

ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \delta$
EN ACEROS CON ALTO CONTENIDO DE NÍQUEL

Daniel Codornú Pujals
Dpto. de Física de los Metales. Universidad Central De
Las Villas

Dr. Alexei V. Belotski
Cátedra de Física de los Metales
Instituto Politécnico de Kiev. URSS.

RESUMEN

Se estudiaron las transformaciones de fase durante el calentamiento de un grupo de aceros aleados en cuya composición entra el níquel en un 20 y un 26% en peso, utilizando métodos dilatométricos, magnetométricos y la difracción de Rayos-X en una cámara de altas temperaturas.

Durante el calentamiento de las muestras previamente enfriadas en nitrógeno líquido la martensita sufre la transformación inversa $\gamma \rightarrow \alpha$ entre los 550 y 700°C. El enfriamiento ulterior de la austenita no provoca nuevos cambios de fases. Se establecen diferentes combinaciones de tratamiento térmico para obtener distintos estados fásicos iniciales.

ABSTRACT

Phase transformations in a group of alloy steels which contain nickel in the range of 20 to 26% wt. were studied using dilatometric and magnetometric methods, and also X-ray diffraction in a high-temperature camera.

During heating of samples previously cooled in liquid nitrogen, martensite undergoes inverse transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ from 550 to 700°C. Further cooling of austenite doesn't produce new phase transformations. There were established some combinations of heat treatment (that are necessary) in order to obtain different initial phase states.

INTRODUCCIÓN

La utilización de las amplias posibilidades del proceso de tratamiento químico térmico para la obtención de materiales con buenas propiedades mecánicas tiene un gran significado para el desarrollo de las ramas fundamentales de la moderna construcción de maquinaria. En relación con esto la investigación de nuevos aceros especiales para la nitrura-

ción constituye un problema de gran importancia a nivel mundial.

Dentro de esta línea de investigación se ha iniciado el estudio de las posibilidades de nitruración de un grupo de aceros con alto contenido de níquel con vistas a combinar sus buenas propiedades de resistencia y plasticidad con altos valores de dureza y resistencia al desgaste. Sin embargo para poder iniciar dicho estudio fue necesario investigar los cambios de fase que es posible obtener con estos materiales en el calentamiento y enfriamiento. El resultado de esta investigación constituye el contenido del presente trabajo.

A principios de la década del 70 se comenzaron a ensayar en la URSS aceros de bajo carbono con un contenido de níquel entre 20 y 30% en peso con vistas a aprovechar las posibilidades de la transformación martensítica inversa observada en el sistema Fe-Ni para contenidos de Ni cercanos al 30%. Estos aceros contienen además pequeñas cantidades de otros elementos aleados como Al, Ti, Nb y otros.

La literatura reporta ⁽²⁾ que los aceros de este tipo se caracterizan porque después de su enfriamiento hasta la temperatura ambiente conservan la estructura austenítica. Bajo la influencia de relativamente pequeñas deformaciones, parte de la austenita puede transformarse en martensita. Como regla el punto de inicio de la transformación martensítica

(M_s) para estos aceros se encuentra en la región de las temperaturas negativas.

Durante el calentamiento estos aceros en estado martensítico no exhiben los fenómenos normales del revenido, sino que sufren la transformación inversa $\alpha \rightarrow \gamma$ por un mecanismo martensítico que presenta características semejantes a la transformación de austenita a martensita durante el enfriamiento. Esta transformación inversa reviste en este caso un gran interés teórico y práctico, ya que la fase que se forma como resultado de la misma, resulta endurecida y se diferencia esencialmente de la austenita de recocido. (Este fenómeno ha recibido el nombre de "endurecimiento fásico").

Otra interesante característica de estos aceros es que ellos sufren cambios estructurales significativos durante el envejecimiento (3) como resultado de la precipitación de compuestos intermetálicos.

Gracias a la presencia de este conjunto de transformaciones fásicas y estructurales en estos aceros, se pueden obtener diferentes estados iniciales para la nitruración; siendo necesario para ello la determinación de los intervalos de transformación.

