

Efecto del nitrógeno sobre el mecanismo de recristalización de una aleación Fe-2,12% Mn altamente deformada por el laminado en frío

Eduardo Valencia Morales y José Burgos Sola, UCLV
Carlos Lariot Sánchez, CENIC
Narciso Galeano. UPI-CEN
Héctor López Salinas, EIGAM

RESUMEN

Se estudia la influencia del nitrógeno en la zona de difusión sobre mecanismos que tienen la finalidad de lograr un estado más estable en las aleaciones Fe-2,12 % Mn laminadas en frío. Para ello se utilizó el proceso de nitruración iónica en atmósfera descarburante en regímenes de 510°C, 540°C y 570°C, durante 1/4 h, 1/2 h, 1 h, 2 h, y 4 horas respectivamente.

Se logró esclarecer el efecto del nitrógeno en los mecanismos de restauración y recristalización de estas aleaciones a las temperaturas señaladas, además se caracteriza la influencia del Mn en los mismos y en la actividad del nitrógeno para las diferentes temperaturas. Todo ello fue posible mediante el análisis metalográfico, la microscopía electrónica de transmisión y la microscopía de barrido.

ABSTRACT

The influence of nitrogen is studied in the diffusion zone upon mechanisms having the aim of achieving a more stable in the alloys Fe-2,12 % Mn

cold sheeting. For this purpose, the nitriding was used in decarburant atmospheres in regimes of 510°C, 540°C and 570°C, during 1/4 h, 1/2 h, 1h, 2 h and 4 hours respectively.

The effect of nitrogen was cleared up in the recovery and recrystallization mechanisms of these alloys at pointed temperatures. Besides, the influence of Mn on them and in the activity of nitrogen is characterized for the different temperatures. All these were possible through the metallographic analysis, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy.

I N T R O D U C C I Ó N

De múltiple interés es el estudio del sistema Fe-Mn-N principalmente para evaluar la influencia del soluto sustitucional sobre la solubilidad del nitrógeno intersticial en la ferrita aleada y para formular la cinética de precipitación de los nitruros de equilibrio, con el fin de aportar elementos concretos que permitan explicar los cambios físicos y las propiedades de los aceros de baja aleación con elementos fuertemente formadores de nitruros, como es el manganeso..

Cuando en la ferrita están juntos el nitrógeno y el manganeso se tiene una elevación superior en las propiedades mecánicas que cuando cada uno está por separado, lo que justifica una interacción entre dichos elementos ya sea en solución o por la formación de un precipitado [1].

Esta fuerte atracción fue confirmada por diferentes investigadores [2], [3], [4], etcétera y sobre la base del cálculo del coeficiente de actividad del nitrógeno en el hierro se demostró que el manganeso baja al mismo y aumenta la solubilidad del nitrógeno en la ferrita aleada.

Sin embargo, no se aportan los datos suficientes que permitan evaluar la actividad del nitrógeno en la ferrita aleada con manganeso al variar la temperatura; ni tampoco se detalla cómo influye el nitrógeno en los mecanismos que tienen lugar, en aleaciones deformadas, para lograr estados energéticos más favorables.

Ha sido planteado que adiciones de nitrógeno y carbono en aleaciones cuyos solutos sustitucionales formen nitruros y carburos traen un efecto inhibitor al mecanismo de recristalización, fundamentalmente al crecimiento de los núcleos iniciales recristalizados [5], planteándose muy a menudo que el estado de poligonización es la antesala del proceso de recristalización, sin embargo, en ocasiones y bajo determinadas circunstancias se estabiliza la poligonización y el metal no recristaliza a las temperaturas del tratamiento.

Lógicamente ello está condicionado, tanto a la estructura de las dislocaciones que se formaron durante la deformación del material y a la temperatura del tratamiento de la muestra.

En el presente trabajo se aportan elementos que esclarecen la manifestación de estos mecanismos, así como considerar de manera cualitativa la influencia del manganeso en la ferrita nitrogenada.

MÉTODOS EXPERIMENTALES:

Se utilizaron muestras de una aleación binaria Fe-2,12%Mn altamente deformada por el laminado en frío, cuyo proceso de obtención se describe en [18]; el resto de los elementos presentes tales como C, S, P, etcétera, se denominan impurezas dados sus ínfimos contenidos y la imposibilidad de eliminarlos durante la fundición.

