

## REVENIDO A TEMPERATURAS MEDIAS DE UN ACERO BAJO EN CARBONO LIGERAMENTE ALEADO

**M. Ronda Marrero**  
Dpto. Corrosión y Protección Anticorrosiva  
Centro de Investigaciones Químicas

**H. L. López Salinas**  
Cátedra de Tecnología de los Metales  
Escuela Interarmas "Gral. Antonio Maceo"

**N. J. Galeano Álvarez**  
Dpto. Fís. de los Metales  
Fac. Fís.-Matemática  
Universidad de la Habana

**M. Tanus Alonso**  
Dpto. de Física  
ISPJAE

### RESUMEN

Es de interés el estudio de los mecanismos de las transformaciones de fase y endurecimiento de los aceros por su fuerte incidencia en las propiedades mecá-

nicas. Para este estudio fue escogido el acero Fe-0.30% C-0.67% Si-1.12% Mn-0.01% Cr-0.2% Ni, que es utilizado en la fabricación de cabillas para revestimiento de hormigón, dada la similitud del mismo con otros aceros que se utilizan en la fabricación de piezas de maquinarias no sometidas a atmósferas altamente corrosivas.

La microscopía electrónica en transmisión sobre láminas delgadas, la difracción de rayos X, de electrones y los ensayos mecánicos de dureza han permitido establecer que la estructura y sitio de precipitación de los carburos dependen de la temperatura de revenido isotérmico, así como la precipitación de carburo aleado en el listón por evolución del carburo inicial depende de dicha temperatura, lo que provoca cambios en las propiedades mecánicas y en la estructura de restauración, alterándose la morfología de los carburos presentes.

El estudio cinético realizado para la precipitación de la cementita, utilizando un método que permita eliminar el efecto de otras transformaciones, muestra que ésta tiene lugar controlada por la difusión en volumen del carbono, estando todos los núcleos presentes en el instante inicial.

## ABSTRACT

The study of mechanics of phase transformation and hardening of steels is of interest because of its great incidence on mechanical properties. For this study the following type of steel was chosen: Fe-0.30% C-0.67% Si-1.12% Mn-0.01% Cr-0.2% Ni which is used in the production of machine parts not exposed to highly corrosive atmospheres.

Thin sheet transmission electron microscopy, X-ray diffraction, electron diffraction and the mechanical hardness, have enabled experimenters to establish that the structure and precipitation location of the carbides depend on the temperature of the isothermic shrinkage. Also, the precipitation of carbide alloy in the plate through the evolution of the initial carbon depends on temperature. This provokes changes in the mechanical properties and the restoration of the structure, altering the morphology of the carbons presents.

The kinetic study performed for the precipitation of cementite using a method that allows the elimination of the effect of other transformations, shows that this takes place controlled by the volume diffusion of carbon, being all the nuclei present at the initial stage.

## INTRODUCCIÓN

La aleación de estudio Fe - 0,30% C - 0,67% Si - 1,12% Mn - 0,01 Cr - 0,2% Ni es utilizada en la Empresa Metalúrgica "JOSÉ MARTÍ" de Ciudad de La Habana, en la fabricación de cabillas para revestimiento de hormigón mediante trefilado y enfriado al aire. Dada su composición y que el enfriamiento es lo suficientemente lento, es susceptible que ocurran las transformaciones del equilibrio, siendo el estado de entrega de la aleación de estructura ferrito-perlítica.

Los tratamientos térmicos de homogeneización y de revenido se realizaron en atmósfera controlada a 1150°C durante 1/2 hora obteniéndose una estructura martensítica en listones autorevenida (1), así como a 350°C, 400°C, 450°C, 550°C durante 1/2, 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 128 horas de tratamiento, con estabilización de la temperatura en  $\pm 1^\circ\text{C}$  y temple brusco en agua a temperatura ambiente (+ 27°C) respectivamente.