MATERIAL Y MÉTODO

Fueron investigados 3 aceros, con la siguiente composición química :

	Ni	Al	Nb	Ti	C
6534	22,2	0,1	0,4	2	$\leq 0,04$
6539	22,2	1,9	0,4	2	$\leq 0,04$
6540	25,0	1,9	0,4	2	$\leq 0,04$

Las aleaciones fueron fundidas en barras de las cuales se obtuvieron chapas mediante laminado de donde se prepararon las diferentes muestras de ensayo.

El estudio del estado inicial de fase se realizó con muestras planas de dimensiones 10 x 8 x 1 mm, obteniéndose roentgenogramas de cada acero con ayuda del aparato URS-55 y la cámara RKD con radiación no filtrada de hierro. El cálculo de los debyeogramas demostró que las tres aleaciones en el estado inicial (después del laminado) constituían una mezcla de fase γ y fase α . En la propia cámara, pero usando la toma de ángulos grandes, se obtuvieron los parámetros de la red (por extrapolación de a vs $\cos^2 \theta$) obteniéndose :

	a_γ	a_α
6534	3,585	2,868
6539	3,580	2,882
6540	3,560	2,857

Posteriormente, con ayuda del difractómetro DRON-2,0 fueron obtenidas los difractogramas de las líneas γ (111) y α (110) sobre la base de los cuales determinamos la relación cuantitativa de fases.

Esta tarea se realizó por el método de comparación directa, ⁽⁴⁾ utilizando las fórmulas:

$$C_{\gamma} = \frac{1}{\frac{R_{\gamma}}{R_{\alpha}} \left(\frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}} \right) + 1}$$

$$C_{\alpha} + C_{\gamma} = 1$$

donde,

C_{α} , C_{γ} - cantidad de las fases α y γ respectivamente.

I_{α} , I_{γ} - intensidades integrales de las líneas de dichas fases

y

$$R = \left(\frac{1}{V^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \left(\frac{e^{-2M}}{2} \right) \right]$$

donde,

V - volumen de la celda unidad

F - factor de estructura

p - factor de multiplicidad

θ - ángulo de Bragg

e^{-2M} - factor de temperatura

Teniendo en cuenta que los ángulos de Bragg para las líneas analizadas son muy cercanos, consideramos el factor de temperatura aproximadamente independiente del ángulo y por tanto lo cancelamos al tomar la relación.

El cálculo arrojó la siguiente composición inicial de fases:

	C_{α} (%)	C_{γ} (%)
6534	9	91
6539	66	34
6540	9	91

Para el estudio de las transformaciones de fase durante el calentamiento fueron empleados tres métodos: dilatométrico, magnetométrico y difracción de Rayos X de altas temperaturas.

El dilatómetro utilizado fue el llamado "dilatómetro de redadera" descrito en ⁽⁵⁾. Para el dilatómetro fueron preparadas muestras de dimensiones 35 x 3 x 0,5 mm; las cuales se insertaron en un pequeño cilindro guía de acero al carbono especialmente preparado para evitar que las muestras se curvaran durante el calentamiento. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue aproximadamente de 10°C/min.

Para los ensayos magnetométricos se utilizó un magnetómetro diferencial sobre la base del anisómetro de Akulov y que se encuentra igualmente descrito en ⁽⁵⁾. En calidad de patrón se utilizó una muestra de hierro ARMCO (punto de Curie 760°C). Las muestras se prepararon con dimensiones de 15 x 2 x 1 mm. La velocidad de calentamiento y enfriamiento fue del orden de los 15°C/min.

El estudio por Rayos X fue llevado a cabo en una cámara especial que se ha construido en la cátedra de Física de los Metales del Instituto Politécnico de Kiev. La vista general de la cámara se muestra en la Fig. 1. El cuerpo de la cámara 5 es un cilindro de enfriamiento por agua sujeto a la base 36. El haz primario de R-X pasa a través de la ventana de berilio 20, del colimador 22 y cae en la muestra 26.