Las probetas seleccionadas se pulieron hasta obtener superficies especulares, sometiéndose a un tratamiento de nitruración por bombardeo iónico en atmósfera descarburante compuesta por una mezcla de gases N_2-H_2 a una presión parcial del nitrógeno de $P_{N_2}=1,2 \times 10^{-3}$ atm. durante 1/4, 1/2, 1, 2 y 4 horas a temperaturas de $510^\circ C$, $540^\circ C$ y $570^\circ C$, reportadas según [2] como intermedias.

Una vez nitruradas, se prepararon sus secciones metalográficamente, siendo revelada su microestructura con una solución de nital al 2 % también se observó esta sección utilizando la microscopía de barrido (scanning); mientras que la microscopía electrónica de transmisión facilitó el estudio de la estructura fina de la capa de difusión y la identificación de los precipitados en ella presente, en láminas delgadas elaboradas de las muestras masivas previamente nitruradas.

RESULTADOS

La figura (1) muestra las secciones transversales de las aleaciones Fe-2,12%Mn nitruradas durante 2 horas a $510^\circ C$, $540^\circ C$ y $570^\circ C$ con la misma presión parcial del nitrógeno. Aquí se distinguen dos zonas de interés, una adyacente a la capa de combinación (blanca) de nitruros de hierro, conocida como zona de difusión y la otra al centro, donde aparecen formaciones regulares de nuevos granos no deformados.

Se detalla como esa zona de difusión disminuye su espesor con el aumento de la temperatura, creciendo el ancho del núcleo y la capa de combinación.

Estas regiones se precisan aún más en la figura (2), donde se manifiesta la variación de la capacidad para la formación de granos regulares a diferentes profundidades de la capa de difusión.

Comparando las figuras (1) y (2) con la figura (3), que representa la morfología de granos muy alargados, en una muestra sin tratamiento, producto del laminado en frío; se destaca que la aparición de los granos regulares no deformados, al centro de las probetas nitruradas, son una consecuencia de la activación del mecanismo de recristalización a estas temperaturas $510^\circ C - 570^\circ C$; intervalo superior al señalado por [6] para el

comienzo de la transformación en el Fe_{α} puro deformado a diferentes grados y mientras mayor es este, menor será la temperatura efectiva de comienzo de recristalización [7], aunque adiciones sustitucionales de un soluto de menor punto de fusión (Mn) que el solvente (Fe) hace descender la misma [5], no obstante esta variación no debe ser grande dada las pequeñas cantidades de Mn en nuestro caso.

Se revela en la figura (4) la estructura fina de la zona de difusión donde se aprecia la formación de celdas separadas por paredes de dislocaciones que conforman subfronteras de flexión de ángulo pequeño, característica fundamental de la poligonización, unida a una precipitación homogénea identificada por los patrones de difracción figuras (5) y (6) como una fase metaestable que responde a la estequiometría, $Fe_{16}N_2(\alpha'')$.

La figura (7) muestra los espesores de la capa de combinación de las muestras nitruradas a $510^{\circ}C$, $540^{\circ}C$ y $570^{\circ}C$, durante 2 horas, señalando el crecimiento de la misma con la elevación de la temperatura.

DISCUSIÓN

Señalamos que el no haberse logrado una estructura típica recristalizada en la zona de difusión figuras (1) y (2) pone de manifiesto la existencia de un período de incubación para la recristalización quien debe estar asociado con la activación de los deslizamientos transversales y trepado de las dislocaciones para formar las paredes y subfronteras de ángulo pequeño, tomando en su movimiento nuevas dislocaciones de la matriz deformada para dar origen a las de ángulo grande [5].

Durante ese período de tiempo correspondiente a las transformaciones menos térmicamente activadas (restauración), tuvo lugar la difusión del nitrógeno a grandes velocidades, hacia las capas internas del metal. Esta alta difusividad se explica por la gran movilidad del exceso de vacancias y defectos que se introdujeron durante el laminado, siendo más intensa en los momentos iniciales del revenido isotérmico [8]; además en los primeros estadios de la formación del núcleo, conformación de la estructura de celdas con fronteras de ángulo pequeño, también se acelera la velocidad difusiva dado a un incremento en el número de vacancias móviles debido a la redistribución y disociación de las dislocaciones quienes se comportan como fuentes de las mismas según [9] y [10].

