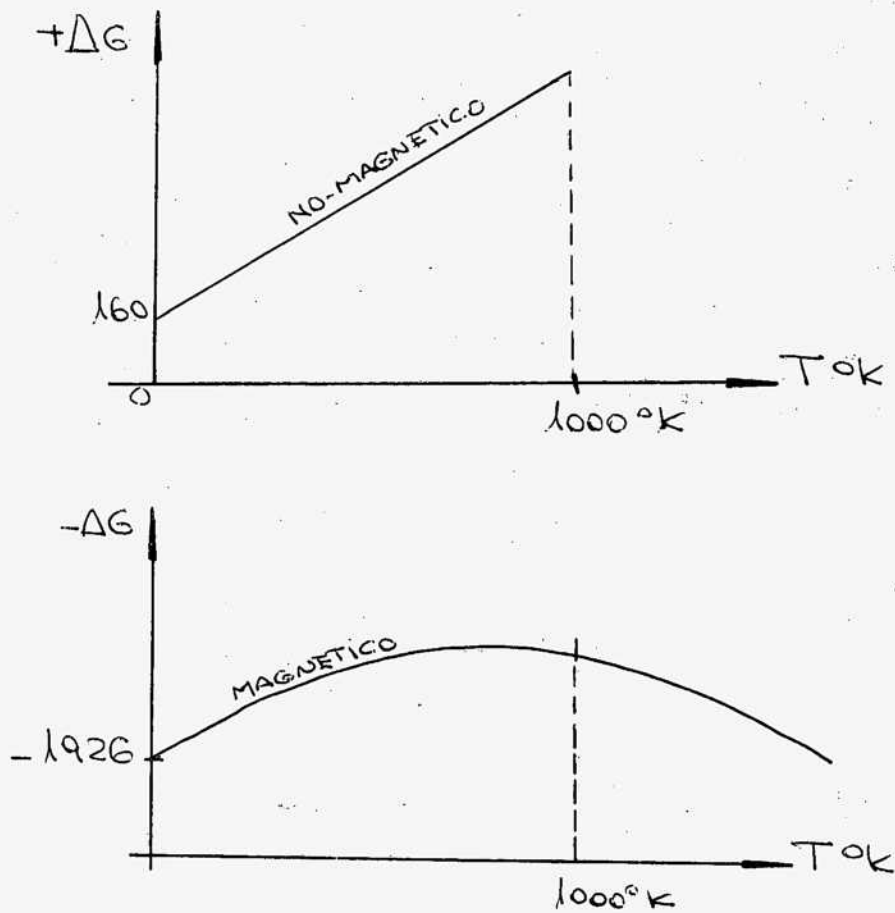


Figura 1 $G^{\alpha}-G^{\gamma}$ magnético y no magnético

La suma de ambos cambios de energía libre, da el cambio total para pasar de fase alfa a fase gamma y se ilustra en la figura 2.

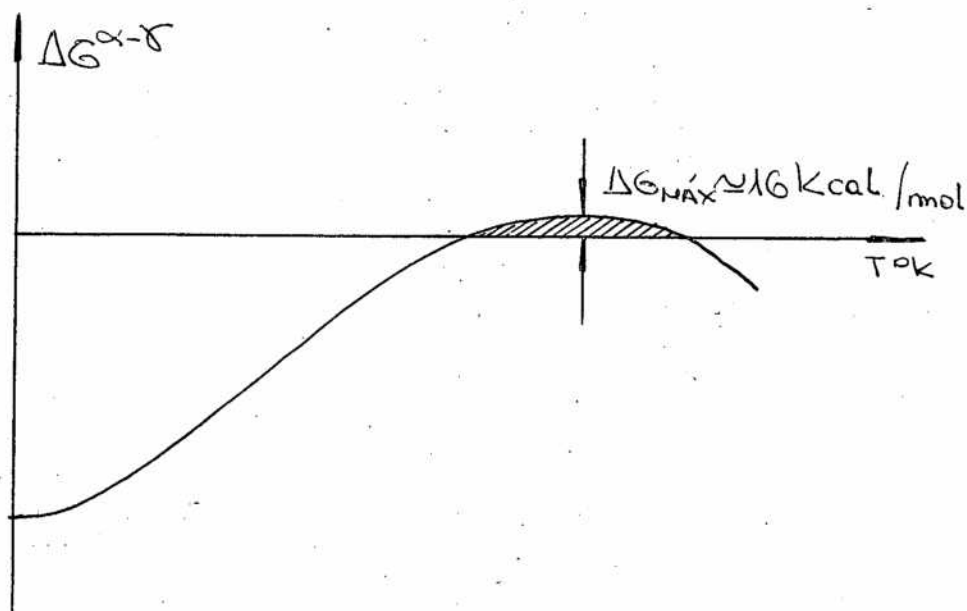


Figura 2 $G^{\alpha} - G^{\gamma}$ total. Será estable la fase γ , comprende a valores pequeños de cambios de energía libre.

De acuerdo a estas consideraciones, las fases γ inestables si no existiera la contribución magnética. La estabilidad de la fase γ surge como consecuencia de la diferencia entre dos cantidades grandes, por lo que es dable esperar que pequeñas adiciones de soluto influyan significativamente en la zona de estabilidad de γ como se verá a continuación. (Ver Ada, La Diffusions)

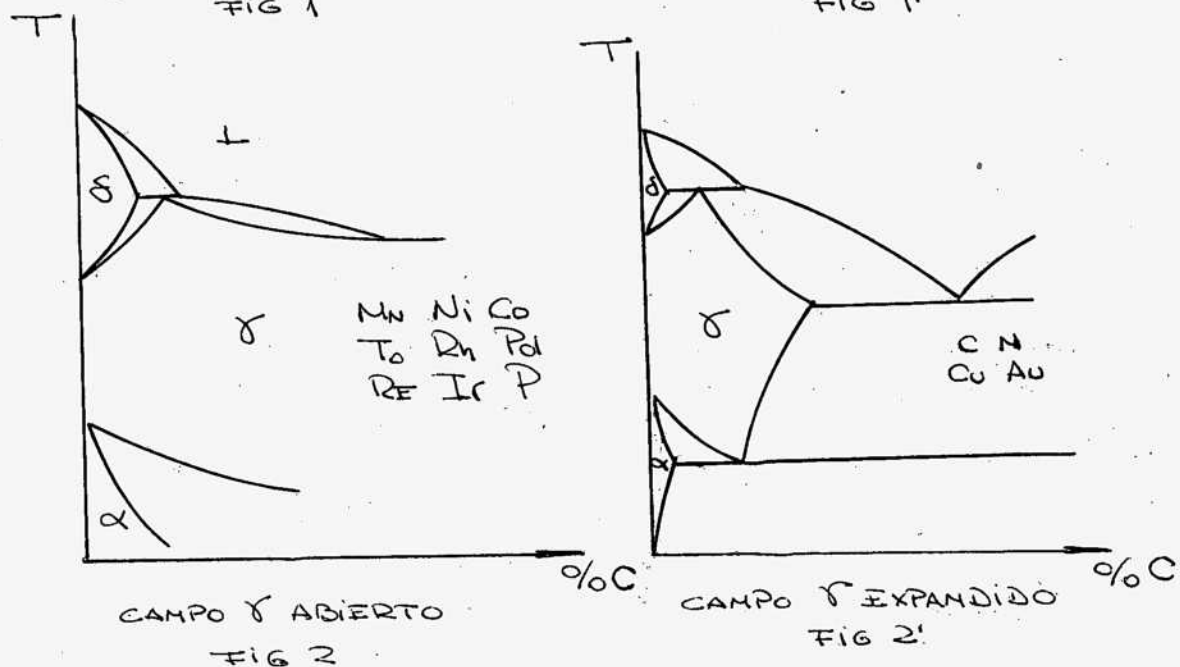
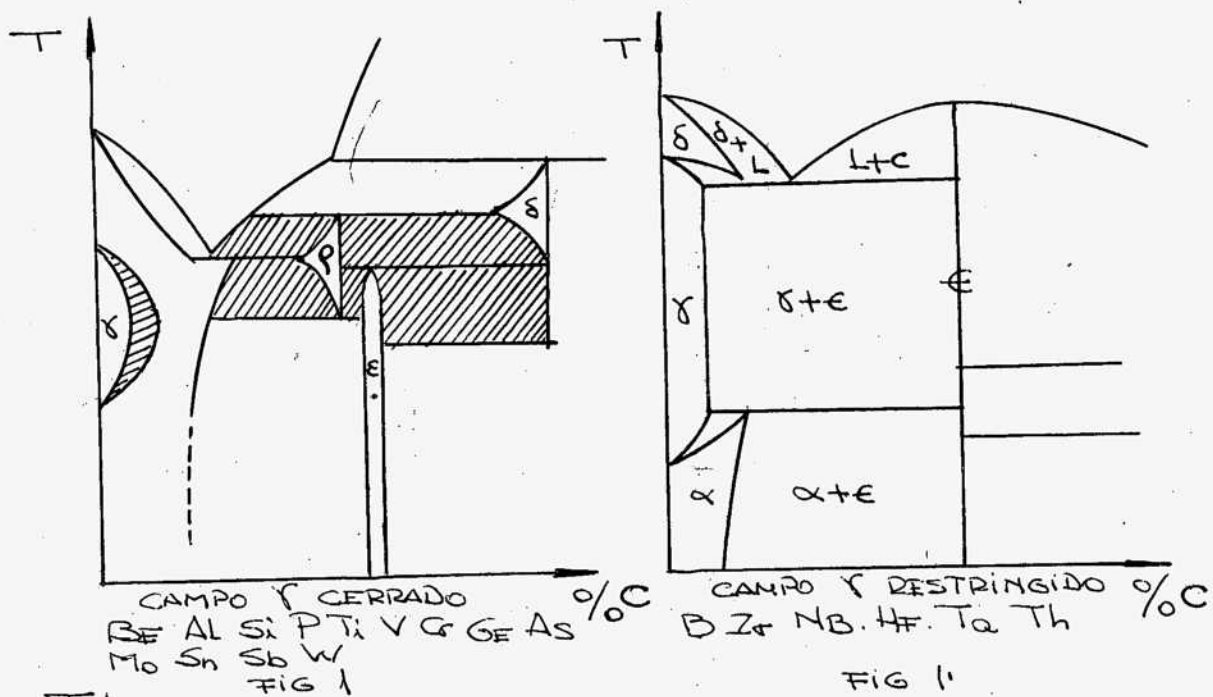
SISTEMAS DE EQUILIBRIO BINARIO

Los diagramas binarios de hierro pueden considerarse en función de la modificación que producen en las fuentes de transformación $A_3(\alpha \rightleftharpoons \gamma)$ y $A_4(\gamma \rightleftharpoons \delta)$.

Se pueden distinguir dos grupos: (Clasificación de Wever. Ver Garret, 1931)

Grupo I: Bajan A_4 y suben A_3 , dando lugar a un campo de fase contraído o bien cerrado. Figura 1.

Grupo II: Elevan A4 y bajan A3 dando lugar a un campo γ expandido o bien abierto. Figura 2.



Las del grupo I de campo gamma cerrado, dan lugar a zonas de existencia de fase alfa hasta la curva de sólidos, por ejemplo el caso de Fe-Si, para Si > 3% aproximadamente, lo que permite efectuar tratamientos a alta temperatura sin cambio de fase, para crecimiento de grano, obtención de monocristales, difusión, etc. Un caso particular en este grupo es Fe-Cr, que a bajas concentraciones baja A4 y A3, pero luego el campo gamma se cierra, Figura 3.

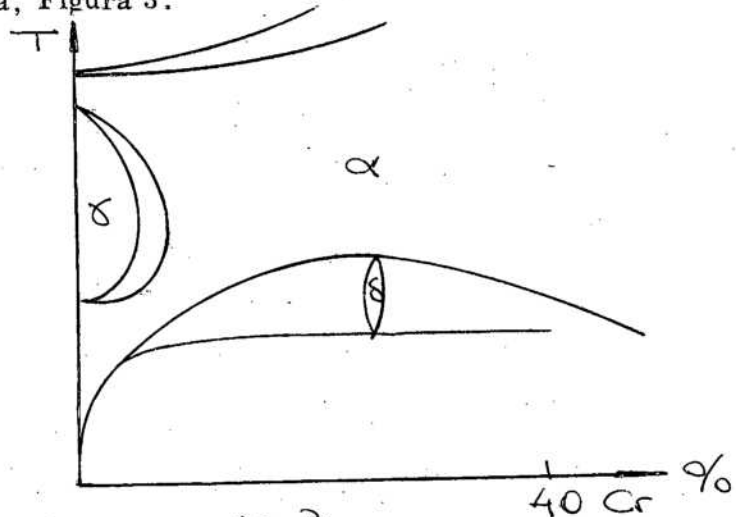


FIG 3

En el caso del grupo II, la elevación de A4 ($\delta \rightleftharpoons \gamma$) puede elevarse suficientemente como para llegar a la curva de sólidos dando lugar a una reacción peritética $\delta + L \rightleftharpoons \gamma$, como en el caso de Fe-C, figura 2', Figura 4., y para el campo γ expandido con solubilidad restringido en δ , puede formarse un eutéctico (Fe-C). Figura 5.

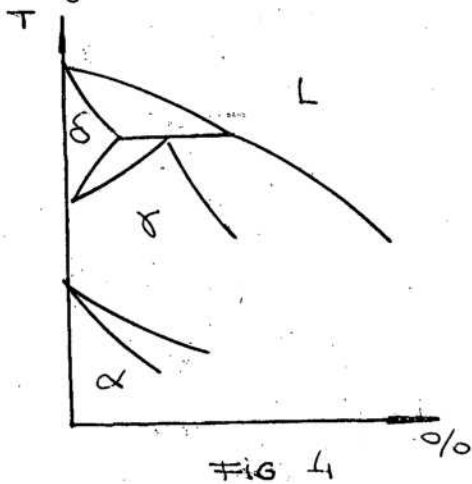


FIG 4

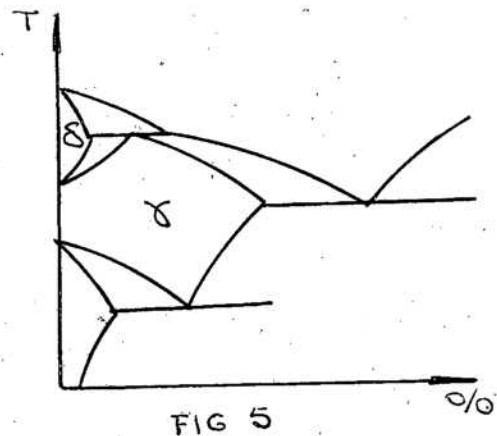


FIG 5

Finalmente, en aquellos casos de γ expandido en que disminuye la solubilidad con la temperatura, puede dar lugar a una descomposición eutectoidea $\gamma \rightarrow \alpha + \chi$ en la cual se basa la fusibilidad de la existencia de morfologías y mecanismos de transformación que dan lugar a la obtención de muy diversas propiedades mecánicas por tratamiento térmico.

Diagramas de equilibrio de elementos intersticiales

Los posibles elementos intersticiales son:

H B CNO . En la tabla II se comparan los radios atómicos con los tamaños de

TABLA II

	H	B	C	N	O
	0.8	0.97			
			0.78	0.75	
γ OCTAED. 0.52 916°C					0.74
α TETRAED. 0.36 Tamb	0.46				
α OCTAED. 0.19					

Boro tiene un diámetro atómico que es demasiado grande para que forme intersticiales y muy pequeño para sustitucionales ($< 15\%$), por lo que un comportamiento es ANÓMALO . Ultimamente se ha determinado que el B se encuentra parcialmente como sustitucional e intersticial .