La macrodureza vickers (con carga entre 20-30 Kg), la difracción de rayos x y de electrones, la microscopía electrónica (tensión 100 kv) en transmisión sobre láminas delgadas en campo claro, nos permitió caracterizar los diferentes procesos e identificar las fases presentes a las diferentes temperaturas.

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

La evolución de la dureza (fig 1) nos muestra que para las temperaturas de 350°C, 400°C, 550°C tiene lugar una caída brusca para los instantes iniciales del revenido, con un posterior aumento hasta un máximo secundario, cuyo valor depende de la temperatura, y una disminución de la dureza para tiempos prolongados de revenido.

En la micrografía electrónica de 4 horas a 350°C (fig 2) se muestra al carburo épsilon de forma alargada disperso en el interior del listón con cierta inclinación y que para dos listones adyacentes su orientación es diferente, identificándose dicha fase mediante patrones de difracción de electrones de área seleccionada (fig 3), estando la juntura limpia de precipitados.

Para tiempos prolongados de revenido a 350°C el carburo épsilon se disuelve para dar origen a la cementita.

A las temperaturas de 400°C, 450°C y 550°C encontraremos cementita en la juntura del listón desde los primeros instantes. Para las temperaturas de 400°C y 450°C dicha cementita aparece alargada según el eje

del listón (fig 4, 5) y a 550°C tiende a globulizar (fig 6).

La prolongación del revenido provoca la aparición de carburo aleado en las isoterms de 400°C, 450°C y 550°C. A las temperaturas de 400°C y 450°C el carburo aleado en forma de bastones precipita en el interior del listón por redisolución de la cementita, de estructura similar a la fase que se originó, en zonas aleadas a la juntura (fig 7). Mientras que a 550°C el carburo aleado se forma por difusión del elemento aleante hacia la cementita que crece en la juntura (fig 8).

Simultáneamente a la precipitación de carburo aleado, se produce el proceso de restauración en las isoterms de 400°C, 450°C y 550°C. Este proceso para las temperaturas de 400°C y 450°C se produce para tiempos prolongados de revenido, siendo la restauración a lo largo del listón, controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por redisolución en el interior del listón y la cementita globular (fig 9). A la temperatura de 550°C ocurre la restauración desde los primeros instantes del revenido, produciéndose a lo largo del listón (fig 8) controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por difusión en la juntura y la cementita globular, pudiendo ocurrir además la res-

tauración lateral al listón (fig 10) siendo en este caso controlado el tamaño de los granos por el carburo aleado por redisolución y la cementita globular. Observamos que el tamaño de grano controlado por el carburo aleado por difusión es mayor que el tamaño de grano cuando éste es controlado por el carburo aleado por redisolución de la cementita en el interior del listón (fig 9, 10).

Para tiempos prolongados de revenido a 550°C se observa el proceso de recristalización primaria, lo cual se evidencia por el hecho que en difracción de electrones se obtienen granos de diferente orientación (fig 11, 12).

Es posible realizar el estudio cinético, a partir de las curvas de dureza, de la nucleación y crecimiento de la cementita para las temperaturas de 400°C, 450°C y 550°C, calculándose el valor del exponente  $n$  de la ecuación de Johnson, Mehl y Avrami, así como los valores de energía de activación para dicho proceso, los cuales se muestran en la tabla 1.

#### DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Las transformaciones de fase y los procesos que ocurren se manifiestan de manera diferente según la temperatura de revenido por las razones que a conti-

nuación se relacionan;

Se observa en las isoterma de 350°C, 400°C, 450°C y 550°C una caída de la dureza (fig 1) en los primeros instantes del revenido provocada por la difusión del carbono que interviene en la formación de carburos, los cuales son diferentes en dependencia de la temperatura (fig 2, 4, 6).

Para las bajas temperaturas, de 350°C, se incrementa la dureza (fig 1), dada la precipitación del carburo épsilon disperso en el listón martensítico (fig 2) y el posterior descenso de dureza para tiempos prolongados del revenido se debe a la descomposición del carburo épsilon para dar origen a la cementita.

