

Cinética de las transformaciones de fase solapadas en aceros bajo aleados de producción nacional

M. Ronda, N. Galeano, C. Lariot, H. López, J. Davis, J.L. Zamora
CIQ, UPI-CEN, CENIC, EIGAM

RESUMEN

Los aceros bajo aleados al manganeso-silicio (A-4014) y al manganeso (CM-6), producidos a escala industrial en la Empresa Siderúrgica "José Martí" y el similar al soviético 40X, aleado al cromo, producido a escala piloto en la Empresa Metalúrgica "Vanguardia Socialista", a partir de los residuos niquelíferos (colas) de Moa, fueron sometidos a un estudio cinético, aplicando los resultados de la teoría de los procesos solapados (CPS), que se desarrolla en (1).

En este trabajo se esclarece la cinética de precipitación de un primer proceso (cuya naturaleza

química depende del acero en cuestión y de la temperatura y tiempo de tratamiento) influido, en mayor o menor grado, según el caso, por un segundo proceso. También se relacionan los mecanismos observados y los resultados de la teoría CPS para el segundo proceso.

Esta investigación constituye un aporte importante a la teoría de las transformaciones de fase, ya que ayuda a la comprensión de los mecanismos de estas transformaciones para seleccionar las mejores composiciones en los aceros a producir y en los tratamientos térmicos y termoquímicos a impartir.

ABSTRACT

The low silicon-manganese (A-4014) and manganese (CM-6) alloyed steels, produced at industrial scale in the Siderurgical Enterprise "José Martí" and the similar to the Soviet 40X, chromium alloyed, produced at pilot plant

scale in the Metallurgical Enterprise "Vanguardia Socialista", from Moa nickeliferous wastes (Tailings), were submitted to a kinetic study, applying the results of the lapped process theory (LPK), that develops in (1).

In this work the kinetic of the precipitation of a first process is cleared (the chemical nature of which depends on the steel at issue and of the temperature and treatment time), induced, in more or less degree, according to the case, by a second process. The observed mechanism and the results of the LPK theory for the second process are also reported.

This investigation constitutes an important contribution to the theory of phase transformations, since it helps to the understanding of the mechanism of these transformations for selecting the best compositions on the steels to produce and in the thermal and thermochemical treatments to impart.

I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Como una aplicación de la teoría desarrollada sobre la cinética de los procesos solapados (CPS) (1) se ejemplifica la misma en los aceros al manganeso-silicio (A-4014) y al manganeso (CM-6), producidos industrialmente en la Empresa Siderúrgica "José Martí" y en el acero similar al soviético 40X, bajo aleado al cromo, que se fundió a escala piloto en la Empresa Metalúrgica "Vanguardia Socialista"; teniendo en cuenta la ocurrencia en los mismos de diferentes procesos durante el revenido isotérmico.

A partir de la data experimental que permite seguir la cinética de las transformaciones (evolución de la dureza durante el tratamiento isotérmico, estudio de los precipitados por microscopía electrónica y difracción de electrones, entre otras técnicas de análisis), se determinó que las caídas bruscas de los niveles iniciales de dureza están determinadas por la salida de solución del carbono para dar lugar a una primera transformación de fase, mientras que, los máximos secundarios son consecuencia de la ocurrencia de un segundo proceso (2, 3).

En la tabla 1 se especifican las primera y segunda transformaciones de fase en los aceros objeto de estudio para las distintas temperaturas de revenido isotérmico.

Tabla 1. Ocurrencia de la primera y segunda transformación de fase, según la temperatura de revenido isotérmico.

Acero	T(°C)	1ra. Transformación	2da. Transformación
similar al 40 X	300	carburo épsilon	cementita
"	350	cementita	carburo aleado
"	400	"	" "
"	450	"	" "
A-4014	350	carburo épsilon	cementita
"	400	cementita	carburo aleado
"	450	"	" "
"	550	"	" "

Acero	T(°C)	1ra. Transformación	2da. Transformación
CM-6	350	cementita	carburo aleado
"	450	"	" "
"	550	"	" "

Presentaremos primero la aplicación de la teoría CPS para el estudio de la primera transformación y posteriormente relacionaremos la parte concerniente a la cinética del segundo proceso con los mecanismos observados (1, 2, 3).