C, $R=0.78$ N $R=0.75$

se disuelven en gran proporción en austenita, donde el agujero es ≈ 0.52 y en muy pequeña concentración de ferrita, que tiene un agujero de 0.19.

El oxígeno que tiene un radio atómico similar al de N, $\gamma = 0.74$ presenta muy baja solubilidad debido a una carga electromagnética, por lo

que tiende fácilmente a precipitar óxidos.

Diagrama de equilibrio Fe-C

El diagrama de equilibrio se indica en la figura 6.

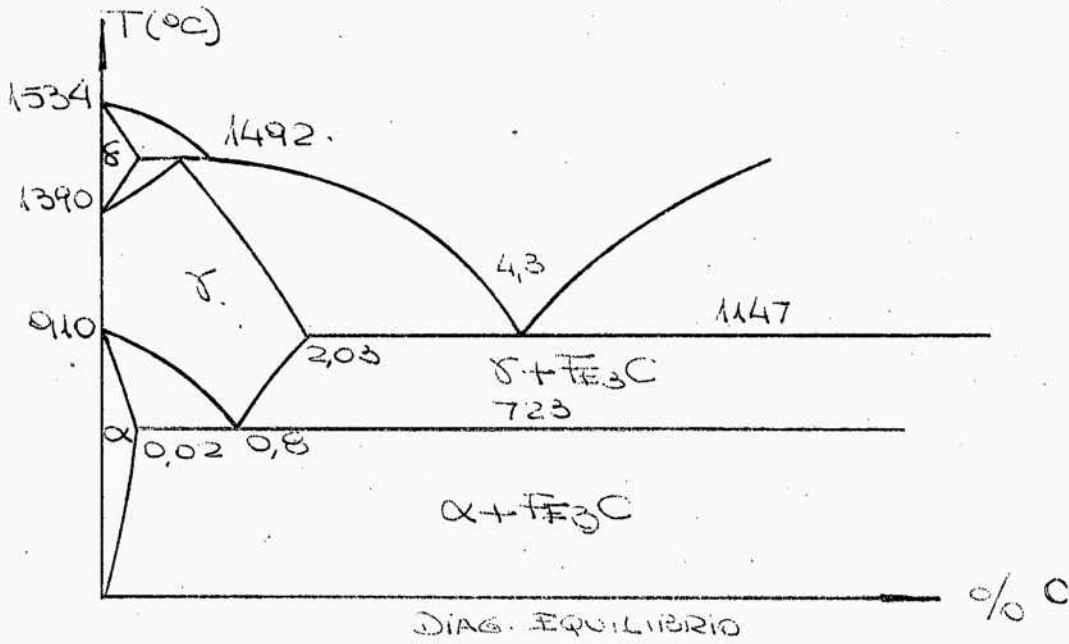


Figura 6 Fe-Fe₃C

Si bien el estado de equilibrio termodinámico es estrictamente el de Fe-C, en aceros se producen estructuras metaestables de carburos, de las cuales Fe₃C, cementita, es la que presenta mayor estabilidad, a punto tal que puede definirse un diagrama de equilibrio metaestable Fe-Fe₃C. Como veremos más adelante, en aleaciones binarias Fe-C es el carburo que se presenta en casi todos los estados del equilibrio metaestable.

Como en otras transformaciones que veremos más adelante, y que dan lugar a propiedades de interés tecnológico, es la existencia de fases metaestables la que hace del acero un material particularmente interesante para aplicaciones en el uso.

La existencia de estados metaestables puede interpretarse en función de los cambios de energía libre con la composición y la temperatura.

Consideremos la energía libre de α , γ , Fe₃C y C en

funcion de temperatura y composición, figura 7.

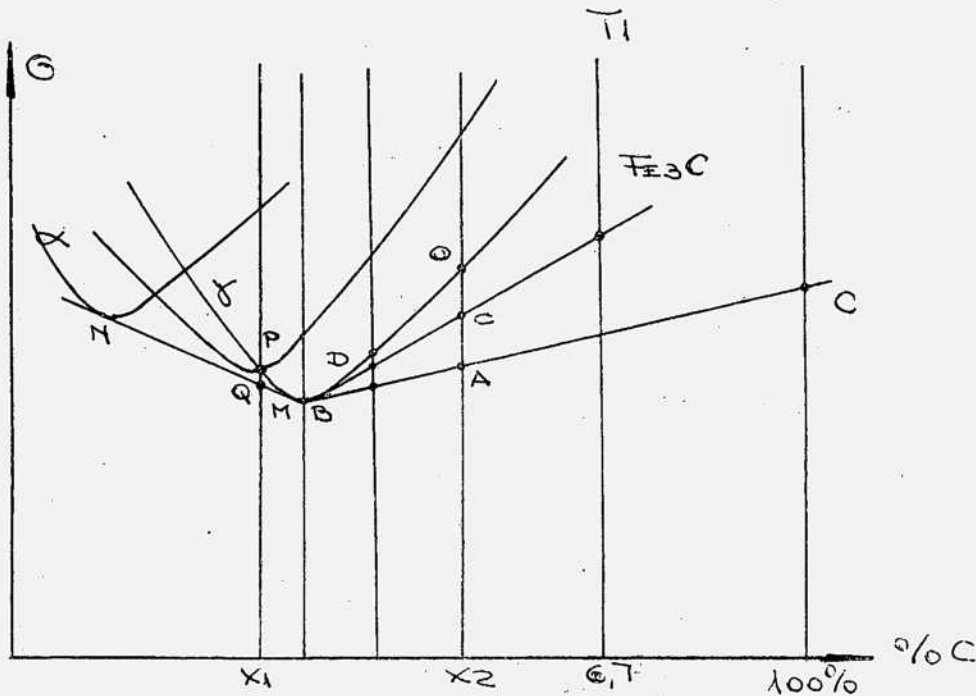


Figura 7: Diagrama de energía libre versus composición para Fe-C

A la temperatura T_1 de la figura 7, evidentemente la fase estable para la composición X es la fase δ .

Pero si consideramos la composición X_2 , la energía libre del sistema puede disminuir del punto O al punto A si se produce una transformación de fase que da lugar a la precipitación de carbono.

Pero la precipitación de carbono involucra una difusión de Fe y C, con una fuerte barrera de activación. Es frecuente en estos casos que se produzcan pares intermedios metaestables, que tienen una menor barrera de activación. En el caso de formación de cementita la distancia entre átomo de hierro, que varía entre 2.52 y 2.79, es próxima a la que existe en hierro gamma (aproximadamente 2.58) y aún en hierro alfa ($2.50 \approx$) por lo que no se necesita difusión de hierro a larga distancia, sino una reacomodación a las nuevas posiciones de la estructura y migración de carbono, que por ser intersticial, tiene una energía de activación relativamente baja (aproximadamente 1/3 de sustitucional).

La energía del sistema baja a la que comprende al punto C, y la fuerza impulsora remanente. CA es suficientemente baja y la barrera de energía suficientemente alta para que Fe_3C sea un producto de su equilibrio muy estable.

De manera similar si consideramos la composición χ_A , la energía libre del interior disminuye de P a Q si la fase gamma se descompone en α de composición N y gamma de composición M. Pero este proceso involucra difusión, pues lo que es factible que se pueda producir es un estado metaestable sin cambio de composición que baje la energía libre del sistema (masiva o martensita).

La cementita es de estructura ortorrómbica complicada, pero que se halla próxima a una hexagonal distorsionada.

Los átomos de hierro pueden reemplazarse por otros solutos (Mn, Cr, Si), como se verá más adelante.

Además de cementita, es posible que se forme otra fase inestable, carburo ϵ , de composición aproximada $\text{Fe}_{2.4}\text{C}$, aunque variable de estructura hexagonal.

Este carburo, elevado en las primeras etapas de decomposición de martensita, se transforma fácilmente en cementita.

Respecto a la solubilidad de carbono en ferrita, los datos no son demasiado precisos, pues el carbono segrega como tal a los defectos estructurales (límites de grano, dislocaciones, etc.) dando lugar a curvas de solubilidad que son función de la estructura. Como consecuencia, se producen interacciones que provocan manifestaciones a través del comportamiento ELASTO-plástico (envejecimiento por deformación o por templeado, punto de fluencia, deformación de Lüders).

Diagrama de equilibrio Fe-N

En la determinación del diagrama de equilibrio Fe-N se ve complicada por el hecho de que N_2 como gas, no penetra prácticamente en hierro, ya que este gas se disuelve como átomo. Por ello es usual considerar como "diagrama de equilibrio" el que corresponde al equilibrio en átomos disociados. En la figura 8 se presenta este tipo de diagrama.

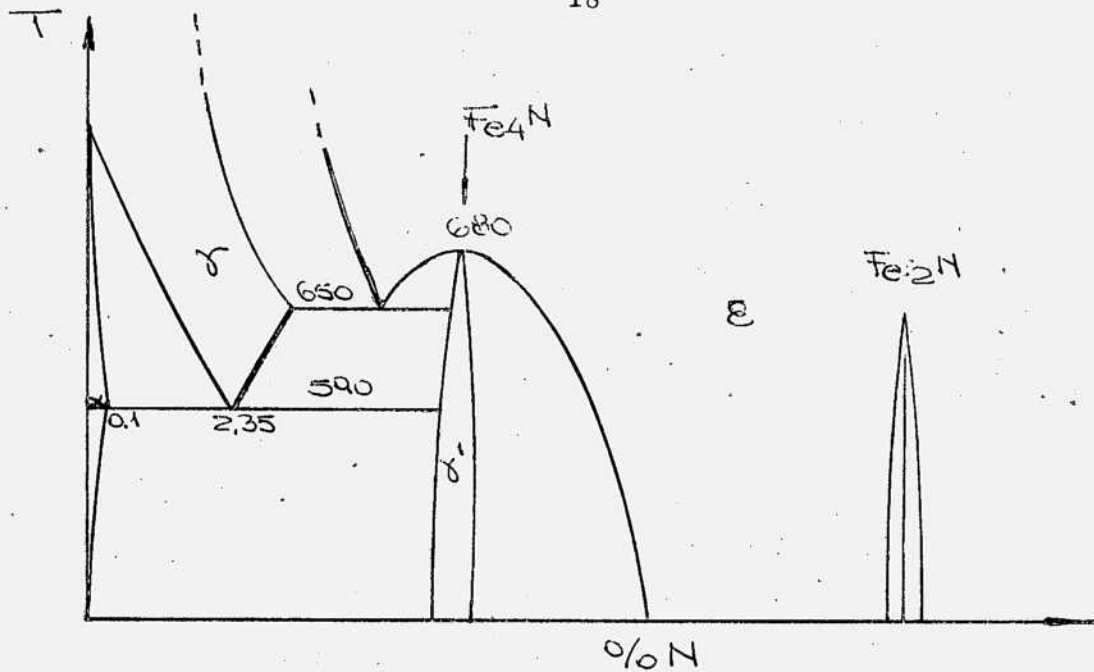


Figura 8 - Diagrama de pseudo equilibrio
Fe-N (Hansen, p. 671)

Las diferencias más significativas respecto a Fe-C es que la solubilidad de N en hierro α es mayor (C a 200°C $\approx$ ppm, N a 200°C $\approx$ 200 ppm) y que la solubilidad de N en δ disminuye con aumento de temperatura.

El nitrógeno precipita como δ' fcc ordenada con el átomo de N en el centro de la estructura fcc, conocida también como Fe₄N.

Por revenido de martensita se obtiene también Fe₈N (Fe₁₆N₂) α'' . También es posible obtenerlo por recocido a baja temperatura de acero de bajo carbono y puede considerarse como una ESPECIE de martensita AUTO REVENIDA.

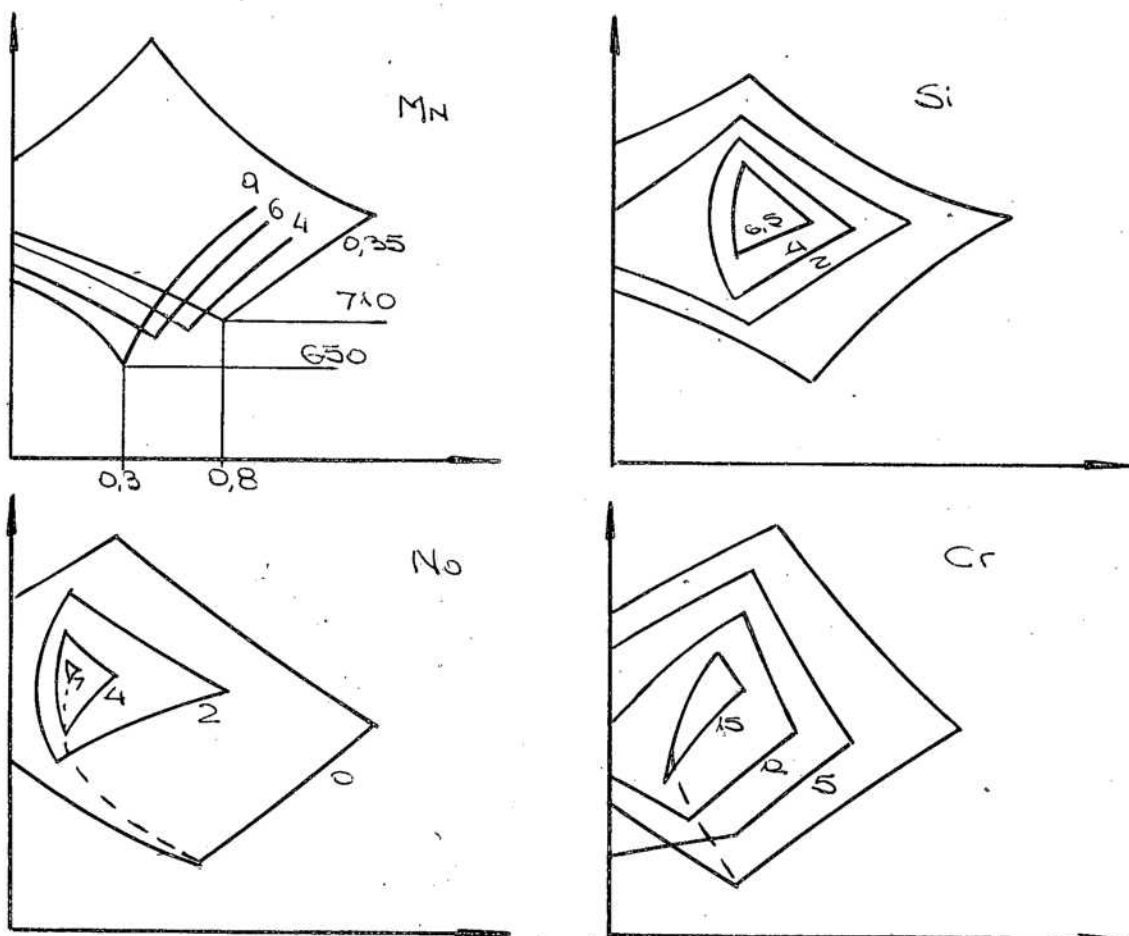
Tanto en el caso de C como nitrógeno, las fases que precipitan en los lugares de precipitación dependen del grado de sobresaturación.