La radiación difractada, a través de la ventana de berilio 7, se registra en una placa fotográfica colocada en un sobre de papel negro 6. El sobre se aprieta a la superficie del cuerpo mediante bandas de goma y puede moverse a lo largo del eje de la cámara por un mecanismo consistente del tornillo 10, la tuerca 9, los cojinetes 1 y 11, la manivela 12, el anillo 33, el soporte 35 y los tornillos 34. Este mecanismo permite obtener diferentes patrones en distintos tiempos sin cambiar la placa fotográfica. La muestra que en nuestro caso tenía dimensiones de $40 \times 5 \times 0,4$ mm se fija en los agarres 25 y 27 y es calentada por el paso de corriente eléctrica. Para compensar la dilatación térmica de la muestra, el agarre 27 está unido a un muelle. A través del casquillo aislado 17 entra en el interior de la cámara un termopar de chromel-alumel que está soldado directamente a una de las caras de la muestra. El otro extremo del termopar está conectado a un circuito electrónico que regula la temperatura de la muestra a través del control de la corriente que pasa por la muestra. Mediante un potenciómetro se fija

la temperatura deseada para el experimento la cual se mantiene constante en un rango no mayor de 2 a 3°C .

Los canales 16 y 30 sirven para la circulación del gas que se necesite. En nuestro caso se usó una mezcla de propano-butano en calidad de gas inerte. Este gas, antes de iniciar el calentamiento, se introduce a presión por el canal 16 y con el canal 30 abierto se deja circular algunos segundos para que evacue el aire que estaba dentro de la cámara, después de lo cual se cierran ambos canales. La velocidad de calentamiento en este caso es del orden de los $400-500^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Con vistas a obtener un estado martensítico las muestras fueron introducidas en nitrógeno líquido por un período de 3 a 5 min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se señaló anteriormente, los aceros en el estado inicial, es decir, después del laminado y el corte, estaban constituidos por una mezcla de austenita y martensita. En los aceros 6534 y 6540 la cantidad de martensita es menor del 9 %; mientras que en el 6539 es mayoritaria la martensita.

No obstante, en los tres casos se obtuvieron estados esencialmente martensíticos mediante el enfriamiento hasta la temperatura del nitrógeno líquido. En la Tabla 1 se observa la comparación entre los debyeogramas a T_{amb} para el

acero 6534 en el estado inicial (α) y después de enfriadas en nitrógeno líquido.

Los resultados de las medidas dilatométricas mostradas en las Figs. 2, 4 y 6 evidencian que estos aceros presentan la transformación inversa $\alpha \rightarrow \gamma$, lo cual aparece en el dilatograma como un cambio en la pendiente de la curva. En los tres casos la temperatura de inicio de la transformación (A_g) se localiza entre los 560 y los 580°C, mientras que entre los 680° y los 700°C se observa un retorno a la dependencia lineal lo que indica que en este intervalo se encuentra la temperatura del final de la transformación (A_f).

La validez de la suposición fue corroborada con la curva dilatométrica para el 6539. Sobre la base de la existencia de dos fases (α y γ) en el estado inicial, puede plantearse (6):

$$\alpha_m = C_\alpha \alpha_\alpha + C_\gamma \alpha_\gamma \quad (I)$$

donde:

α_m - coeficiente de dilatación lineal del sistema
(mezcla $\alpha + \gamma$)

α_α - coeficiente de dilatación lineal de la martensita

α_γ - coeficiente de dilatación lineal de la austenita

C_α - fracción de la fase α

C_γ - fracción de la fase γ

Además, del gráfico (Fig. 2) tenemos que :

$$\tan \theta_1 = k \alpha_m \quad (II)$$

donde k es un coeficiente de proporcionalidad

Si ahora suponemos que por encima de 700°C la aleación consta solamente de austenita, entonces :

$$\tan \theta_2 = k \alpha_\gamma \quad (III)$$

Luego de (I), (II) y (III) obtenemos :

$$\frac{1}{k} \tan \theta_1 = C_\alpha \alpha_\alpha + \frac{1}{k} \tan \theta_2 C_\gamma \quad (IV)$$

y en consecuencia :

$$k \alpha_\alpha = \frac{\tan \theta_1 - C_\gamma \tan \theta_2}{C_\alpha} \quad (V)$$

En nuestro caso $\tan \theta_1 = 0,500$; $\tan \theta_2 = 0,807$;

$C_\gamma = 0,34$ y $C_\alpha = 0,66$ (fracción de cada fase de acuerdo al dilatograma).