Esta investigación reviste suma importancia, porque el esclarecimiento de los procesos cinéticos que tienen lugar, ayuda a la comprensión de los mecanismos de las transformaciones de fase para seleccionar la composición óptima de los aceros producidos y los tratamientos térmicos y termoquímicos idóneos, de acuerdo con las propiedades mecánicas y anticorrosivas que se requieran.

Los resultados de este trabajo son aplicables a la educación superior y es de destacar que el mismo reviste también importancia económica para la Empresa Siderúrgica "José Martí", ya que su producción actual supera las 350 000 toneladas de acero anuales, además de la importancia perspectiva que tiene por las ampliaciones de la misma, así como por la gran inversión que está haciendo el país en la Siderurgia Integrada.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la corroboración experimental de la teoría CPS fueron utilizados los aceros bajo aleados al cromo, similar al soviético 40X, el manganeso-silicio (A-4014) y al manganeso (CM-6), de producción nacional, cuyas composiciones aparecen en (3). Para el estudio cinético se tomaron los datos del análisis de los mecanismos de las transformaciones de fase en estos aceros, así como los valores relativos a la evolución de la macrodureza Vickers durante los tratamientos térmicos efectuados (3) y en los cuales se desea evaluar dicha cinética.

A partir de los valores de dureza y de la relación

$$w = \frac{D(0) - D(t)}{D(0) - D(\infty)} \quad (\text{Ref. 1})$$

es posible seguir el grado de avance de la reacción y, en definitiva, desentrañar el modelo cinético de las reacciones presentes, aplicando los resultados de la teoría CPS (1), en un caso, (aceros al cromo y al manganeso-silicio) y en otro, (acero al manganeso) y las observaciones hechas de la evolución de las estructuras (1, 2, 3).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Cinética de la primera transformación de fase

A través de la evolución de la macrodureza Vickers durante los tratamientos de revenido isotérmico fue posible calcular la fracción transformada de los procesos de precipitación de los carburos epsilon y cementita. Estos resultados se presentan en las figuras 1*, 2*, 3*, 4*, 5* y 6*, correspondientes a los aceros al manganeso-silicio y al cromo.

De acuerdo con las curvas de las figuras 1 y 2 prácticamente no hay influencia de segundas transformaciones, no ocurriendo así en las curvas de las figuras 3, 4, 5 y 6. Sobre todo en estas dos últimas se observa una influencia muy marcada de la segunda transformación de fase (precipitación del carburo aleado) sobre el proceso de precipitación de la cementita (1).

Esta influencia puede verse más marcada aún en los gráficos del $\ln \ln (1/1-w)$ vs $\ln t$, que se representan en las figuras 7, 8, 9 y 10, donde es posible observar una separación de la linealidad esperada. No se representan los gráficos correspondientes al acero al cromo revenido a 400 y 450°C, ya que para ellos la segunda transformación de fase (precipitación del carburo aleado) ocurre de manera tan rápida que su efecto es fuerte (1), por lo que no es posible, en estos casos, evaluar los parámetros cinéticos.

Los resultados obtenidos del cálculo del índice n de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (4) se representan en la tabla 2.

Tabla 2. Índice n de la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami a diferentes temperaturas y para diferentes aceros

Acero	T(°C)	n	Coefficiente de correlación	Grado de significación de la linealidad
al Mn-Si	400	$1,4 \pm 0,4$	0,999	Superior a 99,9 %
"	450	$1,4 \pm 0,4$	0,991	99,9 %
"	550	$1,5 \pm 0,4$	0,999	Superior a 99,9 %
al Cr	350	$2,0 \pm 0,6$	-	-

* Se adicionan a las curvas de fracción transformada determinadas a partir de la relación lineal con $D(t)$ señalada en Materiales y Métodos, las correspondientes determinadas a partir de una relación cúbica. El mero paralelismo observado demuestra que son isocinéticas, por lo que se elaboran sólo los datos de la relación final.

En el caso del acero al manganeso-silicio a todas las temperaturas fue posible utilizar un método de mínimos cuadrados para ajustar la data experimental de los primeros instantes a una línea recta, en los gráficos de $\ln \ln (1/1-w)$ vs $\ln t$, debido a que en este acero la segunda transformación de fase no tiene lugar tan rápidamente como en el acero al cromo; en el caso del acero al manganeso-silicio revenido a 350°C la precipitación de la cementita (segunda transformación en este caso) influye rápidamente en la precipitación del carburo epsilon afectando la linealidad, por lo que resulta necesario utilizar el paso al límite para valores de $w(t)$ tendientes a cero según la referencia (1).

