

TRANSFORMACIÓN $\alpha' \rightarrow \alpha' + \gamma$ EN RÉGIMEN ISOTÉRMICO

M.C. Almiñaque; N. Galeano; J. Matutes

Dpto. Conformación de Metales y Metalografía CNIC

Dpto. Física de los Metales U.H.

RESUMEN

Las aleaciones estudiadas en base a hierro, que contienen manganeso, titanio y silicio presentan una estructura martensítica (α') en listones después del temple desde altas temperaturas.

La presencia en las mismas del manganeso provoca una extensión considerable del dominio de estabilidad de la austenita (γ).

Según reporta la literatura el revenido isotérmico en el dominio $\alpha + \gamma$ provoca la aparición de la fase γ por nucleación y crecimiento.

Nuestros resultados concuerdan con el estudio isotérmico de aleaciones ferrosas conteniendo 9,1 at % de Mn, 4,7 at % de Si y 2,5 at % de Ti una y 7,7 at % de Mn, 3,1 at % de Si y 1,1 at % de Ti la otra, no se corresponden totalmente con el planteamiento anterior.

maremos aleación 1) y Fe - 7,7 at % Mn - 3,1 at % Si - 1,1 at % Ti (la cual llamaremos aleación 2) muestra, no obstante que la fase austenítica no aparece por un mecanismo de nucleación clásico, estando el crecimiento gobernado por las leyes cinéticas de nucleación y crecimiento si se traslada el origen del tiempo de tratamiento de revenido isotérmico hacia el instante en que aparece dicha fase, ya que esta transformación se ve perturbada por la precipitación de un compuesto metaestable Fe_3Si en estas aleaciones.

2. Desarrollo del tema

2.1. Materiales y métodos experimentales

La aleación 1 fue elaborada a partir de hierro electrolítico con 99,99 % de pureza, manganeso electrolítico, hierro silicio y titanio en hojas que no afectan la pureza del hierro. Los lingotes de la aleación 1 fueron laminados en caliente entre $1,200^{\circ}C$ y $1,150^{\circ}C$, estando limitada a 50 % la reducción de espesor. La aleación 2 fue elaborada a partir de hierro-manganeso (al 85 % de Mn), hierro-silicio al 75 % con una débil concentración de Al ($\leq 0,1$ %) titanio en hojas con 99,99 %, siendo el metal de la base acero dulce. Las impurezas no afectan la composición global de la aleación en el rango dado.

La colada en lingoteras se efectuó a la temperatura de $1,540^{\circ}C$, seguida de una decantación de dos minutos.

Las muestras fueron posteriormente homogeneizadas durante 2 h a $1,150^{\circ}C$ en un horno vertical al vacío de 10^{-5} Torr.

Los tratamientos térmicos consecutivos al temple se efectuaron en:

- baño de plomo fundido, para los ensayos de dilatometría diferencial.
- horno vertical al vacío de 10^{-5} Torr para los revenidos isotérmicos.

La temperatura de revenido isotérmico no oscila más de $30^{\circ}C$ del valor medio en el primer caso para tiempos de revenido superiores a 12 h, mientras que en el segundo no oscila más de $5^{\circ}C$ del valor medio, para tiempos de revenido superiores a 1,000 h. Para tiempos de revenido inferiores a los señalados en cada caso, la oscilación de la temperatura es mucho menor.

La evolución estructural durante el revenido ha sido seguida paralelamente por ensayos de macrodureza Vickers, dilatometría isotérmica, difracción de rayos X, microscopía óptica y microscopía electrónica en transmisión sobre láminas delgadas, resistometría y espectroscopía Mössbauer.

El estudio realizado mediante la difracción de rayos X y de electrones, macrodureza Vickers, Microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Mössbauer, muestra que el proceso no tiene lugar por nucleación y crecimiento, sino mediante un proceso en el cual se separa la matriz, inicialmente homogénea, en otras dos de diferentes concentraciones en Mn, para que posteriormente aparezca la fase γ quedando la más empobrecida en Mn como α'

La cinética de aparición de la fase γ sólo podría describirse con un modelo de nucleación y crecimiento si se traslada el origen del tiempo convenientemente.

ABSTRACT

Iron alloys containing manganese, titanium and silicon showed a lath martensitic structure after quenching from high temperatures.

The manganese in this alloys broadens the austenite (γ) stability domain.

In the literature is reported that in isothermal treatment, in the $\alpha + \gamma$ domain, γ phase appears by nucleation and growth.

Our results about the isothermal study in two iron alloys containing one

9,1 at % of Mn; 4,7 at % of Si; and 2,5 at % of Ti; and the other 7,7 at % of Mn; 3,1 at % of Si and 1,1 at % of Ti do not correspond completely with the literature.

Our study carried out by X ray diffraction, Vickers Hardness testing, transmission electron microscopy and Mössbauer spectroscopy showed that the γ transformation is not by nucleation and growth. The initial homogeneous matrix is divided in other two with different Mn concentration, one forms the γ phase, remaining the other with lower Mn concentration as α' .

