



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

MODELO DE DISOLUCIÓN DE CARBUROS EN ACEROS DE ALTO CARBONO

Guillermo Abel Pantiu

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Modelo de disolución de carburos en aceros de alto
carbono^(*)**

Por Ing. Guillermo Abel Pantiu

Directores

**Ing. Teresa Pérez
Dr. Gonzalo R. Gómez**

^(*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2004

*A Cintia,
a mis padres
y hermanos.*

AGRADECIMIENTOS

A Cintia, a mis padres y hermanos

a mis directores

a mis compañeros de trabajo

a Ariel Danon

a Carlos Schvezov

Gracias por el afecto y el apoyo

Resumen

Desde el punto de vista industrial, la predicción del tiempo de disolución de carburos durante los tratamientos térmicos de los aceros es de gran importancia para mejorar la productividad. El tema presenta un desafío ya que hasta la fecha no hay acuerdo general respecto de cómo considerar el efecto de los distintos aleantes presentes en los aceros comerciales.

En este trabajo se estudia la disolución de carburos del tipo M_3C a temperaturas entre 840 °C y 860 °C para el caso de aceros con contenidos de C cercano al eutectoide y con adiciones de Cr, Mn y Si. Se caracterizó el acero en su condición inicial y se efectuaron ensayos para obtener datos respecto de la cinética de disolución de los carburos en condiciones isotérmicas a las temperaturas mencionadas. Las mediciones de carburos remanentes se realizaron mediante metalografía cuantitativa. Se han planteado varios modelos considerando la hipótesis de equilibrio local.

Se encontró que la cinética de disolución de los carburos en el acero en estudio puede describirse mediante un modelo que considera que el proceso consta de tres etapas: Primero se tiene la transformación de la ferrita en austenita con una cinética controlada por difusión de C. Luego un período de disolución rápida con una cinética controlada por difusión de C. Por último, la disolución se vuelve lenta y está controlada por difusión de los elementos de aleación sustitucionales inicialmente hacia el carburo y luego hacia la matriz. El ajuste logrado de los cálculos realizados mediante este modelo a las mediciones experimentales resultó satisfactorio.

Abstract

The prediction of the carbides dissolution times during industrial heat treatments in steels is very important in order to improve productivity. This means a challenge because at the moment, there isn't an agreement about the influence of the alloy element on the kinetic of carbides dissolution.

In this work, the dissolution of M_3C type carbides is studied in the range between 840 °C and 860 °C. The carbon content of the steels is near to eutectoid composition with additions of Cr, Mn and Si. The steel was characterized in its initial condition and tests were performed in order to get measurements about dissolution kinetics of the carbides in isothermal conditions. The measurements of the remaining carbides after heat treatments were performed by quantitative metallography. Different models were proposed considering the local equilibrium hypothesis.

It was found that the kinetic of the carbides dissolution could be described by a model through three steps. First, the ferrite transforms to austenite and the kinetic is controlled by diffusion of C. Second, there is a period of fast dissolution of carbides in an austenitic matrix and the kinetic is controlled by diffusion of C. Third, the dissolution becomes slow and it is controlled by diffusion of the substitutional alloy elements, initially towards the carbide and then to the matrix. The matching of the calculations by this model with the experimental measurements was satisfactory.

Índice

Capítulo 1: Introducción	
1.1 Introducción	4
1.2 Objetivos	4
Capítulo 2: Revisión Bibliográfica	
2.1 Transformaciones de fases	5
2.2 Nucleación en sistemas sólidos	6
2.3 Transformaciones de fases en calentamiento y enfriamiento	7
2.4 Material inicial, las microestructuras esferoidizadas	9
2.5 Proceso de Austenización	
2.5.1 Nucleación y crecimiento de austenita	10
2.5.2 Clasificación de reacciones de austenización	11
2.6 Modelos de formación de austenita y disolución de carburos	
2.6.1 Primeras propuestas	13
2.6.2 Efecto de los elementos de aleación	15
2.6.3 Estudios experimentales que soportan el modelo de equilibrio local	18
2.7 Modelos matemáticos de formación de austenita y disolución de carburos	
2.7.1 Generalidades	20
2.7.2 Sistema binario Fe-C	
2.7.2.1 Modelos aproximados	21
2.7.2.2 Métodos numéricos	22
2.7.3 Sistemas ternarios Fe-C-M	26
2.7.4 Sistemas multicomponentes	28
Referencias	31
Capítulo 3: Procedimiento experimental	
3.1 Cuantificación de microestructuras	35
3.1.1 Análisis de áreas	35
3.1.2 Distribución de tamaños	37
3.1.3 Errores en las mediciones	
3.1.3.1 Validez de las ecuaciones	40
3.1.3.2 Errores estadísticos	40
3.1.3.3 Otros errores	42
3.2 Ensayos realizados	
3.2.1 Análisis químico	42
3.2.2 Tratamientos térmicos de disolución de carburos	
3.2.2.1 Equipo utilizado	43
3.2.2.2 Ciclos térmicos realizados	43
3.2.3 Análisis de microestructuras	
3.2.3.1 Material inicial	44
3.2.3.2 Material tratado térmicamente	44
3.2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	45

	Índice
3.2.4 Métodos de medición	46
Referencias	47
Capítulo 4: Resultados	
4.1 Caracterización del material de partida	
4.1.1 Análisis químico	48
4.1.2 Análisis microestructural	48
4.1.3 Distribución de tamaños	49
4.2 Simulaciones de tratamientos térmicos	
4.2.1 Tratamientos térmicos de austenización y disolución de los carburos	52
4.3 Cuantificación de los carburos remanentes	54
Capítulo 5: Desarrollo del modelo de disolución de carburos	57
5.1 Etapa I	59
5.1.1 Aproximación lineal del gradiente de concentración de C en γ	61
5.1.2 Aproximación del campo invariante	63
5.2 Etapa II	
5.2.1 Aproximación lineal del perfil de concentraciones	65
5.2.2 Criterios de finalización de la etapa II	67
• Sistemas ternarios, criterio de homogeneización de potenciales químicos de C	68
• Criterio cinético de finalización de la etapa II	69
• Sistema Fe-Si-Cr-Mn-C	70
5.3 Etapa III	71
5.3.1 Modelos que igualan la velocidad de difusión de C y un elemento sustitucional M en la interfase	72
5.3.1.1 Difusión de M hacia la matriz	72
5.3.1.2 Difusión M hacia el carburo y hacia la matriz	75
5.3.2 Aproximaciones que consideran control por difusión de aleantes	
5.3.2.1 Sistema Fe-C-M	
• Difusión de M hacia la matriz	76
• Difusión simultánea de M hacia el centro de la partícula y hacia la matriz	78
5.3.2.2 Sistema Fe-Si-Mn-Cr-C, control de la cinética por difusión simultánea de Mn y Cr hacia el carburo	79
5.4 Modelo final	83
Referencias	84
Capítulo 6: Conclusiones	85
Apéndices	
Apéndice A: Modelo de paraequilibrio	87

Apéndice B: Etapa I Aproximación lineal del perfil de concentración de C	89
Apéndice C: Etapa I Aproximación hiperbólica del perfil de concentración de C	91
Apéndice D: Etapa II Disolución rápida, cinética controlada por difusión de C en austenita. Aproximación lineal del perfil de concentración de C	93
Apéndice E: Modelo termodinámico	95
Apéndice F: Etapa III Equilibrio total en la interfase, difusión de M hacia la matriz	99
Apéndice G: Etapa III Equilibrio total en la interfase, difusión de M hacia el carburo y hacia la matriz	102
Apéndice H: Etapa III Disolución controlada por difusión de M hacia la matriz	105
Apéndice I: Etapa III Disolución controlada por difusión de M hacia el centro del carburo y hacia la matriz	107
Apéndice J: Etapa III Disolución controlada por difusión de Cr y Mn hacia el carburo	109
Referencias	112

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción

El tipo y tenor de aleantes y los tratamientos térmicos son las variables usadas para obtener en los aceros las microestructuras y propiedades requeridas.

Para ciertas aplicaciones, por ejemplo, cuando se desea fabricar piezas de variadas formas, es conveniente que el acero se encuentre en un estado microestructural que permita operaciones como formado y maquinado. La condición de mayor ductilidad de cualquier acero, está asociada con microestructuras que consisten en partículas de carburos esféricos en una matriz de ferrita.

Una vez que las piezas han tomado la forma deseada, deben conferírseles las propiedades mecánicas requeridas en servicio, y por consiguiente son sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Estos tratamientos normalmente consisten en un calentamiento hasta la temperatura de austenización, mantenimiento a dicha temperatura y un enfriamiento, a velocidad controlada, hasta la temperatura ambiente ó temperaturas intermedias para lograr una determinada microestructura. Durante la austenización, se produce la transformación de ferrita en austenita, los carburos se disuelven y el acero se homogeniza respecto de las concentraciones de los elementos presentes.

La transformación de ferrita en austenita, en los rangos de temperatura de interés industrial, ocurre rápidamente. Pero la disolución de los carburos, es generalmente más lenta y constituye el proceso que determina la temperatura y tiempo de permanencia más convenientes para un acero en particular. Por consiguiente es importante conocer la cinética de disolución de los carburos. Esto implica determinar cuales son los mecanismos que controlan el proceso.

1.2 Objetivo

Desarrollar un modelo que describa la cinética de disolución de carburos en un acero con 0,7% de C considerando los efectos de otros elementos de aleación presentes.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Transformaciones de fases

Las transformaciones de fases ocurren debido que se han alcanzado condiciones en las que el estado inicial de la aleación se vuelve inestable respecto del estado final. Para una transformación que ocurre a temperatura y presión constantes, la estabilidad relativa de un sistema está determinada por su energía libre de Gibbs (G). Cualquier transformación que resulte en una disminución de la G del sistema es termodinámicamente posible.

Llamando G_i y G_f a las energías libres de los estados inicial y final respectivamente, $\Delta G_T = G_f - G_i$ es la fuerza impulsora para la transformación. Un sistema está en equilibrio cuando ha alcanzado el estado más estable. A temperatura y presión constantes, según la termodinámica clásica, este estado corresponde al de menor valor posible de la energía libre de Gibbs, o sea: $dG = 0$.

En la Fig 2.1 se observan posibles ordenamientos de átomos entre los que se tienen dos estados de equilibrio a una dada temperatura T . Como el estado 2 tiene el menor valor de G , este es el estado de equilibrio estable. El estado 1 se dice que está en equilibrio metaestable.

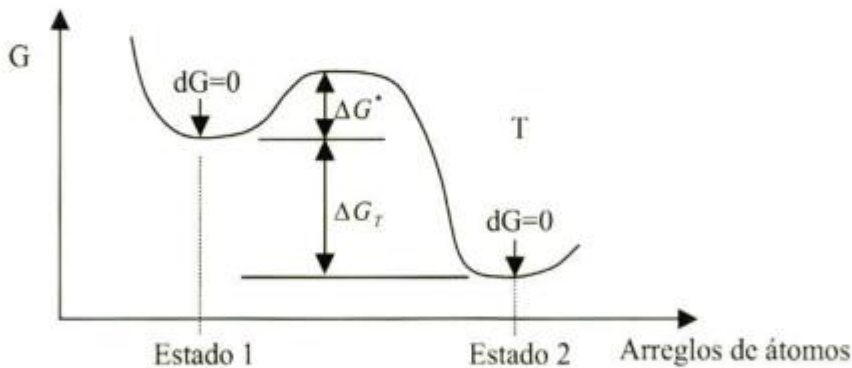


Figura 2.1: Variación esquemática de G con ordenamientos de átomos.

Un sistema puede pasar por una serie de estados metaestables intermedios antes de llegar a la configuración de equilibrio estable.

La velocidad con que un sistema evoluciona hacia un estado de equilibrio no puede determinarse mediante la termodinámica clásica, sino que corresponde a un estudio cinético.

Algunos estados metaestables duran fracciones de segundos hasta transformarse, mientras otros pueden perdurar indefinidamente. Esta diferencia se debe a la barrera de energía (ΔG^*) que es necesario superar para pasar a un estado más estable. Cuando el salto de energía es muy alto, los tiempos de transformación son grandes [1].

Durante las transformaciones de fase, los átomos de la fase menos estable normalmente se redistribuyen en ésta mediante difusión y la abandonan migrando a

través de la interfase para acomodarse en la nueva fase, en la que también ocurre una redistribución por difusión.

Cuando el proceso de salto o migración en la interfase es muy rápido, las composiciones a ambos lados de la misma se mantienen localmente en equilibrio. La mayor parte de la energía libre disponible para la transformación es disipada por difusión en volumen; esta difusión es necesaria para redistribuir a los elementos en las fases y lograr el equilibrio en la interfase. En esos casos se habla de modelo de equilibrio local y control de la cinética de la transformación por difusión en volumen. El equilibrio local en las interfases no puede establecerse si la interfase se está moviendo y los átomos la atraviesan mediante un mecanismo lento. En estas condiciones, la energía libre disponible es disipada principalmente en la interfase, y el modelo de equilibrio local predice velocidades de reacción mayores que las reales. Se habla de control de la cinética de la transformación por una reacción en la interfase. En general, se debería esperar un control mixto, o sea:

$$\Delta G_T = \Delta G^D + \Delta G^B \quad (2.1)$$

Donde ΔG_T es la variación de energía libre total o fuerza impulsora para la transformación, ΔG^D es la energía libre disipada por procesos de difusión en volumen (en la fase madre y en los productos) y ΔG^B es la energía libre por la reacción interfacial [2].

2.2 Nucleación en sistemas sólidos

Una vez que se han alcanzado condiciones en las que una nueva fase o mezcla de fases resulta más estable que la fase vieja, se inicia una serie de fluctuaciones en las que se producen variaciones locales de concentración y reordenamientos de átomos en una nueva estructura. Esto da origen a pequeños *clusters* de átomos denominados embriones, que son inestables; pueden redisolverse o alcanzar un tamaño crítico y convertirse en los núcleos para el crecimiento de la nueva fase. Los cambios de energía libre asociados con el proceso de nucleación, cuando ésta se produce homogéneamente en todo el material, tienen las siguientes contribuciones:

A temperaturas donde la nueva fase es estable, la creación de un volumen V de ésta, producirá una disminución en la energía libre de $V \Delta G_V$.

Asumiendo que la energía interfacial es isotrópica, la creación de un área interfacial A entre las fases incrementará la energía libre en un valor $A\gamma$.

Dado que la nueva fase no ajustará perfectamente en la vieja estructura, se tendrá una energía de deformación $V \Delta G_S$.

Sumando estos términos se obtiene el cambio total de energía libre:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A\gamma + V\Delta G_S \quad (2.2)$$

Asumiendo que los núcleos son esféricos con radio " r " se tiene:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_V + \Delta G_S) + 4\pi r^2\gamma \quad (2.3)$$

Los términos de esta ecuación están graficados como función del radio r de la nueva fase en la Fig 2.2

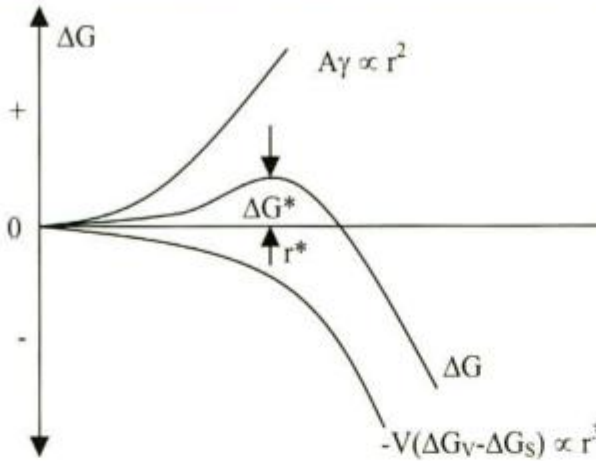


Figura 2.2: Variación de ΔG con r para nucleación homogénea.

Las contribuciones debidas a la formación de la nueva fase y a la energía interfacial crecen con signos opuestos al aumentar r . Para valores pequeños de r , ΔG aumenta con r ; se llega a un valor crítico a partir del cual ΔG disminuye al seguir aumentando r . Este radio crítico r^* se encuentra diferenciando la ecuación (2.3), obteniéndose:

$$r^* = \frac{2\gamma}{(\Delta G_V - \Delta G_S)}$$

Donde:

r^* = tamaño crítico para la formación de un núcleo estable

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2}$$

ΔG^* = Barrera de energía libre para la nucleación

Sin embargo, la nucleación en sólidos como en líquidos, es casi siempre heterogénea. Los sitios de nucleación son defectos como vacancias, dislocaciones, bordes de grano, inclusiones y superficies libres. Si la nucleación en estos lugares contribuye a disminuir la energía libre del sistema en una cantidad ΔG_d , la barrera de energía libre para la nucleación será reducida en esta cantidad y la ecuación (2.3) resulta [1]:

$$\Delta G = -V\Delta G_V + A\gamma + V\Delta G_S - \Delta G_d \quad (2.4)$$

2.3 Transformaciones de fases en calentamiento y enfriamiento

En comparación con las transformaciones de fases que ocurren en los aceros en condiciones de enfriamiento, las transformaciones en condiciones de calentamiento no han sido estudiadas con tanto detalle. Esto es debido principalmente, a la directa relación que existe entre las condiciones de enfriamiento y las propiedades mecánicas finales de un acero.

Ambos tipos de transformaciones difieren fundamentalmente en dos aspectos: por un lado, el modo en que varían los parámetros cinéticos con la temperatura, y por otro, la microestructura inicial del material.

Para las transformaciones en enfriamiento, en condiciones isotérmicas, las curvas experimentales de transformación presentan una forma de C característica, como la que se presenta en la Fig 2.3. Esta forma puede entenderse en términos de los procesos de

nucleación y crecimiento. La velocidad de nucleación es proporcional al subenfriamiento y por lo tanto a ΔG , y la velocidad de crecimiento depende de procesos difusionales y por lo tanto de la temperatura de transformación. A bajos subenfriamientos, la temperatura es alta y también los valores de los coeficientes de difusión, pero ΔG es bajo y el tamaño del núcleo crítico es grande; se necesita mucho tiempo de fluctuaciones para formarlo, por lo que los tiempos de transformación serán grandes. Con grandes subenfriamientos la temperatura de transformación será baja, y aunque ΔG es grande, los coeficientes de difusión serán bajos por lo que la transformación se retarda. Existe entonces, una zona intermedia en la que se tienen valores de coeficientes de difusión y ΔG convenientes para que se obtengan los menores tiempos de transformación.

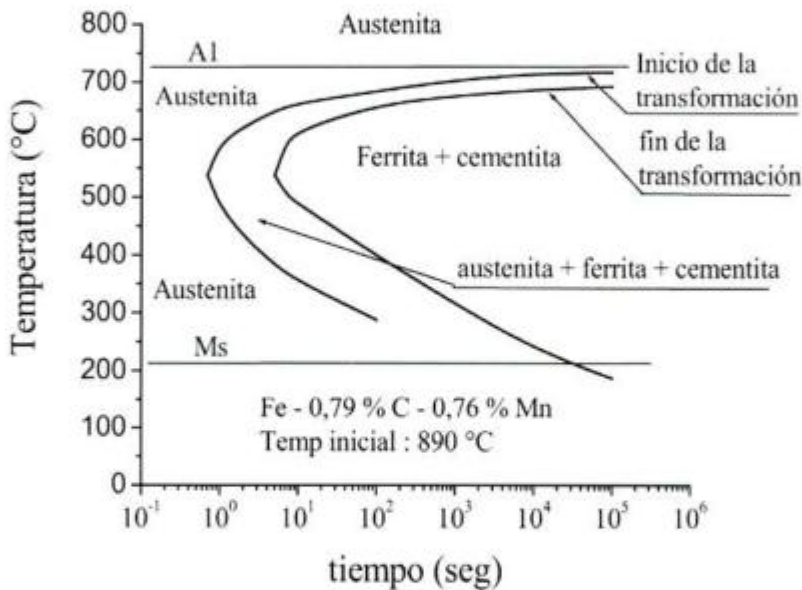


Figura 2.3: Diagrama de transformación isotérmica (TTT). Se observa la forma de C característica [4]. La línea denominada Ms, corresponde al inicio de la transformación martensítica.

En el caso de transformaciones en calentamiento, al aumentar la temperatura de tratamiento, aumentan los valores de los coeficientes de difusión, a la vez que se dispone de una mayor fuerza impulsora ΔG para la transformación. Las curvas de austenización, determinadas experimentalmente en condiciones de calentamiento continuo o de transformación isotérmica, muestran una disminución del tiempo necesario, de forma monótona, al aumentar la temperatura de tratamiento [3]. En la Fig 2.4 se presenta, como ejemplo, un gráfico de austenización en calentamiento continuo. La forma de las curvas es similar para transformaciones isotérmicas.

Respecto de la microestructura inicial, debe notarse que las transformaciones en enfriamiento, siempre parten de austenita con mayor o menor refinamiento de grano. En las transformaciones en calentamiento, en cambio, se presenta una amplia variedad de microestructuras posibles de partida, lo que dificulta el desarrollo de un modelo general.

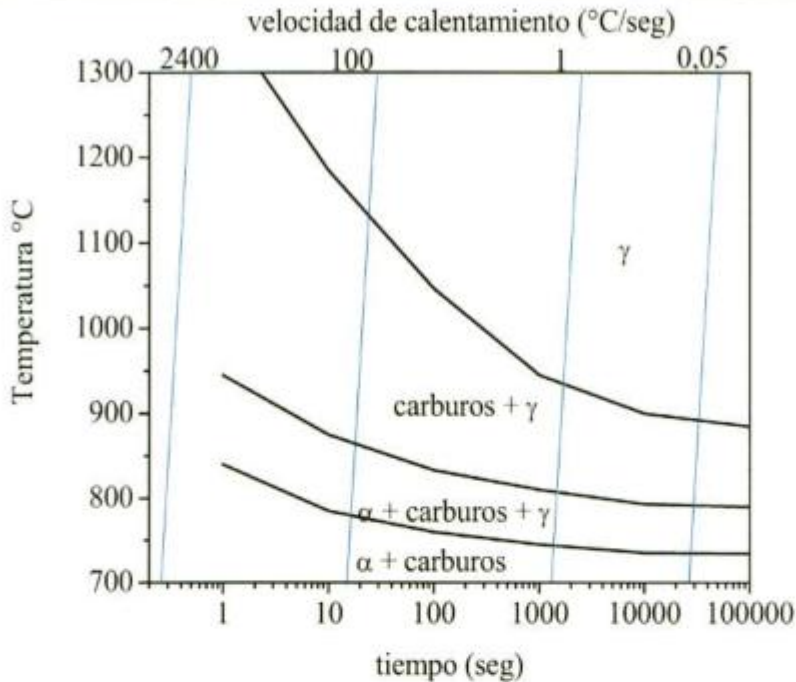


Figura 2.4: Diagrama de transformación en calentamiento continuo; Microestructura inicial: ferrita más carburos [5].

Con los años se ha acumulado cierta cantidad de información respecto de la reaustenización de algunos aceros de importancia industrial, que ha guiado a investigadores a proponer teorías, aún en constantes revisiones, tendientes a explicar las transformaciones de los aceros en condiciones de calentamiento. Teniendo en cuenta todo esto, todavía hay trabajo por hacer para entender los mecanismos involucrados durante estas transformaciones, con el fin de disponer de datos cinéticos más precisos, aplicables a los tratamientos térmicos de interés industrial.

2.4 Material inicial, las microestructuras esferoidizadas.

Como se menciona en la introducción, en este trabajo se considera una microestructura inicial de carburos esferoidizados en una matriz de ferrita. El estudio bibliográfico que sigue, tratará principalmente sobre estas microestructuras.

Las microestructuras esferoidizadas son las más estables encontradas en aceros. Esto se debe a que la ferrita está normalmente libre de tensiones y a que los carburos esferoidizados tienen la más baja relación de superficie por unidad de volumen, lo que minimiza la energía interfacial y, por lo tanto, la energía libre del sistema. Se forman a partir de cualquier microestructura inicial calentada a temperaturas convenientes y tiempos suficientemente largos, para permitir el desarrollo, dependiente de difusión, de partículas de carburos esféricos. Se tienen, por lo tanto, varias opciones de tratamientos térmicos para producir microestructuras esferoidizadas. Por ejemplo, se puede partir de microestructuras ferrítico-perlíticas, en cuyos casos son necesarias muchas horas a temperaturas alrededor de 700 °C para la esferoidización; los carburos aparecerán principalmente en los bordes de granos ferríticos. La cementita laminar de la perlita tiene una gran área interfacial por unidad de volumen, por lo que la energía interfacial es

elevada. Durante un tratamiento de esferoidización, estas láminas se rompen en partículas menores que luego adquieren forma esférica. Las partículas más pequeñas se disuelven y las más grandes crecen, disminuyendo la energía libre del sistema [6, 7].

El proceso es más rápido si se parte de carburos en forma de partículas discretas, como en bainitas, y aún más rápido si la estructura es martensita. En estos casos los carburos que se forman aparecen, en su mayoría, dentro de los granos ferríticos al finalizar el tratamiento.

Los rangos de temperaturas para tratamientos de esferoidización corresponden a la zona sombreada de la Fig 2.5, en la que se presenta una porción del diagrama de equilibrio Fe-C. Se obtienen velocidades de esferoidización más altas mediante una total o parcial austenización y luego permanencia por debajo de la temperatura indicada mediante la línea A1; enfriamiento muy lento pasando por A1 o mediante ciclado térmico alrededor de A1.

Las condiciones en que se ha efectuado el proceso de esferoidización, es decir, temperaturas y tiempos de tratamiento, determinan la distribución de los elementos de aleación entre la ferrita y los carburos.

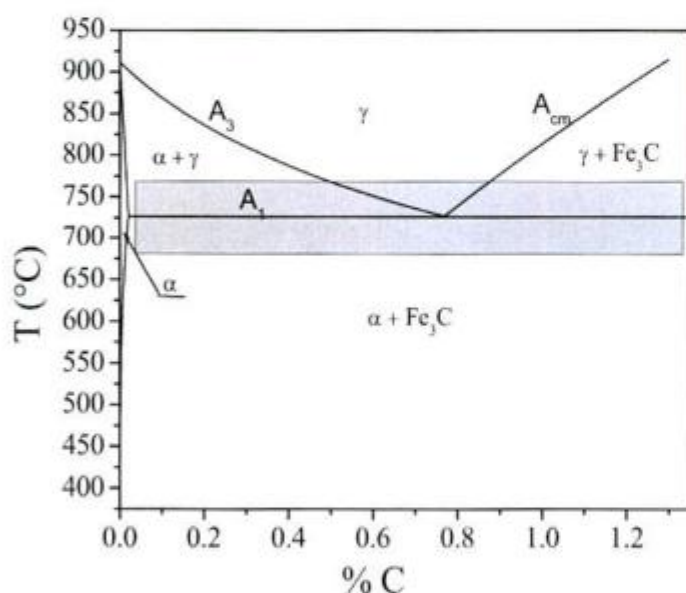


Figura 2.5 Diagrama de equilibrio Fe-C. (hasta 1,3 % C). Donde: γ : austenita; α : ferrita; Fe_3C : cementita

2.5 Proceso de Austenización

2.5.1 Nucleación y crecimiento de Austenita

Al elevar la temperatura de un acero y superarse la denominada A1 ($\sim 727^\circ\text{C}$), que depende principalmente de la composición química, se inicia la formación de la austenita. Dicha formación ocurre mediante un proceso de nucleación y crecimiento [8]. La ferrita, de empaquetamiento bcc (cúbico centrado en el cuerpo), se transforma en austenita, fcc (cúbico centrado en las caras). Durante este proceso y aún posteriormente, se produce la disolución de los carburos.

La nucleación de la austenita tiene lugar preferentemente en las interfases entre los carburos y los granos de ferrita [9, 10, 11, 12, 13], en especial donde se encuentran

dos granos de ferrita, pues son estos los sitios donde se tiene mayor energía de superficie disponible.

Si la temperatura de tratamiento no es lo suficientemente alta como para que la ferrita se encuentre sobresaturada en C, el crecimiento de la austenita, siguiendo los bordes de grano ferríticos es inhibido y la austenita crece hasta envolver al carburo. La austenita sólo podrá seguir creciendo mediante la difusión del C desde el carburo hacia la interfase austenita/ferrita. En este proceso una pequeña parte del carburo se disuelve, o sea, la austenita crece en dos sentidos, hacia el carburo y hacia la ferrita, por lo que se tienen dos interfaces en avance. En la Fig 2.6 se esquematiza el proceso.

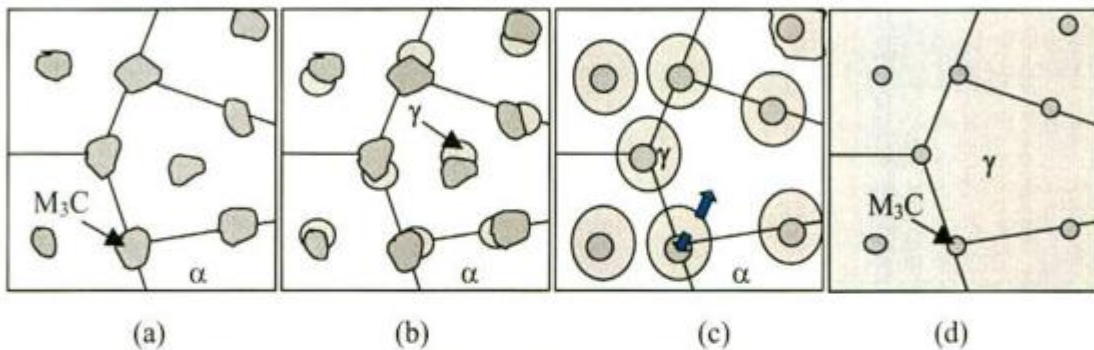


Figura 2.6: (a) Estructura inicial M_3C y α ; (b) nucleación de γ ; (c) crecimiento de γ (las flechas $\Rightarrow$ indican los dos sentidos de crecimiento); (d) disolución de M_3C en γ .

El crecimiento de la austenita hacia la ferrita puede llegar a ser muy rápido en función del acero y el tratamiento. Se ha verificado que, en aceros con contenido de C en el orden de 0.2 % y 1,5 % de Mn, la formación de austenita ocurre en menos de un segundo a 850 °C [13]. Además, cuando el acero es sometido a deformaciones previas al tratamiento, la transformación ocurre en menor tiempo, comparado con un acero en condición recrystalizada, o sea, libre de deformaciones.

2.5.2 Clasificación de reacciones de Austenización

La reacción básica es: $\alpha + M_3C \rightarrow \gamma$ y, dependiendo de las condiciones del tratamiento y contenido de C del acero, se podrá verificar: $\gamma + M_3C \rightarrow \gamma'$, siendo esta γ' de mayor contenido de C.

Hillert *et. al.* [14], discutieron las distintas formas en que puede ocurrir el proceso de austenización. Tipificaron cinco posibles mecanismos, que dependen de la temperatura y contenido de carbono del acero. Analizaron además, la influencia de los elementos de aleación en la cinética de transformación.

Reacciones de tipo I:

A bajos contenidos de C, se formará una capa de austenita alrededor de cada partícula de carburo. La reacción principal será la difusión de C a través de dicha capa de γ (Fig. 2.7, I), y el crecimiento de la misma ocurrirá hasta que toda la partícula de carburo se haya consumido. Si la velocidad de nucleación es muy baja, es probable que pueda controlar la cinética del proceso de austenización.

Reacciones de tipo II:

Con contenidos de C mayores, las distancias entre los carburos son menores y la difusión en α puede volverse importante (como factor limitante). Ocurrirá que algunos carburos se disolverán en α aportando C a la interfase α/γ (Fig. 2.7, II). Este mecanismo se vuelve más importante a bajas velocidades de nucleación.

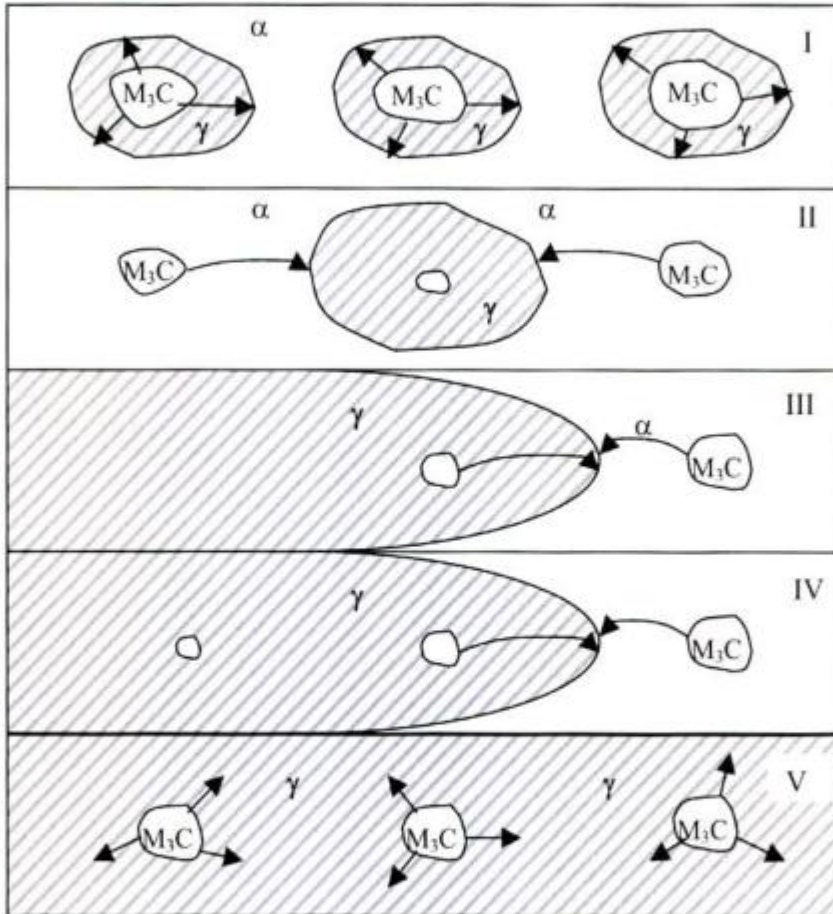


Fig. 2.7: Esquema de los diferentes mecanismos de reacciones de formación de austenita y disolución de carburos, las flechas indican la difusión del C [14].

Reacciones de tipo III:

Con contenidos suficientemente altos de C, y a temperaturas de tratamiento donde solamente la fase γ es estable, las partículas de carburos estarán suficientemente cerca, y una capa de γ formada alrededor de una partícula, rápidamente envolverá a otras partículas hasta transformar totalmente la ferrita en austenita o, hasta encontrarse con otro frente de austenita creciendo. Los carburos se disolverán primeramente en α y luego en γ (Fig. 2.7, III). Cuando el frente de transformación γ/α se ha desplazado cierta distancia desde una partícula, ésta se habrá disuelto totalmente.

Este tipo de reacción ha podido verificarse mediante microscopía electrónica de alto voltaje *in situ*, siguiendo directamente y de manera continua diferentes transformaciones en un acero comercial y uno sintético de alta pureza [15]. También se la observó,

mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), en aceros que contienen W ó Mo como elementos formadores de carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_6C [16]. En este último caso se encontró que las partículas $M_{23}C_6$ se transforman en $M_6C + \alpha$, y luego α se transforma en γ . Este fenómeno fue observado, además, en aceros con 8,2 % Cr [9].

Reacciones de tipo IV:

Si el contenido de C es mucho mayor al correspondiente a la línea A3 a la temperatura de tratamiento, la austenita crecerá envolviendo a todas las partículas de carburos como en el tipo II de reacción, pero sin la total disolución de estos (Fig. 2.7, IV).

Reacciones de tipo V:

Con temperaturas suficientemente altas, la fase α puede transformar a γ sin necesidad de disolución de carburos, pues la fase α estará sobresaturada en C y puede transformar a γ por un mecanismo similar a una transformación masiva. En el sistema Fe-C puro, esto ocurre por encima de 910 °C. De esto resulta que la disolución de los carburos ocurrirá en una matriz de γ solamente (Fig. 2.7, V).

2.6 Modelos de formación de austenita y disolución de carburos

2.6.1 Primeras propuestas

Desde los primeros estudios de la cinética de disolución de carburos, se propuso tratar el problema mediante el planteo de balances de flujos de masas en las interfases. Se consideró al proceso de transformación como controlado por la difusión del C, proveniente del carburo, en la matriz que lo rodea y se aplicó el modelo de equilibrio local.

Este modelo ha sido el más utilizado debido a que predice velocidades de reacción sin conocer mucho de la reacción en sí misma. Además, la información básica necesaria para obtener los gradientes de concentraciones para la difusión, es un diagrama de fases o en términos más generales, las energías libres de las fases involucradas [2]. En la Fig 2.8, se esquematiza el uso del diagrama de fases Fe-C, para obtener las concentraciones necesarias, considerando una simetría esférica.

Sin embargo, al considerarse que las transformaciones de fase de los aceros comerciales están controladas por difusión de C en volumen, se predicen tiempos de transformación mucho menores que los medidos experimentalmente.

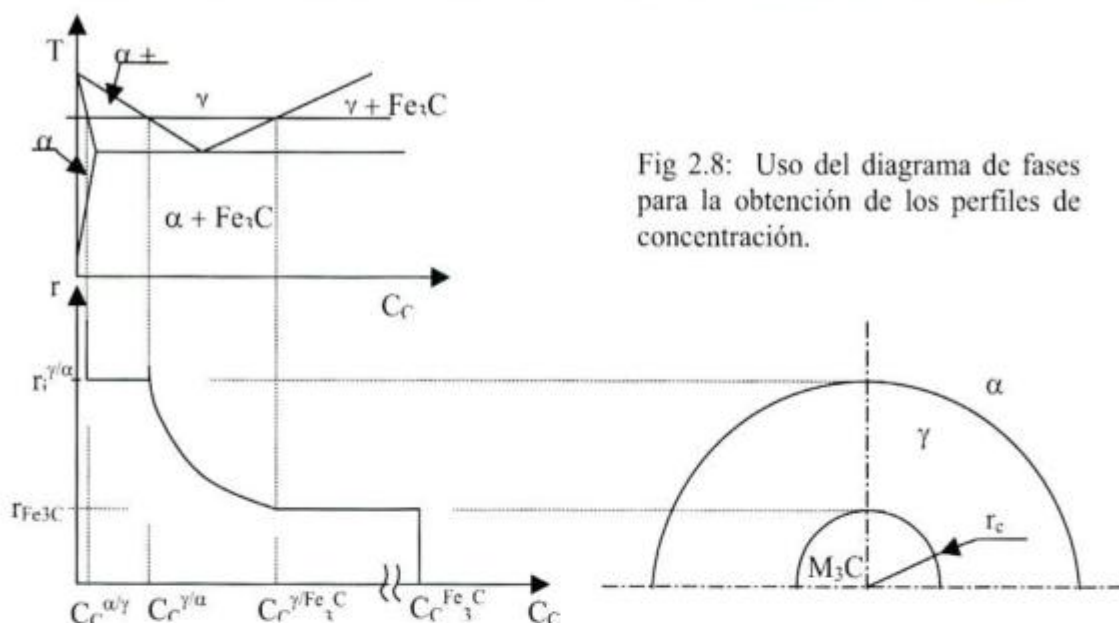


Fig 2.8: Uso del diagrama de fases para la obtención de los perfiles de concentración.