Luego, sustituyendo en (III) y en (V) :

$$k \alpha_\alpha \approx 0,342$$

$$k \alpha_\gamma \approx 0,800$$

y la relación es:

$$\frac{\alpha_{\gamma}}{\alpha} = 2,34, \text{ lo que concuerda con el rango de valores de la relación } \frac{\bar{\alpha}_{\text{aust}}}{\bar{\alpha}_{\text{mart}}} \sim 2 - 2,5 \text{ ya}$$

que según la literatura (7) $\bar{\alpha}_{\text{aust}} = 23$ y $\bar{\alpha}_{\text{mart}} = 9 - 11,5$

Luego es válido asumir, que por encima de los 700°C , la aleación vuelve a ser de nuevo prácticamente austenítica, además los resultados del análisis cuantitativo por Rayos X coinciden con el dilatograma.

Durante el enfriamiento no se observaron cambios apreciables del coeficiente de dilatación, sin embargo las muestras después del ensayo son ferromagnéticas, lo que evidencia la presencia de una pequeña cantidad de fase α después del enfriamiento.

Los resultados del análisis magnético (Figs. 3, 5 y 7) también coinciden en demostrar que la temperatura de inicio de la transformación inversa (A_p) se encuentra entre los 560 y 580°C al observarse en este rango una caída brusca de la magnetización de las muestras en este intervalo; sin embargo por razones experimentales el método magnético no permite precisar el valor de A_p .

Como complemento de lo anterior los resultados de la investigación con ayuda de los Rayos X a altas temperaturas corroboran la existencia de la transformación inversa $\alpha \rightarrow \gamma$.

Como se ve en la Tabla 2 correspondiente a los patrones de rayos X de las aleaciones previamente tratadas en frío,

los mismos prácticamente no varían en el intervalo de la T_{amb} hasta los 500°C presentando un aspecto básicamente martensítico con algunas líneas de austenita residual. A los 600°C aparece ya un aspecto que corresponde a una cantidad de fase γ entre un 50 y un 60 %. Ya en los 700°C el patrón es esencialmente austenítico. A altas temperaturas aparecen algunas líneas débiles en la zona de los ángulos pequeños que parecen corresponder a óxidos, las que a pesar del medio protector, siempre aparecen sobre la superficie en pequeña cantidad.

Se puede observar que las líneas de la austenita a altas temperaturas aparecen ensanchadas lo que demuestra que la red está altamente distorsionada, correspondiendo al tipo de austenita descrito en la literatura como austenita de endurecimiento fásico, γ e.f (2).

Los resultados experimentales nos permiten conocer los regímenes adecuados de tratamiento para obtener diferentes estados iniciales. Así, las aleaciones presentan estado austenítico a la temperatura ambiente. Este estado puede obtenerse lo más puro posible por un recocido a $1000-1100^{\circ}\text{C}$ de 2 h. El estado esencialmente martensítico puede obtenerse enfriando las muestras desde la T_{amb} hasta la temperatura del nitrógeno líquido.

Si se desea obtener un estado austenítico pero en que la austenita sea de endurecimiento fásico es necesario entonces el calentamiento por encima de 700°C digamos 10 min

(mayor tiempo pudiera provocar envejecimiento) y después enfriamiento en agua. Los estados intermedios pueden obtenerse con el calentamiento en el intervalo A_s - A_f o bien haciendo el enfriamiento a temperaturas negativas superiores a la del nitrógeno líquido.

La coincidencia del intervalo de transformación inversa con métodos que poseen tan diversas velocidades de calentamiento como la difracción de Rayos X y el dilatómetro ($400^\circ\text{C}/\text{min}$ y $10^\circ\text{C}/\text{min}$ respectivamente) muestran que en este caso los puntos A_s y A_f no son muy susceptibles a la velocidad de calentamiento al menos en este rango.