Las fases metaestables Fe_{2.4}C, ϵ y Fe₁₆N₂, α'' se producen a temperaturas relativamente bajas. Por ejemplo α'' no se obtiene por arriba de 200°C, en que se forma directamente Fe₄N.

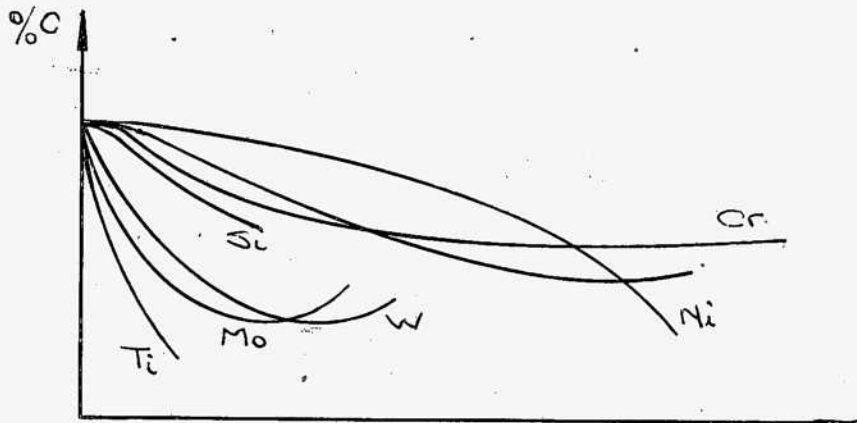
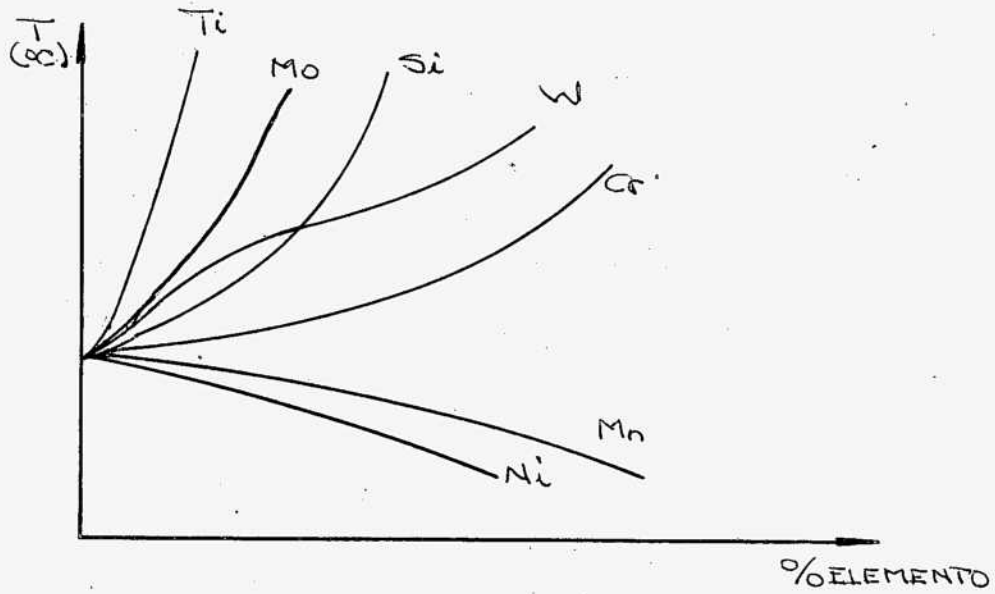
Diagramas de equilibrio

Para aceros al carbono, constituídos en general por solución sólida de varios elementos (en general Mn 0.3-1.4, Si 0.15-0.50) se considera el sistema de equilibrio Fe-C adecuadamente modificado. El mismo procedimiento se utiliza para aceros de baja aleación (menor que 5% total de elementos aleantes). La adición de un nuevo componente aumenta adecuadamente el número de grados de libertad de acuerdo a la ecuación de Gibbs, y consecuentemente, podrán dar lugar a la existencia de zona polifásicas complejas. En general, excepto cuando se trata de considerar tipos de carburos, es una simplificación adecuada describir el sistema por el binario Fe-C modificado. La modificación aumenta en general al efectuar cortes a composición constante del elemento de adición y visualizar como es modificada la zona γ .

Veremos a continuación como se ven modificados los diagramas de equilibrio con las adiciones, fundamentalmente el campo γ y la composición y temperatura eutectoidea (ver Bain y Paxton).



Se puede visualizar mejor, y tiene un significado más directo para los tratamientos térmicos si se considera la variación de temperatura eutectoidea y la composición eutectoidea.



Rango de comparaciones usuales en aceros

Elemento	Aceros no aleados	De baja aleación	De alta aleación (o especiales)
Si	0.1 - 0.5	1.3 - 2.0	4 - 5
Mn	0.3 - 0.8	0.5 - 1.5	2.1
P	0.05	-	-
S	0.05	-	0.15 - 0.30
Cr	0.4	1 - 2	2
Ni	0.5	1 - 2	2
Mo	0.2	0.2 - 0.5	0.5
N	-	0.5	1
V	0.05	0.16 - 0.20	-
Al	0.1	-	-
Cu	0.3	-	0.4 - 1
N	0.01	-	-
B	0.003	-	-

Transformaciones de fase de interés al sistema Fe-C

Se efectuará una breve revisión de transformaciones de fases, aplicadas al sistema Fe-C.

La diversidad de morfologías y estructuras cristalinas factibles de ser obtenidas por enfriamiento de austenita, es lo que ha permitido el uso de sistemas en base hierro para muy diversas aplicaciones.

La resistencia mecánica y las propiedades plásticas pueden variar-se dentro de una gama muy complicada, lo que permite la **VERSATILIDAD** en sus aplicaciones.

Podemos considerar la transformación eutectoidea de austenita de dos modos fundamentales:

Procesos con activación térmica
Procesos atérmicos

Procesos activados térmicamente

La descomposición de austenita por procesos activados térmicamente da lugar, en función de distintos mecanismos, a morfologías distintas, eventualmente de no equilibrio.

Estas morfologías reciben distintos nombres y pueden o no encontrarse simultáneamente. Ellas son:

Perlita: Estructura laminar, conjunto de láminas de perlita y cementita formando colonias.

Ferrita hipoeutectoidea: poligonal: ferrita poligonal nucleada en la zona de dos fases $\alpha + \gamma$ (de equilibrio o no).

Ferrita acicular: En forma de agujas, en la zona de 2 fases $\alpha + \gamma$ en condiciones de mayor velocidad de enfriamiento que la anterior.

Bainita: En forma acicular de descomposición en una **FINA** distribución de carburos en la que puede de una vez distinguirse con dificultad, dos morfologías distintas: bainita superior y bainita inferior.

Eventualmente, si la perlita se mantiene a alta temperatura, la morfología cambia de láminas a carburos globulares, llamada esferoidita, similar a la que se puede obtener por revenido de martensita y llamada sorbita.

Cada una de estas morfologías, son consecuencia de distintos mecanismos de transformación.

Como en toda transformación de fase (con o sin difusión) el proceso puede separarse en dos procesos consecutivos y superpuestos: nucleación y crecimiento, que cuando consideradas en conjunto interpretan la cinética de la transformación, o sea la cantidad de fase transformada en función del tiempo y la temperatura. El conocimiento y manejo de estas cinéticas permite efectuar los tratamientos térmicos adecuados para obtener la estructura deseada.

La cinética de transformaciones de fase se basa en la teoría de Eyring, (ver Glaustone) aplicada originariamente a reacciones químicas.

La transformación se realizará si implica una disminución en la energía libre del sistema. En las reacciones activadas térmicamente, se considera que el pasaje del estado 1 al 2 implica emplear una barrera de energía, con ayuda de la activación térmica. Figura 9.

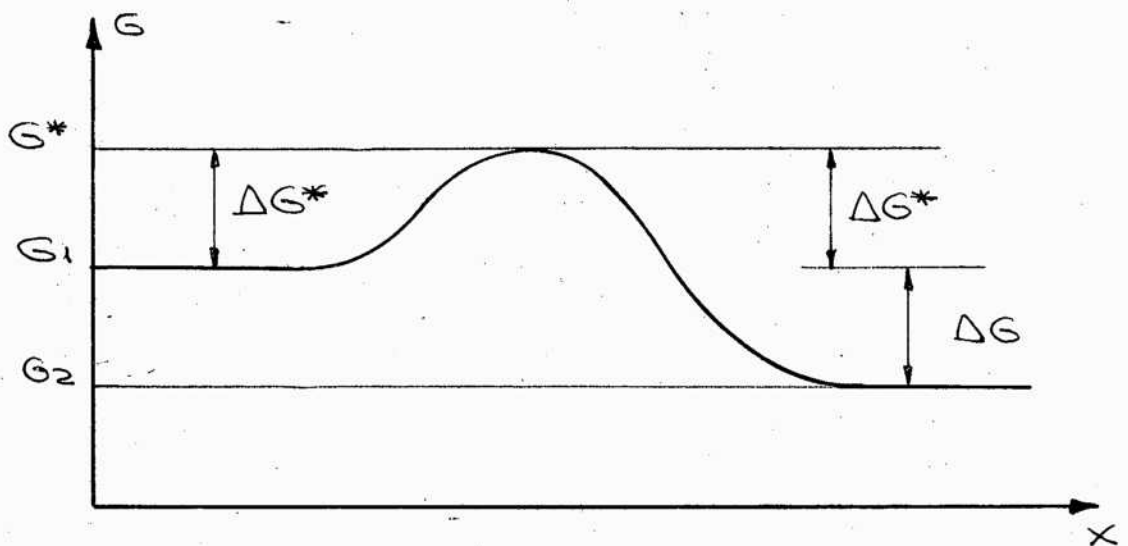


Figura 9

ΔG es el cambio de energía libre neto del sistema, y

ΔG^* es la barrera a vencer de acuerdo al mecanismo que lleva a cabo la reacción.

La teoría de cinética de Eyring, establece que la probabilidad de un evento para pasar la barrera ΔG^* está dada por $\exp^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$ y la frecuencia con que el evento intenta pasar la barrera está dado por $\gamma = kT/h$ de donde el pasaje neto a través de la barrera está dado por

$$\frac{kT}{h} \exp^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$$

donde ΔG^* es la altura de barrera que "ve" el evento. Es decir que en el sentido inverso será $\Delta G^* + \Delta G$.

Nucleación y crecimiento

La decomposición de austenita por activación térmica SE SUPONE que comienza en centros específicos, núcleos, presentes como consecuencia de fluctuaciones de composición en la austenita. Una vez formados los núcleos estables, crecen con una velocidad G . Es decir que la cinética de transformación va a ser función del número de núcleos producidos por unidad de tiempo (frecuencia de nucleación N), y de la velocidad G con que crecen.

Es decir que la función X de material transformado resultará $X = f(G, N)$. Si se puede determinar la forma de la función f , y como G y N dependen del tiempo y temperatura, puede determinarse la cinética del proceso en función de solo dos parámetros, t y T $X = f(t, T)$ que es lo que interesa al uso.

Dada la multiplicidad de variables que pueden afectar G y N , el problema es generalmente complejo, pero un análisis permite evaluar las variables más significativas.

Nucleación

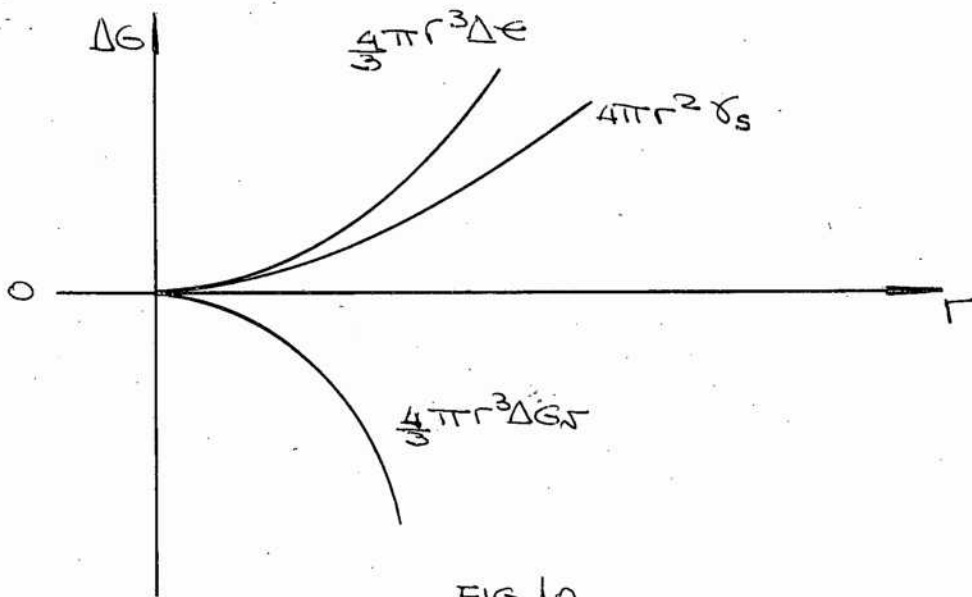
La evolución de un embrión (núcleo potencial) de núcleo estable, es en general analizada de acuerdo a la teoría de nucleación clásica de Volmer, Becker y otros (1929-1935) Mehl (1929-1939).

Si consideramos un embrión de lado δ , y el cambio de energía libre del sistema es ΔG_N , la energía libre del núcleo será considerando teorías superficiales y elásticas.

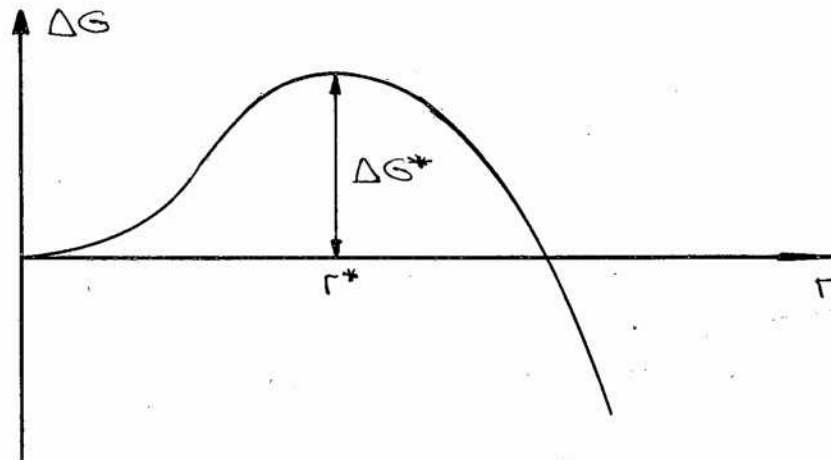
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_0 + 4\pi r^2 \gamma_s + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta \epsilon$$

o para una forma distinta, los factores serán distintos.

Si graficamos cada técnica resulta la figura 10.



y el resultado es el que se explica en la figura 11.



Diferenciando la ecuación anterior se puede encontrar el lado crítico r^* que reemplazado en ella nos dará la altura de la barrera de activación ΔG^* , que resulta:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_s^3}{3(\Delta G_N + \Delta \epsilon)^2}$$

para núcleos esféricos.

En general, γ_s , ΔG_N y ΔG pueden variar en el tamaño del núcleo (cambio de composición ΔC) y además $\Delta \epsilon$ y γ_s pueden hacerlo en función de la orientación respecto a la matriz. No obstante, el concepto es válido y la aplicación a sistemas reales permite obtener resultados coherentes.