En un estudio experimental, Molinder [17] investigó cuantitativamente la austenización isotérmica de un acero con 1,27 % C, 0,36 % Mn y 0,19 % Cr, partiendo de ferrita y carburos globulizados. En el análisis de sus resultados experimentales, identificó tres etapas en el proceso. Un período de incubación, en el que no se observan transformaciones y se forman embriones para los núcleos de austenita. Luego, la ferrita se transforma en austenita y hay una disolución importante de carburos. Y por último, las partículas de carburos remanentes se disuelven muy lentamente en una matriz de austenita. Considerando a la cinética de disolución de los carburos en esa tercera etapa como controlada por difusión de C, calculó el valor de la energía de activación para la difusión de C en austenita usando sus datos experimentales. De sus cálculos resultó un valor mucho mayor al anteriormente publicado y aceptado, por lo que concluyó que en la última etapa un factor diferente de la difusión de C controla la cinética de disolución, y propuso una reacción de descomposición del carburo en la interfase como la posible etapa controlante; es decir: $M_3C \longrightarrow 3M + C$

Generalizando el tratamiento matemático de Ham [18] sobre la migración de bordes de fases, Nolfi *et.al.* [19] propusieron expresiones analíticas para la cinética de disolución de precipitados esféricos. Ellos consideraron el caso general en que el mecanismo controlante del proceso es mixto, o sea, se tiene control por difusión y por una reacción en la interfase, a la que suponen de primer orden y constante K. Resolvieron la ecuación de difusión con las condiciones de borde apropiadas, entre las cuales se tiene el flujo de masa en la interfase, y concluyeron que el mecanismo controlante del proceso de disolución puede definirse mediante un parámetro: σ , a ser determinado experimentalmente, que depende de la constante de reacción de la siguiente forma:

$$\sigma = \left(\frac{KRo}{D} + 1 \right)^{-1}$$

donde Ro es el radio inicial de los carburos y D es el coeficiente de difusión del C.

Se tiene que para valores muy bajos de K el parámetro tiende a 1 y la reacción en la interfase es muy lenta. Para valores muy altos de K , el parámetro tiende a cero, se tiene equilibrio termodinámico en la interfase y control por difusión. En un trabajo posterior, Nolfi et al [20] concluyen que la disolución de cementita en ferrita está controlada por una reacción interfacial de primer orden. Además, encontraron que la constante de reacción K tiene una dependencia tipo Arrhenius de la temperatura.

Posteriormente Judd y Paxton [10], estudiaron la velocidad de disolución de carburos en tres aceros, uno sin aleantes, y los otros dos con pequeñas adiciones de Mn, para establecer la etapa controlante de la disolución e investigar el efecto de las pequeñas adiciones del Mn. Midieron los periodos de incubación y las velocidades de nucleación de austenita. Plantearon un modelo de formación de austenita y disolución de cementita basado en la suposición de equilibrio local y control de la transformación por difusión de C en la austenita. Los cálculos realizados, ajustaron satisfactoriamente con los resultados obtenidos experimentalmente para el acero sin aleantes; el ajuste no fue bueno para aceros aleados con Mn. En su análisis describen que el agregado de Mn pudo tener los siguientes efectos:

- Haber cambiado la etapa controlante de la cinética o,
- Haber alterado las concentraciones de C en las interfases.

Propusieron a este último fenómeno como el responsable de las discrepancias encontradas entre los cálculos de su modelo y las mediciones. Las condiciones de borde ya no deben leerse de un diagrama de fases binario sino ternario, para conocer las concentraciones en las interfases. Además, mencionan que el mismo fenómeno intervino en los experimentos de Molinder [17], quien había propuesto que el mecanismo controlante, en las últimas etapas de disolución de carburos, era una reacción interfacial y no tuvo en cuenta la presencia de los elementos de aleación.

2.6.2 Efecto de los elementos de aleación

Los primeros estudios respecto de la cinética de las transformaciones de fases de aceros fueron realizados sobre transformaciones en enfriamiento. En ellos se observaba que las transformaciones procedían a velocidades más lentas que las predichas considerando a la difusión de C como mecanismo controlante. Se sugería que ocurrían inhibiciones en el movimiento de las interfases por parte de los elementos de aleación.

Como lo menciona Kirkaldy [21], se demostró que el efecto de inhibición no es debido a la reducción del coeficiente de difusión del C [22]. También se pudo verificar que los elementos de aleación se particionan en la interfase entre el carburo y la ferrita en las colonias de perlita, indicando que la difusión del C y la de elementos de aleación puede ocurrir simultáneamente. Mehl y Hagel [23] analizaron la información disponible en ese momento respecto del efecto de los elementos de aleación en la velocidad de transformación austenita $\rightarrow$ perlita. Ellos consideraron que las inhibiciones observadas eran debidas a los bajos valores de los coeficientes de difusión de los elementos de aleación respecto del carbono.

Con la ayuda de las ecuaciones de difusión en sistemas multicomponentes y diagramas de fases de ternarios, Kirkaldy [21] sugirió que:

- Los elementos de aleación pueden forzar una reducción del gradiente de

concentraciones de C mediante la modificación de las concentraciones de equilibrio en las interfases.

- En sistemas donde el coeficiente de difusión del C es mucho mayor que el del elemento de aleación presente, las ecuaciones de difusión tienen solución solamente si la partición de este último es cero. Se puede especular con que las transformaciones pueden ocurrir acorde con las leyes de la difusión, pero en un sistema metaestable asociado.

En una transformación en la que la interfase se mueve a muy altas velocidades, se propuso que solamente el C se redistribuye a ambos lados de la misma alcanzando el equilibrio. Los demás elementos, dados sus bajos coeficientes de difusión, no logran particionarse y se mantienen con la misma relación atómica respecto del hierro en ambos lados de la interfase, conforme procede la transformación. Esta condición fue denominada paraequilibrio [24].

Kirkaldy propuso que estos conceptos son aplicables, además, a otras transformaciones.

Mediante un análisis termodinámico, Hillert *et al.* [14] describieron el efecto de los elementos de aleación en la cinética de formación de austenita y disolución de cementita. Consideraron el modelo de equilibrio local en la interfase y control de la cinética de las transformaciones por difusión. Para simplificar el análisis trataron un sistema ternario tipo Fe-C-M.

Dadas la gran aceptación y las buenas predicciones logradas con este modelo, se lo describirá detalladamente mediante la reacción de austenización clasificada como tipo V, es decir, aceros de alto contenido de carbono tratados a altas temperaturas.

Se parte de una microestructura de ferrita y carburos que se supone es calentada muy rápidamente hasta la temperatura de austenización. La transformación de la ferrita en austenita se considera instantánea, por lo que los carburos se han de disolver exclusivamente en una matriz de austenita. Para la descripción cualitativa del proceso de disolución se hará referencia a la Fig 2.9 en la que se presenta, a la izquierda, un esquema de la porción rica en Fe del diagrama de fases ternario Fe-C-M, y a la derecha, los perfiles de concentración del elemento de aleación M. Las concentraciones iniciales son "go" en la austenita (heredada de la antigua ferrita que se transformó sin cambios de concentración) y "co" en el carburo.

El modelo considera que el proceso de austenización está compuesto de tres etapas.

Etapas I: El carburo se disuelve rápidamente con una cinética controlada por difusión de C en la austenita. El contenido de C en la matriz, inicialmente "go", se incrementa mientras el carburo se disuelve. Dado que la interfase se mueve con una velocidad mucho mayor que los átomos del elemento de aleación, se postula que la austenita que se forma avanzando sobre el carburo, recibe el contenido de aleante que éste poseía (punto "g3"). En el diagrama de equilibrio se ha trazado una línea de isoactividad de C (línea de puntos "g3"- "g5").

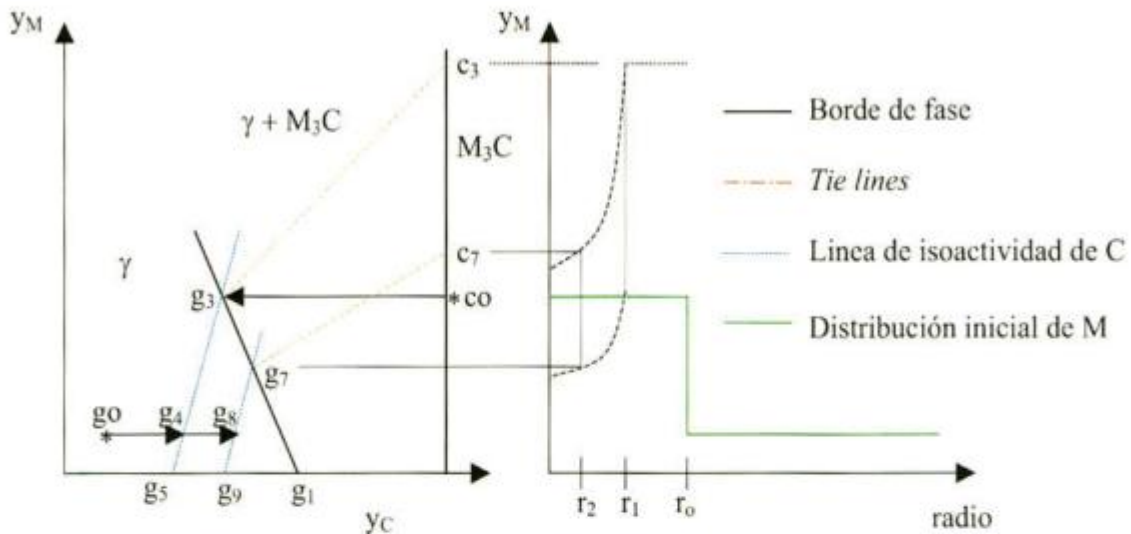


Figura 2.9: Esquema de la esquina rica en Fe del diagrama ternario Fe-C-M (izquierda) y perfiles de concentración del aleante (derecha).

El carburo se disolverá hasta que el contenido de C en la matriz alcance el punto “g4”, que corresponde a la igualdad de las actividades del C entre la matriz y la interfase. En el diagrama de la derecha se ve que el radio del carburo ha disminuido desde su valor inicial “ r_0 ” hasta un valor “ r_1 ”.

Etapas II: Al haber disminuido la velocidad de la interfase, debido a que ya no se dispone de la diferencia de potenciales químicos del C como fuerza impulsora, el elemento de aleación se redistribuirá en la interfase y se alcanzará la condición de equilibrio total. Teniendo en cuenta que en la austenita recientemente formada, la concentración de aleante M corresponde al punto “g3”, se deberá formar del lado del carburo un “pico” de concentración en equilibrio, como el dado por el punto “c3”, mucho mayor que “co”.

En la Fig. 2.9 se puede observar que si el contenido del elemento de aleación M disminuye en la interfase, la concentración de C aumenta. Por ejemplo, un desplazamiento sobre el borde de fase entre γ y $\gamma + M_3C$, desde el punto “g3” hasta “g7”, produce un aumento en la concentración de C en equilibrio en la interfase. Esto hace que aumente la concentración de C en la matriz desde g4 hasta g8 y el radio del carburo se reduzca desde “ r_1 ” hasta “ r_2 ”.

El aleante puede abandonar la interfase difundiéndose, tanto hacia el carburo como hacia la austenita. Estos mecanismos operarán simultáneamente, pero a los fines de simplificar el cálculo, y dado que las distancias de difusión son menores en el carburo (el gradiente de concentraciones será mayor) que en la matriz, se consideró que esta etapa está controlada por la difusión del aleante hacia el carburo. La misma finaliza cuando se ha homogeneizado el contenido del aleante entre el centro del carburo y la interfase.

Etapas III: Una vez que el carburo está “saturado” de aleante, la posterior disolución está controlada por la difusión del elemento de aleación hacia la austenita.

Para la validación del modelo, Hillert *et al.* [14] consideraron los casos de tres

aceros con diferentes contenidos de Cr, tratados a diferentes temperaturas. Utilizaron los datos obtenidos por una técnica en la que se siguió la cinética de disolución de los carburos, midiendo la evolución del parámetro de red de la matriz, con una cámara de rayos X de alta temperatura. Dicho parámetro fue luego correlacionado con el contenido de carbono disuelto. Como no disponían de datos respecto del coeficiente de difusión de Cr en la cementita, aproximaron su valor tomando el correspondiente de la austenita.

Dado que el modelo predijo tiempos de disolución acordes a las mediciones experimentales, sugirieron que el valor elegido para el coeficiente de difusión del Cr en cementita es del orden correcto.

2.6.3 Estudios experimentales que soportan el modelo de equilibrio local

Gullberg [25] realizó mediciones de la cinética de disolución de carburos tipo $M_{23}C_6$ en un acero con 14 % Cr y 0,6 % C. Midió la fracción de carburos mediante microscopía electrónica de transmisión en réplicas, y pudo evaluar la disminución del contenido de aleante en el carburo, fenómeno predicho por el modelo. Encontró que la etapa de control de la cinética por difusión de C en este acero es muy corta, al punto en que no se pudo detectar. Luego, la etapa de control por difusión de Cr hacia el carburo, correspondió a aproximadamente el 10 % del tiempo de la transformación, y el principal mecanismo que controla la cinética de disolución fue identificado como la difusión de Cr hacia la austenita. Los ajustes encontrados fueron satisfactorios, y concluyó que con el modelo de equilibrio local es posible explicar los resultados experimentales respecto de la cinética de disolución de carburos.

También Wycliffe *et al.* [26], aplicando el modelo de equilibrio local, realizaron un estudio experimental y teórico de la formación de austenita en tratamientos intercríticos de aceros. Estudiaron uno con 0,08 % de C y 1 % Mn, midiendo los perfiles de concentración a diferentes tiempos. Partieron de una microestructura de ferrita más perlita y consideraron homogeneidad de concentración en ambas fases para el manganeso. El modelo que obtuvieron predice una etapa de transformación rápida controlada por difusión de C. Al alcanzar este elemento la homogeneidad de su actividad en todo el material, se alcanza una condición de equilibrio en la interfase y se produce partición de Mn entre las fases. Se forma un pico de concentración de Mn en la austenita y una disminución de su concentración en la ferrita. El posterior crecimiento de la austenita está controlado por la difusión del Mn. Todas estas predicciones fueron verificadas experimentalmente, validando nuevamente el modelo de equilibrio local.

Ågren *et al.* [27] estudiaron la disolución de cementita en ferrita, trabajando con un acero de bajo C (0,04 % C; 0,16 % Mn). Para los tratamientos previos al de disolución, dividieron las probetas en dos grupos, calentando inicialmente ambos grupos a 929 °C durante dos horas. Luego, dejaron enfriar al aire a un grupo, obteniendo partículas grandes y espaciadas (Grupo I). A las probetas del otro grupo las templaron y revinieron a 710 °C por 2 horas, obteniendo partículas más finas y próximas (Grupo II). Los tratamientos se esquematizan en la Fig 10.

De cada grupo, tomaron la mitad de los especímenes y los trataron a 650°C por 60 hs, luego a 600°C por 120 hs y a 550°C por 240 hs, con el fin de enriquecer al carburo en

Mn. La disolución de la cementita fue seguida por medio de mediciones de resistividad eléctrica.

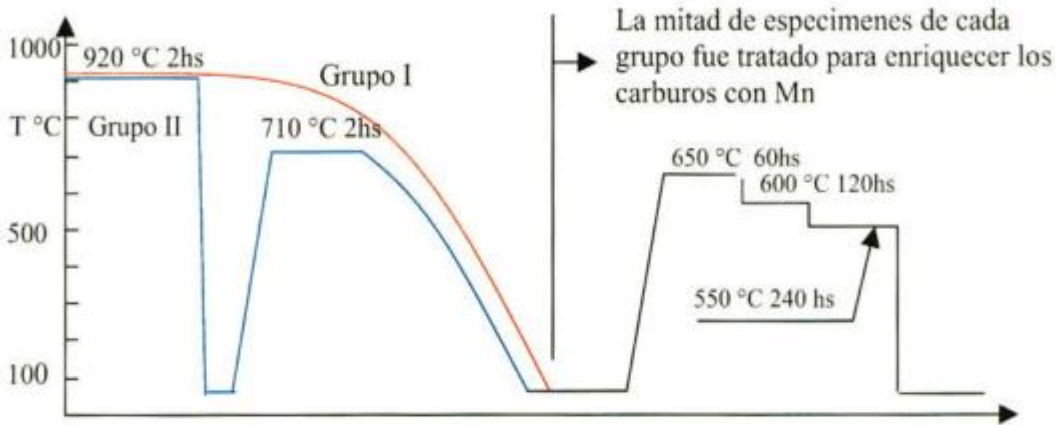


Figura 2.10: Esquema de los tratamientos térmicos, Ågren *et al.* [27]

Las mediciones indicaron que: a tiempos cortos, la estructura con carburos más finos da un más rápido incremento del nivel de C en la matriz que la estructura con carburos más grandes. Además, observaron que en el material que fue sometido al tratamiento para enriquecer los carburos con Mn, el proceso de disolución fue más lento; este efecto fue más pronunciado en el caso de la estructura más fina.

El efecto del enriquecimiento se puede explicar con la Fig. 2.9. A mayor contenido de aleante en el carburo, se tendrá mayor contenido de aleante en la austenita que se forma rápidamente con una cinética controlada por difusión de C. Esta austenita recibe el contenido de aleante del carburo, el cual produce una disminución de la actividad del C en la interfase austenita/carburo, y la etapa de disolución rápida finalizará en menor tiempo. La disolución que prosigue estará controlada por la difusión del aleante.

También Ågren *et al.* [28], realizaron un estudio experimental de la disolución de cementita en austenita para acero con 2,96 % Cr y 3,91 % C a 910 °C. Midió los perfiles de concentración del Cr mediante microscopía electrónica de transmisión y espectrometría dispersiva en energía (STEM / EDS) a diferentes tiempos de tratamiento. Mediante los resultados de sus mediciones sugieren que la mayor parte de la disolución está controlada por difusión de Cr en la cementita o en la matriz de austenita. Además los perfiles de concentración de Cr medidos presentan un "pico" muy pronunciado de este elemento en la cementita próximo a la interfase, tal como se predice en el modelo de equilibrio local. Mediante las imágenes tomadas con el microscopio electrónico de transmisión han detectado diferentes mecanismos de transformación de la cementita que son discutidos en un trabajo posterior [29]. En este último reporte, se propone la existencia de tres posibles mecanismos de transformación de fases durante la disolución de la cementita. Uno de ellos es la disolución homogénea, o sea, la cementita se disuelve en la austenita sin otro tipo de transformación; ésta es la más observada. Por otro lado, como se produce un enriquecimiento de Cr hacia la interfase, la fuerza impulsora para la formación de austenita es más fuerte hacia el centro de la partícula, y pueden precipitar plaquetas tipo Widmanstätten. El mecanismo restante observado en la transformación de

la cementita es una reacción eutectoide que produce austenita y carburo tipo M_7C_3 . Esta reacción es termodinámicamente posible en los estados iniciales del proceso, cuando la actividad de C en la austenita es aún baja. Todos estos tipos de transformaciones son posibles de predecir mediante el uso del diagrama de fases y la aplicación de la hipótesis de equilibrio local.

2.7 Modelos matemáticos de formación de austenita y disolución de carburos

2.7.1 Generalidades

Con el transcurso de los años, se han sucedido varias propuestas de modelos para describir la cinética de austenización y disolución de carburos en aceros y poder determinar los tiempos de calentamiento necesarios para los tratamientos térmicos.

En la mayoría de los modelos que pueden encontrarse en la literatura, las consideraciones y/o simplificaciones iniciales son:

- Se estudia un sistema compuesto de carburos globulizados en una matriz de ferrita. Se idealiza al sistema como celdas de ferrita con los carburos en su centro, manteniéndose simetría esférica.
- Prevalece el equilibrio local en las interfases.
- El mecanismo controlante de la cinética de austenización es la difusión de especies.
- Se desprecia la difusión del carbono en los carburos y, dado que el contenido de C en la matriz inicial de ferrita es bajo, se desprecia su difusión en la ferrita.
- No se tienen en cuenta efectos de capilaridad.
- Los volúmenes molares de las fases involucradas son constantes.

Se propone que la velocidad a la que un elemento abandona una fase (por ejemplo: un carburo), es igual a la velocidad a la que puede difundir en la otra fase (matriz que rodea al carburo). Se plantea un balance de flujos de masas en las interfases. Para un movimiento infinitesimal de la interfase, en el caso carburo / matriz (radio rc) dicho balance resulta:

$$\frac{\partial rc}{\partial t}(C^{carb} - C^{m/carb}) = -D^m \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{m/carb} \quad (2.5)$$

Donde:

C^{carb} = concentración en el carburo.

$C^{m/carb}$ = concentración en la matriz, próxima a la interfase matriz/carburo.

D^m = coeficiente de difusión en la matriz

$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{m/carb}$ = gradiente de concentración en la matriz, evaluado en la interfase.

Los gradientes de concentración necesarios en esos balances se obtienen resolviendo la ecuación de difusión, la cual, en coordenadas esféricas tiene la forma:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_c \left[\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) + \left(\frac{2}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (2.6)$$

2.7.2 Sistema binario Fe-C

2.7.2.1 Modelos aproximados

Como no se tienen soluciones analíticas exactas para la ecuación (2.6), en el caso de disolución de precipitados con simetría esférica, se han propuesto varias aproximaciones para simplificar el cálculo o para evitar el uso de ecuaciones trascendentes y/o escribir la ecuación de campo en una forma más manejable.

Una de las primeras aproximaciones, fue considerar perfiles lineales de concentración de carbono [30]. Estos perfiles se estiman con la condición de cumplir el equilibrio en la interfase y el balance de masas, lo que implica igualar la cantidad de masa contenida en los espacios señalados como A y B en la Fig 2.11.

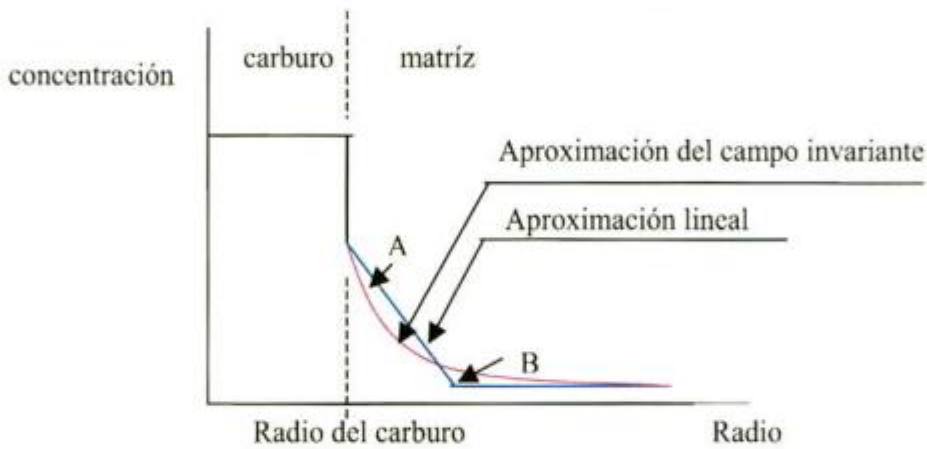


Figura 2.11: Aproximaciones del perfil de concentraciones.

Otra aproximación consiste en considerar que existe un estado cuasi estacionario en los campos de concentraciones, o sea que se pueden obtener los gradientes necesarios resolviendo la ecuación de difusión considerando:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0$$

Lo cual corresponde a la aproximación del campo invariante, que implica resolver la ecuación de Laplace, o sea:

$$\left[\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) + \left(\frac{2}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (2.7)$$

Y tiene soluciones del tipo:

$$C = \frac{A}{r} + B \quad (2.8)$$

Esta es una mejor aproximación al perfil real de concentraciones, que la lineal, y es normalmente aplicada cuando se considera una geometría semi infinita (Fig 2.11).

Whelan [31] consideró al campo de difusión alrededor de la partícula como el que existiría si el tamaño de la partícula fuese constante (radio R) y resolvió la ecuación de

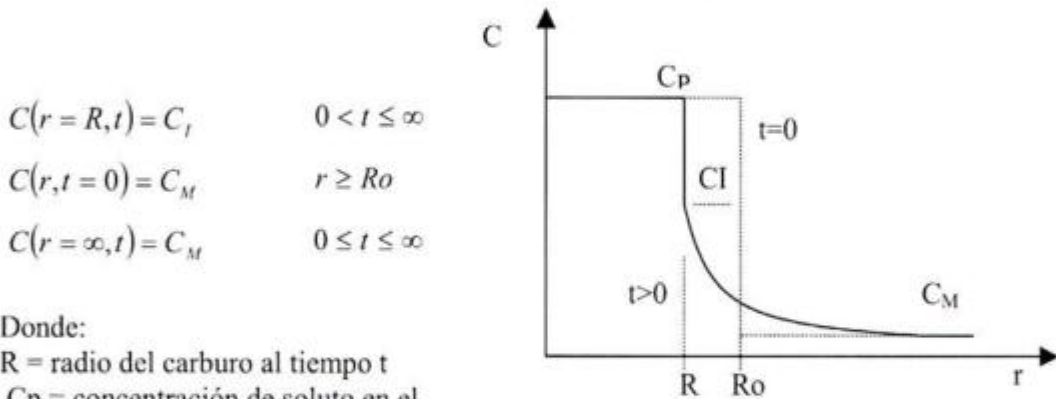
difusión. Esta aproximación es denominada de tamaño invariante. El perfil de concentración resulta:

$$C(r,t) - C_M = \frac{(C_I - C_M)R}{r} \operatorname{erfc} \frac{(r-R)}{2(Dt)^{1/2}} \quad (2.9)$$

Las variables involucradas en la ecuación (2.9) se detallan en la Fig. 2.12.

Estas tres aproximaciones han sido revisadas por Aaron *et al.* [32] para los casos de crecimiento y disolución de precipitados. Analizaron, además la aproximación de crecimiento inverso, que considera a la disolución de partículas como el proceso inverso del crecimiento. Realizaron comparaciones entre las diferentes aproximaciones, determinando los parámetros cinéticos de cada una, sus rangos de validez y la mejor aproximación en el caso en que más de una sea válida. Cuando fue posible, también se compararon con soluciones exactas de la ecuación de difusión

Consideraron el problema de disolución de precipitados esféricos, con las condiciones de borde e iniciales, como se exponen en la Fig 2.12.



Donde:

R = radio del carburo al tiempo t

C_p = concentración de soluto en el precipitado

C_M = concentración de soluto en la matriz

C_I = concentración de soluto en la interfase

Figura 2.12: Perfil de concentraciones de C

Concluyeron que la mejor aproximación es la del tamaño invariante o interfase estacionaria, pues cumple con todas las condiciones de borde señaladas.

Las aproximaciones de crecimiento inverso y campo invariante ignoran el requerimiento de $C(r, t=0) = C_M$ para todo $r \geq R_0$

2.7.2.2 Métodos numéricos

Resultados más precisos se obtienen mediante la resolución de las ecuaciones de difusión utilizando métodos numéricos.

Considerando simetrías plana, cilíndrica y esférica, Tanzilli y Heckel [33], resolvieron la ecuación de difusión por el método de diferencias finitas, con el fin de aportar soluciones al problema de interfases en movimiento, y de homogeneización de concentraciones en la o las fases finales. Dividieron el material en celdas de igual tamaño compuestas por dos fases, siendo una de ellas rica en soluto. Impusieron como condición de borde que no puede haber difusión más allá del extremo de las celdas. Consideraron

los efectos de diferentes variables de entrada en el modelo, como coeficientes de difusión, concentraciones en las interfases, composición media, tamaño inicial de la fase que se disuelve, y las composiciones iniciales de las dos fases. De su modelo se obtiene la posición de la interfase y el grado de homogeneización como función del tiempo de difusión. Dependiendo de la composición media de la aleación en estudio, las condiciones de equilibrio pueden corresponder a una región monofásica o bifásica del diagrama de fases. En la Fig 2.13 se esquematizan dos posibles situaciones en las que la fase A es más estable (a) y en que la fase B es más estable (b). En el primer caso, el flujo de masa en la fase A es mayor al de la fase B en la interfase. En el segundo caso se tiene la situación inversa. Estas consideraciones son descritas matemáticamente por las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial C^A}{\partial t} = \frac{1}{X^m} \frac{\partial}{\partial X} \left(X^m \bar{D} \frac{\partial C^A}{\partial X} \right) \quad (2.10 a)$$

$$\frac{\partial C^B}{\partial t} = \frac{1}{X^m} \frac{\partial}{\partial X} \left(X^m \bar{D} \frac{\partial C^B}{\partial X} \right) \quad (2.10 b)$$

Donde $m=0$ para geometría plana, $m=1$ para cilíndrica y $m=2$ para esférica. Además, se tiene en cuenta el balance de masas en la interfase; se considera que los coeficientes de interdifusión son independientes de la concentración, las concentraciones en las interfases son independientes del tiempo y los volúmenes molares son iguales en ambas fases e independientes de la concentración.

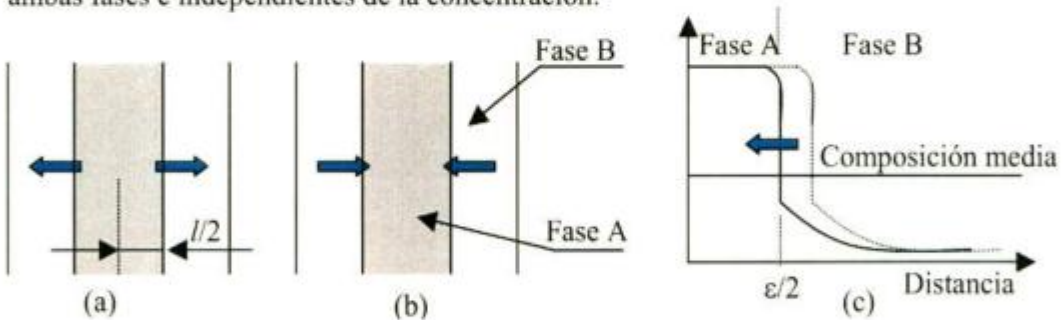


Figura 2.13: Esquema de movimientos de la interfase para simetría plana; (a): hacia el extremo del elemento de simetría; (b): hacia el centro del elemento; c: Ejemplo donde la concentración media es tal que la interfase se mueve hacia el centro del elemento de simetría, la fase A se disolverá.

Los resultados de los cálculos fueron presentados en gráficos que muestran la variación de la posición de la interfase $\epsilon/2$ con el tiempo de difusión Dt/l^2 . Se consideró el caso de que la concentración media del sistema es tal que el borde de fase se mueve hacia el centro del elemento de simetría. Esto implica la disolución de la fase A y la homogenización de concentraciones en la fase B, Fig 2.13 (c). Encontraron que las variables que más afectan los resultados del modelo son:

- para la disolución de la fase “inestable” (A):
 - la difusividad en la fase B,
 - la concentración de la fase estable en la interfase.

- el tamaño de la fase inestable.
 - la geometría de difusión (plana, cilíndrica o esférica)
- para la homogeneización:
- la difusividad en la fase B,
 - la distancia de difusión l ,
 - la concentración media de la especie que difunde
 - la geometría de difusión.

Estos autores no presentan comparaciones de sus cálculos con datos experimentales. Sin embargo sugieren la consideración de las variables principales determinadas por ellos y el uso del modelo para estimar las características de situaciones de difusión en dos fases.

Karlsson y Larsson [34] plantearon un modelo similar, pero consideraron que los coeficientes de difusión son dependientes de la concentración y que la composición media de la aleación es tal que el borde de fase se desplaza hacia el extremo de la celda, Fig 2.13 (a). Trataron como un caso especial la austenización de aceros normalizados y su análisis se centró en la transformación de ferrita en austenita, sin mencionar la disolución de precipitados. Inicialmente consideran que el material está dividido en celdas de igual tamaño y, mediante los cálculos realizados, concluyeron que:

- El tiempo (Dt/l^2) total de homogeneización depende de la difusión en la fase final y puede ser estimado con un modelo de difusión en una fase.
- Una buena aproximación del coeficiente de difusión es un valor constante calculado con la composición media de la fase en cuestión.
- En el caso de austenización, mayores contenidos de C disminuyen el tiempo para completar la transformación.
- El incremento del sobrecalentamiento sobre A3, acelera la desaparición de la ferrita pero no afecta el tiempo total de homogeneización.

Dado que en los materiales reales no se tienen celdas de igual tamaño, sino que se tiene una amplia distribución de celdas, estos autores analizaron el efecto de esta distribución de tamaños sobre el tiempo de austenización. Para ilustrar el efecto consideraron una distribución tipo *log-normal* y realizaron cálculos suponiendo diferentes valores de desviación estándar. Concluyen que:

- al aumentar la desviación estándar, se prolonga drásticamente el tiempo de austenización, siendo mayor este efecto en aceros de bajo C.
- este aumento en el tiempo de disolución no es tan pronunciado si se considera una distribución normal.

En este trabajo tampoco se hacen comparaciones con datos experimentales, sino que se analizan los efectos de variables del modelo.

Tundal y Ryum [35] también analizaron la influencia de la distribución de tamaños sobre la cinética de disolución de partículas. Supusieron al material como dividido en celdas compuestas por la matriz y una partícula en el centro. Consideraron dos modelos:

- a) *Modelo I*: se supone que las partículas precipitaron simultáneamente y crecieron independientemente, tomando soluto de la matriz hasta que ocurre una suave superposición de los campos de difusión. Se tiene que el tamaño de la celda es proporcional al de la partícula en su centro y que la distribución de tamaños de partículas y celdas coincide. En estas condiciones las partículas se disolverán en la celda en la que se encuentran y ninguna o muy poca superposición de los campos de difusión ocurrirá, Fig 2.14 (a).
- b) *Modelo II*: la correspondencia entre tamaño de partícula y de celda se pierde debido a que se produjo superposición de los campos de difusión durante la formación de las mismas, aunque aún se mantiene la suposición de que las distribuciones de tamaños coinciden. La disolución ocurrirá con superposiciones de los campos de difusión de las partículas, Fig 2.14 (b).

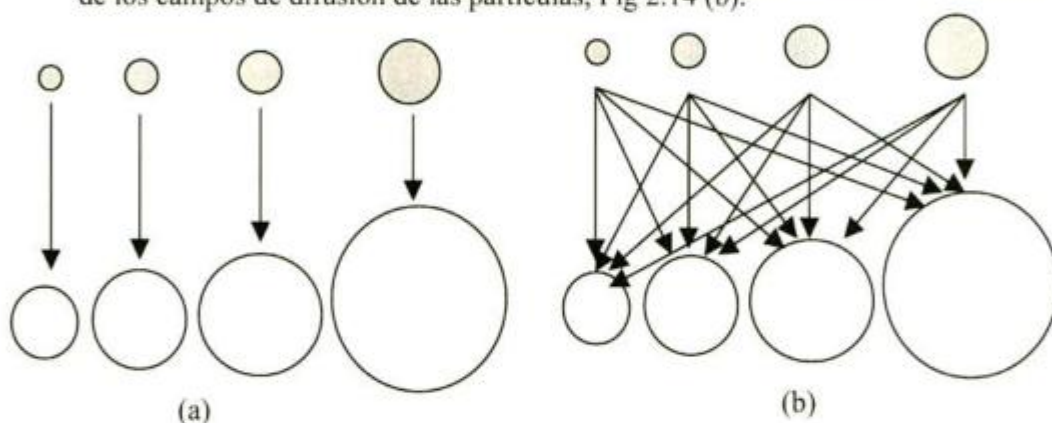


Figura 2.14: Arreglos celdas/partículas. (a): modelo I, correspondencia entre tamaño de celda y de partícula; (b): modelo II [35].

Resolvieron las ecuaciones de difusión por el método de diferencias finitas y presentaron los resultados de sus cálculos en diagramas. Graficaron la fracción en volumen de partículas en función del tiempo adimensional (Dt/R^2), con la desviación estándar de la distribución de tamaños como parámetro. No realizaron comparaciones con datos experimentales, sin embargo sugirieron el uso de estos diagramas para la resolución de problemas relacionados a la práctica industrial.

Con el mismo fin, o sea, proveer soluciones a problemas industriales de tratamientos térmicos de aceros, Akbay *et al.* [11] presentaron ecuaciones para la formación de austenita y disolución de cementita en el sistema Fe-C. Consideraron el modelo de equilibrio local y control de la cinética de transformación por difusión de C en la austenita que se está formando. Esta crece tanto hacia la cementita como hacia la ferrita; en estas dos fases se considera que no hay difusión. Se debe resolver entonces, la ecuación de difusión en la austenita. Propusieron una solución exacta a dicha ecuación, para el caso de geometría plana semi-infinita. Desarrollaron ecuaciones para describir la transformación, considerando la aproximación de estado estacionario, en el caso de geometría plana, cilíndrica y esférica. Los resultados de estos modelos fueron comparados con la resolución numérica por el método de diferencias finitas. Presentaron

curvas de transformación tipo TTT invertidas con forma de media C, verificada experimentalmente. Estas fueron calculadas numéricamente en función del tamaño inicial de los carburos y el contenido medio de C del acero. Las curvas obtenidas por el método de diferencias finitas no aportaron grandes mejoras respecto de la aproximación de estado estacionario. Además, verificaron que el método de diferencias finitas conduce a errores en el balance total de masa del sistema. Estos errores no pueden disminuirse utilizando un esquema de resolución implícito en lugar de explícito, ni disminuyendo los pasos de tiempo. Propusieron que los errores son debidos a la discretización del balance de masas en las interfaces o alternativamente al movimiento de los nodos con el tiempo dado que se tiene un problema de interfaces en movimiento.

Estos investigadores proponen mejorar la aproximación mediante el monitoreo de la cantidad de soluto en el sistema en cada paso de tiempo. Esto pone restricciones a las posiciones radiales de las interfaces carburo / γ y γ / α , las cuales son recalculadas en cada paso de tiempo.

Posteriormente Reed *et al.* [36] realizaron un estudio experimental de la cinética de reaustenización, en condiciones isotérmicas y de calentamiento continuo. Trabajaron con una aleación Fe-C de alta pureza, conteniendo 0,4 %C, con un tratamiento previo de normalizado. Siguió el curso de las transformaciones en el rango de temperaturas entre 727 °C y 787 °C usando un dilatómetro laser. Los resultados experimentales fueron comparados con las predicciones del modelo teórico propuesto por Akbay *et al.* [11]. En el caso de calentamiento continuo, modificaron el modelo teórico para tener en cuenta las transformaciones en condiciones no isotérmicas. Para ello discretizaron el tiempo en intervalos en los que se supone que el material permanece a una dada temperatura. Tomaron intervalos de tiempo suficientemente pequeños para que el ciclo térmico esté aproximado lo mejor posible. Los resultados experimentales y los cálculos del modelo, en condiciones isotérmicas, fueron presentados como diagramas tipo TTT invertidos. En condiciones de calentamiento continuo, los resultados se presentaron como curvas de dilatación en función de la temperatura, para varias velocidades de calentamiento. El acuerdo teoría-experimentos ha sido satisfactorio. En el rango de temperaturas estudiado no han observado períodos de incubación para la formación de austenita.

Siguiendo las formulaciones de Akbay *et al.* [11], Mancini y Budde [37] resolvieron la ecuación de difusión en forma exacta para geometría plana y numericamente mediante el método de diferencias finitas. Los resultados fueron comparados entre sí, y con datos experimentales de otros autores. Encontraron buenos ajustes y sugieren que, dada la concordancia entre los cálculos numéricos y la solución analítica, no es necesaria la corrección propuesta por Akbay *et al.* para cumplir el requerimiento de conservación de masa del sistema.

