

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES
E INGENIERÍA METALÚRGICA



TESIS DOCTORAL

**Partición de soluto a través de la intercara en
estructuras laminares y nanopartículas en aceros
ligeros**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

María Martín Aranda

DIRECTORES

Carlos Capdevila Montes
Carlos García de Andrés

Madrid, 2017

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA**



**PARTICIÓN DE SOLUTO A TRAVÉS DE LA
INTERCARA EN ESTRUCTURAS LAMINARES Y
NANOPARTÍCULAS EN ACEROS LIGEROS**

Tesis Doctoral

María Martín Aranda

Directores:

Dr. Carlos Capdevila Montes

Prof. Carlos García de Andrés



Grupo de Investigación MATERIALIA

Departamento de Metalurgia Física

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Madrid, Septiembre 2015

(...)- Nunca se ha de pensar en toda la calle de una vez, ¿entiendes? Solo hay que pensar en el paso siguiente, en la inspiración siguiente, en la siguiente barrida. Nunca nada más que en el siguiente. Volvió a callar y reflexionar, antes de añadir: – Entonces es divertido, eso es importante, porque entonces se hace bien la tarea. Y así ha de ser. (...)

Michael Ende (Momo)

La presente Memoria constituye la Tesis Doctoral de Dña. María Martín Aranda, presentada en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo Materialia del Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), bajo la dirección del Dr. Carlos Capdevila Montes, Investigador Científico del CSIC y de Carlos García de Andrés, Profesor de investigación del CSIC.

Agradecimientos

Las primeras líneas de agradecimiento no pueden ir dirigidas a otra persona que no sea Carlos Capdevila, director de esta tesis. Son muchas las cosas que tengo y debo agradecerte, pero sobre todo, GRACIAS por tu paciencia infinita a la hora de estimular mi pobre neurona (ardua tarea la tuya) y por todo tu tiempo, dedicación y apoyo. GRACIAS por contagiarme tantas inquietudes e ilusiones. ¡De mayor quiero ser como tú! Gracias también al Prof. Carlos García de Andrés, primero por acogerme en el grupo Materialia y por la formación recibida, y segundo, por ser codirector de este trabajo. Fabulosa tu actitud como defensor número uno de la perlita y formidable la ilusión que has puesto en este trabajo.

Agradezco a José Luis González, director del CENIM, por todas las facilidades recibidas para realizar este trabajo en las instalaciones del mismo. Hago extensible este agradecimiento al laboratorio de Microscopía del CENIM, Paloma Adeva, Alfonso y Antonio por el servicio prestado durante el desarrollo de este trabajo.

Gran parte de peso en este trabajo recae sobre los resultados obtenidos de TEM, los cuales no hubieran sido posibles sin la dedicación ni la experiencia del Dr. Esteban Urones (Técnico G. Superior del Centro Nacional Microscopía Electrónica). Gracias por tantas horas “cazando” intercaras, y por compartir tus conocimientos de forma tan desinteresada.

Mil gracias a mis compañeros Materialios, Dra. Francisca G. Caballero (no sabes la fuerza que tú tienes), al Dr. Carlos García Mateo (Mathews, gracias por compartir tus truquitos en nuestra carpeta), al Dr. David San Martín (Deivid) y a Jesús Chao, por tener siempre la puerta abierta para recibirme con mis dudas y preguntas y por compartir agobios y alegrías. También a D. Javier Vara, por tenerlo siempre todo a punto, por todos los ensayos dilatométricos y por ser el mejor técnico del mundo. A Nacho, por ayudarme a dar los primeros pasos en metalografía, y también por los pasos intermedios y finales. A Chús, por tener siempre la receta adecuada para atacar y preparar las muestras más rebeldes.

Por supuesto, no puedo ni quiero olvidarme de mis compañeras y amigas de fatigas: Carola (cervatillo), Gemma (Dra. Pepper), Lucía (pollo) y Rosalía (tamagochi sensacional, gracias en especial por tu paciencia a la hora de encontrar mi camino de la difusión y la tie-line que me ha dado el equilibrio). Sin vuestra ayuda y apoyo este trabajo no habría sido posible ni tampoco hubiera sido lo mismo. Espero que nuestro mecanismo no siga el de la divergencia y que siempre converjamos hacia el Know-how de la escoria. ¡GRACIAS!. También me gustaría agradecer la ayuda prestada a los que pasaron por aquí, Isaac y Juan, y a los que acaban de llegar, Javi y Miguel.

I want to express all my gratitude to Mike Miller and Jonathan Poplawsky from Oak Ridge National Laboratory for the provision of laboratory facilities and for the millions of evaporated and analysed atoms. To Prof. Yang, S.P Tsai and Bring Huang who offered their hospitality and laboratory facilities in NTU where we spent a lot of time analysing interfaces. To Robert E. Hackenberg, I owe special thanks for fruitful discussions about pearlite, for his input to my research and encouragement.

Aunque ellos no lo sepan, los Amiguitos también han contribuido a que este trabajo salga adelante. Gracias a Álex, Anabé, Espi (perdón, Dr. David), Josete y Susana. Vuestro apoyo, ánimos y confianza siempre han estado, están y sé que siempre estarán presentes. Gracias. A mi familia, a Ana y a Pablo por entenderme siempre, por animarme en cada cosa que hago y por hacer suyos los logros míos.

Finalmente, y no por ser el menos importante, GRACIAS a Esteban (el nichí), por animarme y ayudarme a iniciarme en esta aventura, por aguantar agobios y bajones y por aguantar charlas que de tanto escuchar podrías defender mejor que yo. Gracias por tu ilusión y por querer compartir las nuevas aventuras que queremos iniciar.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
SUMMARY	3
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1 GENERALIDADES.....	9
1.2 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA PERLITA.....	12
1.2.1 Nucleación.....	12
1.2.2 Crecimiento	19
1.3 CRISTALOGRAFÍA DE LA PERLITA	22
1.4 CINÉTICA Y MECANISMOS DE CRECIMIENTO	25
1.4.1 Difusión en volumen	26
1.4.2 Difusión por la intercara	30
1.4.3 Otros mecanismos.....	32
1.5 EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES	37
1.6 PERLITA DIVERGENTE.....	42
1.7 DIVERGENCIA EN OTROS SISTEMAS.....	46
2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	49
3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	55
3.1 MATERIALES	55

3.2	TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	56
3.3	TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	58
3.3.1	Microscopía óptica (MO)	58
3.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) / Scanning Electron Microscopy (SEM).....	59
3.3.3	Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD).....	59
3.3.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) / Transmission Electron Microscopy (TEM)	62
3.3.5	Tomografía de sonda atómica en 3D (APT)	64
3.3.6	Software de simulación termodinámica (THERMOCALC).....	69
4.	EFFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO EN LA TRANSFORMACIÓN PELÍTICA: FORMACIÓN DE PERLITA DE NO EQUILIBRIO EN UN ACERO HIPOEUCTECTOIDE Fe-C-Mn	75
4.1	INTRODUCCIÓN	75
4.2	MATERIALES, MÉTODOS Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS	76
4.2.1	Determinación de la fracción de volumen de las fases a partir de curvas dilatométricas: método de factorización de la curva.	77
4.2.2	Determinación del espesor de lámina de ferrita y cementita	81
4.3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
5.	FORMACIÓN DE PERLITA FUERA DE LA EXTRAPOLACIÓN DE HULTGREN.....	99

5.1	INTRODUCCIÓN.....	99
5.2	ORÍGEN HISTÓRICO DE LA EXTRAPOLACIÓN DE HULTGREN, CRITERIO DE SUPERSATURACIÓN MUTUA Y CINÉTICA DE LA PERLITA	103
5.3	CRITERIO DE LA SUPERSATURACIÓN MUTUA	107
5.3.1	Fundamento termodinámico	107
5.3.2	Nucleación de la perlita.....	108
5.3.3	Requerimientos para el crecimiento de la perlita.....	110
5.3.4	Plausabilidad del criterio de supersaturación mutua basado en la teoría cinética y observaciones experimentales	111
5.4	EVALUACIÓN DEL FLUJO DE CARBONO DURANTE LA FORMACIÓN DE PERLITA EN UN ACERO 0.44C	112
5.4.1	Tratamientos térmicos para evaluar el flujo de carbono durante el crecimiento de perlita.....	113
5.4.2	Formación de perlita a partir de austenita enriquecida en carbono 115	
5.4.3	Evaluación de la concentración y del flujo de carbono	116
6.	FORMACIÓN DE PERLITA BAJO CONDICIONES DE ESTADO ESTACIONARIO Y NO ESTACIONARIO EN UN SISTEMA Fe-C-X	127
6.1	INTRODUCCIÓN.....	127
6.2	MATERIALES, MÉTODOS Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS	129
6.3	PARTICIÓN DE SOLUTO EN LA INTERCARA γ /PERLITA BAJO CONDICIONES DE ESTADO ESTACIONARIO EN EL SISTEMA Fe-C-Mn	132

6.4 PARTICIÓN DE SOLUTO EN LA INTERCARA γ /PERLITA BAJO
CONDICIONES DE ESTADO NO ESTACIONARIO EN EL SISTEMA Fe-C-Mn

153

7.	FORMACIÓN DE PERLITA DE EQUILIBRIO Y DE NO EQUILIBRIO EN UNA ALEACIÓN Fe-C-X-Y	169
7.1	INTRODUCCIÓN	169
7.2	MATERIALES, MÉTODOS Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS	170
7.3	PERLITA CONSTANTE DE EQUILIBRIO EN EL SISTEMA Fe-C-Mn- Al	171
7.4	PERLITA DIVERGENTE DE NO EQUILIBRIO EN EL SISTEMA Fe-C-Mn-Al.....	182
8.	CONCLUSIONES	201
9.	TRABJO FUTURO.....	209
10.	REFERENCIAS.....	211
11.	Apéndice: CV.....	219

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

Ae₁: Temperatura a la cual, en el sistema Fe-C, están en equilibrio termodinámico las fases austenita, ferrita y cementita. Corresponde a la temperatura eutectoide de ese sistema (727 °C)

Ac_m: Temperatura crítica que separa el dominio de estabilidad de la austenita de la zona bifásica austenita+cementita

Ae₃: Temperatura crítica que separa el dominio de estabilidad de la austenita de la zona bifásica austenita+ferrita

Ac: Actividad del carbono en austenita

APT: Tomografía de sonda atómica / Atom probe tomography.

EBSD: Difracción de electrones retodispersados / Electron backscatter diffraction

EDS: Microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de Rayos-X / Energy Dispersive X-Ray Analysis

EL: Equilibrio local

ELCP/PLE: Equilibrio local con partición / partitioning local equilibrium

ELSP/NPLE: Equilibrio local sin partición / negligible partitioning local equilibrium

EQ: Equilibrio

f-m: fracción molar

LP: Línea de Partición

PE: Paraequilibrio

RO: Relaciones de orientación

SEM: Microscopía electrónica de transmisión / Scanning electron microscopy

TEM: Microscopía electrónica de transmisión / Transmission electron microscopy

TGA: Tamaño de grano austenítico

X: Elemento sustitucional aleante

GLOSARIO DE SÍMBOLOS

γ : Austenita

γ_1 : Austenita en la cual un nódulo perlítico ha nucleado

γ_2 : Austenita en la cual está creciendo el nódulo perlítico

θ : Cementita

D_v/D_c^γ : Coeficiente de difusión en volumen del carbono en austenita

D_B : Coeficiente de difusión por intercara

$C^{\gamma\theta}$: Concentración de C de la austenita en contacto con la cementita

$C^{\gamma\alpha}$: Concentración de C de la austenita en contacto con la ferrita

$C^{\theta\gamma}$: Concentración de C de la cementita en contacto con la austenita

$C^{\alpha\gamma}$: Concentración de C de la ferrita en contacto con la austenita

C^γ_0 : Concentración de C en la austenita de partida

S_0 : Espaciado interlaminar

S_c : Espaciado interlaminar crítico

$\gamma/(\gamma+\alpha)$: Extrapolación de la líneas de solubilidad γ/α

$\gamma/(\gamma+\theta)$: Extrapolación de la líneas de solubilidad γ/θ .

α : Ferrita

J_v : Difusión en volumen en la región justo por delante del frente de avance

$J_{v\perp}$: Difusión en carbono que tiene lugar en la misma dirección que el crecimiento de la perlita y que es perpendicular al frente de avance

J_B : Difusión por intercara en el frente de avance

$R \alpha/\theta$: Relación entre el ancho de lámina de ferrita y cementita

G : Velocidad de formación

S^α : ancho de la lámina de ferrita

S^θ : ancho de la lámina de cementita

T^γ : Temperatura de austenización

RESUMEN

Son cerca ya de 150 años los que el mundo de la metalurgia lleva estudiando la formación del microconstituyente laminar de ferrita y cementita conocido como perlita, y aún existen preguntas sin respuestas respecto a los mecanismos de transformación de la austenita en perlita.

El objetivo de esta tesis es estudiar en detalle la transformación isotérmica de austenita en perlita para tratar de dar solución a algunas cuestiones sobre las que aún existe cierta controversia. Para abordar este trabajo se han diseñado distintas aleaciones para estudiar el efecto que tiene la composición, temperatura, el tamaño de grano austenítico de partida (TGA) o la partición de soluto a través de la intercara en este tipo de estructuras laminares.

Primeramente se evaluó en un acero hipoeutectoide Fe-C-Mn el efecto de la temperatura de austenización y por tanto, del TGA, en los parámetros morfológicos de la perlita y se revisaron algunos conceptos clásicos de la literatura sobre la transformación perlítica. Los resultados obtenidos indican que a pesar de que la temperatura de austenización es independiente del espaciado interlaminar o del tamaño de colonia perlítica, sí que tiene un efecto directo en el ancho de las láminas de ferrita y de cementita (aun manteniéndose constante el espaciado) así como en la fracción de volumen de ferrita y de perlita obtenidas en la microestructura final. Para composiciones situadas fuera de la extrapolación de Hultgren se observaron microestructuras con una fracción en volumen de perlita mayor que para el caso de aleaciones situadas dentro de la extrapolación de Hultgren. Por este motivo se revisaron los modelos y ecuaciones que describen el flujo y concentración de carbono en la intercara austenita/perlita para poder justificar las diferencias observadas experimentalmente.

Otro de los objetivos clave es estudiar la formación de perlita divergente en distintos sistemas de aleación y evaluar el efecto de los elementos aleantes durante la transformación perlítica. Para llevar a cabo este trabajo, primeramente se caracterizó y estudió un sistema ternario Fe-C-Mn y los resultados obtenidos se compararon con los obtenidos en un sistema cuaternario Fe-C-Mn-Al. En ambos sistemas se estudió la partición de soluto a través de la intercara por diversas técnicas y se analizó la cinética y la termodinámica de la divergencia. Con ayuda del software termodinámico Thermocalc, justificaremos termodinámicamente las evidencias experimentales encontradas para ambos sistemas. Los resultados obtenidos nos permiten concluir que la perlita divergente crece bajo condiciones de estado no estacionario donde la austenita cambia continuamente la composición hasta alcanzar el equilibrio termodinámico. Por el contrario, la perlita "clásica" o constante crece bajo condiciones de estado estacionario.

SUMMARY

PARTITIONING OF SOLUTE ACROSS THE INTERFACE IN LAMELLAR STRUCTURES AND NANOPARTICLES IN LIGHT-WEIGHT STEELS

Despite metallurgists scientists started to study the formation of the lamellar microconstituent called pearlite, there are still some issues that need to be thoroughly studied. The goal of this thesis work is to study in-depth the isothermal austenite-to-pearlite decomposition in order to get answers of some questions about this transformation. Besides all the work reported, the pearlite reaction is still attracting the interest of many researchers, and nowadays, topics such as the non-steady growth (divergent pearlite) are discussed in literature. Moreover, there is a wide variety of research on the effects of microstructural parameters on the mechanical properties of pearlitic steels.

A well-known fact is that the active nucleus for pearlite formation can be either ferrite or cementite, depending on the temperature and composition. The nucleation sites can be grain boundaries or inclusions, and once either one of the constituent phases is nucleated, the conditions surrounding the new nucleus are ripe for the nucleation of the other, and pearlite grows in a co-operative manner.

Although the close relationship between grain-boundary area and potency of nucleation sites is well-known, the effect of austenite grain size (AGS) on pearlite transformation has not been described in detail yet. Therefore, one of the goals of this work is to study the effect of AGS on pearlite volume fraction and morphology parameters such as interlamellar spacing and pearlite colony size.

Due to the strong influence that the grain boundaries have on pearlite transformation kinetics, morphological aspects of pearlite from two conditions with very different AGS were studied and characterized in an hypoeutectoid

steel. Results allow us to conclude that the formation of pearlite and ferrite are favoured for small AGS values, whereas a larger AGS led to an increase in the total amount of pearlite volume fraction. Furthermore, the average size of pearlitic colonies increased with increasing AGS, and it appears that the interlamellar spacing of the pearlite does not depend on AGS, but instead, is controlled by the isothermal decomposition temperature. Finally, it was observed that the ratio between lamellar thickness of ferrite and cementite depended on AGS. It is worth mentioning that the composition for the untransformed austenite for the case of the larger AGS is located outside of the Hultgren extrapolation and it is usually assumed that ferrous pearlite can form only when the average austenite carbon concentration C_0 lies between the extrapolated Ae_3 (γ/α) and A_{cm} (γ/θ) phase boundaries (the “Hultgren extrapolation”).

This “mutual supersaturation” criterion for cooperative lamellar nucleation and growth is critically examined from a historical perspective and in light of recent experiments on coarse-grained hypoeutectoid steels which show pearlite formation outside the Hultgren extrapolation. This criterion, at least as interpreted in terms of the average austenite composition, is shown to be unnecessarily restrictive. The carbon fluxes evaluated from Brandt’s solution are sufficient to allow pearlite growth both inside and outside the Hultgren Extrapolation. As for the feasibility of the nucleation events leading to pearlite, the only criterion is that there be some local regions of austenite inside the Hultgren Extrapolation, even if the average austenite composition is outside. For this reason, the historical roots of this classic understanding will be recounted, with a critical examination of what conditions of pearlite formation are thermodynamically required vs. those that are merely kinetically favorable and pearlite formation when the mutual supersaturation criterion is not fulfilled will be experimentally demonstrated in a plain carbon steel, accompanied by a brief

theoretical calculation of how the carbon diffusion field in front of the pearlite-austenite reaction front shifts as a result.

Furthermore, as the addition of alloying elements to the Fe-C system can have a marked effect on the formation of pearlite, the redistribution of alloying elements during the pearlitic transformation has been examined. To tackle this problem, we selected a Fe-C-Mn ternary system and a Fe-C-Mn-Al quaternary system and different isothermal heat treatments were designed to promote a steady-state and non-steady-state pearlite growth.

In both systems we analyzed the partition across the interface (to determine the local composition of austenite at different reaction times) by means of several techniques and we characterized the kinetics and thermodynamics parameters governing the transformation during the divergence phenomenon and during constant pearlite formation. Experimental results were compared with the theoretical predictions base on thermodynamics software (Thermocalc software) in order to explain and justify the experimental results.

When pearlite grows under steady-state mode implies that the alloy composition is located within the ($\alpha+\theta$) two phase field region and constant LE (local equilibrium) conditions across the interface. The observed pearlite is characterized by time-invariant growth rate and constant interlamellar spacing (constant pearlite). On the other hand, when pearlite grows under non steady-state mode implies that the alloy composition is located within the ($\gamma+\alpha+\theta$) three phase field region and the LE condition prevailing at the interface are varying with reaction time because of the alloying element content inherited by the $\alpha+\theta$ during growth continually increase with time. When pearlite formation occurred under non-steady conditions, the interlamellar spacing increases in time and the growth rate decreases in time through all the reaction (divergent pearlite).

The role of C, Mn and Al during the growth of pearlite under non-steady state conditions is analyzed by comparing the phase compositions of austenite, ferrite and cementite ($\gamma+\alpha+\theta$) through the use of transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and atom probe tomography (APT) measurements across the austenite/pearlite interface. A local Mn enrichment and C depletion at the austenite/pearlite interface has been measured for the case of the Fe-C-Mn alloy, which causes a change in the transformation driving force with time during divergent pearlite growth. As the C content of the matrix decreases, the isoactivity line describing the conditions at the interface will shift further to the left, and there will be an accompanying change in interfacial compositions to satisfy LE. The end result is a continuous variation of the austenite composition until it reaches the equilibrium with ferrite and cementite. To compensate for this reduction in the C isoactivity, the interlamellar spacing increases (initiating divergency) and the growth rate decreased with reaction time. For the quaternary Fe-C-Mn-Al system, a local Mn and C enrichment and a local Al depletion at the austenite/pearlite interface has been measured. Divergency phenomenon can be explained in the same way than the ternary system since these compositional changes lead to a reduction of the driving force.

When the equilibrium volume fraction of cementite has been achieved, the pearlite reaction finishes and the system evolves as follows: the lamellar pearlite is dissolved because of the initial alloy composition is located outside the Hultgren extrapolation. The lamellar pearlite obtained is metastable. In addition, a new phase “post-eutectoid” ferrite is appearing in order to achieve the equilibrium phase volume fraction.

In summary, the main conclusions of this work are that by the control of morphological parameters such as AGS, metastable lamellar microstructures can be obtained when the austenite-to-pearlite isothermal reaction takes place. By the

control of the alloy composition and the isothermal decomposition temperature we can promote that pearlite grows under steady-state (constant pearlite) or under non-steady-state mode (divergent pearlite).

1. INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

La descomposición de austenita en ferrita y cementita es una de las reacciones eutectoides más conocida y ampliamente caracterizada y descrita en la bibliografía [1-7]. Sorby fue el primero en identificar dicha microestructura [8] y le asignó el nombre de perlita porque bajo el microscopio óptico presenta reflejos nacarados similares a los de la perla.

La perlita es el producto de descomposición que tiene lugar en aleaciones de composición (o composiciones cercanas) a la eutectoide cuando son enfriadas desde el campo austenítico a velocidades bajas o moderadas o que son transformadas isotérmicamente por debajo de la temperatura eutectoide (727 °C para el caso de una aleación Fe-C). La microestructura perlítica se compone de láminas alternas de ferrita y cementita que se forman a partir del crecimiento cooperativo de ambas fases. La perlita aparece en granos denominados nódulos que nuclean en las fronteras de grano austeníticos, en granos ferríticos o en partículas de cementita, dependiendo de la composición del acero. La morfología tridimensional de un nódulo perlítico consiste en bicristales entrelazados de ferrita y cementita [3, 9, 10]. Dentro de cada nódulo podemos encontrar varias colonias de perlita donde las láminas de ferrita y cementita están orientadas en la misma dirección y esta dirección varía de una colonia a otra (ver Figura 1.1).

La formación de perlita es un claro ejemplo de la combinación de procesos de nucleación y crecimiento. La perlita nucleará en el borde de grano austenítico (para el caso de una composición eutectoide) y después crecerá hasta que la colonia perlítica encuentre otra colonia y se produzca un pinzamiento entre ambas. Ambos procesos dependen de la temperatura y del tiempo y están

controlados por la difusión del carbono. La austenita transforma por un mecanismo de origen reconstructivo en el cual el carbono se redistribuye entre la ferrita y la cementita. Este proceso implica por un lado, que se produzca la rotura de los enlaces de la austenita que a continuación se reordenan dando lugar a una nueva fase y, por otro lado, difusión de largo alcance.

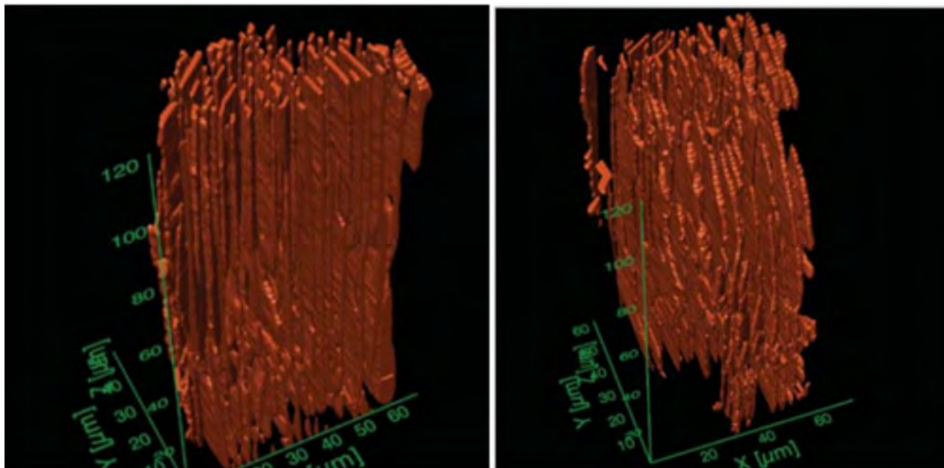


Figura 1.1. Reconstrucción tridimensional de un nódulo de perlita a partir de la superposición de micrografías ópticas para distintos cortes de un nódulo [10] donde pueden distinguirse dos colonias perlíticas (donde las láminas de ferrita y cementita presentan la misma orientación) dentro del nódulo perlítico.

De los estudios llevados a cabo sobre la transformación de austenita en perlita, algunos autores como Hillert y Sundquist [11, 12] defienden que a diferencia de la ferrita, la perlita nunca se forma bajo mecanismos de paraequilibrio¹, así que se debe considerar equilibrio local a la hora de estudiar dicha transformación.

¹ El concepto de paraequilibrio (PE) [13, 14] supone que no hay redistribución de elementos aleantes durante la transformación, mientras que para el C se dan condiciones de equilibrio local (EL) en la intercara. Por lo tanto el potencial químico del carbono debe ser igual a ambos lados de la intercara y la relación Fe/X se mantiene constante. Por otro lado, el concepto de EL asume que debe establecerse el equilibrio en la intercara para el C y los elementos aleantes, por lo que el potencial químico a ambos lados de la intercara para todas las especies deber ser constante. El concepto de EL contempla tanto la situación donde no se produce partición de elementos aleantes, equilibrio local sin partición (ELSP), como la situación en la que sí se produce dicho reparto, equilibrio local con partición (ELCP).

El espaciado interlaminar es uno de los parámetros morfológicos que caracterizan a la estructura perlítica [15, 16]. Dicho parámetro es el reflejo de la cinética de difusión en el frente de transformación, y es una variable microestructural de gran influencia sobre las propiedades mecánicas de los aceros perlíticos. El espaciado interlaminar es muy sensible a las condiciones de formación de este microconstituyente y depende fundamentalmente de la temperatura a la cual se obtiene la perlita. El espaciado disminuye cuando el grado de subenfriamiento respecto a la temperatura del eutectoide, ΔT , aumenta [17]. Esto es consecuencia del incremento en energía libre. Como la transformación perlítica es una transformación controlada por la difusión de carbono, las distancias de difusión deben disminuir para compensar la disminución de la difusividad del carbono al disminuir la temperatura isotérmica y consecuentemente, el espaciado interlaminar será menor a medida que la temperatura disminuya [8, 18-20].

Cuando la austenita se enfría por debajo de la temperatura eutectoide y transforma isotérmicamente, la perlita crece con una velocidad y con espaciado interlaminar constantes. Para ΔT pequeños, es decir, para espaciados interlaminares grandes, la distancia de difusión es mayor y por tanto, la velocidad de formación disminuye. Por el contrario, la velocidad de formación de la perlita es mayor para grandes subenfriamientos ya que el espaciado interlaminar disminuye.

La adición de elementos aleantes también tiene un marcado efecto en este parámetro morfológico [4, 5], de tal manera que los elementos estabilizadores de la austenita como el Mn o Ni dan lugar a espaciados interlaminares mayores que los elementos formadores de carburos como el Mo o el Cr (ver Figura 1.2), como consecuencia del efecto que tienen sobre la energía libre del sistema.

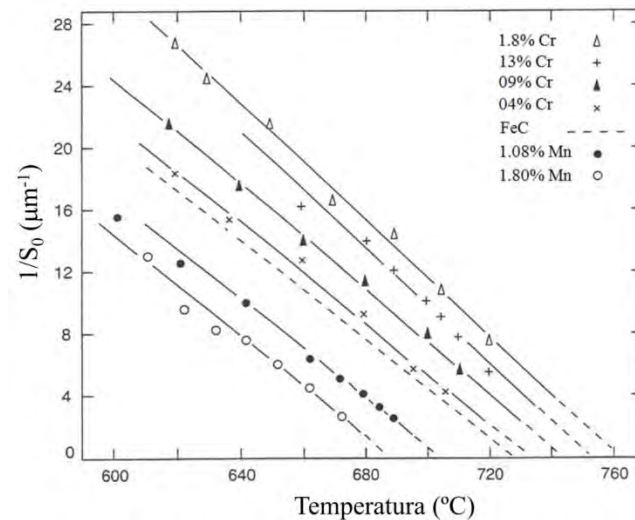


Figura 1.2 Variación de la inversa del espaciado interlaminar con la temperatura de descomposición isotérmica para aleaciones con distintos grados de elementos aleantes [4].

