

TRANSFORMACIONES DE FASE EN UN ACERO ALEADO.

M.del C. Almiñaque, N. Galeano, S. Delgado.
Dpto. de Conformación de Metales y Metalografía
CNIC. Dpto. Física de los Metales
Universidad de La Habana.

RESUMEN

La aleación en base a hierro, conteniendo manganeso, titanio y silicio, presenta una estructura martensítica después del temple desde altas temperaturas.

La técnica de ensayos mecánicos de dureza, resistometría, difracción de Rayos X y de electrones y la micros-

copía electrónica sobre láminas convenientemente adelgazadas, han permitido mostrar que:

Durante el revenido a temperaturas medias tiene lugar:

1. Primeramente la precipitación de un compuesto metaestable isomorfo de Fe_3Si que altera considerablemente las propiedades mecánicas de la aleación.
2. Antes de finalizar el proceso anterior tiene lugar la transformación parcial de la martensita en austenita por un mecanismo aun desconocido. Este segundo proceso afecta el estudio cinético de la primera transformación, produciendo efectos sensibles en los ensayos de dureza.
3. En enfriamiento continuo tiene lugar la transformación martensítica, pudiéndose explicar su cinética mediante un mecanismo clásico de nucleación y crecimiento.

ABSTRACT

The iron base alloy, containing manganese, titanium and silicon, present a martensitic structure after quen-

ching from high temperatures.

Different technics as hardness testing, resistometric testing, X Ray and electron diffraction and electron microscopy through thinned specimens showed that:

During the annealing at intermediate temperatures occur:

1. The precipitation of a Fe_3Si isomorphic metaestable compound which alter greatly the mechanical properties of the alloy.
2. Before finishing the previous process take place the partial transformation of the martensite in austenite by and unknown mechanism. This second process affect the Kinetic study of the first transformation, producing sensible effects in the hardness tests.
3. During the continuous cooling take place the martensitic transformation, and the Kinetic could be explained by the classical mechanism of nucleation and growth.

INTRODUCCIÓN

Numerosos estudios han sido realizados para desen-
trañar los mecanismos de la transformación martensítica
en las aleaciones, tanto a térmica como en régimen isotér-

mico, pues bien es conocido que los modelos planteados hasta el momento sólo logran explicar parcialmente algunos efectos, existen otros, que ponen en crisis las propias teorías desarrolladas.

En nuestro trabajo pretendemos corroborar experimentalmente la validez de la teoría desarrollada para la transformación martensítica en enfriamiento continuo en una aleación Fe-9,1 at % Mn-4,7 at % Si-2,5 at % Ti, así como indagar sobre los mecanismos de las transformaciones $\alpha' \rightarrow \alpha + \gamma$ en régimen isotérmico en una aleación Fe-7,7 at % Mn-3,1 at % Si-1,1 at % Ti.

Se conoce que el Ti es un elemento alfégeno, carácter que se manifiesta en la región rica en hierro del diagrama hierro-titanio publicado por Hansen (1) y presentado en la fig. 1. Así, para composiciones de Ti superiores a 9 at % (solubilidad máxima del mismo a 1,289°C) aparece el compuesto intermetálico de fórmula Fe_2Ti en equilibrio con la solución sólida α , cúbica centrada en el cuerpo (ferrita), pudiendo presentar separaciones importantes de su estequiometría. Dicho compuesto, cuyo punto de fusión es vecino de 1,427°C, no sufre ninguna transformación polimórfica. El mismo es una fase de Laves isomorfa de Zn_2Mg , que tiene los parámetros siguientes en el sistema

hexagonal: $a = 4,779 \text{ \AA}$, $c = 7,761 \text{ \AA}$, $c/a = 1,624$

La adición de Silicio a esas aleaciones (2) permite alcanzar un alto nivel de dureza gracias a una evolución de los mecanismos de precipitación durante el revenido a temperaturas inferiores a 800°C. Esto es debido a la precipitación homogénea de un compuesto metaestable isomorfo de Fe_3Si de parámetro sensiblemente igual al doble de la matriz ferrítica, en perfecta coherencia con ésta (2). El precipitado aparece inicialmente bajo la forma de esferas que engruesan cuando el revenido se prolonga, permaneciendo coherente con la matriz hasta radios no superiores a 1,500 \AA . La coalescencia ulterior de los precipitados entraña variaciones cada vez más marcadas en la esfericidad y la coherencia, para disolverse progresivamente, dando lugar a la fase Fe_2Ti , que se forma inicialmente en las juntas de grano y posteriormente en toda la matriz.