2.7.3 Sistemas ternarios Fe-C-M

Las mediciones experimentales de la velocidad de austenización y disolución de carburos en el caso binario Fe-C, indicaron que estos procesos ocurren en el orden de algunos segundos. Estas altas velocidades de transformación, pudieron ser explicadas considerando que el proceso es controlado por la difusión de C en volumen. En el caso de

aceros conteniendo aleantes sustitucionales la situación inicialmente se repite. En una primera etapa las cinéticas de las transformaciones están controladas por difusión de C y pueden estar caracterizadas por la ausencia de partición medible de los aleantes en las interfases. Las posteriores etapas de la transformación son muy lentas, por la disminución de la diferencia de potenciales químicos de C como fuerza impulsora y por lo tanto, hay tiempo suficiente para que los aleantes logren particionarse en las interfases y sus concentraciones alcancen los valores de equilibrio [38]. La transición entre las etapas de transformación lenta y rápida es gradual. Se han propuesto diversos métodos para describir esta transición basados en modelos cinéticos y termodinámicos y se han aplicado en diferentes casos [39, 40, 41, 42, 43, 44].

Como se ha mencionado, el modo de transformación sin partición de elementos diferentes del C, ha sido designado como paraequilibrio. En ambos lados de la interfase, la relación de concentraciones de Fe y aleantes se mantiene constante, estos elementos no igualan sus potenciales químicos. En cambio, el C sí logra igualar sus potenciales químicos en ambos lados de la interfase. Como estos valores de concentración dependen de las concentraciones de los elementos en las fases, el C no tendrá los mismos valores de concentración, en el caso de las transformaciones en modo de paraequilibrio y equilibrio.

Entre estas dos condiciones extremas de la interfase, existen muchas condiciones intermedias en las que pueden producirse las transformaciones, siempre aceptando que se cumple la condición de equilibrio local. Estas condiciones dependen de las movilidades atómicas, la temperatura, las composiciones medias de las aleaciones, etc.

Un modo particular de crecimiento se verifica en estas condiciones intermedias, en presencia de un elemento sustitucional de muy bajo coeficiente de difusión respecto del C. Puede ocurrir que el sustitucional se particione en la interfase pero no se verifique difusión de largo alcance por parte del mismo, o sea que forma un "pico" de concentración y la interfase se mantiene en equilibrio total (Fig 2.15). La nueva fase se forma con la misma relación entre las concentraciones de Fe y aleantes que la fase vieja. Este modo de crecimiento ha sido denominado como de equilibrio local de partición despreciable.

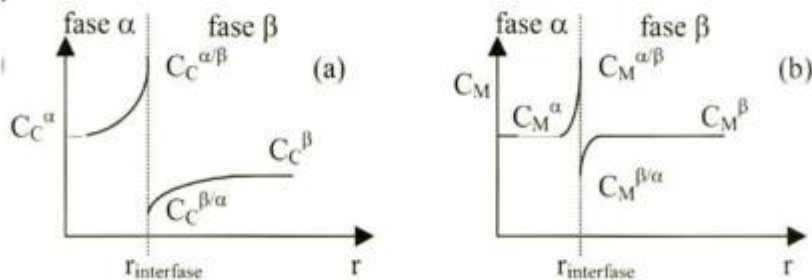


Figura 2.15: Esquema de la distribución de concentraciones de C (a) y de un elemento de aleación sustitucional (b) durante una transformación donde la interfase se encuentra en equilibrio local de partición despreciable. En (b) no hay difusión de largo alcance de M.

Algunos investigadores han propuesto métodos para determinar cual es la condición de la interfase, mediante la determinación de las línea de unión (*tie lines*) del diagrama de fases, que cumple con las condiciones de equilibrio local y de movimiento de la interfase durante una transformación. Para la formación de ferrita desde austenita, en enfriamiento, se tienen trabajos como los de Kirkaldy [21] y Coates [45]. En estos trabajos, se propone que se deben cumplir los balances de flujo de masa en las interfases

para cada especie. Por ejemplo: en el caso del ternario Fe-C-Mn, se tendrán dos balances en la interfase del tipo de la ecuación (2.7), y la velocidad de la interfase debe ser igual en ambos.

Akbay *et al.* [46] extendieron su tratamiento de reaustenización, planteado en el caso binario Fe-C, para usarlo en aceros tipo Fe-C-M, aplicando las ideas expuestas anteriormente.

Las consideraciones tomadas por ellos son: geometría plana y semi-infinita, por lo que no ocurrirán solapamientos de los campos de difusión, coeficientes de difusión independientes de la concentración y que las interacciones difusionales son despreciables. Utilizaron la transformación de Boltzmann y obtuvieron soluciones exactas a la ecuación de difusión para la transformación de ferrita en austenita (creciendo esta última hacia la ferrita y el carburo) y para la disolución de cementita.

En las interfases carburo/ γ y α/γ , se tienen como condiciones de borde los balances de flujos de masas, lo cual deja acoplados a los análisis termodinámicos y cinéticos. Al avanzar la transformación las condiciones de la interfase cambian continuamente. En cada paso de resolución de las ecuaciones debe re-determinarse la *tie line* operativa. Esto implica trabajar simultáneamente con el diagrama de equilibrio de fases, y para realizar los cálculos se debe disponer de formulaciones termodinámicas que permitan la determinación de las concentraciones en equilibrio. Estas han de calcularse de modo que las ecuaciones cinéticas, sujetas a las condiciones de borde mencionadas, puedan resolverse, o sea, permitan determinar en cada paso de cálculo, la *tie line* operativa.

Una aplicación de la teoría desarrollada por estos investigadores es poder evaluar la sensibilidad del parámetro de crecimiento de Boltzmann, al coeficiente de difusión del aleante en el carburo, dado que este es un dato del que se tiene escasa información.

Considerando que la velocidad de la interfase debe calcularse mediante los balances de flujos de masas de elementos de muy diferente coeficiente de difusión (el C y un sustitucional) surgen algunas dificultades en los cálculos que son resueltas mediante el empleo de aproximaciones.

Akbay *et al.* plantearon la disolución de cementita a 910 °C en un acero con 0,81 % C y 1,97 % Cr. Luego de analizar los resultados de los cálculos mencionan la conveniencia de tener datos experimentales respecto de los últimos estados de la disolución de carburos. Estos datos permitirían determinar el valor del coeficiente de difusión del aleante en el carburo. Presentaron los resultados del modelo como curvas tipo TTT invertidas y las compararon con resultados experimentales publicados por otros autores.

2.7.4 Sistemas multicomponentes

Los aceros comerciales contienen elementos de aleación cuya naturaleza y concentración está determinada por el uso al que será destinado dicho acero. Controlando la composición química junto con un tratamiento térmico adecuado es posible obtener aceros con las propiedades deseadas. Los elementos normalmente utilizados como aleantes son Cr, V, Ni, Mn, W, Co, Mo. Esto hace que los aceros sean sistemas multicomponentes y los modelos que pretendan ser de utilidad general, deberán poder

manejar este tipo de sistemas.

Considerando el modelo de equilibrio local en las interfases, y control de la cinética de las transformaciones de fases por difusión de elementos en volumen, Ågren [47] desarrolló un conjunto de ecuaciones que describen la cinética de transformaciones en sistemas multicomponentes. Dado que el proceso está controlado por difusión en volumen, planteó la ecuación (2.5), de balance de flujos de masa en las interfases, para cada elemento presente. Resolvió numéricamente la ecuación de difusión por elementos finitos, usando el método de Galerkin, para el caso general de cualquier simetría. Describió la secuencia de cálculos a realizar para programar el método en computadoras y planteó algunos problemas que surgen en la resolución numérica como los originados en las grandes diferencias en los coeficientes de difusión entre aleantes intersticiales y sustitucionales. Este paquete informático desarrollado, ha sido aplicado a diferentes casos de aceros para los que se dispone de cierta información experimental. A continuación se describen algunas publicaciones al respecto.

Ågren [48], estudió teóricamente el tratamiento inter-crítico para producir aceros de fase dual, conteniendo 0,06% C y 1,5 % Mn. Su modelo predice que en tiempos cortos, la reacción de formación de austenita es controlada por difusión de C. Luego, a tiempos más largos, es controlada por difusión de Mn. Además, su modelo predice un enriquecimiento de Mn en la austenita cerca de la interfase con la ferrita que es responsable de una reversión a tiempos muy largos de austenita en ferrita. Esto pudo verificarse experimentalmente. Además, determinó una ecuación para el coeficiente de difusión de C en austenita y ferrita.

En otra publicación Ågren [49] comparó los resultados de su modelo con métodos aproximados, en el caso de disolución y crecimiento de precipitados en aleaciones binarias. Los resultados del modelo aparecen como mejores debido a que considera la superposición de campos de difusión en los casos en que ocurre. Además, presentó un ejemplo de cálculo de la cinética de disolución de carburos en un acero aleado al Cr.

También Ågren *et al.* [50], realizaron simulaciones para el caso de disolución de partículas en aceros aleados al Cr para los que se han publicado datos experimentales [14], y han logrado buenos ajustes. También discutieron problemas del cálculo numérico debidos a que:

- Se tiene un elemento que difunde muy lentamente comparado con la velocidad de la interfase,
- Se tiene un elemento que difunde muy rápidamente y por lo tanto, puede mantener la homogeneidad en su potencial químico en la matriz.

Para resolver el primer caso se propone el planteo de una ecuación aproximada de flujo en la interfase que reemplaza el resultado numérico. En el segundo caso se propone modificar el coeficiente de difusión del C con el fin de que los gradientes de potenciales químicos en la matriz no sean tan pequeños.

El modelo de equilibrio local predice un aumento de concentración de aleantes sustitucionales en el carburo cerca de la interfase durante la disolución, (ver 2.6.2). Estos

“picos” de concentraciones son predichos por el modelo desarrollado por Ågren, y fueron verificados en un acero aleado al cromo [28]. En este trabajo, se tomó como parámetro de ajuste, al coeficiente de difusión del Cr en la cementita. Se encontró una buena correlación entre los cálculos del modelo y las mediciones experimentales al considerar que el coeficiente de difusión del Cr en el carburo es un cuadragésimo del coeficiente de difusión en Fe fec a dilución infinita.

De lo expuesto en esta revisión se desprende que, el modelo de equilibrio local ha probado ser muy útil en la explicación de datos experimentales observados respecto de transformaciones en sistemas binarios y algunos ternarios. Desafortunadamente, no se han encontrado reportes sobre investigaciones respecto de la cinética de disolución de carburos en sistemas más complejos, aplicándose el modelo de equilibrio local. Esto es probablemente debido a la complejidad que agrega en el análisis tener más elementos en el sistema. Además, no se dispone de soluciones analíticas exactas para la ecuación de difusión en el caso de disolución de partículas con simetría esféricas. Esto conduce a la utilización de aproximaciones y consideraciones tendientes a simplificar el cálculo. Para lograr buenas predicciones respecto de la cinética de transformaciones de fases, es necesario realizar una correcta descripción física del material, contar con datos cinéticos precisos, como así también de la mejor descripción termodinámica posible para el sistema en estudio.

Referencias

1. D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, 2^{ed}, (1992)
2. M. Hillert, *Diffusion and Interface Control of Reactions in Alloys*, Metallurgical Transaction A, V 6 A, (1975), pp 5-19.
3. S. Nuñez, C.Andreone, *Aceros*, Instituto de Tecnología "Prof. Jorge Sábato", UNSAM-CNEA, (1999)
4. G. F. Vander Voort, *Atlas of Time-Temperature Diagrams for Irons and Steels*, ASM International, (1991)
5. A. Constant, G. Henry, J.C. Charbonnier, *Principes de base des traitements thermiques thermomécaniques et thermochimiques des aciers*, 1992.
6. G.Krauss, *Steels: Heat Treatment and Processing Principles*, 1990 Ed, ASM, Materials Park, OH, 1990
7. L. E. Samuels, *Optical Microscopy of Carbon Steels*, ASM, Materials Park, OH, 1980
8. R.M. Brick, R.B. Gordon, A. Phillips, *Structure and Properties of Alloys*, Materials Science and Engineering Series, 3^{ed}, McGraw-Hill, (1965).
9. D.V. Shtansky, K Nakai, Y. Ohmori, *Formation of Austenite and Dissolution of Carbides in Fe-8,2%Cr-C Alloy*, Zeitschrift fuer Metallkunde, 90 Nro 1, (1999), pp 25-37
10. R.R. Judd, H.W. Paxton, *Kinetics of Austenite Formation from a Spheroidized Ferrite-Carbide Aggregate*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, V 242, (1968), pp 206-215.
11. T. Akbay, R.C. Reed, C. Atkinson, *Modelling Reaustenitisation from Ferrite-Cementite Mixtures in Fe-C Steels*, Acta Metallurgical et Materialia, V 47 Nro 4, pp 1469 - 1480, (1994)
12. G.R. Speich and A. Szirmai, *Formation of Austenite from Ferrite and Ferrite-Carbide Aggregates*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, V 245, (1969) pp 1063-1074.
13. C.I. Garcia, A.J. Deardo, *Formation of Austenite in 1,5 Pct Mn Steels*, Metallurgical Transactions A, V 12, (1981), pp 521-530.
14. M. Hillert, K. Nilsson, L.E. Torndahl, *Effect of the Alloy Element on the Formation of*

Austenite and Dissolution of Cementite, Journal of the Iron and Steel Institute, (1971), pp 49-66.

15. M. Nemoto, *The Formation of Austenite from mixtures of Ferrite and Cementite as Observed by HVEM*, Metallurgical Transactions A, V 8 A, (1977), pp 431-437.

16. D.V. Shtansky, G Inden, *Phase Transformation in Fe-Mo-C and Fe-W-C Steels-II. Eutectoid Reaction of $M_{23}C_6$ Carbide Decomposition During Austenitisation*, Acta Materialia, V45 Nro 7 (1997) , pp 2879-2895.

17. Göran Molinder, *A Quantitative Study of Formation of Austenite and the Dissolution of Cementite at Different Austenitizing Temperatures for a 1,27% Carbon Steel*, Acta Metallurgica, V 4 (1956), pp 565-571.

18. F.S Ham, Journal of Physics and Chemistry of Solids, V6, 335, (1958)

19. F.V. Nolfi, P.G. Shewmon, J.S.Foster, *The Dissolution and Growth Kinetics of Spherical Precipitates*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, V 245 (1969), pp 1427-1433.

20. F.V. Nolfi, P.G. Shewmon, J.S.Foster, *The Dissolution Kinetics of Fe_3C in Ferrite – A Theory of Interface Migration*, Metallurgical Transactions Vol 1, (1970), pp 2291-2298

21. J.S. Kirkaldy, *Diffusion in Multicomponent Metallic Systems. II Solutions for Two-Phase Systems with Applications to Transformations in Steel*, Canadian Journal of Physics, V36 (1958), pp 907-916.

22. C. Wells, R.F. Mehl, Transactions of the American Institute of Mining Metallurgy Engineering, 145, 315-329, (1941)

23. R.F. Mehl, W.C.Hagel, Progress in Metal Physics V6 (1956), pp 74-134.

24. A. Hultgren, Transactions of ASM, V 39 (1947), pp 915

25. R. Gullberg, *Kinetics of Dissolution of $M_{23}C_6$ -Carbides in Austenite*, Journal of the Iron and Steel Institute, January (1973), pp59-65.

26. P.A. Wycliffe, G.R. Purdy, J.D. Emburdy, *Growth of Austenite in the Intercritical Annealing of Fe-C-Mn dual Phase Steels*, Canadian Metallurgical Quarterly, V20 Nro 3, (1981) pp 339-350.

27. J. Ågren, H. Abe, T. Suzuki, Y. Sakuma, *The Dissolution of Cementite in a low Carbon Steel During Isothermal Annealing at 700 °C*, Metallurgical Transactions A, V17 A (1986), pp 617-620.

28. Z.K. Liu, L. Hoglund, B. Jonsson, J. Ågren , *An Experimental and Theoretical Study of*

- Cementite Dissolution in an Fe-Cr-C Alloy*, Metallurgical Transactions A, V 22A (1991), pp 1745-1752.
29. Z.K. Liu, J. Agren, *Morphology of Cementite Decomposition in a Fe-Cr-C Alloy*, Metallurgical Transactions A. V 22A (1991), pp 1753-1759.
30. C. Zener, *Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solutions*, Journal of Applied Physics, V 20 (1949), pp 950-953.
31. M.J. Whelan, *On the Kinetics of Precipitate Dissolution*, Metal Science Journal, V 3 (1969) pp 95-97.
32. H.B. Aaron, D. Fainstein, G.R. Kotler, *Diffusion-Limited Phase Transformation: A Comparison and Critical Evaluation of the Mathematical Approximation*, Journal of Applied Physics, V 41 Nro 11 (1970), pp 4404-4410.
33. R.A. Tanzilli, R.W. Heckel, *Numerical Solutions to the Finite, Diffusion-Controlled, two-Phase, Moving-Interface Problem (With Planar, Cylindrical and Spherical Interface)*, Transaction of the Metallurgical Society of AIME, V 242 (1968), pp 2313-2321.
34. B. Karlsson, L.E. Larsson, *Homogenization by two-Phase Diffusion*, Material Science and Engineering, V 20 (1975), pp 161-170.
35. U.H. Tundal, N. Ryum, *Dissolution of Particles in Binary Alloys: Part I. Computer Simulations*, Metallurgical Transactions A, V 23A (1992), pp 433-444.
36. R.C. Reed, T. Akbay, Z. Shen, J.M. Robinson, J.H. Root, *Determination of Reaustenitisation kinetics in a Fe-0.4C steel using dilatometry and neutron diffraction*, Materials Science and Engineering A V256 (1998), pp 152-165.
37. R. Mancini, C. Budde, *Reaustenitisation in Fe-C Steels Revisited*, Acta Materialia, V47 Nro 10 (1999), pp 2907-2911.
38. J.B. Gilmour, G.R. Purdy, J.S. Kirkaldy, *Thermodynamics Controlling the Proeutectoid Ferrite Transformation in Fe-C-Mn Alloys*, Metallurgical Transactions, V3 (1972), pp 1455-1464.
39. R.C. Sharma, G.R. Purdy, J.S. Kirkaldy, *Kinetics of the Pearlite Reaction in Fe-C-Cr*, Metallurgical Transactions A, Vol 10A (1979), pp 1129-1139.
40. J.M. Vitek, S.S. Babu, E. Kozeschnik, *A Study of the Transition Kinetics from Para-Equilibrium to Ortho-Equilibrium*, Material Science and Technology, (2003), pp 139-148.
41. Z.K. Liu, J. Agren, *On the Transition from Local Equilibrium to Paraequilibrium*

During the Growth of Ferrite in Fe-Mn-C Austenite, Acta Metallurgica, Vol 37 Nro 12, (1989), pp 3157-3163.

42. G. Ghosh, G.B. Olson, *Simulation of Para-Equilibrium Growth in Multicomponent Systems*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 32A (2001) pp 455-467.

43. J. Ågren, *A Simplified Treatment of the Transition from Diffusion Controlled to Diffusion-less Growth*, Acta Metallurgica, Vol 37 Nro 1 (1989), pp 181-189.

44. M. J. Aziz, *Dissipation Theory Treatment of the Transition from Diffusion Controlled to Diffusionless Solidification*, Applied Physics Letters, V 43 Nro 6 (1983) pp 552-554.

45. D.E. Coates, *Diffusion-Controlled Precipitate Growth in Ternary Systems I*, Metallurgical Transactions, V3 (1972), pp 1203-1212.

46. T. Akbay, R.C. Reed, C. Atkinson, *Theory for Reaustenitisation from Ferrite-Cementite Mixtures in Fe-C-X Steels*, Acta Metallurgica et Materialia, V43 Nro 5 (1995), pp 2013-2031.

47. J. Ågren, *Numerical Treatment of Diffusional Reactions in Multicomponent Alloys*, Journal Physics Chemicals of Solids, V 43 Nro 4 (1982) pp 385-391.

48. J. Ågren, *Computer Simulations of the Austenite/Ferrite Diffusional Transformations in low Alloyed Steels*, Acta Metallurgica, V30 (1982), pp 841-851.

49. J. Ågren, *Computer Simulations of Diffusion-Controlled Precipitation and Dissolution of Carbides Particles in Steel*, Materials Science and Engineering, V 55 (1982) pp 135-141.

50. J. Ågren, G.P Vassilev, *Computer Simulations of Cementite Dissolution in Austenite*, Materials Science Engineering, V 64 (1984), pp 95-103.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos y técnicas utilizadas para obtener datos experimentales respecto de la cinética de disolución de carburos en el acero en estudio. Para esto se caracterizó química y microestructuralmente al material de partida. Luego se realizaron tratamientos térmicos de disolución de carburos y se procedió a la cuantificación de los carburos remanentes.

3.1 Cuantificación de microestructuras

En el planteo de un modelo que describa la cinética de una transformación de fases, la caracterización microestructural del material inicial aporta información muy importante.

En este análisis debe determinarse qué parámetros microestructurales caracterizan la distribución de las fases inicialmente presentes. En el caso del acero en estudio, cuya condición inicial corresponde a un tratamiento de globulización de carburos, el análisis involucra determinar la distribución de tamaños de los mismos. Para ello se midieron tamaños de partículas. Dado que las mediciones se realizan sobre áreas, se utilizó el método de Schwarz-Saltykov para correlacionar la distribución de tamaños en área con la correspondiente distribución de tamaños en volumen.

Luego de los tratamientos térmicos realizados, se midieron las fracciones de carburos mediante análisis de áreas. Con dicho análisis se logra determinar la fracción de carburos remanentes. Esta información experimental es suficiente para ajustar el modelo de disolución planteado, por lo que luego de los tratamientos térmicos no se determinaron las distribuciones de tamaños de carburos sino que solamente se determinó la fracción remanente de los mismos mediante el análisis de áreas.

Cuando se desean realizar mediciones microestructurales mediante metalografía cuantitativa, se debe elegir entre diferentes procedimientos. Esto involucra evaluar qué procedimiento es más eficiente en el sentido del esfuerzo para obtener una dada precisión. La confiabilidad del análisis está asociada al número de observaciones realizadas, y se tiene que cuando mayor es este número, se espera que sea menor la variabilidad relativa de las mediciones. Por ello es importante determinar además, cuántas mediciones son necesarias para alcanzar una determinada precisión.

3.1.1 Análisis de áreas

A continuación se describen las consideraciones generales del análisis de áreas.

Se supone un elemento de volumen cúbico de la muestra, de lado L , como en la Fig. 3.1. Dentro de este elemento se pueden tener infinitos planos paralelos a alguna de las caras del cubo, como el trazado en la figura a una altura z , pudiendo tomar z cualquier valor entre 0 y L . Si se considera que $A(z)$ es el área de intersección de un plano particular con todas las partículas de una segunda fase en la estructura, la fracción de área de dicho

plano que es ocupada por las partículas $A_A(z)$, es:

$$A_A(z) = \frac{A(z)}{L^2} \quad (3.1)$$

donde :

$$A(z) = A1 + A2 + A3 + A4 + A5 + A6 + A7$$

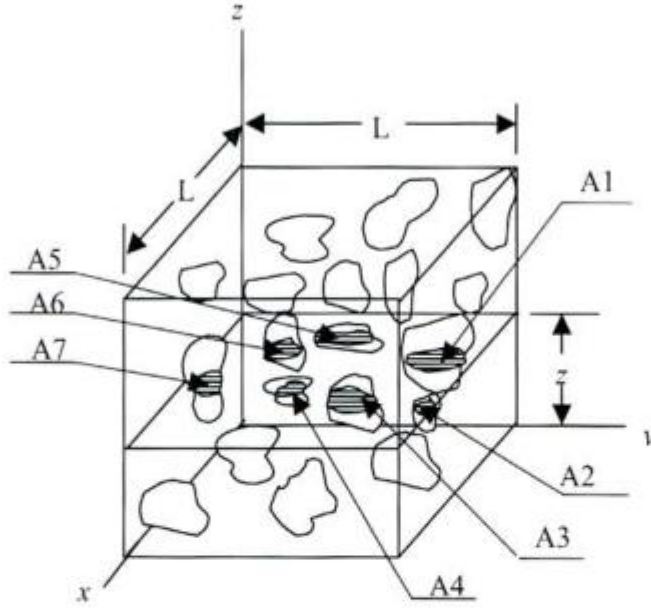


Figura 3.1: Intersección de un plano de ensayo con un elemento de volumen cúbico.

El valor esperado de $A_A(z)$, promediado en todo el dominio de z , o sea, en todas las posiciones posibles para un plano de ensayo en el elemento de volumen, es:

$$E(A_A) = \overline{A_A} = \int_0^L A_A(z) f(z) dz \quad (3.2)$$

Donde $f(z)$ es la probabilidad de encontrar un plano de ensayo entre z y $z+dz$. Si los planos están uniformemente distribuidos, esta probabilidad es la misma para cualquier plano, entonces:

$$f(z) = \frac{dz}{L} \quad (3.3)$$

Reemplazando las ecuaciones (3.1) y (3.3), en (3.2), se tiene:

$$\overline{A_A} = \int_0^L A_A(z) \frac{dz}{L} = \int_0^L \frac{A(z) dz}{L^3} \quad (3.4)$$

La cantidad $A(z)dz$ es, en el limite, el volumen de las partículas contenidas en una delgada capa de espesor " dz " ubicada en la posición " z ". Por lo que la integral:

$$\int_0^L A(z) \Delta z \quad (3.5)$$

es el volumen total V de precipitados, en la muestra cúbica de volumen L^3 . Sustituyendo (3.5) en (3.4), se obtiene:

$$\text{Fracción de área ocupada por precipitados} = \overline{A_A} = \frac{V}{L^3} = V_V = \text{Fracción de volumen ocupada por precipitados} \quad (3.6)$$

Esta relación es válida cuando la distribución volumétrica de las partículas es homogénea. Si este no es el caso, la relación puede mantenerse cuando se conoce el patrón de distribución de partículas y las mediciones se realizan de manera tal que se lo considera (por ejemplo, estableciendo zonas de muestreo). Consecuentemente, no es necesario que deban evaluarse planos con orientaciones aleatorias en un análisis de fracciones en volumen. Puede ser necesario analizar más de un plano de pulido debido a que un plano contenga insuficientes características, pero los sucesivos planos de análisis pueden ser paralelos [1-2].

La relación (3.6) posibilita inferir características en volumen (fracción de volumen de precipitados) de un material, a partir de las mediciones en un plano (fracción de área de partículas en el plano de pulido).

3.1.2 Distribución de tamaños

A continuación se describe el método de Schwarz-Saltykov para determinar la distribución de tamaños en volumen a partir de la distribución en áreas.

Las partículas son consideradas como esféricas. Los tamaños medidos de las mismas se dividen en grupos o intervalos de clases (normalmente entre 7 y 15 grupos). Luego de elegirse el número de grupos "k" en que se dividirán las mediciones, se determina un valor " Δ " como el cociente entre el diámetro máximo medido y el número de grupos elegido. Se asigna como diámetro a las partículas del primer grupo el valor " Δ ", a las partículas del segundo grupo se les asigna un diámetro de 2Δ , etc., y las partículas del último grupo, o sea las de mayor tamaño, tendrán un diámetro asignado $k\Delta$. Debe notarse que en cada grupo se tendrán partículas con diámetros reales entre $n\Delta$ y $(n+1)\Delta$ pero se les asigna un diámetro único $(n+1)\Delta$.

Las partículas correspondientes al grupo de diámetro asignado Δ , pueden formar en el plano de pulido secciones con diámetros iguales o menores que Δ . Esto se observa en la Fig. 3.2, en la que se esquematizan partículas de diámetro $D = \Delta$ siendo interceptadas por un plano de pulido.

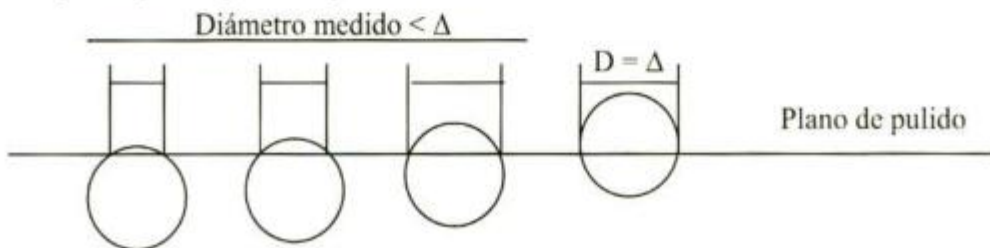


Figura 3.2 Partículas de diámetro asignado Δ generando secciones con áreas diferentes en función de sus posiciones respecto del plano de pulido.

Las partículas con diámetros 2Δ podrán formar con el plano de pulido secciones correspondientes a los grupos 1 y 2 (con diámetros de 0 a Δ y de Δ a 2Δ respectivamente). Partículas del último grupo (de diámetro $k\Delta$) podrán formar secciones de todos los grupos.

Para especificar el número de secciones en un área, se debe indicar el tamaño del grupo y el de la partícula de la que fue derivado. Se tiene la siguiente notación:

$N_A(i,j)$ = Número de secciones del grupo " i " (partículas con diámetro medido entre $(i-1)\Delta$ y $i\Delta$) generado por partículas del grupo " j " (con diámetro asignado $j\Delta$ donde $j \geq i$). El número total de secciones del primer grupo (diámetros entre 0 y Δ), es:

$$N_A(1) = \sum_{j=1}^k N_A(1, j) \quad (3.7)$$

Similarmente, el número total de secciones del grupo " i " (diámetros entre $(i-1)\Delta$ y $i\Delta$), es:

$$N_A(i) = \sum_{j=i}^k N_A(i, j) \quad (3.8)$$

Para relacionar el número de secciones observadas en el plano de pulido con número de esferas en unidad de volumen " N_V ", se considera lo siguiente:

La intersección de esferas del j th grupo (diámetro asignado $j\Delta$) con el plano de pulido, puede formar secciones del i th grupo (diámetros entre $(i-1)\Delta$ y $i\Delta$). Esto se observa en la Fig.3.3.

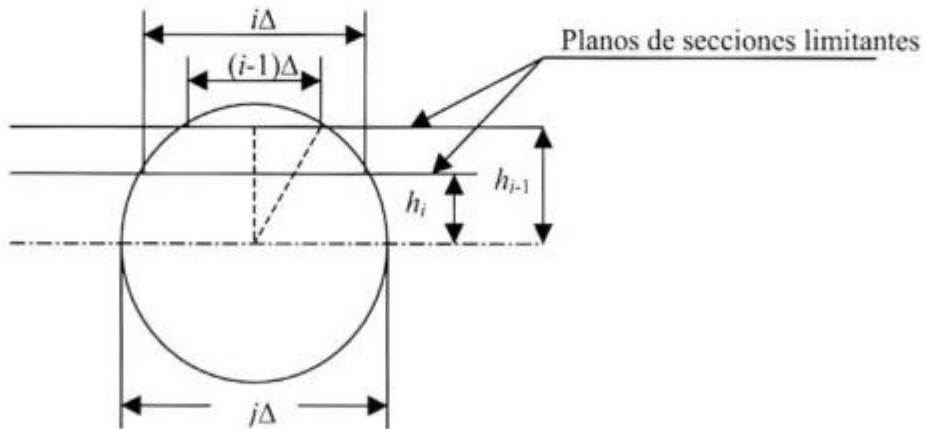


Figura 3.3. Esquema de una esfera que al ser interceptada por el plano de pulido puede generar secciones de diámetros menores [1].

La distancia entre el plano de pulido y el centro de estas esferas estará entre h_i y h_{i-1} . Consecuentemente, los centros de las partículas se encontrarán en un volumen delineado por planos paralelos al plano de pulido a una distancia h_i y h_{i-1} en ambos lados del plano de pulido, como se esquematiza en la Fig. 3.4

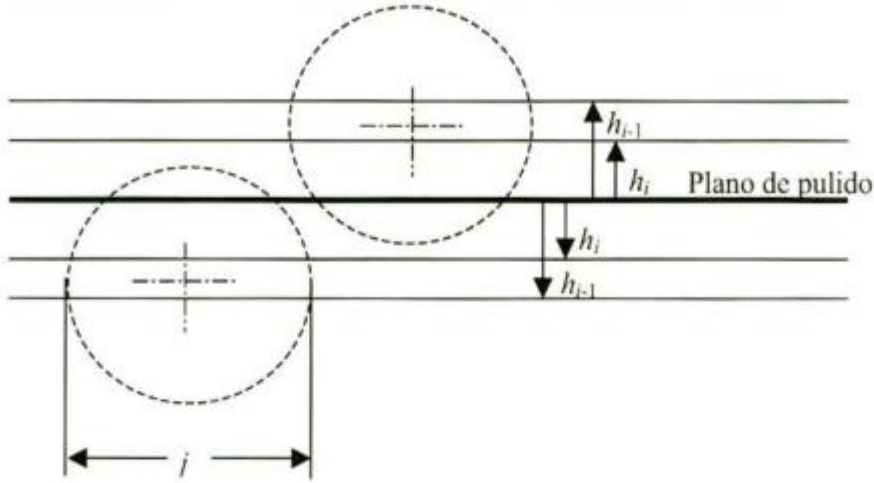


Figura 3.4: Esquema en el que se muestran dos partículas del grupo $j\Delta$ ubicadas en ambos lados del plano de pulido. Al ser interceptadas por este último, forman secciones con diámetros del grupo i .

Para un área de 1mm^2 , el volumen conteniendo los centros de estas partículas ($D=j\Delta$) es:

$$V_{D=j\Delta} = 2[(h_{i-1}) - h_i] \times (1\text{mm}^2) \quad (3.9)$$

Si en la unidad de volumen hay $N_V(j)$ partículas con diámetro igual a $j\Delta$, entonces el número de secciones con diámetros entre $(i-1)\Delta$ y $i\Delta$ está dado por:

$$N_A(i, j) = V_{D=j\Delta} N_V(j) = 2[(h_{i-1}) - h_i] \times N_V(j) \quad (3.10)$$

El volumen entre h_i y h_{i-1} es expresado más convenientemente en términos del diámetro de la partícula ($j\Delta$) y los diámetros de las secciones $[(i-1)\Delta$ a $i\Delta]$, (Fig. 3.3) lo cual da:

$$N_A(i, j) = N_V(j)\Delta \left[\sqrt{j^2 - (i-1)^2} - \sqrt{j^2 - i^2} \right] \quad (3.11)$$

Esta es la ecuación básica de Saltykov que relaciona el número de secciones en unidad de área con el número de partículas en unidad de volumen para esferas de un cierto diámetro.

Cuando la distribución de partículas está representada por esferas de tamaño discreto, la ecuación (3.11) es aplicada separadamente a cada grupo. Los coeficientes que relacionan los N_A 's a los N_V 's, se determinan sustituyendo los correspondientes valores enteros de j e i .

Por ejemplo, para un caso en que las partículas son divididas en tres grupos, la ecuación (3.7) queda:

$$N_A(1) = N_A(1,1) + N_A(1,2) + N_A(1,3) \quad (3.12)$$

Procediendo de la misma manera para los grupos 2 y 3, reemplazando los N_A 's mediante la ecuación (3.11), se obtiene un sistema de ecuaciones a resolver para los N_V 's [1]. El número total de partículas por unidad de volumen resulta:

$$N_V = N_V(1) + N_V(2) + \dots + N_V(k) \quad (3.13)$$

3.1.3 Errores en las mediciones

3.1.3.1 Validez de las ecuaciones

Las ecuaciones (3.1-3.6) son válidas en el caso de que las mediciones se realicen en dos dimensiones. En metalografía se presentan dos casos comunes en los cuales esta condición no es satisfecha. Uno de ellos se da cuando se forman relieves en la superficie de la muestra debidos a pulido o revelado diferencial (el reactivo químico utilizado disuelve preferencialmente ciertas fases o regiones) Fig 3.5 (a). El otro caso se presenta cuando se observa a través de una película de muestra, como en microscopía electrónica de transmisión, Fig 3.5 (b).

Cuando se presenta uno de los dos casos y se realizan mediciones de fracciones de áreas, lo valores obtenidos deben corregirse, para lo cual se han desarrollado ecuaciones que tienen en cuenta los mencionados efectos [1]:

$$A_A' = A_A + \left(\frac{S_V t}{4} \right) \quad (3.14)$$

Donde: A_A' = fracción de área de partículas total, proyectada u observada
 S_V = Superficie por unidad de volumen de las partículas
 A_A = fracción de área verdadera. $A_A = V_V$ como se demostró en 3.1.1

La definición del espesor “ t ” puede verse en la Fig 3.5, y debe ser pequeño comparado con el tamaño de las partículas para permitir la aplicabilidad de las ecuaciones (3.14) en las mediciones sobre superficies.

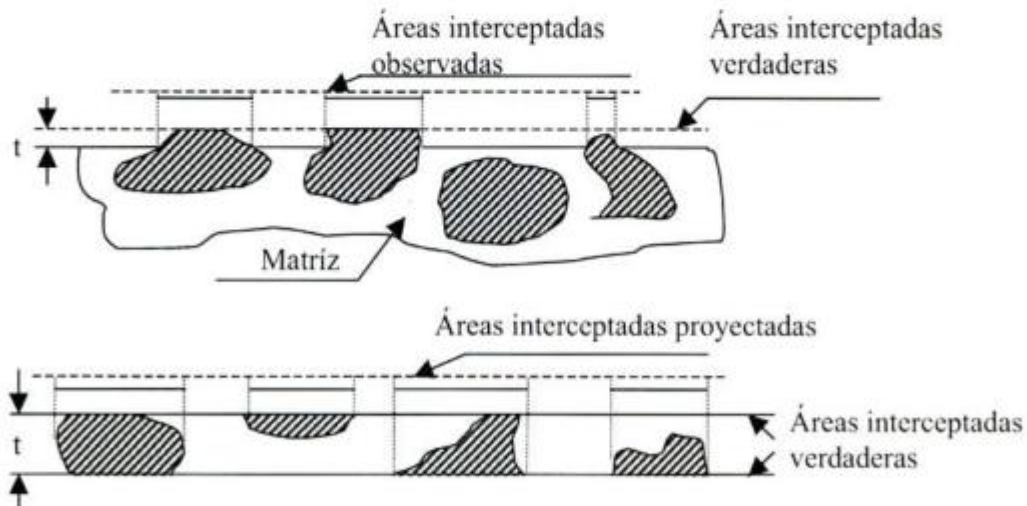


Figura 3.5: Efectos de profundidad. (a) Disolución preferencial de la matriz; (b) superposición por proyección de imágenes mediante transmisión [1].

3.1.3.2 Errores estadísticos

Se seguirá el tratamiento de Hilliard y Cahn [3] para estimar el número de mediciones a realizar para alcanzar un cierto nivel de error.

Se considera que la fase cuya fracción se desea medir, se presenta como cantidades discretas, *e.g.*, partículas distribuidas en forma aleatoria sobre el plano de pulido.

Por simplicidad, parámetros estructurales que en la práctica están sujetos a variaciones continuas, serán tratados como cantidades discretas. Esto no afecta los resultados finales del análisis [3]. Con esto, se puede considerar que cada subárea seleccionada contiene " m_i " partículas de la fase a medir con áreas " a_i ", " m_2 " con área " a_2 " y así sucesivamente. Entonces, la fracción de área esperada de partículas, promediando las mediciones sobre un cierto número de subáreas de igual tamaño " A ", es:

$$\overline{A_s} = \frac{\sum_i \overline{m_i} a_i}{A} \quad (3.15)$$

donde $\overline{m_i}$ es el número promedio de partículas de área " a_i ", Dado que las partículas están distribuidas aleatoriamente, el número de partículas de un dado tamaño " a ", apareciendo dentro de un área dada, seguirá una distribución de Poisson. Por lo tanto se tendrá para la varianza:

$$\sigma_{m_i}^2 = \overline{m_i} \quad (3.16)$$

El valor esperado $\overline{x}$ de una variable discreta x es:

$$\overline{x} = \sum_i x_i p(x_i) \quad (3.17)$$

donde $p(x_i)$ es la probabilidad asociada al valor " x_i ".