1.2 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA PERLITA

1.2.1 Nucleación

La nucleación de la perlita ha sido estudiada por numerosos autores [1, 3, 21, 22]. La teoría más aceptada para la formación de perlita es la propuesta por Hull y Mehl [22] donde se considera que el crecimiento de perlita tiene lugar mediante un mecanismo de nucleación repetitiva y posterior crecimiento lateral. Johnson y Mehl [23] desarrollaron un análisis detallado de la nucleación y crecimiento de la transformación perlítica. La fracción de volumen de austenita transformada (X) puede expresarse en términos de la velocidad de nucleación \dot{N} (definida como el número de núcleos por unidad de volumen de austenita sin transformar por segundo) y de la velocidad de crecimiento G (expresada como el crecimiento radial en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). Para definir la fracción de volumen de austenita que transforma para un tiempo t se asume que:

1. El proceso de nucleación es un proceso aleatorio.

2. La velocidad de nucleación, \dot{N} , y la velocidad de crecimiento, G , son constantes con el tiempo.
3. Los núcleos tienen una geometría esférica y, transcurrido un cierto tiempo, pinzarán con las esferas vecinas.

La ecuación que se propone es la siguiente:

$$X = 1 - e^{-(\pi/3)\dot{N}G^3t^4} \quad 1.1$$

Esta expresión da lugar a una curva sigmoidea cuando se representa X frente a t . Este modelo es un modelo ideal ya que en la práctica la transformación perlítica presenta algunas desviaciones con respecto a las suposiciones que hace este modelo:

1. \dot{N} no es constante con el tiempo
2. G puede variar con respecto de un nódulo a otro y con el tiempo.
3. Los núcleos no se encuentran distribuidos aleatoriamente.
4. La morfología de los nódulos no es realmente esférica.

Cahn y Hagel [2] proponen otro modelo teórico para abordar la cinética perlítica, donde ponen de manifiesto que la nucleación de la perlita es un proceso no homogéneo y que no todos los lugares de nucleación en la frontera del grano austenítico son equivalentes. Existen tres tipos de lugares para la nucleación de la perlita en la frontera del grano: caras, aristas y esquinas, siendo más favorables las esquinas que las aristas, y las aristas más favorables que las caras.

Se asume entonces, que existirá una alta velocidad de nucleación en los lugares esquina y consecuentemente se producirá una saturación de estos sitios para tiempos cortos de la transformación. Bajo estas circunstancias, la transformación estará controlada por la velocidad de crecimiento radial que se asume constante.

Capítulo 1

La expresión para la fracción de austenita transformada asumiendo las esquinas como los lugares de nucleación es la siguiente:

$$X = 1 - e^{-(4/3)\pi\eta G^3 t^3} \quad 1.2$$

Donde η es el número de esquinas por unidad de volumen.

El tiempo para que termine la reacción, t_f , se define como:

$$t_f = 0.5d/G \quad 1.3$$

Donde d es el diámetro del grano austenítico, y la relación d/G representa el tiempo necesario para que un nódulo consuma un grano austenítico. Esta ecuación se cumplirá sólo cuando haya unos pocos nódulos por grano austenítico. Sólo para bajos subenfriamientos por debajo de la temperatura eutectoide, la velocidad de nucleación \dot{N} , será lo suficientemente lenta como para evitar que se produzca la saturación de los lugares de nucleación en la frontera del grano. En este caso, \dot{N} se expresa como:

$$\dot{N} = kt^n \quad 1.4$$

donde k y n son constantes.

La velocidad de crecimiento de la perlita puede medirse experimentalmente a partir de ensayos interrumpidos a distintos tiempos de descomposición para una temperatura dada. El radio más grande de una colonia perlítica se asume que es la proyección del núcleo que se formó primero. Si se representa el valor de este radio máximo con el tiempo de descomposición, tal como se muestra en la Figura 1.3, se obtiene una recta cuya pendiente es el valor de G [1]. La velocidad depende fuertemente de la temperatura a la cual tenga lugar la transformación perlítica y de la concentración de elementos aleantes.

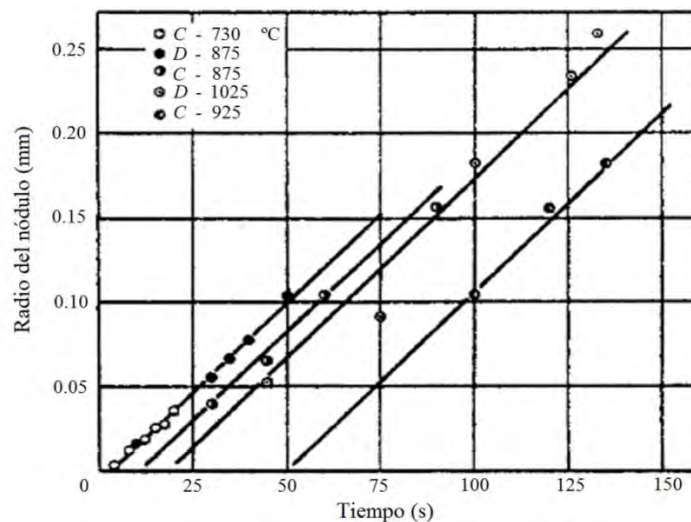


Figura 1.3 Representación del radio máximo de la colonia perlítica en función del tiempo de descomposición para diferentes aleaciones [1].

El mecanismo de nucleación de la perlita implica la formación de dos nuevas fases (ferrita y cementita). Los lugares de nucleación de la perlita pueden encontrarse tanto en la ferrita (aceros hipoeutectoides), cementita (aceros hipereutectoides) como en el límite de grano austenítico (aceros eutectoides) [3]. En todos los casos, la nucleación tiene como objetivo el reducir la energía interfacial y la energía de deformación elástica que posee almacenada la austenita, ya que se encuentra en un estado metaestable a temperaturas inferiores a la del eutectoide.

Mientras que la mayoría de los investigadores están de acuerdo en que los lugares de nucleación de la perlita en un acero eutectoide son los bordes de grano de la austenita o posibles imperfecciones en los granos (maclas), o impurezas, hay cierto desacuerdo en cuál es la fase que nuclea primero. Carpenter y Robertson [21] presentaron tres posibles maneras para explicar la formación de perlita: la primera de ellas propone que la primera fase en nuclear es la ferrita y posteriormente precipita la cementita. Esta opción se rechazó junto con la segunda en la que se propone que la perlita se forma mediante precipitación alternativa de láminas de ferrita y cementita. La tercera opción que presentan es

que ambas fases perlíticas se forman simultáneamente y “las láminas que forman la unidad perlítica avanzan conjuntamente en la austenita”. Este mecanismo también fue propuesto por otros autores [24] donde se matiza que la nucleación de la cementita inicia el proceso de la nucleación alternativa de ambas fases. Esta misma idea fue desarrollada con mayor detalle por Hull y Mehl [1, 22] para desarrollar el modelo de nucleación y crecimiento de la perlita. En este modelo se asume que la primera etapa en la formación de la perlita para un acero eutectoide es la nucleación de la cementita en el borde de grano (Figura 1.4). A continuación y junto a la lámina de cementita, precipita una lámina de ferrita con una relación de orientación determinada con respecto a la cementita. Este proceso de nucleación se repite para ambas fases laminares que crecerán lateralmente y frontalmente. Este modelo propuesto por Hull y Mehl fue aceptado durante mucho tiempo y aún se sigue referenciando en numerosos trabajos. Posteriormente Smith [25] añadió que la unidad perlítica nucleada en el borde de grano austenítico tiene una relación cristalográfica con uno de los granos austeníticos y no tiene relación cristalográfica con el otro grano vecino que forman el borde de grano austenítico. Hillert [3] puntualizó que el microconstituyente perlítico no tiene relación de orientación con el grano austenítico en el cual está creciendo, pero si puede tener relación cristalográfica con respecto al grano donde ha nucleado.

Por tanto, podemos explicar la nucleación de la perlita de la siguiente manera: la primera etapa en la formación de la perlita para un acero eutectoide es la nucleación de la cementita en el borde de grano (Figura 1.4). La cementita tenderá a minimizar la barrera energética para la nucleación, ΔG^* , manteniendo una cierta relación de orientación con uno de los dos granos de austenita vecinos que constituyen el límite de grano (γ_1). Este hecho hace que el núcleo formado tenga una intercara semicoherente de baja movilidad con γ_1 (donde γ_1 es el grano donde ha nucleado) y una intercara incoherente móvil con γ_2 (donde γ_2 representa

el frente de avance), tal como se representa en la Figura 1.4. Cuando se forma el núcleo de cementita, la austenita que le rodea se empobrece en carbono y aumenta la fuerza motriz para la formación de ferrita, (que es la fase pobre en carbono). La ferrita adyacente a la cementita presentará relaciones de orientación con el grano de austenita γ_1 . Este proceso se repite sucesivamente a los lados del núcleo de cementita y a lo largo del límite de grano y después de la nucleación, ambas fases se mueven por intercaras incoherentes sin relaciones de orientación con la austenita del frente de avance.

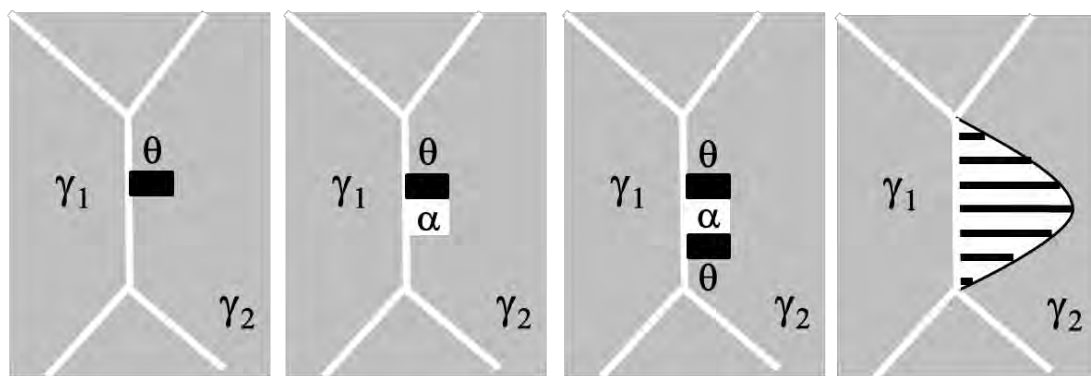


Figura 1.4 Esquema para la nucleación y crecimiento de la perlita. γ_1 representa el grano austenítico donde nuclea la perlita y γ_2 representa grano de austenita hacia donde crece la perlita (frente de avance).

Las relaciones de orientación que presentan la ferrita con respecto a γ_1 son las relaciones clásicas de Kurdjumov-Sachs que se dan frecuentemente entre fases que presentan una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (BCC) y cúbica centrada en el cuerpo (FCC):

$$\{111\}_\gamma \{110\}_\alpha$$

$$\langle 110 \rangle_\gamma \langle 111 \rangle_\alpha$$

A su vez, la cementita perlítica presentará relaciones de orientación con respecto a la austenita donde ha nucleado próximas a la relaciones de orientación de Pitsch [26, 27]:

$$(100)_\theta \quad [1\bar{1}1]_\gamma$$

$$(010)_\theta \quad [110]_\gamma$$

$$(001)_\theta \quad [\bar{1}12]_\gamma$$

Como la observación in situ de la nucleación de perlita es muy difícil, muchas teorías sobre la nucleación de la perlita se han basado en observaciones indirectas. Por ejemplo, Bendicks [28] concluyó que tanto la ferrita como la cementita son núcleos activos para la formación de perlita basándose en el hecho de que la troostita se formaba en contacto tanto con ferrita proeutectoide como con cementita proeutectoide. Estudiar las relaciones de orientación que guarda el microconstituyente perlítico con las fases proeutectoides o con la austenita es una aproximación usada por numerosos científicos para dar respuestas al mecanismo de nucleación y crecimiento de la perlita. Mehl y Smith [29] estudiaron las relaciones de orientación entre la perlita y la austenita para averiguar cuál era la primera fase en nuclear. Partieron de la premisa de que la ferrita sí es un núcleo activo en la formación de bainita. Por tanto, si se encontraban las mismas relaciones de orientación para el caso de la perlita entre la austenita y la ferrita que las que se dan en la bainita, puede entonces decirse que la ferrita es un núcleo activo para la formación de perlita. Los resultados que encontraron fueron que la ferrita de la perlita no guardaba relación de orientación con la austenita y por tanto, el núcleo activo en la perlita es la cementita, y por tanto, la primera fase en nuclear es la cementita. Posteriormente, Nicholson y Hillert [3, 30] argumentaron usando métodos metalográficos, que la ferrita era un núcleo activo en el caso de aceros hipoeutectoides ya que la ferrita de la perlita presentaba la misma orientación que la ferrita proeutectoide donde había nucleado.

Para el caso de aceros hipoeutectoides, la ferrita proeutectoide es la primera fase en nuclear (Figura 1.5) y después continúa creciendo con la misma orientación cristalográfica durante la formación de perlita como parte de la colonia perlítica [31]. El primer núcleo de cementita de la perlita nucleará con

relación de orientación en la fase proeutectoide sobre el lado incoherente móvil del límite de la fase proeutectoide y crecerá hacia la austenita γ_2 sin relación de orientación. En este caso, el factor limitante para la formación de perlita es la nucleación de la cementita. En aceros hipereutectoides, el papel de la ferrita y cementita es inverso [6, 32], es decir, la primera fase en nuclear es la cementita proeutectoide y la etapa limitante será la formación de ferrita para que tenga lugar el crecimiento cooperativo.

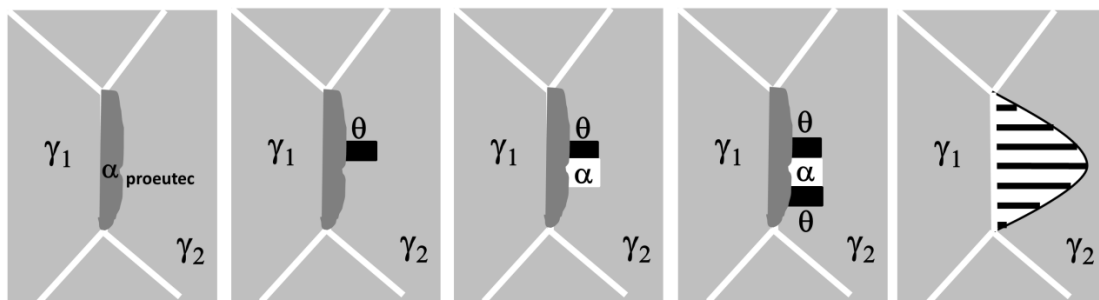


Figura 1.5 Nucleación y crecimiento cooperativo de la perlita para el caso de una aleación hipoeutectoide.

1.2.2 Crecimiento

El crecimiento de la perlita supone que éste sea un mecanismo cooperativo entre las dos fases que forman dicho constituyente. Para el caso de algunos aceros hipereutectoides, se ha observado que existe un bajo grado de crecimiento cooperativo entre la ferrita y la cementita, obteniéndose como resultado una perlita no laminar denominada perlita degenerada. Intercaras que son parcialmente coherentes no favorecen el mecanismo cooperativo. La formación de fases eutectoides que tienen lugar en ausencia de este mecanismo cooperativo entre las fases se denomina transformación eutectoide degenerada o DET (del inglés, divorced eutectoid transformation) en la cual, las partículas de cementita crecen directamente desde la austenita a través del frente de avance celular γ/α sin formar láminas alternas con la ferrita [33, 34]. La transformación eutectoide degenerada tiene lugar para bajos subenfriamientos mientras que la

transformación de perlita mediante el crecimiento cooperativo tiene lugar a mayores subenfriamientos [35, 36].

La hipótesis inicial para explicar el crecimiento de la perlita se basa en que la cementita es la primera fase en nuclear y lo hará con una cristalografía determinada. A continuación, nuclea la ferrita manteniendo una correlación cristalográfica con la cementita, estableciéndose de esta manera relaciones de orientación (RO) entre ambas fases [22]. El crecimiento perlítico tiene lugar a través de la nucleación alternativa y repetitiva de núcleos de ferrita y cementita (crecimiento lateral) que va acompañado de un crecimiento frontal de las láminas nucleadas tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.6.

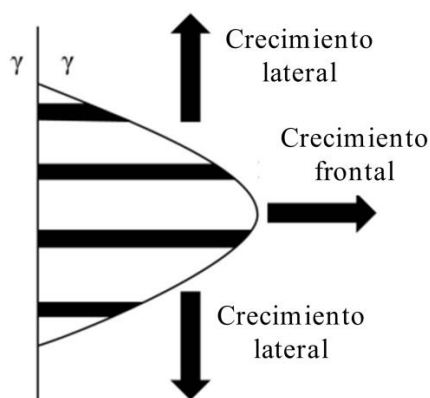


Figura 1.6 Crecimiento lateral y frontal de un nódulo perlítico como resultado de sucesivas nucleaciones de láminas de ferrita y cementita.

La limitación de esta teoría es que no puede explicar la orientación constante que presentan las láminas de ferrita y cementita a lo largo de una colonia. Para este crecimiento lateral, hay autores [37] que proponen dos mecanismos alternativos para explicar ciertas morfologías perlíticas:

Mecanismo de crecimiento ramificado: Cuando las láminas de cementita crecen con un espesor lo suficientemente grueso, éstas comienzan a ramificarse debido a la dificultad que presenta mantener la misma velocidad de crecimiento para ese

grosor. Cuanto más ancha sea la lámina de cementita, más carbono tiene que difundir desde la ferrita hacia la cementita. Como consecuencia de esta ramificación, se obtiene un espaciado interlaminar óptimo que se mantiene para una temperatura de transformación determinada y la velocidad de crecimiento se maximiza. Este mecanismo de ramificación se favorece cuando se produce una disminución en la temperatura de transformación.

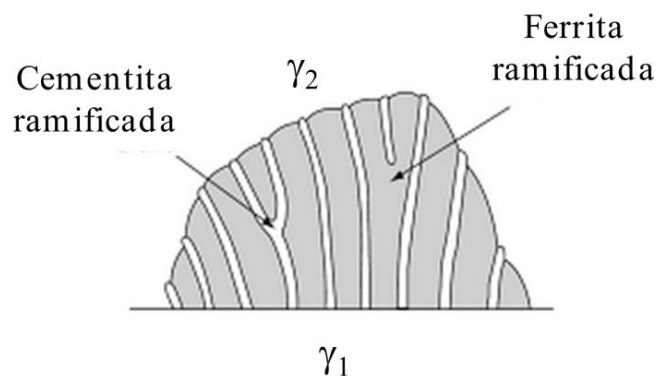


Figura 1.7 Esquema para el crecimiento por ramificación de la perlita.

Mecanismo de crecimiento por puenteo: Cuando la lámina de ferrita encuentra una zona que está enriquecida en carbono, evitará esta zona y la cementita adyacente crecerá a través de esta zona formando un puente con una nueva lámina de cementita con la misma relación de orientación que la original.

Estudios posteriores sobre la naturaleza de la intercara austenita/perlita [38-41], concluyen que la perlita crece por el movimiento de las terrazas en la intercara austenita/perlita y la dirección en los escalones entre la intercara ferrita/cementita son responsables de la curvatura y el cambio en el ancho de las láminas de cementita (ver Figura 1.9).

Hillert puntualizó que el crecimiento frontal viene determinado por la velocidad de la difusión de carbono desde la ferrita hacia la cementita [3]. Cualquier cambio en la concentración de carbono y la presencia de defectos

Capítulo 1

crystallográficos en el frente de avance alterará la velocidad de difusión del carbono y por tanto, también afectará a la morfología de la perlita.

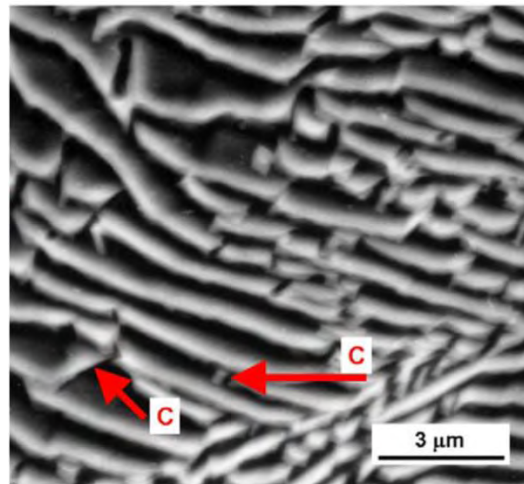


Figura 1.8 Imagen de SEM de un nódulo perlítico donde se muestra el mecanismo por puenteo. Los puentes de cementita a través de la lámina de ferrita vienen marcados por las flechas rojas [37].

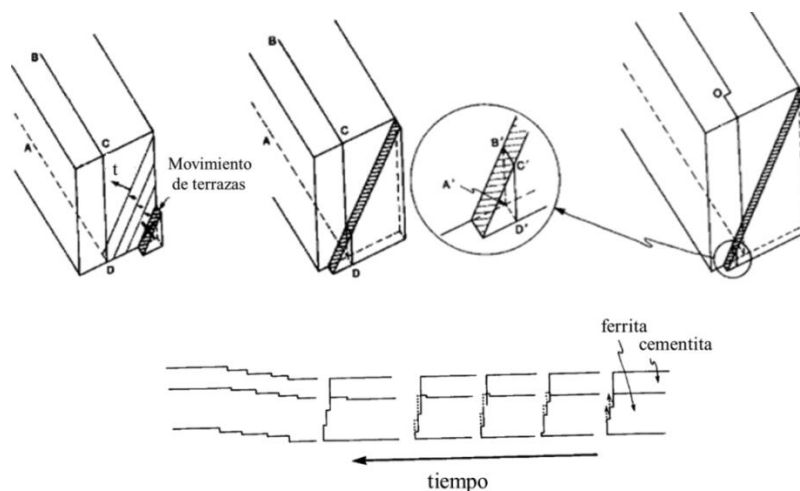


Figura 1.9 Mecanismo de crecimiento de perlita mediante el movimiento de terrazas en la intercara austenita/perlita [40].

1.3 CRISTALOGRAFÍA DE LA PERLITA

Uno de los aspectos morfológicos más importantes de la perlita son las relaciones de orientación (RO) entre la ferrita y la cementita. Estas RO han sido

estudiadas y reportadas por numerosos autores [26, 27, 42, 43], ya que a partir de ellas se puede entender y estudiar la naturaleza de la intercara austenita/perlita y los mecanismos de nucleación y de crecimiento.

Para una completa caracterización de la cristalografía perlítica es necesario estudiar o establecer las siguientes RO [44]:

1. RO entre las láminas de ferrita y cementita que componen la perlita.
2. RO entre cementita hipereutectoide y la cementita de la perlita.
3. RO entre ferrita hipoeutectoide y la ferrita de la perlita.
4. RO entre ferrita-austenita con respecto a γ_2 (es decir, con respecto a la austenita en la cual el nódulo perlítico está creciendo), y con respecto a γ_1 (que es el grano austenítico donde ha nucleado el nódulo).
5. RO entre cementita-austenita con respecto a γ_1 y γ_2 .

Numerosos trabajos sostienen con evidencias experimentales que la ferrita y la cementita mantienen la misma orientación en una misma colonia perlítica [3, 38, 40, 44] argumentando, que una de las posibles razones para que la perlita mantenga la misma RO es que las láminas de ferrita y cementita se forman a partir del mismo núcleo. Estas RO han sido estudiadas y reportadas por numerosos autores [26, 27, 42, 43] y se resumen a continuación:

RO Isaichev [45]	RO Bagaryastskii [46]	RO Pitsch-Petch [26, 27]:
$(\bar{1}03)_\theta$ $(110)_\alpha$	$[100]_\theta$ $[1\bar{1}0]_\alpha$	$[100]_\theta$ a 2.6° de $[13\bar{1}]_\alpha$
$[010]_\theta$ $[1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$	$[010]_\theta$ $[1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$	$[010]_\theta$ a 2.6° de $[113]_\alpha$
$[311]_\theta$ a 0.91° de $[1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$	$[001]_\theta$ $[11\bar{2}]_\alpha$	$[001]_\theta$ $[5\bar{2}\bar{1}]_\alpha$

Posteriormente, algunos autores observaron mediante patrones de difracción de líneas de Kikuchi en haz convergente, otras RO [47, 48]:

Capítulo 1

Nueva RO 2	Nueva RO 3	Nueva RO 4
$(\bar{1}30)_\theta$ $(\bar{1}01)_\alpha$	$(02\bar{2})_\theta$ $(\bar{1}01)_\alpha$	$(210)_\theta$ $(\bar{1}01)_\alpha$
$[010]_\theta$ a 8.5° de $[131]_\alpha$	$[311]_\theta$ $[1\bar{1}1]_\alpha$	$[001]_\theta$ $[131]_\alpha$
$[311]_\theta$ $1\bar{1}1]_\alpha$	$[100]_\theta$ a 2.4° de $[1\bar{3}1]_\alpha$	$[1\bar{2}1]_\theta$ a 5.9° de $[101]_\alpha$

Existen también numerosos trabajos en la literatura donde se estudian las RO entre la perlita y la austenita y la perlita y fases proeutectoides. La conclusión más aceptada es que la perlita no guarda RO con la austenita en la que está creciendo pero sí puede presentar RO con respecto a la austenita donde ha nucleado. Cuando existen fases proeutectoides se asume que la nucleación de la perlita tiene lugar en la intercara austenita/ferrita (para el caso de un acero hipoeutectoide) o en la intercara austenita/cementita (para un acero hipereutectoide). En este caso las fases proeutectoides no tienen RO con la perlita [47].

Según la teoría de Hillert [3], el crecimiento de la perlita tiene lugar mediante el avance de una intercara incoherente ferrita/austenita donde no existen relaciones de orientación entre la perlita y la austenita. Posteriormente, Dippenaar y Honeycombe [44] refutaron esta teoría y en su trabajo concluyen que cuando en la perlita se dan las RO de Pitsch-Petch es porque la perlita ha nucleado en borde de grano austenítico “limpio” y la ferrita y la perlita presentan RO con respecto a la austenita donde han nucleado (γ_1). Sin embargo, en el caso de encontrar las RO de Bagaryatskii significa que la aleación es hipereutectoide y la ferrita perlítica no tiene RO con la austenita donde ha nucleado ni con la austenita del frente de avance. La cementita en este caso, tiene RO con la austenita donde ha nucleado y tiene la misma orientación que la cementita proeutectoide previamente formada.

Hackney, Zhou y Shiflet estudiaron la cristalografía en la intercara austenita/perlita del frente de avance [38-41] y presentaron evidencias

experimentales directas, en aleaciones Fe-C-Mn, sobre la existencia de nucleación de perlita en una intercara austenita/ferrita móvil. Este hecho implica que la intercara austenita/perlita, en aceros Fe-C-Mn, es particularmente coherente con la austenita que rodea el núcleo de perlita que está creciendo, el cual se desarrolla por un movimiento de escalones laterales. Esta hipótesis contrasta con la suposición de Hillert de un movimiento de una intercara perlita/austenita incoherente. Este crecimiento en escalones tiene lugar a pesar de la falta de una relación de orientación entre los constituyentes de la perlita (la ferrita y la cementita) y la austenita dentro de la cual se está produciendo este fenómeno. Estos resultados de Hackney-Shiflet apoyan la hipótesis de un crecimiento cooperativo de perlita, alcanzando las condiciones más idóneas cuando las velocidades de crecimiento de la cementita y la ferrita, en la perlita, son iguales.

Finalmente, Zhang y Kelly [37] estudiaron las RO de la transformación perlítica en distintos aceros concluyendo que en aceros hipoeutectoides con alto contenido en Mn no existen RO entre la perlita y la austenita del frente de avance ni RO reproducibles con la austenita donde ha nucleado la perlita. Las RO entre la ferrita y cementita de la perlita responden a una nueva RO:

$$\begin{aligned} &(\bar{1}03)_\theta \quad (\bar{1}01)_\alpha \\ &[010]_\theta \quad [131]_\alpha \\ &[311]_\theta \text{ a } 8.5^\circ \text{ de } [1\bar{1}1]_\alpha \end{aligned}$$

1.4 CINÉTICA Y MECANISMOS DE CRECIMIENTO

En la literatura se encuentran dos mecanismos principales para explicar el mecanismo de crecimiento de la perlita. Uno de ellos implica la difusión en volumen de carbono en el frente de transformación, y el otro, supone la difusión a través de la intercara como etapa limitante.

1.4.1 Difusión en volumen

A pesar de que se han desarrollado algunos trabajos donde se describe la difusión de carbono en volumen como factor dominante en la formación de perlita [22], fue Zener [17] el primero en desarrollar un modelo completo para explicar la cinética de la perlita.

Para que tenga lugar el crecimiento de la perlita los átomos de carbono deben difundir desde la ferrita hacia la cementita. El mecanismo de difusión en volumen asume que esta difusión ocurre a través de la austenita (ver

Figura 1.10). Si se asume que la intercara austenita/ferrita y austenita/cementita son planas, la diferencia de concentración responsable del proceso de difusión será $(c_e^{\gamma\alpha} - c_e^{\gamma\theta})$, donde $c_e^{\gamma\alpha}$ y $c_e^{\gamma\theta}$ son las concentraciones en carbono de la austenita en equilibrio con la ferrita y austenita respectivamente. Estos valores se pueden obtener a partir de la extrapolación de las líneas de solubilidad $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\theta)$ del diagrama de fases Fe-C.