Otro tanto ocurre para el acero al cromo revenido a 350°C, donde el efecto de la segunda transformación (precipitación del carburo aleado), influye en la precipitación de la cementita, afectando la linealidad del gráfico $\ln \ln (1/1-w)$ vs $\ln t$, por lo que es necesario utilizar el método mencionado anteriormente.

Los valores obtenidos para el índice n y la observación de las micrografías de las muestras según referencias (2, 3), permite afirmar, dentro del rango de errores experimentales, lo siguiente:

Para los aceros al manganeso-silicio revenido a 400, 450 y 550°C y al cromo revenido a 350°C ocurre la nucleación y crecimiento de la cementita bajo la hipótesis de todos los núcleos presentes en el instante inicial, siendo el crecimiento parabólico (controlado por difusión), donde teóricamente se obtiene $n = 1,5$ (4).

El hecho de poder contar con tres isotermas del acero al manganeso-silicio, donde fue posible seguir el estudio cinético de la precipitación de la cementita (350, 400 y 450°C), permitió determinar la energía de activación del proceso y su dependencia de la fracción transformada según se reporta en la tabla 3.

Tabla 3. Dependencia de la energía de activación (E) de la fracción transformada (w).

w	E (eV)	Coefficiente de correlación	Grado de significación de la linealidad
0,1	262×10^{20}	0,988	90 %
0,2	262×10^{20}	0,987	89,7 %
0,3	288×10^{20}	0,957	82 %
0,4	262×10^{20}	0,999	Superior a 99,9 %
0,5	210×10^{20}	0,999	Superior a 99,9 %

Este valor es más bajo al correspondiente a la difusión del carbono en el hierro alfa, pero según se discute en (1), esto es de esperarse, dada la

influencia del carburo aleado en la precipitación de la cementita, lo que provoca una disminución en el valor de la energía de activación.

A pesar de que, como se plantea en (3), con los tratamientos en baño de plomo es posible separar los procesos que tienen lugar en el acero al cromo (precipitación de la cementita y del carburo aleado), la técnica de dureza utilizada para seguir la cinética arrastra un error en el cálculo de w que hace crítico el cálculo del índice n . Este mismo problema para el acero al manganeso-silicio a 350°C hace que ni siquiera se pueda referir el valor del índice n , aunque en este último caso los tratamientos fueron en un horno al vacío.

3.2. Cinética del segundo proceso y mecanismos observados

3.2.1. Relativo al índice n_2 de Johnson, Mehl y Avrami

Según se establece en la referencia (1) es posible calcular el índice n_2 correspondiente al segundo proceso, considerando los instantes finales del primero. El índice medido (n) está relacionado con n_2 a partir de la relación $n = \alpha n_2$, donde α es el primer parámetro de solapamiento.

Tomando como ejemplo los datos relativos a las isoterma de 450 y 550°C del acero al manganeso-silicio este cálculo aporta valores de n de ~ 0,4 en ambos casos. (5).

Del análisis de los mecanismos de precipitación del carburo aleado (segundo proceso) al microscopio electrónico (2, 3) se determinó que la precipitación tiene lugar en zonas energéticamente favorables (mecanismo de difusión en las dislocaciones), por lo que el índice n_2 debe valer 0,5 para los primeros instantes (4).

Según puede verse del análisis hecho en el epígrafe 3.1., la influencia del segundo proceso, en este caso, no es muy fuerte (aunque no es de perturbación) por lo que α debe ser superior a 0,5 y no estar cercano a 1. De esta manera los valores de los parámetros n y n_2 y el argumento anterior están acorde con la relación $n = \alpha n_2$, que aportaría valores de α de 0,8 a 450 y 550°C, evidenciando el grado de influencia antes señalado.

3.2.2. Relativo a la energía de activación

Los resultados experimentales observados en la isoterma de 450°C en el acero al manganeso, referentes al mecanismo de precipitación del carburo aleado por redisolución de la cementita, se corroboran analíticamente a través de los valores de energía de activación y haciendo uso de la teoría CPS (1), como se muestra a continuación:

$$\text{Para } t \rightarrow t_{\text{fin de 1}} \dots\dots\dots E_1 = 1636,7 \times 10^{20} \text{ eV}$$

la cual se corresponde con la energía del primer proceso.

$$\text{Para } t \rightarrow t_{\text{fin de 2}} \dots\dots\dots E_2 = 1635,9 \times 10^{20} \text{ eV}$$

la cual se corresponde con la energía del segundo proceso.