Se puede deducir que a medida que aumenta ΔG_N , o sea cuanto más alejado nos encontremos del equilibrio, menor será la altura de la barrera ΔG^* .

Aplicada esta barrera a la teoría cinética considerada anteriormente, la frecuencia de formación de núcleos, frecuencia de nucleación, estaría dada por

$$\frac{kT}{h} \exp \frac{-\Delta G^*}{kT}$$

en un sentido y

$$\frac{kT}{h} \exp \frac{-\Delta G^* + \Delta G}{kT}$$

en el sentido inverso, resultando finalmente

$$N = \frac{kT}{h} \exp \frac{-\Delta G^*}{kT} \left(1 - \exp \frac{-\Delta G}{kT} \right)$$

y $\frac{kT}{h}$ es despreciable y $1 - \exp \frac{-\Delta G}{kT}$ también

$$N = CTE \exp \frac{-\Delta G^*}{kT}$$

Si interviene además algún otro mecanismo en el control, habrá que multiplicar la probabilidad de un evento

$$\exp \frac{-\Delta G^*}{kT}$$

para la del mismo mecanismo.

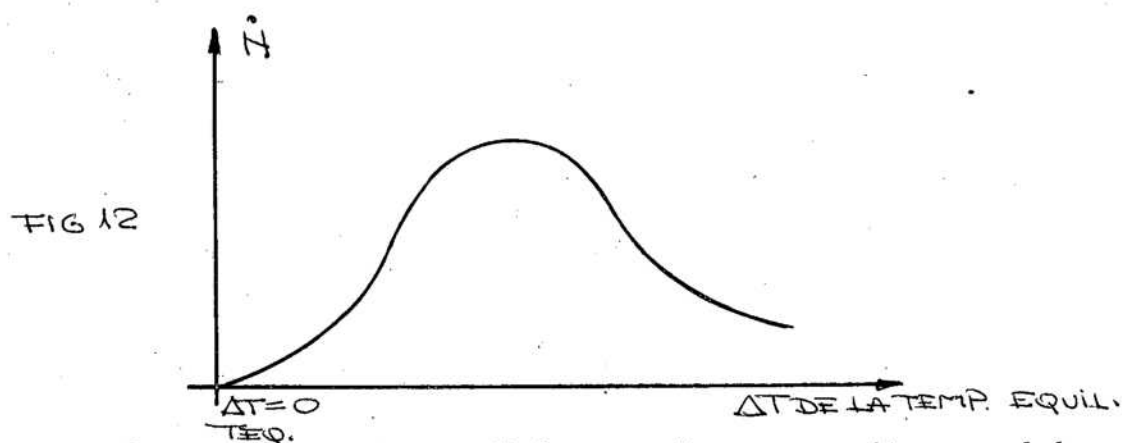
Con lo que resulta:
$$N = CTE \cdot \exp \frac{-\Delta G^* + M}{kT}$$

Donde M es la barrera de activación que corresponde al mismo mecanismo.

Es usual en nucleación adjudicar las barreras a más de un proceso, donde, en un caso corresponde a la formación del núcleo propiamente dicho, y en el otro, puede ser por ejemplo, un proceso de difusión a largo alcance o en la interfase por ejemplo.

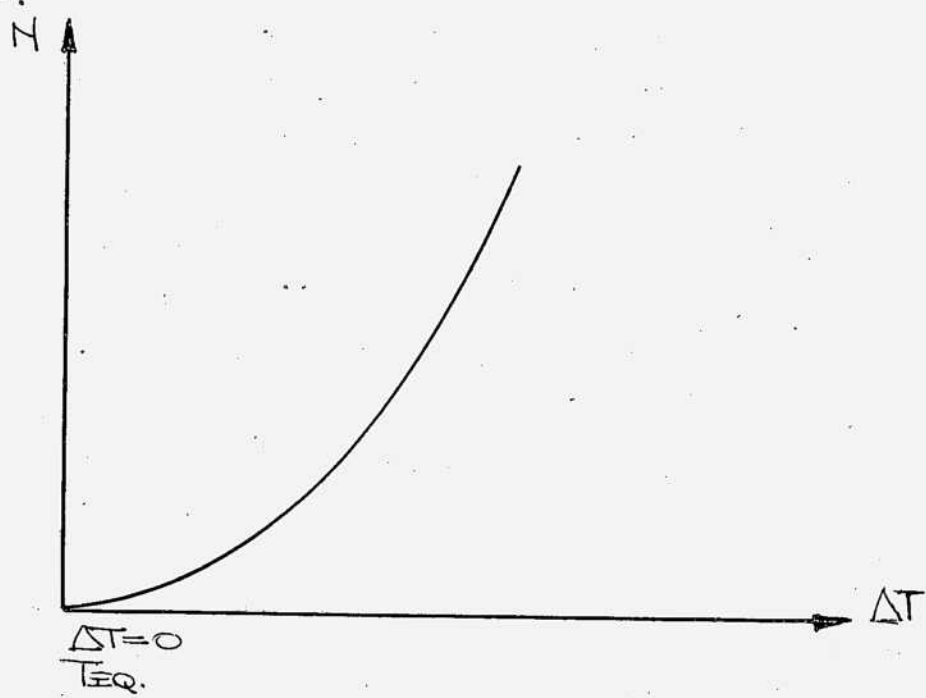
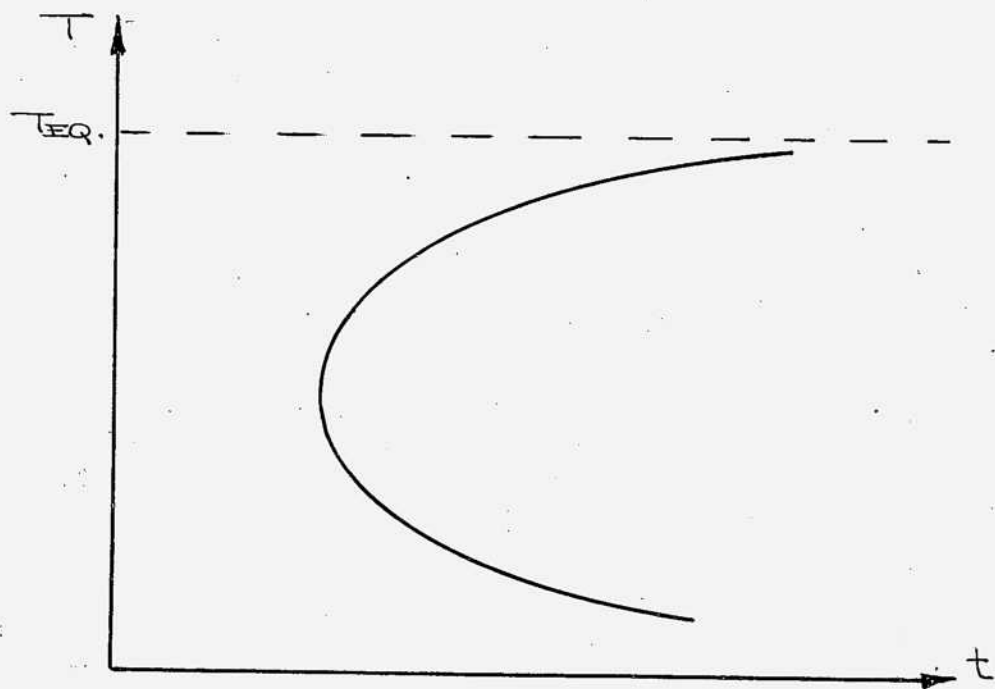
A alta temperatura ΔG^* será muy grande y es despreciable. Lejos del equilibrio a la inversa. Como además la barrera ΔG^* según se vió puede variar en función del tiempo, N puede ser a una dada temperatura constante o no.

Para cualquiera de los casos, excepto en nucleación atérmica, en donde la cantidad de núcleos es constante y se halla determinada por la temperatura en que se hace el tratamiento de enfriamiento, la curva de frecuencia de nucleación en función de temperatura tendrá la forma que se indica en la figura 12, para transformaciones que se producen por enfriamiento.



Si expresamos estos resultados como tiempo para obtener un dado número de núcleos en función de la temperatura, queda representado por la curva de la figura 13, que tiene la conocida forma C de los diagramas de cinética.

Para el caso de transformación por calentamiento ambos factores son consecuentes y N en función de ΔT será según se muestra en la figura 13'.



Velocidad de crecimiento:

De la misma manera que en el caso de nucleación, la adición de átomos de la nueva estructura en crecimiento, se efectuará por difusión de átomos de una red a la NUEVA, de acuerdo al mecanismo en particular de que se trate. Esto implica tener que sobreponer una cierta barrera de energía. La magnitud de la barrera dependerá del tipo de mecanismo en particular que controle el proceso. En algunos casos, se explica el mecanismo en partículas en función del camino de difusión, por ejemplo el gradiente de concentración puede ser función del tiempo y temperatura y depende del tipo particular de morfología, por ejemplo en el caso de perlita en que la velocidad de crecimiento está controlado por el espaciado de las láminas. Dado que el espaciado es prácticamente $\propto \sqrt{t}$, la velocidad también lo es.

Tal como en el caso de nucleación, para el crecimiento por transformación con DISMINUCIÓN de temperatura, hay dos factores CONTRAPUESTA ya que a medida que se disminuye la temperatura, aumenta la fuerza impulsora, pero también consecuentemente disminuye la velocidad de difusión del proceso DE QUE SE TRATA.

Es decir, la velocidad de crecimiento en función de la temperatura será como se indica en la figura 14.

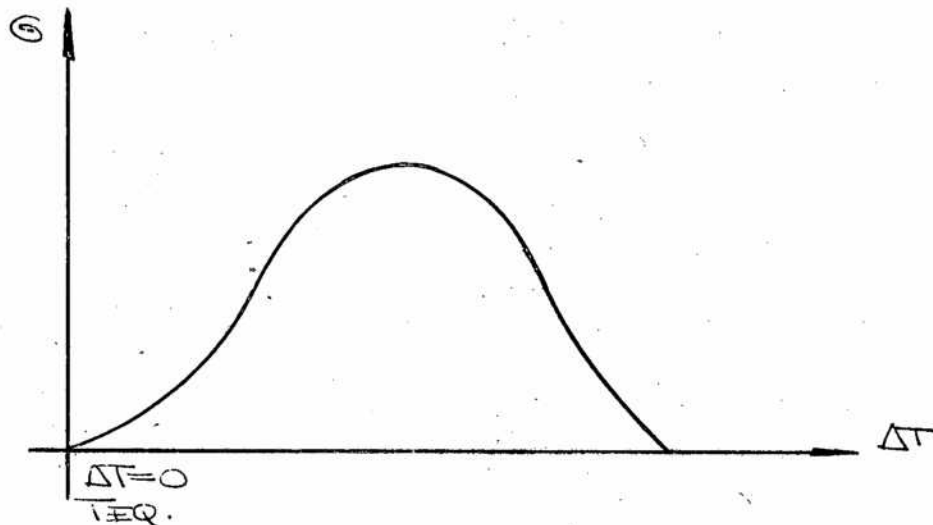
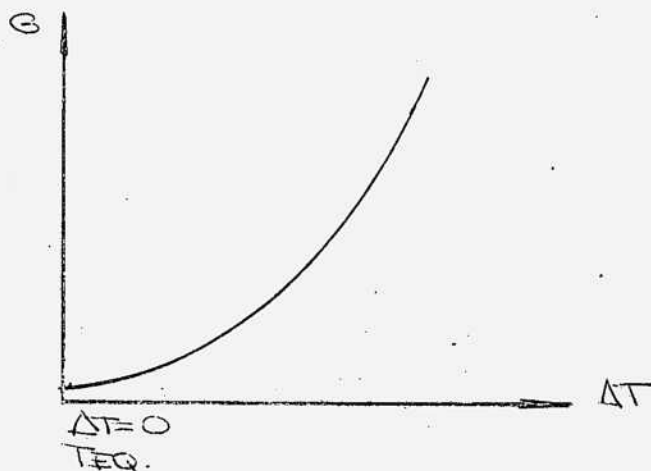


Figura 14

donde la forma exacta dependerá del sistema en consideración.

Para el caso de transformación de fase por calentamiento, ambos factores son en el mismo sentido, por lo que G será una función creciente de ΔT , Figura 15.



Velocidad de reacción

Solman y Mehl y Avarni desarrollaron la teoría formal de la cinética de la transformación de fase, que tiene en cuenta el encuentro entre volúmenes que se están transformando.

El volumen transformado al tiempo t será

$$V = g G^3 (t - z)^3$$

donde g es un factor de forma y z el "tiempo de nucleación". Si no se toman en cuenta las superposiciones de zonas en transformación, el volumen total transformado (volumen extendido), resulta:

$$x_{\text{EXT}} = \int V \dot{N} dt = g \int_0^t G^3 \dot{N} (t - z)^3 dt$$

Se demuestra por consideraciones geométricas, que la fracción total de volumen transformado se relaciona al volumen extendido de acuerdo a:

$$x = 1 - \exp(-x_{\text{EXT}})$$

que reemplazada en la anterior resulta.

$$x = 1 - \exp\left(-\int g G^3 (t - z)^3 \dot{N} dt\right)$$

que si se SUPONE G y N ctes. da la CLASICA función

$$x = 1 - \exp(-CTE \cdot N \cdot G^{3+4})$$

En general G y N resultan función de t.

Por otra parte, en numerosos casos (pp. AUSTEN., nucleación de perlita; etc.) la nucleación no es homogénea sino que se produce en sitios preferenciales de la estructura que implican una menor energía de nucleación (límite de grano, dislocaciones, interfases presentes, etc.) (nucleación heterogénea). Además se puede distinguir dos casos; en el primero todos los centros de nucleación potenciales son USADOS de inmediato, (situación de sitios) y en el segundo es función del tiempo. Teniendo estos factores en consideración. J.W. Cahn (J. Met., 9, 1940, 1957), encontró distintas soluciones para la ecuación (1), que en general responden a una ecuación:

$$x = 1 - \exp(-CTE \cdot t^n)$$

A título ilustrativo, los valores no estarían identificados para el caso de saturación de sitios, de acuerdo a:

- n = 1 para nucleación en superficie
- n = 2 para nucleación en ARISTAS
- n = 3 para nucleación en vértices

En el caso de que $N = f(t)$, la solución es más complicada y resulta

$$x = 1 - \exp$$

donde b y n dependen de la nucleación.

De todas maneras $x = f(t)$ resulta en una curva de tipo SINOIDEAL (figura 16) en que la velocidad de reacción es mínima al comienzo y al final. (Ver J.W. Christian, The theory of transformation in metals and alloys, Pergamon Press, 1965).

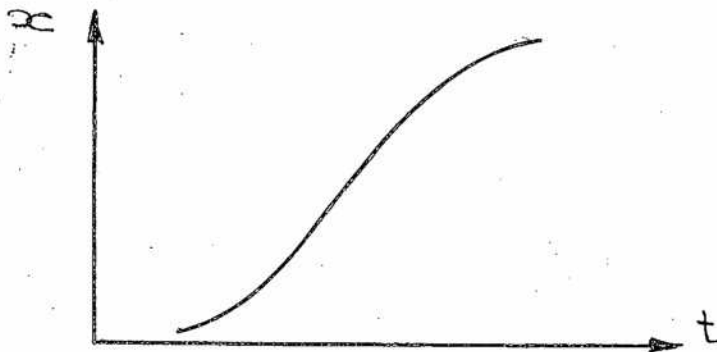


FIG 16.