Para las altas temperaturas, de 400°C, 450°C y 550°C en los primeros instantes del revenido crece la cementita en la juntura del listón (fig 4,5,6), formada ya por autorevenido de la martensita en las muestras homogeneizadas, cuya morfología depende de la temperatura, a temperaturas más bajas, de 400°C y 450°C crece alargada según el eje del listón (fig 4) mientras que a 550°C tiende a globulizar (fig 6), esto se explica dado que a altas temperaturas (550°C), al ser más fácil la difusión, la cementita puede crecer por igual en todas direcciones, no así a más bajas temperaturas

(400°C y 450°C), donde el crecimiento tiene que favorecerse a lo largo de la juntura del listón martensítico, donde es fácil la difusión (fig 4).

La prolongación del revenido permite la participación en el proceso de los elementos aleantes (de mayores energías de activación que el carbono), lo que explica la evolución posterior de la dureza a las temperaturas de 400°C, 450°C y 550°C (2), así correspondiendo con los máximos secundarios de dureza (fig 1) se observó la formación de unos precipitados a partir de la cementita denominados carburos aleados (fig 7,8,9) cuyo mecanismo de formación es diferente en dependencia de la temperatura. A las temperaturas de 400°C y 450°C el carburo aleado en forma de bastones se forma por redisolución de la cementita (fig 7) lo que provoca un aumento significativo de dureza (fig 1), a 550°C se observa poco abundante la formación de estos bastones y en cambio la cementita ya formada desde elevadas temperaturas continua creciendo (fig 6), lo que hace pensar que a esta temperatura (550°C) el mecanismo de formación del carburo aleado a diferencia de las temperaturas más bajas (400°C y 450°C) es fundamentalmente por difusión del manganeso hacia la cementita que no se disuelve; además el proceso de restauración que

ocurre simultáneamente (fig 8,9,10) pone en evidencia la participación del manganeso en la formación del carburo aleado por redisolución de la cementita a más bajas temperaturas (400°C y 450°C) y por difusión (hacia la cementita ya formada a elevadas temperaturas) a las altas temperaturas (550°C), ya que al abandonar el manganeso la matriz eleva la energía del defecto de apilado lo que facilita el proceso de restauración; esto se explica del hecho de que a alta temperatura (550°C) la nucleación es difícil y la difusión más fácil, por lo que el manganeso difunde con facilidad, lo que posibilita su movimiento hacia la cementita ya formada, a más baja temperatura (400°C y 450°C) la difusión del manganeso es difícil, siendo por lo tanto más fácil la redisolución de la cementita (el carbono difunde más fácilmente que el manganeso), además de que la nucleación a estas temperaturas más bajas es más fácil, por lo que nuclea y crece el carburo aleado en el interior del listón.

Los máximos secundarios de dureza (fig. 1) son más pronunciados y de valores absolutos más elevados a medida que la temperatura es más baja. Esto se puede explicar mediante la teoría desarrollada por Gerald y Haberkorn (3) los cuales han demostrado que el endure-

cimiento de las soluciones sólidas conteniendo precipitados coherentes o en el caso de ordenamiento de partículas, es directamente proporcional a la fracción volúmica precipitada elevada a un exponente. Así a más baja temperatura (440°C), al ser mayor la fracción volúmica precipitada del carburo aleado por redisolución en el interior del listón, mayores niveles de dureza se obtendrán para el máximo secundario, a medida que se eleva la temperatura, comienza a predominar el mecanismo de formación de carburo aleado por difusión, reduciéndose la fracción volúmica precipitada por lo que los niveles de dureza son inferiores

Al concluir este proceso de precipitación del carburo aleado la dureza de la aleación disminuye (fig. 1), ya que el sistema de partículas coalesce lo que determina un cambio en los mecanismos de endurecimiento; de igual manera el proceso de restauración para tiempos prolongados de revenido (figs. 8, 9 y 10) condiciona además dicha disminución.