CONCLUSIONES

1. En los aceros estudiados puede obtenerse un estado esencialmente martensítico por enfriamiento de las muestras desde la temperatura ambiente hasta la temperatura del nitrógeno líquido.
2. La martensita obtenida (bien sea por enfriamiento o temperaturas negativas o por deformación) sufre transformación inversa durante el calentamiento, lo cual fue determinado por los resultados de los análisis dilatométricos, magnetométricos y de Rayos X.
3. Se determinó que los puntos A_s y A_f se encuentran en los intervalos $550 - 580^\circ\text{C}$ y $680 - 700^\circ\text{C}$ respectivamente, y que los mismos no dependen en lo esencial de la velocidad de calentamiento.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Golovchineri Ya. M. "Voprosi metaloviedenie i fizika metalov". Selección No. 2. Moscú. Metalurgizdat, 1119, (1951).
- (2) Gorbach V. G., Samsonov Yu I. y Avetisian Yu. A. Informe de investigaciones. Academia de Ciencias de Ucrania (1972).
- (3) Kokorin V. V., Gorbach V.G. Samsonov Yu. I. Gunko L.P. "Metaloviedenie i termicheska obrabotka metalov". No. 11 32. (1979).
- (4) Cullity B.D. Elements of X-Ray Diffraction - EdR. (1967)
- (5) Cherepin V.T., Mallik A.K. Experimental techniques in Physical Metallurgy. (1968).
- (6) Belous M.V., Cherepin V.T., Vasilievich M.A. Pribrashenia pri otpuske stali. Metalurgia, URSS (1973).
- (7) Lifshitz B.G. "Fisicheskie svoistva metalovi splavov" URSS, (1959).

TABLA 1
LÍNEAS EN EL PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL ACERO
6534 (ÁNGULOS GRANDES) A TEMPERATURA AMBIENTE

	LÍNEAS	INTENSIDAD
ESTADO INICIAL	$\alpha(220)_\alpha$	muy débil
	$\gamma(222)_\alpha$	débil
	$\gamma(311)_\alpha$	muy fuerte
	$\alpha(211)_\alpha$	media
	$\gamma(311)_\beta$	débil
	$\gamma(220)_\alpha$	media
ENFRIADO PREVIA- MENTE EN NITRÓ- GENO LÍQUIDO	$\alpha(220)_\alpha$	fuerte
	$\gamma(311)_\alpha$	débil
	$\alpha(211)_\alpha$	muy fuerte

TABLA 2
VARIACIÓN DE LAS LÍNEAS DE LAS FASES α Y γ EN FUNCIÓN DE LA
TEMPERATURA

(el calentamiento se realiza después del enfriamiento en ni-
trógeno líquido)

Aleación	Patrones A Tamb- 100-200-300-400- y 500°C		Patrón A 600°C		Patrones A 700 y 750°C	
	Líneas pres.	intensi- dad	Líneas pres.	intensi- dad	Líneas pres.	intensi- dad
6534	$\alpha(110)_\beta$	m.	$\gamma(111)_\beta$	d.	$\gamma(111)_\beta$	m.
	$\gamma(111)_\alpha$	m.	$\alpha(110)_\beta$	d.	$\gamma(111)_\alpha$	m.f.
	$\alpha(110)_\alpha$	m.f.	$\gamma(111)_\alpha$	f.	$\gamma(200)_\alpha$	f.
	$\gamma(200)_\alpha$	d.	$\alpha(110)_\alpha$	f.	$\gamma(311)_\alpha$	m.
	$\alpha(200)_\alpha$	m.d.	$\gamma(200)_\alpha$	m.		
	$\alpha(211)_\alpha$	f.	$\alpha(211)_\alpha$	m.d.		
	$\gamma(311)_\alpha$	m.d.	$\gamma(311)_\alpha$	m.		
	$\alpha(220)_\alpha$	d.				
6539	$\alpha(110)_\beta$	m.	$\gamma(111)_\beta$	m.d.	$\gamma(111)_\beta$	d.
	$\gamma(111)_\alpha$	d.	$\alpha(110)_\beta$	m.d.	$\gamma(111)_\alpha$	f.
	$\alpha(110)_\alpha$	m.f.	$\gamma(111)_\alpha$	f.	$\gamma(200)_\alpha$	m.
	$\gamma(200)_\alpha$	m.d.	$\alpha(110)_\alpha$	m.	$\gamma(311)_\beta$	m.
	$\alpha(200)_\alpha$	d.	$\gamma(200)_\alpha$	m.		
	$\alpha(211)_\alpha$	f.	$\alpha(211)_\alpha$	m.		
	$\gamma(311)_\alpha$	d.	$\gamma(311)_\alpha$	m.		
	$\alpha(220)_\alpha$	d.				