Soportamos aquí la hipótesis de varios autores, que el núcleo comienza su formación inicial con una transformación de las fronteras de ángulo pequeño a ángulo grande durante el tratamiento. Ello ha sido ratificado por Bollman [11], quien encontró núcleos aún no totalmente formados con subfronteras de ángulo pequeño; lo que condujo al razonamiento de que los centros recristalizados crecen a partir de las celdas poligonizadas. Cahn [12], Beck [13] y Cottrell [10] supusieron que las fronteras de ángulo

grande, del núcleo recristalizado, se formaban a partir de las de ángulo pequeño de los polígonos durante su evolución.

Por otra parte con el incremento de la deformación, de los defectos estructurales y de las vacancias durante el laminado y el propio proceso de nitruración no sólo se acorta el período de incubación sino que se acelera vertiginosamente también el proceso de precipitación [14], así paralelamente al movimiento, disociación y reordenamiento de las dislocaciones en los estados de prerrecristalización se tuvo la formación de precipitados como se refleja en las figuras, (4), (5) y (6).

Suponemos que el desarrollo cinético de la precipitación de esta fase metaestable identificada como (α'') Fe_{16}N_2 es la responsable de inhibir determinados estados del mecanismo de recristalización sobre todo el concerniente con la transformación de las fronteras de ángulo pequeño a las de ángulo grande, estabilizando una estructura de celdas poligonizadas por el reordenamiento y aniquilación de las dislocaciones de signos contrarios; esto conlleva a un apiñamiento de las del mismo signo y cuando sus densidades no son muy altas caracterizan a las subfronteras de flexión de pequeño ángulo cuyos contrastes se observan en las micrografías electrónicas figura (4).

Nos apoyamos para ello en investigaciones realizadas por [15], [14] y Cahn [12] donde se estudia el efecto de la coherencia de los precipitados en la energía de activación para la recristalización; así la coherencia y fina dispersión de los precipitados elevan en grado considerable esta energía de activación para la recristalización (núcleo con fronteras de ángulo grande) y por lo tanto crecerá la temperatura efectiva de comienzo de la misma, ello es dado por la imposibilidad, en determinados estados, de movimiento considerable de las dislocaciones, agrupándose para formar las paredes de las celdas ya mencionadas, pensamos en determinados estados, porque es necesario una movilidad de ellas y lo refleja el poco grado de curvatura de las mismas, figura (5). Precisamente este desplazamiento transversal en sus primeros instantes lo puede engendrar la reducción del número de dislocaciones extendidas en la b.c.c. dado a la elevación, en determinadas porciones cercanas a los precipitados de la energía del defecto de empaquetamiento γsf .

Es bien conocido [16] que el manganeso cuando se encuentra en solución con el Fe, reduce la energía del defecto de apilado de la aleación por lo que una elevación de ésta, en determinadas regiones únicamente estaría dada por el empobrecimiento de este elemento en dicha zona.

Jack [2] ha investigado múltiples sistemas como Fe-Mo, Fe-W, Fe-Nb donde precisó que cuando el soluto sustitucional disminuye el coeficiente de actividad del nitrógeno en la ferrita aleada, la nitruración es a altas presiones parciales del nitrógeno y a temperaturas intermedias (500-600°C);

se tiene la formación de clusters átomo sustitucional-intersticial en las redes b.c.c. similares a los estados de zonas de G.P. observadas en las aleaciones Al-Cu. Estas zonas son coherentes con la matriz desde sus inicios, pero con el consecutivo reordenamiento de los átomos alcanzan un estadio metaestable semicoherente idéntico para todos los sistemas investigados como α " Fe_{16}N_2 ; aunque sus precipitados de equilibrio sean distintos en cada aleación.

Un estudio detallado de la composición de estos precipitados metaestables por técnicas de microanálisis arrojaron un alto contenido del soluto sustitucional, por lo que dicho nitruro se correspondía con otros más complejos isomorfos con él por ejemplo para el sistema Fe-W, como $(\text{Fe}, \text{W})_{16}\text{N}_2$.