Como vemos, estos valores de energía son prácticamente iguales, correspondiéndose con la energía de difusión del carbono en las dislocaciones y no con la energía de difusión del manganeso en los defectos, ya que esta es del orden de los 8646×10^{20} eV, lo cual corrobora que el mecanismo de precipitación que está presente es el de redisolución de la cementita, donde el carbono difunde controlando el proceso de precipitación, mientras que el manganeso estará rodeando las dislocaciones.

IV. CONCLUSIONES

La aplicación de la teoría CPS al estudio de los aceros del manganeso-silicio, al cromo y al manganeso, de producción nacional (A-4014, 40X y CM-6) permitió arribar, conjuntamente con los mecanismos observados, a las siguientes conclusiones:

1. A las temperaturas de 400, 450 y 550°C para el acero A-4014 ocurre la nucleación y crecimiento de la cementita, controlado por la difusión en volumen del carbono, estando todos los núcleos presentes en el instante inicial. La energía de activación calculada es inferior a la correspondiente a la difusión del carbono, en el hierro alfa, acorde con la teoría CPS como consecuencia de la influencia de la segunda transformación de fase.
2. A 350°C la cinética ocurre en el acero 40X igual que en el acero A-4014 para temperaturas superiores, aunque no pueden aportarse datos de isoterms a temperaturas superiores ni calcularse la energía de activación, ya que para ellas la influencia del segundo proceso se torna fuerte.
3. La precipitación del carburo aleado en el acero A-4014 tiene lugar según un modelo de precipitación en las dislocaciones, influyendo en forma no muy fuerte en la cinética del primer proceso (precipitación de la cementita).
4. El valor idéntico, dentro del rango de errores experimentales, de la energía de activación obtenida en el acero CM-6 para el fin del primero y segundo procesos, corrobora analíticamente el mecanismo observado al microscopio electrónico de precipitación del carburo aleado por disolución de la cementita ya formada.

ACERO A 4014

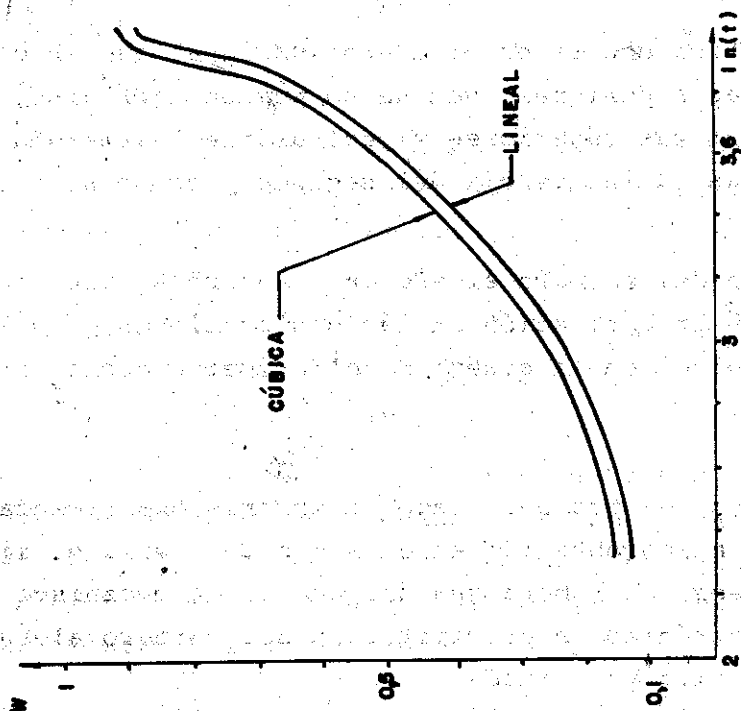


Fig. 1 EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN TRANSFORMADA DEL CARBURO DE TRANSICIÓN a 350°C