El proceso de restauración ocurre en dependencia de la temperatura. A las temperaturas de 400°C y 450°C el proceso de restauración ocurre en la dirección del listón para tiempos prolongados de revenido, controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por

redisolución en el interior del listón y la cementita globular en la junta (fig. 9) mientras que a 550°C la restauración ocurre igualmente en la dirección del listón (fig. 8) controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por difusión en la junta y la cementita, pudiendo ocurrir además la restauración lateral al listón (fig. 10) donde el tamaño de los granos lo controla el carburo aleado por redisolución en el interior del listón y la cementita globular. A temperaturas elevadas (550°C) es susceptible que la junta libre de precipitados (ya que se ha disuelto la cementita de la junta para formar carburo aleado) se mueva, por lo que puede ocurrir la restauración lateral al listón y no así para temperaturas más bajas (400°C y 450°C) donde dicho movimiento es poco probable.

El mayor tamaño de los granos controlados por el carburo aleado por difusión respecto a los granos que son controlados por el carburo aleado por redisolución es explicable por la teoría de Anand (5), la cual establece que el tamaño de los granos es directamente proporcional al radio medio de los precipitados que lo controlan, en nuestro caso el radio medio del carburo aleado por difusión es superior al del

carburo aleado por redisolución por lo que el tamaño de los primeros es mayor (figs. 9, 10)

A pesar de que cuando tiene lugar la restauración se obstaculiza el proceso de recristalización, se ha observado a altas temperaturas (550°C) y tiempos prolongados de revenido (128 horas) el comienzo de este último lo cual se evidencia por la presencia de granos de diferente orientación (figs. 11, 12)

El estudio cinético, a partir de las curvas de dureza, nos reporta un proceso típico de nucleación y crecimiento de cementita, el cual cumple con la ecuación de Johnson, Mehl y Avrami (6).

Los valores reportados para el exponente  $n$  de dicha ecuación (tabla 1), los que se calcularon utilizando un método que elimina la influencia, en su medida, de una segunda transformación que utiliza el mismo soluto (7), están en correspondencia con el valor teórico (de 1.5) bajo la hipótesis de que todos los núcleos están presentes en el instante inicial y la suposición de un crecimiento parabólico para la nucleación y crecimiento controlada por la difusión en volumen (8). Esto se sustenta experimentalmente dado el hecho de que se observó en patrones de difracción de electrones de la muestra homogeneizada cemen-

tita aún cuando no es ésta observable en imagen (1).

El cálculo de la energía de activación reporta (tabla 1) un valor inferior al correspondiente a la energía de activación para la difusión en hierro alfa del carbono, elemento que consideramos rector del proceso de crecimiento de la cementita; aunque bajo la hipótesis de nucleación de que todos los núcleos están presentes en el instante inicial debía coincidir con éste, resultado que no se obtiene dada la presencia de una segunda transformación de fase que perturba la medida de los parámetros cinéticos de la primera por lo que la energía de activación disminuye (7).

#### CONCLUSIONES

De lo antes expuesto arribamos a las siguientes conclusiones:

- 1.- La estructura, morfología y sitio de precipitación de los carburos depende de la temperatura de revenido.
- 2.- El mecanismo de formación del carburo aleado es diferente en función de la temperatura de revenido. A las temperaturas de 400°C y 450°C el carburo aleado se forma por redisolución de la cementita en el interior del listón lo que provoca un

aumento significativo de dureza, mientras que a 550°C es por difusión de Manganeso hacia la cementita no disuelta en la junta, no produciendo un considerable aumento en la dureza.

- 3.- La restauración ocurre en la dirección del listón a las temperaturas de 400°C y 450°C para tiempos prolongados de revenido controlando el tamaño de los granos el carburo aleado por redisolución y la cementita globular. A la temperatura de 550°C el proceso de restauración ocurre desde los primeros instantes en la dirección del listón, es controlado por el carburo aleado formado por difusión y la cementita globular, pudiendo ocurrir la restauración lateral al listón siendo en este caso controlado el tamaño de los granos por el carburo aleado por redisolución de la cementita en el interior del listón.
- 4.- Para tiempos largos de revenido se observaron los primeros indicios del proceso de recristalización primaria.
- 5.- A las temperaturas de revenido de 400°C, 450°C y 550°C ocurre la nucleación y crecimiento de la cementita controlada por la difusión en volumen del carbono mediante un proceso en el cual todos

los núcleos se encuentran presentes en el instante inicial. Este proceso se da bajo la influencia de una segunda transformación, el carburo aleado, que provoca el cálculo de una energía de activación inferior a la de difusión del carbono en el hierro alfa.