The γ phase Kinetic formation could only be considered as a model of nucleation and growth if the origin of time is trasladed conveniently.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia en las aleaciones ferrosas de elementos gammágenos (Mn, Ni, etc.) provoca una extensión considerable del dominio de estabilidad de la fase austenítica (γ). Durante el revenido isotérmico de estas aleaciones, si el pto. representativo de la aleación se sitúa por debajo de la curva A_s y en el dominio $\alpha + \gamma$, la fase puede aparecer, según reporta la literatura⁽¹⁻²⁾ por un mecanismo de nucleación y crecimiento.

El estudio realizado en dos aleaciones martensíticas, Fe-9,1 at % Mn - 4,7 at % Si - 2,5 at % Ti (la cual lla-

2.2. Resultados experimentales

La evolución de la dureza de la aleación 1 revenida a temperaturas comprendidas entre 520 y 600°C y de la aleación 2 entre 500 y 600°C ha sido seguida a la temperatura ambiente.

Las figuras 1 y 2 muestran una subida rápida de la dureza sin período de incubación hasta un máximo que decrece cuando se eleva la temperatura. Se observa además un nivel constante de dureza para tiempos posteriores al correspondiente al máximo, lo cual no es característico de aleaciones similares Fe-Ti-Si⁽⁹⁾ y Fe-Cr-Ti-Si⁽⁴⁻⁵⁾

Haciendo un estudio por dilatometría isotérmica de la aleación 1 (fig. 3) se observa una primera contracción que finaliza cuando es alcanzado el máximo de dureza la cual es seguida de una segunda contracción.

Haciendo un estudio por resistometría de la aleación 2 (fig. 4) se observa una disminución inicial de la resistencia eléctrica, la cual termina donde se alcanza el máximo de dureza, observándose posteriormente un incremento y más adelante una disminución. Trabajos nuestros⁽⁶⁻⁸⁾ y de otros investigadores⁽⁹⁻¹⁰⁾ han demostrado que el endurecimiento rápido durante el revenido es debido a la precipitación de un compuesto metaestable isomorfo de Fe₃Si que no será objeto de estudio en este trabajo, estando el descenso posterior de dureza determinado por la

coalescencia del mismo. La prolongación del revenido para tiempos superiores al correspondiente al máximo de dureza provoca la transformación parcial de la matriz martensítica en austenita, estando localizada esta última en las juntas de listón y de grano, apareciendo con el contraste típico del defecto de apilado (fig. 5).

En la isoterma de 520°C para la aleación 1 la difracción de rayos X pone en evidencia que la transformación parcial de la martensita en austenita comienza a 16 h de revenido (fig. 6) y finaliza a las 1,024 h. De esta manera se obtiene por esta técnica que la austenita aparece coincidiendo con el nivel constante de dureza.

Difractogramas obtenidos en el máximo de dureza y posteriores al mismo muestran sólo una asimetría de consideración en las "líneas" de difracción de la martensita (fig. 7).

Para la aleación 2 se tiene que por esta misma técnica la fase austenítica se detecta alrededor de las 2 h de revenido isotérmico a 600°C como puede verse en la fig. 8.

La figura 9 muestra una secuencia de la transformación usando espectroscopía Mössbauer.

En el espectro después del temple, se observa un sexteto de líneas anchas con estructura que corresponde a la fase α' martensítica.

En las líneas extremas del espectro se observa una estructura que corresponde con átomos de Fe sin ningún átomo de soluto en la primera esfera de coordinación, átomos de Fe con un átomo de soluto en la primera esfera de coordinación, átomos de Fe con dos átomos de soluto en la primera esfera de coordinación y átomos de Fe con tres átomos de soluto en la primera esfera de coordinación.

En los espectros de 4 h y 128 h vemos como al aparecer la austenita y aumentar la misma, el pico de átomos de Fe sin átomos de soluto en la primera esfera de coordinación comienza a crecer y a disminuir el pico de átomos de Fe con un átomo de soluto en la primera esfera de coordinación. Conociendo de la literatura que el campo magnético hiperfino del núcleo del isótopo de Fe⁵⁷ de una aleación binaria en base a hierro viene dado por la fórmula siguiente⁽¹¹⁾:

$$H(n,m) = H_{Fe} (1 + an + bm) (1 + KC)$$

donde

a y b = cambio fraccional en el campo hiperfino por átomo del segundo elemento en la primera y segunda esfera de coordinación respectivamente.

c = concentración en % at del elemento aleante.

donde para:

	a	b	c
Mn	- 0,068	0,01	0,1
Si	- 0,083	-	0,0
Ti	- 0,065	- 0,06	0,05

y conociendo que el campo para el hierro puro es de 330 KOe⁽¹²⁾, haciendo los cálculos pertinentes en el espectro se ve que el campo del desdoblamiento magnético cuando el átomo de Fe tiene un átomo de soluto en la primera esfera de coordinación es de 304 KOe.