ACERO A 4014,

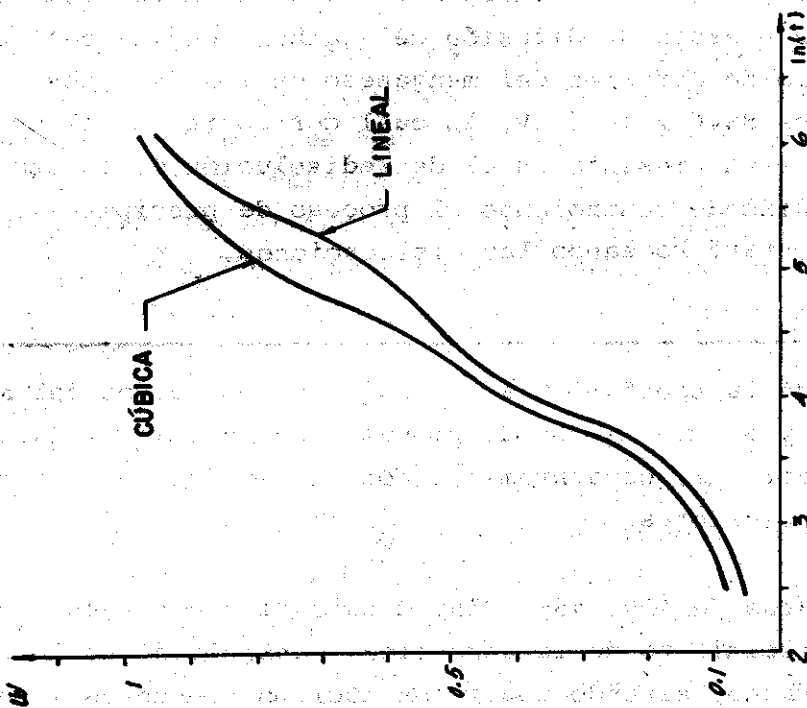


Fig. 2 EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN TRANSFORMADA DE LA CEMENTITA a 400°C

ACERO A4014

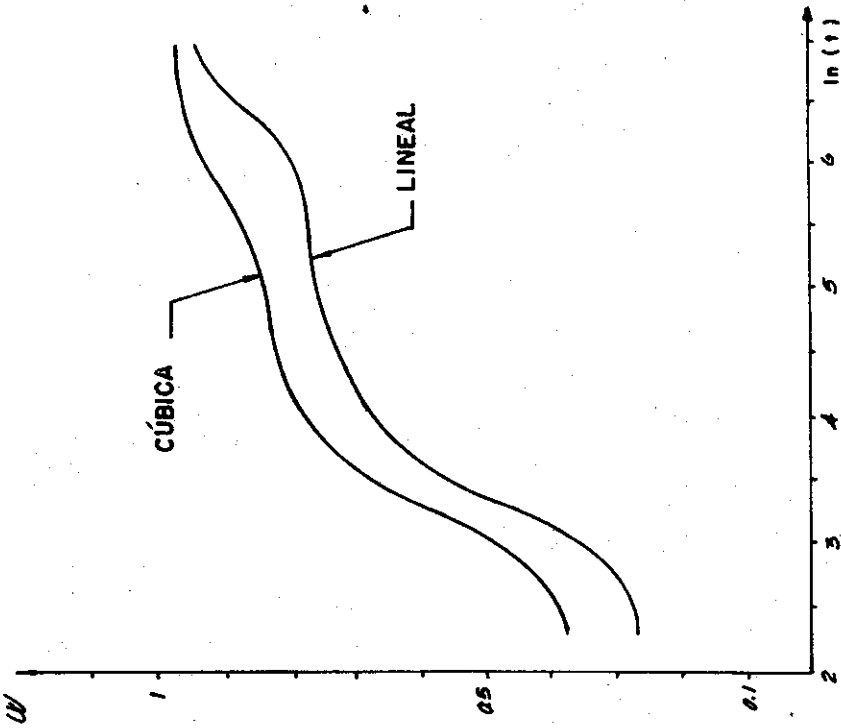


Fig.3 EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN TRANSFORMADA DE LA CEMENTITA a 450°C