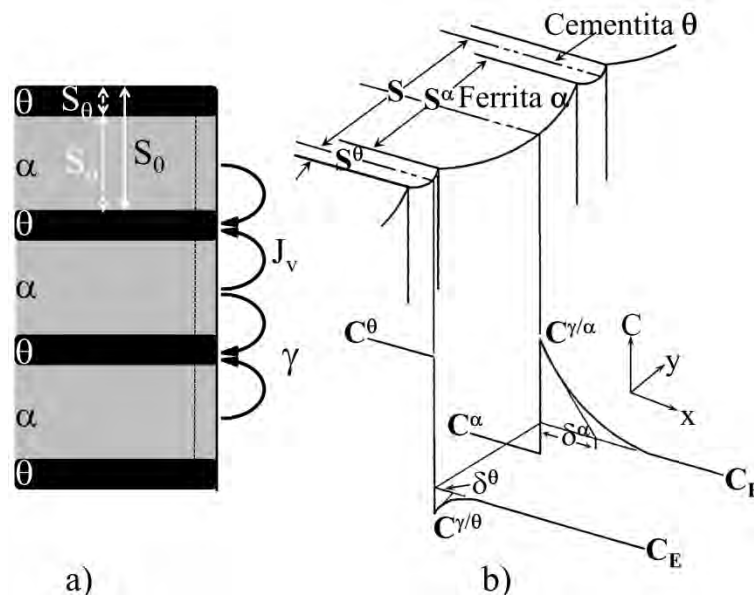


Figura 1.10 a) Esquema del mecanismo de difusión en volumen propuesto por Zener y Hillert para explicar el crecimiento de la perlita. La difusión en volumen desde la ferrita hacia la austenita viene marcada por J_v . b) Esquema del frente de avance perlítico donde se definen la concentraciones de carbono y gradientes.

De toda la energía libre disponible para que se lleve a cabo la transformación perlítica, la parte que se invierte en la creación de intercaras entre la ferrita y la cementita, $\Delta G_m^{superficie}$ (J/mol), se expresa como:

$$\Delta G_m^{superficie} = \frac{2\sigma^{\alpha\theta}V_m}{S_0} \quad 1.5$$

Donde $\sigma^{\alpha\theta}$ (J/m²) es la energía de intercara por unidad de área y V_m (mol/m³) es el volumen molar de la austenita y S_0 (m) es el espaciado interlaminar. A medida que el espaciado interlaminar disminuya, el término $\Delta G_m^{superficie}$ se irá haciendo mayor hasta llegar a un espaciado interlaminar crítico S_C para el que toda la energía libre disponible, ΔG_m^{total} , se consumirá en la creación de las nuevas intercaras:

$$\Delta G_m^{total} = \frac{2\sigma^{\alpha\theta}V_m}{S_C} \quad 1.6$$

La energía libre total del sistema se reduce en un factor de $\Delta G_m^{superficie} / \Delta G_m^{total} = S_C / S$ en favor de la creación de la nueva intercara.

Zener [49] sugirió considerar esta reducción de la energía libre disponible en la diferencia de concentración de las intercaras ferrita/cementita, de forma que la diferencia de concentración real es $(1 - S_C/S)(c_e^{\gamma\alpha} - c_e^{\gamma\theta})$.

El flujo de carbono desde la ferrita hacia la cementita contigua a través de la austenita se puede expresar como [49]:

$$J = -\frac{A^\alpha}{V_m} D_c^\gamma \frac{dc}{dx} \quad 1.7$$

Donde J (mol/s) es el flujo de carbono, A^α (m²) es la sección transversal al frente de avance, V_m (m³/mol) es el volumen molar, considerado invariable para todas las fases involucradas en la transformación perlítica y D_c^γ (m²/s) es el coeficiente de difusión del carbono en la austenita. El gradiente de carbono desde la austenita hacia la ferrita viene definido de la siguiente manera:

Capítulo 1

$$\frac{\partial c^\gamma}{\partial x} = \frac{(c^{\gamma/\alpha} - c^{\alpha/\gamma})}{\delta_\alpha} \quad 1.8$$

El gradiente de carbono desde la austenita hacia la cementita se define de forma análoga:

$$\frac{\partial c^\gamma}{\partial x} = \frac{(c^{\gamma/\theta} - c^{\theta/\gamma})}{\delta_\theta} \quad 1.9$$

Zener asumió que la distancia efectiva de difusión δ se aproxima a $\frac{1}{2}$ del espesor de la lámina, siendo para la ferrita $\delta_\alpha = S^\alpha/2$ y para la cementita $\delta_\theta = S^\theta/2$, donde S^α y S^θ (m) son el espesor de las láminas de ferrita y cementita respectivamente. La ecuación 1.7 se puede expresar como:

$$J = -\frac{A^\alpha}{V_m} D_c^\gamma \frac{dc}{dx} = -\frac{bS^\alpha}{V_m} D_c^\gamma \frac{(c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta})}{S^\alpha/2} \quad 1.10$$

Donde A^α (m²) es la superficie de difusión transversal al frente de avance igual a bS^α donde b (m) es una distancia arbitraria perpendicular al frente de avance. Es esta difusión la que produce el crecimiento de una lámina de ferrita hacia la austenita con una velocidad constante v , pudiéndose reescribir como:

$$J = \frac{vbS^\alpha}{V_m} (\bar{c} - c^{\alpha\gamma}) \quad 1.11$$

$$v = \frac{D_c^\gamma}{S^\alpha/2} \frac{(c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta})}{(\bar{c} - c^{\alpha\gamma})} \quad 1.12$$

Donde \bar{c} es la composición inicial de la austenita.

Si despreciamos el cambio de volumen asociado a la reacción, el balance de masas en la punta de cada lámina obliga a que los flujos desde la ferrita hacia la austenita y desde ésta a la cementita se igualen en favor del crecimiento cooperativo:

$$J^{\alpha \rightarrow \gamma} = J^{\gamma \rightarrow \theta} = J^{\alpha \rightarrow \theta} \quad 1.13$$

$$\frac{vbS^\alpha}{V_m} (\bar{c} - c^{\alpha\gamma}) = \frac{vbS^\theta}{V_m} (c^{\gamma\theta} - \bar{c}) = \frac{vbS^\alpha S^\theta}{S_0 V_m} (c^{\theta\gamma} - c^{\alpha\gamma}) \quad 1.14$$

Según esto, la velocidad de crecimiento puede expresarse en función de los valores de concentración en intercara, despejando en la ecuación anterior $(\bar{c} - c^{\alpha\gamma})$ y sustituyendo en la ecuación 1.12:

$$v = \frac{2D_c^\gamma S_0}{S^\alpha S^\theta} \left(\frac{c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}}{c^{\theta\gamma} - c^{\gamma\alpha}} \right) \quad 1.15$$

Sin embargo, teniendo en cuenta el factor de reducción en la energía libre total disponible debido a la creación de una nueva intercara, la ecuación 1.15 se expresa como:

$$v = \frac{2D_c^\gamma S_0}{S^\alpha S^\theta} \left(\frac{c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}}{c^{\theta\gamma} - c^{\gamma\alpha}} \right) \left(1 - \frac{S_c}{S_0} \right) \quad 1.16$$

La velocidad máxima para el crecimiento perlítico se obtiene cuando $S_0 = S_c$ [17, 50].

Por otro lado, Ridley propone que la velocidad de formación de perlita debe estar relacionada con el espaciado interlaminar, el gradiente de concentración y la difusividad [5]. La diferencia de concentración en la intercara es proporcional al subenfriamiento, que a su vez es proporcional al espaciado interlaminar, por lo que la ecuación 1.15 puede reescribirse como:

$$vS_0^2 = k_1 D \quad 1.17$$

Donde k_1 es una constante termodinámica.

Capítulo 1

La teoría de Zener-Hillert ha sido aceptada por muchos científicos a pesar de que encontraron discrepancias entre los valores experimentales y teóricos. Cuando se aplica este mecanismo a sistemas ternarios (Fe-C-X) [51], aparecen ciertas inconsistencias con los valores que predice el modelo a la hora de explicar el crecimiento perlítico a bajas temperaturas. Como alternativa al modelo de difusión en volumen surge el modelo de difusión por intercara.

1.4.2 Difusión por la intercara

Como los resultados obtenidos a partir del modelo de difusión en volumen no son suficientes para explicar el crecimiento de la perlita ya, que existen discrepancias entre los valores teóricos y experimentales, aparece una alternativa la cual asume que la difusión tiene lugar por la intercara entre la austenita y la perlita (ver Figura 1.11).

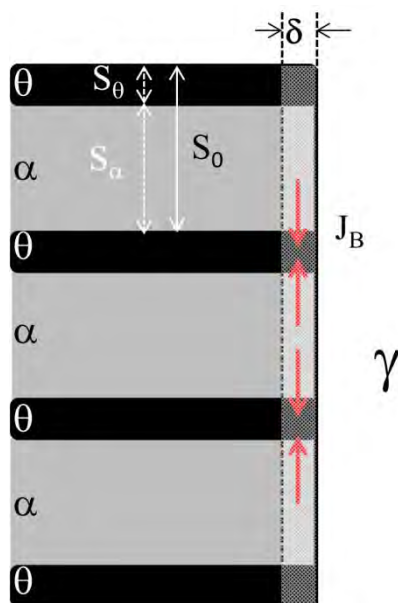


Figura 1.11 Esquema del crecimiento de perlita mediante el mecanismo de difusión por la intercara austenita/perlita. Las líneas rojas (J_B) representan el sentido del flujo de carbono desde la ferrita hacia la cementita por la intercara entre la austenita y la perlita.

Este modelo asume que la intercara entre la austenita y la perlita puede tratarse como una fase distinta con un ancho δ y un coeficiente de difusión D_B .

La difusión en intercara es mayor y tiene menor energía de activación que la difusión en volumen. Cahn y Hagel [2] proponen este mecanismo de difusión por la intercara como el más plausible para describir el crecimiento de la perlita, especialmente para el caso de bajas temperaturas y grandes subenfriamientos.

Sundquist desarrolló formalmente este modelo de difusión por intercara teniendo en cuenta además el efecto de capilaridad que existe en el frente de avance y suponiendo condiciones de equilibrio local en la intercara austenita/perlita [12]. La limitación que presenta este modelo es que la energía de activación para la difusión por intercara se calculó a partir de resultados experimentales en un sistema Fe-C obteniendo valores muchísimo más elevados que si se supone difusión por volumen.

En una primera aproximación, Hillert [49] modificó el modelo de la difusión en volumen para difusión por intercara asumiendo que la sección en la frontera de grano a través de la que se produce la difusión es $2b\delta$, donde δ es el espesor de la frontera. El factor 2 representa la difusión a ambos lados de las láminas de ferrita. Para que el resultado sea independiente de la ferrita y la cementita la distancia efectiva de difusión se toma como S , y se aproxima como $S/4$ para el caso de una simetría laminar como la eutectoide.

$$v_B = \frac{8D_B^C \delta}{S^\alpha S^\theta} \left(\frac{c^{\gamma\alpha} - c^{\gamma\theta}}{c^{\theta\gamma} - c^{\gamma\alpha}} \right) \left(1 - \frac{S_c}{S} \right) \quad 1.18$$

Donde D_B^C es el coeficiente de difusión del carbono por la intercara y δ es el espesor de la intercara austenita/perlita.

Cuando pasamos a tener un sistema ternario, Fe-C-X, la partición de los elementos aleantes es un factor muy importante a tener en cuenta durante el crecimiento de la perlita. Para estos sistemas, el mecanismo de difusión por la intercara tiene un papel decisivo ya que el coeficiente de difusión en volumen de los elementos aleantes es mucho más pequeño que el coeficiente de difusión del

Capítulo 1

carbono. Por tanto, será la difusión por la intercara la responsable de generar ese camino de difusión para los elementos aleantes, permitiendo así que se produzca la partición de los mismos entre la austenita y la perlita [52]. Si tenemos en cuenta en la velocidad de formación de la perlita la presencia de elementos aleantes obtenemos la siguiente expresión:

$$v_B = \frac{12zD_B^x \delta S^2}{S^\alpha S^\theta} \left(\frac{c_X^{\gamma\alpha} - c_X^{\gamma\theta}}{c_X^{\theta\gamma} - c_X^{\alpha\gamma}} \right) \frac{1}{S} \left(1 - \frac{S_c}{S} \right) \quad 1.19$$

Donde el coeficiente de segregación en la intercara z , es la relación entre la concentración del elemento aleante X en la austenita cerca de la intercara y la concentración de X en la intercara. En este caso, $c_X^{\gamma\alpha}$ y $c_X^{\gamma\theta}$ son las concentraciones de X en la austenita que está en equilibrio con la ferrita y la cementita y $c_X^{\alpha\gamma}$ y $c_X^{\theta\gamma}$ son las concentraciones de X para la ferrita y la cementita. El coeficiente de segregación z , se considera que tiene un valor de 1, ya que la intercara austenita/perlita se supone que es móvil y no hay tiempo suficiente como para que se dé el fenómeno de segregación en la intercara.

1.4.3 Otros mecanismos

Teoría de Cahn: Cahn y Hagel [2] consideraron el proceso de difusión por el cual tanto los elementos sustitucionales como los intersticiales se redistribuyen y cómo afecta la difusión de estos elementos en austenita, ferrita y a través de la intercara a la velocidad de formación perlítica. Como existen diferentes posturas acerca de cuál es exactamente el mecanismo de crecimiento de la perlita, en lugar de calcular la velocidad de crecimiento en función de los distintos mecanismos anteriores, adoptaron un enfoque distinto de abordar el problema y para ello comprobaron la coherencia entre las medidas experimentales de espaciado interlaminar, velocidad de crecimiento y coeficientes de difusión. Cahn y Hagel proponen un parámetro cinético β_i para medir el grado de segregación y este parámetro será único para cada elemento de tal manera que:

$$\beta_i = \frac{vS}{2\pi D_i^V} \quad 1.20$$

Otro parámetro β'_i puede escribirse en términos del parámetro termodinámico anterior:

$$\beta'_i = \frac{1}{2} \left(\frac{c_i^{\gamma\alpha} - c_i^{\gamma\theta}}{c_i^{\theta\gamma} - c_i^{\alpha\gamma}} \right) \quad 1.21$$

En este caso los coeficientes $c_i^{\gamma\alpha}$, $c_i^{\gamma\theta}$, $c_i^{\theta\gamma}$, $c_i^{\alpha\gamma}$ son las concentraciones obtenidas a partir del diagrama de fases e i representa el carbono o elementos sustitucionales.

Para valores altos de β_i (implica valores pequeños para D_i^V o valores altos de v y de S) y teniendo en cuenta que el término $c_i^{\gamma\alpha} - c_i^{\gamma\theta}$ tiene un valor máximo límite, entonces el término $c_i^{\theta\gamma} - c_i^{\alpha\gamma}$ tendrá un valor pequeño y por lo tanto la partición del soluto i será pequeña. Para valores pequeños de β_i , (implica valores grandes para D_i^V o valores pequeños de v y de S) y teniendo en cuenta que el término $c_i^{\theta\gamma} - c_i^{\alpha\gamma}$ tiene un valor máximo límite, el término $c_i^{\gamma\alpha} - c_i^{\gamma\theta}$ será pequeño y el gradiente de concentración en la intercara austenita/perlita será pequeño.

β_i puede calcularse a partir de las medidas experimentales de velocidad, espaciado interlamina y coeficiente de difusión. β'_i se calcula a partir de las concentraciones que obtenemos del diagrama de fases. En un sistema binario Fe-C, es posible calcular los valores límite para los términos $(c_i^{\gamma\alpha} - c_i^{\gamma\theta})$ y $(c_i^{\theta\gamma} - c_i^{\alpha\gamma})$. Como la concentración de carbono en la cementita no puede ser cero, entonces el valor más alto de β_i será un medio de su valor (según la ecuación 1.21). Este valor límite se denomina β_0 . A partir de observaciones cinéticas (valores experimentales de v y de S), Cahn y Hagel estimaron los valores de β_i y, partir del diagrama de fases, calcularon el valor para β_0 para comparar ambos parámetros. La pregunta que plantean es que cuál es el valor de D_i^V para que β_i y

Capítulo 1

β_0 sean iguales. O en otras palabras, cuál es la difusividad aparente, D_{app} , que se necesita para satisfacer la segregación requerida. Para valores iguales de ambos parámetros, $\beta_i = \beta_0$, significa que el proceso que controla el crecimiento de la perlita es la difusión en volumen. En el caso de que $\beta_i < \beta_0$, existe otra difusión a parte de la difusión en volumen que controla el crecimiento perlítico y para la situación en la que $\beta_i > \beta_0$ debe existir otro camino más rápido por el que tenga lugar la difusión.

Para sistemas no férreos, Cahn y Hagel vieron que el coeficiente de difusión aparente es varios órdenes de magnitud más grande que el D_i y por lo tanto, β_i es mucho mayor que β_0 , lo cual es indicativo de que debe existir otro camino más rápido por el que tiene lugar la difusión. En el caso de la perlita formada en un sistema Fe-C, los valores para D_i y D_{app} son muy similares pudiendo concluir que el mecanismo dominante es la difusión en volumen en austenita.

Como contrapunto a este trabajo cabe decir que los valores de s y v usados a la hora de llevar a cabo todos los cálculos se obtuvieron a partir de medidas experimentales en distintas aleaciones. Además, la velocidad de formación de perlita en un sistema Fe-C viene limitada por la difusión del carbono en la austenita, y los valores que obtuvieron para aceros de alta pureza eran casi 50 veces más altos que para aceros al carbono. Esto puede deberse a diferencias en el espaciado interlaminar, pero los resultados experimentales que aportaron mostraban que el espaciado era similar en ambos casos. Estos resultados avalan la hipótesis de que debe existir otro mecanismo para la difusión de carbono cuando tiene lugar el crecimiento de la perlita.

Difusión a través de la ferrita: Nakajima *et al.* [53] consideraron el fenómeno de la difusión de carbono desde la ferrita hacia la cementita (ver Figura 1.12) ya que ésta es mucho más alta que la difusión de carbono en austenita. Cuando combinan el efecto de todas las difusiones, encuentran que las diferencias entre

resultados experimentales y teóricos para la velocidad de formación de perlita son pequeñas. En este trabajo se discute que el flujo a través de la austenita y de la ferrita da lugar a un crecimiento de la perlita más rápido que si sólo se tiene en cuenta el flujo a través de la austenita. En la modelización que llevaron a cabo suponiendo la contribución de la difusión de carbono a través de la ferrita concluyen que el ancho de cementita por detrás de la intercara aumenta como consecuencia de esta difusión.

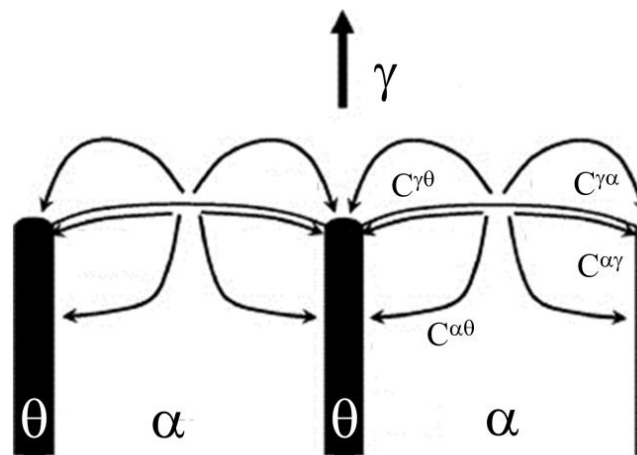


Figura 1.12 Esquema de difusión para el crecimiento de la perlita propuesto por Nakajima [53] donde se considera también el fenómeno de difusión de carbono desde la ferrita hacia la cementita dentro de una colonia de perlita.

Cahn y Hagel también consideraron el fenómeno de la difusión en volumen en la ferrita [2] pero no encontraron diferencias en el ancho de cementita por detrás del frente de avance. Como las velocidades de formación calculadas no eran capaces de explicar las velocidades experimentales concluyeron que estas diferencias se podían atribuir a la influencia de la tensión generada por la transformación o a la difusión por la propia intercara.

Otros autores llevaron a cabo trabajos de simulación donde se consideraban estos dos aspectos [54]. En este trabajo se pone de manifiesto que la tensión generada por la propia transformación inhibe el crecimiento cooperativo entre la ferrita y la cementita dando lugar a un crecimiento solitario en forma de cuña de

la cementita por delante de la ferrita (ver Figura 1.13). Este crecimiento en forma de cuña produce que el carbono difunda desde la intercara austenita/ferrita hacia la punta de la lámina de cementita.

En detrimento de esta hipótesis, cabe decir que para aleaciones Fe-C este crecimiento en forma de cuña de la cementita por detrás del frente de avance no se ha observado nunca experimentalmente.

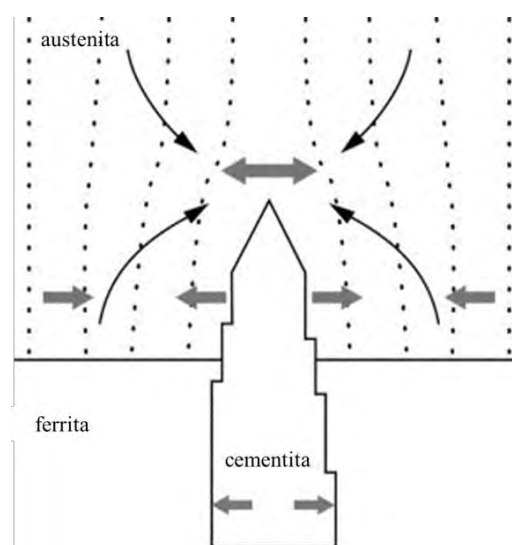


Figura 1.13 Esquema del crecimiento escalonado. La cementita al tener mayor volumen que la ferrita produce una deformación y una tensión positiva en la austenita alrededor de la lámina de cementita. La austenita que está más alejada de las láminas de cementita está sometida a una fuerza de compresión. Esta situación produce que el carbono difunda desde la intercara austenita/ferrita hacia la punta de la lámina de cementita.

Combinación de difusión en volumen y difusión por la intercara: Hashiguchi y Kikardly consideraron la contribución de la difusión en volumen y por la intercara [55]. Asumieron la difusión por la intercara como un flujo paralelo al flujo debido a la difusión en volumen y paralelo al frente de avance y además un equilibrio mecánico en la intercara y los efectos de capilaridad de la misma. El coeficiente de distribución que describe la composición de la austenita en contacto con la ferrita y la cementita en el frente de avance se considera

constante. El contrapunto de este modelo es que la energía de activación que se obtiene para la difusión de carbono por la intercara es demasiado alta.

Finalmente, Pandit y Bhadeshia [56] desarrollaron otro modelo teniendo en cuenta la combinación de ambas difusiones. En este trabajo usaron ecuaciones para calcular el flujo derivadas de las ecuaciones propuestas por Zener y Hillert[17, 49]. En este modelo sólo se tiene en cuenta el efecto de la difusión en el frente de avance. Los valores obtenidos para la energía de activación de la difusión de la intercara a partir de este trabajo son más razonables que para el caso del modelo de Hashiguchi y Kikardly.

1.5 EFECTO DE LOS ELEMENTOS ALEANTES

La adición de elementos aleantes al sistema Fe-C puede tener un marcado efecto en la formación de perlita. Con la excepción del Co, la adición de pequeñas cantidades de elementos aleantes retarda la cinética de transformación en perlita [57] ya que retrasan la velocidad de nucleación y de crecimiento.

Existen numerosos trabajos sobre la partición de elementos aleantes a través de la intercara austenita/perlita [11, 58, 59] donde se concluye que el crecimiento de la perlita puede estar controlado por la difusión del carbono o de los elementos sustitucionales a través del volumen de la austenita, por la intercara, o por ambas difusiones. Los elementos formadores de carburos como el Mn, Cr o Mo tenderán a particionarse en la cementita [51, 60, 61], mientras que los elementos como el Al, Si, Ni o Co [62-64] tenderán a segregarse en la ferrita. Además, dependiendo de la naturaleza de los elementos, si son alfégenos (estabilizadores de la fase ferrítica) o gammágenos (estabilizadores de la fase austenítica) modifican la temperatura eutectoide [65] de tal manera que los primeros elevan la temperatura y los segundos la disminuyen (ver Figura 1.14).

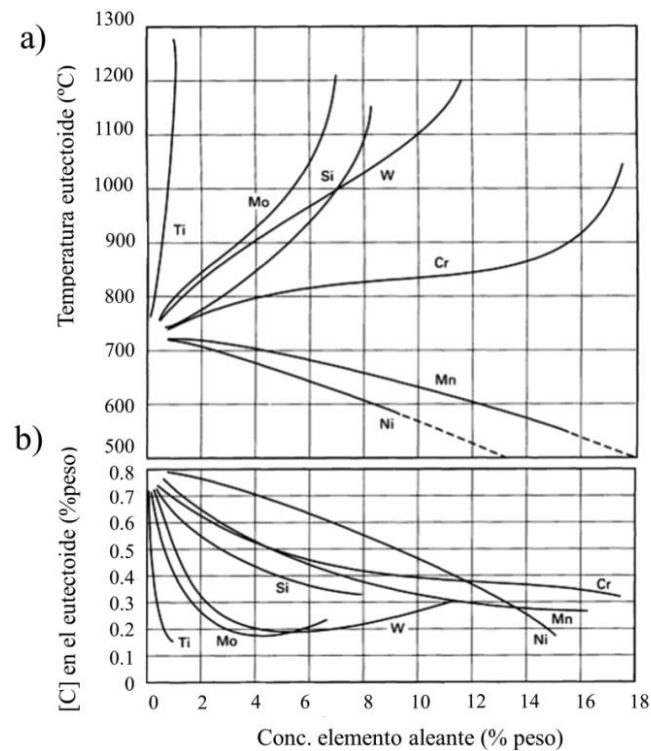


Figura 1.14 Efecto de los elementos en a) la temperatura eutectoide y b) en la concentración de carbono eutectoide.

La composición de la ferrita y de la cementita de la perlita en un sistema Fe-C puede conocerse a partir de la construcción de la tangente común en el diagrama de energía libre de Gibbs tal como se muestra en la Figura 1.15.

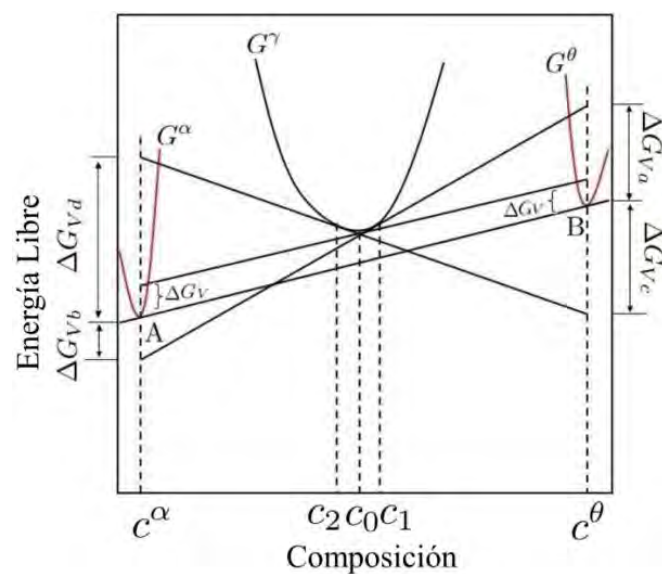


Figura 1.15 Diagrama de la energía libre de Gibbs frente a la composición para la formación de perlita.

La tangente común también es conocida como tie-line, que se define como la línea que da la composición de la fase (o fases) que se forma y que está en equilibrio con la fase madre. Sin embargo, para un sistema Fe-C-X, donde X es un elemento sustitucional, la energía libre de Gibbs para la austenita y la perlita forma una superficie tridimensional (ver Figura 1.16) y encontramos varias posibilidades a la hora de construir el plano tangente a dicha superficie. De todos ellos, el plano tangente válido que corte a la superficie será aquel que satisfaga las siguientes igualdades:

$$(c_c^{\gamma\alpha} - c_c^{\gamma\theta})v = -D_c \nabla c_c \quad 1.22$$

$$(c_x^{\gamma\alpha} - c_x^{\gamma\theta})v = -D_x \nabla x \quad 1.23$$

Donde ∇c_c y ∇c_x son las gradientes de concentración del carbono y del elemento X. Como el coeficiente de difusión para el carbono es muy superior al coeficiente de difusión para el elemento X ($D_c/D_x \sim 10^6$), las ecuaciones 1.22 y 1.23 no pueden satisfacerse simultáneamente usando la tie-line que pase por la composición de la aleación. Kirkaldy [66] y Purdy [67] proponen varias soluciones para resolver dichas ecuaciones y satisfacer el balance de masas.

El elemento que tiene una difusión mayor (C) debe disminuir su velocidad para mantener el ritmo con el elemento de menor difusión (X), por lo que la fuerza motriz para la difusión del C es despreciable mientras que la fuerza motriz para la difusión de los elementos aleantes es elevada. Este mecanismo se denomina equilibrio local con partición, ELCP o PLE (del inglés, partitioning local equilibrium). El elemento aleante se reparte entre la fase (o fases) que se forman y la fase madre. Por lo tanto, la velocidad de formación es lenta debido a la baja difusividad de los elementos aleantes.

La segunda solución asume que la difusión de carbono jugará un papel más preponderante que los elementos aleantes sustitucionales debido a su mayor

Capítulo 1

difusividad en la austenita en comparación a la de estos últimos, de difusión mucho más lenta. Como resultado, los elementos aleantes sustitucionales no pueden difundir a una larga distancia durante la reacción, con lo que las condiciones de equilibrio que se mantienen en las intercaras con la austenita son de equilibrio local sin partición, ELSP o NPLE (del inglés, negligible partitioning local equilibrium).