La adición de manganeso, elemento fuertemente gamégeno, permite obtener a altas temperaturas una estructura bisférica ferrito-austenítica. Así Marsden (3) ha mostrado que para composiciones de cromo, silicio y titanio cercanas a 10,4 y 1,8 at % respectivamente es posible para composiciones de manganeso superiores a 12 at %, obtener estructuras ferrito-martensíticas después del temple

desde 1,150°C. Eliminando el cromo es posible obtener aleaciones totalmente martensíticas.

En nuestro estudio como dijimos anteriormente se utilizaron dos aleaciones:

aleación 1: Fe-9,1 at % Mn-4,7 at % Si-2,5 at % Ti

aleación 2: Fe-7,7 at % Mn-3,1 at % Si-1,1 at % Ti

Fueron previamente homogeneizadas durante 2 horas a 1,150°C y posteriormente enfriadas rápidamente en agua hasta la temperatura ambiente.

Los revenidos fueron realizados después del temple y en las temperaturas de 500, 550, 600 y 650°C.

Los tratamientos se realizaron en un horno vertical a un vacío de 10^{-3} Torr, perteneciente al laboratorio del Dpto. de Física de los Metales de la U.H.

Para el estudio por Microscopía electrónica las muestras fueron previamente adelgazadas por pulido mecánico hasta un espesor de 0,01 mm aproximadamente, terminándose el adelgazamiento por electro pulido en una solución al 5 % de ácido perclórico en eter monobutílico de etilenoglicol a una tensión de 15-17 V.

Las láminas fueron observadas en un Microscopio

electrónico HITACHI HU-11 A del CNIC.

La determinación de las fases presentes por medio de la difracción de rayos X se realizó a partir de los difractogramas obtenidos en un difractómetro TUR M-61. La radiación empleada fue el doblete K_{α} del hierro.

Los ensayos de dilatometría se realizaron en la aleación 1 para hacer el estudio sobre la transformación martensítica en régimen a térmico. Las mediciones se realizaron con un aparato tipo Chevnard. La probeta de comparación de igual dimensión que la probeta objeto de estudio es un Pyros 56. La velocidad de calentamiento es de 24°C/min. y la de enfriamiento de 60°C/min., permitiendo el equipo detectar transformaciones por comparaciones relativas de 10^{-5} . Las muestras utilizadas son cilindros de 65 mm de largo y 4 mm de diámetro en la base.

La determinación de la fracción volúmica a partir de las curvas de dilatometría se ha podido realizar según un método que se expone en⁽⁴⁾.

Las muestras de la aleación 2 fueron trabajadas para los estudios de resistometría en forma de alambre de diámetro igual a un milímetro, realizándose la medición de la resistencia eléctrica con ayuda de un puente de compensación del tipo Kelvin.

La medición de la fracción transformada a partir de las mediciones de resistometría se hizo según⁽³⁾.

Para los ensayos de Macro dureza Vickers las muestras, después de haber recibido los revenidos a las diferentes temperaturas fueron pulidas hasta esmeril 600. Se realizaron 10 mediciones para cada tiempo de revenido, empleándose una carga de 30 Kg.

DESARROLLO DEL TEMA

En las curvas de dureza contra tiempo de revenido de la aleación 2 (fig. 2) se observa una subida rápida hasta un nivel máximo que se mantiene con ligeras fluctuaciones, hasta tiempos prolongados de revenido, a partir de los cuales la dureza disminuye. El nivel máximo de dureza se incrementa a medida que disminuye la temperatura de revenido.