TABLA 2 (Continuación)

Aleación	Patrones A Tamb- 100-200-300-400- y 500°C		Patrón A 600°C		Patrones A 700 y 750°C	
	Líneas pres.	intensi- dad	Líneas pres.	inten- sidad	Líneas pres.	inten- sidad
6540	$\alpha(110)\beta$	m.	$\gamma(111)\beta$	m.d.	$\gamma(111)\beta$	d.
	$\gamma(111)\alpha$	m.	$\alpha(110)\beta$	m.d.	$\gamma(111)\alpha$	m.f.
	$\alpha(110)\alpha$	m.f.	$\gamma(111)\alpha$	f.	$\gamma(200)\alpha$	f.
	$\gamma(200)\alpha$	d.	$\alpha(110)\alpha$	f.	$\gamma(311)\alpha$	d.
	$\alpha(211)\alpha$	f.	$\gamma(200)\alpha$	m.		
			$\alpha(211)\alpha$	d.		
		$\gamma(311)\alpha$	m.d.			

Guía: m.d.-muy débil, d.-débil, m.-media, f.-fuerte, m.f.-
muy fuerte.

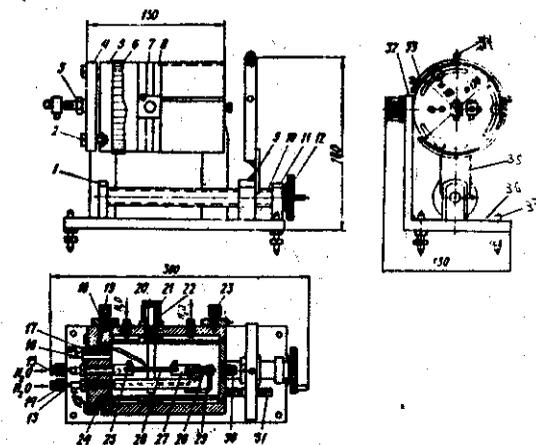


FIG. 1

Vista de la cámara de rayos X de altas temperaturas.

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1,11 - cojinetes | 15,16,30 - estrangulador |
| 2 - perno | 17 - termopar |
| 3 - tuerca | 18,32 - soporte |
| 4 - brida | 19,23 - tornillos |
| 5 - cuerpo de la cámara | 21,22 - colimador |
| 6 - sobre-cassete | 24 - junta |
| 7,20 - ventana | 26 - muestra |
| 8 - junta | 28 - muelle |
| 9 - tuerca | 29 - barra |
| 10 - tornillo | 31 - regla graduada |
| 12 - manivela | |
| 13 - electrodo | |
| 14 - tubo | |