ACERO 40X

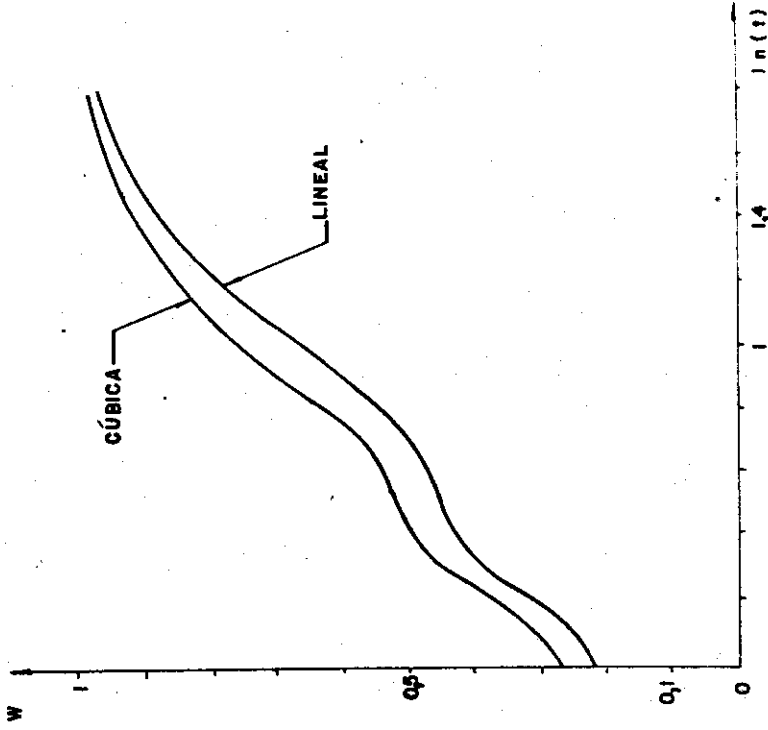


Fig.4 EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN TRANSFORMADA DE LA CEMENTITA a 350°C

ACERO 40X

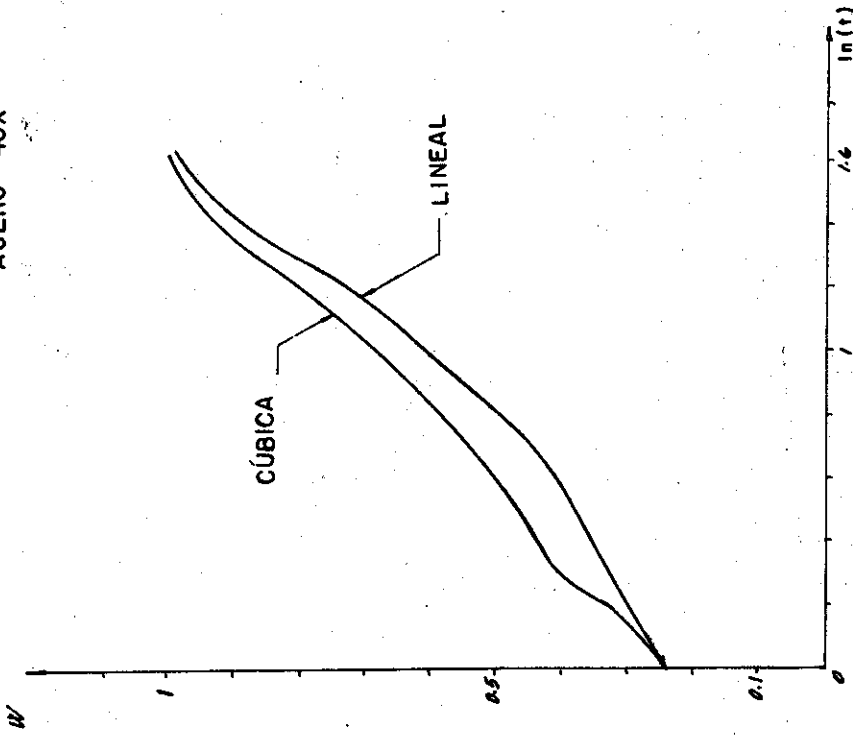


Fig. 6 EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN TRANSFORMADA DE LA CEMENTITA a 450°C