Las condiciones anteriores se satisfacen en nuestro trabajo, pues el manganeso disminuye el coeficiente de actividad del nitrógeno en la ferrita aleada como lo han demostrado [2], [3] y [4]; el potencial del nitrógeno fue elevado y lo justifica el hecho de lograr en tiempos cortos a estas temperaturas intermedias capas de combinación o de nitruros de hierro (capa blanca); pues una condición límite de la presión parcial del nitrógeno es lograr un equilibrio entre la atmósfera rica en nitrógeno y las zonas superficiales por la eliminación de la capa blanca (γ'), a través de la paulatina reducción de la presión parcial del nitrógeno [17]. Además en [18] se obtuvo el precipitado de equilibrio incoherente $\eta \text{Mn}_3\text{N}_2$ durante una prolongada nitruración en condiciones similares al nuestro pero en láminas delgadas (20 μm) de aleaciones Fe-3%Mn, reportado también por [1] y [4].

Es lógico pensar entonces que el precipitado identificado en las figuras (4), (5) y (6) se corresponda con el $(\text{Fe}, \text{Mn})_{16}\text{N}_2$ posibilitando así el empobrecimiento de Mn en las regiones de la matriz cercanas a las zonas y precipitados, trayendo como consecuencia la elevación de γ_{sf} en las mismas. Por ello en la parte central donde no hay formación de tales clusters, se ve obstaculizada la estabilización de las celdas, pasándose rápidamente al estado de fronteras de ángulo grande y al consecutivo crecimiento del núcleo recrystalizado, ayudado también por las tensiones de compresión que ejercen las capas nitrogenadas superiores.

Todo lo anterior nos capacita para describir las variaciones observadas en a figura (2), debido al empobrecimiento en nitrógeno a medida que nos adentremos en las capas de la aleación, por ello en los lugares cercanos a la matriz se ve adelantada la formación del núcleo recrystalizado y un poco retardada la precipitación, que una vez que comienza impide el vertiginoso crecimiento de esta región ya transformada.

Por último no ejecutamos mediciones del coeficiente de actividad del nitrógeno en nuestra ferrita aleada pues según [19] una reducción del coe-

ficiente de actividad de un elemento producto de la aleación de otro sustitucional, provoca un crecimiento de la solubilidad del mismo. Así se han reportado datos [1], [2], [3], y [4] que bajo las mismas condiciones de presión parcial del nitrógeno y temperatura pero aumentando los contenidos de Mn en la aleación disminuye el coeficiente de actividad por lo que es de esperar una menor tendencia a formar los nitruros de hierro con el aumento del por ciento de Mn en condiciones idénticas; sin embargo, nosotros podemos percatarnos que dicho coeficiente también sufre variaciones manteniendo constante el contenido de manganeso en aleación y la presión parcial del nitrógeno pero cambiando la temperatura, ya que el espesor de la zona de difusión a 570°C es menor que a 540°C y mucho menor que a 510°C, figura (1), sin embargo, la capa de combinación (blanca) de nitruros de hierro a 570°C es la mayor, figura (7); lo que puede justificarse por el hecho de que a 510°C el coeficiente de actividad del nitrógeno es más negativo que a 540°C y mucho más que a 570°C, así en dicho rango, a medida que aumenta la temperatura con los demás parámetros constantes, disminuye la solubilidad del nitrógeno en la ferrita aleada saturándose rápidamente las primeras subcapas, lo que justifica desde un punto de vista energético el cambio de red cristalina a nitruros de hierro para admitir mayor cantidad de nitrógeno en solución.

CONCLUSIONES

1. Se analiza cómo el nitrógeno en solución con la matriz ferrítica es capaz de inhibir el mecanismo de recristalización, fundamentalmente durante el tránsito del estado de celdas de ángulo pequeño a núcleos con fronteras de ángulo grande; lo que está dado por el empobrecimiento de Mn en determinados lugares y la coherencia de los clusters durante el proceso de precipitación del nitruro α'' .

2. Se sostiene un proceso de precipitación según:

Zonas	---->	Fase metaestable α''	---->	Precipitado de equilibrio
Coherentes		Semi-coherente		Incoherentes

3. Soportamos la hipótesis de que el precipitado metaestable identificado como α'' responda a una estequiometría $(Fe, Mn)_{16}N_2$.

4. La solubilidad del nitrógeno decrece con el aumento de la temperatura desde 510°C, a 570°C, aumentando en dicho rango el coeficiente de actividad del nitrógeno en la ferrita aleada con 2,12%Mn y por tanto, mientras menos capacidad tenga la matriz a dicha temperatura, de disolver al elemento que difunde mayor será la tendencia a la formación de los nitruros de hierro.