Transformaciones atérmicas

En especial tratamos el caso de la transformación martensítica. En esta transformación, en que no hay cambio de composición, luego de producidos los núcleos, la transformación se propaga a alta velocidad, por un proceso que no requiere activación térmica, sino propagación de algún sistema de deformación plástica.

Usualmente, la nucleación también es atérmica, es decir que el número de cristales de martensita aumenta con disminución de temperatura, pero es aparentemente independiente del tiempo a temperatura. Núcleos atérmicos se originan probablemente en singularidades de la estructura, eventualmente en configuraciones determinadas de dislocaciones en fcc.

La probabilidad de nucleación en un dado tipo de singularidad, es muy dependiente del cambio de energía libre ΔG , que puede ser fácilmente modificado por los elementos aleantes, como oportunamente se vió. Este OBSERVACIONAL requiere que la barrera de energía para la nucleación se pueda deber sustitucionalmente a la energía interfacial y elástica. Aproximadamente se puede explicar que el radio crítico de núcleo dado por

$$V^* \propto \frac{a \gamma_s}{-b \Delta G_s - c \epsilon}$$

(minimizando

para núcleo esférico) $\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_s + 4 \pi r^2 \gamma_s + \frac{4}{3} \pi r^3 \epsilon$

a medida que disminuye T, aumenta ΔG_s , y por lo tanto una mayor cantidad de V^* se encontrará disponible. La aplicación elástica de nucleación no ha dado resultado, y Kaufman y Cohen (Progr. Met. Phys., 7, p. 165, 1958 o Christian, Acta Met. 7, 218, 1959) interpretan el fenómeno como una configuración adecuada de dislocaciones.

El crecimiento tiene lugar cuando la fuerza impulsora ΔG es suficientemente grande como para expandir los loops de dislocaciones que forman el núcleo y crecen más loops. (Ver Christian y Belky, JISI, 197, 122, 1961).

Cinética de transformación de aceros. Curvas C o S

De acuerdo a lo que hemos visto, la fracción transformada se puede representar como $X = 1 - \exp^{-b t^n}$, donde b es eventualmente una función de N y G.

Tanto N como G , presentan un **máximo** para una dada temperatura, alejada de las condiciones de equilibrio.

Es usual en aceros, presentar los **resultados cinéticos** en forma de curvas C, figura 17.

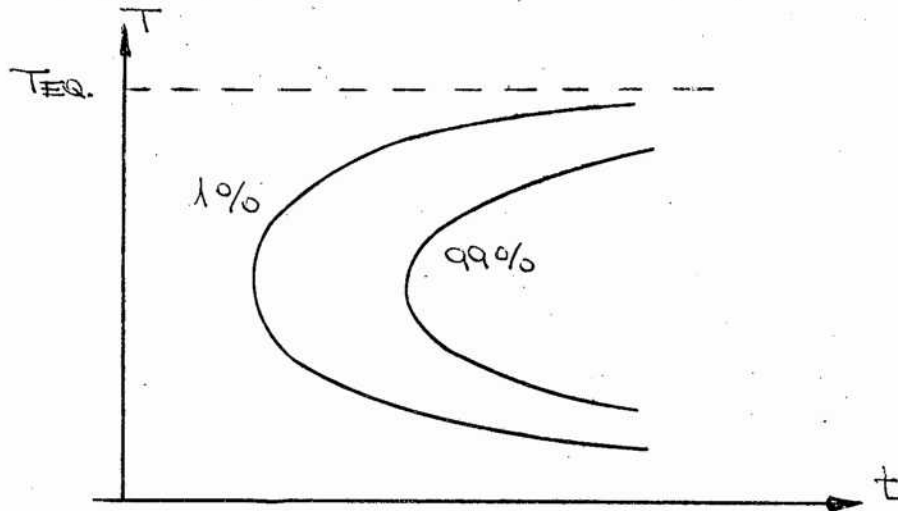
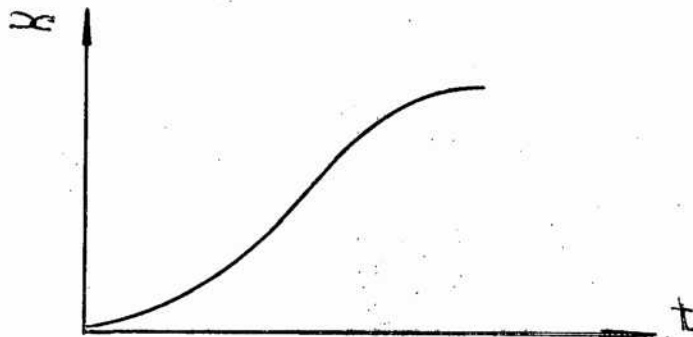


Figura 17 - Curva C típica, en donde la fracción transformada se representa en función de tiempo y temperatura.

Si a una dada temperatura, se presentan las fracciones transformadas en función del tiempo, se tiene por supuesto una curva signoidea que corresponde a la ecuación de J. Mehl.



La determinación de estas curvas, puede efectuarse de maneras diversas.

Originariamente, determinadas por Davenport y Bain en 1930, el espécimen es austenitizado y luego enfriado rápidamente hasta la temperatura de transformación, siguiendo luego, a T cte, los productos de transformación en función del tiempo por métodos ópticos, eléctricos o dislocación.

Las curvas TTT así determinadas, no concuerdan con lo que puede obtenerse por enfriamiento continuo, ya que en este último caso $X = f(t, T)$ y por lo tanto dependerán de la dependencia de N y G en la temperatura.

Por lo tanto, es necesario determinar los diagramas TTT a distintas velocidades de enfriamiento. En forma aproximada se puede determinar por la probeta Jominy, si se conoce a que velocidad se enfría cada uno de sus frentes y si se sigue por análisis térmico, determinando así la posición en función de T y t.

Varios métodos aproximados se han usado para deducir de ISOTHERM. las de enfriamiento continuo.

Un método usual es deducir que si se enfría de T_1 a T_2 en un tiempo t, el efecto es equivalente a mantener el mismo tiempo t a la temperatura $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$.

TRANSFORMACION EUTECTOIDEA EN ACEROS

Se ha mencionado ya, las distintas morfologías y estructuras resultantes de la transformación eutectoidea en aceros:

Perlita

Bainita

Martensita, en donde la última es consecuencia de una cinética atómica.

Transformación peritética y perlítica

La perlita se produce en la transformación eutectoidea a partir de cementita para 0.8% C en Fe-C, Figura 18. Crecen como placas alternadas de ferrita y cementita. Debería ocurrir en condiciones de equilibrio para eutectoides de $C \geq 0.02$. Pero en el rango de 0.02 a 0.06% $\cong$ no se forma el eutectoide normal, sino que el carburo aparece como cementita intergranular

o como formas degeneradas de perlita.

La nucleación es preferencial en los límites de grano γ , y parecería ser muy probable que el primer núcleo es cementita.

La distancia entre láminas es constante con la cementita como cintas.

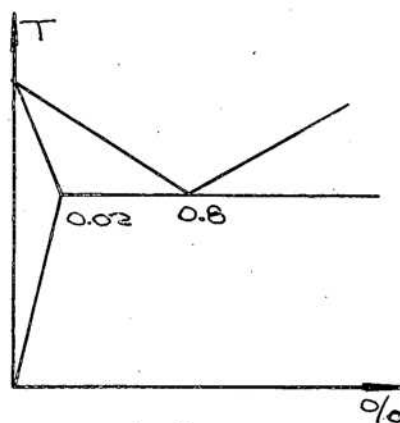


FIG 8

Cuanto menor es la temperatura de transformación es menor el espaciado y en aceros al carbono, puede aparecer como colonias más o menos esféricas en matriz de martensita, y a esta morfología se la conocía como FROSTITA.

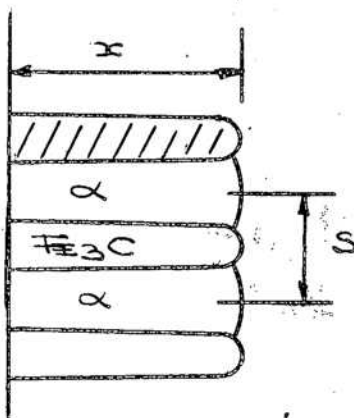
En caso de aceros hipereutectoides está precedida de la formación de ferrita proeutectoide, en tanto que en las hipereutectoides, se forma cementita, a través o en los granos de austenita.

A velocidades suficientemente altas, en aceros hipoeutectoides, no hay suficiente tiempo para la difusión de C necesaria para la ferrita de equilibrio y se produce una ferrita de morfología acicular (estructura de Widmanstätten), con relación de orientación respecto a austenita $\{110\}_{\alpha} \parallel \{111\}_{\gamma}$ y $\langle 112 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 110 \rangle_{\gamma}$ relación de SAKS, es decir con los planos y direcciones más compactos paralelos.

A temperaturas no tan bajas, es posible observar ferrita "masiva" o anormal, más fácil de observar en aceros aleados, a temperaturas del orden de la transformación bainítica.

El espaciado de perlita, que veremos interesa a los fines de su aplicación, se halla relacionado en la temperatura de acuerdo a

$$S \propto \frac{T_E}{T_E - T}$$



La formación de perlita es una reacción típica de nucleación y crecimiento, que se cumple con la ecuación de la forma de pero donde $\dot{N}=f(t)$ y $G=f(t)$ varía en función de la temperatura.

A temperaturas altas, N es pequeño, en límite de grano perpendicularmente. Cerca de la NAZIZ de la curva C , N aumenta pero G disminuye.

Por debajo, hay saturación de sitios rápidamente y las colonias avanzan en la austenita, formando colonias.

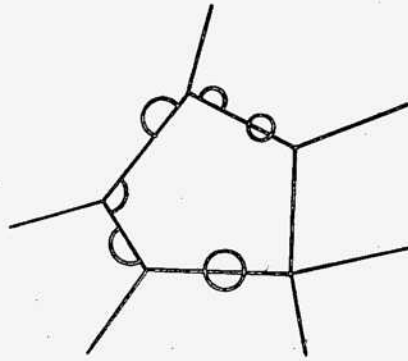
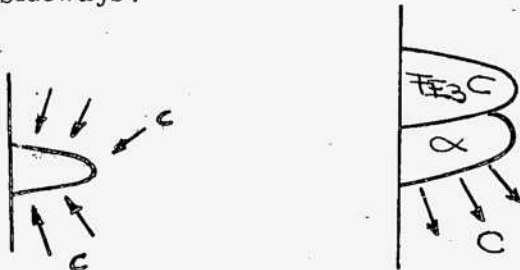


Figura 20

No existe todavía una teoría satisfactoria sobre la nucleación y crecimiento de perlita. Era aceptada la nucleación inicial de Fe_3C , pero podría ser resultado de la composición del acero.

La teoría original de Mehl, suponía la nucleación de cementita, con disminución de C en γ , Figura 21, que en consecuencia permitió la nucleación de α , que enriquece γ en C , figura 22, repitiendo el proceso, en lo que se llama nucleación sideways.



Es decir la estructura laminar sería consecuencia de nucleación repetida, pero observaciones de Hillert (Descomp. of austenite), parece plantear la posibilidad de crecimiento de láminas paralelas por un proceso de "ramificación", figura 23, y no a nucleación repetida.

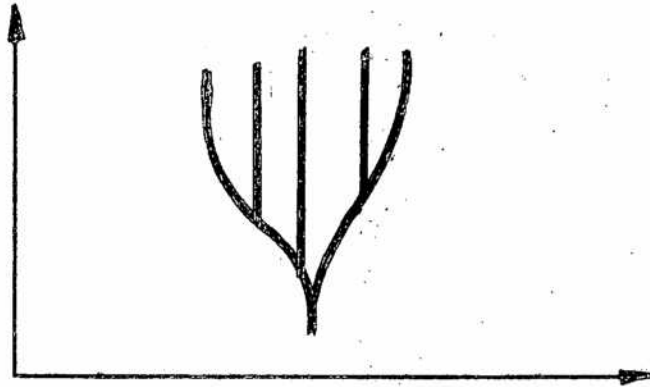


Figura 23 - láminas paralelas por ramificación

La formación de estructuras perlíticas eutectoideas puede producirse en concentraciones de carbono menores que la que corresponde al eutectoide.

En efecto, si γ se enfría suficientemente rápido se puede suprimir la formación de la ferrita hipo eutectoide y se obtiene austenita que no puede descomponer por un mecanismo perlítico, figura 24, al llegar a la temperatura T_p .

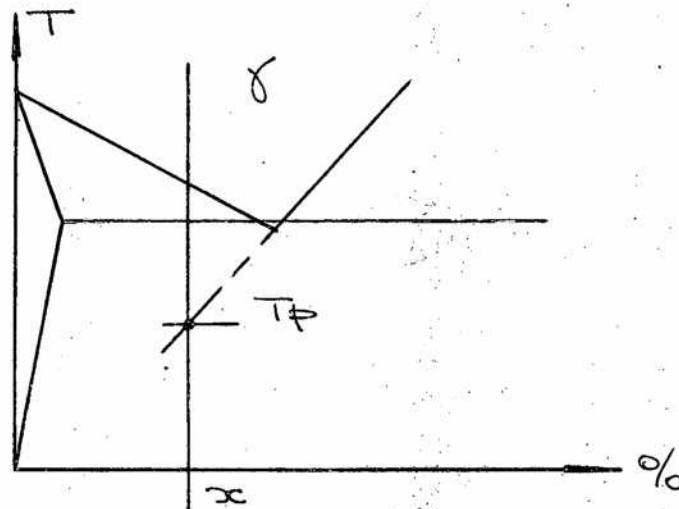


Figura 24

Se puede llegar así a estructuras totalmente perlíticas con contenido de C de 0.4%. Por debajo de este nivel de carbono, no es factible que la temperatura baje tanto que se producen otras estructuras, por ejemplo bainita en la figura 25 se esquematiza a un posible tratamiento teniendo en cuenta ambas cinéticas.

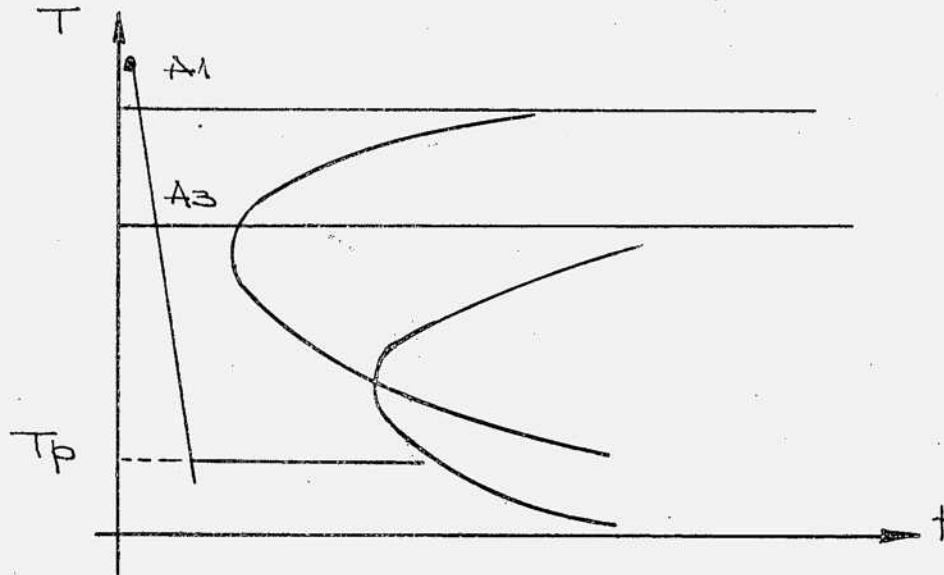


Figura 25

Formación de bainita

Por debajo de la temperatura que se forma perlita, y por arriba de martensita, se produce un menor tipo de morfología llamada bainita, que acelera nuevamente la cinética de la transformación. El producto resultante es una mezcla de ferrita y carburos.