La precisión en la medición de una variable puede estimarse mediante el uso de la desviación estándar " σ_x " definida por:

$$\sigma_x^2 = \sum_i (x_i - \overline{x})^2 p(x_i) = \sum_i x_i^2 p(x_i) - \overline{x}^2 \quad (3.18)$$

Además, una función lineal:

$$Y = c_1 y_1 + c_2 y_2 + \dots + c_n y_n \quad (3.19)$$

donde las " c_i " son constantes, tiene desviación estándar:

$$\sigma_Y^2 = (c_1 \sigma_{y_1})^2 + (c_2 \sigma_{y_2})^2 + \dots + (c_n \sigma_{y_n})^2 \quad (3.20)$$

Combinando las ecuaciones (3.15), (3.16) y (3.20) se obtiene:

$$\sigma_{A_s}^2 = \frac{\sum_i m_i a_i^2}{A} \quad (3.21)$$

aplicando la ecuación (3.18) la ecuación (3.21) puede re-escribirse como:

$$\sigma_{A_s}^2 = \left(\frac{\overline{M_a}}{A^2} \right) \left(\sigma_a^2 + \overline{a}^2 \right) \quad (3.22)$$

Donde $\overline{a}$ es el valor esperado del área de las partículas individuales y $\overline{M_a}$ es el número total esperado de partículas.

Normalmente se está más interesado en el valor relativo del error que en su magnitud absoluta, por lo que se divide la ecuación (3.17) por:

$$\overline{A_A^2} = \left(\overline{M_a} \frac{\overline{a}}{\overline{A}} \right)^2 \quad (3.23)$$

para obtener:

$$\frac{\sigma_{A_A}^2}{\overline{A_A^2}} = \left(\frac{1}{\overline{M_a}} \right) \left[\left(\frac{\sigma_a}{\overline{a}} \right)^2 + 1 \right] \quad (3.24)$$

El parámetro $(\sigma_a / \overline{a})$ es una medición adimensional del grado de dispersión en la distribución de tamaños de partículas en el plano de pulido. Si el número de partículas medidas no es muy pequeño, es justificable reemplazar $\overline{a}$ y σ_a por estimaciones experimentales de estas cantidades. También se puede reemplazar $\overline{M_a}$ por M_a , el número de partículas verdaderamente observado en la subárea. De esta manera, la varianza y el error relativo, pueden estimarse mediante parámetros determinados sobre el plano de pulido.

3.1.3.3 Otros errores

Otras fuentes de error son:

- La longitud mínima medida en la pantalla del microscopio electrónico de barrido, dicha longitud es de 28 nm (a 8000 X).
- La consideración de partículas como esferas en casos de formas muy variadas.
- La elección de la subárea de medición, la cual puede contener zonas en las que se produjeron segregaciones durante la fabricación del material.

3.2 Ensayos realizados

3.2.1 Análisis químico

La determinación de la composición química del material en estudio se realizó mediante espectrometría de emisión óptica.

La técnica de emisión óptica utiliza una chispa de alta energía, creada a través de un espacio lleno de argón entre un electrodo y la muestra a ser analizada. La chispa genera una emisión de radiación desde la muestra excitada, con longitudes de onda características de la composición elemental.

Se utilizó un espectrómetro de emisión óptica ARL (Applied Research Laboratories) 4460. Se analizaron los elementos C, Mn, S, P, Si, Ni, Cr, Mo, V, Cu, Sn, As, Al, Ca, Nb, Ti y B.

3.2.2 Tratamientos térmicos de disolución de carburos

3.2.2.1 Equipo utilizado

Para realizar los tratamientos térmicos de austenización y disolución de carburos se utilizó un equipo DSI Gleeble 3500.

El equipo Gleeble es un simulador ciclos termomecánicos de interés y aplicación en la industria. Por ejemplo, se puede simular tratamientos de austenización y ciclado térmico. También se puede aplicar simultáneamente deformación en tracción o compresión.

El equipo dispone de una cámara en la que se pueden realizar ensayos con atmósfera controlada, como vacío, atmósfera de argón, mezclas de gases, según los requerimientos del ensayo.

El sistema de calentamiento es de resistencia directa con control mediante lazo cerrado, alcanzando velocidades de calentamiento de hasta 10000 °C/seg. La temperatura es medida mediante termocuplas, y dependiendo del tipo utilizado, es posible el control de temperaturas hasta 1700 °C ó 3000 °C con una precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$. El enfriamiento puede realizarse: por conducción de calor a través de las mordazas, ó si se requieren mayores velocidades de enfriamiento, por inyección de aire, agua ó mezclas de aire y agua.

El sistema mecánico está provisto de válvulas servo-hidráulicas combinadas con un sistema hidráulico, y permiten velocidades máximas de 1 m/seg y una fuerza máxima de 98 kN.

La adquisición de datos y control se realiza por medio de un equipo de computación que opera mediante interfases gráficas de usuario. Esta última facilita la programación de las operaciones a simular.

3.2.2.2 Ciclos térmicos realizados

Para los ensayos se prepararon probetas de 80 mm de largo por 10 mm de ancho, con el espesor correspondiente al material original.

Para el control de la temperatura se utilizaron termocuplas de chromel-alumel (tipo K), que fueron soldadas a la superficie de las probetas como se observa en la Fig 3.6.

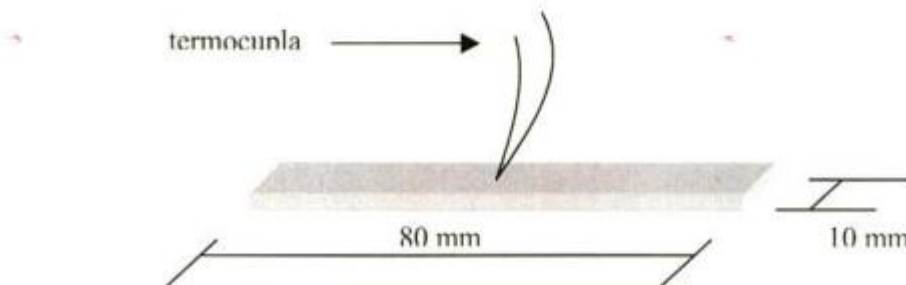


Figura 3.6: Esquema de una probeta sometida a los ciclos térmicos
Se simularon tratamientos térmicos que consistieron en rápidos calentamientos

hasta la temperatura de austenización, permanencia a esa temperatura un tiempo determinado y rápido enfriamiento hasta temperatura ambiente (templado). En la Fig 3.7 se presenta un ciclo típico simulado.

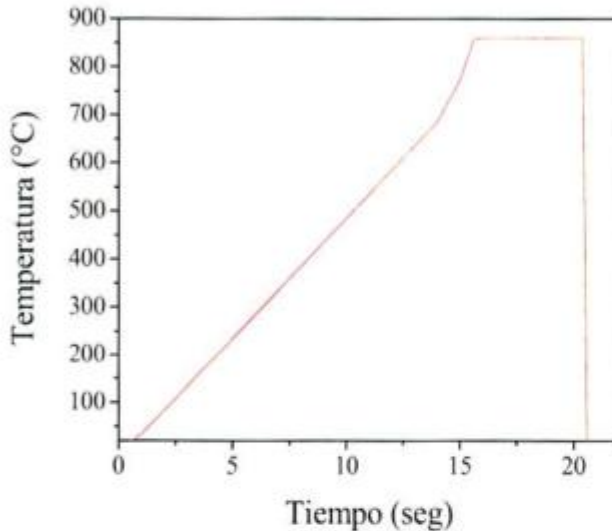


Figura 3.7: Ciclo térmico simulado en Gleeble para 5 seg de permanencia a $T_{\text{aust}}=860^{\circ}\text{C}$

3.2.3 Análisis de microestructuras

3.2.3.1 Material inicial

Para el análisis de la microestructura correspondiente al material inicial, se cortaron muestras que fueron pulidas mecánicamente hasta papel 1200, y luego mediante paño con pasta de diamante de $3\text{ }\mu\text{m}$.

Para revelar microestructuras en aceros, normalmente se utilizan reactivos químicos como meta bisulfito de sodio, solución de HCl, nital, picral, entre otros, dependiendo de la característica microestructural de interés. A fin de encontrar el reactivo químico más adecuado para realizar cuantificaciones se realizaron diversas pruebas de revelado. Se probaron soluciones de metabisulfito de sodio al 17 %, soluciones de Nital y Picral al 2 % y una solución de Nital y Picral en relación 1:1.

Las soluciones de nital y picral revelan la microestructura mediante la disolución preferencial de la matriz. De esta manera los carburos forman relieves respecto de la matriz introduciendo errores del tipo descrito en 3.1.3.1, durante las mediciones. La solución de metabisulfito de sodio, al reaccionar en la superficie del metal, deposita una capa de óxido-sulfuro-sulfato compleja, la cual es coloreada en tonos de marrón [4], minimizando el ataque preferencial. Por esto, la solución de metabisulfito de Na fue la utilizada para la determinación de la distribución de tamaños de carburos en el material inicial.

3.2.3.2 Material tratado térmicamente

Para realizar la cuantificación de las fracciones de carburos remanentes luego de los tratamientos térmicos, se procedió a cortar transversalmente las probetas de modo que se pueda examinar el plano correspondiente a la ubicación de las termocupas, como se

esquematiza en la Fig 3.8. Posteriormente, las probetas fueron pulidas mecánicamente hasta papel 1200 y en paño con pasta de diamante de 3 μm .

Para revelar las microestructuras, nuevamente se realizaron pruebas con los reactivos mencionados en 3.2.3.1. Se encontró que la solución compuesta de nital 2% y picral 2% en relación 1:1, es la más adecuada. Con ella se obtuvieron buenos contrastes y definición y se observó leve disolución preferencial de la matriz.

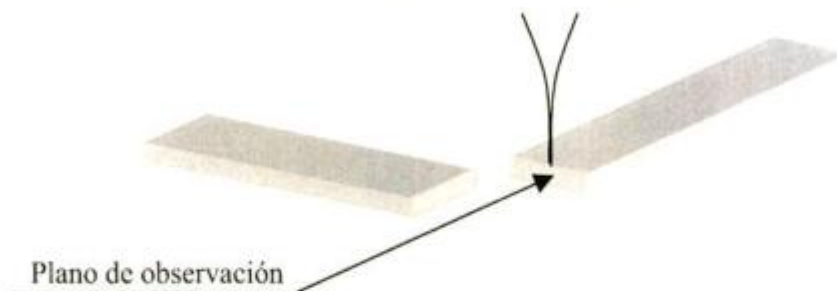


Figura 3.8: Esquema del corte de las probetas ensayadas para su observación metalográfica

3.2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y análisis de toda clase de superficies. Consta de las siguientes partes:

Una columna óptico-electrónica generadora del haz de electrones que inciden sobre la superficie de la muestra; un sistema de doble deflexión del haz electrónico; un sistema de detección de señales originadas por la superficie de la muestra; un sistema de amplificación de dichas señales y un sistema de visualización de las imágenes.

El haz de electrones se genera por efecto termoiónico, aplicando una corriente eléctrica a un filamento de tungsteno, que actúa como cátodo. Luego, el haz es acelerado y convenientemente focalizado.

Las bobinas del sistema de deflexión desplazan el haz de electrones sobre la muestra de manera de explorar una región seleccionada. Las mismas señales que se aplican a las bobinas deflectoras se utilizan para desplazar el haz del tubo de rayos catódicos; de esta manera existe una correspondencia "punto a punto" entre el barrido de la superficie de la muestra y el barrido en la pantalla fluorescente del tubo de visualización.

El haz de electrones incidente es de alta energía (20-30 kV), y al incidir sobre la superficie de la muestra, genera un conjunto de señales que pueden ser detectadas independientemente, convertidas a pulsos eléctricos y amplificadas convenientemente.

Si con alguna de las señales se modula la intensidad del tubo de rayos catódicos, se obtendrá en la pantalla un registro de la información que esa señal ha recogido de la superficie de la muestra durante el barrido del haz [5]. Se puede obtener información respecto de la composición, morfología y topografía de regiones cercanas a la superficie de la muestra analizada, dependiendo del tipo de detector utilizado.

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30.

3.2.4 Métodos de medición

Las mediciones de los tamaños de carburos en el material inicial se realizaron sobre micrografías impresas empleando una regla milimetrada. Estas micrografías se obtuvieron mediante el SEM. Se optó por una magnificación de 8000 X dado que con menores magnificaciones se tienen demasiadas partículas y con mayores magnificaciones se necesita mayor tiempo para obtener imágenes. Se consideró a las partículas como esferas y se midieron sus diámetros. Las correspondientes áreas se determinaron como:

$$a = \pi \frac{D^2}{4} \quad (3.25)$$

Las mediciones de fracciones de áreas de carburos luego de los tratamientos térmicos, se realizaron directamente durante las observaciones en el SEM. Nuevamente se consideraron a las partículas como esferas, se midieron sus diámetros y se sumaron las correspondientes áreas calculadas con (3.25). La fracción de área de carburos resulta del cociente entre el área de los mismos y el área total observada y la fracción en volumen se deduce de (3.6).

En la Fig 3.9 se observa una foto correspondiente a una probeta tratada 20 minutos a 860 °C, en la que se muestran mediciones del diámetro de los carburos.



Figura 3.9: Micrografía obtenida con SEM, muestra tratada 20 min a 860 °C.

Se realizaron mediciones de carburos hasta obtener un error entre 6 y 8 %, para los casos en que la fracción de carburos es mayor a 1%. Estos errores se estimaron reemplazando las áreas de carburos determinadas mediante la ecuación (3.25) en la ecuación (3.24). A partir de la ecuación (3.24) lo dicho supone la medición de más de 500 partículas sobre el plano de pulido. Esta ecuación incluye además, un término que considera el grado de dispersión de la distribución de tamaños y, como se observa en la Fig 3.9, esta dispersión es grande con lo que se debieron medir hasta 800 partículas en algunos casos. Con fracciones de carburos menores a 1 %, se amplió el límite de error.

Referencias

1. R.T. DeHoff, F.N. Rhines, *Quantitative Microscopy*, Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill, (1968)
2. J.C. Russ, *Practical Stereology*, Plenum Press, (1986)
3. J.E. Hilliard, J.W. Cahn, *An Evaluation of Procedures in Quantitative Metallography for Volume Fraction Analysis*, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Vol 221, (1961), pag 344-352,
4. L. E. Samuels, *Optical Microscopy of Carbon Steels*, American Society for Metals, Metal Park, Ohio, 1980.
5. M. Ipohorski, *Microscopía Electrónica de Barrido*, Instituto de Tecnología, UNSAM-CNEA, (1996)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos con las técnicas descritas en el Capítulo 3. Además, se comentan algunos inconvenientes encontrados y los procedimientos seguidos para evitarlos.

4.1 Caracterización del material de partida

El material en estudio se presenta en forma de láminas con un espesor de 1,1 mm y un ancho de 230 mm.

4.1.1 Análisis químico

Se trata de un acero de alto carbono con manganeso, cromo y silicio tal como se puede observar en la tabla 4.1, en la que se presentan los resultados del análisis químico.

C	Mn	Si	Cr	Ni	Al	S	P
0,69 %	0,76 %	0,20 %	0,23 %	0,04 %	0,036 %	0,007	0,016 %

Mo	V	Cu	Sn	As	Ca	Nb	Ti	B	N	O	H
0,01 %	-	0.05 %	0.002%	-	1 ppm	0,004 %	0.002 %	1 ppm	-	-	-

Tabla 4.1 Composición química del material en estudio

4.1.2 Análisis microestructural

La microestructura consiste en ferrita y carburos globulizados. Se observa una amplia distribución de tamaños de carburos, encontrándose que los más grandes se ubican en los bordes de grano ferríticos y los más pequeños en el interior de dichos granos (Figs 4.1 y 4.2).

En la Fig 4.1 se presentan micrografías obtenidas mediante SEM de muestras cuya microestructura se reveló utilizando la solución de nital. Se puede observar cómo el nital disolvió preferencialmente la matriz de ferrita. Soluciones de picral y nital más picral mostraron el mismo efecto.

En la Fig 4.2 se presentan micrografías, obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), de muestras cuya microestructura fue revelada usando la solución de metabisulfito de sodio.

Como se dijo previamente, el metabisulfito de sodio deposita sobre la superficie del acero los productos de la reacción química por lo que no se presenta el efecto de disolución preferencial.

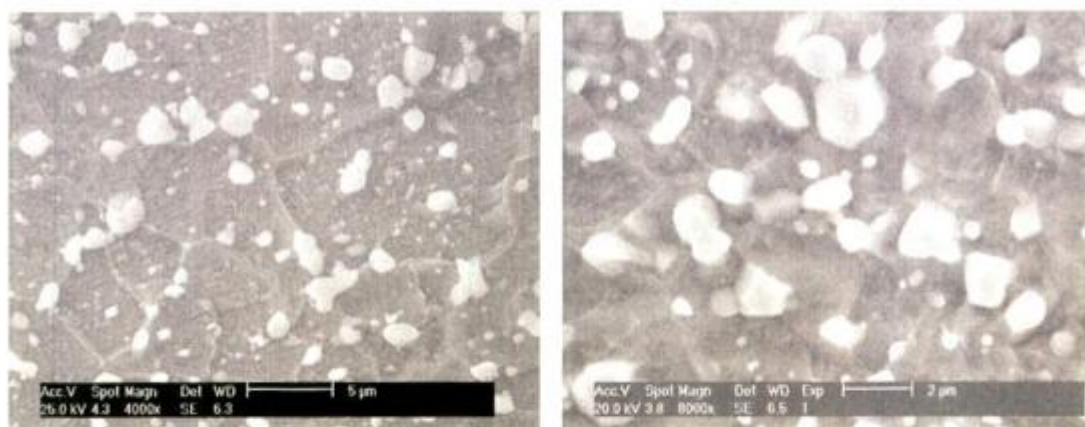


Figura 4.1 Material inicial; microestructura revelada con Nital

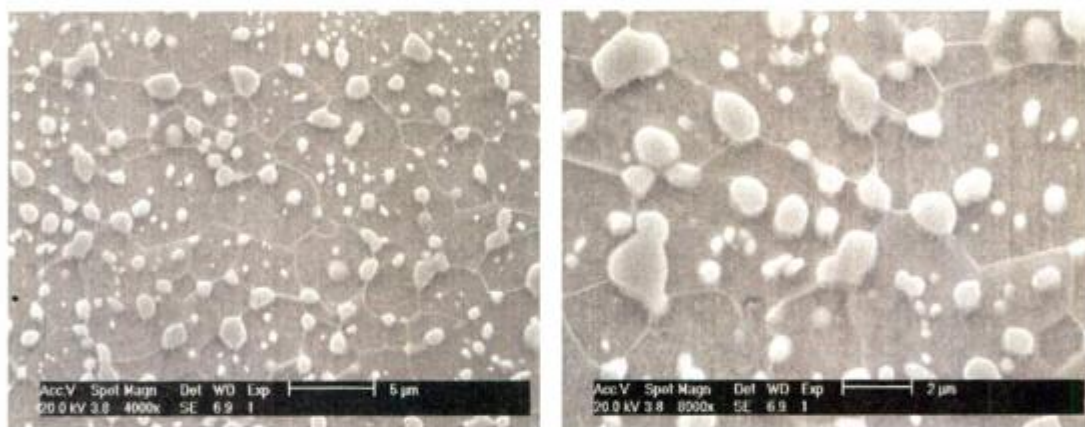


Figura 4.2 Material inicial; microestructura revelada con metabisulfito de Na 17%.

4.1.3 Distribución de tamaños

Se determinó la distribución de tamaños de carburos en volumen a partir de la distribución de secciones en áreas. Se consideró a los carburos como esféricos y se midieron los diámetros de las secciones observadas con una regla milimetrada sobre micrografías impresas. Mediante (3.25) se determinó la correspondiente área de los carburos.

Se eligió una magnificación de 8000 X (Fig. 4.2) (ver 3.2.3.4). Se midió un total de 1078 carburos (18 subáreas de $15,6 \times 11,5 \mu\text{m}^2$). El diámetro máximo medido fue de $2,85 \mu\text{m}$.

En el procedimiento de Schwarz-Saltykov se considera que las secciones más pequeñas medidas en el plano de pulido, pudieron haberse formado por la intersección de las partículas más grandes con el mismo. Para determinar el número de partículas pequeñas por unidad de volumen, se realizan sucesivas restas de las contribuciones de partículas más grandes. Esto se hace evaluando la probabilidad de estas contribuciones.

En la descripción del método (3.1.2) se menciona que la cantidad de grupos k , en que se dividen las mediciones, puede elegirse entre 7 y 15. Elegir valores de k próximos a

15 supone una mejor descripción de la curva de distribución de las mediciones, pero a mayor número de grupos, será menor la cantidad de valores en cada uno de ellos. Es posible entonces, que se obtenga valores negativos de N_V para los grupos de partículas más pequeños. Esto sucedió al dividir las mediciones en 15 grupos. El grupo de partículas más pequeño recibió pocas mediciones y se obtuvo $N_V < 0$ para este grupo. Luego se eligió $k=10$ grupos, con lo que $\Delta = 0,285 \mu\text{m}$ (Ver 3.1.2), obteniéndose $N_V > 0$ para todos los grupos por lo que se adoptó este valor para k .

En la Fig. 4.3 se muestra la distribución de tamaños en área. En la Fig. 4.4 se muestra la distribución de tamaños en volumen, obtenida mediante la aplicación del método de Schwarz-Saltykov y en la figura 4.5 se presenta el ajuste de estos resultados experimentales a una distribución tipo Log-Normal.

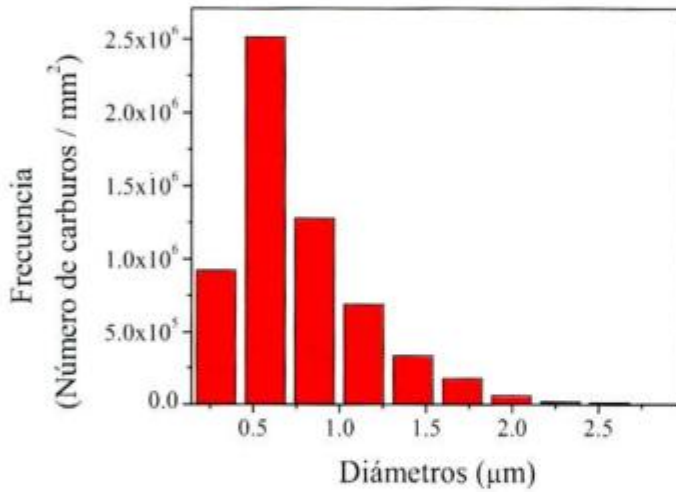


Figura 4.3 distribución de tamaños en área

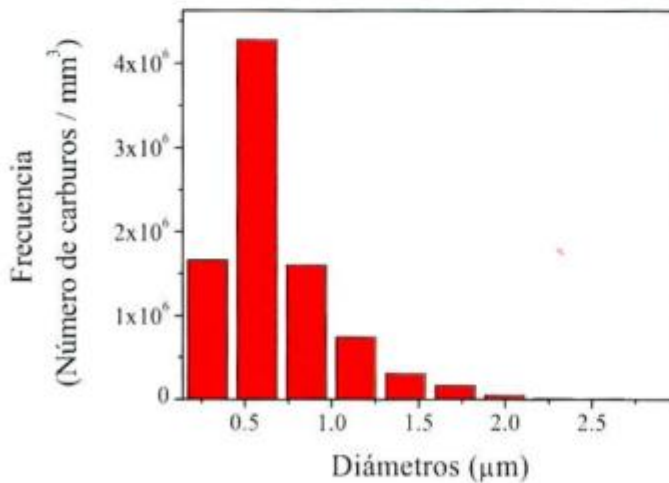


Figura 4.4: Distribución de tamaños en volumen

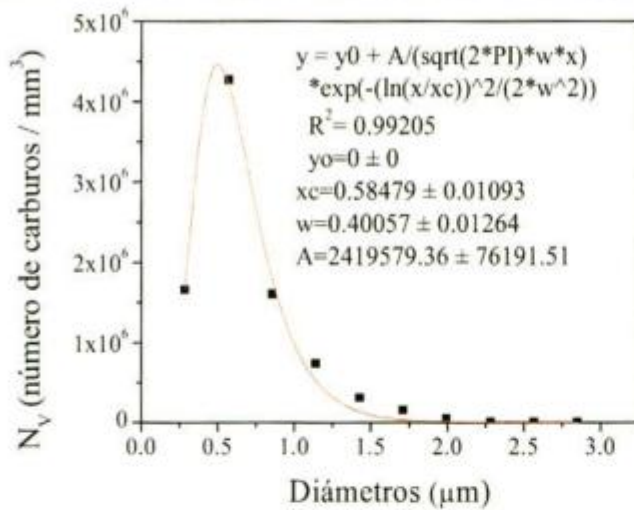


Figura 4.5 Ajuste de los resultados a una distribución Log-Normal

Dado que el número de carburos por unidad de volumen total (N_v) es simplemente la suma de los valores correspondientes a todos los grupos, se determinó la fracción correspondiente a cada uno de estos como el cociente:

$$\text{Fracción_de_Carburos_Clase}(i) = \frac{N_v(i)}{N_v}$$

Las fracciones de carburos correspondientes a cada grupo se muestran gráficamente en la figura 4.6.

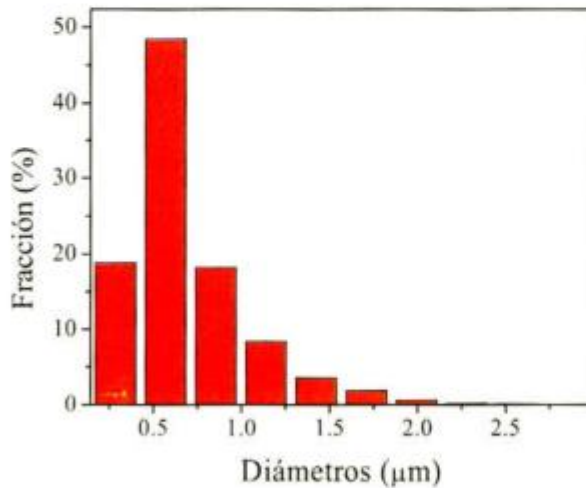


Figura 4.6 Fracciones del total de carburos correspondientes a los grupos elegidos.

El gráfico de la Fig 4.5 muestra que los tamaños de las partículas medidas siguen una distribución log-normal. El tamaño medio de los carburos es 0,58 μm con una desviación de 0,4 μm . Es decir, el material presenta una amplia distribución de tamaños de carburos.

4.2 Simulaciones de tratamientos térmicos

4.2.1 Tratamientos térmicos de austenización y disolución de los carburos

Las temperaturas y tiempos de austenización ensayados, se presentan en la tabla 4.2.

T_{aust}	Tiempo de austenización (segundos)							
840 °C	5	20	60	300	600	1200	1800	3600
860 °C	5	20	60	300	600	1200	1800	3600

Tabla 4.2 Datos de los tratamientos térmicos simulados

Con el fin de minimizar el efecto de las transformaciones durante el calentamiento, las probetas fueron calentadas rapidamente hasta la temperatura de transformación isotérmica. Se aplicaron velocidades de calentamiento de 50 °C/seg hasta 700 °C y luego de 100 °C/seg hasta la temperatura de transformación, con lo que el tiempo de calentamiento desde A1 hasta la temperatura de transformación fue de entre 1 y 2 segundos. En la Fig. 4.7 se muestra la porción ampliada de una curva de calentamiento en la que se observa el momento en que se alcanza la temperatura de austenización.

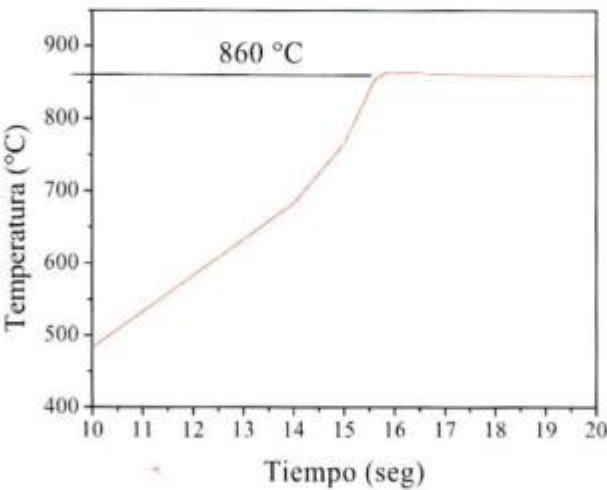


Fig 4.7 Porción ampliada de la curva calentamiento de un tratamiento térmico simulado (temperatura de austenización: 860 °C).

En los primeros ensayos, luego del tratamiento de austenización, las piezas fueron templadas mediante enfriamiento por chorro de aire y conducción de calor a través de las mordazas del equipo, las cuales están refrigeradas con agua. Con este método se alcanzaron velocidades de enfriamiento del orden de 250 °C/seg.

En los casos en que los tiempos de austenización no superaron los 60 segundos, se verificó mediante las observaciones metalográficas, la formación de agregados de ferrita y carburos durante el enfriamiento. Además se pudo observar un cambio de pendiente en las curvas de temperatura vs tiempo registradas mediante las termocupas soldadas a las probetas (Fig. 3.6). Este efecto se le atribuyó a la inhomogeneidad en la composición química luego del austenizado, debida a los cortos tiempos de tratamiento. La presencia de las formaciones de ferrita y carburos dificulta la cuantificación de los carburos remanentes. Para aumentar la velocidad de enfriamiento se utilizó una mezcla de aire y agua pulverizada. Con esto se evitó la formación de agregados de ferrita y carburos en el enfriamiento, pues se lograron altas velocidades de enfriamiento, del orden de 1000 °C/seg (Fig 4.8 b). Esto debió realizarse en las probetas tratadas durante tiempos menores a 60 segundos.

En la Fig. 4.9 se muestran micrografías de probetas que fueron templadas con chorro de aire y con chorro de aire y agua respectivamente, luego de un austenizado de 5 segundos a 860 °C. Se puede observar la presencia de agregados de ferrita y carburos en el primer caso.

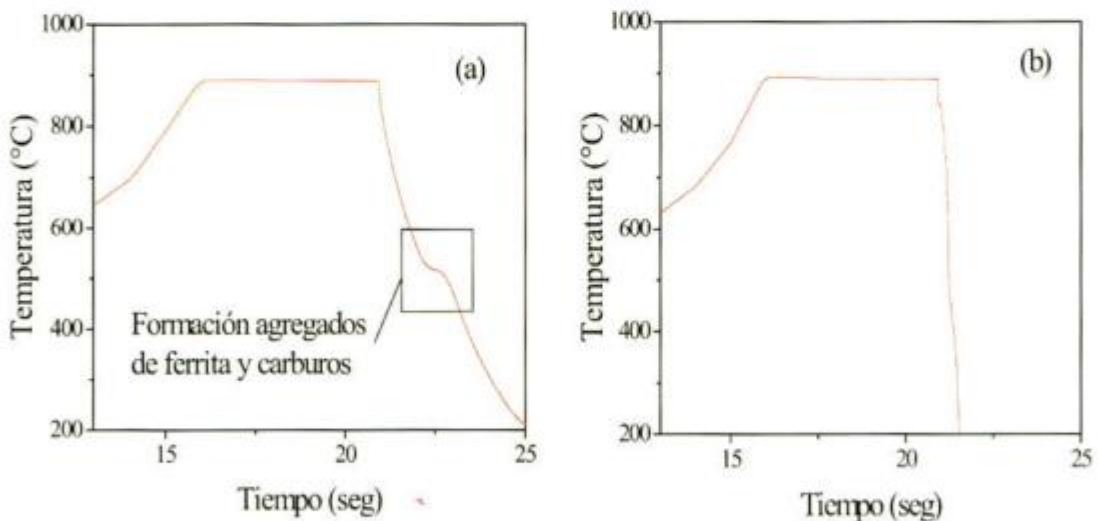


Figura 4.8 Ciclos térmicos simulados; (a): Enfriamiento con aire, se observa un cambio de pendiente producto de una transformación; (b): Enfriamiento con mezcla de aire y agua pulverizada, se logró mayor velocidad de enfriamiento y se evitaron transformaciones a altas temperaturas en enfriamiento.

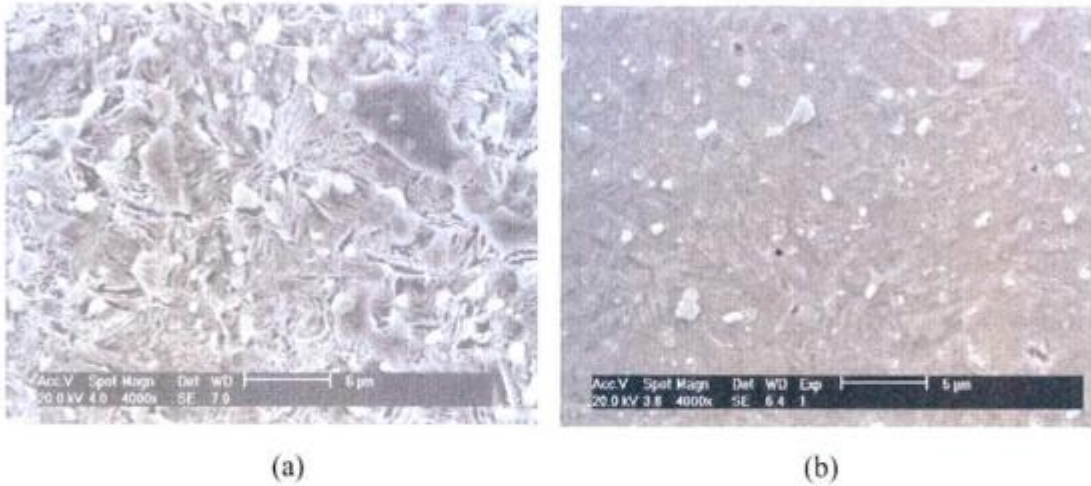


Figura 4.9 Probetas tratadas a 860 °C durante 5 seg. (a) Templadas con aire comprimido; (b) Templadas con mezcla de aire y agua.

4.3 Cuantificación de los carburos remanentes

Para revelar las microestructuras luego de los tratamientos térmicos, se optó por la mezcla de nital y picral debido a que se obtuvieron mejores contrastes y definición. En estos casos la disolución preferencial de la matriz no es tan severa como en el material inicial, parcialmente debido a la mayor homogeneidad de los elementos de aleación en el acero.

Siguiendo los principios estereográficos mencionados, se midieron los diámetros de los carburos durante las observaciones en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Se calcularon las áreas de los mismos mediante la ecuación (3.25), luego se calcularon las fracciones de áreas de carburos utilizando (3.1) y finalmente se dedujo la fracción en volumen por la relación (3.6).

En la tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos respecto de las fracciones volumétricas de carburos remanentes luego de los tratamientos térmicos. El intervalo de error especificado se determinó con la ecuación (3.24). Los mismos resultados son presentados gráficamente en la fig. 4.10.

	T=840 °C		T=860 °C	
tiempo (seg)	Fracción de carburos	Nro partic. Medidas	Fracción de carburos	Nro partic. medidas
0	11,0	1078	11,0	1078
5	$2,05 \pm 0,12$	739	$1,67 \pm 0,11$	576
20	$1,57 \pm 0,12$	582	$1,07 \pm 0,06$	585
60	$0,92 \pm 0,06$	611	$0,56 \pm 0,04$	563
300	$0,45 \pm 0,07$	427	$0,53 \pm 0,08$	184
600	$0,37 \pm 0,13$	28	$0,18 \pm 0,04$	70
1200	$0,36 \pm 0,13$	26	$0,21 \pm 0,02$	176
1800	$0,07 \pm 0,03$	10	$0,22 \pm 0,03$	146
3600	$0,07 \pm 0,02$	28	$0,01 \pm 0,01$	7

Tabla 4.3 Resultados de las mediciones de las fracciones en volumen de carburos remanentes luego de los tratamientos.

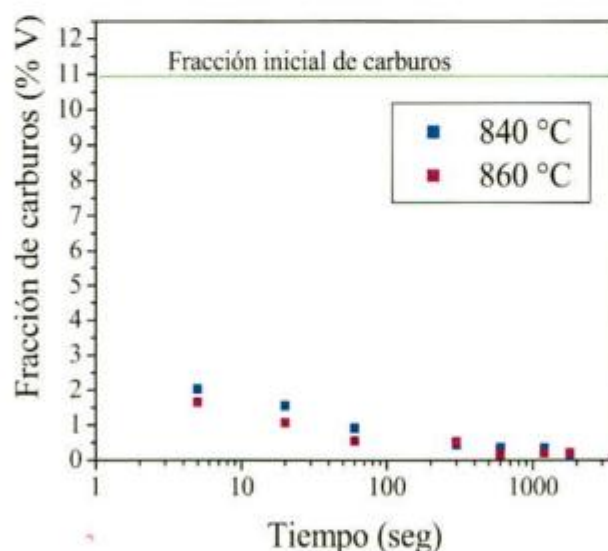


Fig. 4.10 Fracción de carburos remanentes como función del tiempo

Los resultados presentados indican que los carburos se disuelven muy rápidamente durante los primeros segundos. Luego, la velocidad de disolución disminuye y el proceso se hace más lento a mayor cantidad de carburos disueltos. Además se observa que a mayor temperatura disminuye el tiempo para alcanzar un cierto grado de disolución.

En la figura 4.11 se muestran micrografías obtenidas de probetas tratadas a 840 °C por diferentes tiempos. Se puede observar en la secuencia la fuerte disolución inicial de los carburos y la más lenta disolución conforme transcurre el tiempo.