La relación $\frac{330 - 304}{330} = 0,077$ se corresponde bien con un átomo de soluto de Mn, o de Si o de Ti, en la primera esfera de coordinación, pero el Mn es el elemento mayoritario y el único gammágeno. Además, el cálculo de la energía de activación confirma, que el elemento que controla el crecimiento de los núcleos de austenita es el manganeso. En efecto, realizando el cálculo a partir de la expresión⁽¹³⁾.

$$E = \frac{K T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln (t_1/t_2).$$

donde t₁ y t₂ son los tiempos necesarios para alcanzar un mismo valor de la fracción transformada a las temperaturas T₁ y T₂ en grados Kelvin y K la cte de Boltzman, se obtiene un valor de la energía de activación de

En las líneas extremas del espectro se observa una estructura que corresponde con átomos de Fe sin ningún átomo de soluto en la primera esfera de coordinación, átomos de Fe con un átomo de soluto en la primera esfera de coordinación, átomos de Fe con dos átomos de soluto en la primera esfera de coordinación y átomos de Fe con tres átomos de soluto en la primera esfera de coordinación.

En los espectros de 4 h y 128 h vemos como al aparecer la austenita y aumentar la misma, el pico de átomos de Fe sin átomos de soluto en la primera esfera de coordinación comienza a crecer y a disminuir el pico de átomos de Fe con un átomo de soluto en la primera esfera de coordinación. Conociendo de la literatura que el campo magnético hiperfino del núcleo del isótopo de Fe⁵⁷ de una aleación binaria en base a hierro viene dado por la fórmula siguiente⁽¹¹⁾:

$$H(n,m) = H_{Fe} (1 + an + bm) (1 + KC)$$

donde

a y b = cambio fraccional en el campo hiperfino por átomo del segundo elemento en la primera y segunda esfera de coordinación respectivamente.

c = concentración en % at del elemento aleante.

donde para:

	a	b	c
Mn	- 0,068	0,01	0,1
Si	- 0,083	-	0,0
Ti	- 0,065	- 0,06	0,05

y conociendo que el campo para el hierro puro es de 330 KOe⁽¹²⁾, haciendo los cálculos pertinentes en el espectro se ve que el campo del desdoblamiento magnético cuando el átomo de Fe tiene un átomo de soluto en la primera esfera de coordinación es de 304 KOe.

La relación $\frac{330 - 304}{330} = 0,077$ se corresponde bien con un átomo de soluto de Mn, o de Si o de Ti, en la primera esfera de coordinación, pero el Mn es el elemento mayoritario y el único gammágeno. Además, el cálculo de la energía de activación confirma, que el elemento que controla el crecimiento de los núcleos de austenita es el manganeso. En efecto, realizando el cálculo a partir de la expresión⁽¹³⁾.

$$E = \frac{K T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln (t_1/t_2).$$

donde t₁ y t₂ son los tiempos necesarios para alcanzar un mismo valor de la fracción transformada a las temperaturas T₁ y T₂ en grados Kelvin y K la cte de Boltzman, se obtiene un valor de la energía de activación de

67,4 Kcal/mol (2.93 eV/átomo) que se corresponde, dentro del marco de errores experimentales cometidos⁽⁶⁾ con la energía de activación para la difusión en volumen del manganeso en el hierro.

La fracción transformada (w) de la austenita en la aleación 1 es posible medirla a partir de las curvas de dureza Vickers a 520 y 550°C, como se justifica en trabajos precedentes (6,9), destacándose que esa medida se realiza a partir del instante en que se detecta la fase γ . A partir de esas medidas es posible calcular el índice n de la Ecuación de Johnson, Mehl y Arrami (fig. 10) como la pendiente de la recta $\ln \ln(1/1-w)$ vs $\ln t$. La ligera desviación de la linealidad debe estar relacionada con el solapamiento débil, como puede inferirse en la fig. 5, así como de la aparición de la fase de equilibrio de Laves⁽⁶⁾.

Los valores obtenidos para n son $n = 0,9$ para $T = 550^\circ\text{C}$ y $n = 1.5$ para $T = 520^\circ\text{C}$ para la aleación 1. Este resultado, conjuntamente con el error experimental cometido en su obtención⁽⁶⁾, así como la observación al microscopio electrónico de gruesas partículas de austenita desde el comienzo de la transformación, junto con la asimetría de las líneas de α' observada en los difractogramas de la aleación revenida en tiempos posteriores al máximo de dureza y anteriores a la aparición de la fase γ , la disminución del pico de átomos de Fe con un átomo de impureza en la primera esfera de coordinación

y aumento del pico de átomos de Fe sin impurezas cuando aumenta la cantidad de austenita, así como los cálculos de la energía de activación, justifican que el proceso es controlado por la difusión en volumen para tamaños iniciales no despreciables⁽¹³⁾.