ACERO 40X

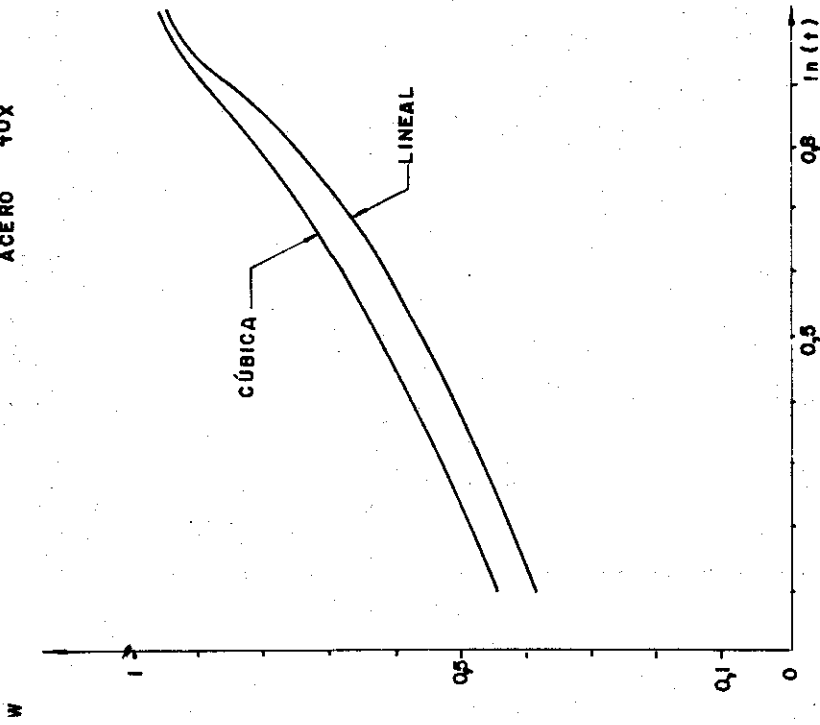


Fig. 5 EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN TRANSFORMADA DE LA CEMENTITA a 400°C