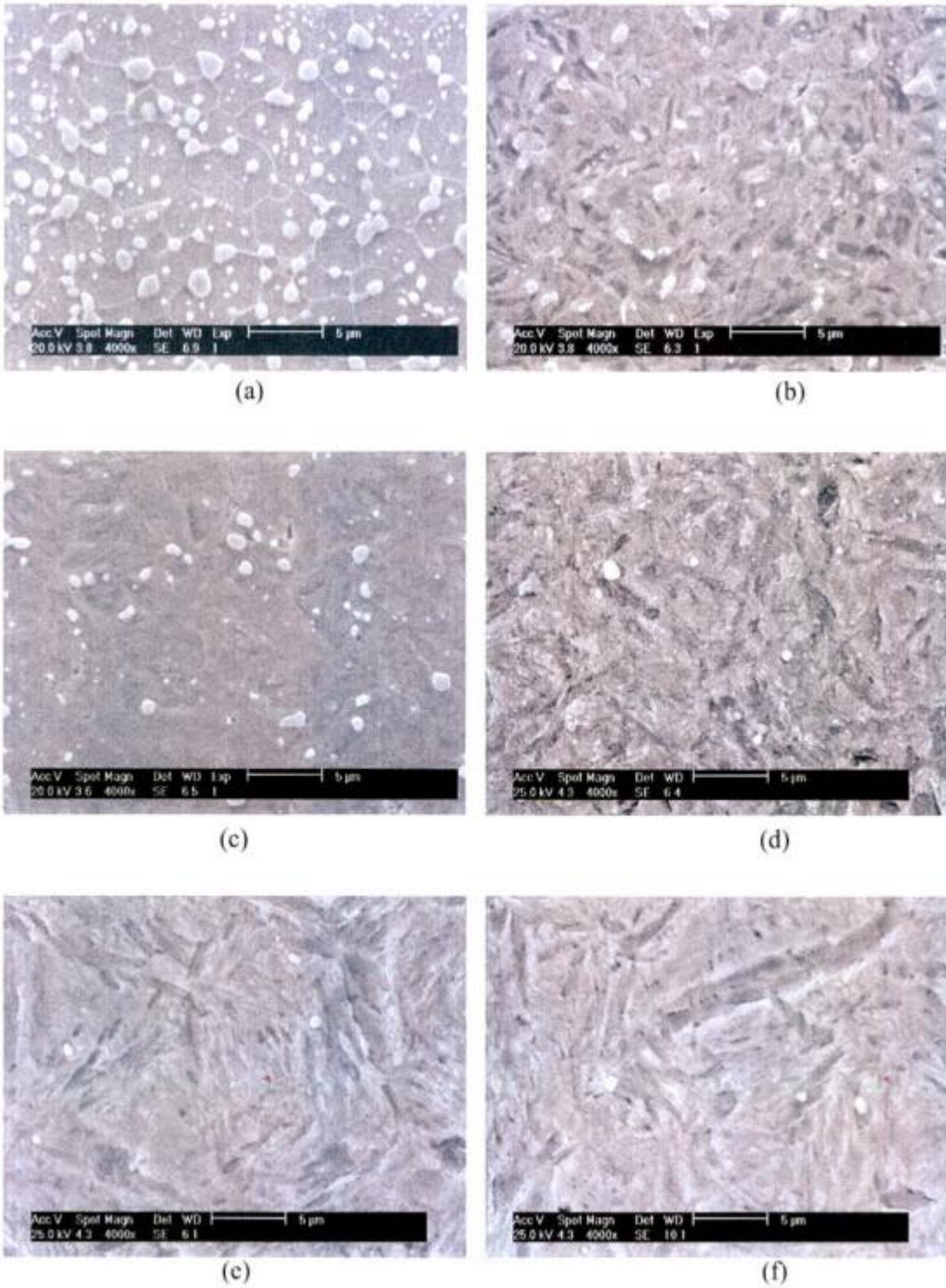


Fig. 4.11 Secuencia de micrografías de probetas tratadas a 840 °C durante: (a): material “as received”; (b): 5 seg; (c): 60 (seg); (d) 5 min; (e): 10 min ;(f): 20 min

CAPÍTULO 5

DESARROLLO DEL MODELO DE DISOLUCIÓN DE CARBUROS

El proceso de austenización involucra la transformación de la ferrita en austenita y la disolución de los carburos.

En base a la revisión bibliográfica se consideraron las siguientes hipótesis para el planteo de un modelo que describa la cinética de estas transformaciones:

- Dada la historia previa del material (tratamiento de globulización), los carburos son del tipo M_3C (donde M es Fe, Mn ó Cr). Las concentraciones de los elementos presentes en solución sólida se estiman suponiendo que se alcanzaron los valores de equilibrio durante el tratamiento de globulización.
- La cinética de la transformación de ferrita en austenita, en el rango de temperaturas de interés ($840\text{ }^{\circ}\text{C} - 860\text{ }^{\circ}\text{C}$), puede describirse con buena aproximación considerando que está controlada por difusión de C en la austenita. Esta transformación está acompañada por una disolución parcial de los carburos.
- Una vez que la transformación de ferrita en austenita ha terminado, la cinética de la disolución de los carburos es controlada inicialmente por la difusión del C hacia la matriz que los rodea y luego, por la difusión de los elementos de aleación, tanto hacia el centro de los carburos como hacia la matriz.

Con esta información se consideró un modelo que consta de las siguientes etapas para el describir el proceso de austenización y disolución de los carburos:

- Etapa I:
Transformación de la ferrita en austenita y disolución parcial de los carburos con una cinética controlada por difusión de C en la austenita.
- Etapa II:
Disolución de los carburos controlada por difusión de C en la austenita
- Etapa III:
Disolución de los carburos controlada por difusión de elementos de aleación sustitucionales.

Considerando que la microestructura inicial está compuesta de ferrita y carburos globulares, el material es idealizado como una serie de celdas de ferrita con partículas de carburos en sus centros. Las celdas están aisladas, o sea, no hay intercambio de materia entre ellas. Se supone que las celdas presentan simetría esférica (Fig. 5.1), y el tamaño de las mismas se determina mediante un balance de masa de carbono, teniendo en cuenta los diámetros medidos de las partículas.

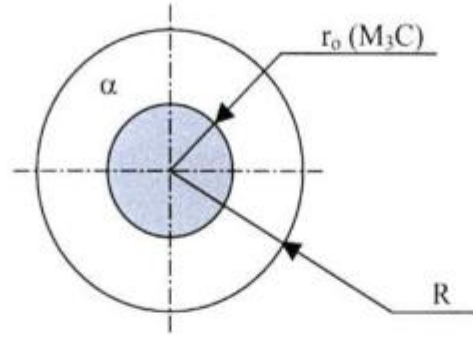


Figura 5.1: Esquema en dos dimensiones de la celda hipotética.

El balance de masas de C es:

$$C_c^o V_T = C_c^{M_3C} V^{M_3C} + C_c^a V^a \quad (5.1 a)$$

$$\frac{4}{3} \pi R^3 C_c^o = \frac{4}{3} \pi r_o^3 C_c^{M_3C} + \frac{4}{3} \pi (R^3 - r_o^3) C_c^a \quad (5.1 b)$$

$$R^3 = r_o^3 \frac{(C_c^{M_3C} - C_c^a)}{(C_c^o - C_c^a)} \quad (5.1 c)$$

Donde V_T : volumen total de la celda, V^{M_3C} : volumen del carburo, V^a : volumen de la ferrita, C_c^o : concentración nominal de C del acero, $C_c^{M_3C}$: concentración de C en el carburo, C_c^a : concentración de C en la ferrita.

Las hipótesis planteadas corresponden a la aplicación del modelo de equilibrio local en las interfases y control de la cinética de las transformaciones por difusión de especies.

El avance de las interfases se calcula mediante un balance de masas en las mismas:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = J_i \quad (5.2)$$

donde, J_i es el flujo de la especie "i" en mol/(m² seg) y se estima utilizando la ley de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (5.3)$$

D_i es el coeficiente de difusión de "i" y $\partial C_i / \partial r$ es el gradiente de concentración de "i". Para conocer este gradiente de concentraciones, se debe resolver la ecuación de difusión, que en coordenadas esféricas y considerando al coeficiente de difusión independiente de la concentración se expresa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) + \left(\frac{2}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (5.4)$$

Como se mencionó en la revisión bibliográfica, no se dispone de soluciones analíticas para la ecuación de continuidad en el caso de disolución de partículas con simetría esférica, ecuación (5.4). Por esto, mediante el estudio bibliográfico realizado se evaluaron diversas aproximaciones a la solución de dicha ecuación.

Las aproximaciones que se han considerado son descritas de manera general en este capítulo; los detalles de los desarrollos matemáticos pueden consultarse en los apéndices.

Las ecuaciones obtenidas con las diferentes aproximaciones planteadas se resolvieron utilizando métodos numéricos mediante programas escritos en lenguaje FORTRAN.

En los cálculos se ha tenido en cuenta la distribución inicial de tamaños de carburos en volumen. Se calcularon las fracciones remanentes para cada grupo en función del tiempo de disolución. Esos valores fueron multiplicados por la correspondiente fracción inicial determinada en 4.1.3. Finalmente la fracción en volumen global de carburos se determina sumando las fracciones determinadas para cada grupo, ecuación 5.5.

$$fc(t) = \sum_{i=1}^{10} fc_i(t) fc_i(inicial) \quad (5.5)$$

Donde:

$fc_i(t)$ = fracción de carburos remanente en función del tiempo calculada para el grupo i , o sea, para las partículas de tamaño $i\Delta$ (ver 4.1.3).

$fc_i(inicial)$ = fracción inicial de partículas del grupo i .

Esta fracción de carburos remanentes, ponderada en función de la distribución inicial, no se determinó al calcularse las etapas de disolución rápida controladas por difusión de C. En estos casos se presentan curvas de disolución para diferentes tamaños iniciales de carburos. La ecuación (5.5) se aplicó al comenzar el acoplamiento de las tres etapas del modelo planteado.

5.1 Etapa I

Consideraciones:

- La nucleación de la austenita se produce en las interfases carburo / ferrita. Se forma rápidamente una película que rodea a toda la partícula de carburo. Dadas las condiciones en que se realiza la transformación, la nucleación de la austenita es muy rápida comparada con su crecimiento por lo que se la considera instantánea.
- La austenita crece en ambas direcciones, hacia la ferrita y el carburo (Fig. 5.2).
- El carbono difunde únicamente en la austenita, se desprecian los gradientes de concentraciones en la ferrita y cementita.
- Dado que el carbono difunde hasta 6 órdenes de magnitud más rápidamente que los elementos de aleación sustitucionales, es posible que se particione entre las fases presentes mientras los elementos de aleación no lo consigan, por lo que prevalece la condición de parequilibrio (Apéndice A).

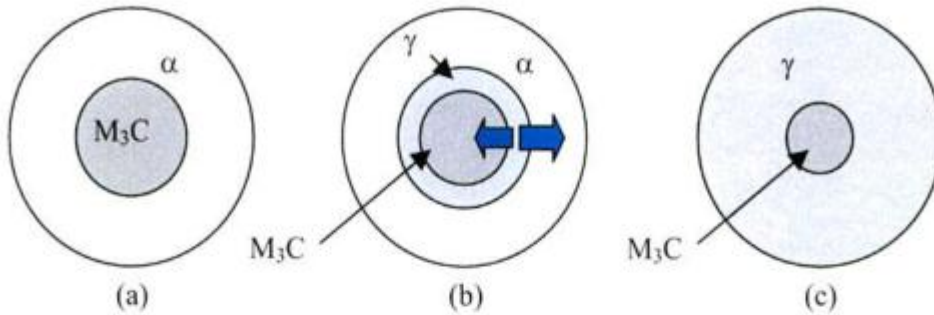


Figura 5.2: (a): Material inicial, carburo en el centro de una celda de ferrita; (b), Una capa de austenita se ha formado y crece hacia el carburo y hacia la ferrita; (c): La ferrita se ha transformado completamente en austenita.

Cuando el calentamiento es rápido y la temperatura de austenizado se fija por encima de un valor crítico que depende de la química del material ($\sim 890^{\circ}\text{C}$ para el acero en estudio), la transformación de ferrita en austenita ocurre muy rápidamente, sin difusión de carbono. Esto es posible debido a que al superarse dicha temperatura, la austenita es estable con la misma concentración de carbono que hereda de la ferrita, Fig 5.3. Por debajo de esta temperatura crítica, la austenita se forma con una concentración de carbono mayor que la ferrita. En este caso el carbono necesario para que la interfase ferrita $\rightarrow$ austenita avance proviene de los carburos que se disuelven.

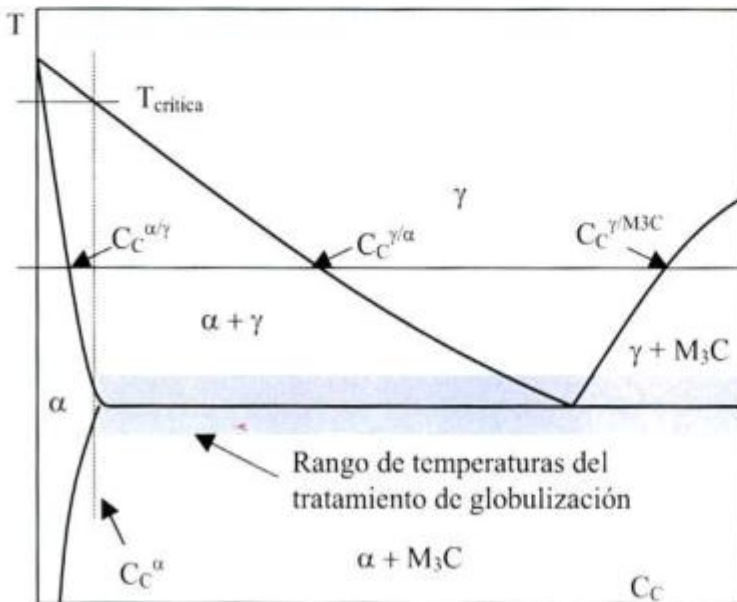


Figura 5.3: Esquema del diagrama de equilibrio Fe-C.

La velocidad de avance de las interfases carburo-austenita y austenita-ferrita se calcula resolviendo los balances de flujo de carbono en las mismas, ecuación (5.2). Reemplazando (5.3) en (5.2) y escribiendo la variación de masa para un avance infinitesimal de la interfase se obtiene:

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} (C^{M_3C/\gamma} - C^{\gamma/M_3C}) = D_C^\gamma \left(\frac{\partial C^\gamma}{\partial r} \right)_{r_c} \quad (5.6 a)$$

$$\frac{\partial r_\gamma}{\partial t} (C^{\alpha/\gamma} - C^{\gamma/\alpha}) = D_C^\gamma \left(\frac{\partial C^\gamma}{\partial r} \right)_{r_\gamma} \quad (5.6 b)$$

donde r_c es el radio del carburo, r_γ es la distancia de la interfase austenita-ferrita al centro de la celda, D_C^γ es el coeficiente de difusión del carbono en austenita, C^{γ/M_3C} , $C^{M_3C/\gamma}$, $C^{\gamma/\alpha}$ y $C^{\alpha/\gamma}$ son las concentraciones de carbono en austenita en equilibrio con el carburo, en el carburo en equilibrio con austenita, en austenita en equilibrio con ferrita y en ferrita en equilibrio con austenita, respectivamente.

A continuación se detallan las aproximaciones utilizadas para describir los perfiles de concentraciones en la austenita, a fin de estimar los gradientes de concentraciones próximos a las interfases.

5.1.1 Aproximación lineal del gradiente de concentración de carbono en γ

Esta aproximación se esquematiza en la Fig. 5.4 en la que se observa la distribución del C en la celda hipotética.

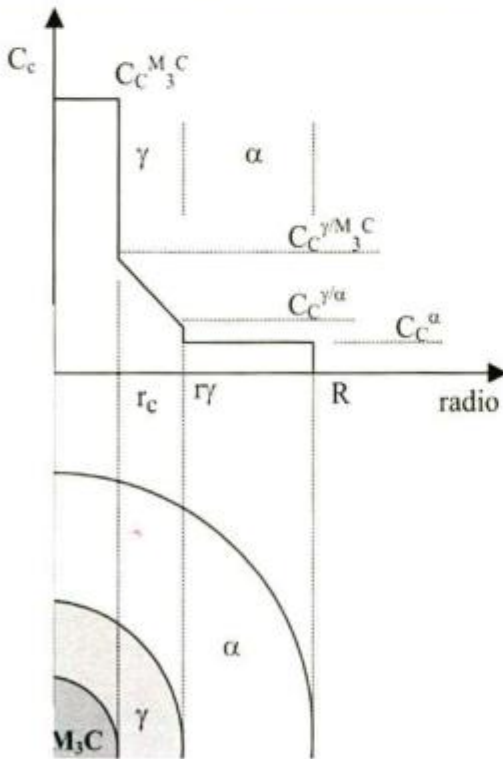


Figura 5.4: Aproximación lineal del perfil de concentraciones de C en la austenita.

Para iniciar los cálculos, se supone que se ha formado una delgada capa de austenita rodeando al carburo. Se considera que la transformación ocurre en condiciones isotérmicas por lo que las concentraciones de paraequilibrio en las interfases permanecen constantes (Apéndice B).

La linealización del perfil de concentraciones de C en la austenita permite estimar los gradientes en las interfaces como:

$$\frac{\partial C_c^\gamma}{\partial r} = \frac{(C_c^{\gamma/M_2C} - C_c^{\gamma/a})}{l} \quad (5.7)$$

Donde l es el espesor de la capa de ($l = r_\gamma - r_c$). Mediante las ecuaciones obtenidas se puede determinar el tiempo para que r_γ se iguale a R , o sea, el tiempo para el fin de la transformación de ferrita en austenita. Además, se puede evaluar el valor final de r_c , esto es cuánto se debió disolver el carburo aportando el C necesario para completar la transformación.

En la Fig 5.5 se muestra la variación de r_c y r_γ con el tiempo durante la disolución de una partícula de $r_o = 1,425 \mu\text{m}$ a 840°C . Se puede ver que la velocidad de avance de la interfase austenita / ferrita es mayor que la correspondiente a la interfase carburo / austenita. El modelo predice que la disolución de la ferrita se completa en 0.04 seg. En la Fig 5.6 se compara la disolución de partículas con diferentes tamaños (r_o) iniciales.

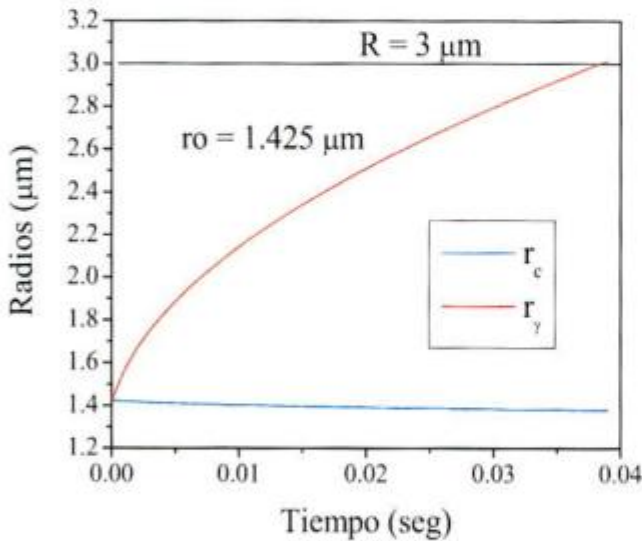


Figura 5.5: Evolución de r_γ y r_c durante la disolución de un carburo con $r_o = 1,425 \mu\text{m}$ a 840°C

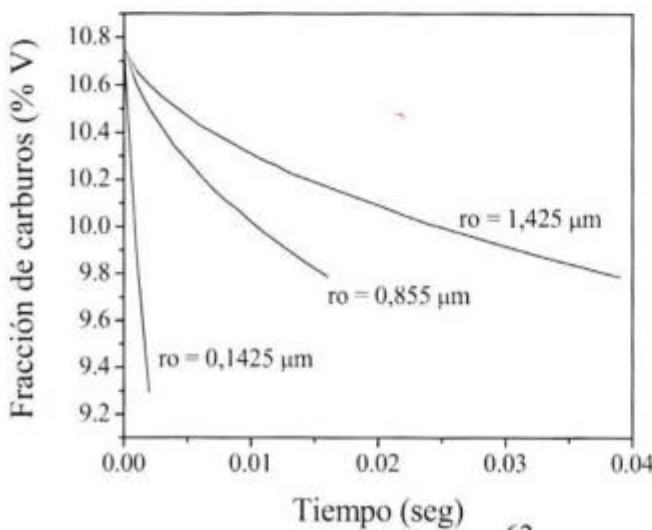


Figura 5.6: Curvas de disolución de carburos de diferentes radios iniciales a 840°C .

La aproximación lineal de perfiles de concentración presenta la ventaja de ser muy simple por lo que resulta muy práctica para realizar estimaciones. Es frecuentemente encontrada en la literatura en una amplia diversidad de cálculos de transformaciones de fases. Presenta el inconveniente de no cumplir con la conservación de masa del sistema, por no ser una solución de la ecuación de continuidad.

5.1.2 Aproximación del campo invariante

En esta aproximación se considera que $\partial C^r / \partial t \sim 0$. Esto implica resolver la ecuación de Laplace $\nabla^2 C^r = 0$, para la cual se obtiene un perfil de concentraciones del tipo:

$$C^r(r) = \frac{a}{r} + b \quad (5.8)$$

Donde a y b se determinan mediante las condiciones de contorno que se observan en la Fig. 5.7, o sea, las concentraciones de C en las interfases carburo-austenita y austenita-ferrita. Estas concentraciones se corresponden con las de paraequilibrio a la temperatura de transformación.

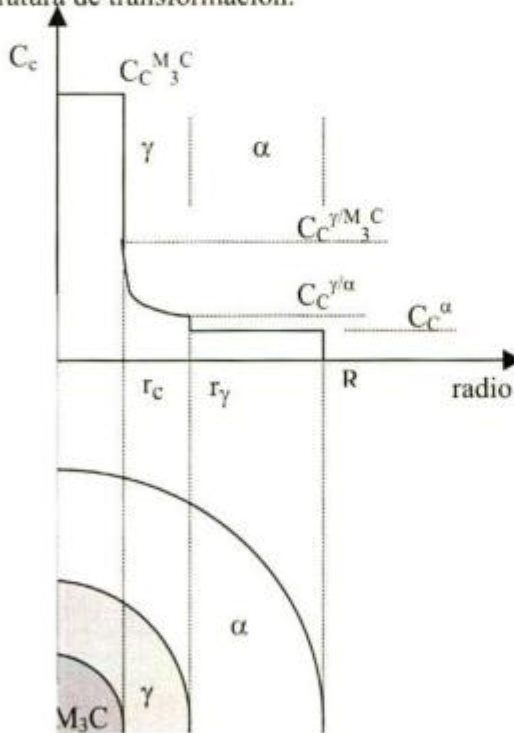


Figura 5.7: Perfil de concentraciones de carbono en la celda hipotética.

$$C_c(r_c) = C_c^{\gamma/M_3C}$$

$$C_c(r_\gamma) = C_c^{\gamma/\alpha}$$

Una vez evaluados los gradientes de carbono, se reemplazan en las ecuaciones (5.6) para calcular r_c en función del tiempo, y el tiempo necesario para que toda la ferrita se transforme en austenita (Apéndice C).

Resultados de los cálculos con esta aproximación se presentan en las Figs 5.8 y 5.9.

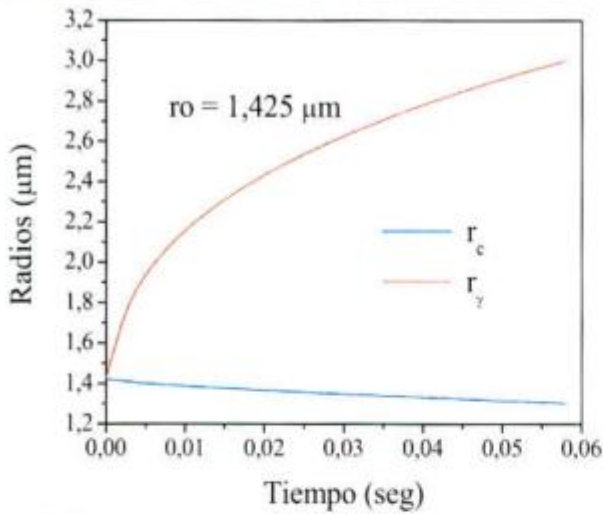


Figura 5.8: Evolución de r_γ y disolución de un carburo con $r_0=1,425 \mu\text{m}$ a 840°C

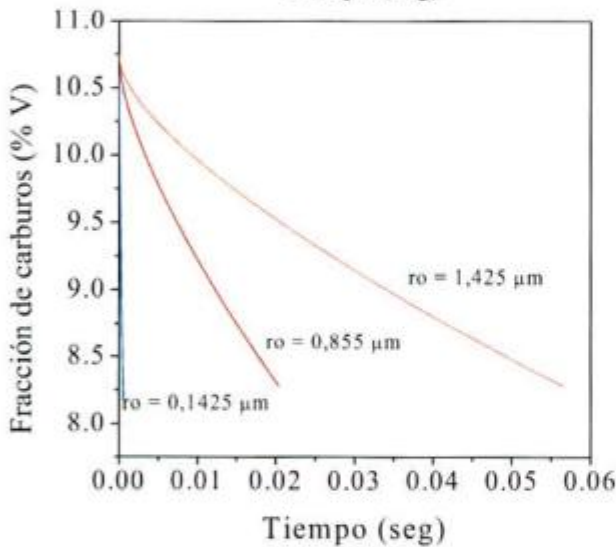


Figura 5.9: Comparación de curvas de disolución de carburos con diferentes tamaños.

Al compararse estos resultados con los presentados en las Fig. 5.5 y 5.6, se puede ver que con la aproximación de campo invariante se obtienen tiempos de transformación levemente menores que con la aproximación del gradiente linealizado. Es importante notar que ninguna de las dos aproximaciones cumple con la conservación de masa del C en la celda hipotética, pues no son soluciones de la ecuación de continuidad. Dado que la aproximación del campo invariante es una mejor aproximación al perfil real de concentración del C, se decidió utilizarlo para los sucesivos cálculos.

Cabe mencionar que se intentó imponer a la ecuación (5.8) el balance de masas de C y la concentraciones en la interfase M_3C/γ y γ/α como condiciones de borde. Esto es, se consideró un perfil de concentraciones de C del tipo:

$$C_C^r = \frac{a}{r} + br + c \quad (5.9)$$

Donde para determinar los valores de las constantes a , b y c se impusieron las condiciones de contorno de la Fig. 5.7 y el balance de masas de C. Las ecuaciones obtenidas en este último caso son poco prácticas (muy complicadas) para las estimaciones y predicen tiempos similares a los obtenidos con la aproximación del campo invariante.

5.2 Etapa II

Al completarse la transformación de ferrita en austenita, se inicia la etapa II en la que se considera que:

- Se mantiene la simetría esférica, o sea, se tienen carburos en el centro de una celda de austenita.
 - Prevalece el equilibrio local en la condición de paraequilibrio.
 - La cinética de disolución de los carburos está controlada por la difusión de carbono en la austenita.
 - Para evaluar la velocidad de disolución de los carburos se resuelve la ecuación (5.6 a) de balance de masa de carbono en la interfase carburo-austenita.
- Nuevamente, al no disponerse de soluciones analíticas exactas se plantearon y evaluaron aproximaciones.

5.2.1 Aproximación lineal del perfil de concentraciones

El gradiente de concentración de carbono en la interfase se evalúa considerando un perfil lineal como se esquematiza en la Fig 5.10. La distancia de difusión ($lc - rc$) se establece mediante un balance de masas (Apéndice D).

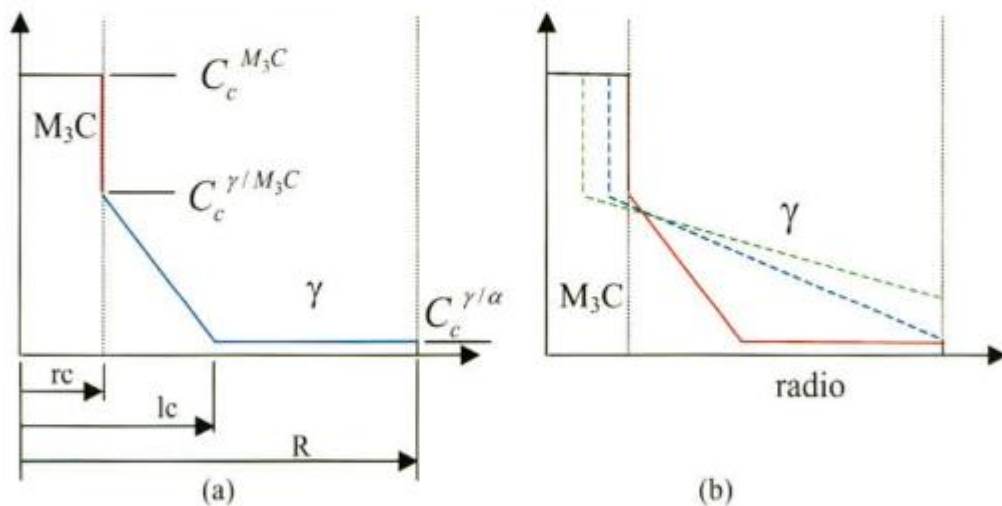


Figura 5.10: (a) Aproximación lineal del perfil de concentración. (b) Evolución del perfil de concentración conforme progresa la disolución.

Debe notarse que conforme se disuelve la partícula, la distancia de difusión del carbono ($lc - rc$) aumenta. Para cumplir con el requerimiento de que el carbono no pueda difundir mas allá de los extremos de la celda hipotética, una vez que, debido al progreso de la disolución lc alcanza el valor R , se considera que lc permanece constante ($lc = R$), mientras que la concentración de C en ese extremo de la celda se incrementa al progresar la disolución (Fig. 5.10 b). O sea, se reajusta C_c^R para cada paso de cálculo.

Reemplazando en la ecuación (5.6 a) el gradiente de concentración de C en austenita por la pendiente de la recta de la Fig. 5.10, se tiene:

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = -D_c^{\gamma} \frac{(C_c^{\gamma/a} - C_c^{\gamma/M_3C})}{(l_c - r_c)} \frac{1}{(C_c^{\gamma/M_3C} - C_c^{M_3C})} \quad (5.10)$$

Esta ecuación se resuelve conjuntamente con la de balance de masa global para obtener la evolución del radio de los precipitados. Los resultados se exponen en la Fig. 5.11.

Debe notarse que al utilizarse la ecuación (5.10) se predice que los carburos se disolverán completamente pues esta ecuación está escrita en función de gradientes de concentraciones y en realidad es el gradiente de potenciales químicos la verdadera fuerza impulsora de una transformación.

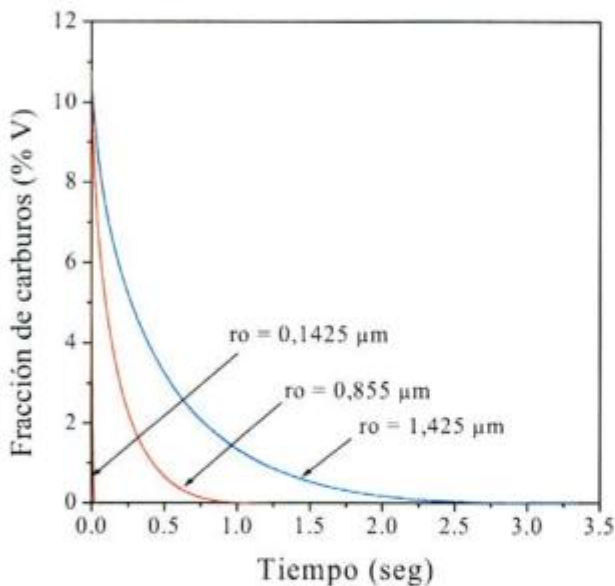


Figura 5.11 Comparación de las curvas de disolución de carburos con diferentes tamaños iniciales a 840 °C. La etapa de transformación se calculó mediante la aproximación del perfil hiperbólico.

Los resultados obtenidos mediante la aproximación del campo invariante son similares a los presentados para la aproximación lineal. Esta última presenta las ventajas de ser más simple y cumple con el requerimiento de conservación global de masa de C. Por esto se decidió utilizar la aproximación del gradiente linealizado para describir esta etapa del proceso.

Como se observa en la Fig 5.11 este modelo predice que los carburos se disolverían completamente en el orden de 3 segundos a 840 °C. Mediante las observaciones metalográficas de las probetas tratadas térmicamente, se pudo verificar que:

- Gran parte de los carburos se disolvieron en poco tiempo.
- Luego de 60 minutos a 840 °C y 860 °C persisten carburos sin disolver.

Esto conduce a pensar que inicialmente la cinética de disolución puede describirse considerando que está controlada por difusión de C, pero luego de cierto tiempo, se debe considerar que un mecanismo diferente controla dicha cinética pues la velocidad de disolución disminuye fuertemente.

Como se mencionó anteriormente, los posibles mecanismos controlantes de la

cinética de disolución involucran la difusión de los elementos de aleación sustitucionales. Entonces, se debe determinar el momento en que se produce la transición entre los mecanismos controlantes. O sea, se necesita un criterio para decidir cuándo termina la reacción rápida controlada por difusión de C y comienza la reacción lenta controlada por difusión de elementos de aleación.

A continuación se describen los diferentes criterios de fin de la etapa II considerados.

5.2.2 Criterios de finalización de la etapa II

Al producirse la transformación de la ferrita en austenita, y la disolución rápida de los carburos controlada por difusión de C, la matriz de austenita puede ser dividida en dos regiones diferenciadas según su composición química. Estas regiones corresponden a las que originalmente estaban ocupadas por la ferrita o por los carburos. Debido a que las transformaciones controladas por difusión de C ocurren muy rápidamente, los elementos de aleación sustitucionales no tienen tiempo para redistribuirse mediante difusión de largo alcance, por lo que ambas regiones tendrán las concentraciones heredadas de las fases iniciales, o sea, de la ferrita y el carburo. Estas concentraciones corresponden a las del tratamiento de globulización, efectuado a temperaturas próximas a la A1. En la Fig 5.12 se esquematiza esta situación para el Cr. Como se puede observar en dicha figura, se tendrá una región γ de austenita con las condiciones heredadas de la ferrita y una región γ' con las correspondientes del carburo.

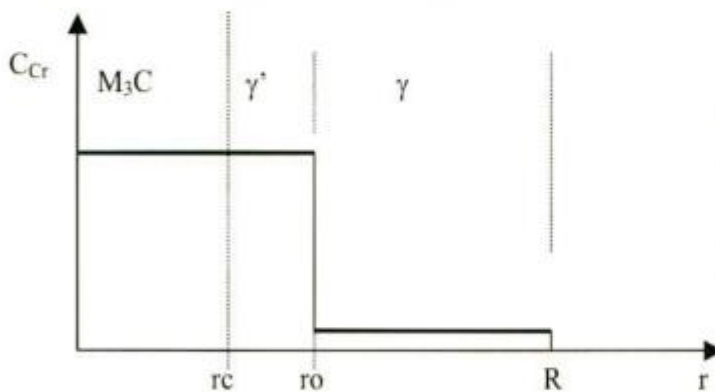


Figura 5.12: Esquema de la distribución de Cr luego de las transformaciones rápidas controladas por difusión de C.

Conforme progresa la disolución controlada por difusión de C, el contenido de este elemento aumentará en la austenita. Siguiendo el planteo de Hillert *et al.*[1], esto ocurrirá hasta que no se tenga más fuerza impulsora para la difusión, es decir, hasta que los potenciales químicos del C se igualen entre la interfase carburo-matriz y el extremo de la celda. Debido a la heterogeneidad, anteriormente mencionada, en la distribución de elementos sustitucionales en la austenita, la igualación de potenciales químicos del C podría ocurrir antes de que se complete la disolución de los carburos. La velocidad de la interfase disminuiría lo suficiente como para que los elementos de aleación sustitucionales se redistribuyan en ambos lados de la interfase. Entonces será necesario que haya difusión de estos elementos para proseguir con la disolución de los carburos.

Se evaluaron diferentes criterios para decidir en qué momento la disolución de los carburos pasa de estar controlada por difusión de C (Etapa II) a estar controlada por difusión de los elementos de aleación sustitucionales (Etapa III):

- Finalización de la etapa II por igualación del potencial químico del C en la austenita. Se desarrollaron las siguientes opciones:
 - Sistemas ternarios; se evaluaron los sistemas Fe-Cr-C y Fe-Mn-C.
 - Sistema de cinco componentes Fe-Si-Mn-Cr-C
- Criterio cinético que compara la velocidad de la interfase con la velocidad de movimiento aleatorio de los elementos sustitucionales.

A continuación se presentan y describen los diferentes criterios planteados.

• **Sistemas ternarios, criterio de homogeneización de potenciales químicos de C**

En la Fig. 5.13 se presenta la esquina rica en Fe de la sección isotérmica correspondiente a 840 °C del diagrama ternario Fe-Mn-C. El modelo termodinámico utilizado se explica brevemente en el Apéndice E, en el que se presenta el desarrollo para el caso de 5 componentes que fue la última opción planteada. El desarrollo para 3 componentes es totalmente equivalente. En el diagrama están representadas en los puntos p_1 y p_2 las condiciones de la celda hipotética al inicio de la etapa II. En el extremo de la celda se tendrán niveles bajos de C y aleantes sustitucionales, punto p_1 .

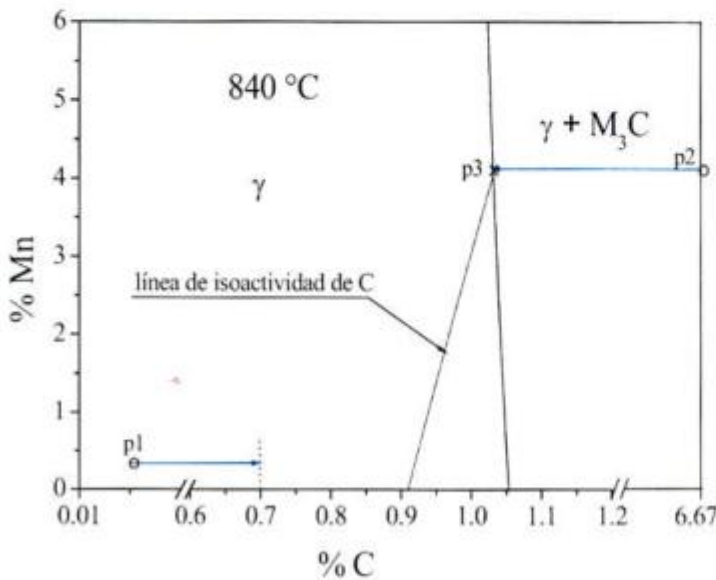


Figura 5.13: Esquina rica en Fe de la sección isotérmica del diagrama ternario Fe-Mn-C a 840 °C

Durante la globulización, el carburo se enriquece en Mn, punto p_2 en el diagrama. Al producirse la transformación de ferrita en austenita, y durante la disolución controlada por difusión de C en la austenita, el tamaño del carburo se reduce rápidamente, y la austenita que crece hacia el carburo recibe el contenido del elemento de aleación de éste

y un tenor de C que corresponde al equilibrio γ/M_3C , punto p_3 . Estrictamente, al disolverse el carburo, lo que se mantiene constante son las relaciones de sitios de los elementos sustitucionales respecto del Fe y no los porcentajes en peso, pero con el fin de ser ilustrativos, los diagramas de fases son presentados con porcentajes en pesos. En el diagrama se trazó la línea de isoactividad de C que pasa por el punto p_3 , correspondiente a la actividad del C en la interfase carburo matriz. Dicha línea se determinó mediante:

$$(\mu_C^x)_{\gamma/M_3C} = (\mu_C^x)_R \quad (5.11)$$

Desde el punto p_1 el nivel de C podrá aumentar, conforme el carburo se disuelve, hasta que la actividad del C se iguale con la correspondiente de la interfase, o sea hasta alcanzar la concentración que corresponda a un punto sobre la línea de isoactividad trazada. Dado que el acero tiene 0,7 % de C, se ve en el diagrama que no hay carbono suficiente para que esta condición se pueda cumplir, por lo que el modelo determinaría que los carburos se disuelven completamente con una cinética controlada por difusión de C. Lo dicho es también válido para la temperatura de 860 °C.

A esta conclusión también se llega en el caso del sistema ternario Fe-Cr-C. En la Fig 5.14 se presenta la esquina rica en Fe de la sección isotérmica a 840 °C del diagrama de fases para este sistema. Se puede observar que el contenido nominal de C del acero no es suficiente para alcanzar la igualdad de actividades del C entre la interfase y el extremo de la celda. Además se puede observar el mayor efecto del Cr sobre la concentración de equilibrio del C en la interfase.