Conclusiones

1. Los resultados precedentes nos permiten afirmar que el proceso de transformación parcial de la martensita en austenita durante el revenido isotérmico no tiene lugar mediante un mecanismo clásico de nucleación, sino que una vez que las regiones enriquecidas en manganeso alcanzan la composición correspondiente a la fase ocurre la transformación, cumpliéndose entonces la ley cinética de Johnson, Mehl y Avrami especificada precedentemente, pero donde el instante inicial no coincide con el revenido, sino con el correspondiente a la aparición de la fase γ . La cinética se comporta como si todos los "núcleos" de la fase γ fuesen de volúmenes no despreciables, estando el crecimiento controlado por la difusión en volumen del elemento que difunde más lentamente (manganeso).
2. Desde el inicio del revenido hasta la aparición de la austenita la matriz se separa en dos martensitas con diferentes concentraciones de Mn; posteriormente aparece la fase γ quedando la más empobrecida en Mn como α' . El proceso se controla por difusión aunque el mecanismo aún no es conocido.

BIBLIOGRAFÍA

(1) Allen, N.P.

C.C. Earley J.I.S.I. 166 281 (1950).

(2) Courrier, R.

Tesis Univ. de Nancy (1972).

(3) Henon, J.D.; C. Wache; J. Manenc

Mem. Sci. Rev. Metall. 63 99 (1966).

(4) Michel, H.

Tesis Univ. de Nancy (1972).

(5) Jack, D.H.

R.W.K. Honeycombe Acta Met. 20. 787 (1972).

(6) Galeano, N.J.

Tesis de C.Dr. Universidad de La Habana (1979).

(7) Galeano, N.J.

Tesis Univ. de Nancy (1976).

(8) Almiñaque, M.C.; N.J. Galeano; S. Deigado

Transf. de fase en un acero altamente aleado

Rev. Cub. de Física (en publicación).

(9) Montoto, E.

Tesis Univ. de La Habana (1978).

(10) Marandel, J.

Tesis Univ. de Nancy (1974).

(11) Wertheim, G.K.; V. Jaccarino; J.H. Wernick; D.N.E.

Buchanan

Phys. Rev. Letters V12 N 1 pp 24 (1964).

(12) Preston, R.S.; S.S. Hanna; J. Haberle

Phys. Rev. 128 2207 (1962).

(13) Christian, J.W.

The Theory of transformation in metals and alloys. Pergamon Press (1975)

Recibido 7. 1.83

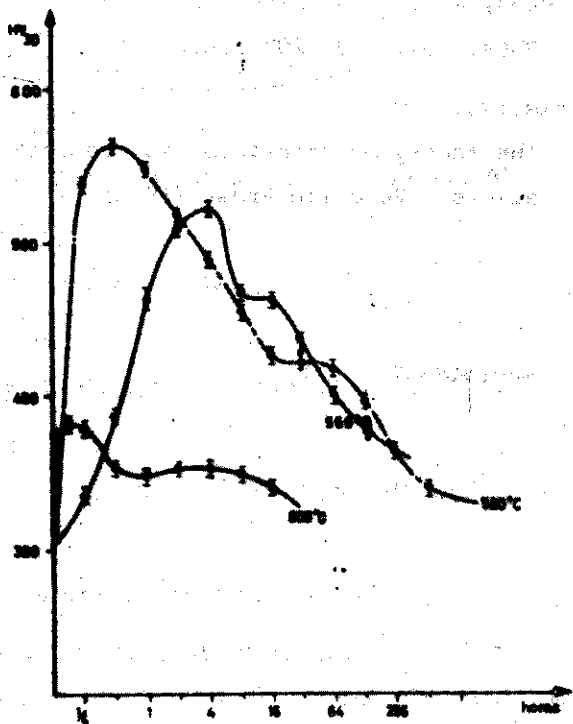


Fig. 1. Evolución de la macrodureza Vickers a 520, 550 y 600°C de la aleación 1

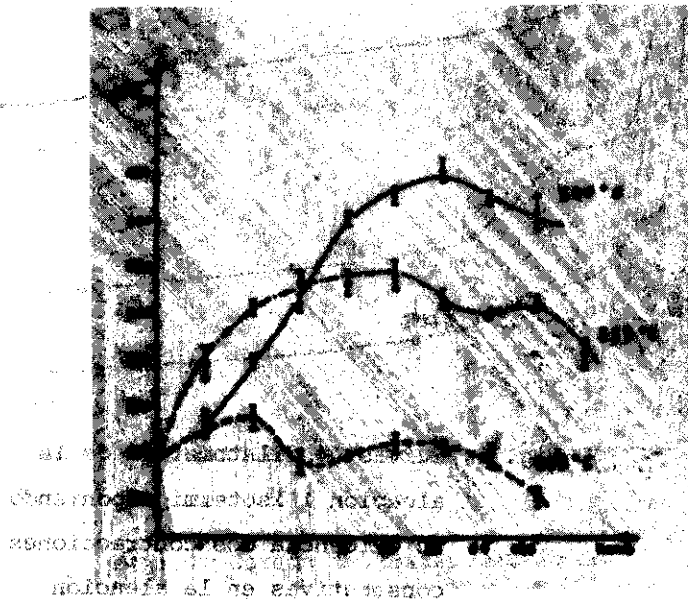


Fig. 2. Evolución de la macrodureza Vickers a 500, 550 y 600°C de la aleación 2.