En las curvas de resistometría se observa (fig. 3a y 3b) tanto a 600 como a 650°C una disminución inicial de la resistencia eléctrica en la aleación 2; posteriormente, para tiempos de revenido más avanzados, se observa un incremento de la resistencia seguido más tarde de una disminución de la misma. Para la temperatura de 600°C, como puede observarse, la disminución de la resistencia tiene

lugar hasta un tiempo que coincide con el correspondiente al nivel máximo de dureza a dicha temperatura.

Por otra parte la microscopía electrónica ha permitido determinar que durante el revenido isotérmico tiene lugar la precipitación de un compuesto metaestable isomorfo de Fe_3Si (fig. 4a y b).

La difracción de rayos X ha permitido mostrar que cercano a las 2 horas de revenido a 600°C se transforma parcialmente la martensita en austenita (fig. 5). Puede verse como al aumentar el tiempo de revenido se produce un incremento de la fracción transformada de γ como se reporta en la tabla I, a partir del cálculo hecho en los difractogramas⁽⁵⁾.

De todo lo expuesto puede verse que desde los primeros instantes de revenido isotérmico tiene lugar la precipitación del compuesto metaestable isomorfo de Fe_3Si , lo cual provoca el endurecimiento observado en la aleación en dichos instantes. La aparición posterior de la fase austenítica γ , la cual se favorece cuando se incrementa la temperatura, provoca una interacción con el proceso de precipitación del Fe_3Si , al cual disuelve parcialmente ya que utiliza el mismo soluto en su crecimiento. De aquí que el surgimiento de la fase γ provoca:

- a) La mantención de un nivel constante de dureza a 500 y 550°C con ligeras fluctuaciones, debido a que la disminución del tamaño del precipitado de Fe_3Si implicaría un incremento de la dureza, pero la aparición de la austenita trae aparejado una disminución de la misma.
- b) La obtención de niveles bajos de dureza a 600°C por la aparición temprana de la austenita.
- c) El incremento de la resistencia eléctrica en 600°C de revenido, ya que al disolverse parcialmente el precipitado isomorfo de Fe_3Si aumenta temporalmente la concentración de la matriz.
- d) La disminución posterior de la resistencia eléctrica debido a la disminución de la concentración en la matriz como consecuencia de la evolución del complejo precipitado y el compuesto isomorfo de Fe_3Si . Es de destacar que la fase γ no es posible de ser detectada, ni por microscopía electrónica, ni por difracción de rayos X, desde los primeros instantes de revenido, sino que sólo se manifiestan efectos de difusión que afectan la medida de los parámetros cinéticos del compuesto metaestable isomorfo de Fe_3Si antes señalado; es decir; la fase γ no aparece por un mecanismo clá-

sico de nucleación y crecimiento.

Para la transformación atérmica se hicieron los estudios de dilatometría diferencial de la aleación 1 no deformada (fig. 6a) donde se analiza el segundo ciclo y deformada 40% después del temple (fig. 6b) donde se analiza el primer ciclo de dilatometría donde se presentaron las siguientes características:

- a) Para la aleación no deformada en su segundo ciclo de dilatometría, se observa una dilatación prácticamente lineal hasta una temperatura cercana a los 650°C, donde tiene lugar una contracción considerable que finaliza hacia los 830°C. En enfriamiento continuo se observa una contracción, prácticamente lineal de la austenita hasta aproximadamente los 300°C, a partir de los cuales la aleación se dilata notablemente hasta los 120°C.
- b) Para la aleación deformada en un 40% después del temple, en su primer ciclo de dilatometría, se observa el mismo comportamiento que en la no deformada con excepción de que en el calentamiento continuo (fig. 6b) tiene lugar una contracción marcada hacia los 510°C.

En la dilatometría diferencial observamos, para un

primer ciclo de la misma, la existencia de tres procesos de precipitación:

- a) La precipitación del compuesto metaestable isomorfo de Fe_3Si .
- b) La transformación de la martensita en austenita.
- c) La transformación martensítica, que como puede verse en la fig. 6, ocurre rápidamente para una velocidad de enfriamiento de $60^\circ C/min$. Donde los dos primeros ocurren durante el calentamiento continuo.

En el segundo ciclo de dilatometría sólo ocurren dos de los procesos anteriores al no repetirse la precipitación del Fe_3Si .