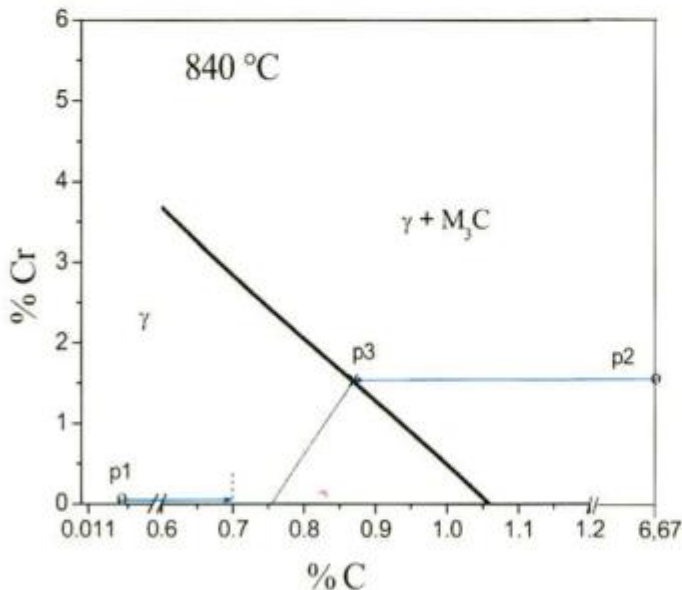


Figura 5.14: Esquina rica en Fe de la sección isotérmica a 840 °C del diagrama ternario Fe-Cr-C.

• Criterio cinético de finalización de la etapa II

En los casos de los sistemas ternarios Fe-Cr-C y Fe-Mn-C tratados, al no poder aplicarse el criterio de homogeneización de potenciales químicos de C descrito, se evaluó la aplicación de un criterio cinético. En éste se considera que la transición entre las etapas II y III, puede determinarse comparando las velocidades de salto aleatorio de los elementos de aleación y de movimiento de la interfase. Para ello se calculó el cociente

“ β ” que relaciona la distancia que se desplazó la interfase con la distancia de salto de los elementos en un intervalo de tiempo, ecuación (5.12).

$$\beta = \frac{\Delta rc}{\Delta x_M} \quad (5.12)$$

En la que Δrc se determina como la diferencia entre dos posiciones de la interfase carburo / austenita en un incremento de tiempo Δt , y Δx_M se determina como:

$$\sqrt{D_M \Delta t}$$

en la que D_M es la difusividad del elemento M en austenita, y M es Cr o Mn. El valor de β que se utiliza para decidir el cambio de mecanismo, se elige de forma de conseguir un buen ajuste del modelo a los datos experimentales.

• Sistema Fe-Si-Cr-Mn-C

Para realizar cálculos más precisos respecto de actividades o potenciales químicos, se debe disponer de la mejor descripción termodinámica posible del sistema. Por esto, se realizaron cálculos considerando el sistema Fe-Si-Mn-Cr-C pues son los componentes mayoritarios del acero (ver 4.1.1).

Para esquematizar los resultados obtenidos se calculó un diagrama similar al de la figura 5.14, pero considerando la presencia de Mn y Si en la aleación. Dicho diagrama se observa en la Fig. 5.15.

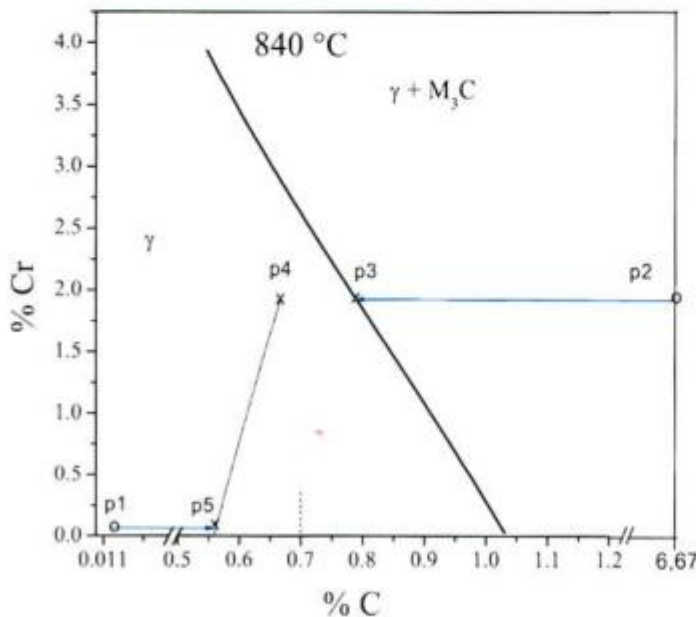


Figura 5.15 Esquina rica en Fe de una sección isotérmica del diagrama ternario Fe-Cr-C con contenidos constantes de Mn y Si, a 840 °C

El razonamiento es similar a los casos ternarios mencionados. La segregación heredada del tratamiento de globulización es la que produce la discontinuidad entre los puntos p_3 y p_4 en el diagrama de la Fig. 5.15. Estos puntos tienen el mismo valor de potencial químico de C pero consideran las concentraciones de Mn y Si en la interfase p_3 y en el extremo de la celda p_4 . Al tomar en cuenta los efectos en conjunto de los

elementos mencionados sobre la actividad del C, el modelo predice que los carburos no se disolverán completamente al igualarse las actividades de C en la interfase y en el extremo de la celda, como se ve en la Fig 5.15. Según los cálculos realizados, esto es válido para las temperaturas de 840 y 860 °C.

En la ecuación (5.10) el gradiente de concentraciones de C fue calculado considerando la diferencia de concentraciones entre la interfase y el extremo de la celda. De esta manera, al homogeneizarse los potenciales químicos de C en la austenita, implicando que no se dispone de fuerza impulsora para la transformación, el modelo aún predecía que la interfase se estaba moviendo, pues la diferencia de concentraciones seguía siendo mayor que cero. Esto no es correcto pues la real fuerza impulsora para la transformación es el gradiente de potenciales químicos y no el gradiente de concentraciones.

Hillert *et al* [1] proponen que la etapa de disolución rápida controlada por difusión de C, debe calcularse considerando que la máxima solubilidad de C en austenita es la dada por el punto p_5 de la Fig 5.15. Para tener en cuenta esto, se reemplazó dicho valor en la ecuación (5.10). Se consideran entonces, valores de equilibrio para el C en la interfase y no de paraequilibrio.

$$\frac{\partial r_c}{\partial t} = -D_c^{\gamma} \frac{(C_c^{\gamma/a} - (C_c^{\gamma})_{p_5})}{(lc - rc)} \frac{1}{(C_c^{\gamma/M_3C} - C_c^{M_3C})} \quad (5.13)$$

Con esta nueva condición, el modelo predice que al igualarse las actividades de C en el extremo de la celda y en la interfase, la velocidad de ésta tiende a cero y los tiempos de transformación involucrados crecen enormemente. Esta aproximación es la que finalmente se utiliza para describir la etapa II en el sistema Fe-Si-Mn-Cr-C. En este caso se tomó como criterio de fin de la etapa II y comienzo de la etapa III el momento en que la velocidad de la interfase se hace igual a la predicha considerando que la cinética está controlada por difusión de los elementos de aleación. Es decir, cuando el modelo predice que la matriz está alcanzando el máximo nivel de solubilidad de C, la velocidad calculada para la interfase es baja. Entonces, se supone que los elementos de aleación sustitucionales tienen tiempo para redistribuirse en ambos lados de la interfase y controlan la cinética de la posterior disolución.

5.3 Etapa III

Al cumplirse con alguno de los criterios de fin de la reacción rápida controlada por difusión de C, se considera que los elementos sustitucionales intervienen en la cinética de disolución.

Para esta etapa, se mantienen las siguientes consideraciones de la etapa II:

- Simetría esférica.
- Los perfiles de concentraciones se aproximan como líneas rectas.

Se plantearon y evaluaron diferentes hipótesis para describir esta etapa:

- Modelos que igualan la velocidad de difusión de C y un elemento sustitucional M en la interfase y supone equilibrio en la misma para ambos elementos. Se ha considerado la posibilidad de que M pueda difundir hacia la matriz o hacia el carburo y la matriz simultáneamente.
- Modelos que consideran que la cinética está controlada exclusivamente por la difusión de elementos de aleación sustitucionales. Se ha considerado la posibilidad de que M pueda difundir hacia la matriz o hacia la matriz y el carburo simultáneamente.
- Sistema Fe-Si-Mn-Cr-C, se planteó un modelo que considera a la cinética como controlada por difusión de Cr y Mn hacia el carburo.

A continuación se desarrollan y evalúan los diferentes casos planteados.

5.3.1 Modelos que igualan la velocidad de difusión de C y un elemento sustitucional M en la interfase.

Al considerarse en el modelo de equilibrio local que todos los elementos presentes están en equilibrio en un entorno cercano a la interfase, la ecuación (5.2) se debe resolver simultáneamente para todos ellos. Es decir, todas las ecuaciones de balance de masa en la interfase deben predecir la misma velocidad para ésta, por lo que las condiciones cinética y termodinámica se encuentran acopladas. En un sistema binario (Fe-C), la velocidad de la interfase es la única incógnita (ecuación 5.6 a), pues las concentraciones de la interfase se obtienen directamente del diagrama de fases para la temperatura de transformación. En un sistema ternario se agrega una ecuación más de flujo en la interfase y hay infinitas *tie lines* termodinámicamente posibles para establecer las composiciones a ambos lados de la interfase. Pero dado el acoplamiento cinético-termodinámico de la misma, existirá una sola *tie line* para una velocidad de la interfase. Lo dicho se generaliza a sistemas de n componentes [2]. Este tratamiento se intentó aplicar a los casos ternarios Fe-M-C, donde M puede ser Cr o Mn.

5.3.1.1 Difusión de M hacia la matriz

En los casos ternarios Fe-C-M, las dos ecuaciones de balances de masa en la interfase carburo / matriz del tipo (5.6 a) son:

$$\frac{\partial r_{M_3C}}{\partial t} (C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{\gamma/M_3C}) = D_M^{\gamma/M_3C} \left(\frac{\partial C_M^{\gamma}}{\partial r} \right)_{\gamma/M_3C} \quad (5.14 a)$$

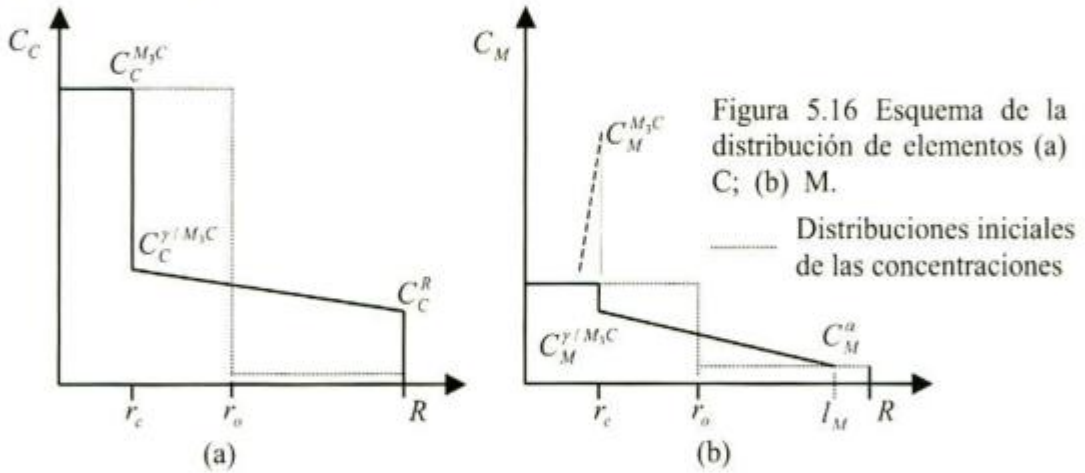
$$\frac{\partial r_{M_3C}}{\partial t} (C_C^{M_3C/\gamma} - C_C^{\gamma/M_3C}) = D_C^{\gamma/M_3C} \left(\frac{\partial C_C^{\gamma}}{\partial r} \right)_{\gamma/M_3C} \quad (5.14 b)$$

Los gradientes de concentraciones se esquematizan en la Fig 5.16, y se impone al sistema que se cumplan los balances de masas:

$$V_T C_M^o = V^{M_3C} C_M^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^{I_M} r^2 C_M^\gamma(r) dr + V_I^\gamma C_M^a \quad (5.15 a)$$

$$V_T C_C^o = V^{M_3C} C_C^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^R r^2 C_C^\gamma(r) dr \quad (5.15 b)$$

El volumen V_I , corresponde al comprendido entre I_M y R . En la Fig. 5.16 (b) se esquematiza con líneas sólidas el perfil de concentración de M como supuesto inicialmente. Luego de realizar cálculos, se encontró que el modelo predice la formación de un “pico” de concentración de M en el carburo como se esquematiza con línea de trazos. Los detalles de los cálculos se presentan en el Apéndice F, donde el perfil de M se trazó considerando la presencia del mencionado pico. Al establecerse el equilibrio en la interfase carburo / matriz, se forma el pico de concentración de M en el carburo (línea de trazos en la Fig 5.16 b). Este pico (*thin spike*) de concentración fue predicho por Hillert *et al* [1] y verificado experimentalmente por otros investigadores [3]. En este modelo se considera que el “pico” es suficientemente pequeño como para despreciar la cantidad de M allí contenido.



Mediante la aproximación lineal para los gradientes de concentraciones, las ecuaciones (5.14) quedan:

$$\frac{\partial r_{M_3C}}{\partial t} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{M_3C/\gamma})} \frac{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^R)}{(R - rc)} \quad (5.16 a)$$

$$\frac{\partial r_{M_3C}}{\partial t} = \frac{D_M^{\gamma/M_3C}}{(C_M^{\gamma/M_3C} - C_M^{M_3C/\gamma})} \frac{(C_M^{\gamma/M_3C} - C_M^a)}{(I_M - rc)} \quad (5.16 b)$$

Además, se debe cumplir con el equilibrio termodinámico:

$$3\mu_{Fe}^\gamma + \mu_C^\gamma = \mu_{Fe_3C} \quad (5.17 a)$$

$$3\mu_M^\gamma + \mu_C^\gamma = \mu_{M_3C} \quad (5.17 b)$$

Las ecuaciones (5.15), (5.16) y (5.17), constituyen un sistema de seis ecuaciones

con seis incógnitas. Este sistema podría resolverse para las variables $v = \partial \bar{r} / \partial t$, las concentraciones en equilibrio en la interfase, la concentración de C en el extremo de la celda y la distancia de difusión del C.

Sin embargo, en el caso del ternario Fe-Mn-C, el sistema no se pudo resolver debido a dificultades numéricas originadas en la gran diferencia entre los coeficientes de difusión del Mn y C (5 órdenes de magnitud) y en la forma del diagrama de fases. En la búsqueda de la convergencia numérica, el modelo predijo la formación del pico de concentración de Mn en el carburo y una disminución del gradiente de concentración de C en la austenita. Como se puede observar en el diagrama de fases de la Fig 5.13, la concentración de C en equilibrio está entre 1 % y 1,05 % a 840 °C. Para que el gradiente de concentración de C se reduzca lo suficiente, la matriz deberá tener una concentración de C disuelto de alrededor de 1 %. Pero como el contenido nominal de C en el acero es de 0,7 % no se podrá cumplir simultáneamente con los requerimientos de balance de masas y gradiente de concentraciones de C pequeño en la austenita, manteniendo las concentraciones de equilibrio en la interfase con el carburo.

En el caso del sistema ternario Fe-Cr-C, a pesar de que se mantiene la gran diferencia en los coeficientes de difusión, el sistema se pudo resolver debido a la forma del diagrama de fases. Como se puede observar en la Fig 5.14, es posible teóricamente disminuir la concentración de C en γ próxima a la interfase mientras se forma un pico de concentración de Cr. Esto permite alcanzar un alto gradiente de concentraciones de Cr y un bajo gradiente de C, compensando de esta manera la diferencia entre los coeficientes de difusión. En la Fig 5.17 se presentan resultados de los cálculos.

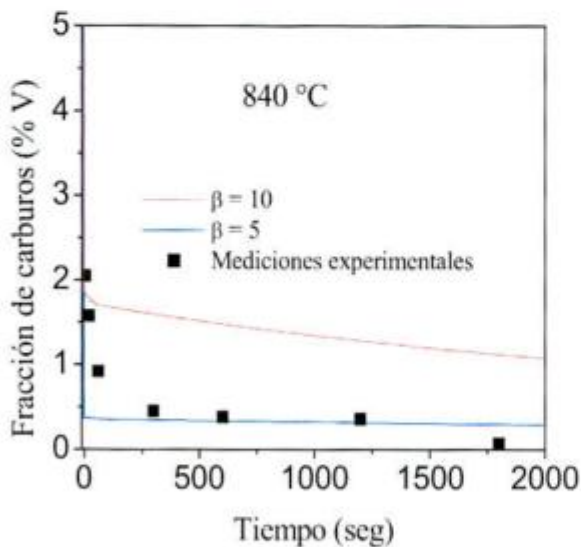


Figura 5.17 Cinética de disolución de carburos según el modelo de igualdad de velocidades para el sistema Fe-Cr-C. El Cr difunde hacia la matriz.

Como se explicó en 5.2.2, en los casos ternarios Fe-Cr-C y Fe-Mn-C no es aplicable el criterio de igualación de potenciales químicos de C para determinar la finalización de la etapa II por lo que se utilizó el criterio cinético. El valor de β se determinó mediante la ecuación (5.12). El ajuste es similar para la temperatura de 860 °C mediante una leve modificación de β . Como se ve en la Fig 5.17, al comparar los resultados de los cálculos del modelo con las mediciones experimentales, no se obtiene un buen ajuste. Además se observa que:

- El modelo predice que en la etapa III la disolución ocurre muy lentamente, esto se debe a que el coeficiente de difusión del Cr es mucho menor que el del C.
- No se describe de manera aceptable la transición entre las etapas.

Se realizaron cálculos con este modelo entre 800 °C y 870 °C. El ajuste del mismo se realizó mediante las mediciones experimentales a 840 °C y 860 °C.

5.3.1.2 Difusión de M hacia el carburo y hacia la matriz

Considerando el “pico” de concentración de M se cambiaron las ecuaciones para tener en cuenta la difusión simultánea de este elemento hacia el carburo y hacia la matriz.

Los perfiles de concentraciones para M son como se muestra en la Fig 5.18. La ecuación de balance de flujo de M en la interfase resulta:

$$-v_{rc} = -\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_M^{\gamma}}{(C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_M^{\gamma}}{\partial r} \right)_{rc} + \frac{D_M^{M_3C}}{(C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_M^{M_3C}}{\partial r} \right)_{rc} \quad (5.18)$$

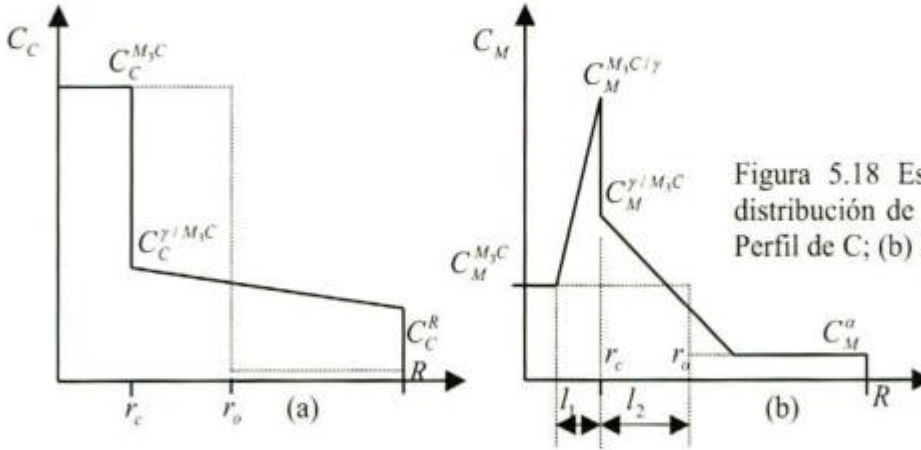


Figura 5.18 Esquema de la distribución de elementos (a) Perfil de C; (b) Perfil de M

Además de la ecuación (5.18), se impuso la condición de que se cumpla con el balance global de masas (Apéndice G). Con este sistema de ecuaciones se puede calcular, además de la velocidad de la interfase, una de las distancias de difusión de M. Para determinar la otra distancia de difusión se utilizó: $l_2 = \alpha l_1$, siendo α un parámetro que se ajusta de acuerdo a los resultados experimentales.

El sistema de ecuaciones obtenido no se pudo resolver para el sistema Fe-Mn-C debido a los problemas planteados en 5.3.1.1. Pero en el caso del sistema Fe-Cr-C, se pudo obtener un *set* de valores que permiten el cumplimiento de las condiciones descritas. Nuevamente, en el diagrama de la Fig 5.14, se puede ver que es posible teóricamente aumentar la concentración de Cr en la interfase mientras se disminuye la del C. Con esto se logra mantener el balance de masa del C y se establecen gradientes (lineales) de concentraciones de Cr y C que permiten a las ecuaciones (5.16 a) y (5.18) determinar el mismo valor de velocidad para la interfase. Se utilizó el criterio cinético de

finalización de la etapa II en el que β se calculó mediante la ecuación (5.12). En la Fig 5.19 se muestran resultados de los cálculos.

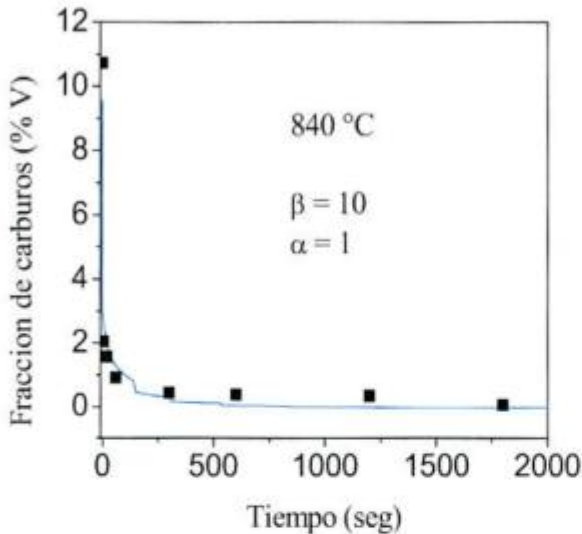


Figura 5.19 Curvas de disolución calculadas con el modelo de igualdad de velocidades para el sistema Fe-Cr-C, a $840\text{ }^{\circ}\text{C}$. El Cr difunde hacia el centro del carburo y hacia la matriz.

Como se ve en la Fig. 5.19, el ajuste del modelo a las mediciones experimentales es satisfactorio. Un ajuste similar se obtuvo para la temperatura de $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una ligera modificación de los parámetros α y β . Se realizaron cálculos en el rango de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $870\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, este modelo sólo considera la presencia del Cr y desprecia los posibles efectos de los demás elementos sustitucionales en la cinética de disolución de los carburos.

5.3.2 Aproximaciones que consideran control por difusión de aleantes

En este modelo se considera que la cinética de disolución está controlada exclusivamente por difusión de los elementos de aleación y que la concentración de C en la matriz se homogeneiza instantáneamente.

Dado que la distribución de los elementos de aleación, al inicio de esta etapa, es como se esquematiza en la Fig. 5.12, se plantearon varios modelos, considerando que los elementos de aleación difunden hacia la matriz ó, hacia el centro de la partícula y hacia la matriz simultáneamente.

5.3.2.1 Sistema Fe-C-M

- **Difusión de M hacia la matriz**

Se considera que se establece un equilibrio para el elemento M como se esquematiza en la Fig 5.20.

Como ya se mencionó, la austenita que creció hacia el carburo durante las etapas I y II recibió el contenido de M del carburo. Al establecerse el equilibrio en la interfase carburo matriz, se forma un "pico" de concentración de M en el carburo. Se considera que este pico es suficientemente delgado como para despreciar la cantidad de M que contiene.

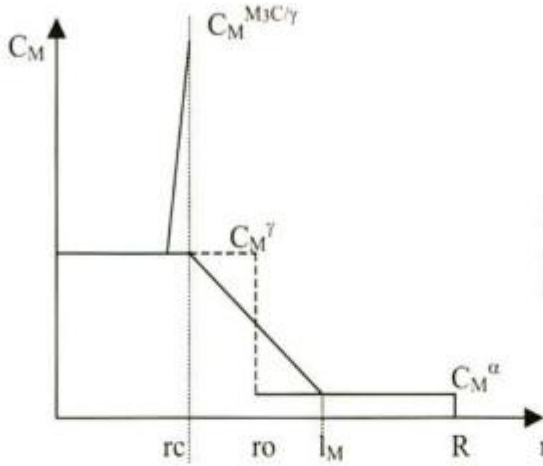


Figura 5.20 Aproximación al perfil de concentraciones del elemento M

Se calcula la concentración de M del lado del carburo $C_M^{M_3C/\gamma}$ mediante las ecuaciones de equilibrio y se considera que las concentraciones de M en γ próximas a la interfase se mantienen constantes durante la transformación. Un ejemplo se esquematiza en la Fig 5.21.

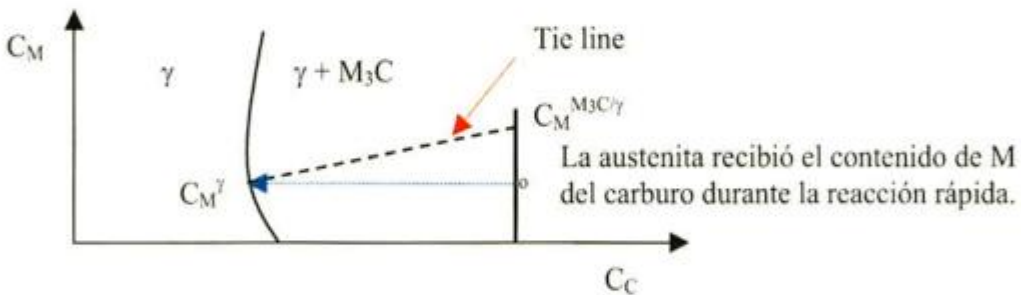


Figura 5.21 Uso del diagrama ternario para obtener las concentraciones en la interfase necesarias en los cálculos.

La velocidad de disolución se determina mediante la ecuación de balance de masas en la interfase:

$$\frac{\partial r_{M_3C}}{\partial t} = \frac{D_M^\gamma}{(C_M^{\gamma/M_3C} - C_M^{M_3C/\gamma})} \frac{(C_M^{\gamma/M_3C} - C_M^a)}{(l_{Mn} - rc)} \quad (5.19)$$

Los detalles de los cálculos se presentan en el Apéndice H. De los cálculos se obtuvo un fuerte cambio de pendiente en las curvas de disolución al pasar de la etapa II a la etapa III. Se utilizó el criterio cinético de finalización de la etapa II. Las curvas de disolución obtenidas son similares a las de la Fig 5.17. El modelo predice que la disolución de los carburos es muy lenta en esta etapa. Además este modelo considera aisladamente los efectos del Cr y Mn en la cinética de disolución.

- **Difusión simultánea de M hacia el centro del carburo y hacia la matriz**

Se considera que se establece un perfil de concentraciones para el elemento M como se esquematiza en la Fig 5.22.

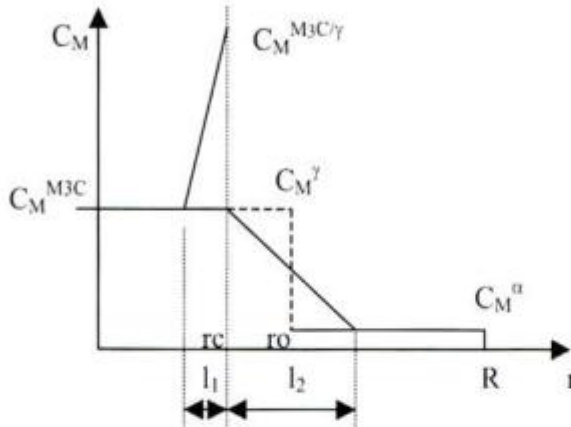


Figura 5.22 Esquema del perfil de concentraciones del elemento M en una aproximación que considera a M difundiéndose hacia el carburo y hacia la matriz.

La ecuación de balance de masas en la interfase se escribió como:

$$\frac{\partial r_{M_3C}}{\partial t} = \frac{D_M^{M_3C}}{(C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{M_3C})}{(l_1)} + \frac{D_M^{\gamma}}{(C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_M^{\gamma/M_3C} - C_M^{\alpha})}{(l_2)} \quad (5.20)$$

Esta ecuación se resuelve conjuntamente con la de balance de masa global (Apéndice I). Para determinar el fin de la etapa II se consideró el criterio cinético. De esta manera el modelo posee dos parámetros a ajustar empíricamente: β (ecuación 5.12) y α (5.3.1.2).

En la Fig 5.23 se presentan los resultados de los cálculos a 840 °C considerando el sistema Fe-Mn-C. En la Fig. 5.24 se muestra el correspondiente para el sistema Fe-Cr-C.

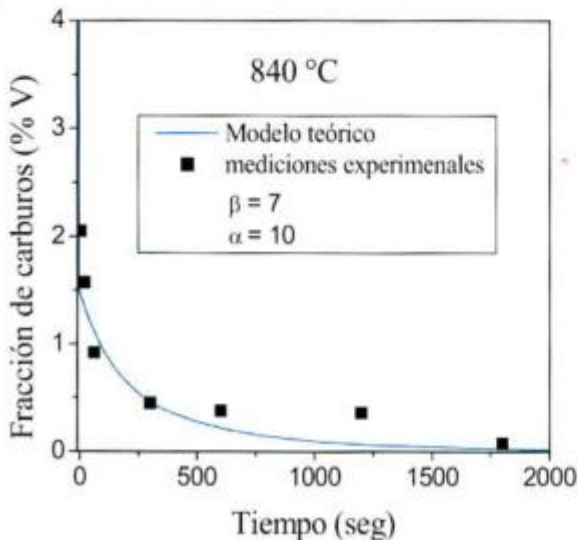


Figura 5.23 Disolución de carburos donde la etapa III se considera controlada por la difusión de Mn hacia el carburo y hacia la matriz.

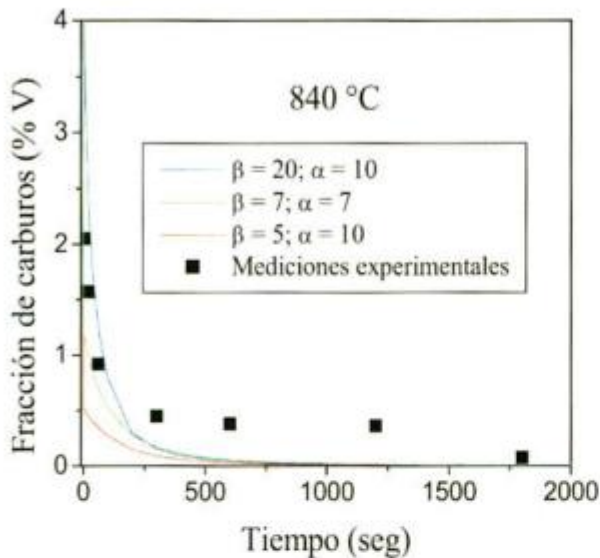


Figura 5.24 Disolución de carburos donde la etapa III se considera controlada por la difusión de Cr hacia el carburo y hacia la matriz

Para la temperatura de 860 °C se obtiene un ajuste similar mediante una ligera modificación de los parámetros β y α . Analizando los resultados del modelo se puede observar que:

- El modelo predice un cambio significativo en la pendiente de la curva de disolución entre las etapas II y III.
- Dado que en el balance de masas en la interfase se considera que M difunde hacia el carburo y hacia la matriz, lógicamente las concentraciones en la interfase deberán decrecer con el progreso de la disolución. No se mantienen constantes como supone esta aproximación.
- Este modelo también considera aisladamente los efectos de los elementos de aleación en la cinética de disolución.
- Para valores bajos del parámetro β (menores que 10), el modelo predice que la disolución progresa en gran medida controlada por difusión de C. Las partículas más pequeñas se disuelven completamente antes de que se cumpla el criterio de finalización de la etapa II. Al elegirse valores de β mayores, el criterio de finalización se cumple para todos los grupos de partículas. En este caso, el modelo predice que para las partículas de mayor tamaño la disolución ocurre en gran parte controlada por difusión de los elementos de aleación.

5.3.2.2 Sistema Fe-Si-Mn-Cr-C, control de la cinética por difusión simultánea de Mn y Cr hacia el carburo

En este caso se consideró que para el fin de la etapa II es aplicable el criterio de homogeneización de los potenciales químicos del C en la austenita.

En esta aproximación se considera que los elementos de aleación alcanzan los valores de equilibrio en la interfase austenita / carburo. Como se mencionó en 5.2.2, el nivel de C en la matriz podrá aumentar solamente si disminuyen las concentraciones de los elementos de aleación en la interfase carburo / austenita.

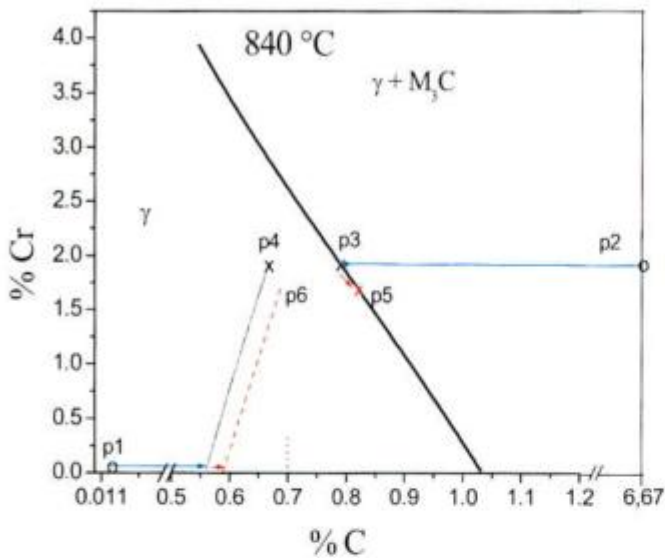


Figura 5.25 Aumento de la concentración de C en la matriz debido a la disminución de elementos de aleación en la interfase

En la Fig 5.25, se observa la esquina rica en Fe del diagrama ternario Fe-Cr-C con contenidos constantes de Mn y Si. En el diagrama se esquematiza una disminución del contenido de Cr en la interfase desde el punto p_3 hasta el p_5 . Siguiendo el razonamiento de Hillert *et al* [1], esto produce un aumento de la concentración de C en equilibrio y el consiguiente aumento de la concentración de C en el extremo de la celda para homogeneizar su potencial químico (obsérvese la línea de isoactividad de C que pasa por el punto p_6). Todo esto con la consiguiente disolución del carburo.

Se consideró que la disminución de las concentraciones de Cr y Mn ocurre inicialmente por difusión hacia el carburo pues se tiene menor distancia de difusión, y luego hacia la matriz.

Dado que estos elementos se encuentran en equilibrio termodinámico, deben resolverse los correspondientes balances de masas en la interfase simultáneamente. Los perfiles de concentraciones se esquematizan en la Fig 5.26. Debe tenerse en cuenta que en esta aproximación se supone que el C se homogeneiza instantáneamente en cada paso de la disolución.

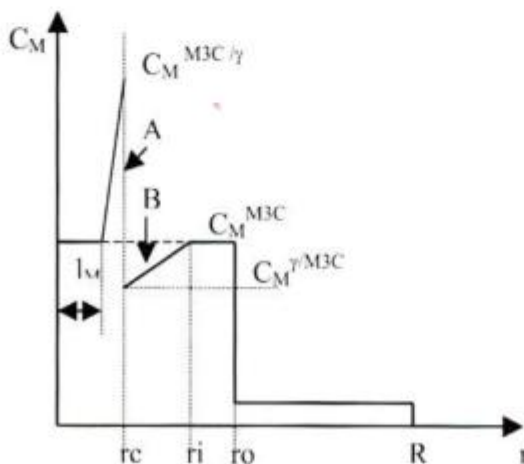


Figura 5.26 Esquema de la distribución de concentraciones de los elementos de aleación, r_i es el radio del carburo cuando se alcanza el equilibrio total

Se tienen, para los balances de masas en las interfases:

$$\frac{\partial r_{M_3C}}{\partial t} = \frac{D_{Cr}^{M_3C}}{(C_{Cr}^{M_3C/\gamma} - C_{Cr}^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_{Cr}^{M_3C/\gamma} - C_{Cr}^{M_3C^0})}{(rc - l_{Cr})} \quad (5.21 \text{ a})$$

$$\frac{\partial r_{M_3C}}{\partial t} = \frac{D_{Mn}^{M_3C}}{(C_{Mn}^{M_3C/\gamma} - C_{Mn}^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_{Mn}^{M_3C/\gamma} - C_{Mn}^{M_3C^0})}{(rc - l_{Mn})} \quad (5.21 \text{ b})$$

Las ecuaciones de equilibrio termodinámico:

$$3\mu_{Fe}^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{Fe_3C} \quad (5.22 \text{ a})$$

$$3\mu_{Mn}^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{Mn_3C} \quad (5.22 \text{ b})$$

$$3\mu_{Cr}^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{Cr_3C} \quad (5.22 \text{ c})$$

Los balances de masas implican igualar las cantidades de materia contenidas en los triángulos A y B de la Fig 5.26:

$$4\pi \int_{l_{Cr}}^{rc} C_{Cr}^{M_3C} r^2 dr - \frac{4}{3}\pi(rc^3 - l_{Cr}^3)C_{Cr}^{M_3C^0} = \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - rc^3)C_{Cr}^{M_3C^0} - 4\pi \int_{rc}^{r_i} C_{Cr}^{\gamma} r^2 dr \quad (5.23 \text{ a})$$

$$4\pi \int_{l_{Mn}}^{rc} C_{Mn}^{M_3C} r^2 dr - \frac{4}{3}\pi(rc^3 - l_{Mn}^3)C_{Mn}^{M_3C^0} = \frac{4}{3}\pi(r_i^3 - rc^3)C_{Mn}^{M_3C^0} - 4\pi \int_{rc}^{r_i} C_{Mn}^{\gamma} r^2 dr \quad (5.23 \text{ b})$$

El conjunto de ecuaciones (5.21) a (5.23), constituyen un sistema de ecuaciones a resolverse para las variables l_{Mn} , l_{Cr} , C_{Cr}^{γ/M_3C} , C_{Mn}^{γ/M_3C} , $C_{Cr}^{M_3C/\gamma}$, $C_{Mn}^{M_3C/\gamma}$, C_{Fe}^{γ/M_3C} y $C_{Fe}^{M_3C/\gamma}$. El valor de $C_M^{M_3C^0}$ corresponde a la concentración de M en el carburo al iniciarse la transformación, o sea la concentración de equilibrio con ferrita en el proceso de globulización. Los detalles matemáticos se presentan en el Apéndice J.

Para iniciar los cálculos en esta etapa, se supone un valor de concentración de C en la interfase carburo / austenita, como por ejemplo el correspondiente al punto (p5) en la Fig 5.25. Luego se determina el valor de concentración de C, en el extremo de la celda, en equilibrio con el correspondiente al punto (p5), lo que implica calcular la línea de isoactividad de C. Con estos valores se determina rc mediante un balance de masa como el de las ecuaciones (5.1). Al conocerse el nuevo rc , se resuelve el sistema de ecuaciones (5.21) a (5.23).

Una vez que el valor de l_M llega a 0, se considera que aumenta el contenido de M en el centro de la partícula hasta su homogeneización. Luego la difusión de los elementos ocurrirá exclusivamente hacia la matriz de austenita.