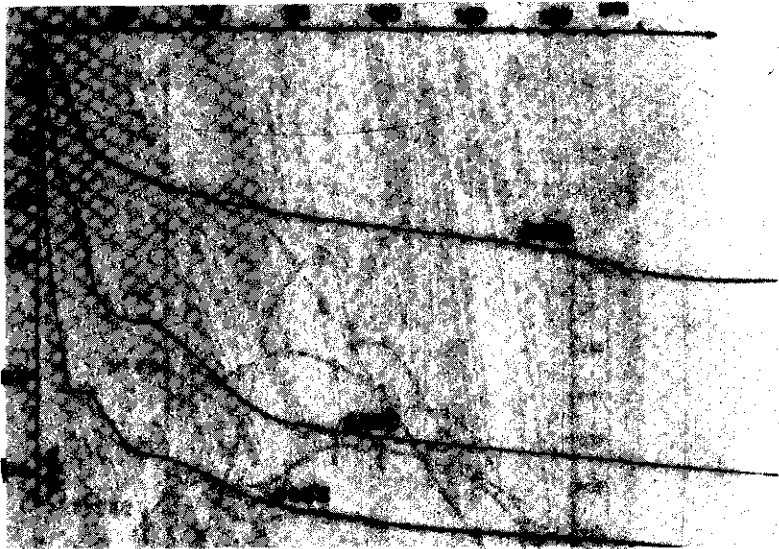


Fig. 3. Curvas de dilatometría de la aleación 1 isotérmica poniendo en evidencia dos contracciones consecutivas en la aleación

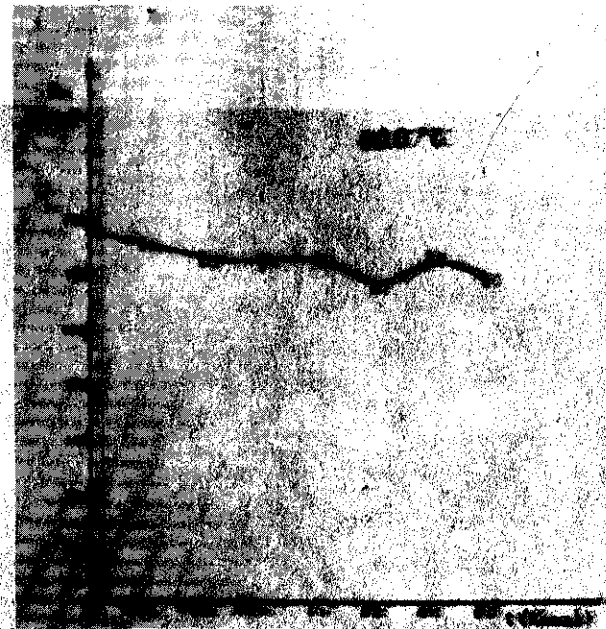
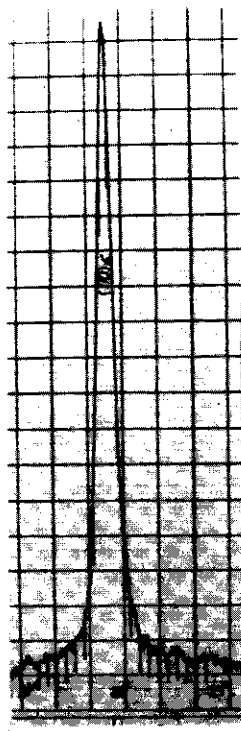


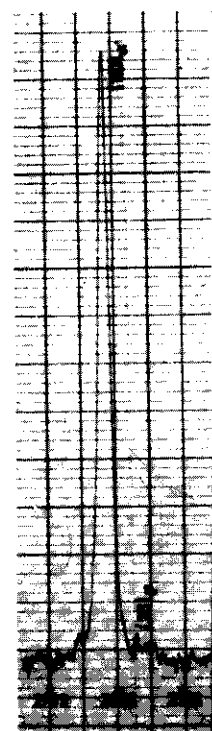
Fig. 4. Curvas de resistometría de la aleación 22.



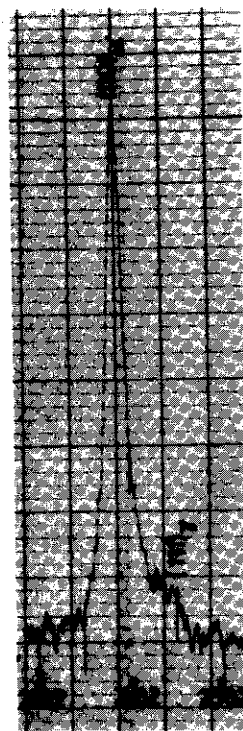
Fig. 5. Austenita en las juntas de los listones con el contraste típico del defecto de afilado Aleación 1 revenida 256 h a 520°C.