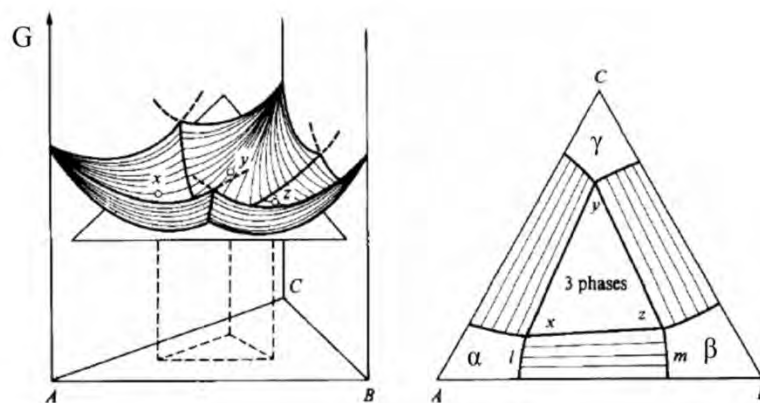


Figura 1.16 Construcción de la tangente común en el diagrama de la energía libre de Gibbs frente a la composición para dos fases de un sistema ternario.

En la Figura 1.17 se muestra el esquema del perfil para ambos mecanismos ELCP y ELSP. El paraequilibrio [14, 68] describe un modo de equilibrio donde la baja difusividad de los elementos sustitucionales impide el reparto de los mismos a través de la intercara, sin embargo el carbono al tener una difusividad más alta, se repartirá entre ambas fases, permitiendo así que el potencial químico llegue a ser idéntico en ambas fases. Este es un modo de transformación metaestable donde el crecimiento de la misma está controlado exclusivamente por la difusión de carbono.

Hultgren fue el primero en distinguir la perlita formada bajo el mecanismo de partición de los elementos aleantes [69, 70] y denominó a esta perlita ortoperlita. Para referirse a la perlita formada bajo condiciones de no partición usó el termino

paraperlita. La formación de ortoperlita ocurre para bajos subenfriamientos y tiene lugar el reparto del elemento aleante entre la ferrita y la cementita bajo condiciones de equilibrio local en la intercara austenita/perlita. La etapa limitante viene determinada por la difusión de los elementos aleantes a través de la intercara [11]. La difusión de los elementos aleantes es muy lenta en comparación con la difusión del C en la austenita y consecuentemente la actividad del carbono cerca del frente de avance se considera que es uniforme. La paraperlita se forma bajo elevados subenfriamientos donde la velocidad de formación de perlita es alta y los elementos aleantes no tienen tiempo suficiente para redistribuirse entre la ferrita y la cementita. Existen dos modelos para describir la formación de paraperlita:

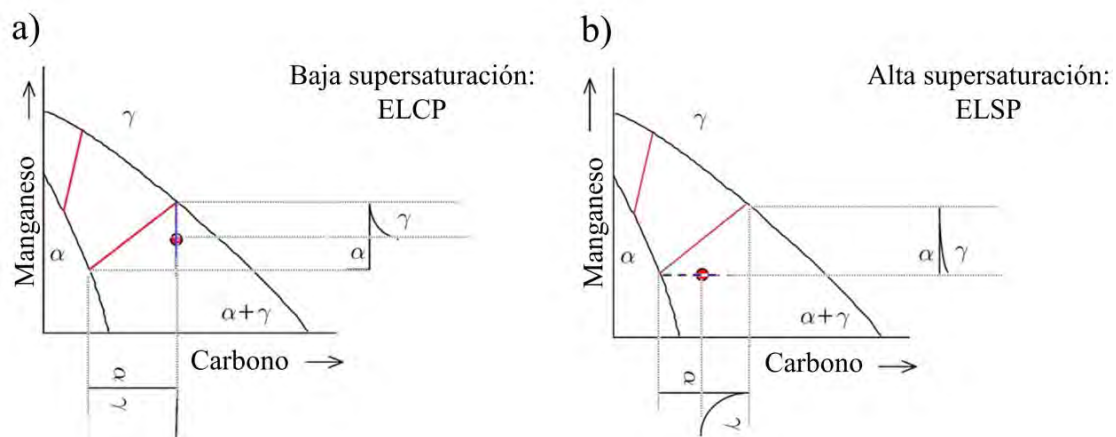


Figura 1.17 Perfiles para una intercara austenita/ferrita bajo condiciones de a) ELCP y b) ELSP.

Formación de paraperlita bajo condiciones de paraequilibrio (PE): el modelo de paraequilibrio asume que se establece un equilibrio local para el carbono en la intercara austenita/perlita y que los elementos sustitucionales no juegan ningún papel importante en la transformación excepto para describir el cambio estructural necesario. Como resultado, la difusión del carbono es la etapa limitante y la perlita herederará la composición de elementos aleantes de la matriz.

Formación de paraperlita bajo condiciones de equilibrio local (ELSP): posteriormente, algunos autores [13, 66, 71-73] documentaron que las transformaciones caracterizadas por la ausencia de partición de elementos aleantes pueden estar regidas por el equilibrio en la intercara. Esto requiere de la acumulación o empobrecimiento (pico positivo o negativo) en la intercara del elemento aleante en la austenita del frente de avance. La difusión de C se considera también en este caso la etapa limitante y la perlita adquiere la misma composición del elemento aleante que la austenita madre.

La mayoría de autores y trabajos experimentales [12, 58, 74, 75] apoyan que la transformación perlítica viene gobernada por mecanismos de EL en la intercara austenita/perlita y dependiendo de la composición de la aleación y de la temperatura a la cual tenga lugar la transformación predominará el mecanismo de ELCP o ELSP.

1.6 PERLITA DIVERGENTE

La perlita “clásica” se caracteriza porque crece con un espaciado interlaminar y una velocidad de formación constantes durante el tiempo de transformación [1]. Sin embargo, no siempre la perlita crece con esta morfología ni con esta cinética constante. Cahn y Hagel [2] fueron los primeros en observar que la perlita obtenida a partir de una aleación ternaria Fe-C-Mn presentaba una morfología y unas características inusuales: el espaciado interlaminar aumenta con el tiempo de descomposición y la velocidad de formación disminuye a medida que transcurre la transformación (ver Figura 1.18). A esta perlita que crecía con estas características cinéticas y con esta morfología de divergencia la llamaron perlita divergente [76].

Cahn y Hagel concluyeron que la formación de perlita en sistemas ternarios por encima del límite más bajo de la temperatura Ae_1^2 crece con una velocidad que no es constante y consecuentemente, la composición de la austenita deberá cambiar continuamente hasta que alcance el equilibrio con las fases que se forman (ferrita y cementita). Por otro lado, estudiaron el transcurso de la transformación perlítica en otra aleación para una temperatura comprendida entre el límite superior e inferior de la Ae_1 y encontraron el mismo comportamiento de divergencia. Argumentaron que como la difusión del Mn es muy lenta puede dar lugar a una zona enriquecida de Mn en la austenita y por tanto el cambio composicional en C de la austenita es el responsable de la observación del fenómeno de la divergencia.

Esta morfología inusual de la perlita también fue observada por Mannerkoski [77] en aleaciones con alto contenido en Cr y por Fridberg y Hillert en aceros hipoeutectoides con alto contenido en Si [62].

Posteriormente, Hillert llevó a cabo un detallado estudio sobre el efecto de los elementos aleantes en el crecimiento de la perlita [11] y aportó una explicación cualitativa para justificar las observaciones experimentales de la divergencia a partir de un esquema del diagrama de fases de la aleación Fe-C-Mn. Concluyó que la causa del crecimiento de la perlita bajo condiciones de estado no estacionario y de divergencia en las láminas se debe al cambio continuo de la composición de C en la austenita. Es decir, que las condiciones de EL en la intercara austenita/perlita varían con el transcurso de la transformación.

De este trabajo también se concluye que la perlita divergente se forma cuando la aleación se sitúa por encima del límite más bajo de la temperatura Ae_1 . Por el

² Para un campo trifásico donde coexisten las fases $\gamma+\alpha+\theta$, la temperatura eutectoide no viene determinada por un único punto invariante si no que tendremos un intervalo de composiciones y temperaturas que determinan el intervalo de la descomposición eutectoide. Tendremos un límite superior y un límite inferior para Ae_1 .

Capítulo 1

contrario, cuando se obtiene perlita (bajo el régimen de partición) por debajo del límite inferior de la temperatura Ae_1 , ésta crecerá bajo condiciones de estado estacionario y con un espaciado interlaminar constante.

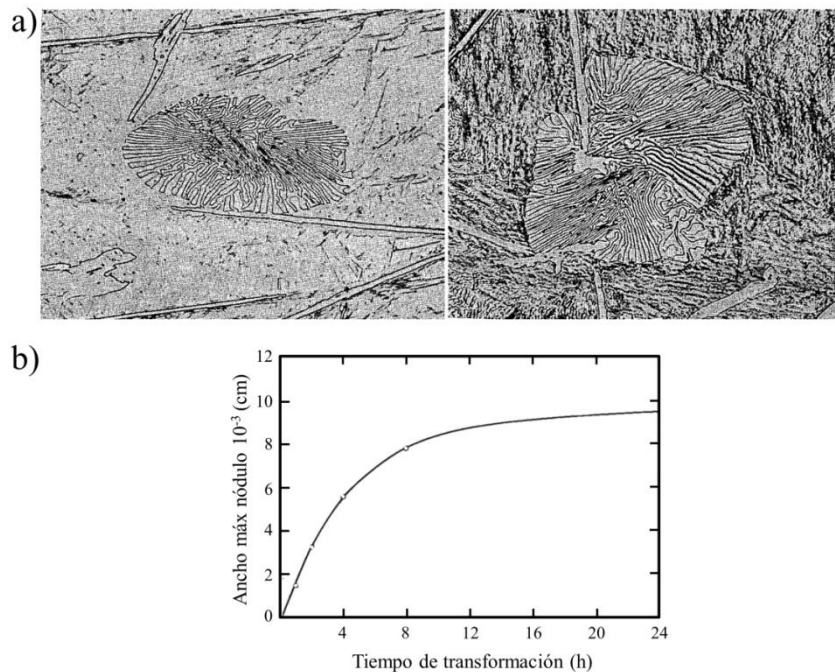


Figura 1.18 a) Micrografías ópticas de una aleación Fe-1C-5Mn (%peso) transformada a 680°C durante 24 h donde puede verse que el espaciado interlaminar no es constante a lo largo del nódulo perlítico. b) Variación del ancho máximo de nódulo de perlita con respecto al tiempo de transformación [2].

Sin embargo, en el trabajo de Cahn *et al.* [76] se encuentra perlita divergente en una aleación 0.6C-5.2Mn (%.peso) para temperaturas inferiores al límite inferior de la temperatura Ae_1 . Hillert argumentó que los resultados aportados para este caso no eran valores reales de divergencia ya que en las micrografías que aportaban (ver Figura 1.19) pude verse que existe un pinzamiento entre las colonias perlíticas. Por tanto, por debajo del límite inferior de la temperatura Ae_1 no cabe esperar divergencia y el efecto de la divergencia de las láminas se debe al pinzamiento del frente de avance de distintas colonias. Finalmente, a partir de resultados experimentales obtenidos por otros autores sobre la transformación perlítica, Hillert construyó un diagrama de fases (ver Figura 1.20) donde define el

límite de las diferentes regiones de composición y temperaturas para las cuales se obtiene perlita constante bajo régimen de partición y no partición y perlita divergente.



Figura 1.19 micrografía obtenida mediante réplicas de TEM para una aleación Fe-C-Mn transformada a 550°C durante 24h [76].

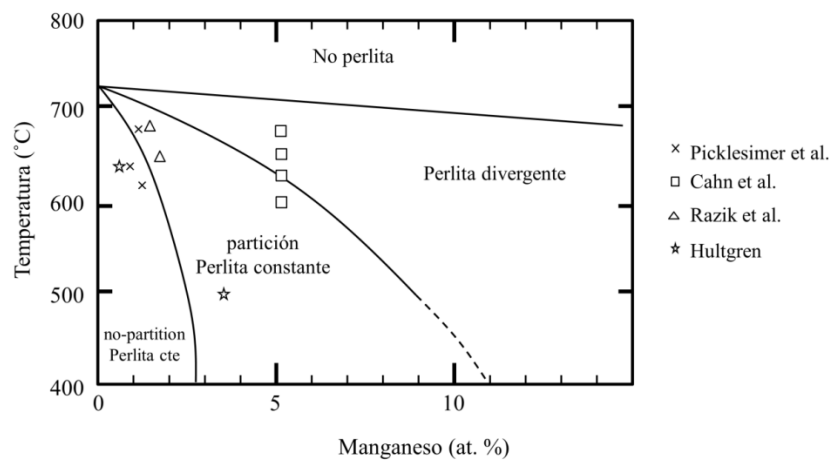


Figura 1.20 Comparación entre los resultados experimentales y valores teóricos para las regiones donde se puede obtener distintos tipos de perlita en función de la temperatura y la composición en Mn.

Recientemente, Hutchison *et. al.* observaron la existencia de perlita divergente en un aleación Fe-0.85C-11.56Mn (%. peso) por encima del límite superior de la temperatura Ae_1 [78] argumentando que a pesar de que la aleación se encuentra

por encima del campo trifásico, localmente se pueden obtener condiciones de divergencia en la intercara austenita/perlita.

1.7 DIVERGENCIA EN OTROS SISTEMAS

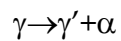
Existen tres aspectos críticos para poder obtener estructuras laminares que exhiban una morfología divergente. El primero de ellos es que existan al menos dos solutos y que uno de ellos tenga una movilidad muy superior al otro. El segundo es que la difusión del elemento con menor difusividad sea la etapa limitante de la transformación laminar. Y la tercera es que el producto laminar tenga una composición diferente a la composición de la fase madre. Por lo tanto, el fenómeno de la divergencia no es exclusivo de sistemas Fe-C-Mn ni de la descomposición eutectoide.

La descomposición eutectoide de la δ -ferrita es un agregado laminar constituido por austenita y un carburo (denominada como δ -perlita) y ha sido estudiada en aceros con alto contenido en Cr y en Mo [79, 80]. Esta transformación eutectoide tiene lugar a altas temperaturas (1100°C-800 °C) en aceros que contienen elementos aleantes que estabilizan la fase ferrítica y formadores de carburos. El hecho de que el C tenga una difusividad mucho más alta que los elementos aleantes y que la δ -perlita se forme con un contenido en C más elevado que la δ -ferrita son indicativos de encontrar divergencia. La formación de la δ -perlita requiere de largas distancias de difusión para el C, por lo que durante la transformación, la supersaturación de C en la δ -ferrita disminuye dando como resultado una divergencia en las láminas.

Fridberg *et al.* [81] analizaron la velocidad de crecimiento de un agregado laminar (γ +M₆C), resultado de la descomposición eutectoide de la δ -ferrita en una aleación Fe-C-Mo, en términos de las distancias de difusión del C en la matriz de

δ -ferrita. La aproximación teórica y los resultados de este trabajo son similares a los obtenidos para la formación de perlita divergente en un sistema Fe-C-Si [62].

La reacción celular (o reacción discontinua) implica la formación de un agregado laminar formado por la misma fase que la madre pero con diferente composición y un precipitado:



Existen en la literatura muchos trabajos sobre la morfología y cinética de esta transformación que normalmente se da en aleaciones binarias. La mayoría de los resultados concluyen que esta transformación celular ocurre con una velocidad y un espaciado interlaminar constantes para una temperatura dada. Pero también se encuentran trabajos donde se observa el fenómeno de divergencia para estos sistemas [82, 83].

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La motivación de este trabajo surgió al estudiar la transformación perlítica en aceros de nueva generación como son los “aceros ligeros” o las aleaciones del sistema Fe-C-Mn-Al. Las aleaciones del sistema Fe-Mn-Al-C, a las que pertenecen los aceros austeníticos 20-30Mn-3Al, también conocidos como aceros TWIP (del acrónimo inglés TWining Induce Plasticity), presentan una alta combinación de ductilidad y resistencia mecánica, lo que les hace muy atractivos para la industria del automóvil por su baja densidad [84] como consecuencia de su contenido en Al y Mn. El gran radio atómico del Al, y en menor medida del Mn, en comparación con el radio atómico del Fe, hacen que se produzca una reducción de peso específico como se observa en la Figura 2.1, donde se ha determinado un valor mínimo de densidad (ρ) $\rho = 6.5 \text{ g.cm}^{-3}$ para altos contenidos en Al (Al \approx 12%).

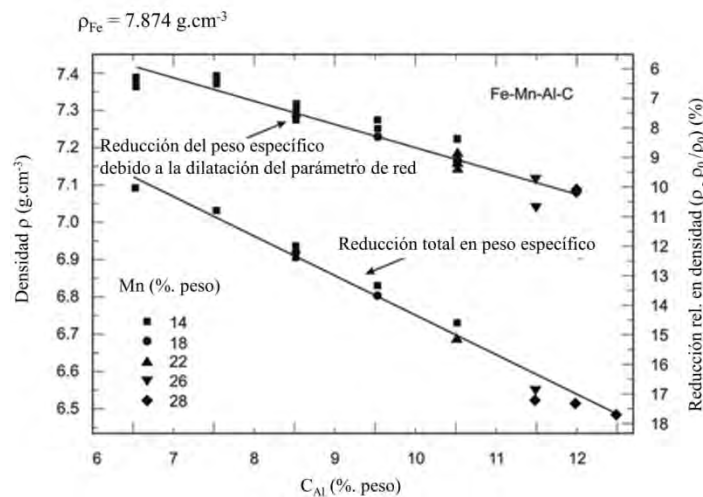


Figura 2.1 Densidad en función de la concentración de Al para diversas aleaciones Fe-xMn-yAl-zC con contenidos en Mn entre 14-28% en peso.

Aunque son numerosos los trabajos que se han publicado en la literatura sobre el comportamiento mecánico de estos aceros [85], son pocos los que se han dedicado a investigar la formación de microestructuras laminares, y menos aún,

Capítulo 2

los que se han centrado en estudiar los mecanismos de formación de tales estructuras. Por lo tanto, se pretende estudiar la cinética y termodinámica de la transformación perlítica en este tipo de aleaciones cuaternarias para concluir si sigue las mismas pautas que la transformación perlítica en otros sistemas de menor complejidad. Además, se analizará la viabilidad de obtener perlita formada por láminas alternas de ferrita y un carburo distinto de la cementita.

El principal objetivo de este trabajo se centra en estudiar los mecanismos que gobiernan la descomposición eutectoide en sistemas Fe-C-X-Y, donde X e Y son distintos elementos aleantes. A pesar de que la transformación perlítica es una de las transformaciones en aceros que más se ha estudiado, todavía hoy quedan algunos aspectos que requieren de un estudio en detalle para conocer en profundidad la cinética y la termodinámica que hay detrás de esta transformación.

Uno de los aspectos que se abordan es revisar la literatura sobre la teórica clásica de la transformación perlítica para comprobar si explica y concuerda con los resultados experimentales obtenidos. Mediante el control de los parámetros termodinámicos y cinéticos se busca favorecer ciertas condiciones extremas de partida para que tenga lugar la transformación perlítica en mayor o menor grado y con distintas morfologías finales. El objetivo es tratar de ver si la teoría clásica predice y explica los resultados obtenidos cuando partimos de dos condiciones de TGA muy distintas.

Otro de los aspectos que se trata en esta tesis es analizar en profundidad el mecanismo que rige la formación de perlita divergente. Como primera aproximación, y por simplicidad a la hora de entender y establecer las bases de la formación de perlita divergente, se seleccionó una aleación ternaria del tipo Fe-C-Mn. Como segunda aproximación, y para estudiar el efecto de los elementos aleantes o la partición de soluto en estructuras laminares se diseñó una aleación ligera Fe-C-Mn-Al.

En las transformaciones de fase en aceros tanto en tratamientos isotérmicos a baja temperatura como en ciclos de enfriamiento continuo a bajas velocidades, tiene lugar la precipitación de carburos del tipo MC , M_3C , M_5C_2 , M_7C_3 y $M_{23}C_6$ [86-89]. El carburo del tipo M_3C , conocido como cementita cuando $M = Fe$, presenta una estructura cristalina ortorrómbica y es uno de los carburos mejor conocidos en los aceros. [90] Cuando un acero con un contenido en carbono cercano al 0.77 % en peso se enfría a temperaturas inferiores a la temperatura eutectoide, la austenita se encontrará sobresaturada simultáneamente con respecto a la ferrita y a la cementita, con lo que se formará la microestructura eutectoide conocida como perlita, es decir, $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$.

Con respecto al sistema Fe-Mn-C, la transformación eutectoide tiene lugar con la formación de carburos del tipo M_3C con un alta concentración de Mn, mientras que la concentración es baja en la ferrita adyacente [91]. Esto implica un proceso de difusión del Mn durante la formación de la perlita.

Por otro lado, son los carburos κ (Fe_3AlC) [92] y $M_{23}C_6$ [93] los responsables de la formación de estructuras laminares tipo perlítico, en los aceros ligeros Fe-C-Mn-Al después de tratamientos isotérmicos a bajas temperaturas (Figura 2.2). El carburo κ tiene una estructura cristalina tipo L12 y precipita de forma homogénea en la fase matriz del acero [94]. Por otro lado, los carburos $M_{23}C_6$ con una estructura cristalina compleja FCC [87], nuclean y crecen en las fronteras de grano de la fase austenita.

Cahn y Hagel [2] proporcionan una extensa revisión de la teoría de la reacción de descomposición de la austenita en perlita por procesos de difusión en su trabajo clásico "Austenite Decomposition by Diffusional Processes". Presentaron un modelo de transformación perlítica válido sólo para composiciones de partida del eutectoide o cercanas, donde la fase matriz (austenita) no está sometida a un fuerte gradiente en el potencial químico de carbono durante el proceso de nucleación. Este gradiente puede tener un efecto significativo en la formación

Capítulo 2

inicial de cementita, y desde luego no es extrapolable para formaciones laminares tipo perlita como las descritas en párrafos anteriores para sistemas Fe-C-Mn-Al.

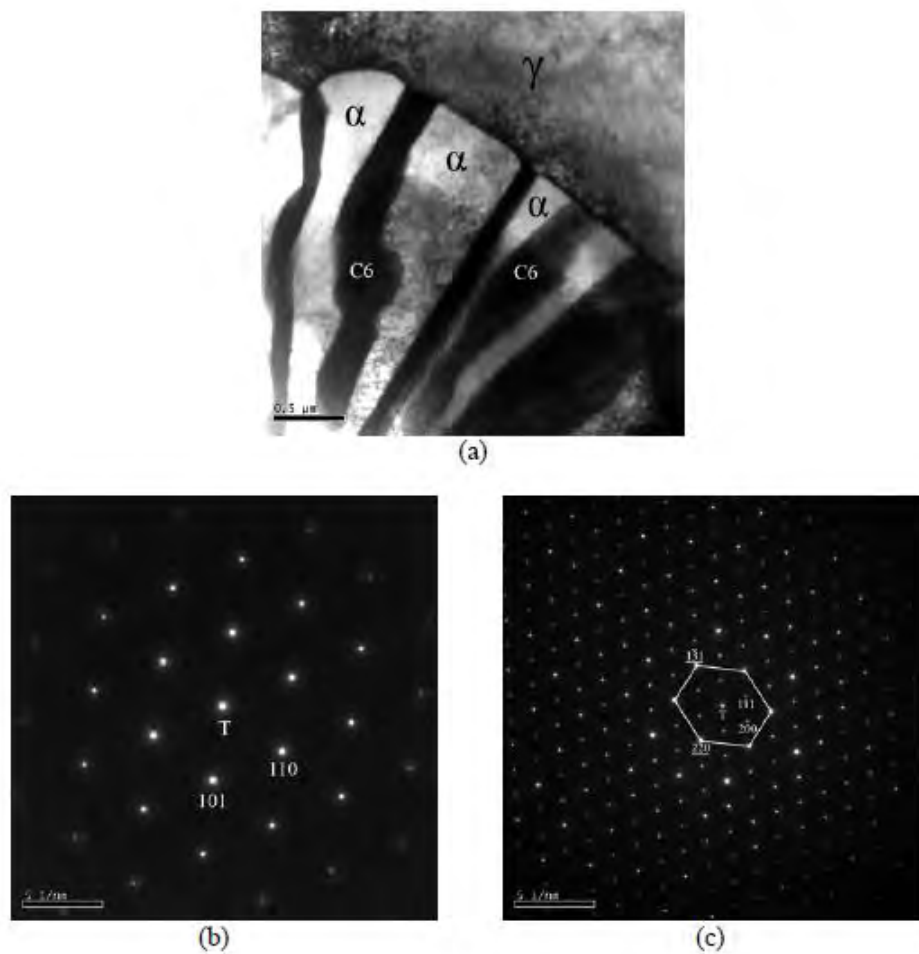


Figura 2.2 Análisis TEM de un acero Fe-13Mn-3Al-0.63C tratado isotérmicamente a 600 °C. (a) Imagen de campo oscuro (BF) de perlita ($\alpha + M_{23}C_6$) y γ , (b) diagrama de difracción del área seleccionada (SAD) de ferrita [111] (T: haz transmitido), (c) SAD tomado en [011] y [114] del carburo $M_{23}C_6$. Existen maclas FCC que aparecen subrayadas.

Krielaart [95] y colaboradores, por otro lado, desarrollaron en los años 90 un modelo para el crecimiento de ferrita extrapolable a sistemas Fe-X-Y-C (donde X e Y pueden ser Mn, Al, Mo y Cr). De su trabajo se puede deducir un criterio para la formación de perlita. De Krielaart se deduce que hay una discontinuidad en el potencial químico de Fe y C en la intercara α/γ en lugar de las condiciones de equilibrio local o paraequilibrio [96]. A medida que la austenita se enriquece, la diferencia en el potencial químico de carbono a través de la frontera entre α/γ

tiende a cero, y cuando el potencial químico del carbono llega a cero es cuando comienza la formación de perlita, o estructuras eutéctoides laminares tipo perlita.

Por último, Capdevila [97] y colaboradores han propuesto una combinación de condiciones que se deben cumplir en la intercara α/γ para que se forme perlita (o microestructuras laminares tipo perlita) sobre la misma intercara α/γ en movimiento. En un sistema Fe-C-Mn, y utilizando el modelo de soluciones regulares de Hillert-Staffanson, se calcula el potencial químico de cada componente (es decir, Fe, C y Mn) en las fases γ , α y carburo (en el caso del sistema Fe-Mn-C tipo M_3C), ya sea para condiciones de EL o PE. Como primer criterio se aplicó la extrapolación Hultgren por debajo de la temperatura del eutéctoides (Ae_1) bajo condiciones de EL o PE. El segundo criterio empleado es considerar que la velocidad de migración de la intercara α/γ debe caer por debajo del tiempo necesario para que un embrión del carburo (Fe_3C , M_3C , $M_{23}C_6$,...) pueda nuclear sobre dicha intercara móvil. Cuando se cumplen ambas condiciones, la perlita comienza a formarse.

Por lo tanto, el trabajo a desarrollar en esta tesis trata de resolver cuatro preguntas fundamentales:

1. ¿Tiene el tamaño de grano austenítico previo un efecto sobre la cantidad de ferrita proeutectoide y perlita formada, y por tanto sobre la proporción de fases en la microestructura laminar final en un acero hipoeutéctoides?
2. ¿Tiene el tamaño de grano austenítico previo una influencia sobre la velocidad de crecimiento de la ferrita y por tanto sobre las condiciones necesarias para que se produzca la formación de una microestructura laminar tipo perlita?
3. ¿Cumple la transformación eutéctoides $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C_6$ típica de los aceros Fe-Mn-Al-C y Fe-C-Mn los criterios de LE o PE? Es decir, ¿hay partición de elementos durante la transformación de descomposición de la austenita?

4. ¿Cuál es el mecanismo, termodinámica y cinética de la perlita divergente en un sistema ternario Fe-C-Mn y en un sistema cuaternario Fe-C-Mn-Al? ¿Se mantienen las relaciones de orientación típicas de la perlita en estas aleaciones?
5. ¿Puede darse la descomposición eutectoide $\gamma \rightarrow \alpha + \text{carburo}$, con carburos del tipo $M_{23}C_6$ o carburos κ en el sistema Fe-C-Mn y Fe-Mn-Al-C?

3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 MATERIALES

La composición química de los aceros estudiados en esta tesis con el fin de comprender los procesos inherentes a la transformación perlítica se muestra en la Tabla 3.1. Se han elegido tres aleaciones de tal manera que una de ellas tiene una composición hipoeutectoide y las otras dos tienen una composición cercana al eutectoide y un elevado contenido de Mn y Al.

Con respecto a la nomenclatura de los aceros, las tres primeras letras PER hacen referencia a que son aceros perlíticos, y las siglas Mn y Al hacen referencia al alto contenido en dichos elementos aleantes. El acero PER tiene una composición hipoeutectoide y bajo contenido en Mn. Los aceros PER-Mn y PER-Al presentan una composición similar en C y Mn con la diferencia de que el acero PER-Al contiene además Al.

El rango de composiciones elegido permite evaluar el efecto de la naturaleza de los distintos elementos aleantes (gammágeno y alfágeno) en la transformación perlítica.