Figura 1. Secciones de muestras nitruradas
a) 510°C , 2h;

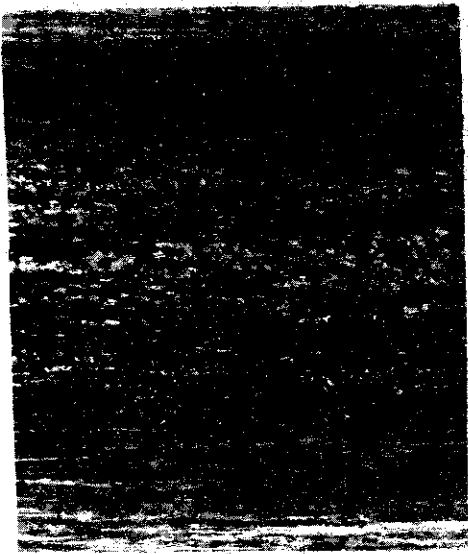


Figura 1.
b) 540°C
2h;

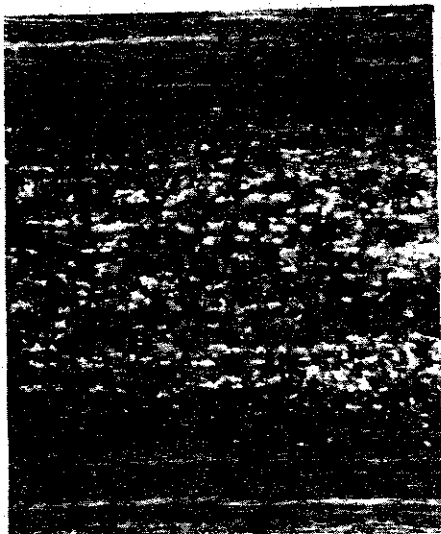


Figura 1.
c) 570°C ,
2 h .

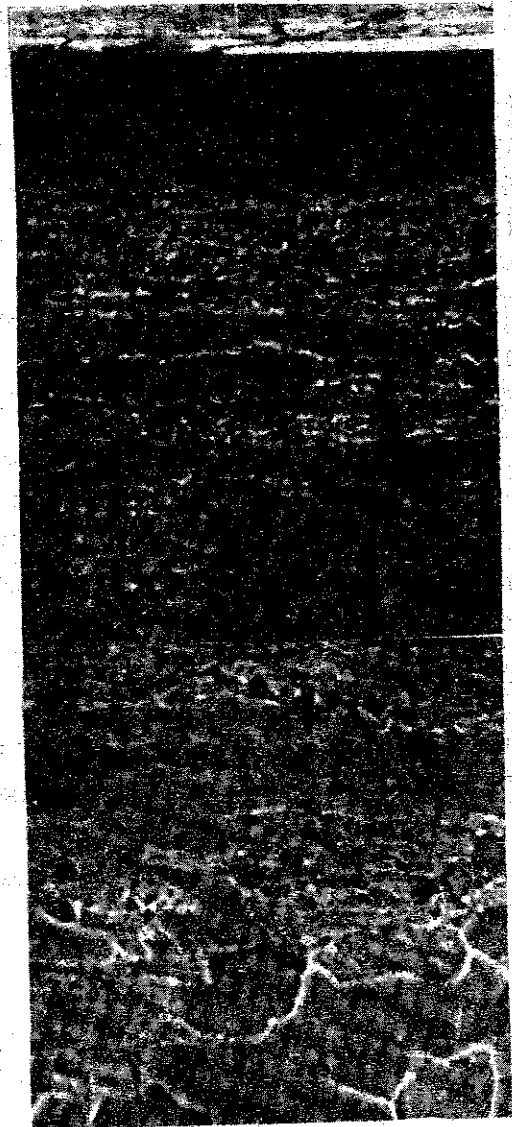


Figura 2. Corte de muestra
nitrurada a 570°C ,
 $1/4$ h .

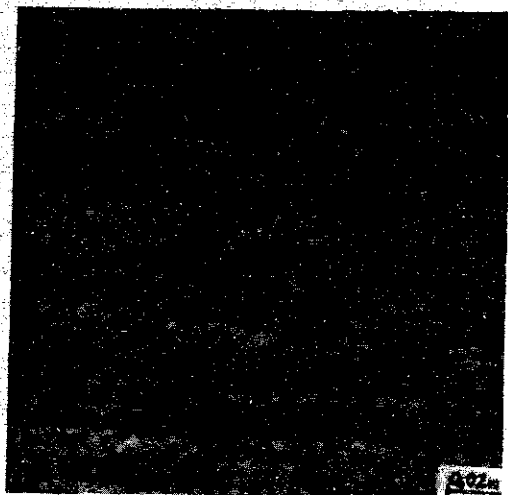


Figura 3. Muestra sin tratamiento.