6a



6b



6c

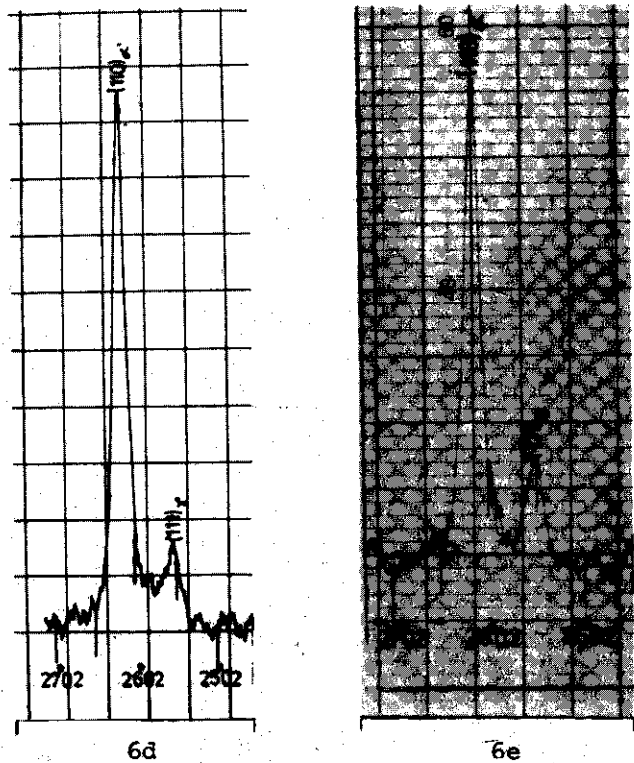


Fig. 6 . Difractogramas de rayos X de la aleación 1 revenida a 520°C mostrando la evolución en el tiempo de la transformación.

- a) Aleación templada desde 1150°C .
- b) Aleación revenida 16 h
- c) Aleación revenida 32 h
- d) Aleación revenida 64 h
- e) Aleación revenida 256 h

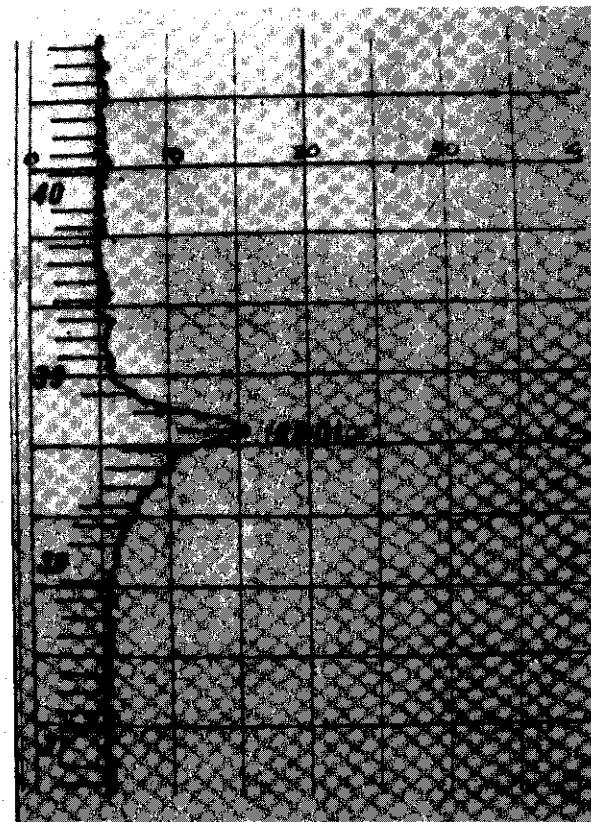
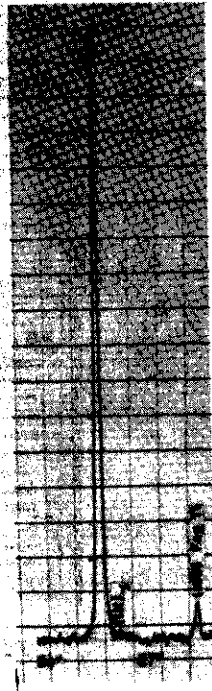
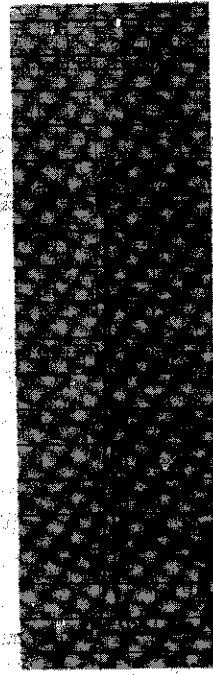
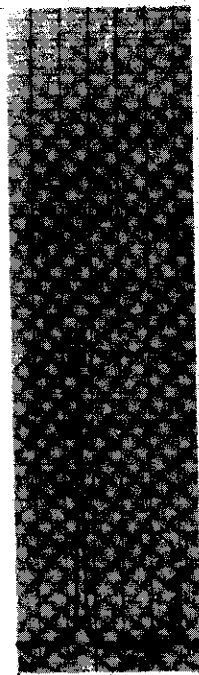
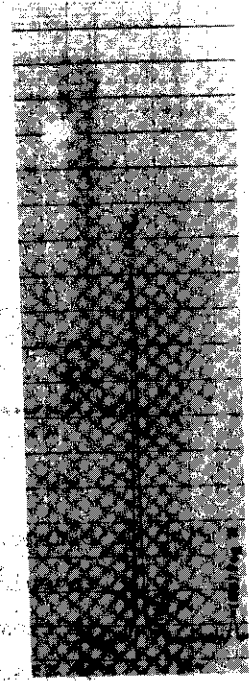
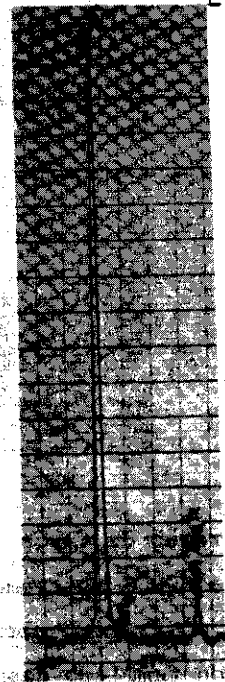
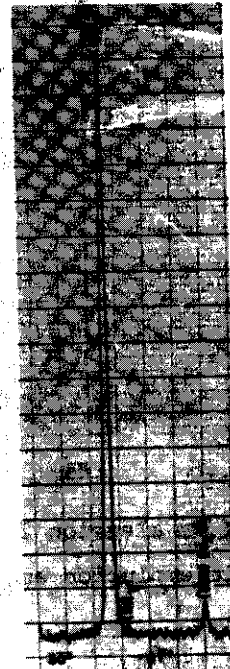