6.- La evolución de la dureza a las diferentes temperaturas muestra la importancia práctica que puede tener este acero, u otro de composición similar, y que es consecuencia de la gran variabilidad de valores de dureza que pueden obtenerse con tratamientos térmicos de corta duración.

#### BIBLIOGRAFÍA

- (1) H.L. López Salinas. Trabajo de Diploma. Transformaciones de fase en el acero A4014. Dpto. de Física de los Metales. Fac. Física-Matemática. Universidad de La Habana (1979).
- (2) G. Metaver. Curso de verano. La transformación martensítica (1974). U.H.
- (3) V. Gerold and H. Haberkorn. Phys. Stat. Sol. 16, 675 (1966).
- (4) D.H. Jack and R.W. Honeycombe. Acta Metallurgica, Vol 20 (1972)

- (5) L. Anand and J. Gurland. Metallurgical Transactions A, volume 6A, 928 (1975)
- (6) J.W. Christian. The Theory of transformations in Metals and Alloys. (1970)
- (7) N.J. Galeano. Tesis para obtener el Grado Científico de Candidato a Doctor en Ciencias Físico-Matemáticas. Transformaciones de Fase y Endurecimiento de aceros martensíticos y ferrito-martensítico. Universidad de La Habana. (1978)
- (8) J.W. Christian. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. (1965).