Figura 4: Microfotografías de la zona de difusión en muestras nitruradas a 570°C , 1/2 hora.

a), b) Campo claro.



c) Campo oscuro.



Figura 5. Celdas en la región de difusión y patrón de difracción mostrando un corte de α'' (Fe_{16}N_2) Eje de zona $[100]$

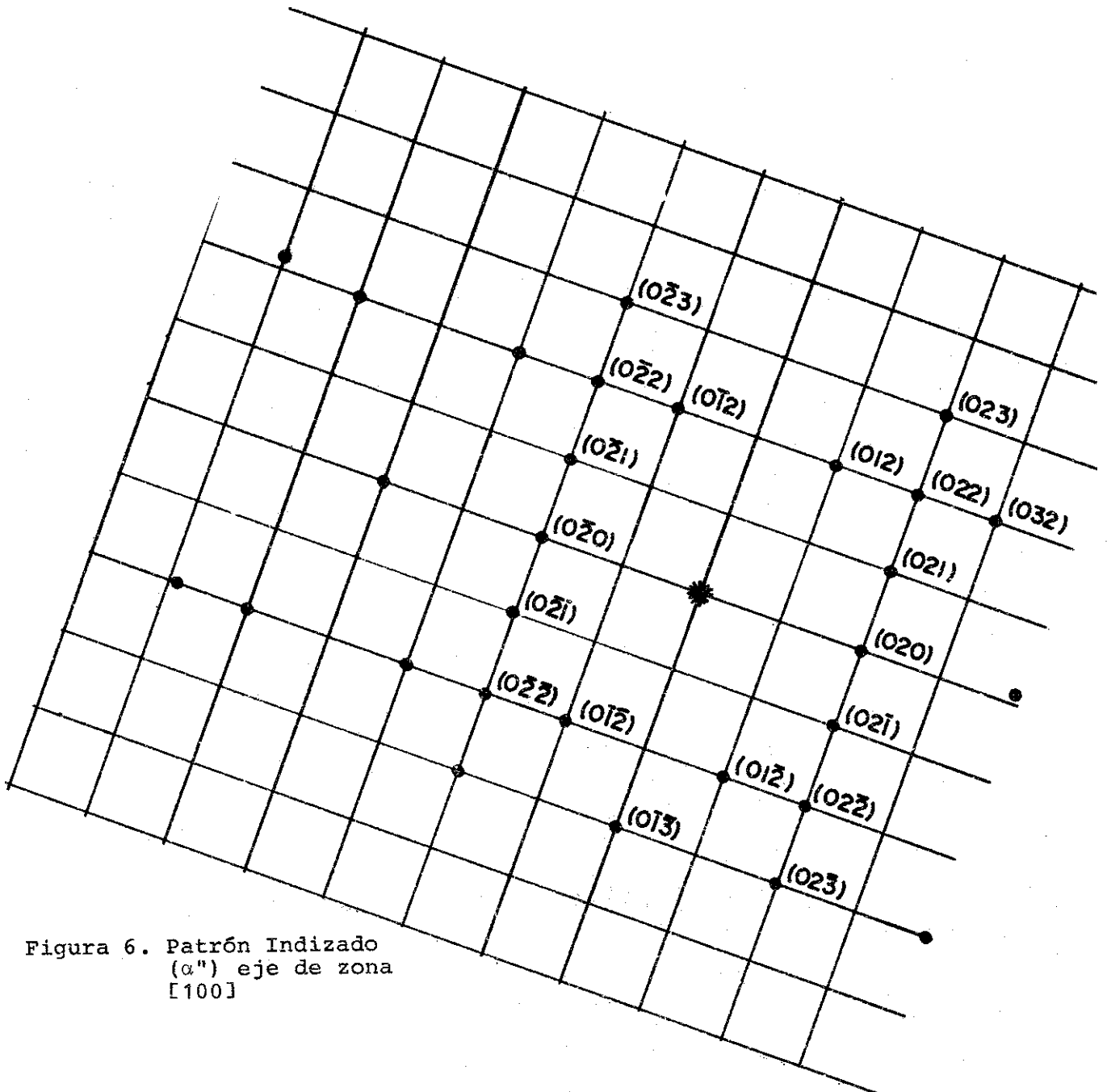
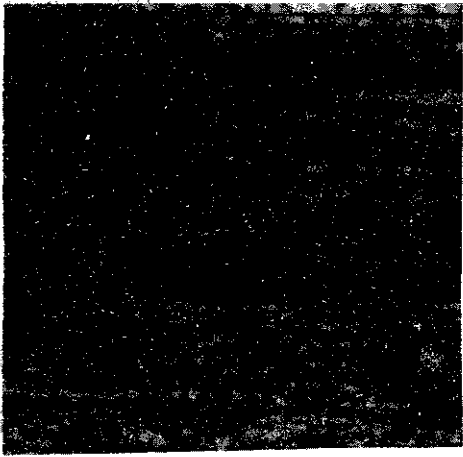