El comportamiento de la fracción transformada en función del logaritmo natural del tiempo, obtenido a partir de los resultados de resistometría para la aleación 2 revenida a 600 y $650^\circ C$ se muestra en la fig. 7. Como se ve, las curvas de w vs $\ln t$ no tienen un comportamiento típico (sigmoide). En $600^\circ C$ para los primeros instantes, la curva coincide bastante bien con la correspondiente sigmoide, pero para instantes avanzados está por debajo de ella. En $650^\circ C$ se observa que para tiempos intermedios

y ciertos intervalos de los mismos, w llega a alejarse apreciablemente en valores superiores a los de la sigmoide, mientras que en los instantes finales cae por debajo, al igual que en $600^\circ C$.

El cálculo del índice de Johnson, Mehl y Avrami a partir de la pendiente de la curva $\ln \ln \left(\frac{1}{1-w} \right)$ vs $\ln t$ (fig. 8) para la isoterma de $600^\circ C$ correspondiente a los valores de $w(t)$ tendientes a cero y obtenidos a partir de la variación de la resistencia eléctrica con el tiempo de revenido, reporta un valor de 1,5. Este resultado apoya la conclusión de que el proceso de precipitación del compuesto isomorfo de Fe_3Si satisface la hipótesis de que todos los núcleos están presentes desde el instante inicial, estando controlada la precipitación por la difusión en volumen.

Para la transformación atérmica a partir de las curvas dilatométricas de la transformación de la austenita, en martensita, comprobamos la validez de la teoría cinética de la transformación basada en una hipótesis de nucleación. Para ello, hemos determinado la fracción volúmica f según el método expuesto en (4), a partir de los datos obtenidos de la fig. 6, construyendo el gráfico de $\ln (1 - f)$ vs $M_s - T$ que aparece en la fig. 9. La pen-

diente de esta curva es proporcional a $d(\Delta g_v)/dT$ la cual aporta los siguientes valores calculados por mínimos cuadrados:

0,03 para 0 % de deformación

0,03 para 40 % de deformación

No se demuestra en el límite de errores experimentales diferencias en cuanto al valor de $d(\Delta g_v)/dT$ en las aleaciones deformadas y no deformadas después del temple.

En cuanto a la relación entre F y $M_s - T$ obtenido (fig. 10) se logra confirmar la validez de la Teoría anteriormente planteada para la transformación martensítica atérmica.

CONCLUSIONES

Del estudio realizado sobre las transformaciones de fase que tienen lugar en aceros aleados Fe-Mn-Ti-Si se pueden resumir las siguientes conclusiones:

1. Durante el revenido isotérmico de la aleación 2 posterior al temple en agua a temperatura ambiente, tiene lugar la precipitación de un compuesto metaestable e isomorfo con la matriz martensítica. Para poste-

riores de revenido ocurre una segunda precipitación sin que la primera haya finalizado, consistente en la transformación parcial de la martensita en austenita. La variación de las propiedades, tanto la dureza como la resistencia eléctrica, ha podido relacionarse con la ocurrencia de estos procesos de precipitación.

2. Durante el enfriamiento continuo desde altas temperaturas en la aleación 1. ocurre la transformación martensítica. Este proceso provoca una gran deformación en la matriz, pudiéndose estudiar su cinética a partir de la dilatometría diferencial.
3. En la aleación 2 la medida de la cinética del proceso de precipitación del compuesto metaestable isomorfo de Fe_3Si se encuentra afectada por la transformación parcial de la martensita en austenita, pudiéndose observar que:
 - a) A bajas temperaturas el efecto es débil, obteniéndose, eliminando el efecto de la segunda transformación, en la isoterma de 600°C un valor del índice n en la expresión de Johnson, Mehl y Avrami de $1,5 \pm 0,1$, lo cual se corresponde con una hipótesis de reacción para la cual todos los núcleos están presentes desde el instante inicial, siendo

controlado el crecimiento del compuesto metaestable por la difusión en volumen. Este resultado coincide con el obtenido por otros autores en aleaciones similares.