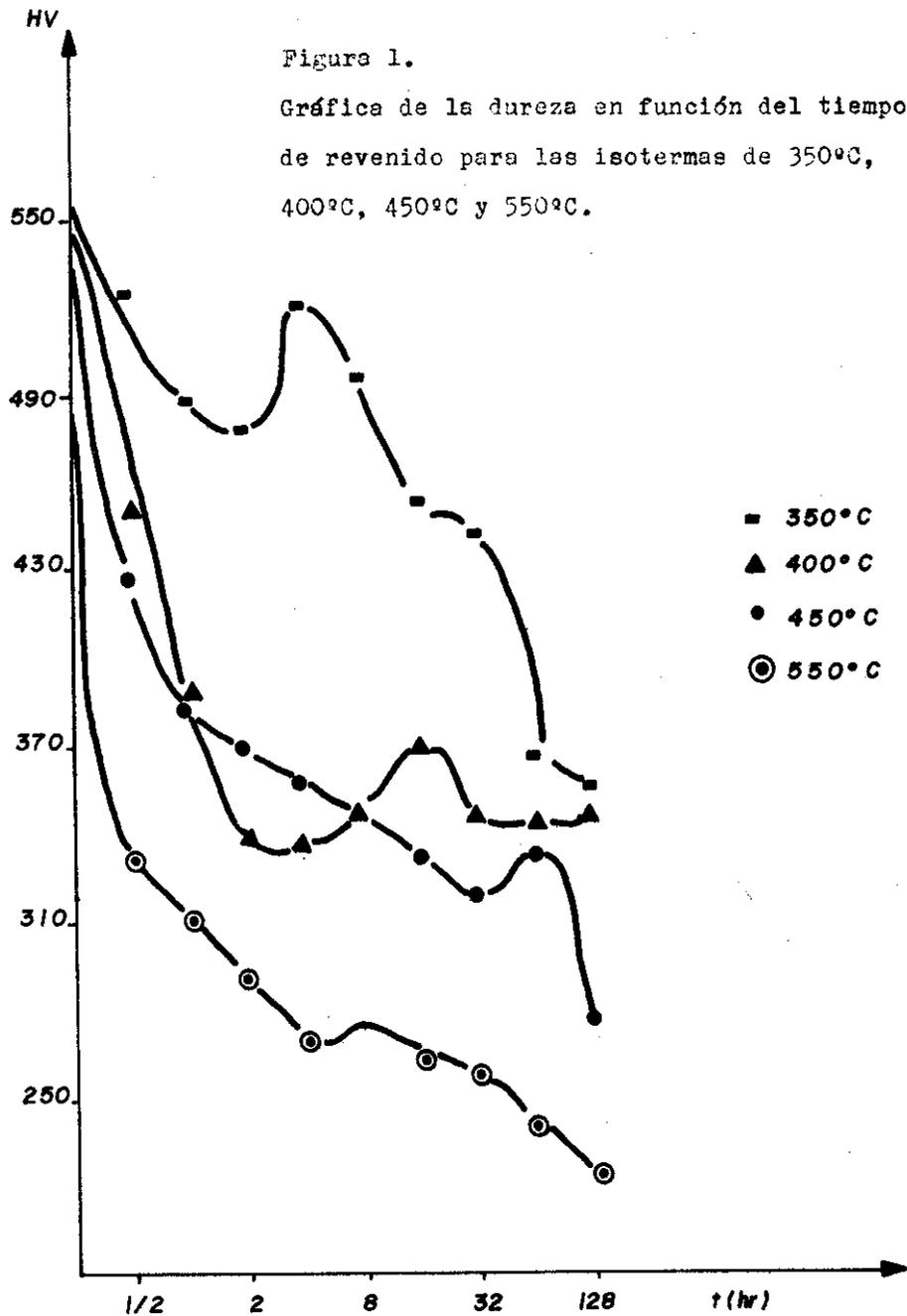


Figura 2. Micrografía electrónica de 4 horas a 350°C. Muestra al carburo épsilon de forma alargada y dispersa en el interior del listón.

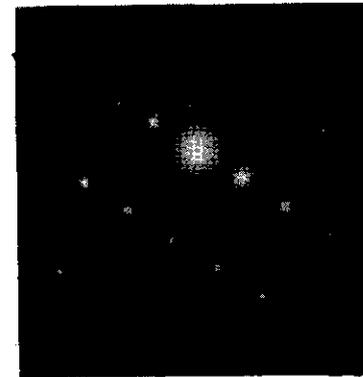


Figura 3. Patrón de difracción de electrones de área seleccionada de la muestra de 4 horas a 350°C donde se muestra un corte de carburo épsilon.



Figura 4. Micrografía electrónica de 8 horas a 450°C donde la cementita crece desde los primeros instantes alargada según el eje del listón.



Figura 5. Patrón de difracción de electrones de área seleccionada de la muestra de 8 horas a 450°C reportando un corte de cementita con eje de zona  $[0\bar{1}1]$  .



Figura 6. Micrografía electrónica de 8 horas a 550°C que nos muestra la cementita globular en la juntura del listón.

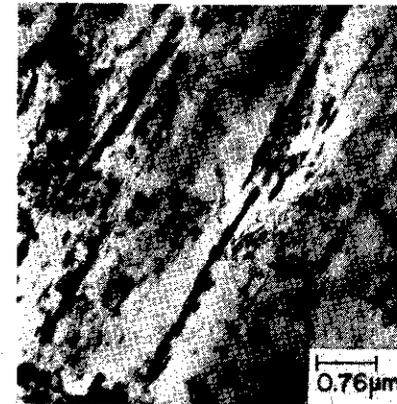


Figura 7. Micrografía electrónica de 32 horas a 450°C mostrando el mecanismo de formación del carburo aleado en el interior del listón por redisolución de la cementita.



Figura 8. Micrografía electrónica de la muestra de 8 horas a 550°C mostrando el carburo aleado formado por difusión que desde los primeros instantes controla el proceso de restauración.



Figura 9. Micrografía electrónica de la muestra de 128 horas a 450°C mostrando el proceso de restauración a lo largo del listón, controlado por la cementita globular y el carburo aleado del interior del listón.