Fig. 7. Difractograma de rayos X de la aleación 1 revenida 4 h a 520°C mostrando la asimetría de la reflexión (200).



8a
8b

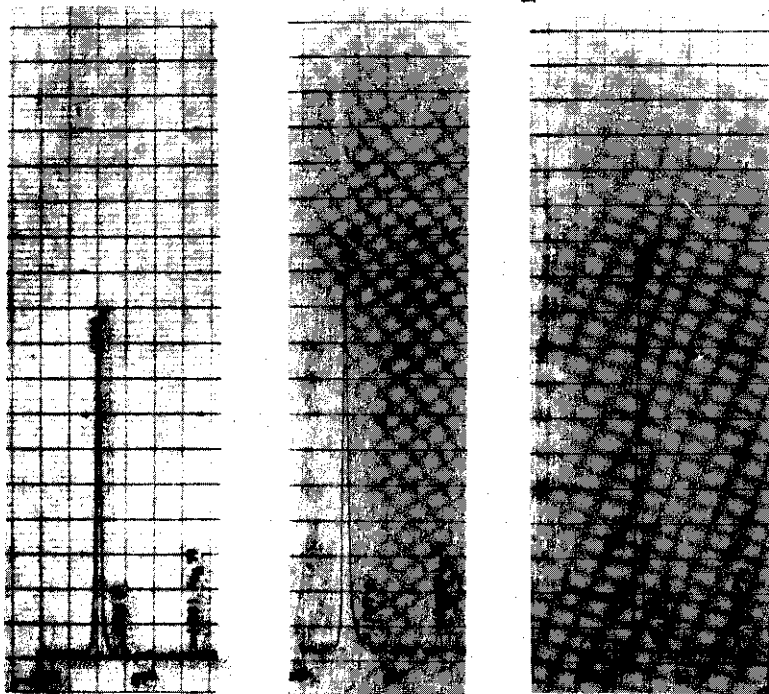
8c



8d

8e

8f



8g

8h

8i

Fig. 8. Difractogramas de rayos X de la aleación 2, revenida a 600°C mostrando la evolución en el tiempo de transformación.

- a) aleación templada desde 1,150°C.
- b) revenida 1 h, c) revenida 2 h,
- d) revenida 4 h, e) revenida 8 h,
- f) revenida 16h, g) revenida 32h,
- h) revenida 64h, i) revenida 128h.

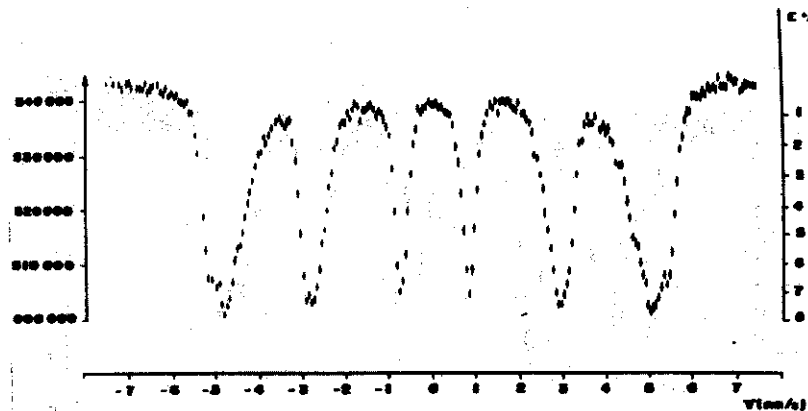


Fig. a) Aleación templada Fuente de Co⁵⁷ en Cr.