Tabla 3.1 Composición química de los aceros estudiados

Acero		C	Mn	Al	Fe
PER	% peso	0.44	1	-	balance
	% at.	2	1	-	balance
PER-Mn	% peso	0.65	9.72	-	balance
	% at.	2.98	9.66	-	balance
PER-Al	% peso	0.63	9.82	4.60	balance
	% at.	2.74	9.30	8.86	balance

Los aceros PER-Mn y PER-Al fueron suministrados por la empresa Acerinox en forma de lingotes de dimensiones 11x50x180 mm, que se fabricaron mediante un proceso de colada y forja para eliminar la estructura dendrítica de solidificación. Finalmente, tras el proceso de forja, los lingotes fueron sometidos a un tratamiento de recocido para su homogenización a 1200 °C durante 24 horas y posterior enfriamiento lento en el interior del horno. El acero PER se fabricó mediante la ruta convencional de laminado en caliente con una reducción del espesor del 87.6%. Este acero se homogeneizó a una temperatura de 1200 °C durante 3 horas.

3.2 TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Con el objetivo de estudiar el efecto del tamaño de grano austenítico en la transformación perlítica se diseñaron dos tratamientos de austenización para generar dos TGA bien diferenciados. Para ello, muestras cilíndricas de 3 mm de diámetro y 12 mm de longitud del acero PER fueron austenizadas a 1200 °C y 900 °C en un dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT-1000 [98].

Tabla 3.2 Condiciones de austenización y tamaño de grano austenítico obtenido para los distintos aceros estudiados.

Acero	T^γ (°C)	Tiempo (s)	TGA (μm)
PER	1200	120	120
PER	900	120	5
PER-Mn	1050	300	140
PER-Al	1200	86400	450

Para el caso del acero PER-Mn se seleccionó una temperatura de austenización (T^{γ}) de 1050 °C y para el acero PER-Al no se llevaron a cabo tratamientos de austenización porque el estado de recepción de este acero es una matriz austenítica, con lo que el TGA empleado fue el del estado de recepción. Las condiciones de austenización, así como el TGA obtenido vienen resumidas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.3 Tratamientos isotérmicos realizados en los aceros PER, PER-Mn y PER-Al

Acero	T ^a isoterma (°C)	Tiempo	Equipo
PER	560		DT-1000
	610		
	660	Interrumpidos entre 7 y 1800 s	
	690		
	715		
PER-Mn	600	Interrumpidos entre 6 y 36 h	BÄHR
	450	Interrumpidos entre 14 h y 14 días	
PER-Al	670	Interrumpidos entre 3 y 30 días	HORNO
	550	Interrumpidos entre 13 h y 6 días	
	450	Interrumpidos entre 6 h y 92 días	

El grano austenítico previo fue revelado mediante la técnica de ataque térmico [99], y se midió a partir de micrografías ópticas y con un *software* analizador de imágenes *Image Tool*.

Con respecto a los tratamientos isotérmicos, estos se diseñaron a partir de los diagramas de fase calculados con el software Thermocalc, con el objetivo de seleccionar rangos de temperaturas en los cuales la aleación caiga en una región bifásica ($\alpha+\theta$), trifásica ($\gamma+\alpha+\theta$), fuera o dentro de la extrapolación de Hultgren.

Los tratamientos isotérmicos (ver Tabla 3.3) se llevaron a cabo en el dilatómetro Adamel Lhomargy DT-1000, dilatómetro Bähr 805 A/D y en un horno Carbolite CTF 12/65/550 en atmósfera de aire.

Para el caso del acero PER, la cinética de la transformación perlítica se estudió mediante la combinación del análisis dilatométrico y metalográfico.

3.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.3.1 Microscopía óptica (MO)

La cantidad de fase transformada a las diferentes temperaturas ensayadas fue determinada mediante conteo manual de puntos sobre micrografías ópticas (MO) y de barrido [100]. Para ello, las muestras fueron embutidas en baquelita, desbastadas y pulidas metalográficamente con pasta de diamante hasta 0,5 μm en diferentes pasos. Finalmente, se realizan ciclos de ataque con picral al 2 % y pulido para su posterior observación y caracterización.

La caracterización de las muestras por MO se ha llevado a cabo a partir de micrografías obtenidas por una cámara acoplada a un microscopio Nikon EPIPHOT 200, microscopio óptico de carga inversa cuyas características son: magnificación hasta $\times 1000$, campo claro, campo oscuro, luz polarizada, nomarski, sistema de adquisición de imagen por cámara de video de 3 Mb, tratamiento y adquisición de imagen en tiempo real mediante software Perfect Image de Clara Vision.

3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) / Scanning Electron Microscopy (SEM).

La caracterización microestructural del espaciado interlaminar así como del tamaño de colonia perlítico se llevó a cabo a partir de micrografías de SEM [100-102]. Estos análisis se llevaron a cabo con un microscopio electrónico de barrido JSM 6500F de emisión de campo operando a 7 kV ubicado en las instalaciones del CENIM-CSIC.

3.3.3 Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD)

La difracción de electrones retrodispersados permite analizar la superficie de materiales policristalinos para la determinación rutinaria de orientaciones de granos individuales, textura local y la identificación de fases y su distribución. Los electrones retrodispersados por un material policristalino cuando es irradiado con un haz de electrones forman unos patrones conocidos como patrones de difracción de Kikuchi. Estos patrones, que se generan en una pantalla de fósforo, pueden interpretarse como la proyección gnómica de la red cristalina. Cada banda formada representa la proyección de un plano cristalográfico. Los ángulos que forman las normales a los planos de proyección equivalen a los ángulos que forman sus respectivos planos cristalográficos. Por otro lado, el ancho de cada banda de Kikuchi (para una tensión de aceleración determinada, y por tanto para una longitud de onda determinada) es inversamente proporcional a la distancia interplanar.

Para la obtención de un mapa EBSD, donde se representan los granos de cada fase con sus respectivas orientaciones, se realiza un barrido sobre un área de la superficie del material. El haz se mueve punto por punto sobre los centros de los cuadrados de una retícula cuyo tamaño decide el usuario, siendo el tamaño de paso, *step size*, la longitud de los lados de estos cuadrados o píxeles. El sistema recoge un patrón de difracción en cada punto e identifica las bandas de Kikuchi

Capítulo 3

de mayor intensidad y contraste respecto del fondo continuo o *background* y se comparan los ángulos entre las bandas y sus anchos con los de patrones ideales de la fase o fases que se sabe que están presentes en la microestructura. Si la indexación tiene éxito, queda determinada la fase y orientación cristalográfica correspondiente a ese punto, las cuales son descritas por los tres ángulos de Euler ($\varphi_1, \Phi, \varphi_2$) [103].

Los electrones retrodispersados proceden de un volumen de interacción del material con el haz incidente de entre 5 y 20 nm de profundidad (depende de la tensión de aceleración aplicada, aumentando cuando esta lo hace) y un área del mismo orden que el tamaño del haz o *spot size* (sección transversal del haz de electrones incidente).

Hay que señalar, que la muestra debe inclinarse 70° respecto del haz incidente, con lo que se produce una distorsión en el haz, que pasa a tener forma de elipse, y por tanto no se tiene la misma resolución en vertical y en horizontal en los mapas de EBSD [104]. El tamaño de haz adecuado es un compromiso entre la resolución espacial necesaria, función del tamaño de las características microestructurales más pequeñas que se desean observar, y la intensidad de electrones mínima aceptable para conseguir patrones de difracción con bandas de Kikuchi de suficiente intensidad. Tamaño de haces mayores empeoran la resolución espacial pero dan lugar a un mayor número de electrones retrodispersados, con lo que mejora la calidad de los patrones de difracción. Por otro lado, un tamaño de haz menor obliga a disminuir la distancia de trabajo, que es la distancia entre la superficie de la muestra y las lentes finales, con el fin de evitar aberraciones. Al disminuir la distancia de trabajo, se pierde profundidad de campo, con lo cual el haz solo estará bien enfocado en áreas de barrido pequeñas [105].

Las figuras de polos (PF pole Figure) (hkl) (Figura 3.1a) representan la orientación de un plano normal dado (polo) respecto al sistema de referencia de la muestra sobre una proyección estereográfica. Una figura de polos es una proyección estereográfica que muestra la distribución de polos, o las normales a los planos, de una familia de planos cristalinos específica, usando los ejes de la muestra como ejes de referencia [106]. En una figura de polo inversa (IPF inverse pole figure), (Figura 3.1b), se registra la densidad de los polos de los planos {hkl}, paralelos a una superficie dada de la muestra, sobre un triángulo característico del sistema cristalino del material. Se conoce como figura de polo inversa porque es la normal a la superficie que barre el triángulo de orientaciones en busca de aquellas que representan la textura.

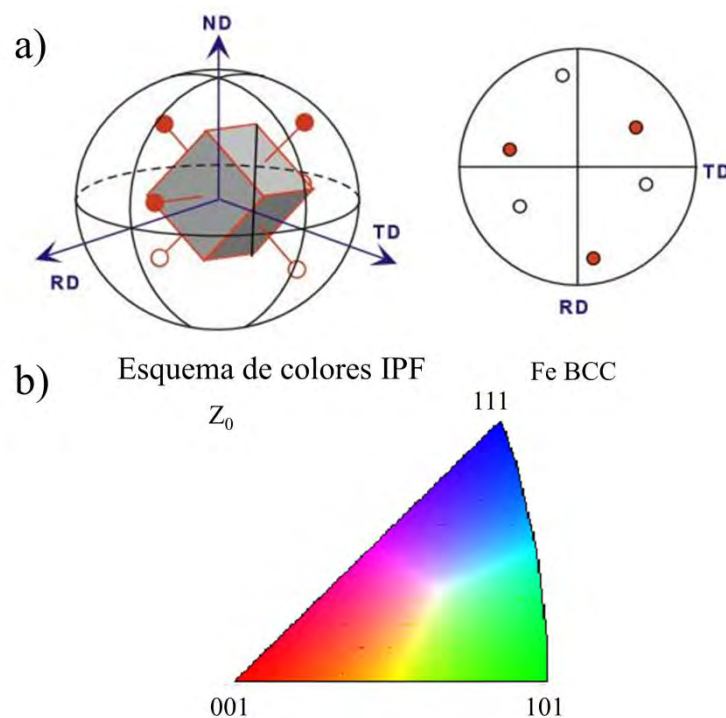


Figura 3.1 a) Figura de polos para un cristal con simetría cúbica. b) Figura IPF para un cristal con simetría cúbica

Se han empleado las IPF y PF para establecer las relaciones de orientación entre la ferrita y la cementita.

Para llevar a cabo este estudio se utilizó un microscopio electrónico de barrido de Emisión de Campo JEOL con detector de electrones retrodispersados (BSE) y detector de rayos X (EDS) ubicado en el centro de microscopía de la universidad Politécnica de Valencia.

Al tener acoplado estos dos tipos de detectores seremos capaces de obtener simultáneamente mapas composicionales y mapas cristalográficos por lo que podremos identificar y estudiar las RO de las fases así como su composición química.

3.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) / Transmission Electron Microscopy (TEM)

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis se han empleado tres microscopios electrónicos de transmisión diferentes. Un microscopio JEOL JEM-2010 con una tensión de 200 kV y un Jeol JEM-3000F operando a 300 keV ubicados en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) y, por último, un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo con aplicaciones de barrido (HR-TEM) Philips Tecnai F30 ubicado en la National Taiwan University (Taiwán).

El microscopio Jeol JEM-3000F se trata de un microscopio de alta resolución (HRTEM – *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). La resolución entre puntos alcanzable (0.17 nm), combinado con un giro de la muestra de $\pm 25^\circ$ confieren a este microscopio excelentes características para trabajos de alta resolución. Tiene instalada una unidad STEM y detectores de campo oscuro de ángulo alto e intermedio (HAADF y LAADF). Desde el punto de vista analítico tiene acoplados un detector de XEDS y un espectrómetro ENFINA. La utilización conjunta de estos espectrómetros junto con la unidad de STEM y los detectores de campo oscuro asociados, permiten llevar a cabo caracterización química a nivel atómico.

La composición de la intercara austenita/perlita, así como la cristalografía o RO se estudiaron con el uso de esta técnica.

Para la obtención de láminas delgadas de calidad adecuada para su observación y su análisis en TEM, se han seguido las siguientes etapas de preparación:

- 1) Desbaste: Se rebajan discos de 3 mm de diámetro y aproximadamente 400-500 μm de espesor mediante desbaste mecánico, hasta un espesor de 30 μm .
- 2) Electropulido por doble chorro: El objetivo de esta etapa es perforar la muestra de tal forma que la zona próxima al orificio sea lo suficientemente delgada y transparente a los electrones sin provocar daños mecánicos en la muestra. En este trabajo, se ha empleado un equipo de pulido electrolítico de doble chorro Struers Tenupol 5. La probeta se sumerge en una solución de 10 % ácido perclórico, 90 % ácido acético a una temperatura de entre 15 y 20 °C. El voltaje de pulido se encuentra en torno a 20-30 V. El electrolito es bombeado en ambas caras del disco hasta que se forma un orificio en su centro. Cuando la máquina detecta el paso de luz a través de la muestra mediante una célula fotoeléctrica, el electropulido se para automáticamente. A continuación se retira el disco del electrolito y se lava la probeta con etanol.
- 3) Adelgazamiento iónico: Para el proceso de adelgazamiento iónico se ha utilizado un Sistema de Adelgazamiento Iónico de Precisión (Precision Ion Polishing System, PIPS). El adelgazamiento hasta alcanzar la transparencia electrónica fue conseguido utilizando un adelgazador iónico GATAN modelo 691 PIPS, mediante bombardeo de la muestra con iones de Ar^+ , que se hacen incidir sobre la muestra con un determinado ángulo y voltaje de aceleración. El proceso finaliza cuando se logra hacer un orificio en el centro de la muestra, siendo éste de dimensiones reducidas y en cuyas

inmediaciones el espesor de la muestra no llega a superar los 10 nm (esto es conocido como playa)

El bombardeo iónico se realiza en una cámara de vacío y atmósfera inerte de argón. El voltaje de aceleración es de 5 kV y la intensidad de la corriente 1 mA. El ángulo que forman la muestra y el haz incidente no es superior a 8°.

3.3.5 Tomografía de sonda atómica en 3D (APT)

Una sonda atómica de 3D es la combinación de un microscopio iónico (FIM – Field Ion Microscope) y un espectrómetro de masas que mide, cuantitativamente, la composición elemental con una resolución atómica. El concepto de sonda atómica en 3D fue desarrollado entre los años 1983-1986 [107], como un instrumento para poder analizar átomo a átomo diferentes zonas de forma simultánea.

Las mejoras en la instrumentación llevadas a cabo en los últimos años han supuesto un avance significativo en términos de rendimiento de análisis, resolución de masa y de campo visual, y han hecho de esta técnica un instrumento imprescindible para la caracterización y el análisis a escala atómica de metales y materiales avanzados que requieren una alta diferenciación de masa y flexibilidad [108-110].

Las muestras presentan forma de aguja con una punta de 50 a 200 nm, se encuentran en una cámara de alto vacío y a temperaturas criogénicas. En estas condiciones, cuando se aplica un voltaje pulsado de 4-10 kV, se produce un campo eléctrico intenso en la muestra capaz de ionizar átomos de la punta que viajan repelidos en trayectorias casi radiales, golpeando la pantalla y produciendo así una imagen de los átomos individuales de la superficie de la muestra.

La Figura 3.2 muestra un esquema de la técnica de tomografía de sonda atómica.

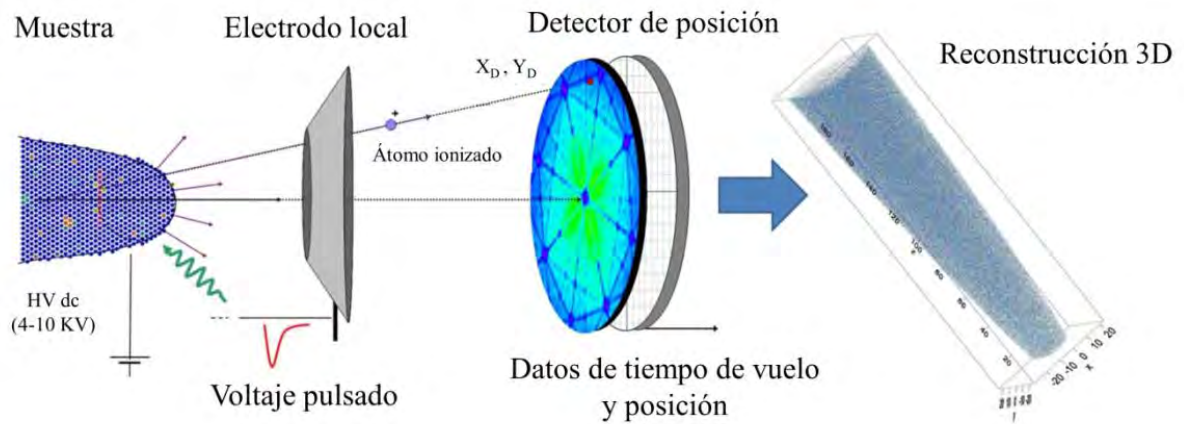


Figura 3.2 Esquema de la técnica de tomografía de sonda atómica

Todos los iones producidos son separados en un espectrómetro de masas de acuerdo con su razón masa/carga (m/n). La masa se expresa en unidades de masa atómica (u) o Dalton (Da) ($1u = 1Da = 1,6654 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) de manera que la razón m/n se expresa en Thompson ($\text{Th} = \text{Da}/n$). Los iones así separados son detectados como corrientes iónicas cuyas intensidades son proporcionales a sus abundancias respectivas. Procesando esta información se obtiene un espectro de masas, tal como se muestra en la Figura 3.3.

A partir del tiempo necesario para atravesar la longitud del tubo o tiempo de vuelo de los iones podemos determinar la naturaleza del átomo correspondiente. El tiempo de vuelo depende del valor de la razón m/n de cada ión. Para iones con carga unitaria ($n=1$; $m/n=m$), el tiempo necesario para recorrer la distancia de la fuente al detector depende de su masa, de manera que mientras mayor sea ésta, más lentamente se moverá el ión en su vuelo al detector. Igualando la energía potencial de un ión acelerado por el campo eléctrico aplicado a la muestra, a la energía cinética del ión, podemos obtener la relación entre la naturaleza del ión detectado y su tiempo de vuelo, t :

$$\frac{m}{n} = CV \left(\frac{t}{d} \right)^2 \quad 3.1$$

donde V es el voltaje de aceleración de los iones en kV, d es la distancia de la fuente de ionización al detector en mm y C es una constante conocida ($C=0,19$).

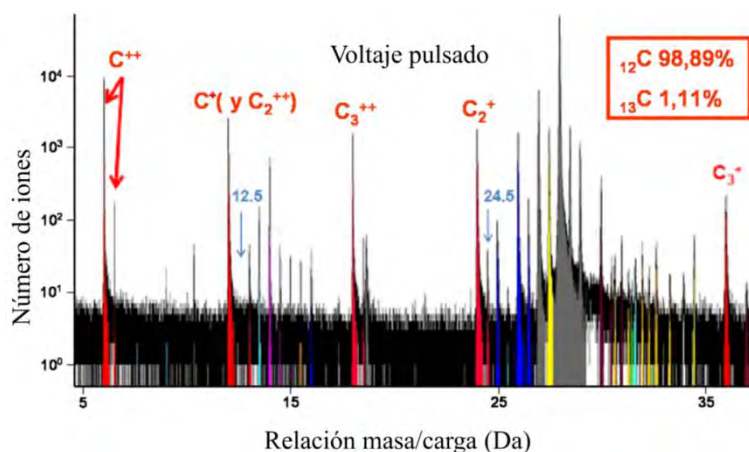


Figura 3.3 Ejemplo de espectro de masas indicando la posición de los picos que permiten identificar iones moleculares del C.

Es importante señalar que en la asignación de los picos del espectro de masas hay que tener en cuenta posibles solapamientos de picos con m/n similar, y aquellas derivadas de la formación de iones moleculares. Así los picos del espectro de masas correspondiente al C presentan los siguientes m/n : 6 Da para C^{++} , 12 Da para C^+ o C_2^{++} , 18 Da para C_3^+ , 24 Da para C_2^+ , 36 Da para C_3^+ y 48 Da para C_4^+ , como se observa en la Figura 3.3.

Una vez identificada la naturaleza de los átomos ionizados, es posible reconstruir en 3D la posición en la punta de todos los átomos evaporados. Las posiciones X e Y de los átomos en el volumen analizado se determinan a partir de las coordenadas x e y de impacto de sus correspondientes iones en el detector de posición (Figura 3.2) siguiendo las expresiones,

$$X = \frac{xd}{n} \quad 3.2$$

$$Y = \frac{yd}{n} \tag{3.3}$$

siendo d la distancia de vuelo y η el aumento, el cual viene dado por,

$$\eta = \frac{d}{\xi r_t} \tag{3.4}$$

donde ξ es un parámetro de proyección conocido como factor de compresión de imagen y r_t el radio de curvatura de la muestra. Por último, la posición Z se determina a partir de la secuencia de evaporación, de ahí la necesidad de que la extracción de los iones sea en forma de pulsos para que todos los iones salgan de la fuente de ionización simultáneamente.

Una de las herramientas más útiles para delimitar las fases presentes en la muestra son las denominadas superficies de isoconcentración, como se muestra en la Figura 3.4a. En esta representación en 3D, se identifican automáticamente superficies que delimitan fases con un contenido en soluto mayor o igual al seleccionado. En el caso del acero, regiones de la muestra con un contenido bajo en C corresponden a ferrita, mientras que regiones con un contenido en C superior al promedio del acero corresponden a austenita, regiones con un contenido próximo a 25 at. % corresponde a cementita y finalmente, regiones con un contenido en C próximo al contenido nominal del acero corresponden a martensita.

Por último, los histogramas de proximidad o *proxigram* como el de la Figura 3.4b [111] nos permiten representar la concentración de soluto en función de la distancia a una superficie de iso-concentración y así determinar perfiles de concentración de soluto a través de intercaras.

La preparación de muestras para su posterior análisis mediante tomografía de sonda atómica consiste en mecanizar la zona de interés mediante un microscopio

Capítulo 3

de haz de iones focalizados (FIB - Focused Ion Beam). De esta forma nos aseguramos de que la muestra que mecanizamos es una intercara del tipo austenita/perlita y estudiar posteriormente la composición de dicha intercara (ver Figura 3.5).

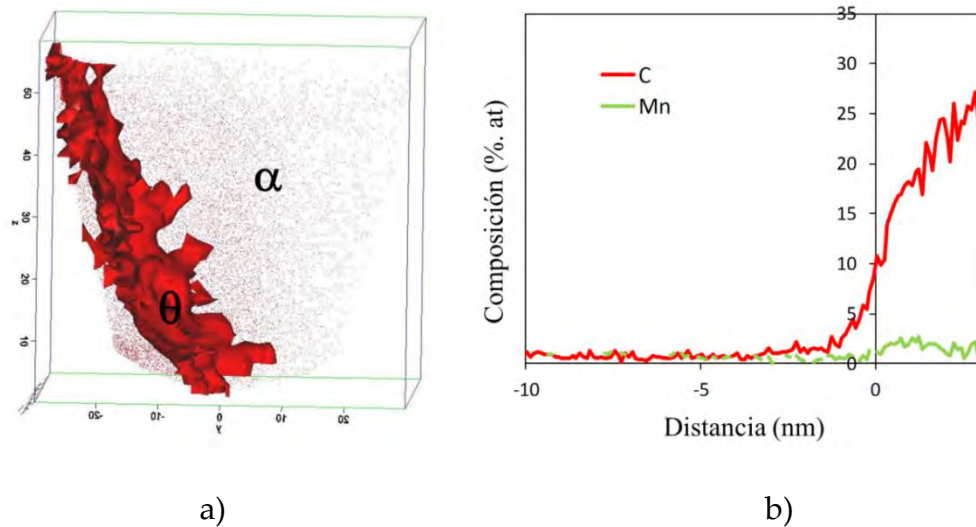


Figura 3.4 a) Superficie de isoconcentración 5 % at. C donde se muestra una intercara α/θ
b) diagrama de proximidad correspondiente que muestra las concentraciones de diferentes átomos de soluto (carbono y manganeso) a ambos lados de la intercara.

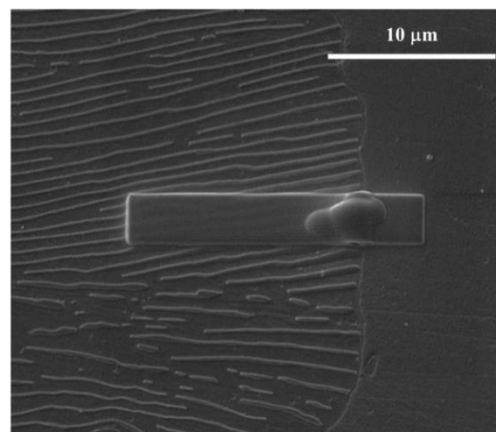


Figura 3.5 Micrografía de SEM donde se muestra una intercara austenita/perlita seleccionada para su posterior mecanizado mediante un microscopio de iones focalizados.

Finalmente, se lleva a cabo el proceso de anular milling para eliminar posibles capas superficiales de óxidos en la punta y para conseguir la morfología final de punta que se requiere para el estudio atómico de esta técnica [112, 113]. La Figura 3.6 muestra micrografías de la punta durante el proceso de micromecanizado con FIB (Figura 3.6a) y el aspecto de la punta al final del proceso del anular milling (Figura 3.6b).

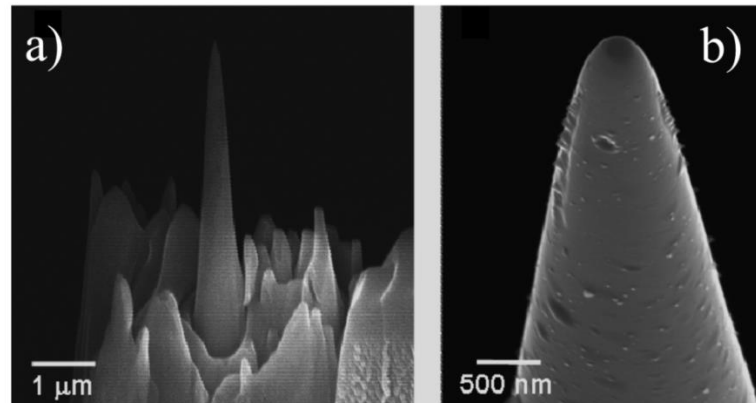


Figura 3.6 (a) Preparación de muestras de sonda atómica en forma de punta mediante micromecanizado con FIB; (b) aspecto de la punta al final del proceso del anular milling.

En este trabajo, el análisis atómico de la punta de estas muestras fue realizado en Oak Ridge National Laboratory usando la sonda atómica LEAP 4000X HR. Un láser UV enfocado sobre la punta garantiza condiciones óptimas de evaporación atómica; para ello, la temperatura de la muestra es fijada a 60 K. Asimismo, la velocidad de pulso y la fracción de pulso del LEAP se fijan a 200 kHz y a un 20 %, respectivamente.

3.3.6 Software de simulación termodinámica (THERMOCALC)

La respuesta a la cuestión sobre las fases presentes en un sistema y su estabilidad, ha estimulado el desarrollo de métodos de estudio cuyas raíces se encuentran en la termodinámica clásica, como son las técnicas CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams).

El enfoque CALPHAD se basa en el hecho de que un diagrama de fases es una manifestación de las propiedades termodinámicas de equilibrio del sistema, que son la suma de las propiedades de las fases individuales que constituyen el sistema. Por lo tanto, es posible calcular un diagrama de fases mediante la evaluación individual de las propiedades termodinámicas de todas las fases que coexisten en el sistema [114]. De los seis paquetes informáticos basados en el método CALPHAD disponibles en el mercado (FactSage, MTDATA, PANDAT, MatCalc, JMatPro, y Thermo-Calc), en este trabajo de tesis se ha empleado ThermoCalc como herramienta termodinámica para el diseño de aleaciones, modelización de diagramas de fase y cálculos de equilibrio.

La base de datos que se ha usado en este trabajo para llevar a cabo los cálculos termodinámicos es la TCFE7 que es la base de datos más idónea a la hora de estudiar aleaciones base hierro.

Con esta base de datos se han diseñado dos aleaciones ternarias Fe-C-Mn y una cuaternaria Fe-C-Mn-Al con el objetivo de conseguir aleaciones con composición eutectoide o cercana a la eutectoide para estudiar la transformación isotérmica de austenita en perlita.

Una vez seleccionadas las composiciones de interés, necesitamos calcular las secciones de isoconcentración para elegir las temperaturas a las cuales se realizarán los tratamientos isotérmicos. Una vez seleccionada dicha temperatura, trabajaremos con las secciones isotérmicas para estudiar la composición de las fases y la termodinámica de esta transformación.

A continuación se explica de forma detallada algunos de los cálculos que se han llevado con Thermocalc y el sentido termodinámico de cada uno de ellos:

- I. **Líneas de partición (LP):** como se vio en la sección 1.5, los mecanismos que rigen la transformación perlítica pueden ser ELCP o ELSP. Las

líneas de partición delimitan ambas regiones y nos permiten conocer a priori si existe el reparto o no de los elementos aleantes entre la fase madre y las fases formadas.

Por ejemplo, supongamos que queremos delimitar la zona de partición/no partición del Mn en la perlita para la aleación PER-Mn a la temperatura de 600 °C. Tendremos que calcular la línea de partición para el Mn con respecto a la ferrita y con respecto a la cementita.

El primer paso consiste en calcular la sección isotérmica a 600 °C para las fases ferrita y austenita y las correspondientes tie-lines³ (marcadas en rojo en la Figura 3.7 I).