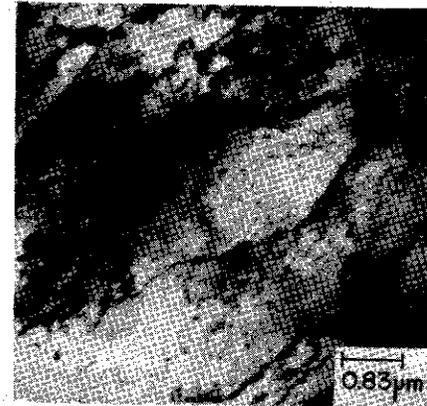


Figura 10. Micrografía electrónica de la muestra de 8 horas a 550°C mostrando el proceso de restauración lateral al listón controlado por el carburo aleado formado por redisolución y la restauración en la dirección del listón controlado por el carburo aleado por difusión.

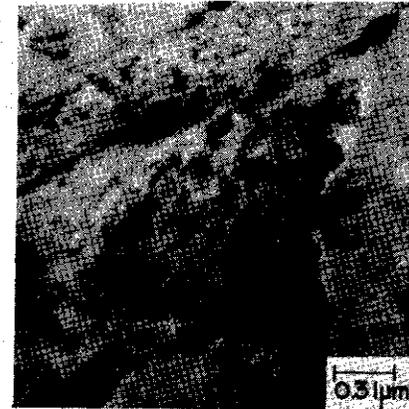


Figura 11. Micrografía electrónica de la muestra de 128 horas a 550°C mostrando el comienzo del proceso de recristalización primaria.

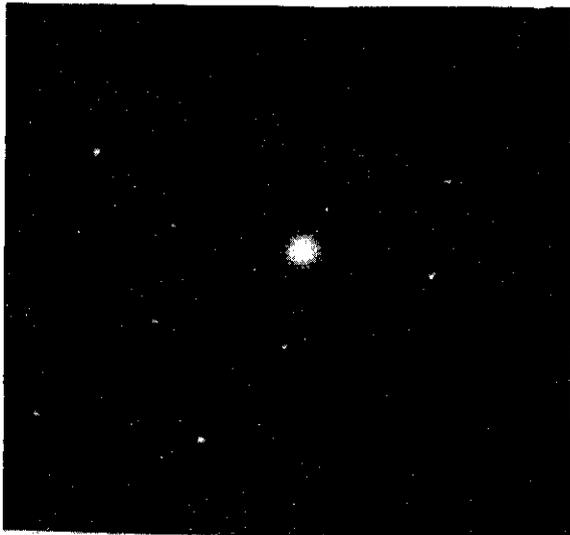


Figura 12. Patrón de difracción de área seleccionada sobre los granos observados en la micrografía electrónica de 128 horas a 550°C, el cual muestra granos de diferente orientación. Ejes de zona [110] y [100].

A

ÍNDICE n DE LA ECUACIÓN JOHNSON - MEHL - AVRAMI				
Temperatura	n	COEF. CORREL.	GRADO DE SIGNIF. DE LA LINEALIDAD	
550°C	1.5 ± 0.4	0.999	Superior a 99.9%	
450°C	1.4 ± 0.4	0.991	99.9%	
400°C	1.4 ± 0.4	0.999	Superior a 99.9%	

Tabla 1. a. Índice n de la ecuación de Johnson, Mehl y Avrami a diferentes temperaturas.

DEPENDENCIA DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (E) CON LA FRACCIÓN TRANSFORMADA (W)				
W	$E \left( \frac{\text{Kcal}}{\text{mol.} \%} \right)$	COEF. DE CORRELAC.	GRADO DE SIGNIFIC. DE LA LINEALIDAD	
0.1	$10 \pm 1$	0.988	90 %	
0.2	$10 \pm 1$	0.987	89.7 %	
0.3	$11 \pm 1$	0.957	82 %	
0.4	$10 \pm 1$	0.999	Superior a 99.9 %	
0.5	$8 \pm 1$	0.999	" "	" "

b. Dependencia de la energía de activación con la fracción transformada.