Figura 6. Patrón Indizado (α'') eje de zona $[100]$

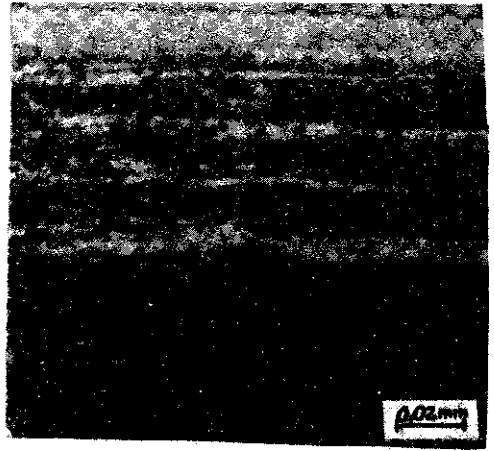


a) 510°C, 2h.



b) 540°C, 2h.

Figura 7. Capas de combinación
de muestras nitruradas.



c) 570°C, 2h.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rawlings, R.; P.G. Hatherley
Metal Science. V9 (1975) 97-103.
2. Jack, K.H.
Heat Treatment' 73: The Metal Society of London, 1973.
3. Pipkin, N.J.; W. Roberts; D.L. Speirs; P. Grieveson and K.H. Jack
Proceedings Tron Steel Inst. London, 1971.
4. Jonsson-Holmqvist, B.; P. Grievenson and K.H. Jack
Scandinavian Journal of Metallurgy 2, (1973) 35-38.
5. Gorelik, S.S.
Recrystallization in Metals and Alloys Ed. Mir, 1981.
6. Bernard, J.; A. Michel; J. Philibert and J. ET Talbot
Metallurgie Generale. Ed. Mosson Cie, 1969.
7. Burke, J.E. and D. Turnbull
Progr. in Metals Phys. 3, 220 (1959).

8. Gorelik, S.S.
Producción y Elaboración de aceros y aleaciones. Moscú,
Ed. Metalurgia, 1960 (en ruso)
9. Balluffi, R.W.; G.S. Koehler and R.O.
Recovery and Recrystallization of Metals. Ed. by L. Himmel. N.Y.
Interscience Publ. 1963.
10. Cottrell, A.H.
Dislocation and Plastic Flow in Crystals. Oxford Clarendon Press 1953.
11. Bollman, W.J.
Inst. Metals V87, Nro. 21, 1959.
12. Physical Metallurgy; Ed. by R.W. Cahn, Amsterdam, North-Holland, 1970.
13. Beck, P.
Journal Applied Physics V20, Nro. 6, 1949.
14. Polesya, A.F. V.M. Pasalbskiy
Física de los Metales y Metalografía, 4ta. edición T. 28, 1969.
(en ruso)
15. Kereyer, H.; E. Hornbogen
Phys. Stat. Solid (a), V1, Nro. 1, 1970.
16. Seybolt, A.U.
Trans. of the Metallurgical Soc. of AIME V 245 April, 1969.
17. Honeycombe, R.W.K.
Steel Macrostructure and Properties, Edward Arnold, 1981.
18. Lariot, C.
Tesis para obtención del grado científico de Candidato a Dr. en
Ciencias. CENIC, 1982.
19. Galeano, N.J.
Transformaciones de fases; en ediciones 1985.

Recibido: 28 de octubre de 1986.