Dado que no se conoce el coeficiente de difusión de Cr y Mn en carburos M_3C , para los cálculos se utilizó el correspondiente a la austenita [1,3]. Con estos valores el

modelo predice que la disolución de los carburos es muy rápida en esta etapa. Por esto, siguiendo lo sugerido por Agren et al [3], se modificaron dichos coeficientes de difusión multiplicándolos por un factor de ajuste. Se lograron buenos ajustes a 840 °C tomando $D_M^{M3C}=0,1D_M^\gamma$ y a 860 °C $D_M^{M3C}=0,07D_M^\gamma$.

En la Fig. 5.27 se muestran resultados de los cálculos con esta aproximación. Se observa que el ajuste es satisfactorio. Además, considera el efecto de los elementos sustitucionales Mn, Cr y Si simultáneamente en la cinética de disolución. Se realizaron cálculos con este modelo en el rango de temperaturas de 800 °C a 870 °C.

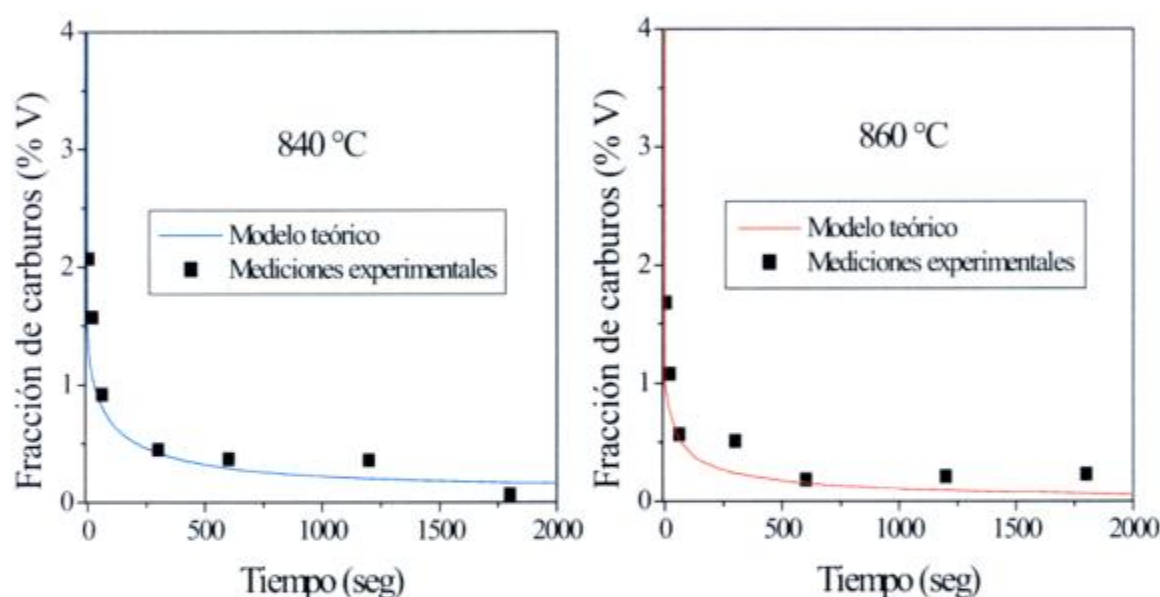


Figura 5.27 Curvas de disolución experimentales y teóricas. Estas últimas calculadas con el modelo que considera a la etapa III como controlada por difusión de Cr y Mn

5.4 Modelo final

El modelo de disolución finalmente propuesto plantea que la cinética de disolución de carburos en el acero en estudio puede describirse mediante tres etapas:

- Etapa I: Transformación de la ferrita en austenita y leve disolución de los carburos. Dado que dicha transformación es muy rápida, se considera que ocurre en condición de paraequilibrio. Se considera un perfil hiperbólico para el C en la austenita (5.1.2)
- Etapa II: Disolución de carburos en austenita con la cinética controlada por difusión de C. Se supone que la interfase M_3C / γ se encuentra en equilibrio (5.2.1). Se establece la finalización de esta etapa como el momento en que la velocidad de la interfase disminuye lo suficiente como para igualarse a la calculada considerando que la cinética está controlada por la difusión de los elementos de aleación Cr y Mn hacia el carburo.
- Etapa III: Disolución de carburos en austenita con la cinética controlada por difusión de Cr y Mn hacia el carburo. La interfase se encuentra en equilibrio. Luego de homogeneizarse el carburo con estos elementos, la cinética está controlada por difusión de Mn hacia la austenita (5.3.2.2).

Referencias

1. M. Hiller, K. Nilsson, L. E. Torndhal, *Effect of alloy elements on the formation of austenite and dissolution of cementite*, Journal of the Iron and the Steel Institute, January 1971, pp 49-66.
2. J. Agren, *Local equilibrium and prediction of diffusional transformations*, Scandinavian Journal of Metallurgy, 20, 1991, pp 86-92
3. Z. K. Liu, L. Hoglund, B. Jonsson, J. Agren, *An experimental and theoretical study of cementite dissolution in an Fe-Cr-C alloy*, Metallurgical Transactions A, Vol 22 1991, pp 1745-1752.

CAPÍTULO 6

PRINCIPALES RESULTADOS Y CONCLUSIONES

- Se realizó una búsqueda bibliográfica específica respecto de las transformaciones de aceros en calentamiento. Se encontró que el modelo más aceptado para describir estas transformaciones es el de equilibrio local y control de la cinética por difusión de especies en volumen.

Del análisis de los resultados experimentales se puede concluir que:

- A partir del material inicial, cuya microestructura está constituida por ferrita y carburos globulares, se encontró que éstos presentan una amplia distribución de tamaños, siendo su valor medio de 0,58 μm . Las mediciones de tamaños de carburos sigue una distribución *log-normal*.
- Luego de los tratamientos de disolución realizados, se observó que la mayor parte de los carburos se disuelven en pocos segundos. Luego de un tratamiento de un minuto a las temperaturas ensayadas la fracción de volumen correspondiente a los carburos es menor al 1%.
- La velocidad de disolución disminuye con el tiempo haciéndose muy lenta. Luego de 60 minutos de tratamiento a 860 °C permanecen carburos sin disolver.

Del análisis de los modelos planteados se puede concluir que:

- La cinética del proceso de austenización y disolución de carburos en el acero estudiado, puede describirse mediante el modelo de equilibrio local. La aplicación de éste requiere de la mejor descripción termodinámica posible para la aleación en estudio. Se notaron diferencias importantes al describir el sistema como una aleación ternaria tipo Fe-C-M (siendo M: Cr o Mn) o como una aleación de cinco componentes Fe-Si-Mn-Cr-C.
- Se desarrolló un modelo de tres etapas para describir el proceso de austenización y disolución de los carburos. El modelo se ajustó satisfactoriamente a las mediciones experimentales.
- Etapa I: Al alcanzarse la temperatura de austenización, la ferrita se transforma muy rápidamente en austenita con una disolución parcial de los carburos. En esta etapa la cinética puede describirse con buena aproximación considerando que está controlada por difusión de C en la austenita.

- Etapa II: La disolución de los carburos ocurre muy rápidamente y puede describirse considerando que la cinética esta controlada por difusión de C en la matriz de austenita que rodea los carburos. Esta etapa finaliza cuando la velocidad de la interfase es igual a la calculada suponiendo que la cinética está controlada por difusión de Mn y Cr hacia el carburo
- Etapa III: La disolución de los carburos se hace lenta y puede describirse considerando que la cinética está controlada por difusión de los elementos de aleación sustitucionales inicialmente hacia el centro del carburo y luego hacia la matriz de austenita. Dado que no se tienen datos respecto de los coeficientes de difusión de Mn y Cr en cementita, se utilizaron los correspondientes de la austenita. Pero los mejores ajustes del modelo a las mediciones experimentales se obtuvieron considerando: a 840 °C $D_M^{M_3C} = 0.1 D_M^\gamma$ y a 860 °C $D_M^{M_3C} = 0.07 D_M^\gamma$.

Con este modelo se realizaron cálculos en el rango de 800 °C a 870 °C. Sin embargo el ajuste se realizó con los datos experimentales obtenidos a 840 °C y 860 °C.

APENDICE A

Modelo de paraequilibrio

En el modelo de paraequilibrio solamente se particiona el C en la interfase. Para ferrita y austenita, esto puede ser expresado mediante las siguientes ecuaciones [1]:

$$\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\gamma} \quad (A1)$$

$$\chi_{Fe}^{\gamma} (\mu_{Fe}^{\gamma} - \mu_{Fe}^{\alpha}) + \sum_{M=3}^n \chi_M^{\gamma} (\mu_M^{\gamma} - \mu_M^{\alpha}) = 0 \quad (A2)$$

$$\frac{\chi_M^{\alpha}}{\chi_{Fe}^{\alpha}} = \frac{\chi_M^{\gamma}}{\chi_{Fe}^{\gamma}} = \frac{\chi_M^{\phi}}{\chi_{Fe}^{\phi}} = k_M \quad (M=3, \dots, n) \quad (A3)$$

M es un elemento sustitucional, x_i^{ϕ} la composición nominal del elemento i (en fracción de moles), μ_i^{ϕ} es el potencial químico del elemento i en la fase ϕ . Por otra parte se tiene que la suma de las fracciones de moles es igual a la unidad :

$$\chi_{Fe}^{\phi} = 1 - \chi_C^{\phi} - \sum \chi_M^{\phi} \quad (A4)$$

Introduciendo (A4) en (A3) y resolviendo para χ_M^{ϕ} se obtiene:

$$\chi_M^{\phi} = \frac{(1 - \chi_C^{\phi}) k_M}{\left(1 + \sum_{M=3}^n k_M\right)} \quad (A5)$$

Por lo tanto, sustituyendo (A5) en (A1) y (A2), y considerando (A4), se tiene que (A1) y (A2) constituyen dos ecuaciones con dos incógnitas, χ_C^{α} y χ_C^{γ} para una temperatura prefijada.

Para ferrita (o austenita) y cementita c, la condición de paraequilibrio se expresa como:

$$\chi_{Fe}^{\phi} (\mu_{Fe,C}^{\phi} - 3\mu_{Fe}^{\phi} - \mu_C^{\phi}) + \sum_{M=3}^n \chi_M^{\phi} (\mu_{M,C}^{\phi} - 3\mu_M^{\phi} - \mu_C^{\phi}) = 0 \quad (A6)$$

$$\frac{\chi_M^{\phi}}{\chi_{Fe}^{\phi}} = \frac{y_M^c}{y_{Fe}^c} = \frac{\chi_M^{\phi}}{\chi_{Fe}^{\phi}} = k_M \quad (A7)$$

En la ecuación (A7) y_M^c es la fracción de sitios ocupados por el elemento M y está relacionada con la fracción de moles mediante:

$$y_M^c = \frac{\chi_M}{(1 - \chi_C)} \quad (A8)$$

y se tiene que la suma de las fracciones de sitios es igual a 1,

$$y_{Fe}^{\phi} + \sum y_M^{\phi} = 1 \quad (A9)$$

Introduciendo (A9) en (A7) y resolviendo para $y_M^{M_3C}$ se obtiene:

$$y_M^c = \frac{k_M}{\left(1 + \sum_{M=3}^n k_M\right)} \quad (A10)$$

Los potenciales químicos de los compuestos binarios $\mu_{Fe_3C}^{M_3C}$ y $\mu_{M_3C}^{M_3C}$ son funciones de la temperatura y fracciones de sitios.

Sustituyendo (A5) y (A10) en (A6) y considerando (A9) se obtiene una ecuación con una incógnita x_C^ϕ , cuando se ha fijado la temperatura.

Los potenciales químicos se evalúan mediante las ecuaciones (A11) a (A14).

$$\mu_{Fe}^\phi = \left(G_{Fe}^{\phi\phi} - H_{Fe}^{SER}\right) + RT \ln \chi_{Fe}^\phi - \frac{1}{2} \sum_{i=2}^n \sum_{j=2}^n RT \varepsilon_{ij}^{\phi\phi} \chi_i^\phi \chi_j^\phi \quad (A11)$$

$$\mu_i^\phi = \left(G_i^{\phi\phi} - H_i^{SER}\right) + RT \ln \chi_i^\phi + \sum_{j=2}^n RT \varepsilon_{ij}^{\phi\phi} \chi_i^\phi \chi_j^\phi \quad (A12)$$

$$\mu_{Fe_3C}^c = \left(G_{Fe_3C}^{oc} - 3H_{Fe}^{SER} - H_C^{SER}\right) + 3RT \ln(y_{Fe}^c) + (1 - y_{Fe}^c) \sum_{i=3}^n L_{Fe-i}^c y_i^c \quad (A13)$$

$$\mu_{M_3C}^c = \left(G_{M_3C}^{oc} - 3H_M^{SER} - H_C^{SER}\right) + 3RT \ln(y_M^c) + y_{Fe}^c \left(L_{FeM}^c - \sum_{i=3}^n L_{Fe-i}^c y_i^c\right) \quad (A14)$$

En donde $G_i^{\phi\phi}$ es la energía libre de Gibbs del soluto i a dilución infinita, H_i^{SER} se refiere al estado de referencia, $G_{Fe}^{\phi\phi}$ es la energía libre de Gibbs del hierro en la fase ϕ , $RT \varepsilon_{ij}^{\phi\phi}$ y L_{Fe-i}^c son parámetros de interacción de primer orden.

APÉNDICE B

Etapa I Aproximación lineal del perfil de concentración de C

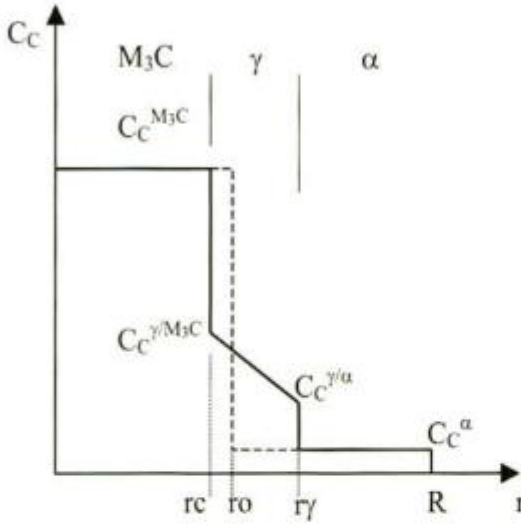


Figura B1: Esquema del perfil de concentración de C aproximado como lineal

Los balances de masas en las interfases son:

$$-v_{rc} = -\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_C}{\partial r} \right)_{rc} \quad (B1 \ a)$$

$$-v_{r_\gamma} = -\frac{dr_\gamma}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/\alpha}}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\alpha})} \left(\frac{\partial C_C}{\partial r} \right)_{r_\gamma} \quad (B1 \ b)$$

El coeficiente de difusión del C se determinó mediante la ecuación propuesta por Agren *et al* [2].

El perfil de concentración de C en la austenita es:

$$C_C^r = mr + b \quad (B2)$$

los valores m y b se obtienen de las condiciones planteadas en la Fig B1:

$$m = \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/M_3C})}{(r_\gamma - rc)} \quad b = \frac{(r_\gamma C_C^{\gamma/M_3C} - rc C_C^{\gamma/\alpha})}{(r_\gamma - rc)} \quad (B3)$$

Derivando la ecuación (A2) e introduciendo el resultado en las ecuaciones (B1):

$$-\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/M_3C})}{(r_\gamma - rc)} \quad (B4 \ a)$$

$$-\frac{dr\gamma}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/\alpha}}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^a)} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/M_3C})}{(r\gamma - rc)} \quad (B4 \text{ b})$$

El espesor de la capa de austenita l es:

$$l = r\gamma - rc \quad (B5 \text{ a})$$

$$\frac{dl}{dt} = \frac{dr\gamma}{dt} - \frac{drc}{dt} \quad (B5 \text{ b})$$

Reemplazando (B4 a) y (B4 b) en (B5 b) y reordenando se obtiene:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha})}{l} + \frac{D_C^{\gamma/\alpha}}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^a)} \frac{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha})}{l} \quad (B6)$$

Separando variables e integrando:

$$\int_{l_i}^{l_{i+1}} dl = \left[D_C^{\gamma} (C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha}) \left(\frac{1}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} - \frac{1}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^a)} \right) \right] \int_0^{\Delta t} dt \quad (B7 \text{ a})$$

$$l_{i+1} = \left[l_i^2 + 2D_C^{\gamma} (C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha}) \left(\frac{1}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} - \frac{1}{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^a)} \right) \Delta t \right]^{1/2} \quad (B7 \text{ b})$$

La posición de rc y $r\gamma$ se determina por integración de las ecuaciones (B4):

$$\int_{rc_i}^{rc_{i+1}} drc = -\frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{l(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha})}{l} \Delta t \quad rc_{i+1} = rc_i - \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{l(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha})}{l} \Delta t \quad (B8 \text{ a})$$

$$\int_{r\gamma_i}^{r\gamma_{i+1}} dr\gamma = \frac{D_C^{\gamma/\alpha}}{l(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^a)} \frac{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha})}{l} \Delta t \quad r\gamma_{i+1} = r\gamma_i + \frac{D_C^{\gamma/\alpha}}{l(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^a)} \frac{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha})}{l} \Delta t \quad (B8 \text{ b})$$

Haciendo $r_\gamma = R$ en (B8 b) se obtiene para el tiempo de transformación:

$$t = \frac{l(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^a)(R - r_o)}{D_C^{\gamma}(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^{\gamma/\alpha})} \quad (B9)$$

El procedimiento de cálculo adoptado implica determinar l con (B7 b) para un incremento de tiempo, y luego rc y $r\gamma$ con las ecuaciones (B8). Esto se repite hasta que $r\gamma=R$, o sea hasta que la toda la ferrita se transforma en austenita.

APÉNDICE C

Etapla I Aproximación hiperbólica del perfil de concentración de C

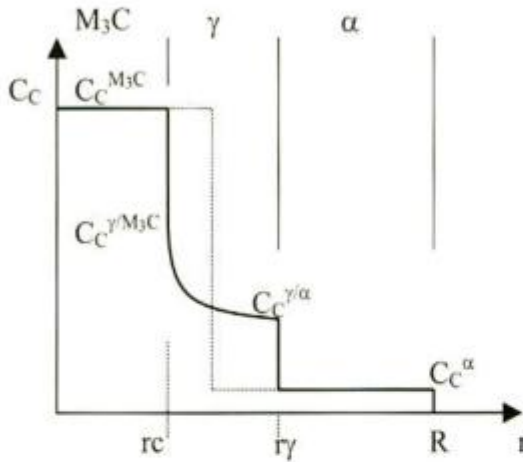


Figura C1: Esquema del perfil hiperbólico

El perfil de concentración de C es:

$$C_c = \frac{A}{r} + B \quad (C1)$$

Los valores de A y B se determinan mediante las condiciones de borde:

$$C_c^{\gamma/M_3C} = \frac{A}{r_c} + B \quad C_c^{\gamma/\alpha} = \frac{A}{r_\gamma} + B \quad (C2)$$

Despejando A en (C2):

$$A = \frac{(C_c^{\gamma/M_3C} - C_c^{\gamma/\alpha})r_\gamma r_c}{(r_\gamma - r_c)} \quad (C3)$$

Las velocidades de avance de las interfases son:

$$-v_{rc} = -\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_c^{\gamma/M_3C}}{(C_c^{M_3C} - C_c^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_c}{\partial r} \right)_{r_c} \quad (C4)$$

$$-v_{r_\gamma} = -\frac{dr_\gamma}{dt} = \frac{D_c^{\gamma/\alpha}}{(C_c^{\gamma/\alpha} - C_c^\alpha)} \left(\frac{\partial C_c}{\partial r} \right)_{r_\gamma} \quad (C5)$$

Diferenciando (C1) se obtiene para los gradientes de concentraciones:

$$\left(\frac{\partial C_c}{\partial r} \right)_{r_c} = -\frac{A}{r_c^2} = -\frac{(C_c^{\gamma/M_3C} - C_c^{\gamma/\alpha})r_\gamma}{(r_\gamma - r_c)r_c} \quad (C6)$$

$$\left(\frac{\partial C_c}{\partial r} \right)_{r_\gamma} = -\frac{A}{r_\gamma^2} = -\frac{(C_c^{\gamma/M_3C} - C_c^{\gamma/\alpha})r_c}{(r_\gamma - r_c)r_\gamma} \quad (C7)$$

Reemplazando (C6) y (C7) en (C4) y (C5):

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_C^{r/M_3C} (C_C^{r/M_3C} - C_C^{r/a}) r_\gamma}{(C_C^{M_3C} - C_C^{r/M_3C}) (r_\gamma - r_c) r_c} \quad (C8)$$

$$\frac{dr_\gamma}{dt} = \frac{D_C^{r/a} (C_C^{r/M_3C} - C_C^{r/a}) r_c}{(C_C^{r/a} - C_C^a) (r_\gamma - r_c) r_\gamma} \quad (C9)$$

Si se hace el cociente entre (C8) y (C9) se obtiene:

$$\frac{dr_c}{dr_\gamma} = \frac{D_C^{r/M_3C} (C_C^{r/a} - C_C^a) r_\gamma^2}{D_C^{r/a} (C_C^{M_3C} - C_C^{r/M_3C}) r_c^2} \quad (C10)$$

Luego separando variables e integrando:

$$\int_{rc}^{r\gamma} r c^2 dr_c = E \int_{r\gamma}^{r\gamma} r \gamma^2 dr_\gamma \quad (C11)$$

$$rc^3 = ro^3(1+E) - Er\gamma^3 \quad (C12)$$

Donde

$$E = \frac{D_C^{r/M_3C} (C_C^{r/a} - C_C^a)}{D_C^{r/a} (C_C^{M_3C} - C_C^{r/M_3C})} \quad (C13)$$

Para obtener las relaciones entre los radios rc o $r\gamma$ y el tiempo de transformación se reemplaza (C12) en las ecuaciones de velocidad (C8) o (C9). Reemplazando en (C9):

$$\frac{dr_\gamma}{dt} = \frac{D_C^{r/a} (C_C^{r/M_3C} - C_C^{r/a}) [ro^3(1+E) - Er\gamma^3]^{1/3}}{(C_C^{r/a} - C_C^a) (r_\gamma - [ro^3(1+E) - Er\gamma^3]^{1/3}) r_\gamma} \quad (C14)$$

que por separación de variables e integración da:

$$\int_{r\gamma}^{r\gamma} \frac{r_\gamma - [ro^3(1+E) - Er\gamma^3]^{1/3}}{[ro^3(1+E) - Er\gamma^3]^{1/3}} dr_\gamma = \int_0^{\Delta t} D_C^{r/a} \frac{(C_C^{r/M_3C} - C_C^{r/a})}{(C_C^{r/a} - C_C^a)} dt \quad (C15)$$

y finalmente:

$$-\frac{1}{2E} [ro^3(1+E) - Er\gamma^3]^{2/3} + \frac{1}{2E} ro^2 - \frac{1}{2} (r\gamma^2 - ro^2) = D_C^{r/a} \frac{(C_C^{r/M_3C} - C_C^{r/a})}{(C_C^{r/a} - C_C^a)} tiempo \quad (C16)$$

que puede escribirse:

$$tiempo = \frac{1}{2D_C^{r/a}} \left(\frac{(C_C^{r/a} - C_C^a)}{(C_C^{r/M_3C} - C_C^{r/a})} \right) \left\{ r_o^2 \left(1 + \frac{1}{E} \right) - r_\gamma^2 - \frac{1}{E} [r_o^3(1+E) - r_\gamma^3 E]^{2/3} \right\} \quad (C17)$$

Dado un incremento de tiempo Δt , se obtiene $r\gamma$ mediante (C16) y luego rc mediante (C12), procediendo de esta manera hasta finalizar la transformación, o sea, hasta que $r\gamma=R..$

APÉNDICE D

Etapla II: Disolución rápida, cinética controlada por difusión de C en austenita.
Aproximación lineal del perfil de concentración de C

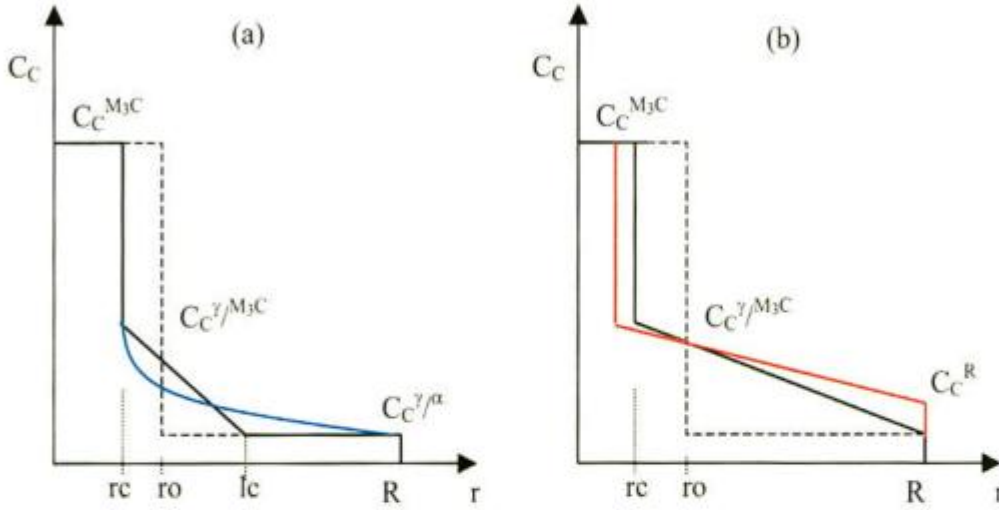


Figura D1 (a) Linealización del perfil de concentración de C en austenita. (b) Aumento de la concentración de C en el extremo de la celda C_C^R debido a la imposición de que el C no puede difundir más allá de R

El perfil de concentración de C en austenita es:

$$C_C^{\gamma} = mr + b \quad (D1)$$

Al finalizar la transformación de ferrita en austenita, el extremo de la celda queda con el contenido de C correspondiente al equilibrio γ/α , en la condición de paraequilibrio. Evaluando m y b de la ecuación (D1) mediante las condiciones de borde expuestas en la Fig D1 (a) se obtiene:

$$C_C^{\gamma} = \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/M_3C})}{(lc - rc)}r + \frac{(C_C^{\gamma/M_3C}lc - C_C^{\gamma/\alpha}rc)}{(lc - rc)} \quad (D2)$$

dado que se considera que la cinética de disolución está controlada por difusión de C, la velocidad de la interfase carburo / matriz se escribe:

$$-v_{rc} = -\frac{drc}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_C}{\partial r} \right)_{rc} \quad (D3)$$

diferenciando (D2) e introduciendo el resultado en (D3):

$$-\frac{drc}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/M_3C})}{(lc - rc)} \quad (D4)$$

que por separación de variables e integración da:

$$lc(rc_{i+1} - rc_i) - \frac{1}{2}(rc_{i+1}^2 - rc_i^2) = D_C^{\gamma/\alpha} \frac{(C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/M_3C})}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \Delta t \quad (D5)$$

El valor de lc se evalúa mediante un balance de masa de C:

$$V_r C_C^o = V_{M_3C} C_C^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^{lc} r^2 C_C^{\gamma}(r) dr + V_2 C_C^{l_2} \quad (D6)$$

donde V_r es el volumen de austenita comprendido entre rc y lc , V_2 es el volumen de austenita entre lc y R . Evaluando los términos de (D6):

$$\frac{4}{3}\pi R^3 C_C^o = \frac{4}{3}\pi rc^3 C_C^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^{lc} r^2 (mr + b) dr + \frac{4}{3}\pi (R^3 - lc^3) C_C^{\gamma/\alpha} \quad (D7)$$

resolviendo:

$$R^3 C_C^o = rc^3 C_C^{M_3C} + \frac{3}{4} (C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/M_3C}) \frac{(lc^4 - rc^4)}{(lc - rc)} + (C_C^{\gamma/M_3C} lc - C_C^{\gamma/\alpha} rc) \frac{(lc^3 - rc^3)}{(lc - rc)} + (R^3 - lc^3) C_C^{\gamma/\alpha} \quad (D8)$$

El procedimiento de resolución adoptado consiste en evaluar lc con (D8), a partir de las condiciones heredadas de la transformación de ferrita en austenita (Etapa I). Luego se evalúa un nuevo valor de rc (rc_{i+1}) mediante (D5), considerando que lc es constante en el intervalo de tiempo Δt . Se reevalúa lc con (D8) y se calcula el nuevo valor de rc con (D5).

Conforme se disuelve el carburo lc aumenta, y en el momento en que $lc = R$, se reemplaza lc por R en la ecuación (D8) y se despeja $C_C^{\gamma/\alpha}$ que se reescribe como C_C^R , obteniéndose:

$$C_C^R = \frac{R^3 C_C^o - rc^3 C_C^{M_3C} + \frac{3}{4} C_C^{\gamma/M_3C} \frac{(R^4 - rc^4)}{(R - rc)} - C_C^{\gamma/M_3C} R \frac{(R^3 - rc^3)}{(R - rc)}}{\frac{3}{4} \frac{(R^4 - rc^4)}{(R - rc)} - rc \frac{(R^3 - rc^3)}{(R - rc)}} \quad (D9)$$

El procedimiento de cálculo es el mismo y se repite hasta que se cumpla la condición de fin de la etapa II.

APÉNDICE E

Modelo termodinámico

Se utilizó el modelo termodinámico propuesto por Hillert et al. [3]. En este modelo se considera que las fases estequiométricas están formadas por subredes y los correspondientes sitios son ocupados por ciertos elementos. Estos sistemas pueden describirse termodinámicamente mediante el modelo clásico de solución regular.

Representaciones de las composiciones

La fracción molar X_i de un elemento se define como:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} \quad \sum_{i=1}^c X_i = 1 \quad (E1)$$

Donde n_i es el número de moles del elemento “i” y “c” es el número de elemento que componen el material.

Normalmente las composiciones se expresan en porcentajes en peso por lo que (I1) se puede escribir como:

$$X_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^c \frac{w_j}{M_j}} \quad (E2)$$

En la que w_i es la composición porcentual del elemento “i” y M_i es su masa molar. Una determinada fase se puede describir, en el caso más sencillo como $(A,B)_a(C,D)_c$. Los coeficientes a y c expresan la relación de sitios de cada subred. Es conveniente definir una concentración que relacione las cantidades de los elementos en cada subred, o sea, la fracción de sitios y_i de la subred, que está siendo ocupada por un dado elemento.

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D} \quad (E3)$$

En un sistema ternario, por ejemplo Fe-M-C, las fases ferrita, austenita y cementita pueden describirse como dos subredes. Una de ella corresponde a los sitios sustitucionales, ocupada por Fe y M, y la otra corresponde a los sitios intersticiales, ocupada por C. En la subred intersticial, los sitios vacíos son referidos como vacancias y éstas son tratadas como un elemento.

Se tendrá para las fracciones de sitios:

$$y_{Fe} = \frac{n_{Fe}}{n_{Fe} + n_M} \quad y_C = \frac{n_C}{n_{Va} + n_C} \quad (E4)$$

La fracción de sitios está relacionada a la fracción de moles mediante:

$$y_i = \frac{a}{c} \frac{X_i}{(1 - X_C)} \quad (E5)$$

En la ferrita se tiene $a/c=1/3$; en la austenita $a/c=1/1$ y en la cementita $a/c=1/3$. Para las fracciones de sitios se debe cumplir:

$$\sum_{i=1}^e y_i^s = 1 \quad (E6)$$

O sea, la suma de las fracciones de sitios de los “e” elementos en la subred “s” es 1.

Energía libre

La energía libre de Gibbs molar Gm de una fase se determina mediante:

$$Gm = Gm^{ref} - TSm^{ideal} + {}^E Gm + {}^{mo} Gm \quad (E7)$$

Gm^{ref} es la energía libre de referencia del sistema, ${}^E Gm$ es la energía de exceso y ${}^{mo} Gm$ es la contribución del ordenamiento magnético a la energía libre. Las formas generalizadas de estos términos han sido desarrolladas por Ågren *et al.* [4] y aquí se escribirán las correspondientes al sistema de interés.

$$Gm^{ref} = \sum_i (y_i y_{Va} G_{i:Va}^o + y_i y_C G_{i:C}^o) \quad (E8)$$

$G_{i:Va}^o$ es la energía libre del elemento i puro en la fase correspondiente y $G_{i:C}^o$ es la energía libre del elemento i con los sitios intersticiales llenos de C.

$$- TSm^{ideal} = aRT \sum_i [y_i \ln(y_i)] + cRT [y_{Va} \ln(y_{Va}) + y_C \ln(y_C)] \quad (E9)$$

$$\begin{aligned} {}^E Gm = & \sum_i (y_i y_{Va} L_{i:Va} + y_i y_C L_{i:C}) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_j (y_i y_j y_{Va} L_{i,j:Va} + y_i y_j y_C L_{i,j:C}) \\ & + \frac{1}{3} \sum_k (y_i y_j y_k y_{Va} L_{i,j,k:Va} + y_i y_j y_k y_C L_{i,j,k:C}) \\ & + \frac{1}{4} \sum_l (y_i y_j y_k y_l y_{Va} L_{i,j,k,l:Va} + y_i y_j y_k y_l y_C L_{i,j,k,l:C}) \end{aligned} \quad (I10)$$

Donde los L son los parámetros de interacción y en el caso de un sistema con 5 elementos, se tendrán parámetro de interacción de hasta 5 órdenes como los de la última sumatoria de la ecuación (E10). Los $L_{i:Va}$ son parámetros de interacción entre elementos en un material sin C y los $L_{i:C}$ son parámetros de interacción en un material con los sitios intersticiales llenos de C. La contribución magnética se calcula como:

$${}^{mo} Gm = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad \tau = \frac{T}{T_C} \quad T_C \text{ es la temperatura de Curie.}$$

$$f(\tau) = -\frac{1}{A} \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) \quad \tau > 1$$

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{479} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] \frac{1}{A} \quad \tau < 1$$

$$A = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad p = 0,4 / bcc \quad p = 0,28 / fcc \quad (E11)$$

T_c es la temperatura de Curie y en la aleación se calcula como combinación lineal en función de las composiciones. β es un parámetro relacionado a la entropía magnética total.

Potenciales químicos

Los potenciales químicos se obtienen derivando la ecuación de la energía libre respecto del número de moles del componente en cuestión. La ecuación de G_m planteada en (E7) está escrita en función de las fracciones de sitios de los elementos, por lo que debe aplicarse la regla de la cadena para realizar esta derivación. Además, en el modelo se consideran a las vacancias como elementos por lo que hay que multiplicar la ecuación por un factor de corrección para referirla a un mol de material real [3].

De la referencia [5] se extrajo:

$$\mu_i = G_m - \sum_{k=1}^e X_k \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_k} \right)_{T,P,X_{j \neq k}} + \left(\frac{\partial G_m}{\partial X_i} \right)_{T,P,X_{j \neq i}} \quad (E12)$$

Que en función de las fracciones de sitios y aplicando el factor de corrección queda:

$$\mu_i = \frac{1}{a} \left[G_m - y_c \frac{a}{c} \frac{\partial G_m}{\partial y_c} + \frac{\partial G_m}{\partial y_i} - \sum_{k \neq c}^e \frac{\partial G_m}{\partial y_k} y_k \right] \quad (E13)$$

La sumatoria excluye al Carbono, para este elemento se tiene:

$$\mu_c = \frac{1}{c} \frac{\partial G_m}{\partial y_c} \quad (E14)$$

En el caso de determinar el equilibrio entre ferrita o austenita y el carburo M_3C , para el sistema Fe-Si-Mn-Cr-C se tienen las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} f_1 &= 3\mu_{Fe}^a + \mu_c^a - \mu_{Fe_3C}^{M_3C} \\ f_2 &= 3\mu_{Mn}^a + \mu_c^a - \mu_{Mn_3C}^{M_3C} \\ f_3 &= 3\mu_{Cr}^a + \mu_c^a - \mu_{Cr_3C}^{M_3C} \\ f_4 &= \sum_i y_i^a - 1 \\ f_5 &= \sum_i y_i^{M_3C} - 1 \\ f_6 &= y_{Mn}^a f^a + y_{Mn}^{M_3C} f^{M_3C} - y_{Mn}^a \\ f_7 &= y_{Cr}^a f^a + y_{Cr}^{M_3C} f^{M_3C} - y_{Cr}^a \\ f_8 &= X_c^a f^a + X_c^{M_3C} f^{M_3C} - X_c^o \end{aligned} \quad (E15)$$

Considerando (E6) y que la $f^a + f^{M_3C} = 1$, las ecuaciones (E15) constituyen un sistema con ocho incógnitas una vez introducida la temperatura.

En los casos ternarios como por ejemplo Fe-Cr-C se tienen las siguientes ecuaciones:

$$f_3 = 3\mu_{Cr}^a + \mu_C^a - \mu_{Cr_3C}^{M_3C} \quad f_1 = 3\mu_{Fe}^a + \mu_C^a - \mu_{Fe_3C}^{M_3C} \quad (E16)$$

Dado que $y_{Fe}^a = 1 - y_{Cr}^a$ y también $y_{Fe}^{M_3C} = 1 - y_{Cr}^{M_3C}$, estas relaciones se introdujeron en las ecuaciones (E16) y se tiene un sistema de 2 ecuaciones con 3 incógnitas, las cuales son: y_C^a , y_{Cr}^a , $y_{Cr}^{M_3C}$, por lo que especificando una de estas concentraciones el sistema puede resolverse. Este procedimiento se aplicó también para el caso Fe-C-Mn.

Todos los parámetros utilizados fueron extraídos de literatura abierta y las citas se encuentran en la lista de referencias [6-22].

Estado de referencia:

El estado de referencia utilizado corresponde al denominado SER (Standard Element Reference). Este estado es normalmente la fase más estable a 10^5 Pa y 298,15 K y es denotado como G-H_{SER}.

La energía de Gibbs puede subdividirse en una contribución de entalpía y otra de entropía. La entropía de un elemento en una fase tiene un valor absoluto. La entalpía, en cambio, no tiene valor absoluto y se necesita definir un estado de referencia para especificarla. El estado de referencia más obvio es el del elemento en su fase de referencia a 298,15 K. Este es también el estado de referencia usado para la tabulación de las entalpías e formación a 298,15 K. La combinación de la entalpía definida de esta manera con la entropía absoluta da G-H_{SER} [6].

APÉNDICE F

Etapa III Equilibrio total en la interfase, difusión de M hacia la matriz

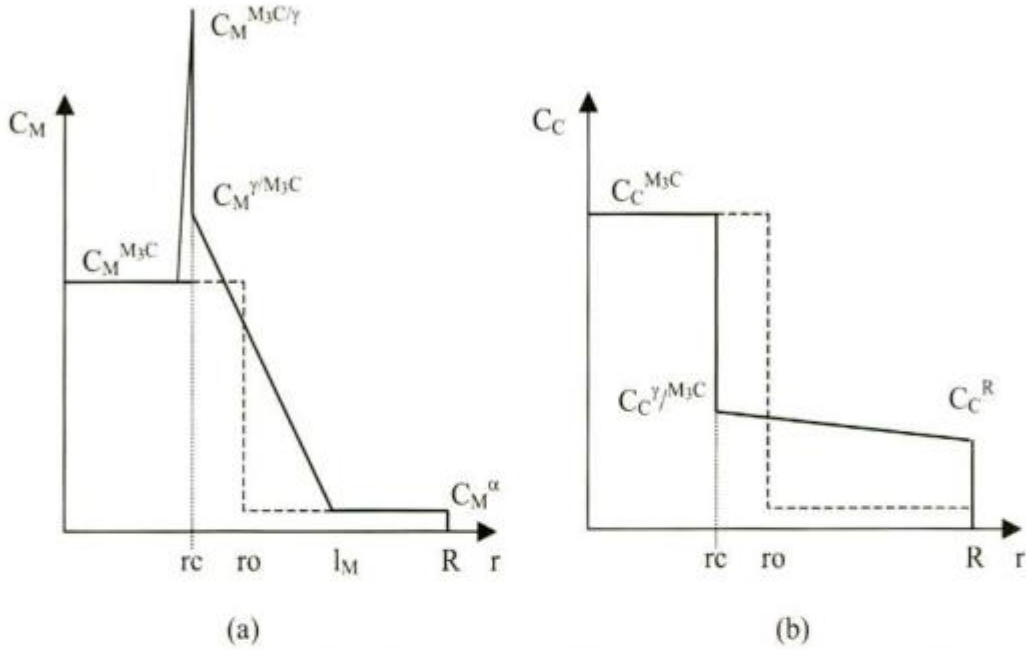


Figura F1: Esquema de las distribuciones de concentraciones: (a) M y (b) C.