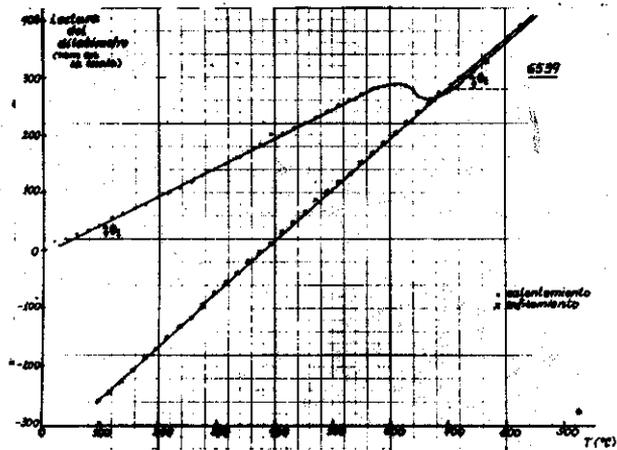


Fig. 2 Curva dilatométrica para el acero 6539

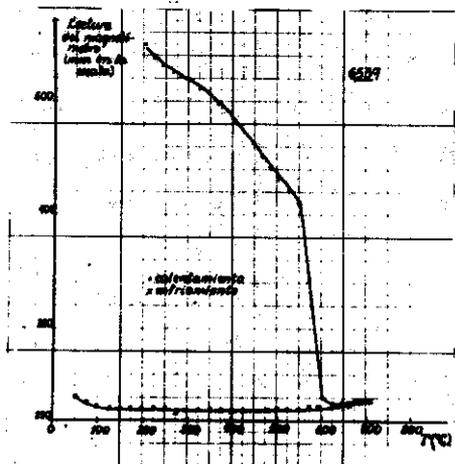


Fig. 3 Curva magnetométrica para el acero 6539

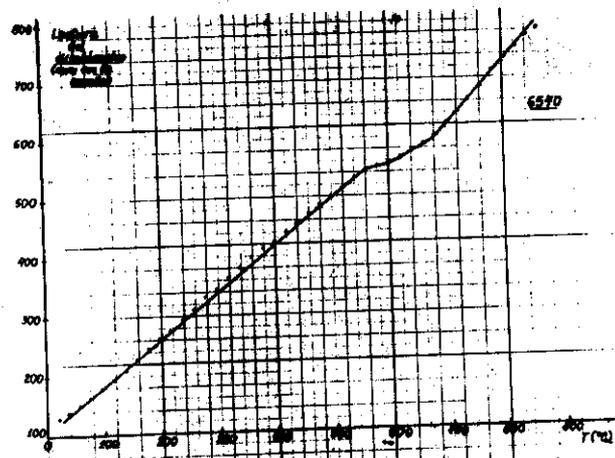


Fig. 4 Curva dilatométrica para el acero 6540

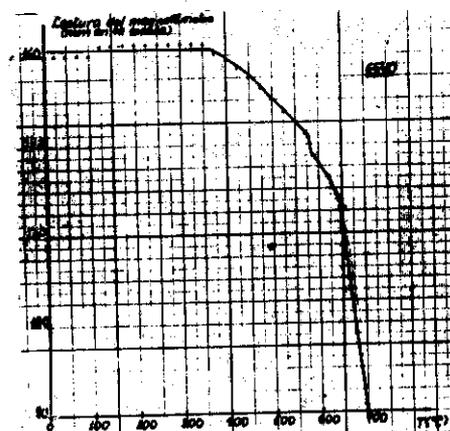


Fig. 5 Curva magnetométrica para el acero 6540

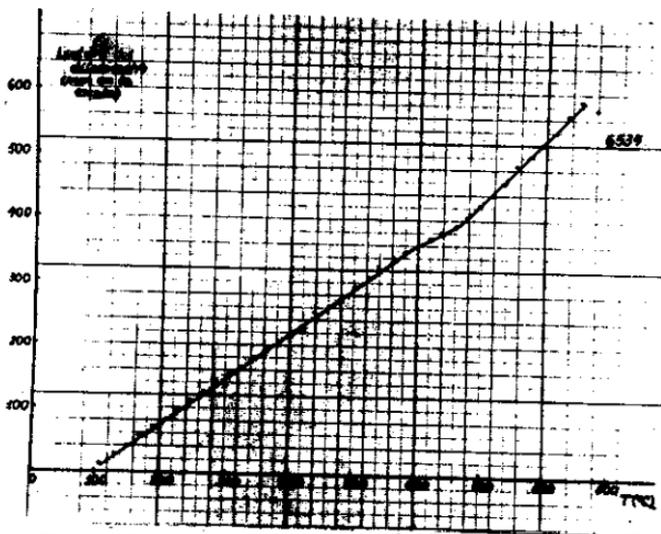


Fig. 6 Curva dilatométrica para el acero 6534

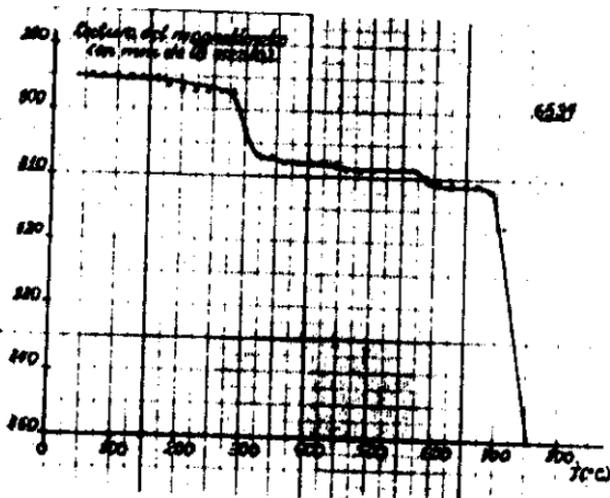


Fig. 7 Curva magnetométrica para el acero 6534