- b) A temperaturas superiores el efecto de la segunda transformación es fuerte, pudiéndose explicar el comportamiento anómalo de la variación de los parámetros cinéticos, como es el caso correspondiente a la isoterma de 650°C, a partir de un análisis teórico conveniente.

Con respecto a los mecanismos de la transformación martensítica en régimen atérmico en la aleación 1 y a la transformación parcial de la martensita en austenita, podemos decir que:

- 4, a) A partir de las curvas dilatométricas de la transformación de la austenita en martensita, se ha podido comprobar la validez, dentro del marco de los errores contenidos, de la teoría desarrollada para la transformación martensítica atérmica a partir de una hipótesis de nucleación.
- b) Debido al método experimental empleado, no se ha podido detectar una variación en la fuerza motriz de la transformación entre la correspondiente a la

aleación deformada y la no deformada.

5. Como lo obtenido en una aleación similar la 2 (2), la fase austenítica no manifiesta su formación desde los primeros instantes de revenido, sino que aparece sensiblemente luego de prolongado el tratamiento térmico. Antes de su aparición se manifiestan efectos de difusión que afectan la medida de los parámetros cinéticos del compuesto metaestable. Estos hechos evidencian que la fase γ aparece en régimen isotérmico por un mecanismo que no puede ser explicado a través de una teoría clásica de nucleación y crecimiento.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Hansen, M.
Constitution of binary alloys. Mc Graw Hill Book.
- 2 Galeano, N.J.
Tesis de C.D. en Ciencias. U.H. (1979)
- 3 Marandel, J.
Tesis Univ. de Nancy (1974)
- 4 Fisher, G.L.; R.H. Geisels
"A Method for obtaining quantitative dilatometric data from alloys undergoing a phase trans-

formation".

5 Gullity, B.D.

"Elements of X ray diffraction". Ed. Rev. Inst. Cu-
bano del libro. (1967).

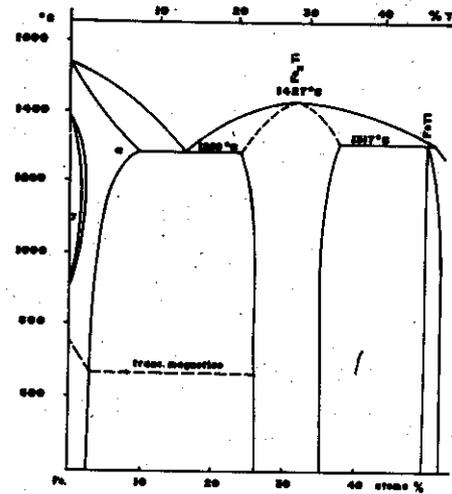
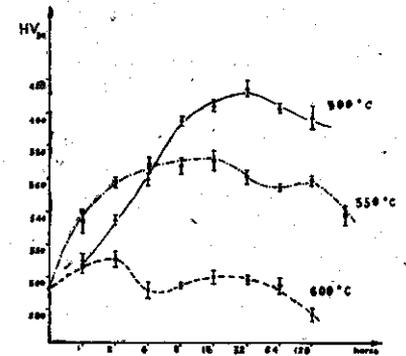
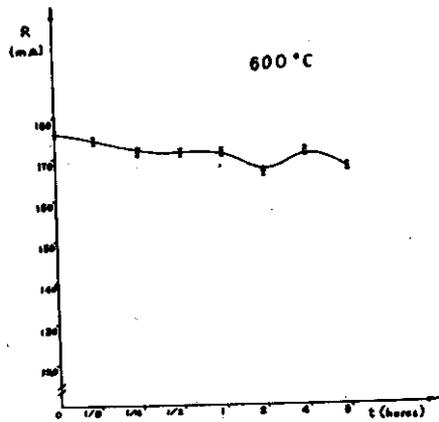


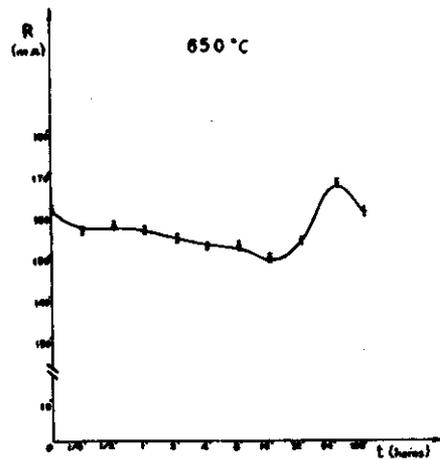
Fig. 1.- Diagrama de equilibrio del sistema Fe-Ti entre 0 y 50 % de titanio.