Los balances de masa en la interfase para C y M se escriben:

$$-v_{rc} = -\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_C}{\partial r} \right)_{rc} \quad (F1 \text{ a})$$

$$-v_{rc} = -\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_M^{\gamma/M_3C}}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_M}{\partial r} \right)_{rc} \quad (F1 \text{ b})$$

Los coeficientes de difusión de M fueron extraídos de la referencia [22].

Las concentraciones en las ecuaciones (F1), deben estar en equilibrio termodinámico por lo que se debe cumplir:

$$3\mu_{Fe}^\gamma + \mu_C^\gamma = \mu_{Fe_3C} \quad (F2 \text{ a})$$

$$3\mu_M^\gamma + \mu_C^\gamma = \mu_{M_3C} \quad (F2 \text{ b})$$

En el modelo termodinámico utilizado se considera que la austenita y el carburo puede describirse por dos subredes interpenetradas donde una de ellas es la red de sitios intersticiales y la otra es la de sitios sustitucionales. En cada subred se debe cumplir:

$$\sum_i y_i = 1$$

Donde las y_i son las relaciones de sitios definidas en el Apéndice E. Dado que en el caso ternario Fe-C-M se tiene al Fe y a M en la subred sustitucional: $y_{Fe} = I - y_M$, y esta relación se reemplazó en las ecuaciones (F2) para simplificar el sistema de ecuaciones. Para la subred intersticial se procedió de la misma manera. Se tiene $y_{Va} = I - y_C$, donde y_{Va} son los sitios intersticiales vacíos.

Los perfiles de concentraciones son:

$$C_C^{\gamma} = mr + b \quad C_M^{\gamma} = pr + q \quad (F3 \text{ a})$$

Los valores de las constantes m , b , p y q se determinan usando las condiciones presentadas en la Fig F1, resultando:

$$m = \frac{(C_C^R - C_C^{\gamma/M_3C})}{(R - rc)} \quad b = \frac{(RC_C^{\gamma/M_3C} - rcC_C^R)}{(R - rc)} \quad (F3 \text{ a})$$

$$p = \frac{(C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C})}{(I_M - rc)} \quad q = \frac{(I_M C_M^{\gamma/M_3C} - rcC_M^a)}{(I_M - rc)} \quad (F3 \text{ b})$$

Se tiene, entonces, para las derivadas de las ecuaciones (F2):

$$\left(\frac{\partial C_C}{\partial r} \right)_{rc} = \frac{(C_C^R - C_C^{\gamma/M_3C})}{(R - rc)} \quad \left(\frac{\partial C_M}{\partial r} \right)_{rc} = \frac{(C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C})}{(I_M - rc)} \quad (F4)$$

La velocidad de la interfase debe ser la misma en las ecuaciones (F1), por lo que reemplazando las ecuaciones (F4) se tiene que:

$$\frac{D_M^{\gamma/M_3C}}{(I_M - rc)} \frac{(C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C})}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(R - rc)} \frac{(C_C^R - C_C^{\gamma/M_3C})}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \quad (F5)$$

Se debe cumplir simultáneamente con los balances de masas globales. Para el C se tiene:

$$V_I C_C^o = V_{M_3C} C_C^{M_3C} + V^{\gamma} C_C^{\gamma} \quad (F6 \text{ a})$$

$$\frac{4}{3} \pi R^3 C_C^o = \frac{4}{3} \pi rc^3 C_C^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^R r^2 (mr + b) dr \quad (D6 \text{ b})$$

$$R^3 C_C^o = rc^3 C_C^{M_3C} + \frac{3}{4} (C_C^{\gamma/a} - C_C^{\gamma/M_3C}) \frac{(R^4 - rc^4)}{(R - rc)} + (C_C^{\gamma/M_3C} R - C_C^{\gamma/a} rc) \frac{(R^3 - rc^3)}{(R - rc)} \quad (F6 \text{ c})$$

Para realizar el balance de masas de M, se consideró que el “pico” de concentración que se forma en el carburo, es suficientemente delgado por lo que el contenido de este elemento es despreciable dentro de dicho pico. El balance de masa global de M resulta:

$$V_T C_M^o = V_{M_3C} C_M^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^{l_M} r^2 (pr + q) dr + V_2^{\gamma} C_M^{\gamma_2} \quad (F7 \text{ a})$$

donde V_2 es el volumen entre l_M y R .

$$\frac{4}{3}\pi R^3 C_M^o = \frac{4}{3}\pi rc^3 C_M^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^{l_M} r^2 (pr + q) dr + \frac{4}{3}\pi (R^3 - l_M^3) C_M^a \quad (F7 \text{ b})$$

$$R^3 C_M^o = rc^3 C_M^{M_3C} + \frac{3}{4} (C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C}) \frac{(l_M^4 - rc^4)}{(l_M - rc)} + (C_M^{\gamma/M_3C} l_M - C_M^{\gamma/a} rc) \frac{(l_M^3 - rc^3)}{(l_M - rc)} + C_M^a (R^3 - l_M^3) \quad (F7 \text{ c})$$

Las ecuaciones (F2 a), (F2 b), (F5), (F6 c) y (F7 c) constituyen un sistema a resolverse para las concentraciones en la interfase, la distancia l_M de difusión de M y la concentración de C en el extremo de la celda C_C^R .

Se plantearon dos métodos de solución; en uno se resuelve el sistema de 5 x 5 y en el otro se resuelve el sistema de las ecuaciones (F5), (F6 c) y (F7 c) para las variables: C_C^{γ/M_3C} , C_C^R y l_M . En este caso se actualizan los valores de las concentraciones en equilibrio en la interfase en cada iteración hasta hallar la solución del sistema.

En los dos casos se adoptó el método de Newton-Rapson para la resolución de los sistemas de ecuaciones. Las derivadas de las funciones se determinaron en forma analítica con excepción de las derivadas de las concentraciones.

Una vez hallado un *set* de valores que satisfacen simultáneamente las ecuaciones citadas, se determina el avance de la interfase para un incremento de tiempo en el que los perfiles de concentraciones se mantienen constantes. Considerando la ecuación (F5), se puede calcular el avance de la interfase como:

$$l_M (rc_{i+1} - rc_i) - \frac{1}{2} (rc_{i+1}^2 - rc_i^2) = D_M^{\gamma/M_3C} \frac{(C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C})}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} \Delta t \quad (F8)$$

El tiempo de transformación es: $tiempo = tiempo + \Delta t$

APÉNDICE G

Etapa III Equilibrio total en la interfase, difusión de M hacia el carburo y la matriz

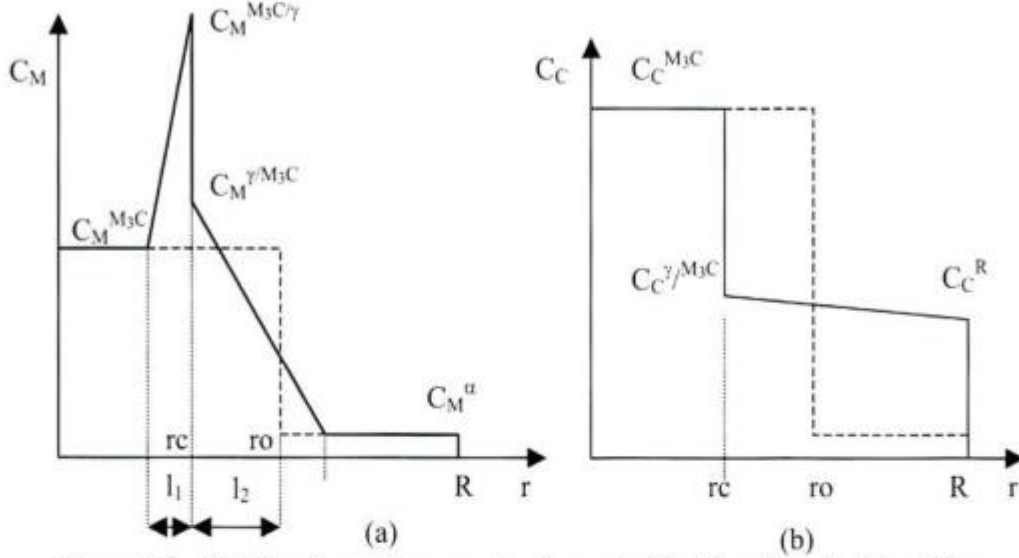


Figura G1: Distribuciones de concentraciones de M y C en la celda hipotética.

En esta aproximación se considera que no es despreciable la cantidad de M en el pico de concentración, formado en el carburo al establecerse el equilibrio termodinámico en la interfase. Se considera que M difunde hacia el centro de la partícula y hacia la matriz.

Entonces, se tiene para las ecuaciones de velocidad de la interfase:

$$-v_{rc} = -\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_C}{\partial r} \right)_{rc} \quad (G1 \ a)$$

$$-v_{rc} = -\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_M^{\gamma}}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_M^{\gamma}}{\partial r} \right)_{rc} + \frac{D_M^{M_3C}}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_M^{M_3C}}{\partial r} \right)_{rc} \quad (G1 \ b)$$

Como no se dispone de los coeficientes de difusión de M en el carburo, los mismos se aproximaron con sus correspondientes valores para la austenita [1].

Los perfiles de concentraciones próximos a las interfases se estiman como:

$$C_C^{\gamma} = mr + b \quad C_M^{\gamma} = pr + q \quad C_M^{M_3C} = ur + w \quad (G2)$$

Los valores de las constantes se evalúan utilizando las condiciones expuestas en la Fig G1. Dado que se tiene una sola ecuación de balance de masa para M se supuso:

$$l_2 = al_1 \quad (G3)$$

Mediante la Fig (G1) e introduciendo (G3) se obtiene:

$$m = \frac{(C_C^R - C_C^{\gamma/M_3C})}{(R - r_c)} \quad b = \frac{(RC_C^{\gamma/M_3C} - r_c C_C^R)}{(R - r_c)} \quad (G4 \ a)$$

$$p = \frac{(C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C})}{\alpha l_1} \quad q = \frac{[(\alpha l_1 + rc)C_M^{\gamma/M_3C} - rcC_M^a]}{\alpha l_1} \quad (G4 \text{ b})$$

$$u = \frac{(C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{M_3C})}{l_1} \quad w = \frac{[(l_1 - rc)C_M^{M_3C/\gamma} + rcC_M^{M_3C}]}{l_1} \quad (G4 \text{ c})$$

La velocidad en la interfase debe ser la misma en las ecuaciones (G1) por lo que re arreglando, estas ecuaciones dan:

$$\frac{D_M^{\gamma}}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_M^{\gamma/M_3C} - C_M^a)}{\alpha l_1} + \frac{D_M^{M_3C}}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_M^{M_3C} - C_M^{M_3C/\gamma})}{l_1} = \frac{D_C^{\gamma/M_3C}}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_C^{\gamma/M_3C} - C_C^R)}{(R - rc)} \quad (G5)$$

El balance de masa global de C

$$V_T C_C^o = V_{M_3C} C_C^{M_3C} + V^{\gamma} C_C^{\gamma} \quad (G6 \text{ a})$$

$$\frac{4}{3} \pi R^3 C_C^o = \frac{4}{3} \pi rc^3 C_C^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^R r^2 (mr + b) dr \quad (G6 \text{ b})$$

$$R^3 C_C^o = rc^3 C_C^{M_3C} + \frac{3}{4} (C_C^{\gamma/\alpha} - C_C^{\gamma/M_3C}) \frac{(R^4 - rc^4)}{(R - rc)} + (C_C^{\gamma/M_3C} R - C_C^{\gamma/\alpha} rc) \frac{(R^3 - rc^3)}{(R - rc)} \quad (G6 \text{ c})$$

En el caso del balance de masa global para M, se agrega un término a las ecuaciones (G7) debido a que en este caso no se consideró despreciable el contenido en M del pico de concentración en el carburo. Se tiene:

$$V_T C_M^o = V_1^{M_3C} C_M^{\gamma} + 4\pi \int_{rc-l_1}^{rc} r^2 (ur + w) dr + 4\pi \int_{rc}^{rc+\alpha l_1} r^2 (pr + q) dr + V_4 C_M^{\gamma_4} \quad (G7 \text{ a})$$

Donde V_1 es el volumen de carburo entre $rc=0$ y $(rc-l_1)$ y V_4 es el volumen de austenita entre $(rc+l_2)$ y R . Desarrollando estos términos se obtiene:

$$\frac{4}{3} \pi R^3 C_M^o = \frac{4}{3} \pi (rc - l_1)^3 C_M^{M_3C} + 4\pi \int_{rc-l_1}^{rc} r^2 (ur + w) dr + 4\pi \int_{rc}^{rc+\alpha l_1} r^2 (pr + q) dr + \quad (G7 \text{ b})$$

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \pi [R^3 - (rc + \alpha l_1)^3] C_M^a \\ R^3 C_M^o = (rc - l_1)^3 C_M^{M_3C} + \frac{3}{4} (C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{M_3C}) \frac{[rc^4 - (rc - l_1)^4]}{l_1} + [C_M^{M_3C/\gamma} (l_1 - rc) - C_M^{M_3C} rc] \\ \frac{[rc^3 - (rc - l_1)^3]}{l_1} + \frac{3}{4} (C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C}) \frac{[(rc + \alpha l_1)^4 - rc^4]}{\alpha l_1} + [C_M^{\gamma/M_3C} (rc + \alpha l_1) - C_M^a rc] \\ \frac{[(rc + \alpha l_1)^3 - rc^3]}{\alpha l_1} + C_M^a [R^3 - (rc + \alpha l_1)^3] \end{aligned} \quad (G7 \text{ c})$$

Simultáneamente se impone que se cumpla con el equilibrio termodinámico en la interfase por lo que además se tiene:

$$3\mu_{Fe}^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{Fe_3C} \quad (G8 \text{ a})$$

$$3\mu_M^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{M_3C} \quad (G8 \text{ b})$$

Las ecuaciones de conservación de masas en cada subred están incluidas en las (G8) de la misma manera que en las (G2).

Las ecuaciones (G5), (G6 c), (G7 c) y las (G8) constituyen un sistema a resolverse para las concentraciones en la interfase, la distancia de difusión l_i de M hacia el carburo y la concentración de C en el extremo de la celda. El procedimiento adoptado consiste en resolver el sistema formado por las ecuaciones (G5), (G6 c) y (G7 c) para las variables l_i , C_C^R y C_C^{γ/M_3C} . Las demás concentraciones en equilibrio se actualizan en cada iteración hasta obtener una solución para el sistema. Una vez que se encuentra un *set* de valores que satisfacen las condiciones planteadas se determina el avance de la interfase en un incremento de tiempo dado considerando que en ese incremento de tiempo las condiciones se mantienen constantes.

El avance de la interfase puede obtenerse integrando cualquiera de las ecuaciones (G1). Por ejemplo para la (G1 a)

$$R(rc_{i+1} - rc_i) - \frac{1}{2}(rc_{i+1}^2 - rc_i^2) = D_C^{\gamma/M_3C} \frac{(C_C^R - C_C^{\gamma/M_3C})}{(C_C^{M_3C} - C_C^{\gamma/M_3C})} \Delta t$$

APÉNDICE H

Etapa III Disolución controlada por difusión de M hacia la matriz

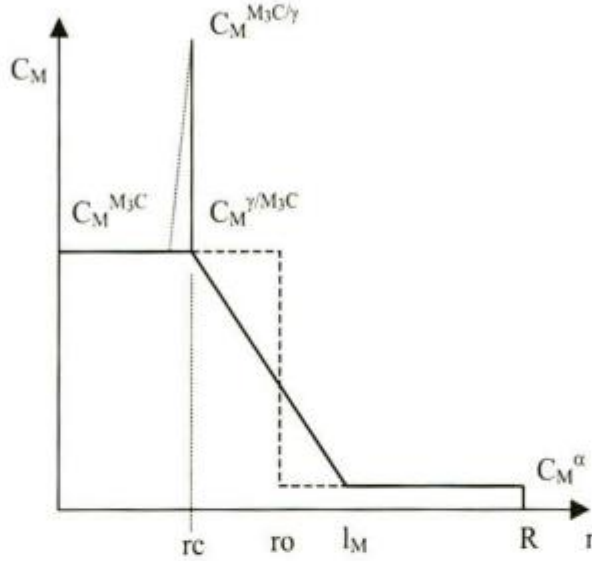


Figura H1: Distribución de concentraciones de M.

Se consideran que la interfase carburo / austenita se mantiene en equilibrio por lo que se tiene:

$$3\mu_{Fe}^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{Fe_3C}^{\gamma} \quad (H1 \ a)$$

$$3\mu_M^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{M_3C}^{\gamma} \quad (H1 \ b)$$

El perfil de concentración de M en la austenita próxima a la interfase se estima mediante:

$$C_M^{\gamma} = pr + q \quad (H2 \ a)$$

Donde p y q se determinan a partir de las condiciones expuestas en la Fig H1 resultando:

$$p = \frac{(C_M^{\alpha} - C_M^{\gamma/M_3C})}{(l_M - rc)} \quad q = \frac{(l_M C_M^{\gamma/M_3C} - rc C_M^{\alpha})}{(l_M - rc)} \quad (H2 \ b)$$

El balance global de M es:

$$V_T C_M^o = V_{M_3C} C_M^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^{l_M} r^2 (pr + q) dr + V_2 C_M^{\gamma} \quad (H3 \ a)$$

donde V_2 es el volumen entre l_M y R .

$$\frac{4}{3}\pi R^3 C_M^o = \frac{4}{3}\pi r c^3 C_M^{M_3C} + 4\pi \int_{rc}^{l_M} r^2 (pr + q) dr + \frac{4}{3}\pi (R^3 - l_M^3) C_M^a \quad (\text{H3 b})$$

$$R^3 C_M^o = r c^3 C_M^{M_3C} + \frac{3}{4} (C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C}) \frac{(l_M^4 - r c^4)}{(l_M - r c)} + (C_M^{\gamma/M_3C} l_M - C_M^{\gamma/a} r c) \frac{(l_M^3 - r c^3)}{(l_M - r c)} + C_M^a (R^3 - l_M^3) \quad (\text{H3 c})$$

La velocidad de migración de la interfase se determina a partir del balance de masa de M en la misma:

$$-v_{rc} = -\frac{drc}{dt} = \frac{D_M^{\gamma/M_3C}}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_M}{\partial r} \right)_{rc} \quad (\text{H4})$$

Los coeficientes de difusión de M se extrajeron de la referencia [22].

El gradiente de concentración de M se obtiene derivando (H2):

$$\left(\frac{\partial C_M}{\partial r} \right)_{rc} = \frac{(C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C})}{(l_M - r c)} \quad (\text{H5})$$

Reemplazando (H5) en (H4) e integrando se obtiene:

$$l_M (rc_{i+1} - rc_i) - \frac{1}{2} (rc_{i+1}^2 - rc_i^2) = D_M^{\gamma/M_3C} \frac{(C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C})}{(C_M^{M_3C} - C_M^{\gamma/M_3C})} \Delta t \quad (\text{H6})$$

El procedimiento de cálculo involucra determinar l_M con (H3 c), luego el nuevo rc (rc_{i+1}) para un incremento de tiempo Δt .

APÉNDICE I

Etapa III Disolución controlada por difusión de M hacia el centro del carburo y hacia la matriz.

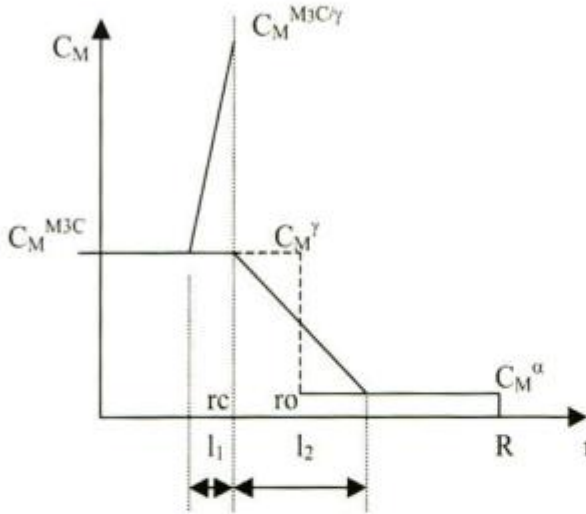


Figura 11: Esquema de la distribución de M considerando que difunde hacia el centro de la partícula y hacia la matriz.

El balance de masa en la interfase da:

$$-v_{rc} = -\frac{dr}{dt} = \frac{D_M^\gamma}{(C_M^{M3C} - C_M^{\gamma/M3C})} \left(\frac{\partial C_M^\gamma}{\partial r} \right)_{rc} + \frac{D_M^{M3C}}{(C_M^{M3C} - C_M^{\gamma/M3C})} \left(\frac{\partial C_M^{M3C}}{\partial r} \right)_{rc}$$

Al no disponer datos respecto de los coeficiente de difusión de M en el carburo sus valores se aproximaron como los correspondientes de la austenita y se extrajeron de la Ref [22].

Las concentraciones en esta ecuación se obtienen como se explica en 5.3.2.1 y se considera que se mantienen constantes durante la disolución.

El balance global de masas de M es:

$$V_T C_M^0 = V_1^{M3C} C_M^{V1} + V_2^{M3C} C_M^{\gamma2} + V_3^\gamma C_M^{\gamma3} + V_4^\gamma C_M^{\gamma4} \quad (17 a)$$

Donde V_1 es el volumen de carburo entre $rc=0$ y $(rc-l_1)$, V_2 es el volumen de carburo entre $(rc-l_1)$ y rc , V_3 es el volumen de austenita entre rc y $(rc+l_2)$ y V_4 es el volumen de austenita entre $(rc+l_2)$ y R . Desarrollando estos términos se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} \pi R^3 C_M^0 &= \frac{4}{3} \pi (rc-l_1)^3 C_M^{M3C} + 4\pi \int_{rc-l_1}^{rc} r^2 (ur+w) dr + 4\pi \int_{rc}^{rc+l_2} r^2 (pr+q) dr + \\ &\frac{4}{3} \pi [R^3 - (rc+l_2)^3] C_M^\alpha \end{aligned} \quad (17 b)$$

$$\begin{aligned}
 R^3 C_M^0 = & (rc - l_1)^3 C_M^{M_3C} + \frac{3}{4} (C_M^{M_3C/\gamma} - C_M^{M_3C}) \frac{[rc^4 - (rc - l_1)^4]}{l_1} + [C_M^{M_3C/\gamma} (l_1 - rc) - C_M^{M_3C} rc] \\
 & \frac{[rc^3 - (rc - l_1)^3]}{l_1} + \frac{3}{4} (C_M^a - C_M^{\gamma/M_3C}) \frac{[(rc + \alpha l_1)^4 - rc^4]}{\alpha l_1} + [C_M^{\gamma/M_3C} (rc + \alpha l_1) - C_M^a rc] \\
 & \frac{[(rc + \alpha l_1)^3 - rc^3]}{\alpha l_1} + C_M^a [R^3 - (rc + \alpha l_1)^3]
 \end{aligned} \tag{17 c}$$

Dado que con este balance se tiene una ecuación con dos incógnitas que son l_1 y l_2 , se consideró una relación lineal entre l_1 y l_2 :

$$l_1 = \alpha l_2 \tag{18}$$

En la ecuación (18) el parámetro α se determinó de modo de conseguir el mejor ajuste posible a los datos experimentales.

Conforme disminuye el radio del carburo, la distancia de difusión l_1 de M se acercará al centro de la partícula y, en el momento en que $l_1 = rc$, se considera que M difunde exclusivamente hacia la matriz.

El procedimiento de cálculo involucra determinar l_1 mediante (17 c), luego se calcula rc para un intervalo de tiempo, considerando que los gradientes de concentración se mantienen constantes en ese intervalo. El procedimiento se repite hasta que l_1 alcanza el centro del carburo. En este momento, se considera que la cinética de disolución está controlada por difusión de M hacia la matriz por lo que se trabaja con las ecuaciones detalladas en el apéndice H.

El tiempo de disolución es: $tiempo = tiempo + \Delta t$

APÉNDICE J

Etapa III Disolución controlada por difusión de Cr y Mn hacia el carburo

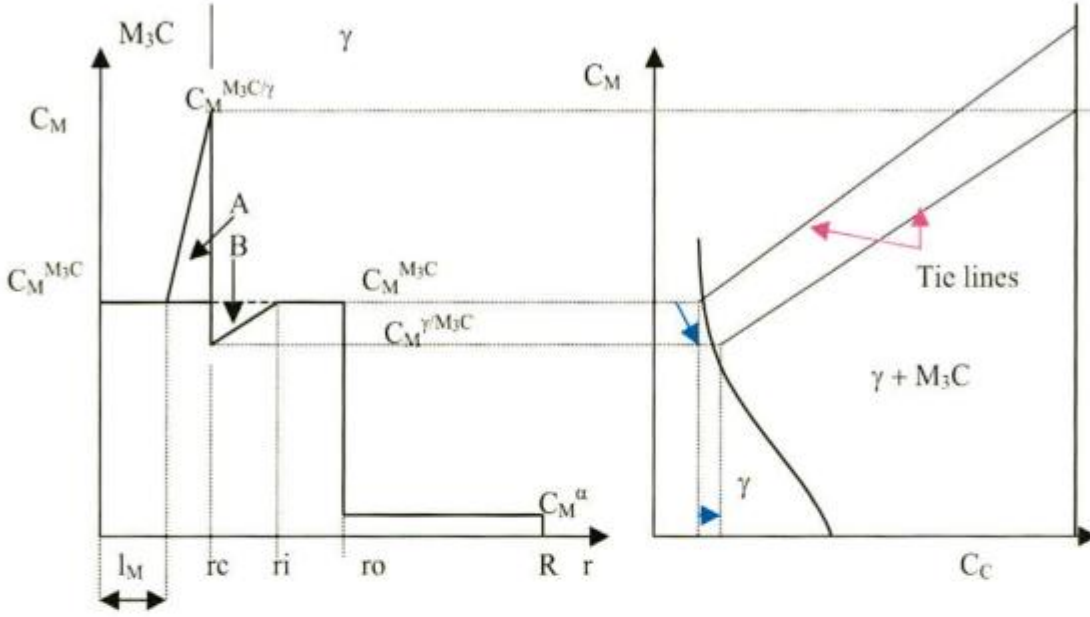


Figura J1: Distribución de los elementos de aleación al inicio de la etapa III (izquierda) y diagrama de fases a la temperatura de interés, que muestra la correspondencia de las concentraciones en la interfase.

Esta etapa se inicia cuando el potencial químico del C se homogeniza en la austenita. Los elementos de aleación tienen tiempo para redistribuirse en la interfase y alcanzan las condiciones de equilibrio, Fig J1.

En esta aproximación se considera que el potencial químico del C se homogeniza instantáneamente en la austenita por lo que la cinética está controlada por difusión de Mn y Cr inicialmente hacia el carburo y luego hacia la austenita.

Las ecuaciones de balances de masa en la interfase para Cr y Mn son:

$$\frac{dr_c}{dt} = \frac{D_{Cr}^{M_3C}}{(C_{Cr}^{M_3C} - C_{Cr}^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_{Cr}}{\partial r} \right)_{r_c} \quad (J1 \ a)$$

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{D_{Mn}^{M_3C}}{(C_{Mn}^{M_3C} - C_{Mn}^{\gamma/M_3C})} \left(\frac{\partial C_{Mn}}{\partial r} \right)_{r_i} \quad (J1 \ b)$$

Los perfiles de concentración se aproximaron líneas rectas.

$$C_M^{M_3C} = mr + b \quad (J2 \ a)$$

$$C_C^{\gamma} = pr + q \quad (J2 \ b)$$

Los valores de las constantes se obtienen de las condiciones de la Fig J1. Para el carburo se obtiene:

$$C_{Cr}^{M_3C} = \frac{(C_{Cr}^{M_3C/\gamma} - C_{Cr}^{M_3C})}{(rc - lcr)} r + \frac{(rcC_{Cr}^{M_3C} - lcrC_{Cr}^{M_3C/\gamma})}{(rc - lcr)} \quad (J3 \text{ a})$$

$$C_{Mn}^{M_3C} = \frac{(C_{Mn}^{M_3C/\gamma} - C_{Mn}^{M_3C})}{(rc - lmn)} r + \frac{(rcC_{Mn}^{M_3C} - lmnC_{Mn}^{M_3C/\gamma})}{(rc - lmn)} \quad (J3 \text{ b})$$

De la misma manera se obtiene para la austenita:

$$C_{Cr}^{\gamma} = \frac{(C_{Cr}^{M_3C} - C_{Cr}^{\gamma/M_3C})}{(ri - rc)} r + \frac{(riC_{Cr}^{\gamma/M_3C} - rcC_{Cr}^{M_3C})}{(ri - rc)} \quad (J4 \text{ a})$$

$$C_{Mn}^{\gamma} = \frac{(C_{Mn}^{M_3C} - C_{Mn}^{\gamma/M_3C})}{(ri - rc)} r + \frac{(riC_{Mn}^{\gamma/M_3C} - rcC_{Mn}^{M_3C})}{(ri - rc)} \quad (J4 \text{ b})$$

Reemplazando las derivadas de las ecuaciones (J2) en (J1) e igualando las velocidades:

$$\frac{drc}{dt} = \frac{D_{Cr}^{M_3C}}{(C_{Cr}^{M_3C} - C_{Cr}^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_{Cr}^{M_3C/\gamma} - C_{Cr}^{M_3C})}{(rc - lcr)} = \frac{D_{Mn}^{M_3C}}{(C_{Mn}^{M_3C} - C_{Mn}^{\gamma/M_3C})} \frac{(C_{Mn}^{M_3C/\gamma} - C_{Mn}^{M_3C})}{(rc - lmn)} \quad (J5)$$

El balance de masas de Cr y Mn involucra igualar los contenidos de estos elementos en los triángulos señalados en la Fig J1 como *A* y *B*, esto es:

$$4\pi \int_{l_M}^{rc} (mr + b)r^2 dr - \frac{4}{3}\pi(rc^3 - l_M^3)C_M^{M_3C} = \frac{4}{3}\pi(ri^3 - rc^3)C_M^{M_3C} - 4\pi \int_{rc}^{ri} (pr + q)r^2 dr \quad (J6 \text{ a})$$

De la que se obtienen:

$$\begin{aligned} & \frac{3}{4}(C_{Cr}^{M_3C/\gamma} - C_{Cr}^{M_3C}) \frac{(lcr^4 - rc^4)}{(lcr - rc)} + (rcC_{Cr}^{M_3C} - lcrC_{Cr}^{M_3C/\gamma}) \frac{(lcr^3 - rc^3)}{(lcr - rc)} + C_{Cr}^{M_3C} (lcr^3 - ri^3) + \\ & \frac{3}{4}(C_{Cr}^{M_3C} - C_{Cr}^{\gamma/M_3C}) \frac{(ri^4 - rc^4)}{(ri - rc)} + (riC_{Cr}^{\gamma/M_3C} - rcC_{Cr}^{M_3C}) \frac{(ri^3 - rc^3)}{(ri - rc)} \end{aligned} \quad (J6 \text{ b})$$

$$\begin{aligned} & \frac{3}{4}(C_{Mn}^{M_3C/\gamma} - C_{Mn}^{M_3C}) \frac{(lmn^4 - rc^4)}{(lmn - rc)} + (rcC_{Mn}^{M_3C} - lmnC_{Mn}^{M_3C/\gamma}) \frac{(lmn^3 - rc^3)}{(lmn - rc)} + C_{Mn}^{M_3C} (lmn^3 - ri^3) + \\ & \frac{3}{4}(C_{Mn}^{M_3C} - C_{Mn}^{\gamma/M_3C}) \frac{(ri^4 - rc^4)}{(ri - rc)} + (riC_{Mn}^{\gamma/M_3C} - rcC_{Mn}^{M_3C}) \frac{(ri^3 - rc^3)}{(ri - rc)} \end{aligned} \quad (J6 \text{ c})$$

Simultáneamente se deben cumplir las ecuaciones de equilibrio termodinámico:

$$3\mu_{Fe}^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{Fe_3C} \quad (J7 \text{ a})$$

$$3\mu_{Mn}^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{Mn_3C} \quad (J7 \text{ b})$$

$$3\mu_{Cr}^{\gamma} + \mu_C^{\gamma} = \mu_{Cr_3C} \quad (J7 \text{ c})$$

y la conservación de masas en cada subred y en cada fase:

$$\sum_i y_{i(sustitucionales)}^{\gamma} = 1 \quad (J8 \text{ a})$$

$$\sum_i y_{i(sustitucionales)}^{M_3C} = 1 \quad (J8 \text{ b})$$

Para las subredes intersticiales se tiene $y_{Va} = 1 - y_C$, por lo que se reemplazo directamente en las ecuaciones (J7).

Las ecuaciones (J5), (J6 b), (J6 c), (J7 a, b y c) y las (J8 a y b), constituyen un sistema a resolverse para las concentraciones en la interfase y las distancias de difusión del Cr y Mn.

El procedimiento de cálculo es el siguiente: Se supone un leve aumento en la concentración de C en la austenita próxima a la interfase. Esto se muestra con una flecha en el eje de abscisas del diagrama de la derecha de la Fig J1. Se determina, mediante la línea de isoactividad de C, el contenido de éste en el extremo de la celda en equilibrio con el contenido de la interfase. Se calcula el radio del carburo mediante un balance de masas de C. Para que se cumpla con la condición de equilibrio local, las concentraciones de Mn y Cr en la interfase deberán disminuir, como se muestra con otra flecha en el borde de fase del mismo diagrama. Se determinan estas concentraciones y las distancias de difusión del Cr y Mn con el sistema de ecuaciones y se supone un nuevo aumento en la concentración de C en la interfase.

El tiempo de disolución se determina mediante la integración de la cualquiera de las ecuaciones (J5). Por ejemplo:

$$\int_{rc_i}^{rc_{i+1}} (rc - lcr) drc = D_{Cr}^{M_3C} \frac{(C_{Cr}^{M_3C/\gamma} - C_{Cr}^{M_3C})}{(C_{Cr}^{M_3C} - C_{Cr}^{\gamma/M_3C})} \int_0^{\Delta t} dt \quad (J9 \text{ a})$$

$$\frac{1}{2} (rc_{i+1}^2 - rc_i^2) - lcr(rc_{i+1} - rc_i) = D_{Cr}^{M_3C} \frac{(C_{Cr}^{M_3C/\gamma} - C_{Cr}^{M_3C})}{(C_{Cr}^{M_3C} - C_{Cr}^{\gamma/M_3C})} \Delta t \quad (J9 \text{ b})$$

El tiempo de disolución es $tiempo = tiempo + \Delta t$

Este procedimiento se repite hasta que las distancias de difusión de Cr y Mn alcanzan el centro de la partícula. Se encontró que al ocurrir esto, las concentraciones de Mn en el carburo prácticamente se homogenizan en el siguiente paso de cálculo por lo que se considera que la etapa ha finalizado. Por simplicidad y dado que la fracción de carburos remanentes es muy pequeña, se consideró que la posterior disolución ocurre con una cinética controlada por la difusión de Mn hacia la matriz (según Apéndice. H)

Referencias

1. J. Miettinen, *Simple semiempirical model for prediction of austenite decomposition and related heat release during cooling of low alloyed steels*, Ironmaking and Steelmaking, Vol 34, Nro 4 (1996), pp 346-356
2. J. Ågren, *Computer Simulations of the Austenite/Ferrite Diffusional Transformations in low Alloyed Steels*, Acta Metallurgica, V30 (1982), pp 841-851.
3. M. Hillert, L.I. Stafansson, *The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts*, Acta Chemica Scandinavica, V 24 Nro 10 (1970), pp 3618-3626.
4. J. Ågren B. Sundman, *A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications*, Journal of Physics Chemistry of Solids, Vol 42 (1981), pp 297-301
5. A. Fernández Guillermet, *Notas introductorias a la termodinámica de aleaciones*, Instituto de Tecnología, UNSAM-CNEA
6. A.T. Dinsdale, *SGTE data for pure elements*, Calphad, Vol 15, Nro 4 (1991), pp 317.
7. B. J. Lee, *A Thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-Mn-C System*, Metallurgical Transactions A, Vol 24A (1993), pp 1017-1025.
8. B. J. Lee, *A Thermodynamic evaluation of the Cr-Mn and Fe-Cr-Mn Systems*, Metallurgical Transactions A, Vol 24A (1993), pp 1919-1933.
9. C. Qiu, *Thermodynamic Analysis and Evaluation of the Fe-Cr-Mn-N System*, Metallurgical Transactions A, Vol 24A (1993), pp 2393-2408.
10. M. Waldenström, B. Uhrenius, *A Thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-C System*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol 6 (1977) pp 202-210.
11. J. O. Andersson, *A Thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-C System*, Metallurgical Transactions A, Vol 19A (1988), pp 627-636.
12. M. Hillert, C. Qiu, *A Thermodynamic Assessment of the Fe-Cr-Ni-C System*, Metallurgical Transactions A, Vol 22A (1991), pp 2187-2198.
13. J. Miettinen, *Thermodynamic Description of Solution phases of Systems Fe-Cr-Si and Fe-Ni-Si with low silicon contents and with applications to stainless steels*, Calphad Vol 23, Nro 2 (1999), pp 249-262.
14. J. Ågren, A. Forsberg, *Thermodynamic evaluation of the Fe-Mn-Si System and the γ/ϵ martensitic transformation*, Journal of Phase Equilibria, Vol 14 Nro 3 (1993), pp 354-363.
15. J. Lacaze B. Sundman, *An Assessment of the Fe-C-Si System*, Metallurgical Transactions A, Vol 22A (1991), pp 2211-2223.
16. J. Miettinen, *Reassessed Thermodynamic Solution Phase Data for Ternary Fe-Si-C System*, Calphad Vol 22, Nro 2 (1998), pp 231-256.
17. W. Huang, *Thermodynamic Properties of the Fe-Mn-V-C System*, Metallurgical

- Transactions A, Vol 22A (1991), pp 1911-1920.
18. W. Huang, *A Thermodynamic Assessment of the Fe-Mn-C System*, Metallurgical Transactions A, Vol 21A (1990), pp 2115-2123.
 19. B.J. Lee, D.N. Lee, *A Thermodynamic Study on the Fe-Mn-C System*, Calphad Vol 13, Nro 4 (1989), pp 355-365.
 20. B.J. Lee, D.N. Lee, *A Thermodynamic Study on the Mn-C and Fe-Mn Systems*, Calphad Vol 13, Nro 4 (1989), pp 345-354.
 21. P. Gustafson, *A Thermodynamic Evaluation of the Fe-C System*, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol 14 (1985) pp 259-267.
 22. Landolt – Borstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series Group III V 26, Diffusion in Solid Metals and Alloys. Springer – Verlag Berlin Heidelberg 1990.