A continuación se calcula una línea de isoactividad de carbono en la austenita (línea punteada negra) y se superpone en la sección isotérmica tal como se muestra en la Figura 3.7 II.

Se busca ahora el punto de corte de la línea de isoactividad con la línea de solubilidad de la γ/α y se identifica el extremo opuesto de dicha tie-line.

Finalmente se traza una línea recta desde el extremo de la tie-line hasta que corte con la línea de isoactividad, y el punto de corte (marcado en azul en la Figura 3.7 II) representa un punto de la línea de partición del Mn entre la austenita y ferrita. Esta metodología se repite para distintas líneas de isoactividad de carbono (ver Figura 3.7 III y IV) y el resultado de unir los distintos puntos de corte del extremo de las distintas tie-lines con su correspondiente línea de isoactividad es la línea de partición del Mn (línea marcada en azul en la Figura 3.8).

Si la aleación se sitúa por encima de esta línea el mecanismo predominante será ELCP y por tanto se espera un reparto del Mn entre la austenita y la ferrita. Por el contrario, si la aleación se sitúa por debajo

³ Una tie-line se define como la línea que une dos composiciones para las cuales dos fases pueden existir en equilibrio.

de esta línea, no se produce el reparto del Mn y por lo tanto el mecanismo de la transformación será ELSP.

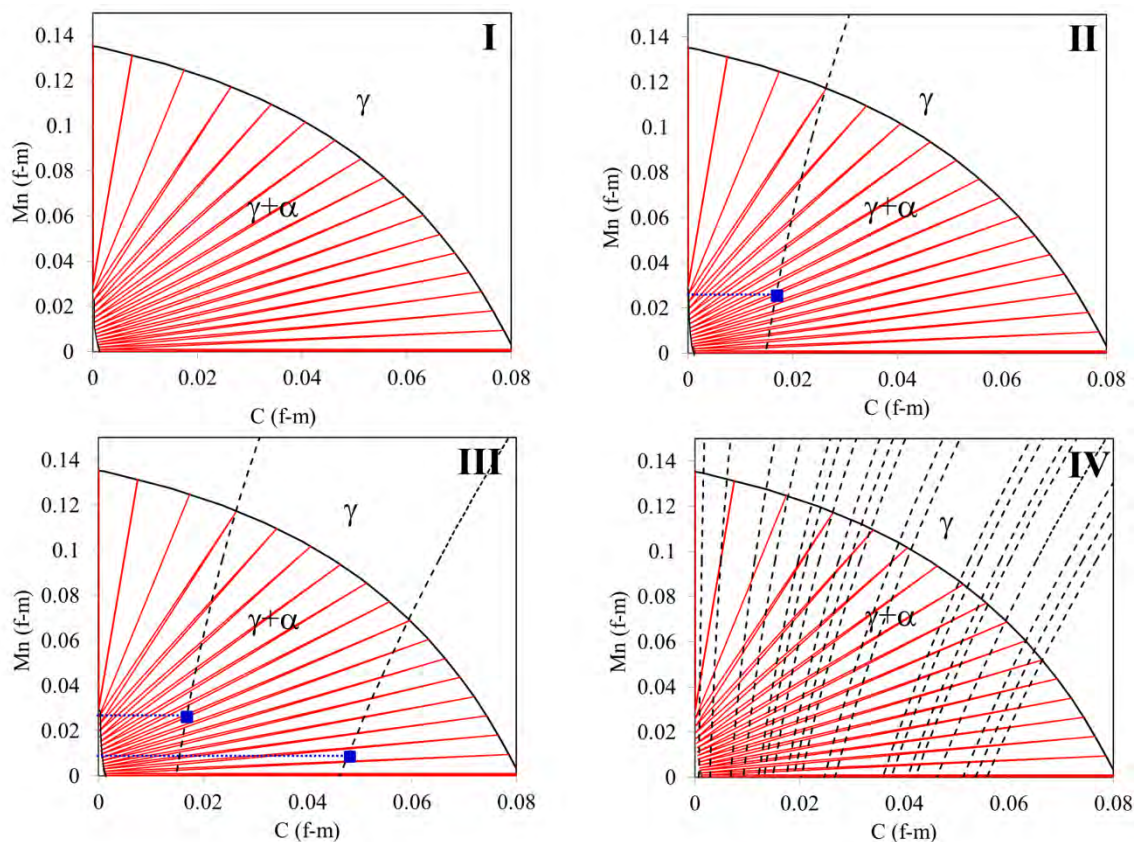


Figura 3.7 Metodología para el cálculo de la línea de partición para el Mn entre la ferrita y austenita para una aleación Fe-C-Mn a 600 °C.

Para calcular las regiones de ELSP y ELCP del Mn entre las fases austenita y cementita se sigue la misma metodología con la diferencia de que las fases a tener en cuenta en este caso son austenita y cementita.

- II. **Línea de isoactividad del carbono:** Una línea de isoactividad de carbono es una línea a través de la cual la actividad del carbono es constante. La actividad, a_c , está relacionada con la concentración, C , mediante el coeficiente de actividad, γ , siendo $a = \gamma \cdot C$

La actividad es una función del potencial químico expresada de la siguiente manera:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T) + RT \ln(a_i) \quad 3.5$$

El potencial químico de la especie i del sistema, μ_i se define como la variación de la energía libre de Gibbs con respecto a la concentración de cada especie i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad 3.6$$

Para calcular líneas de isoactividad de carbono en austenita con Thermocalc

tendremos que definir como una única fase la austenita y suspender ferrita y cementita.

El cálculo de líneas de isoactividad es útil para llevar a cabo el cálculo de las líneas de partición o para obtener las condiciones iniciales y finales de EL en la intercara austenita/perlita. Estos cálculos se explicarán con mayor detalle en capítulos posteriores.

En la Figura 3.9 se representa la línea de isoactividad de carbono en austenita para un valor de actividad de 0.32 en un sistema Fe-C-Mn. En este caso la línea de isoactividad pasa por la composición de la aleación.

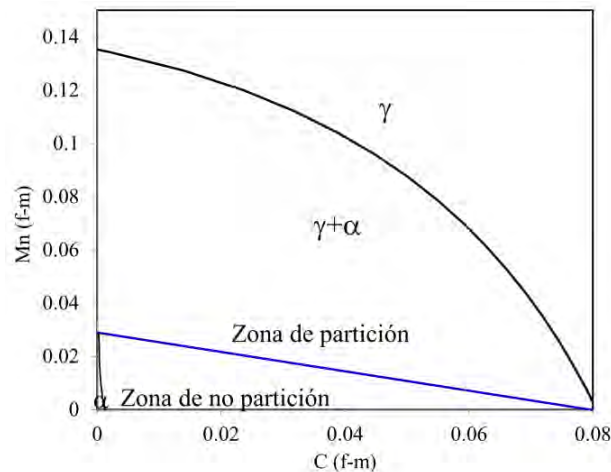


Figura 3.8 Sección isotérmica a 600 °C para una aleación Fe-C-Mn para las fases austenita y ferrita donde se representa la línea de partición (línea azul) para el Mn entre ambas fases.

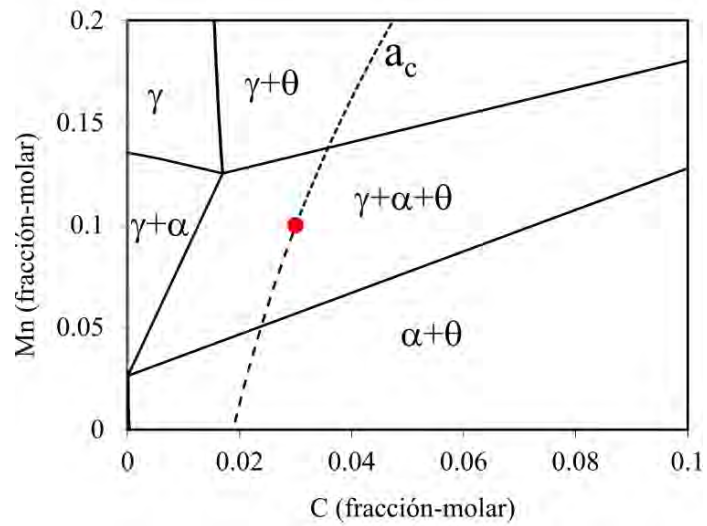


Figura 3.9 Sección isotérmica a 600 °C para una aleación (marcada por el punto rojo) Fe-C-Mn donde se superpone la línea de isoactividad del carbono (línea discontinua) para un valor de actividad (a_c) de 0.32.

4. EFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO AUSTENÍTICO EN LA TRANSFORMACIÓN PELÍTICA: FORMACIÓN DE PERLITA DE NO EQUILIBRIO EN UN ACERO HIPOEUCTECTOIDE Fe-C-Mn

4.1 INTRODUCCIÓN

El objetivo de este capítulo es evaluar la influencia que tiene un parámetro microestructural como es el tamaño de grano austenítico de partida en la descomposición isotérmica de austenita en perlita. Para ilustrar este efecto nos centraremos en un acero hipoeutectoide Fe-0.44C-1Mn (%. peso).

Debido a la gran influencia que tienen las fronteras de grano en la cinética de formación de perlita, se estudiarán y caracterizarán los aspectos morfológicos de la perlita más relevantes en dos condiciones de austenización bien diferentes. Como se ha descrito en capítulos anteriores, el tamaño de grano austenítico (TGA) va a controlar los lugares de nucleación de la fase producto de la descomposición de la austenita: para el caso de aceros eutectoides la perlita, y para el caso de aceros hipoeutectoides la ferrita aliotromórfica o ferrita proeutectoide.

De los resultados obtenidos se puede concluir que la formación de perlita y ferrita proeutectoide se ven favorecida para condiciones de TGA pequeños, mientras que cuando el TGA de partida es lo suficientemente grande como para inhibir la formación de ferrita proeutectoide, se consigue una fracción de volumen de perlita mayor que para el caso de TGA pequeño. Además, el tamaño medio de colonia perlítica aumenta cuando aumenta el TGA, mientras que el espaciado interlaminar (S_0) no depende del TGA de partida, sino que depende de

la temperatura de descomposición isotérmica a la cual ocurre la transformación perlítica. Finalmente, se obtuvo que la relación entre el ancho de lámina de ferrita y cementita ($R_{\alpha/\theta}$) depende del TGA.

4.2 MATERIALES, MÉTODOS Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para llevar a cabo el estudio del efecto del TGA en la descomposición isotérmica de la austenita en perlítica, el acero PER (ver composición en el capítulo 3.2) se austenizó a 1200 °C y 900 °C durante 180 s para obtener un TGA de 120 y 5 μm respectivamente. Los tratamientos isotérmicos se diseñaron a partir del diagrama de fases para esta aleación (ver Figura 4.1).

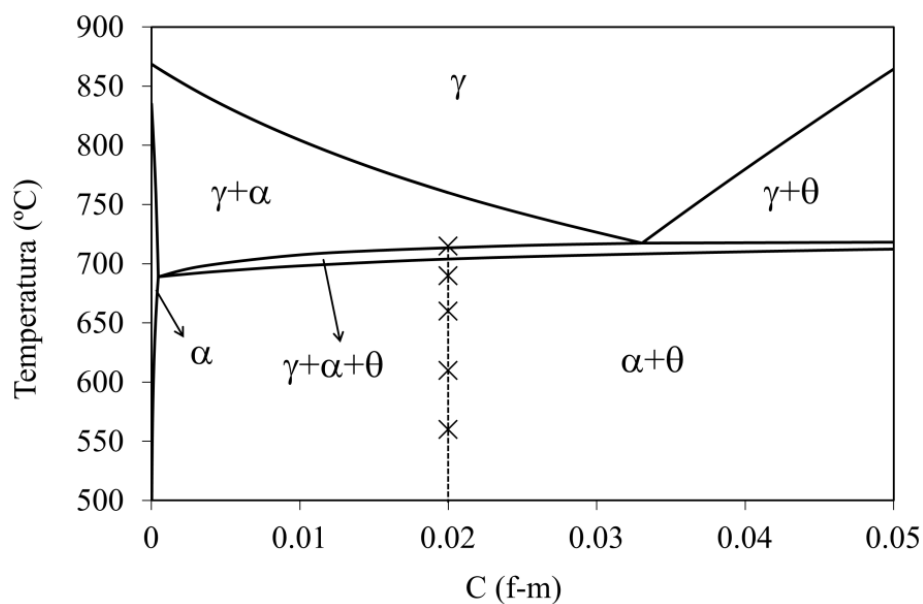


Figura 4.1 Diagrama de fases para un acero 0.02 C-0.01 Mn (fracción molar, f-m) donde se muestran las temperaturas de descomposición isotérmica (marcadas por las cruces) elegidas para estudiar la transformación perlítica.

4.2.1 Determinación de la fracción de volumen de las fases a partir de curvas dilatométricas: método de factorización de la curva.

La cinética de transformación perlítica para este acero se estudió a partir de las curvas dilatométricas que se registran en el dilatómetro de alta resolución durante el proceso de transformación. Mientras no se produzca ninguna transformación sólo se registrará la variación normal de volumen asociada a la variación de temperatura: dilatación para el calentamiento o contracción para el enfriamiento. Por el contrario, cuando la muestra sufre un cambio de fase, se produce una variación relativa de su volumen específico y como consecuencia, se registrará una anomalía en la curva de la que se puede determinar la temperatura y el tiempo en el que comienza y acaba dicha transformación de fase, pudiendo así caracterizarla. Por tanto, la fracción de volumen de perlita se puede conocer a partir del cambio en longitud registrado en las curvas dilatométricas asociado a la descomposición isotérmica de la austenita de acuerdo con la siguientes expresiones:

$$\frac{\Delta L}{L_0} \sim \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} \quad 4.1$$

Donde $\Delta L/L_0$ es la variación relativa total de longitud, y $\Delta V/V_0$ es la variación relativa total de volumen. La fracción de volumen de perlita ($\%V_p$) obtenida se calcula a partir de la siguiente relación:

$$(\%V_p) = \frac{(\Delta L_0)_{t1} - (\Delta L_0)_{t0}}{(\Delta L_0)_1 - (\Delta L_0)_0} \quad 4.2$$

Donde $(\Delta L_0)_{t1}$ es la longitud de la probeta para el tiempo de interés, $(\Delta L_0)_{t0}$ es la longitud de la probeta justo en el instante anterior a que tenga lugar la transformación y $(\Delta L_0)_1$ es la longitud de la probeta cuando la transformación ha finalizado. Por último $(\Delta L_0)_0$ es la longitud inicial de la probeta.

Capítulo 4

A partir de las curvas dilatométricas se puede por tanto, evaluar de una manera fácil y directa la cinética de la transformación isotérmica de austenita en perlita. Pero la ecuación 4.2 sólo es válida cuando se obtiene un único producto de descomposición durante la transformación isotérmica. En este caso, al tratarse de un acero hipoeutectoide, la señal registrada por la curva dilatométrica será el resultado de la contribución de la formación de ferrita proeutectoide y la contribución de la formación de perlita. Necesitamos entonces, factorizar y conocer la contribución de cada una de las fases a la curva dilatométrica durante el ensayo isotérmico.

En el procedimiento descrito por Lusk *et al.* [115] y Onik *et al.* [116] se propone un método de ajuste de los parámetros cinéticos para la descomposición de la austenita. Para el caso del acero a estudiar, la descomposición de austenita en perlita puede describirse mediante dos reacciones:



Es decir, en una primera reacción la austenita transforma en ferrita proeutectoide y en una segunda reacción la austenita que no transformó en ferrita proeutectoide, γ' , se descompone mediante la transformación eutectoide en perlita. El cambio relativo en volumen que tendrá lugar cuando se produce la transformación isotérmica vendrá definido por el volumen relativo de cada una de las fases formadas y se expresa como:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{n_\alpha \frac{V_\alpha}{2} + n_\theta \frac{V_\theta}{12} + n_{\gamma'} \frac{V_{\gamma'}}{4} - n_\gamma \frac{V_\gamma}{4}}{n_\gamma \frac{V_\gamma}{4}} \quad 4.3$$

El cambio relativo en volumen vendrá expresado en términos del volumen específico por átomos de hierro en cada fase, el cual viene definido por el volumen de la celda unidad, V_i , de la fase i (para i = ferrita (α), cementita (θ) y austenita (γ)), dividido entre el número de átomos por celda unidad. El

Formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren

parámetro n_i indica el grado de transformación para la fase i . El volumen para cada celda unidad se calculó a partir de los parámetros de red tabulados en la

Tabla 4.1, asumiendo que:

$$V_\alpha = a_\alpha^3 \text{ para la ferrita}$$

$$V_\gamma = a_\gamma^3 \text{ para la austenita}$$

$$V_\theta = a_\theta \times b_\theta \times c_\theta \text{ para la cementita}$$

Tabla 4.1 Parámetros de red para la ferrita, austenita y cementita en función de la temperatura T (en K) y concentración de carbono, χ , (en fracción atómica).

Fase	Parámetro de red (nm)
α	$a = 0.28863 \times (1 + 17.5 \times 10^{-6} \times [T-800])$
γ	$a = (0.36306 + 0.078\chi) \times \{1 + (24.9 - 50\chi) \times 10^{-6} \times [T-1000]\}$
θ	$a = 0.45234 \times \{1 + (5.311 \times 10^{-6} - 1.942 \times 10^{-9} T + 9.655 \times 10^{-12} T^2) \times [T-293]\}$ $b = 0.50883 \times \{1 + (5.311 \times 10^{-6} - 1.942 \times 10^{-9} T + 9.655 \times 10^{-12} T^2) \times [T-293]\}$ $c = 0.67426 \times \{1 + (5.311 \times 10^{-6} - 1.942 \times 10^{-9} T + 9.655 \times 10^{-12} T^2) \times [T-293]\}$

Asimismo, se analizaron metalográficamente mediante el método estándar de conteo de puntos, muestras procedentes de ensayos interrumpidos a distintos tiempos de descomposición isotérmica para la condición de TGA grande y se

Capítulo 4

estimó la fracción de volumen de perlita formada durante la transformación, y poder comparar así los valores derivados de la curva dilatométrica siguiendo el modelo propuesto por Lusk con los valores experimentales obtenidos. En la Figura 4.2a se muestra los resultados de la evolución de la fracción de volumen con el tiempo a distintas temperaturas de descomposición isotérmica calculadas a partir del método de Lusk y Onik junto con los valores experimentales.

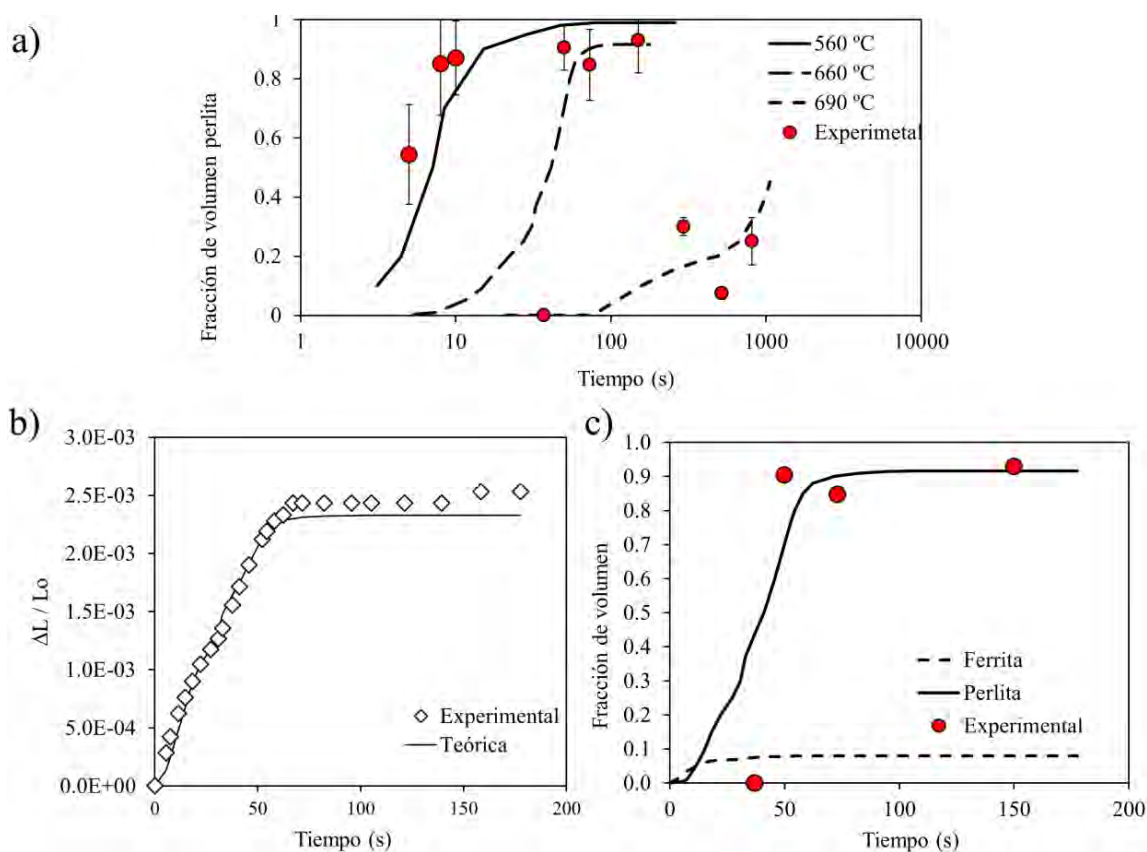


Figura 4.2 a) Evolución de la fracción de volumen de perlita a distintas temperaturas de descomposición isotérmica para la temperatura de austenización de 1200 °C según el modelo de Lusk y Onik y según las medidas metalográficas obtenidas de los ensayos isotérmicos experimentales. b) curva dilatométrica obtenida experimentalmente y calculada para la temperatura de descomposición de 660 °C. c) Comparación de los valores obtenidos para la fracción de volumen de ferrita proeutectoide y perlita obtenidos experimentalmente y obtenidos mediante el método propuesto.

De la evolución de la fracción de volumen de perlita con el tiempo puede concluirse que para temperaturas de descomposición isotérmica bajas la cinética perlítica es más rápida que para temperaturas más elevadas. En la Figura 4.2b se

compara la curva dilatométrica experimental con la curva teórica obtenida a partir del ajuste del modelo usado para la temperatura de 660 °C. Los valores de fracción de volumen de ferrita proeutectoide y de perlita a partir del tratamiento de la curva dilatométrica se muestran en la Figura 4.2c. Los puntos rojos se corresponden con los valores experimentales obtenidos mediante el análisis metalográfico para los distintos ensayos interrumpidos, mientras que las líneas resultan de la factorización de las curvas dilatométricas.

Puede verse que existe un buen ajuste entre los valores experimentales y los valores obtenidos mediante la factorización de la curva dilatométrica, pudiendo así concluir que el método considerado es válido para el estudio de la cinética de la transformación de austenita en perlita usando un mínimo número de observaciones metalográficas.

4.2.2 Determinación del espesor de lámina de ferrita y cementita

Por otro lado, se evaluó la relación entre en el ancho de lámina de ferrita y cementita (S^0 y S^0) para las dos condiciones estudiadas con idea de evaluar si el TGA afecta a la proporción de ferrita y cementita en la perlita. Para ello, se analizaron con MATLAB imágenes de barrido que previamente se convirtieron en imágenes en escala de grises (imágenes de 8 bits) (ver Figura 4.3). En estas imágenes cada pixel representa un valor de intensidad (2^8) comprendidos entre 0 (que se corresponde con el color negro) y 255 (que se corresponde con el color blanco). Con el objetivo de evitar los efectos de brillo/contraste de las imágenes y aplicar en todas ellas el mismo umbral, todas las imágenes se normalizaron de tal manera que cada pixel fue expresado en el intervalo de valores comprendido entre 0 y 1. A los pixeles de menor intensidad se les asignó el valor de 0, mientras que a los más intensos se les asignó el máximo valor, en este caso 1, pudiendo encontrar cualquier valor intermedio entre este intervalo establecido. El nivel de

Capítulo 4

umbral fue determinado a partir de las imágenes binarizadas, es decir, los píxeles grises fueron redondeados a 1 (negro, ferrita) o a 0 (blanco, cementita).

Como el reactivo empleado para revelar la microestructura es más sensible al carburo (cementita) que a la ferrita, las láminas de cementita son más finas que lo que deberían ser en ausencia de este reactivo. Para equilibrar y tener en cuenta este efecto, el valor de umbral que se escogió fue de 0.35, de tal manera que “la sombra” que aparece en los alrededores de la cementita se consideró como tal carburo. Una vez que se binarizaron las imágenes, la ferrita y la cementita se identifican como objetos diferentes y se calcularon sus propiedades geométricas (ver Figura 4.3c).

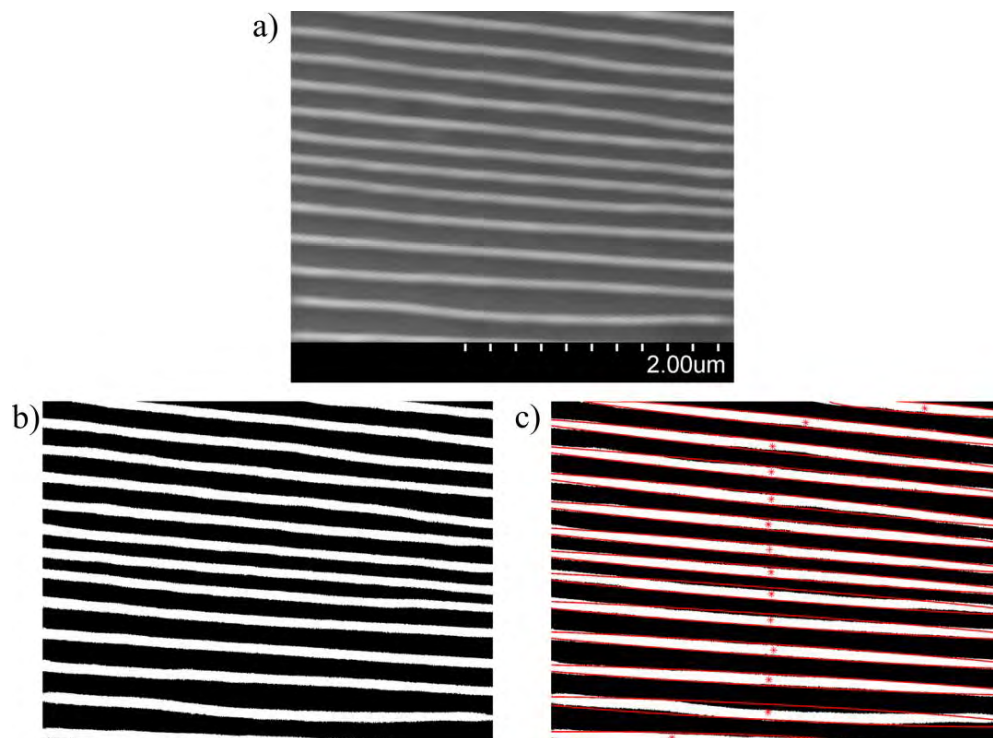


Figura 4.3 a) Micrografía SEM mostrando el espaciado interlaminar de una colonia de perlita. b) Imagen del espaciado interlaminar tras llevar a cabo el proceso de binarización. c) aproximación de las láminas de cementita a una elipse.

Cada objeto (ya sea ferrita o cementita) se puede aproximar a un rectángulo de base a_1 y altura b_1 . A su vez, con MATLAB cada objeto se aproximó a una elipse

con un semieje menor de longitud a_2 y un semieje mayor de longitud b_2 , cuyo momento central normalizado por el área es igual al del objeto. La relación entre los parámetros de la elipse y del rectángulo pueden determinarse igualando el segundo momento central normalizada para ambos objetos a través de las siguientes expresiones:

$$\frac{I_{0x}^{rectang.}}{A^{rectang.}} = \frac{\frac{1}{12} a_1 b_1^3}{a_1 b_1} = \frac{b_1^2}{12} \quad 4.4$$

$$\frac{I_{0x}^{elipse}}{A^{elipse}} = \frac{\frac{\pi}{4} a_2 b_2^2}{\pi a_2 b_2} = \frac{b_2^2}{4} \quad 4.5$$

Por lo tanto, $b_2 = \sqrt{3}b_1$ y consecuentemente, conociendo la longitud del semeje menor de la elipse, es posible determinar la anchura del rectángulo equivalente y por tanto el ancho de la lámina de ferrita o de cementita.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En aceros hipoeutectoides, la perlita nuclea en la ferrita proeutectoide que previamente se ha formado y la microestructura final será una mezcla de ambas. En la Figura 4.4 se muestra la microestructura para las dos temperaturas de austenización (T^γ) a distintas temperaturas de descomposición isotérmica. Puede verse a partir de las micrografías ópticas que la T^γ tiene una fuerte influencia en la fracción de volumen de perlita obtenida, siendo mayor cuanto mayor es la T^γ , y por tanto, mayor el TGA.

En la Figura 4.5 se muestra con mayor detalle la evolución de la fracción de volumen para la ferrita proeutectoide y para la perlita para las dos condiciones de austenización y para una temperatura isotérmica de 660 °C. Puede verse a partir de las micrografías que existe una diferencia significativa en la fracción de volumen de ferrita proeutectoide y perlita obtenidas en ambos casos, de tal

Capítulo 4

manera que para la condición de tamaño de grano grande la fracción de volumen de ferrita es menor que para la condición de tamaño de grano austenítico pequeño. Estos resultados están en consonancia con el hecho de que al aumentar el tamaño de grano austenítico de partida disminuyen los lugares de nucleación por unidad de volumen para la ferrita proeutectoide y por tanto disminuye la fracción de volumen de esta fase al final de la transformación isotérmica.