Fig. 2.- Curvas de macrodureza Vickers de la aleación 2 revenida a 500, 550 y 600°C después de homogeneizada 2 horas a 1 150°C y enfriadas rápidamente en agua a la temperatura ambiente.





a) 600°C



b) 650°C

Fig. 3.- Curvas de resistometría para la aleación 2.



a) Microfotografía
50,000 x

b) Patrón de difracción
de electrones mos-
trando los cortes
(100)_α y (100)_{Fe₃Si}

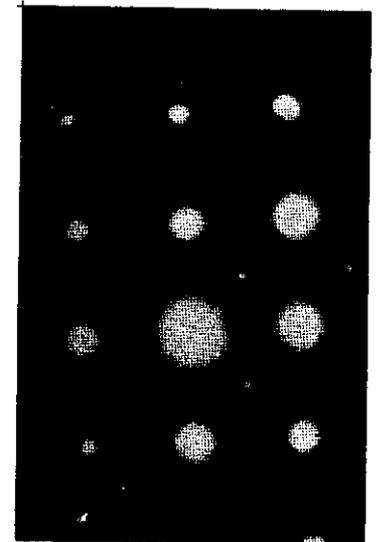
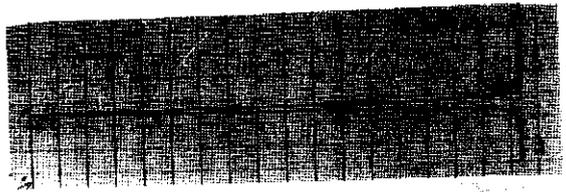
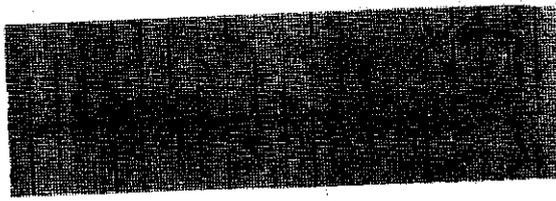