Se reconocen dos tipos de bainita, superior e inferior que en algunos aceros se pueden distinguir por sus diferencias microestructurales. En la bainita superior, los carburos se encuentran como partículas elongadas entre granos ferríticos en tanto que en bainita inferior tiende a precipitar con un ángulo determinado respecto al eje mayor del grano de ferrita, figura 27.



Figura 26



figura 27

Hay evidencias también, en altos carbonos, de que ambas cinéticas se pueden separar.

La formación de bainita se produce, al igual que en martensita, con la cooperación de un mecanismo de deformación plástica, lo que involucra una cierta aleación de orientación entre la ferrita bainítica y la austenita.

Por otra parte, la temperatura a la que se observan ambos tipos de estructura en función del contenido de carbono se ilustra en la figura 28.

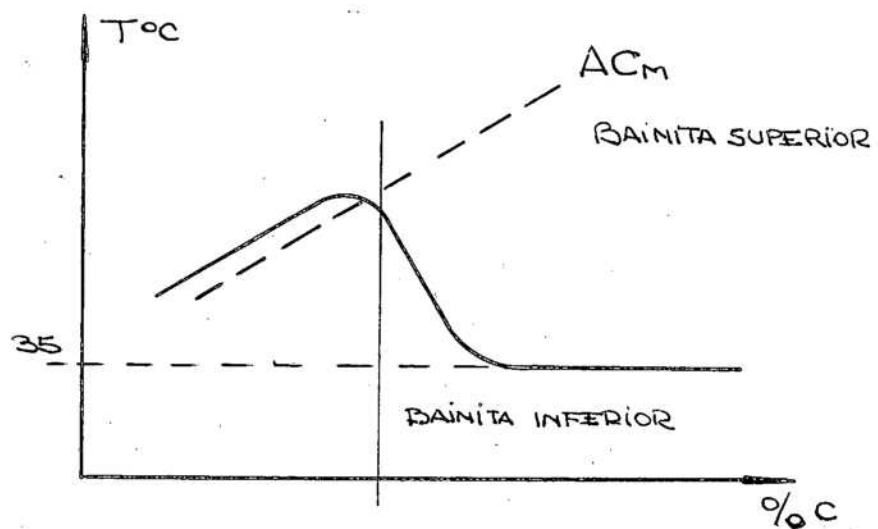


Figura 28

en donde, cuando el sistema resulta sobresaturado respecto a cementita, la temperatura es constante.

Por otra parte, no ha ENCONTRADO que la bainita SUPERIOR la ferrita y los carburos guardan relación con γ en tanto que en bainita inferior γ tiene relación de orientación con α , pero los carburos con

En función de estas observaciones, puede interpretarse el mecanismo de la siguiente manera:

Bainita superior: nuclean cintas de ferrita que crecen, con corte y relación de orientación con austenita. El carburo se concentra en γ hasta que $\beta\beta$ como Fe_3C en relación de orientación con γ .

Bainita inferior: A menor temperatura, C no puede difundir suficientemente rápido y $\beta\beta$ en la ferrita en relación de orientación con la MISMA similar a la que ocurre en la $\beta\beta$ de martensita revenida.

La dependencia de la temperatura de transformación de bainita superior a inferior, con el contenido de C, figura 28 puede interpretarse de la siguiente manera.

Cuando la velocidad de difusión de C es tan baja que no puede difundir al frente de la aguja de ferrita bainítica, se forma ferrita sobresaturada que hace que $\beta\beta$ cementita para poder seguir creciendo. Debido al menor gradiente de C en la interfase de austenita, a mayores concentraciones de C, la temperatura aumenta, figura 29.

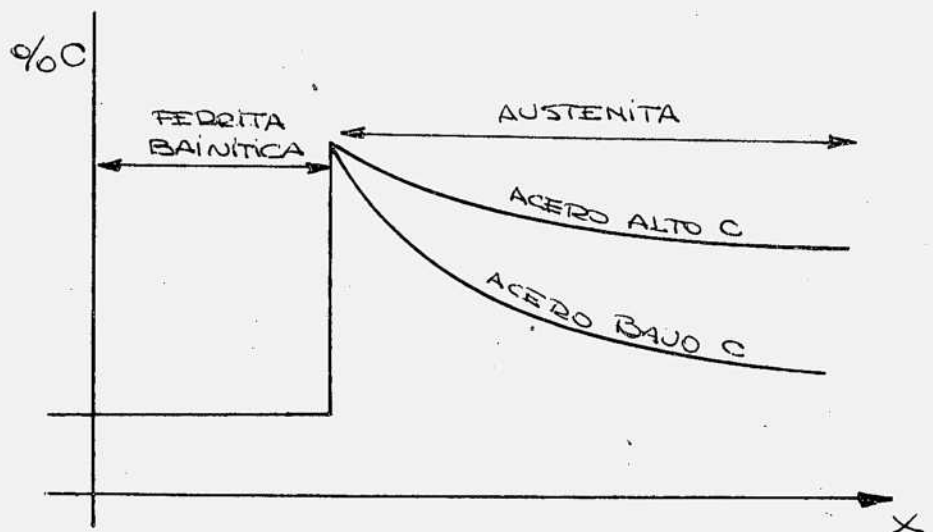
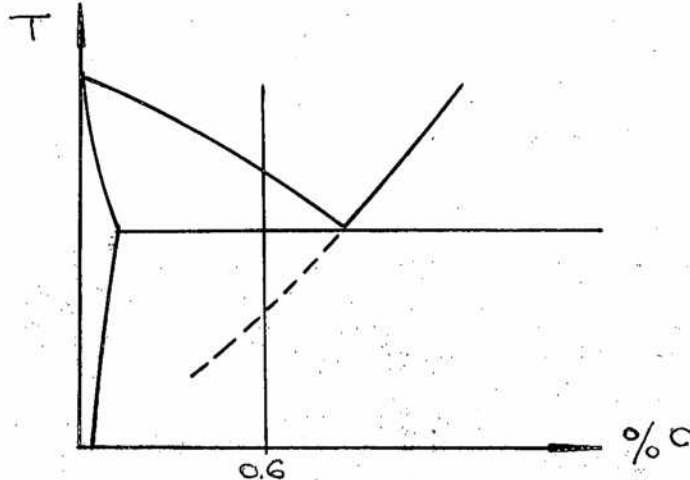


Figura 29.

A mayores contenidos de C, austenita resulta sobresaturada respecto de cementita en el diagrama METAESTAB. y puede PRECIPITAR directamente cementita. Figura.

dando lugar a bainita superior por precipitación previa de Fe_3C . Recién a temperatura suficientemente baja, 350°C , la velocidad de Fe_3C es suficientemente baja para que sea cinéticamente favorable la formación de ferrita sobresaturada.

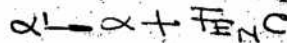


Martensita en aceros

Cuando un acero se enfría a suficiente velocidad (que en cada caso depende de la composición y tamaño de grano) es posible suprimir todas las transformaciones por difusión, y a una dada temperatura, M_s , la austenita fcc se transforma en una nueva estructura bct (tetragonal centrada en el cuerpo), sin cambio de composición. La cantidad transformada depende (en primera aproximación) solamente de la temperatura alcanzada y no del tiempo. A una cierta temperatura, llamada M_f , toda la austenita se ha transformado en martensita. La tetragonalidad y la dureza dependen en primera aproximación, del contenido de carbono. Si el contenido de carbono es muy bajo (menor de 0.1), la estructura es bcc, idéntica a ferrita, y blanda.

Morfología de martensita

La martensita se observa como una estructura circular, que produce en la superficie un cierto tipo de relieve definido, de la misma composición que la austenita de la cual proviene. Cada placa de martensita es un monocristal cuya relación de orientación con la austenita es definida. No es una estructura estable y por calentamiento se descompone en ferrita y carburos:



Aparece como placas lenticulares, dando el plano de la interfase es el plano medio de la lentícula, tiene una relación de orientación fija con la austenita: es el plano de hábito. En algunos casos el plano central, que es paralelo al plano de hábito, aparece como una discontinuidad, llamado figura 30.

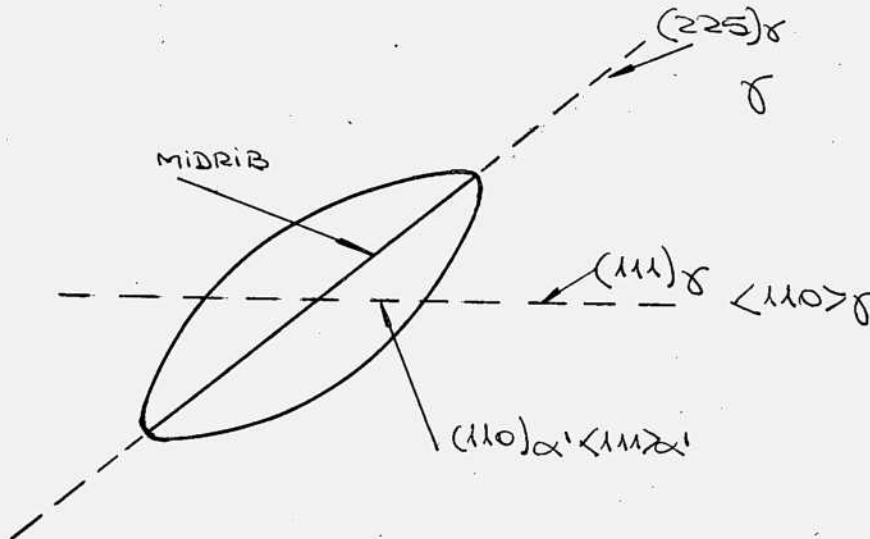


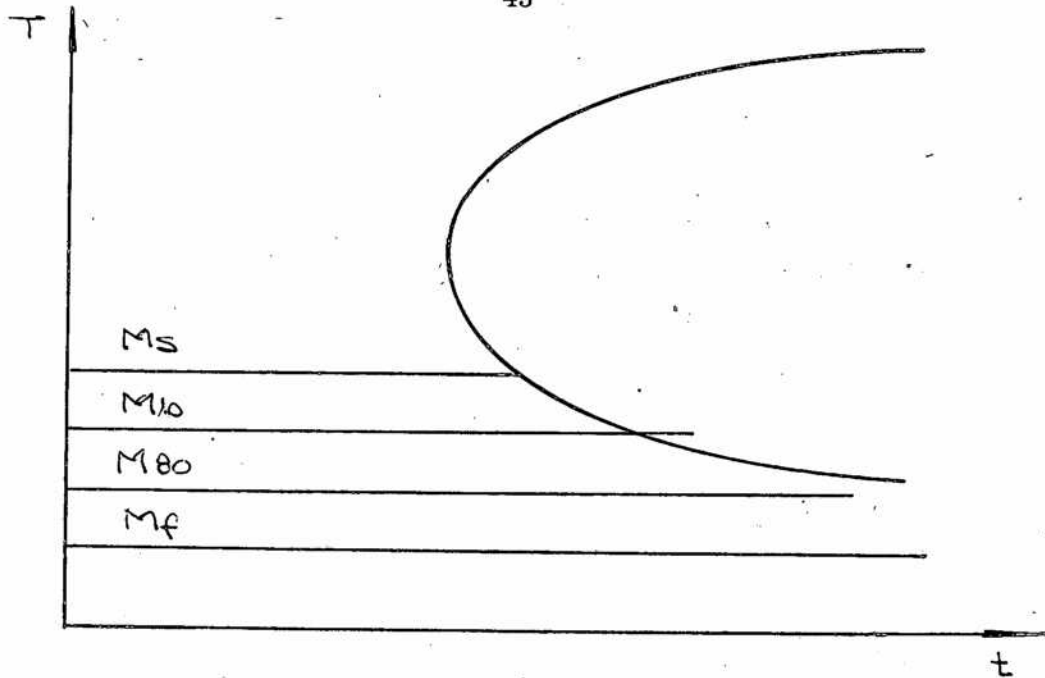
Figura 30

Kelly y Nutting observan dos tipos de martensita: para bajo carbono, cintas paralelas a $\langle 111 \rangle$ con gran densidad de dislocaciones, y para alto carbono placas con plano de hábito y con maclas en α en $\{112\}$.

Para más alto carbono, es común plano de hábito $\{259\}$.

La velocidad de formación es extremadamente rápida, aún cerca de 00K, del orden de la velocidad del sonido.

En un diagrama de cinética, la transformación puede ejemplificarse como se indica en la figura 31.



Estructura cristalográfica

La martensita es bct y la tetragonalidad es función del contenido de carbono.

En la figura 32 se ejemplifica una posible relación cristalográfica entre α' y δ . α' RESULTARÁ POR COMPRESIÓN en la dirección z de δ . Los únicos lugares intersticiales comunes en α' y δ serían los c . Los a y b que también son posibles en bcc o bct, no tienen lugar correspondiente en fcc. Al producir la transformación sin cambiar vecinos, esto produciría distorsión en z , dando lugar a la tetragonalidad.

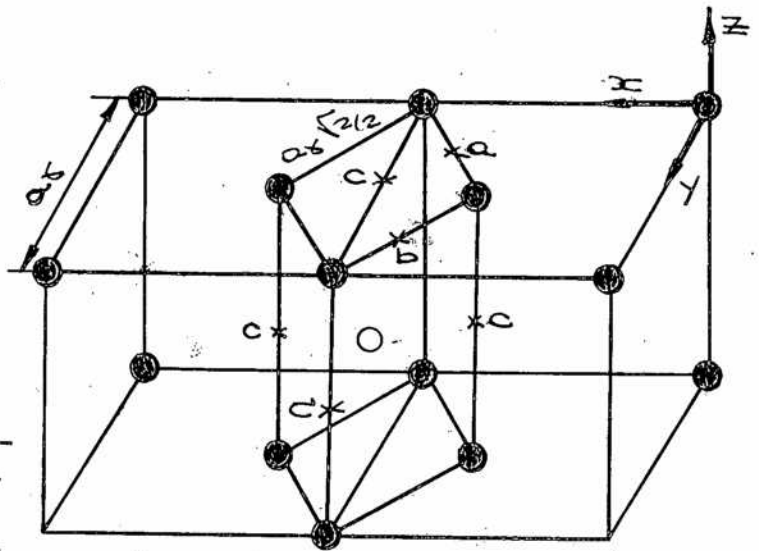


Figura 32

En esta aleación entre celdas unitarias, vemos que se emplea la relación de Kardjimov y Sades, mencionada anteriormente en que $\{111\}_{\gamma} \parallel \{110\}_{\alpha'}$ y $\langle 110 \rangle_{\gamma} \parallel \langle 111 \rangle_{\alpha'}$.