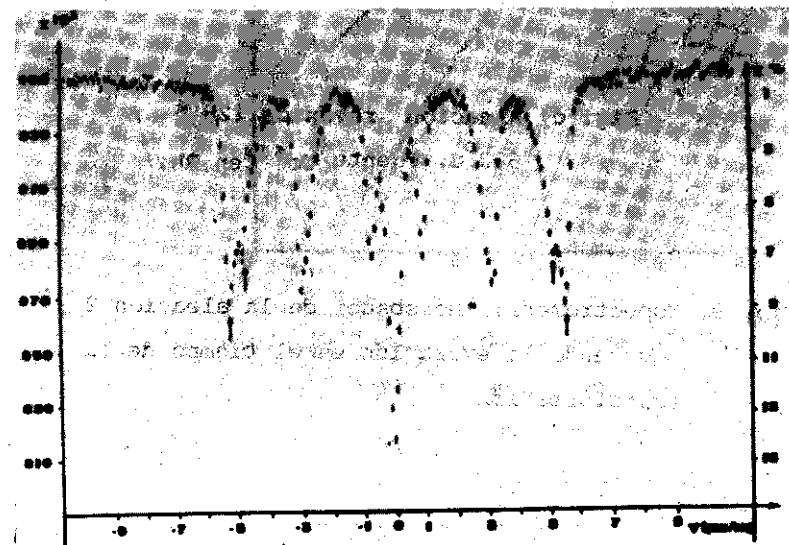


Fig. b) Aleación revenida 4 h 600°C. Fuente Co⁵⁷ en Rh.

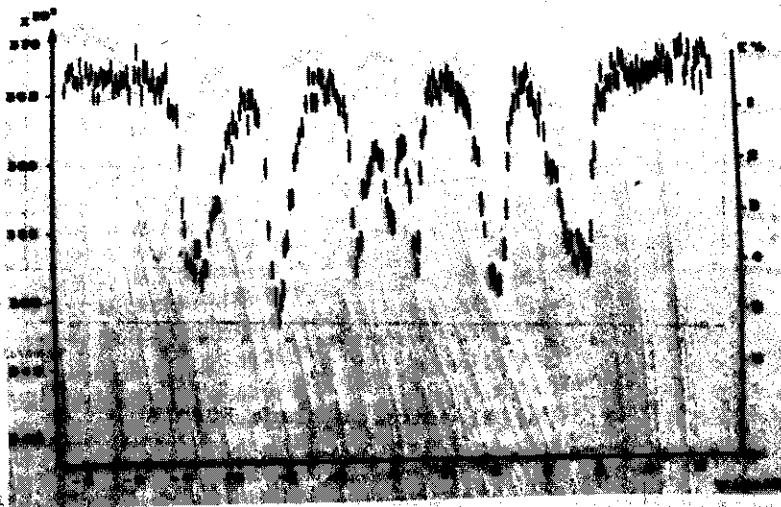


Fig. c) Aleación revenida 128 h
600°C. Fuente Co^{57} en Rh.

Fig. 9. Espectrometría Mössbauer de la aleación 2 mostrando la evolución en el tiempo de la transformación

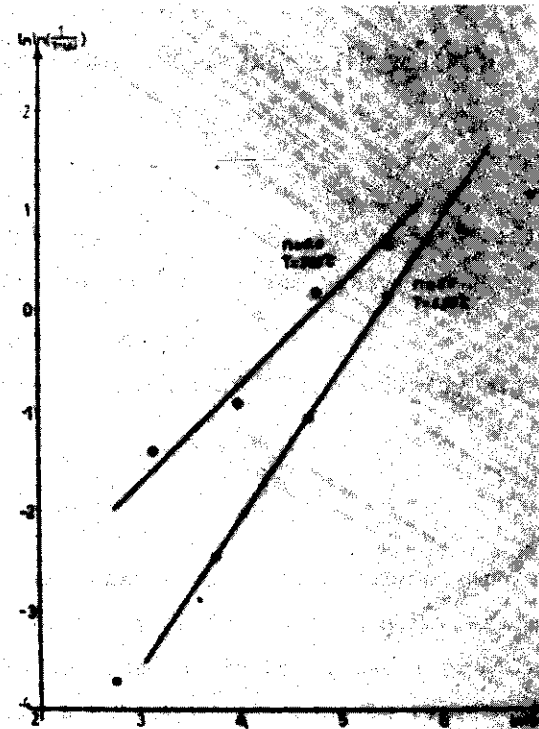


Fig. 10- Índice n de la ecuación de Johnson, Mehl y Avrami para la transformación parcial de la martensita en austenita en la aleación 1.