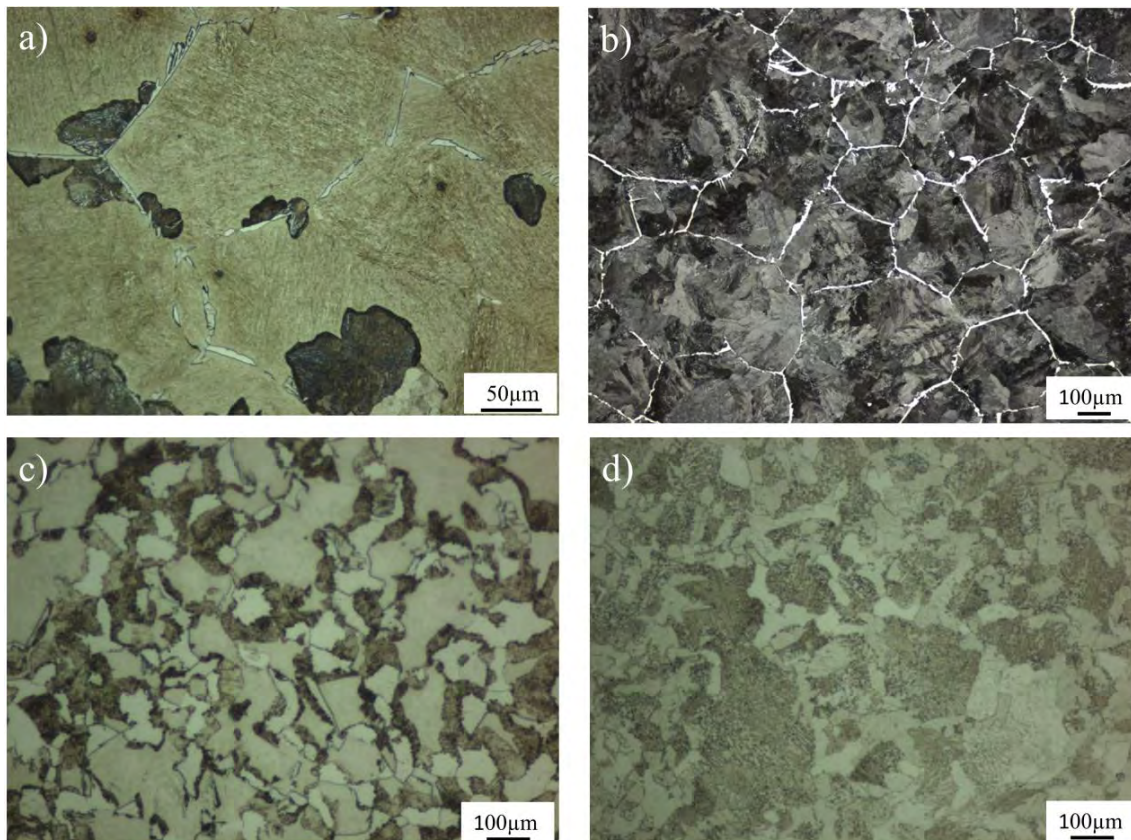


Figura 4.4 Micrografías ópticas donde se muestra el efecto del TGA y de la temperatura de descomposición en la microestructura perlítica: a) $T^\gamma = 1200^\circ\text{C}$ y $T = 690^\circ\text{C}$ tras 36 s. b) $T^\gamma = 1200^\circ\text{C}$ y $T = 660^\circ\text{C}$ tras 150 s. c) $T^\gamma = 900^\circ\text{C}$ y $T = 715^\circ\text{C}$ tras 1800 s. $T^\gamma = 900^\circ\text{C}$ y d) $T = 660^\circ\text{C}$ tras 1800 s.

Por otro lado, de los resultados de la gráfica de la Figura 4.5c se deduce que la cinética de formación tanto para la ferrita proeutectoide como para la perlita es más rápida para en caso de un TGA de partida pequeño que para el caso del TGA de partida grande como cabía esperar ya que para el caso de TGA de partida pequeño supone un mayor número de lugares de nucleación.

Formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren

En resumen, de la Figura 4.5, podemos concluir que valores elevados de TGA favorecen la formación de perlita en detrimento de la ferrita proeutectoide. Esto último podría explicarse por la drástica reducción de lugares de nucleación para la ferrita proeutectoide. Respecto a las diferencias en la cantidad de perlita encontradas para los dos TGA, tenemos que tener en cuenta que las diferencias en la fracción de volumen de ferrita proeutectoide podrían alterar la composición de la austenita que permanece sin transformarse.

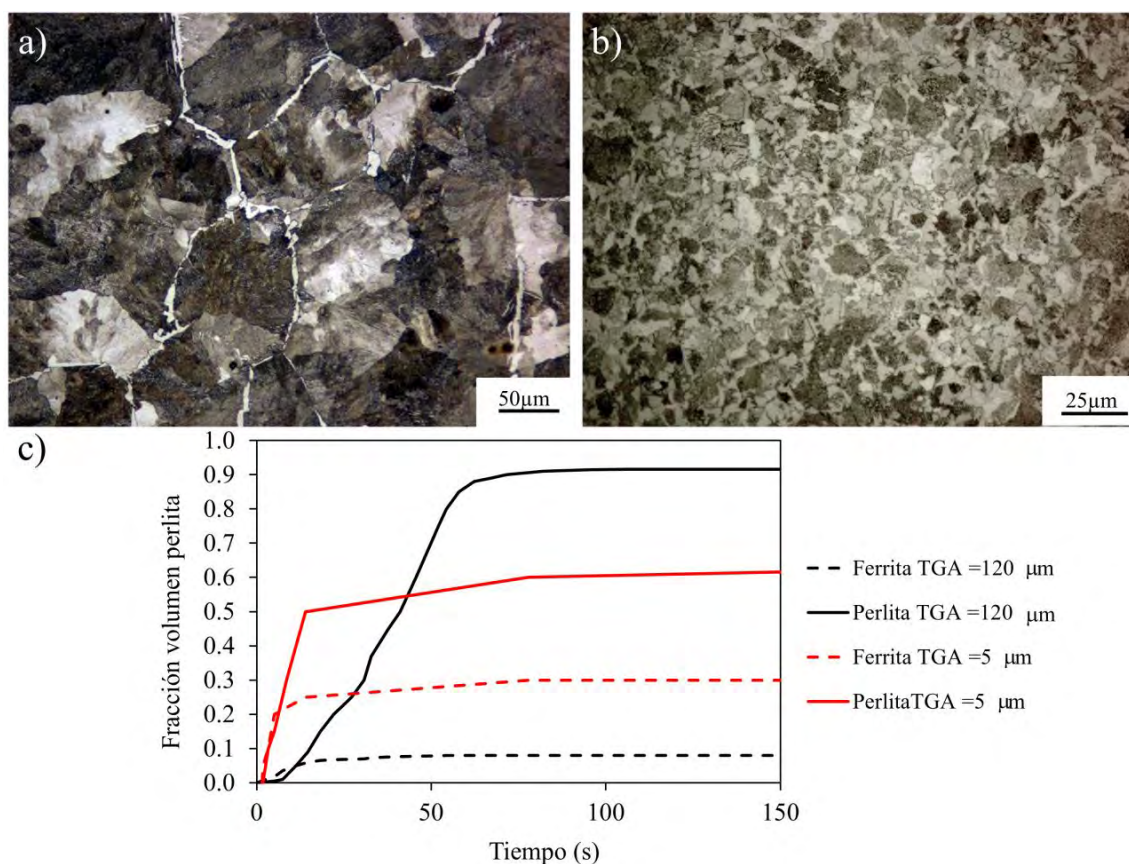


Figura 4.5 Microestructura para las muestras transformadas isotérmicamente a 660 °C y austenizadas a: a) 1200 °C y b) 900 °C. c) Evolución de la fracción de volumen de ferrita y cementita para las dos condiciones de austenización estudiadas en función del tiempo de descomposición isotérmico.

La composición en carbono de la austenita para cada caso (TGA grande y pequeño) puede obtenerse a partir del balance de masas con respecto al carbono:

$$V_{\alpha} C_{\alpha} + V_P C_P = 0.44 \text{ (\% peso)} \quad 4.6$$

Capítulo 4

Donde C_α y C_P representan la concentración de carbono, y V_α y V_P son las fracciones de volumen de ferrita proeutectoide y de perlita respectivamente.

Como la solubilidad del carbono en ferrita es muy baja, puede despreciarse el primer término de la ecuación 4.6 y por tanto, la concentración en carbono de la austenita remanente puede calcularse de acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_P = \frac{0.44}{V_P} (\% \text{ peso}) \quad 4.7$$

A partir de las medidas experimentales de la fracción de volumen de perlita para los dos TGA de partida se estimó la concentración en carbono de la austenita para ambos casos. En la Figura 4.6 se muestra que mientras la composición de la austenita con un TGA pequeño (5 μm) cae dentro de la región de la extrapolación de Hultgren, no ocurre lo mismo para la austenita con un TGA de partida grande (120 μm) para la temperatura de descomposición isotérmica de 660 °C.

¿Cómo podemos justificar que la fracción de volumen de perlita sea mayor para el caso de una composición de partida situada fuera de la extrapolación de Hultgren que para el caso de una composición situada dentro de esta región?

Para el caso de un acero hipoeutectoide, la primera fase en nuclear es la ferrita proeutectoide y lo hará en la intercara α/γ . Como la perlita requiere de un crecimiento cooperativo entre la ferrita y la cementita, la formación de ferrita proeutectoide dará como resultado un enriquecimiento en carbono de la austenita de los alrededores. Este enriquecimiento local de la austenita hace posible la formación del primer núcleo de cementita en la intercara γ/α . A su vez, la formación de este núcleo de cementita empobrece en carbono la austenita de los alrededores siendo posible la precipitación de la ferrita. Este proceso se repite sucesivamente dando lugar a la formación de la estructura laminar perlítica.

Aaronson et al. [117] analizaron las condiciones bajo las cuales la nucleación es posible en la intercara móvil γ/α : la velocidad a la cual la intercara γ/α debe moverse para que tenga lugar la nucleación de la cementita ha de ser lo suficientemente lenta como para permitir que un embrión de cementita crezca hasta convertirse en un núcleo con un tamaño crítico antes de que la intercara se desplace una distancia equivalente al parámetro de red de la austenita.

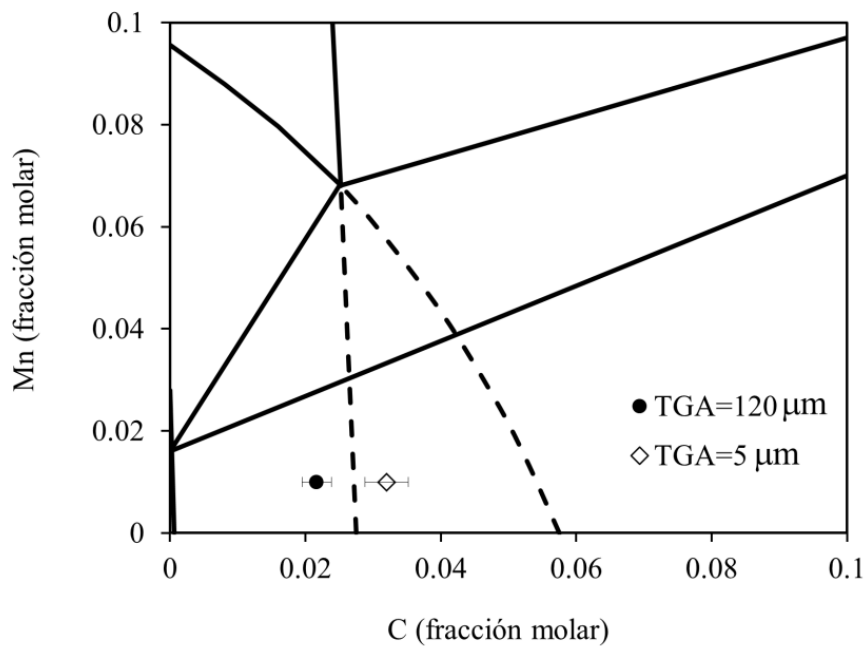


Figura 4.6 Sección isotérmica a 660°C para la aleación PER donde se muestra la composición de la austenita que transformará a perlita para el caso de los dos tamaños de grano estudiados.

La velocidad crítica, $G_{\alpha\gamma}^*$, para que en la intercara móvil α/γ pueda nuclear un cristal de cementita viene expresada como:

$$G_{\alpha\gamma}^* = \frac{-a_\gamma^3 D_C^\gamma x_1^{\gamma\alpha} \Delta G_V^3}{16(1 - \cos\Psi) \sqrt{\pi k_B T \sigma_{\alpha\theta}^5} K} \quad 4.8$$

Donde a_γ es el parámetro de red de la austenita, x_1 es la concentración en carbono de la austenita en la intercara móvil α/γ , k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura de descomposición isotérmica. K representa (asumiendo que

el supuesto núcleo crítico de cementita tiene geometría de casquete esférico) la relación entre el volumen del casquete esférico del núcleo crítico y una esfera del mismo radio. ΔG_v es el cambio de energía libre por unidad de volumen debido a la nucleación y $\cos\psi$ es la relación entre las energías interfaciales austenita/ferrita ($\sigma_{\alpha/\gamma}$) y ferrita/cementita ($\sigma_{\alpha/\theta}$) que se describe por la expresión $\cos\psi = \sigma_{\alpha/\gamma} / 2\sigma_{\alpha/\theta}$.

A continuación se propone un modelo unidimensional simple que nos ayude a entender el efecto del TGA en la fracción de volumen de ferrita proeutectoide y perlita obtenidas experimentalmente para los dos casos estudiados [118-120]. En la Figura 4.7 se representa un esquema del modelo para el crecimiento de ferrita (en una única dirección) desde ambos lados del grano austenítico y el perfil de concentración de carbono para la ferrita y la austenita. Este proceso debe estudiarse en dos etapas: la primera de ellas supone que la ferrita crece desde ambos lados del grano austenítico de forma parabólica, que la austenita tiene una longitud semi-infinita y que las condiciones de contorno son fijas. En esta etapa la concentración de carbono en la austenita lejos de la intercara α/γ es la misma que la concentración nominal de la aleación.

En la segunda etapa, los frentes de difusión de las ferritas creciendo desde lados opuestos del grano austenítico se solapan, por lo que la velocidad de crecimiento disminuye considerablemente. Este fenómeno se conoce como pinzamiento suave o *soft-impingement*.

Este modelo supone que la intercara α/γ se mueve en la dirección z normal al plano de la intercara, y el diámetro para el grano austenítico (d_γ) tiene una longitud $2L$. La posición de la intercara para cualquier tiempo t está definido por $z=Z$, empezando en $z=0$ para $t=0$. En este estado inicial, la concentración en carbono de la austenita se corresponde con la composición nominal de la aleación \bar{x} . La posición de la intercara cuando tiene lugar el fenómeno de pinzamiento viene definida por $z=Z_2$ y $t=t_2$. En esta etapa la concentración de carbono en el

centro del grano austenítico aumenta desde \bar{x} hasta x_L . Finalmente, para $z=Z_3$ y $t=t_3$, la concentración de carbono en la austenita es uniforme e igual a la de la austenita en la intercara α/γ ($x^{\alpha\gamma}$).

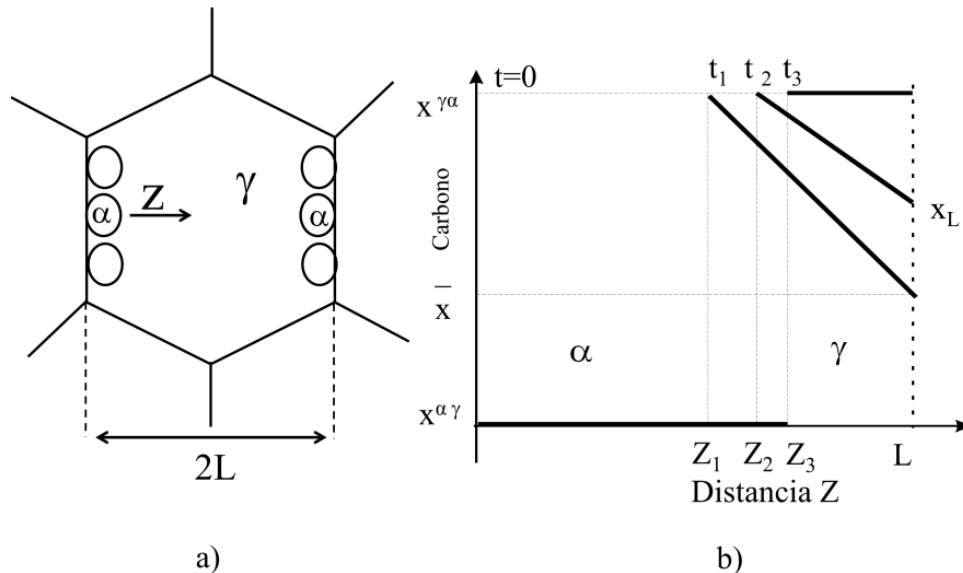


Figura 4.7 a) representación esquemática para la nucleación de alotriomorfos de ferrita a ambos lados de un grano austenítico. b) esquema del perfil de la concentración de carbono en la austenita y ferrita.

El balance de carbono instantáneo puede expresarse de acuerdo a la siguiente expresión:

$$x^{\gamma\alpha} \frac{dZ_2}{dt} = -D_c^{\gamma} \frac{dx}{dz} \quad 4.9$$

Donde dx/dc representa el gradiente de carbono por delante de la intercara.

Si asumimos que para el caso del TGA grande el régimen de soft-impingement no se alcanza debido a que los núcleos de ferrita se encuentran lo suficiente alejados como para que se produzca el solapamiento de los frente de difusión por delante de la intercara móvil α/γ y aplicamos el balance de masas correspondiente, la velocidad de la intercara puede derivarse a partir de la ecuación 4.9:

$$\frac{dZ}{dt} = \frac{D_c^\gamma (x^{\gamma\alpha^2} - \bar{x}^2)}{2L \bar{x}x^{\gamma\alpha}} \propto \frac{1}{d_\gamma} \quad 4.10$$

Por otro lado, para el caso de tamaño de grano pequeño, donde sí se espera que se dé el fenómeno de soft-impingement, puede calcularse la velocidad de la intercara de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\frac{dZ_2}{dt} = \frac{2D_c^\gamma (Z_3 - Z_2)}{2L (L - Z_2)^2} \propto \frac{1}{d_\gamma^2} \quad 4.11$$

De acuerdo con las expresiones que nos dan la velocidad de la intercara para el caso de TGA grande (ecuación 4.10) y TGA pequeño (ecuación 4.11), se deduce que para ambos casos la velocidad es inversamente proporcional al diámetro del grano austenítico. Por tanto, la velocidad para el caso del TGA grande será menor que para el caso del TGA pequeño.

Como en el caso de TGA pequeño la velocidad de la intercara α/γ es más elevada que la velocidad crítica $G_{\alpha\gamma}^*$ para la nucleación de cementita, ésta no nucleará hasta que haya empezado el soft-impingement y la velocidad disminuya. Por el contrario, para el caso del TGA grande, la velocidad es siempre menor que $G_{\alpha\gamma}^*$ y la cementita podrá nuclear en la intercara móvil α/γ siempre que se den las condiciones de concentración local. Por ello, en este sentido, es de esperar que el tamaño para la ferrita proeutectoide sea mayor para el caso del TGA pequeño que para el caso del TGA grande, lo cual es consistente con los resultados experimentales obtenidos para la fracción de volumen de ferrita en las dos condiciones de austenización.

Además, el hecho de que la composición de la austenita antes de que tenga lugar la transformación perlítica para el caso del TGA grande esté situada fuera de la extrapolación de Hultgren (ver Figura 4.6) nos lleva a plantearnos una cuestión muy interesante acerca de la magnitud de la difusión de carbono en el frente de avance de la intercara α/γ : para el caso del TGA de partida grande, ¿se

están alcanzando las condiciones termodinámicas marcadas por la extrapolación de la línea de solubilidad $\gamma/(\gamma+\theta)$?

De acuerdo a los criterios termodinámicos, si la concentración en la intercara γ/θ es menor que la que nos marca la extrapolación de la línea de solubilidad $\gamma/(\gamma + \theta)$, el carbono deberá difundir “hacia fuera” de la cementita para producir un enriquecimiento en la austenita de los alrededores y poder así alcanzar la concentración necesaria en la intercara que permita la nucleación de cementita. En esta situación no sería posible la formación de perlita bajo las condiciones de crecimiento cooperativo y la microestructura que se obtendría entonces sería la que se conoce como perlita degenerada formada bajo un crecimiento no cooperativo. Sin embargo, experimentalmente se observa que para el caso de TGA grande, a pesar de que la composición de la austenita esté situada fuera de la extrapolación de Hultgren, la microestructura final que se obtiene es perlita laminar y no perlita degenerada.

En la Figura 4.8 se recogen micrografías de SEM para las dos condiciones estudiadas donde se pone de manifiesto que a pesar de que la composición de la austenita de partida es diferente para el caso del TGA pequeño y TGA grande, la microestructura que se obtiene es perlita laminar. En la Figura 4.8.b y Figura 4.8.d, donde puede resolverse el espaciado interlaminar, se aprecia claramente la morfología laminar característica de la perlita para ambas condiciones de austenización.

El hecho de que se pueda formar perlita laminar a pesar de que no se alcance la concentración marcada por la extrapolación de Hultgren puede explicarse si el flujo neto de carbono entre la austenita, ferrita y cementita en el frente de avance es positivo. Es decir, que el flujo de carbono en la intercara austenita/perlita sea lo suficientemente grande como para que el crecimiento

Capítulo 4

cooperativo entre ferrita y cementita esté permitido. Esta hipótesis será estudiada y discutida con mayor detalle en el siguiente capítulo.

Es interesante resaltar en este capítulo el hecho de que para el caso del TGA de partida grande, los sitios de nucleación están suprimidos para que nucleen otras fases competitivas con la perlita, como son la ferrita o la bainita, lo cual nos permite estudiar la evolución de la fracción de volumen de la perlita con la temperatura de descomposición isotérmica sin que influyan dichas fases competitivas. Como es de esperar, la fracción de volumen de perlita aumenta conforme disminuye la temperatura de descomposición (ver Figura 4.9) debido a que la energía motriz es mayor cuando el grado de subenfriamiento aumenta. Para una temperatura de descomposición isotérmica de 560°C puede verse que la fracción de volumen de perlita es del 100%.

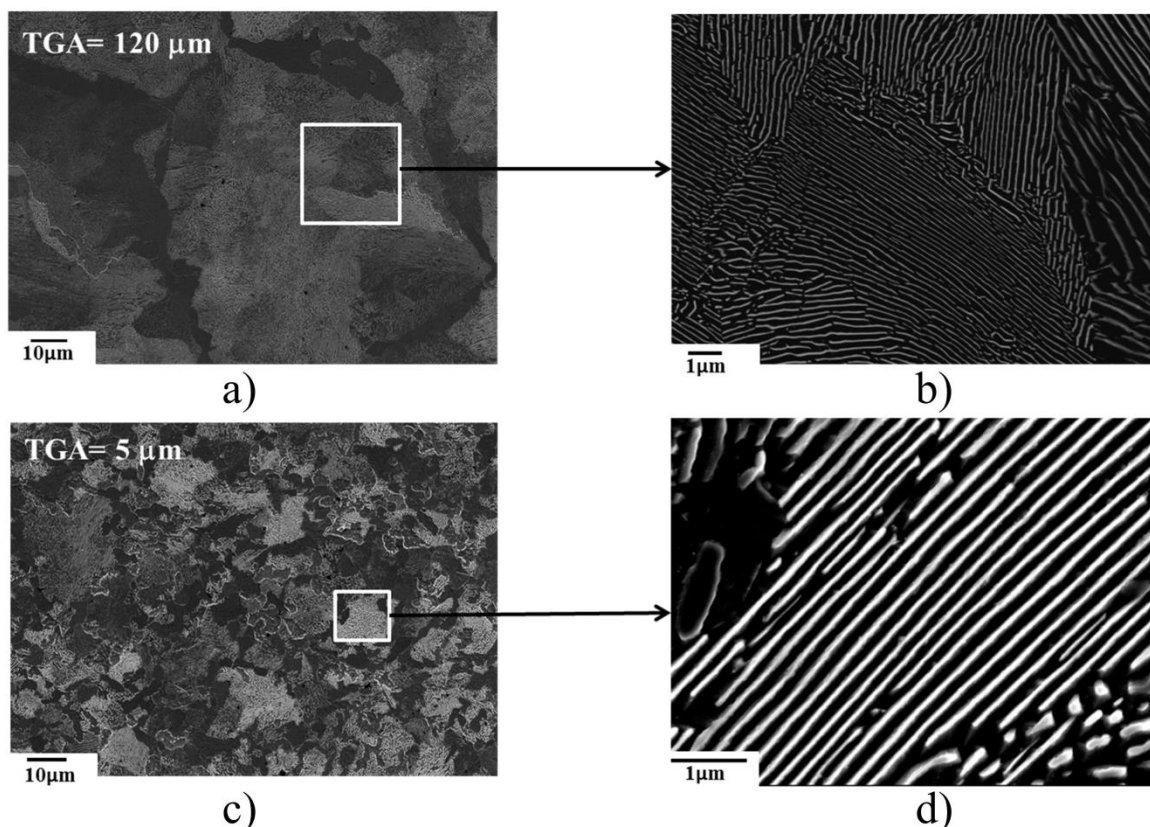


Figura 4.8 Micrografías de SEM donde se ilustra el efecto del TGA en el tamaño de colonia perlítica para una muestra austenizada a: a) y b) 1200°C y c) y d) 900°C . En ambos casos la temperatura de descomposición isotérmica es de 660°C .

Formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren

En la Figura 4.10 se representa la sección isotérmica a 560°C para la aleación estudiada. Puede verse que para esta temperatura la composición de la austenita se encuentra sobresaturada simultáneamente con respecto a la ferrita y la cementita, con lo que el único producto de descomposición posible es la perlita. Los resultados que se muestran en la Figura 4.9 validan experimentalmente el concepto de la extrapolación de Hultgren.

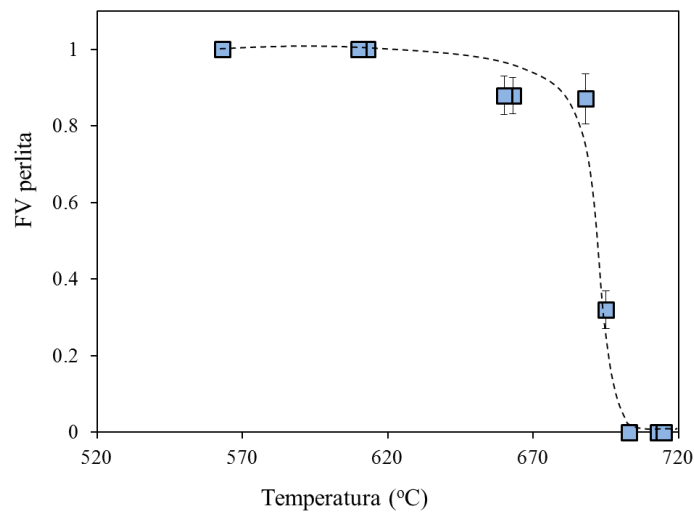


Figura 4.9 Evolución de la fracción de volumen (FV) de perlita con la temperatura de descomposición isotérmica para la aleación 0.44C-1Mn. La temperatura de austenización para todos los casos fue de 1200°C.

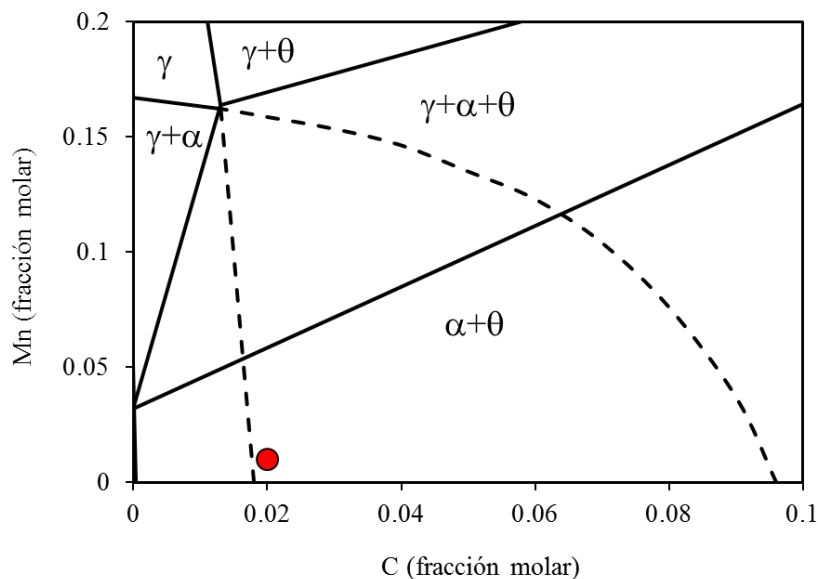


Figura 4.10 sección isotérmica a 560°C para una aleación Fe-C-Mn. La aleación (marcada por el punto rojo) está sobresaturada simultáneamente con respecto a la ferrita y la cementita.