El proceso mediante el cual se produce esta relación entre ambas estructuras, no es en realidad COMPRESIÓN en z y EXPANSIÓN en x e y, sino un proceso de deformación homogénea que lleva átomos de una celda a otra. Esta necesidad surge para que la relación cristalográfica sea la correcta y además compatible con el plano hábito y los relieves superficiales.

En la figura 33 (ver Christian y Bilby) se indica la compatibilidad de la deformación de acuerdo a las observacionales.

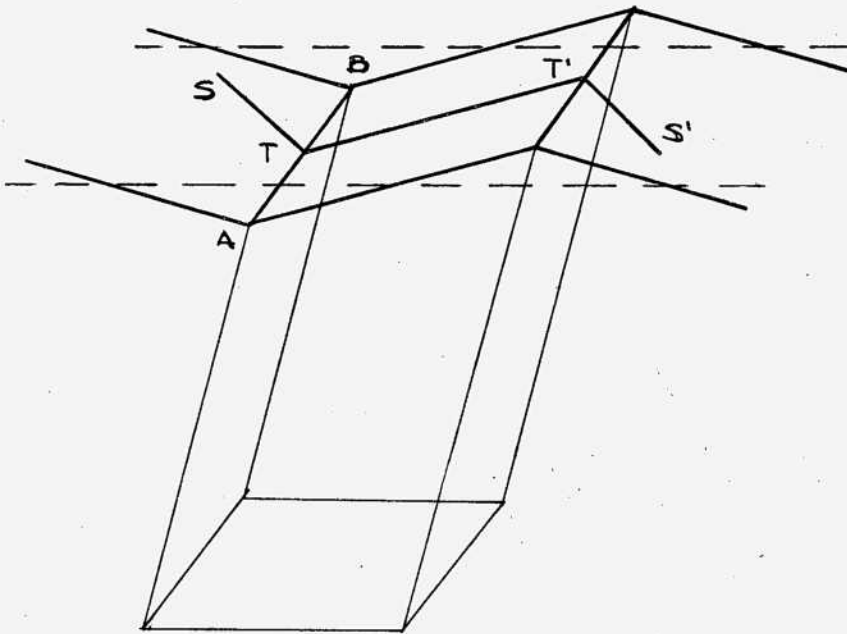


Figura 33 Vista en perspectiva

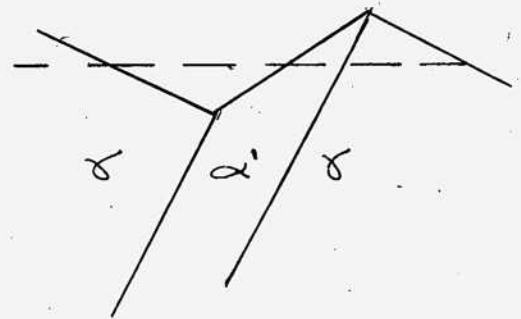


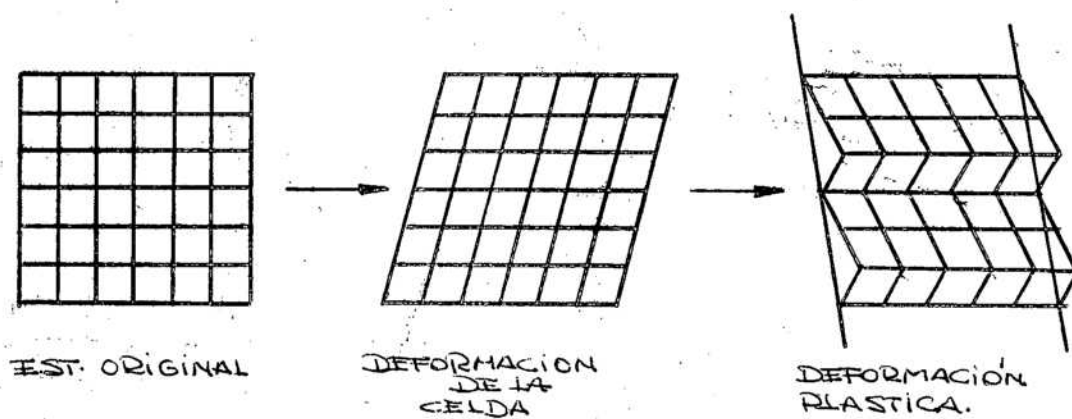
Fig. 34, Vista en corte

El plano ABCD permanece sin cambio de forma y es común a ambas estructuras. La línea ST de referencia, permanece recta y se transforma en TT' que hace un ángulo determinado en ST.

El cambio de volumen se produce por expansión perpendicular al plano ABCD.

Las diferentes teorías cristalográficas de la martensita tratan de determinar el modo de la deformación homogénea, para que sea compatible con las observaciones cristalográficas y geométricas.

El proceso esquematizado (Belby y Christian) se indican en la figura 35.



En ella se ha DESCOMPUESTO deliberadamente en un proceso en el que se cambia la forma de la celda (deformación de la red) y a continuación un proceso que hace compatible la red deformada en el cambio de forma (deformación de red invariante).

El mecanismo exacto se desconoce, aunque se acepta que el embrión sea un conjunto de dislocaciones que pueden expandirse cuando la energía libre del cambio de fase sea suficiente.

Por ejemplo, un modelo de Krepp y Dehleiger se ilustra en la figura 36, donde la expansión de loops da lugar a crecimiento en la dirección $\langle 110 \rangle$ y $\langle 225 \rangle$ pero no en la otra que necesitaría crear mayor cantidad de loops.

Desde el punto de vista termodinámico, es obvio que la transformación no puede producirse por arriba de la temperatura en que ambas fases, α y β , tienen la misma energía libre, figura 37.a. El M_s corresponde en realidad a un ΔT que produce una diferencia $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ de 300 cal/mol

relativamente constante y aproximadamente independiente de la composición. Es decir que el M_s dependerá de la manera que los solutos acepten la energía libre de ambas fases.

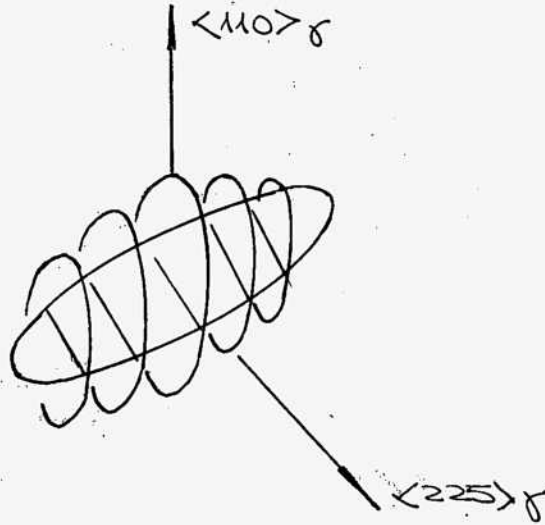


Figura 36

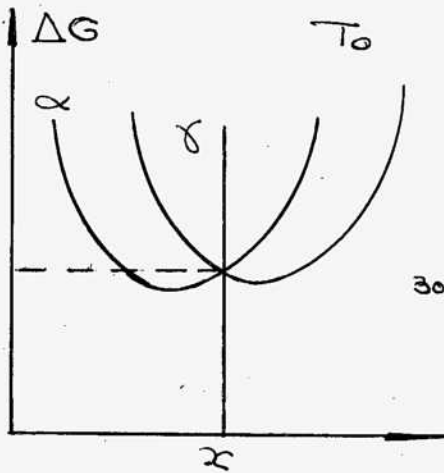


Figura 37.a.

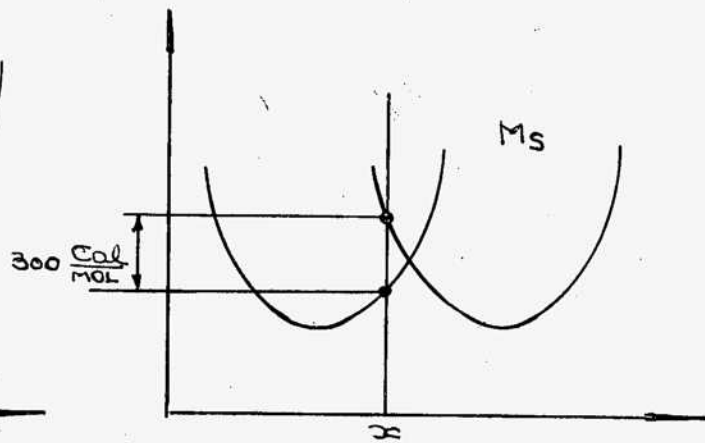


Figura 37.b.

CURVAS TTT

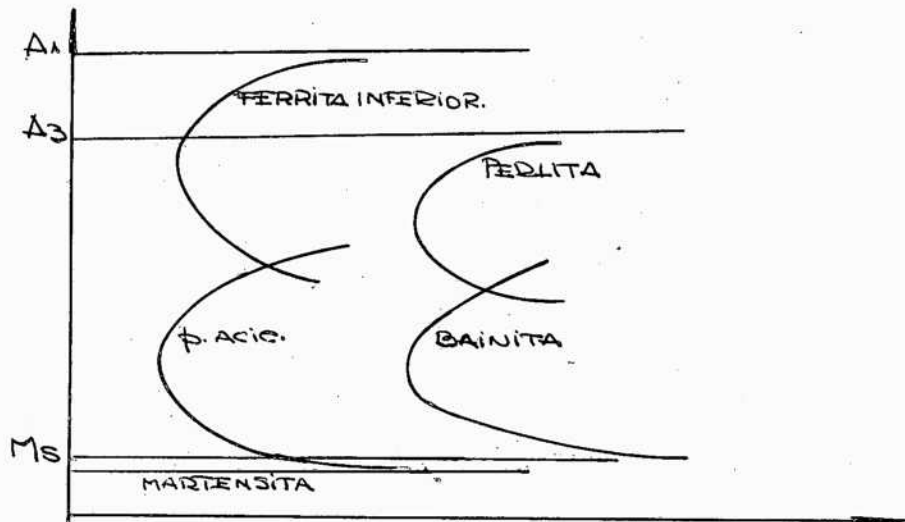
La cinética de transformación de austenita por difusión, de acuerdo a lo visto, tendrá, en función del tiempo, una curva de tipo C.

Para cada mecanismo de transformación existiría teóricamente una curva C. En algunos aceros, sobre todo en aceros al carbono, todas ellas se superponen más o menos, dando lugar a una sola curva. En otras, algunos de los mecanismos son separables, pero otras no. En general, pueden distinguirse cinéticas separadas para las siguientes reacciones:

En aceros hipoeutectoides:

- a) ferrita hipoeutectoide
- b) perlita
- c) bainita superior e inferior
- d) perlita ACICULAR
- e) martensita

Representada en curvas TTT, son del tipo indicado en la figura 38.



En aceros hipereutectoides sería similar, con cementita reemplazando la ferrita hipoeutectoide.

Efecto de los elementos aleantes:

En Ferrita:

Todos los elementos, con excepción de Co, retardan la transformación. Boro tiene el mayor efecto, seguido de Mo, Mn y Cr que tienen un efecto muy significativo. En menor grado Ni, Si y Cu mucho menos.

C disminuye la red de reacción hasta el eutectoide y puede aumentarla en aceros hipereutectoides.

La combinación de elementos aleantes retardan la transformación en mayor grado que la suma de sus adiciones.

Las temperaturas de transformación son subidas por todos los elementos excepto Ni y Mn como ya se vió.

Perlita:

Con la excepción de Co, todos los elementos retardan la transformación. Los más importantes son B, Mo y Mn, algo menor Cr y un pequeño efecto Ni, Si y Cu. Carburo la retarda hasta el eutectoide y luego la acelera.

Excepto Mn y Ni, todos los elementos suben la T de transformación.

El contenido de C eutectoide es disminuído por todos los elementos. Algunos de los que forman carburos muy estables, Ti, V y Nb, parecerían aumentarlo, para este hecho es consecuencia de una disolución no concreta de los carburos en γ o precipitación directa de γ .

Tanto la ferrita como perlita son aceleradas por menores tamaños de grano.

Bainita:

La CINÉTICA de bainita no es afectada por el tamaño de grano. Es retardada por Ni, Mn, Si y B de manera similar a la ferrita, en tanto que Mo y Cr si bien lo hacen, el efecto es mucho menor que en ferrita. Esto permite separar adecuadamente la cinética a los fines de tratamiento térmico, figura 39.



La temperatura de transformación, que correspondería a la T límite de la bainita superior, algunas veces llamada B_S es bajada por casi todos los elementos, especialmente C, y luego Mn, seguido de Ni, Cr y Mo, lo que permite obtener diagramas TTT en intermedia.

$$B_S(^{\circ}\text{C}) = 830 - 270 - 90\% \text{Mn} - 37\% \text{Ni} - 70\% \text{Cr} - 83\% \text{Mo}$$

No es afectada por el tamaño de grano y el M_s es disminuido por todos los elementos, con excepción de Co.

Se suele expresar la temperatura M_s en función de elementos aleantes. Estas formulaciones tienen validez empírica solamente y por lo tanto su aplicación fuera de los rangos en que se determinó, puede ser muy incorrecta.