ACERO A - 4014

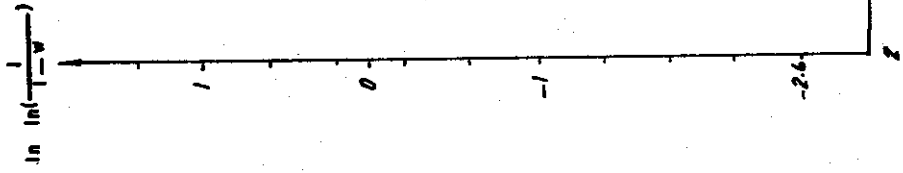


Fig. 8 BAJA INFLUENCIA DE LA SEGUNDA TRANSFORMACION EN LA LINEALIDAD ESPERADA EN n a 400°C

ACERO A 4014

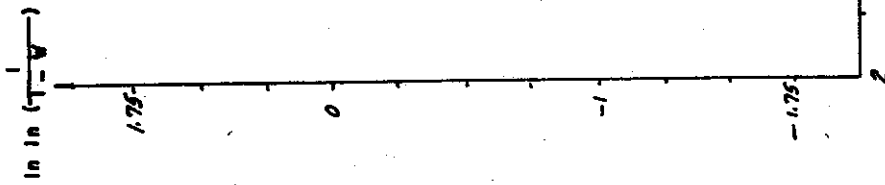


Fig. 7 DESVIACION DE LA LINEALIDAD ESPERADA EN n a 350°C

ACERO A 4014

$\ln \ln \left(\frac{1}{1-W} \right)$

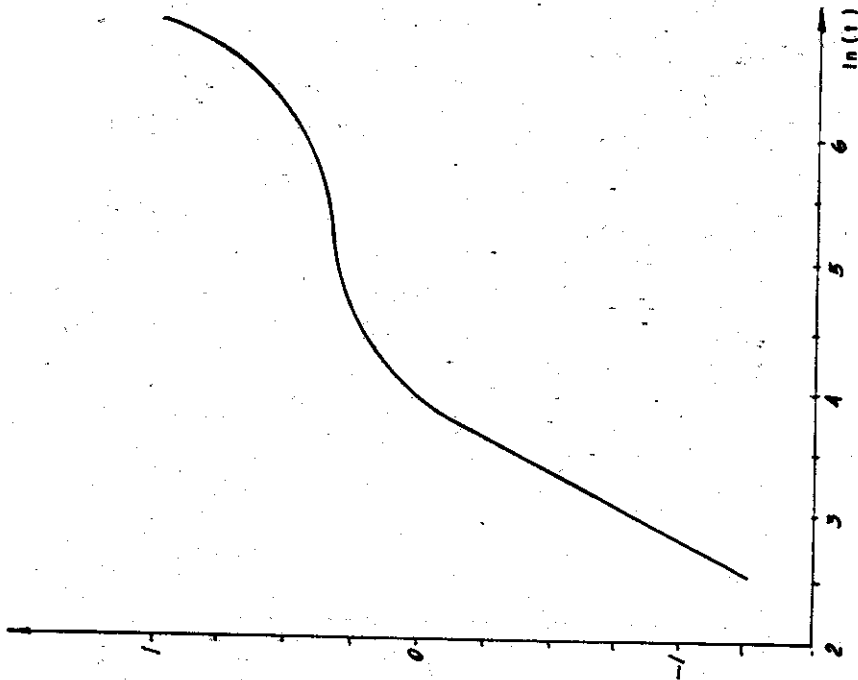


Fig.9 DESVIACIÓN DE LA LINEALIDAD ESPERADA EN
n a 450°C

ACERO 40 X

$\ln \ln \left(\frac{1}{1-W} \right)$

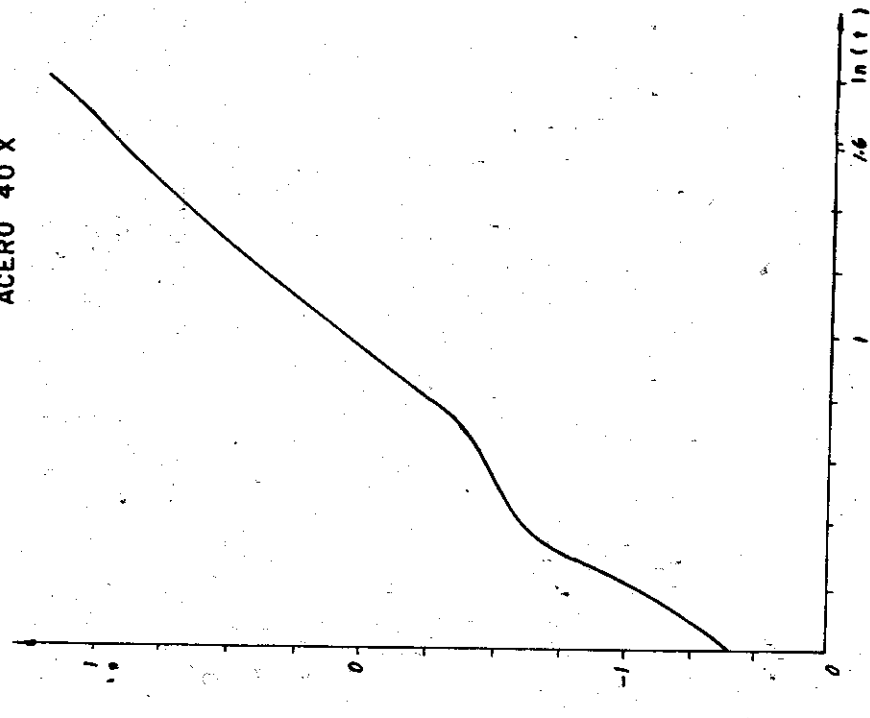


Fig.10 RÁPIDA DESVIACIÓN DE LA LINEALIDAD ESPERADA EN n a 350°C

V. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ronda, M.; N. Galeano y otros
Teoría Cinética de los Procesos Solapados. 1er. Forum de Técnicas Metalúrgicas y Ahorro de Energía. Empresa Siderúrgica "José Martí" (Antillana de Acero), 22-23 Junio/84.
- (2) Ronda, M.; H. López y otros
Revenido a Temperaturas Medias de un Acero Bajo en Carbono, Ligera-mente Aleado. Revista Cubana de Física, Vol. II, No. 2, 1982.
- (3) Ronda, M.; N. Galeano y otros
Mecanismos de las Transformaciones de Fase Solapadas en Aceros Bajo Aleados de Producción Nacional. Publicado en las Memorias del 1er. Fórum Científico-Técnico de la Industria Sidero-Mecánica Nacional. Palacio de las Convenciones, 18-19 Dic./84.
- (4) Christian, J.
The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Edit. Pergamon Press, Nueva York, 1975.
- (5) Galeano, T.
Cinética de Procesos Solapados. Tesis de Candidatura, Universidad de La Habana, Julio/84.