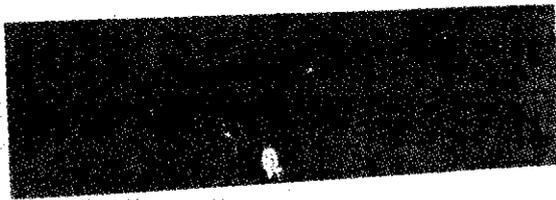
Fig. 4.- Microscopía electrónica



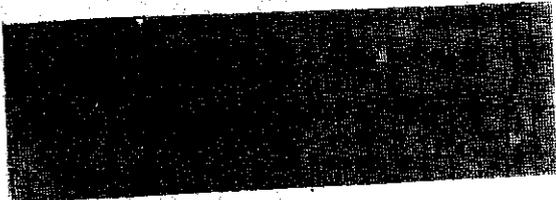
e) 8h



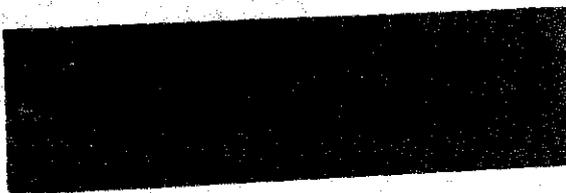
d) 4h



c) 2h



b) 1h

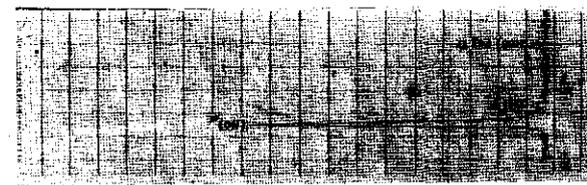


a) 0h

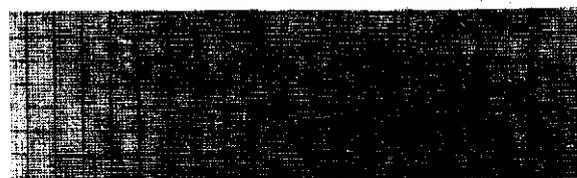
Fig. 5.- Difractogramas de rayos X de la aleación 2 templeada y revenida a 600°C durante a) 0h b) 1h c) 2h d) 4h e) 8h f) 16h g) 32h h) 64h i) 128h.



i) 128h



h) 64h



g) 32h



f) 16h

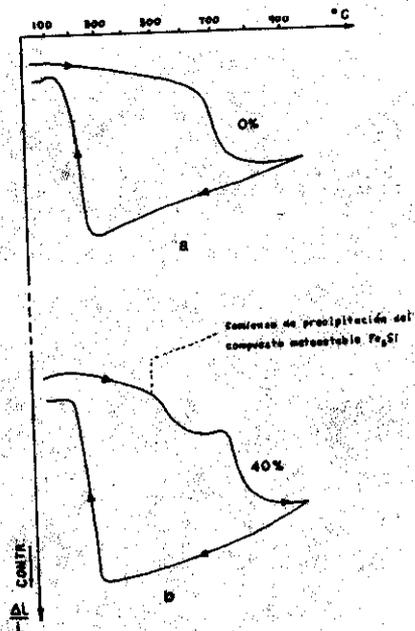
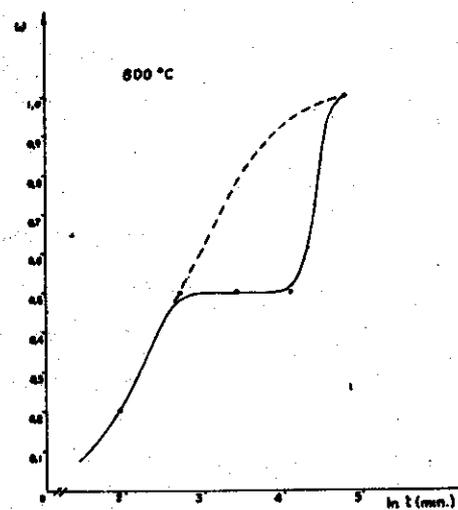
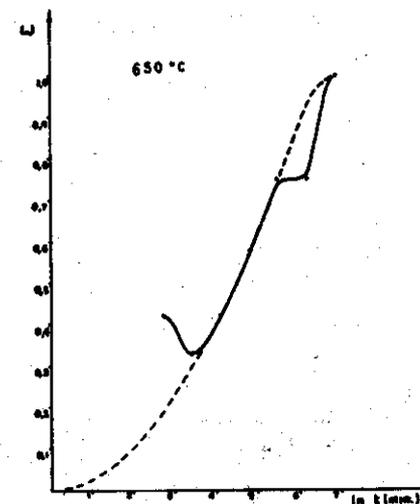


Fig. 6 Dilatometría diferencial de la aleación 1.



a) 600°C



b) a 650°C

Fig. 7.- Evolución de la fracción precipitada metaestable de Fe₂Si en la aleación 2 durante el revenido.

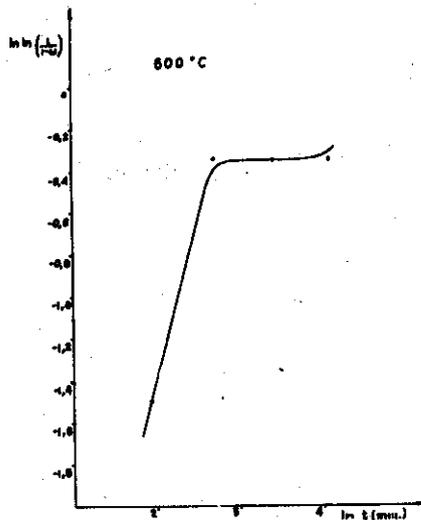
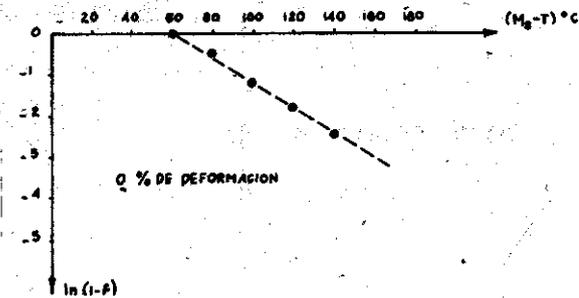