La DE ANDREEUS establece que (JISI, 1965, p. 721)

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423(\% \text{C} + \text{N}) - 30,4(\% \text{Mn}) - 17,7(\% \text{Ni}) - 12,1(\% \text{Cr}) - 7,5(\% \text{Mo})$$

válida entre

C	0,1-0,6	Mn	4,9-0,04
Si	0,1-1,9	Ni	0-5
Cr	0-4,6	Mo	0-5,4

La temperatura M_F es más dificultosa de determinarla, pero en primera aproximación Steven and Haynes (JISI, 1956, p. 349) determinará

que

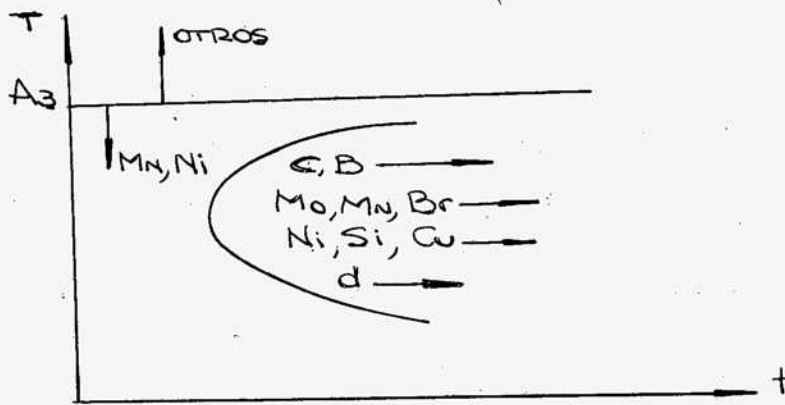
$$M_{10\%} = M_s - 10 - \pm 3^{\circ}\text{C}$$

$$M_{50\%} = M_s - 47 - \pm 6^{\circ}\text{C}$$

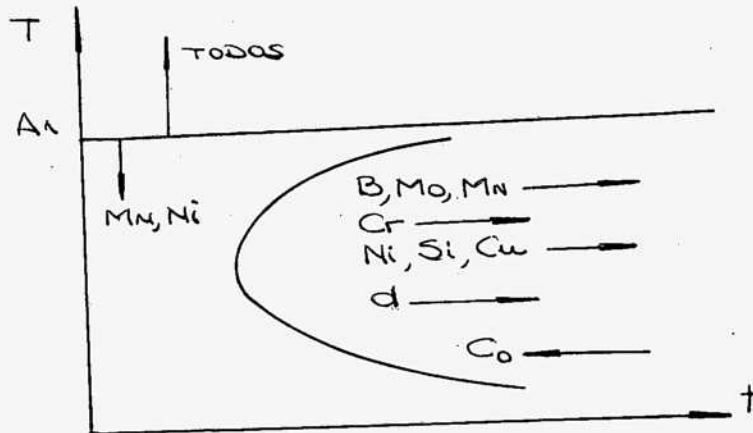
$$M_{90\%} = M_s - 103 - \pm 12^{\circ}\text{C}$$

$$M_f = M_s - 215 - \pm 15$$

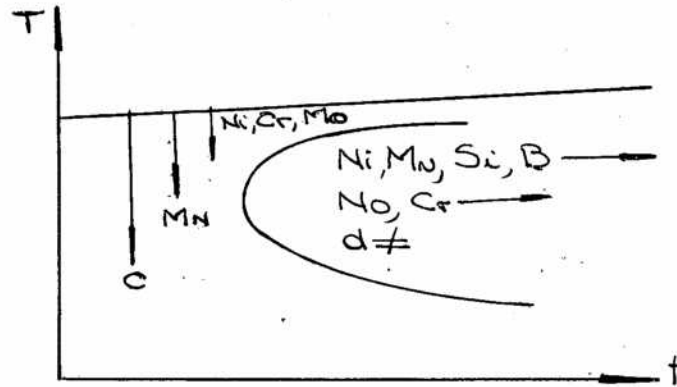
Ferrita:



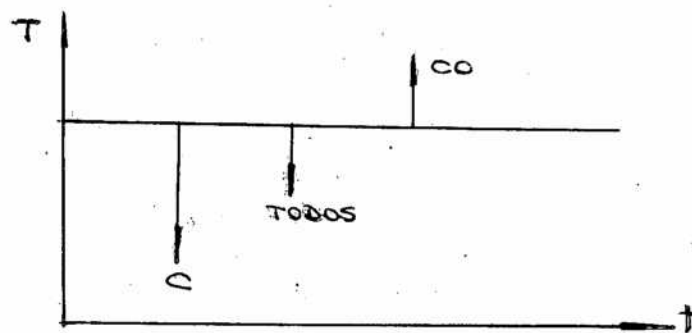
Perlita:



Bainita:

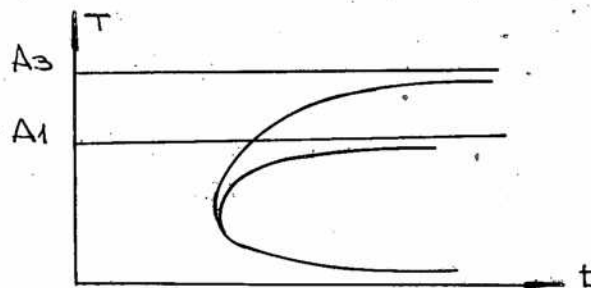


Martensita:

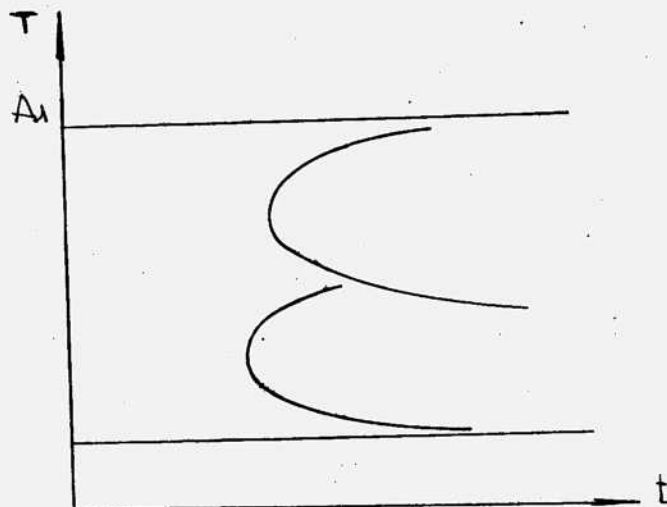


Diagramas típicos

Para aceros al carbono no aleados, bainita y perlita, se sobreponen, y aparece por lo tanto una sola curva C.



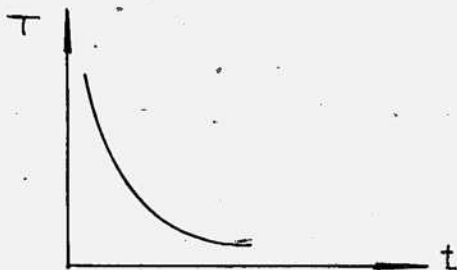
Aceros al Cr Mo, retardan mucho más la perlita que la bainita y además suben A_3 y bajan B_S , por lo que aparecen ambas reacciones separadas.



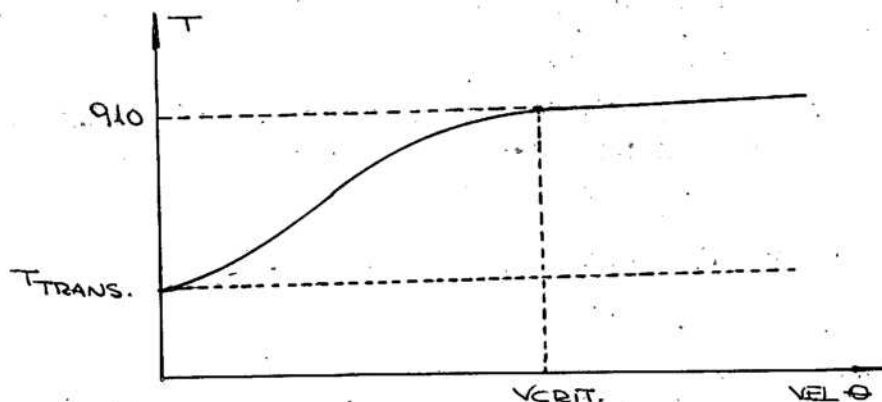
Pequeñas cantidades de Mo ($< 0,25\%$) o de Cr ($< 0.5\%$) no son suficientes, en ausencia de otros elementos para separarlos. Para contenidos mayores (Cr 0.5 - 1.5, Mo 0.25 - 1) son separables y para contenidos aún mayores se forma una bania de cementita metaestable del orden de 500°C .

Transformación inversa

La transformación de α o $\alpha + \text{cem}$ en austenita no ha sido tan estudiado. En este caso se preve. que la cinética será acelerada a mayores temperaturas y no tendrá una curva tipo C, figura 46.



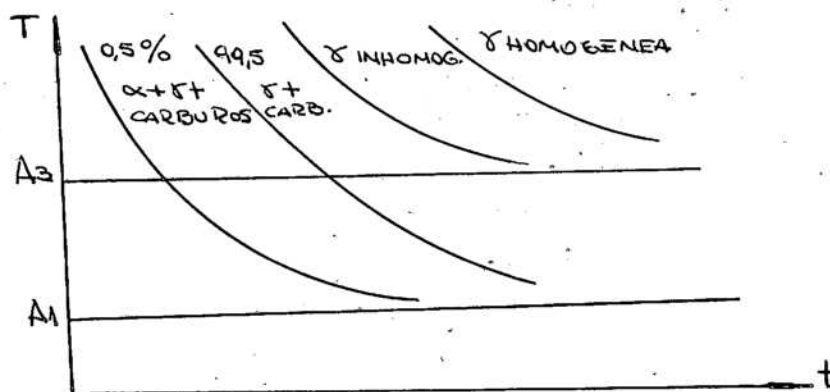
A velocidades muy altas, de estructuras martensíticas o perlíticas, se ha observado que la temperatura de transformación varía de acuerdo a como se indica en la figura 47.



Donde el A_3 aumenta a mayores velocidades de calefacción, hasta que $\alpha + \text{CEM}$ se transforma aproximadamente a la temperatura de hierro puro. De acuerdo a la composición, la velocidad crítica de diámetro varía. Para aceros al carbono es muy alto, pero puede encontrarse en valores usuales para aceros muy aleados, Cr, Mo, V, Ti, que producen carburos complejos de difícil disolución.

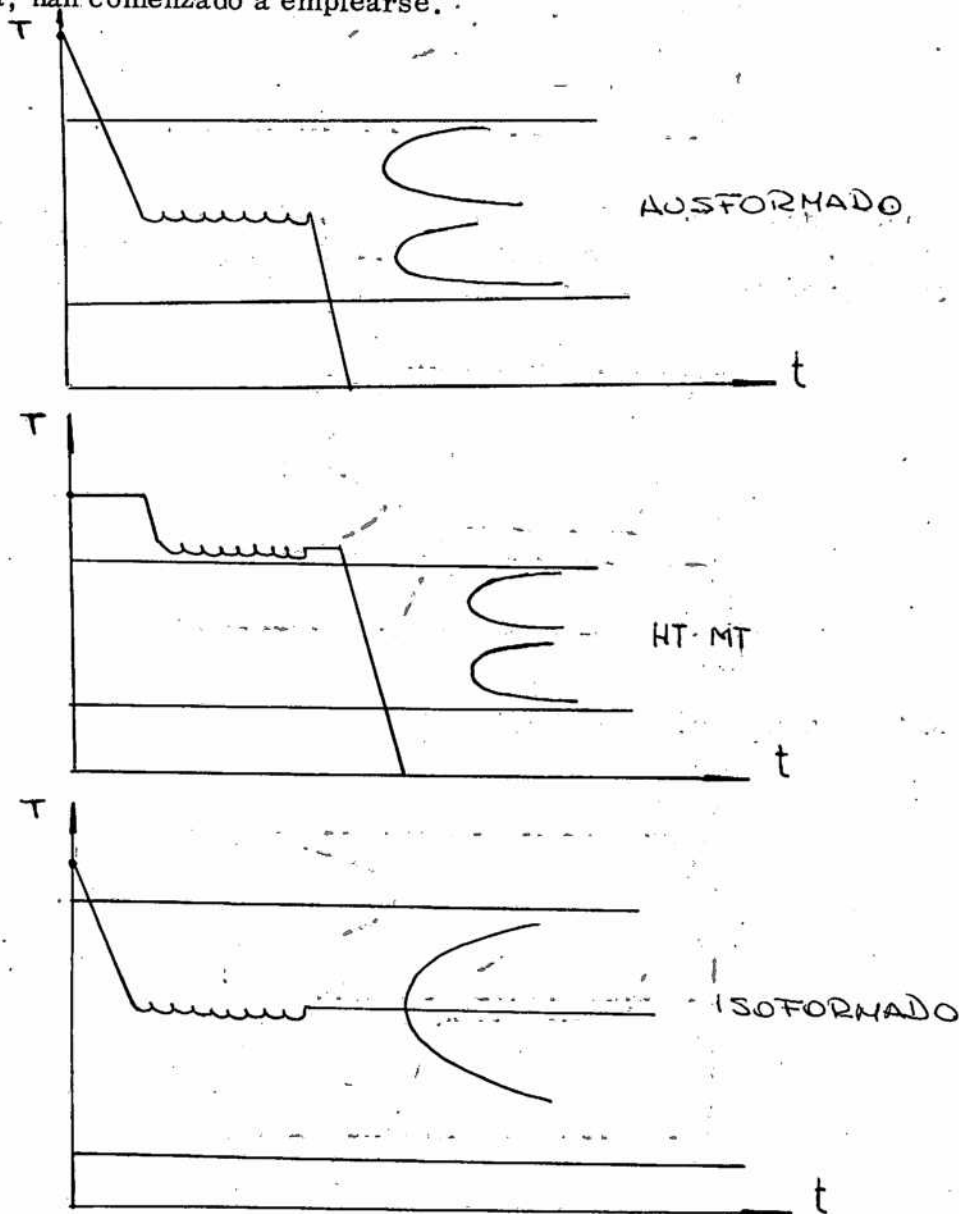
Es decir que en el caso de la transformación inversa, es importante la disolución de carburos y la velocidad de disolución de las mismas, que pueden dar lugar a inhomogeneidades en el material.

De acuerdo a Paxton (ver Bain & Paxton) podemos considerar el estado en función del tiempo, de acuerdo a lo que se ilustra en la figura 48.



Debido a que las altas velocidades de enfriamiento son necesarias para las reacciones por difusión, en el MARTENPLADO es posible enfriar finalmente en un medio más drástico (aire, LIQ.), ya que no existe el riesgo de transformación. El riesgo es el de ESTABILIZACIÓN de la marten-sita.

Una serie de tratamientos, con participación de deformación mecánica, han comenzado a emplearse.



REFERENCIAS

Transformaciones de fase de interés a aceros

- (x) 1 - A.W.Paxton, Some remarks on the physical metallurgy of iron and steel.
- (x) 2 - Hume-Rothery, The Structures of Alloys of Iron, Pergamon Press, London, 1966.
- (x) 3 - E.Hornbogen, Physical Metallurgy of Steels, (Cap.10), pag.589. Ed. R.W.Cahn, Physical Met., N.Holland, 1970. Transformaciones de fase (General, ver bibliografía suministrada en las clases del tema).
- 4 - J.W.Christian, Phase transformations, Cap.10, pag.471. Ed.R.W.Cahn, Physical Met., N.H., 1970.
- 5 - The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids (The Inst. of Metals, London, 1969).
- 6 - Schewmon, Phase transformations.
- 7 - Zackay and Aaronson, Ed. AIME Symposion on the Decomposition of Austenite by Diffusional Processes (Int.Publ., N.Y., 1962).
- 8 - British Iron and Steel Inst., Special Report 93 (1965) Physical Properties of Martensite and Bainite.

Tratamientos térmicos de aceros

- 9 - Woodhead, Apuntes del Curso Panamericano, 1966.
- (x) 10- Bain, E.C. and H.W. Paxton, Alloying Elements in Steel (A.S.M., 1961).
- 11 - Duckworth W.E., The Heat treatment of Low Alloys Steels, Met.Reviews 13 (1968) 145.
- 12- De Ferri Metallographia, Vol.II.

Propiedades de estructuras ferrítico-perlíticas

- 13- British Iron and Steel Institute, Special Report 81 (1963), Metallurgical Developments in Carbon Steel.
- 14- Irvine and Dickering, Low-Carbon steels with ferrite-pealite structures, JISI, 1963, pag.944.

- (x) 15- Duckworth and Baird, Mild Steels, JISI, 1969, pag. 854.
- 16- Irvine, Pickering and Gladman, JISI, 1967, pag. 61.
- 17- British Iron and Steel Inst., Sp. Rp. 104, 1967, Strong Tough Structural Steels.

Tamaño de grano y tensión de fluencia

- 18- J.C. Li and Y.T. Chou, Met. Trans., 1970, pag. 1145.
- 19- Johnston and Feltner, Met. Trans., 1970, pag. 1161.
- (x) 20- McLean, Mechanical properties of Metals, J. Wiley, London 1962 (Capítulo 6).

Envejecimiento

- 21- J.D. Baird, Met. Reviews 149.
- 22- Wilson and Russell, Acta Met., 1960, pag. 468.

Bainita

- 23- Ver referencia (8).
- (x) 24- Transformation and Hardenability of Steels. Chinax Molibdenum Co., 1967.

Nota : Las referencias indicadas (x) son más generales y cubren los temas tratados.