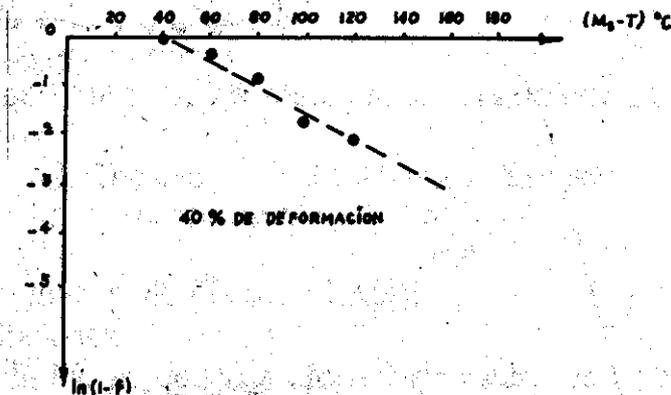
Fig. 8.- Curvas para obtener el índice n corregido al proceso de precipitación metaestable (pendiente de la curva) en la aleación 2.

t (hrs.)	2	4	8	16	32	64	128
C_p (%)	1.6	1.8	2.0	3.4	6.2	6.3	6.6

Tabla I.- Fracción transformada de austenita evaluada a partir de los difractogramas de rayos X.



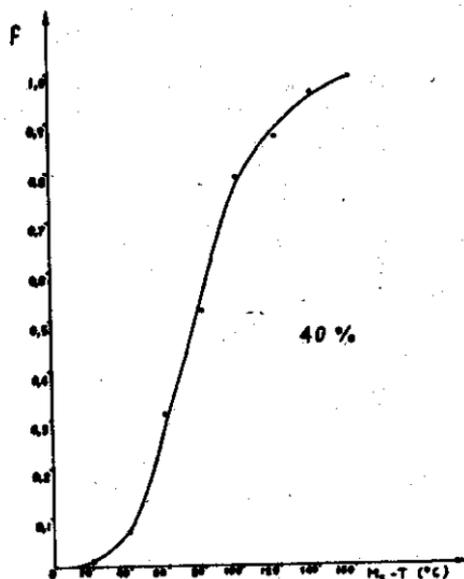
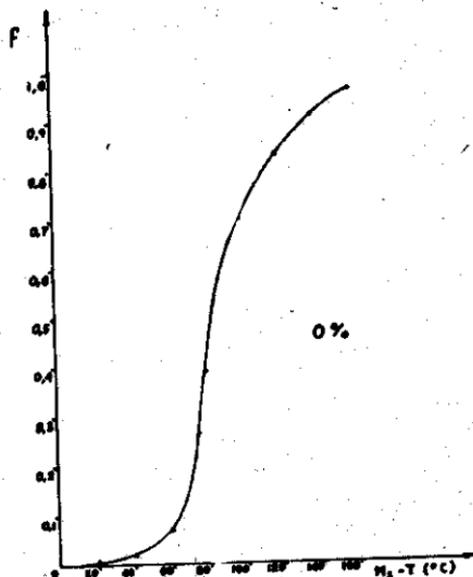
a) No deformada



b) Deformada 40%

Fig. 9.- Curvas para obtener $d(\Delta g_v)/dT$ (pendiente a la curva) en la aleación 1.

a) No deformada



b) Deformada 40%

Fig. 10.- Curvas de fracción volúmica $v_B M_s - T$ obtenidas a partir de las curvas de dilatometría de la aleación 1, donde M_s es la temperatura de comienzo de la transformación de la martensítica y T la temperatura de enfriamiento en °C.