Sabemos que la temperatura de descomposición isotérmica también tiene una fuerte influencia en el espaciado interlaminar perlítico, de tal manera que, cuanto mayor sea el grado de subenfriamiento menor será el espaciado interlaminar.

Los resultados de las medidas experimentales para el espaciado interlaminar (S_0) y para el borde de colonia perlítica (a^P) en función de la temperatura de descomposición isotérmica se muestran en la Figura 4.11 y Figura 4.12.

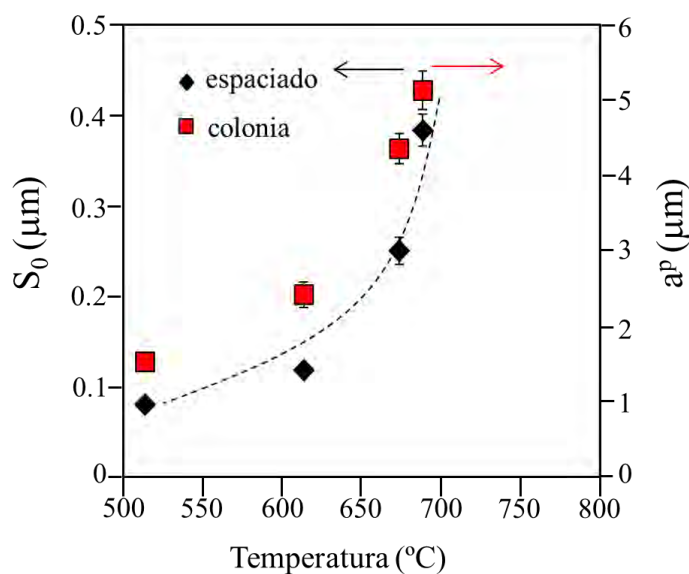


Figura 4.11 variación del borde de colonia perlítico (a^P) y del espaciado interlaminar (S_0) con la temperatura isotérmica para muestras austenizadas a 1200°C.

De los resultados anteriores se puede concluir que cuanto mayor es la temperatura a la cual tiene lugar la transformación isotérmica de austenita en perlita mayor es el borde de colonia perlítica y mayor es el espaciado interlaminar [121, 122]. Sin embargo, la temperatura de austenización, y por tanto, el tamaño de grano austenítico de partida parece no tener ningún efecto en el espaciado interlaminar aunque si afecta al tamaño de colonia perlítico.

En la Figura 4.12.a puede verse como para dos muestras con distinto tamaño de grano austenítico pero con la misma temperatura isotérmica presentan el mismo espaciado interlaminar pero distinto a^P .

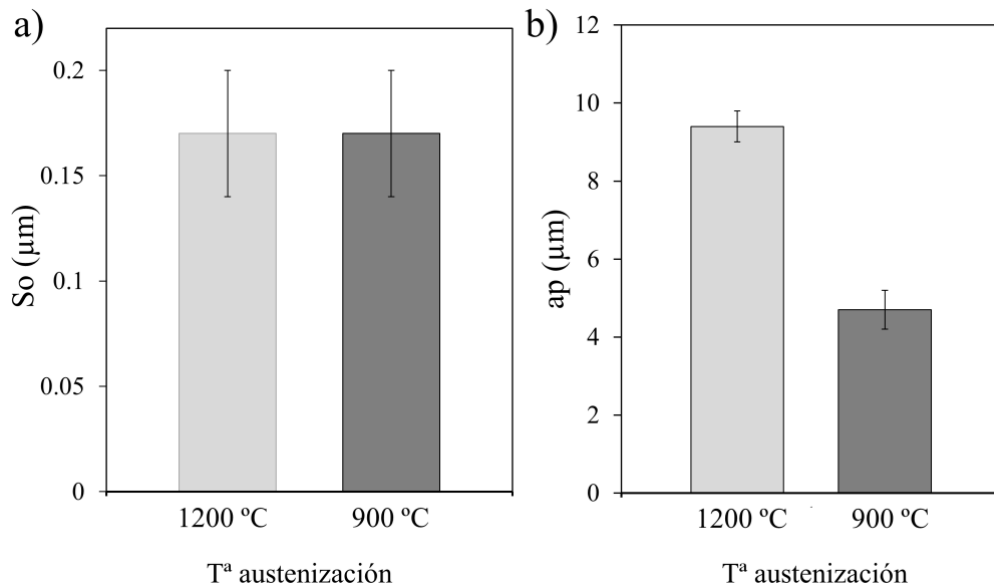


Figura 4.12. a) Variación de S_0 y de b) a^p con la temperatura de austenización para muestras tratadas isotérmicamente a 660°C .

Finalmente, se estudió el efecto que puede tener el TGA de partida, y por tanto la diferencia de concentración de carbono en la austenita para las dos condiciones de partida en la morfología de la perlita. Para evaluar dicho efecto se midió el ancho de las láminas de ferrita y de cementita para las dos muestras con distinto tamaño de grano austenítico (120 y 5 μm) que fueron tratadas isotérmicamente a la misma temperatura (660°C). Los resultados obtenidos (ver Tabla 4.2) revelan que la relación entre el ancho de la lámina de ferrita y de cementita son diferentes para las dos condiciones estudiadas: el ancho de cementita es mayor para el caso de la temperatura de austenización de 900°C (a la cual le corresponde el TGA de 5 μm), y la relación entre el ancho de lámina de ferrita y cementita es menor para el caso de la muestra austenizada a 1200°C (la cual le corresponde el TGA de 120 μm). A la vista de estos resultados podemos concluir que el TGA de partida también tiene influencia en la morfología perlítica en lo que se refiere a la

Capítulo 4

relación del ancho de las fases que constituyen el agregado perlítico (ver Figura 4.13)

Tabla 4.2 Medidas del ancho de lámina de ferrita y cementita para dos muestras con distinto tamaño de grano y para las cuales la transformación perlítica tuvo lugar a 660°C.

	TGA=120 μm		TGA=5 μm	
	ferrita	cementita	ferrita	cementita
Ancho lámina (μm)	0.160	0.057	0.139	0.078
Desv. Std	0.032	0.012	0.035	0.021
Relación ancho lámina α/θ	2.800		1.785	

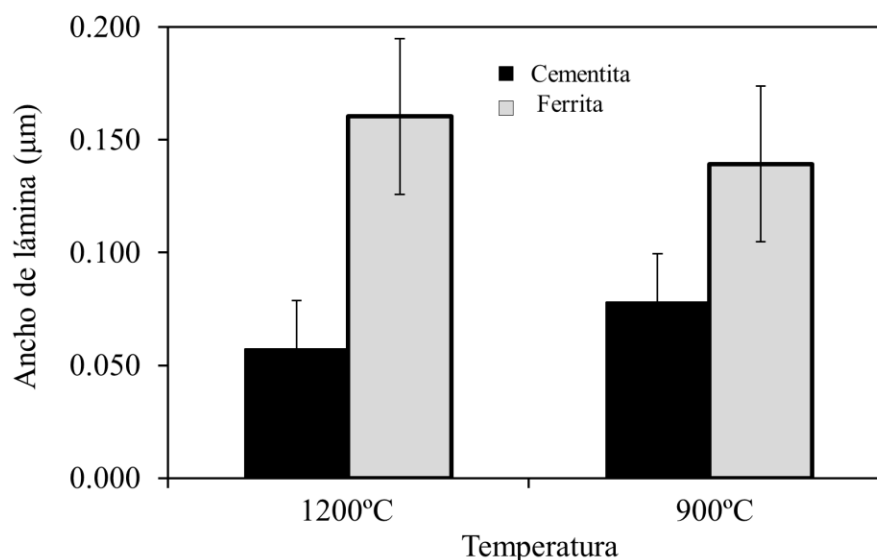


Figura 4.13 Efecto del TGA de partida el ancho de lámina de ferrita y cementita para dos condiciones de austenización (1200 y 900 °C) y una temperatura isotérmica de 660°C.

Por lo tanto, tras el estudio que se ha llevado a cabo sobre el efecto que el TGA tiene en la descomposición isotérmica de austenita en perlita se puede concluir que un tamaño de grano austenítico grande de partida suprime los lugares de nucleación de la ferrita proeutectoide, aumentando la fracción de volumen de perlita, pero a su vez la cinética de formación para ambas fases es más lenta que

Formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren

para el caso de un TGA pequeño. La relación entre el ancho de lámina de ferrita y cementita varía con la temperatura de austenización, siendo esta relación mayor cuanto mayor lo es la temperatura de austenización. Estos resultados nos llevan a plantearnos la hipótesis de que la perlita obtenida para los dos casos de TGA tenga distinta composición en C y si ambas perlitas son de equilibrio o no. Trataremos de responder a esta pregunta en el siguiente capítulo.

5. FORMACIÓN DE PERLITA FUERA DE LA EXTRAPOLACIÓN DE HULTGREN

5.1 INTRODUCCIÓN

La formación de perlita en aleaciones que no tienen la composición eutectoide es una cuestión de gran interés desde el punto de vista teórico y práctico. La competición entre la formación de perlita y otras fases proeutectoides en la microestructura final es un factor importante a tener en cuenta en el diseño de aleaciones y procesados. De esta manera, es muy atractivo, industrialmente hablando, la obtención de microestructuras totalmente perlíticas en aceros hipereutectoides con altos contenidos en carbono [123-125] con el objetivo de aumentar la resistencia (inducida por la formación de perlita) y evitar la formación de una matriz continua de cementita proeutectoide que fragilice la microestructura. Los aceros perlíticos de composición eutectoide o hipereutectoides se emplean en raíles, resortes, alambre y troqueles en donde se requieren de una alta resistencia al desgaste y una gran resistencia mecánica. Sin embargo, a medida que el contenido en carbono aumenta, estos aceros aumentan su resistencia a la tracción a expensas de la pérdida de ductilidad y tenacidad debido a la formación de una matriz continua de cementita alrededor de los bordes de grano austenítico [18].

Por otro lado, en aceros hipoeutectoides, la relación óptima entre tenacidad, resistencia y ductilidad se consigue a través del balance entre fases como la ferrita acicular, bainita o martensita (que son las fases competidoras con la perlita y la ferrita alotriomórfica) cuya proporción debe ser evaluada a la hora de diseñar los procesados termomecánicos y de soldadura. El control del tamaño de grano austenítico, la templabilidad o el contenido en carbono (para el caso de la

soldadura) de la aleación son los factores a controlar a la hora de diseñar las aleaciones [126-128].

Como se ha mencionado anteriormente, la formación de perlita tiene lugar cuando una austenita de composición eutectoide se enfría isotérmicamente por debajo de la temperatura, Ae_1 (temperatura a la cual, en el sistema Fe-C, están en equilibrio termodinámico las fases austenita, ferrita y cementita y que se corresponde con la temperatura eutectoide de 727 °C) [129-131].

Para composiciones no eutectoides, la perlita se puede formar bajo una condición termodinámica más restrictiva donde la austenita debe tener una composición C^{γ_0} , tal que caiga dentro de la región formada por la extrapolación de las líneas $\gamma/(\gamma+\alpha)$, (conocida también como Ae_3) y $\gamma/(\gamma+\theta)$, (denominada también, A_{cm}) y que representan la concentración de carbono en la intercara austenita-ferrita y austenita-cementita respectivamente. En esta región de composiciones y temperaturas, conocida como la extrapolación de Hultgren [69, 132, 133], la austenita se encuentra saturadamente simultáneamente con la ferrita y la cementita. Por tanto, toda la austenita transformará a perlita, sin formar ferrita o cementita proeutectoide previamente, aunque la composición nominal del acero sea hipo o hipereutectoide.

La Figura 5.1 muestra el diagrama de equilibrio Fe-C y el área sombreada, formada por la extrapolación de las líneas Ae_3 y A_{cm} , representa la extrapolación de Hultgren. Una austenita de composición C^{γ_0} cuando se enfría hasta la temperatura T ($T_E > T > T_F$), está sobresaturada con respecto a la fase ferrita, en ausencia de núcleos de cementita, es decir, en un hipotético diagrama de fases sin cementita (está por debajo de la línea $\gamma/(\gamma+\alpha)$). El mismo acero no está, sin embargo, saturado con respecto a la cementita en un diagrama hipotético sin ferrita (está por encima de la línea $\gamma/(\gamma+\theta)$), y la transformación $\gamma \rightarrow \gamma+\theta$ no tendría lugar hasta que no progrese la transformación austenita – ferrita lo suficiente

Formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren

como para que la austenita que aún no ha transformado se enriquezca con el carbono que expulsa la ferrita recién formada, hasta que la línea $\gamma/(\gamma+\theta)$ corte la línea de la temperatura T^P .

Como se ha indicado anteriormente, la extrapolación de Hultgren muestra la zona donde la austenita está saturada con respecto a ambas fases, ferrita y cementita, en el caso de hipotéticos diagramas de equilibrio independientes. Dentro de esta región, la reacción posible sería la descomposición de la austenita en un producto eutectoide $\alpha+\theta$, es decir, perlita. Dicha reacción comenzaría por la nucleación de la cementita, quedando la austenita con una concentración marcada por la línea $\gamma/(\gamma+\theta)$. A continuación, y debido a que la austenita poseería una concentración en carbono $C^{\gamma\theta}$ (intersección de T^P con $\gamma/(\gamma+\theta)$) alrededor del núcleo de cementita menor que la concentración del eutectoide, es posible la aparición de ferrita.

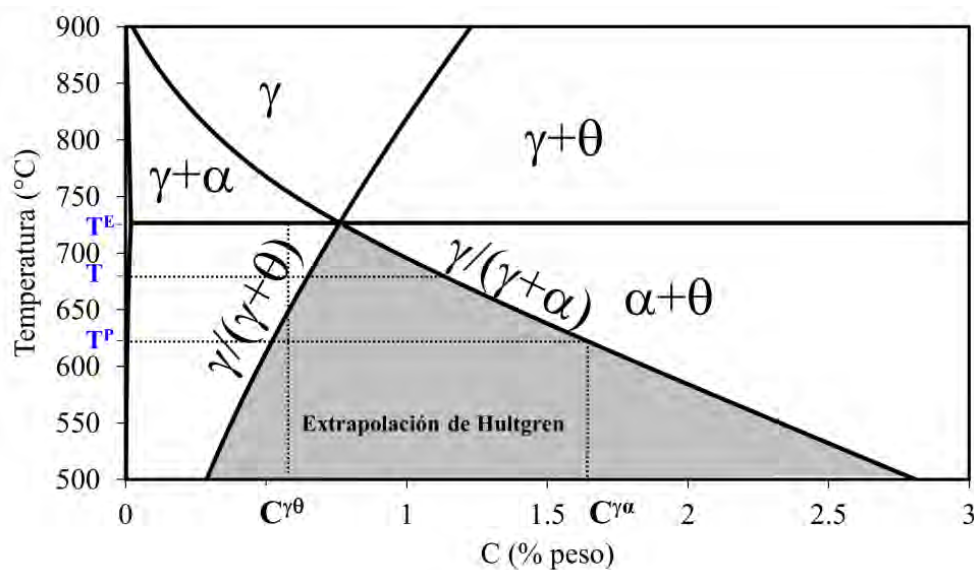


Figura 5.1 Extrapolación de las líneas de solubilidad $\gamma/\gamma+\alpha$ y $\gamma/\gamma+\theta$ que marcan la concentración de las intercaras austenita-ferrita, $C^{\gamma\alpha}$, y austenita-cementita, $C^{\gamma\theta}$, en un diagrama Fe-C. La región sombreada representa la extrapolación de Hultgren.

Esta segunda reacción llevaría a un enriquecimiento local en carbono de la austenita, que pasaría a tener una concentración alrededor de esta ferrita recién formada de $C^{\gamma\alpha}$ (intersección de T^P con $\gamma/(\gamma+\alpha)$), dando lugar a la formación de otro núcleo de cementita que empobrecería la austenita hasta una concentración $C^{\gamma\theta}$. Así, sucesivamente, se van formando las distintas láminas de ferrita y cementita que constituyen la perlita.

Este criterio para la formación de perlita se denomina criterio de “*supersaturación mutua*” y se aplica independientemente si la perlita es el primer producto que se forma o si se forma después de la ferrita proeutectoide (o cementita proeutectoide) por el enriquecimiento (o empobrecimiento) en carbono de la austenita remanente.

A parte de este criterio de supersaturación mutua, otros autores han propuesto otros criterios adicionales que explican la formación de perlita a partir de fases proeutectoides⁴ Algunos autores [141] han señalado que la teoría “clásica” sobre la formación de perlita no ha sido probada experimentalmente de manera rigurosa hasta hace poco. Estudios recientes sobre el efecto del tamaño de grano austenítico en la fracción de volumen de ferrita proeutectoide y perlita en aceros hipoeutectoides concluyen que incluso fuera de la extrapolación de Hultgren pueden obtenerse microestructuras casi totalmente perlíticas [141, 142]. Esta observación experimental es más acusada cuanto mayor es el tamaño de grano austenítico de partida, donde la relación entre la fracción de volumen de perlita y ferrita proeutectoide aumenta considerablemente. Liu et al [143] midieron el contenido en carbono de la austenita sin transformar en un acero hipoeutectoide

⁴ Uno de los criterios que se proponen es que el constituyente proeutectoide tenga una velocidad de formación para la cual la nucleación de la cementita perlítica en esa intercara móvil de avance sea viable [97, 117, 134]. Otro criterio se basa en igualar los potenciales químicos de carbono entre las fases proeutectoides y la austenita remanente [95]

Un estudio detallado de la cinética de crecimiento de las fases proeutectoides [118, 135-138] así como de los cambios en la cinética cuando existe pinzamiento [119, 139, 140] son la clave para corroborar estos criterios teóricos propuestos en la literatura.

y verificaron que la composición de la austenita cae fuera de la extrapolación de Hultgren ($C^{\gamma}_0 < A_{cm}$), lo cual está de acuerdo con el balance de masas para el carbono basado en la cantidad relativa de las fracciones de volumen de ferrita proeutectoide y perlita.

En este capítulo se abordan dos objetivos principales: el primero de ellos se centra en examinar en detalle la teoría clásica para la formación de perlita y evaluar la aplicabilidad del criterio de supersaturación mutua para la nucleación y crecimiento de perlita. Además, se analizarán las condiciones más favorables, en cuanto a rangos de temperatura y composición, y los requisitos termodinámicos y cinéticos requeridos para la formación de perlita. En segundo lugar, se estudiará y analizará la formación de perlita cuando no se satisface el criterio de supersaturación mutua para una aleación Fe-C-Mn. Para ello, se desarrollarán una serie de cálculos teóricos para evaluar la difusión del carbono en el frente de avance.

5.2 ORÍGEN HISTÓRICO DE LA EXTRAPOLACIÓN DE HULTGREN, CRITERIO DE SUPERSATURACIÓN MUTUA Y CINÉTICA DE LA PERLITA

Aunque el criterio de la supersaturación mutua ha sido revisado y descrito por varios autores [6, 144, 145], fue durante los años 1920 y 1960 cuando surgió el concepto de la extrapolación de las líneas A_{cm} y A_{e3} por debajo de la temperatura eutectoide (extrapolación de Hultgren) y empezaron a asentarse las bases de este criterio de supersaturación mutua.

Durante la década de los 30 se estudió en detalle la precipitación de fases únicas como por ejemplo, la ferrita Widmanstätten, y no fue hasta la década de los 40 cuando empezaron a aparecer un gran número de trabajos acerca de la

cristalografía, nucleación y crecimiento de la perlita. En 1940 se desarrollaron estudios isotérmicos [146] como método estándar para estudiar y formular la cinética perlítica. Los tratamientos térmicos de descomposición de la austenita en perlita a temperatura constante permiten aislar las variables clave que influyen en esta descomposición e identificar los procesos físicos elementales de dicha transformación.

Hultgren [147] fue el primero en establecer la extrapolación de las líneas A_{cm} y A_{e3} y en asociar el área que formaba dicha extrapolación con un rango de composiciones y temperaturas para el cual la austenita se encuentra sobresaturada con respecto a la ferrita y la cementita. Posteriormente, Carpenter y Robertson [21] publicaron una figura donde mostraban la extrapolación de las líneas A_{cm} y A_{e3} y establecieron que en esta región se cumplía el criterio de supersaturación mutua sin mayor justificación o elaboración teórica.

Este criterio comenzó a asociarse con la difusión del carbono durante el crecimiento de la perlita y por tanto se usó para explicar la cinética perlítica. Este concepto se desarrolla más ampliamente en un trabajo posterior [132], donde se analiza el concepto de extrapolación de Hultgren y donde se afirma:

“La perlita se forma como resultado del enfriamiento de la austenita por debajo de las líneas de solubilidad de ferrita y cementita. Por tanto, la formación de perlita debe considerarse como la separación simultánea de ferrita y cementita y es posible gracias a la difusión de los átomos de carbono a través de la austenita adyacente que son expulsados al frente de avance por la ferrita”.

Hultgren extendió y desarrolló esta descripción en otros trabajos [133] y publicó una figura con la extrapolación que llevaría su nombre. Aparte de afianzar el concepto de supersaturación mutua que propusieron Carpenter y Robertson, la contribución más importante que hizo fue identificar el flujo de carbono en la austenita, desde la ferrita hacia la cementita, como un factor

importante en el crecimiento cooperativo de la perlita. El término que hoy se usa como extrapolación de Hultgren apareció por primera vez en la literatura en un estudio sobre la descomposición isotérmica de aceros y aleaciones publicado por Hultgren en 1947 [69]

A partir de los trabajos de Hultgren se plantearon algunas cuestiones como por ejemplo el flujo de carbono que debía existir en el frente de avance austenita/perlita y cómo puede relacionarse este flujo con la cinética de la transformación. Mehl [22] propuso un modelo para explicar la teoría de Hultgren. En la Figura 5.2.a se muestra el modelo para el flujo de carbono para la austenita en el frente de avance de la intercara austenita/perlita. El sentido del flujo de los átomos de carbono va desde los picos enriquecidos en carbono (ferrita) hacia los valles empobrecidos en carbono (cementita). Esta periodicidad lateral de variaciones de carbono entre los picos y los valles se corresponde con el espaciado interlaminar y las variaciones longitudinales de carbono (flujo de carbono en la dirección longitudinal) disminuyen a medida que te alejas del frente de avance. La velocidad de formación de perlita vendrá entonces determinada por la difusión lateral de carbono entre ferrita y cementita en el frente de avance ya que la difusión a largo alcance tiene un efecto casi despreciable. El hecho de que la periodicidad entre la ferrita y la cementita sea una constante, da lugar a la que la velocidad de formación sea una constante que dependa del parámetro del espaciado interlaminar. Este hecho cinético puede ser una ventaja sobre las cinéticas parabólicas (que son cinéticas que disminuyen con el tiempo) como por ejemplo la ferrita alotriomórfica, sobre todo cuando el tamaño de grano austenítico de partida es grande. Por el contrario, la ferrita Widmanstätten o la cementita son fases potencialmente más competitivas con la perlita ya que su velocidad de formación es también constante con el tiempo [52].

Brandt [148, 149] propuso una ecuación diferencial para describir las variaciones de carbono en la intercara móvil austenita/perlita así como la

solución para obtener la concentración de carbono en dicha intercara y poder así explicar la cinética de la perlita. La solución de la ecuación que propone Brandt concuerda con el modelo que propuso Mehl (Figura 5.2).

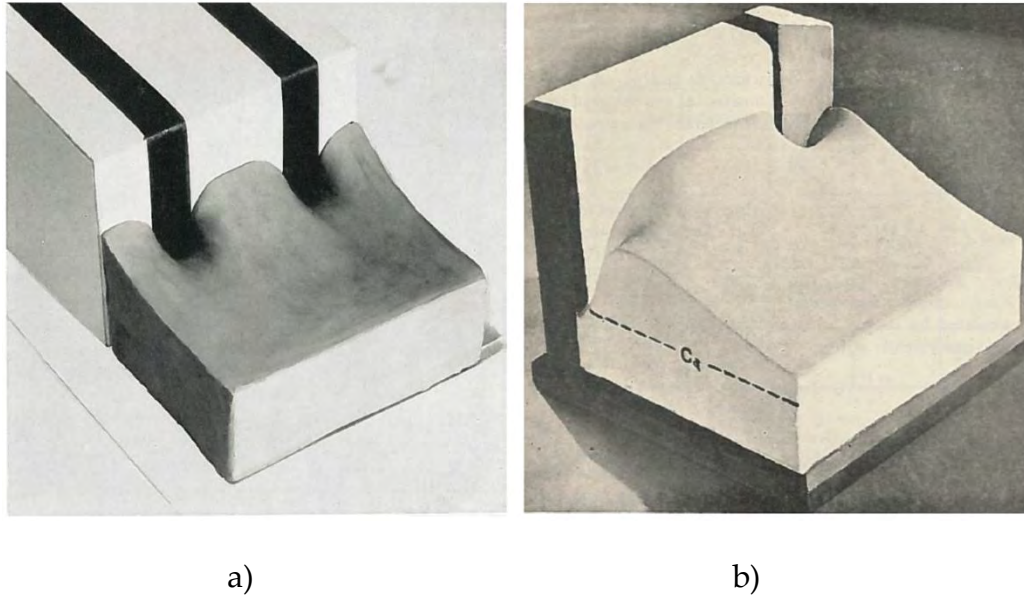


Figura 5.2 Distribución del carbono en la austenita del frente de avance para la intercara austenita/perlita propuesta por a) Hull and Mehl y b) calculada por Brandt. La línea punteada marcada como C_1 representa la composición promedio de la austenita.

En las ecuaciones que plantea Brandt aparece de nuevo el concepto de la extrapolación de Hultgren: las condiciones de contorno para la austenita en el frente de avance se eligen en función de A_{cm} y A_{e3} . Es decir, se asume que la concentración en el centro de la lámina de ferrita se corresponde con la composición marcada por la línea A_{e3} y la composición en el centro de la lámina de cementita viene dada por la línea A_{cm} . De las posibles condiciones de contorno, éstas eran las más sencillas debido a la escasez de resultados experimentales de la concentración de la austenita en el frente de avance.

Los trabajos de Hultgren y Brandt junto con los de Zener [17] constituyen el punto de partida de la teoría de la cinética de perlita basada en la hipótesis de equilibrio local para la intercara en el frente de avance. Resulta interesante que

esta limitación en la difusión de la cinética fuese establecida primero para la perlita y fuera desarrollada posteriormente para situaciones más sencillas y menos complejas, como para la precipitación de una única fase. [52, 150, 151]. Las condiciones de equilibrio local en la perlita que se establecieron fueron posteriormente modificadas porque algunos autores consideraron el efecto de la capilaridad que existe en la intercara austenita/perlita [55, 152].

5.3 CRITERIO DE LA SUPERSATURACIÓN MUTUA

5.3.1 Fundamento termodinámico

El criterio de la supersaturación mutua fue aceptado por muchos investigadores y publicado en numerosas monografías [129-131] sin haber sido probado experimentalmente de manera rigurosa. No existe ninguna base termodinámica en la que se apoye el uso de este criterio para establecer la composición promedio de la austenita. Esto fue mencionado ya en 1950 por Fisher [153], quien describe la región de la extrapolación Hultgren para una reacción eutectoide genérica $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ de las siguiente manera:

“Es en este rango de temperatura y composición donde la mayoría de las transformaciones eutectoides ($\gamma \rightarrow \alpha + \beta$) tienen lugar. No existen barreras termodinámicas para que esta transformación pueda ocurrir en cualquier región bifásica del diagrama donde coexistan $\alpha + \beta$, pero prácticamente, la mayoría de estas transformaciones tienen lugar a temperaturas para las cuales cada reacción $\gamma \rightarrow \alpha$ o $\gamma \rightarrow \beta$ puedan ocurrir por separado...”

La formación de perlita requiere, en primer lugar, de la nucleación de la ferrita y de la cementita y, en segundo lugar, el crecimiento cooperativo entre ambas. El factor termodinámico más importante que se requiere para que comience la formación de perlita, es precisamente la nucleación de las fases. Este

requerimiento termodinámico se explicará con más detalle en el siguiente punto de la discusión.

El otro factor es la transición desde la nucleación al desarrollo de ese crecimiento cooperativo entre ambas fases. Esto implica una interacción compleja de la cristalografía y de la difusión [3, 154] y no depende de criterios termodinámicos.

5.3.2 Nucleación de la perlita

Supongamos un acero de composición hipoeutectoide cuya composición está situada fuera de la extrapolación de Hultgren⁵. La ferrita proeutectoide será la primera fase que se forme cuando tenga lugar la descomposición de la austenita. Como la austenita tiene una composición que cae en el campo bifásico $\gamma+\alpha$, la ferrita proeutectoide comenzará a nuclear y a crecer. Para que la perlita pueda formarse, lo primero que tiene que ocurrir es que nucleee la cementita [30]. El requerimiento termodinámico para que precipite el primer núcleo de cementita es que la austenita alcance la concentración (o concentraciones mayores) que viene marcada por la línea extrapolada A_{cm} . Este requerimiento se satisface fácilmente incluso para concentraciones que están muy por debajo de la concentración marcada por la línea A_{cm} [143] ya que la austenita adyacente a los núcleos de ferrita proeutectoide formados previamente tendrán un enriquecimiento local en carbono. Como el límite de solubilidad del carbono en la ferrita es muy bajo, ésta expulsará el carbono hacia la austenita que rodea la ferrita proeutectoide, y la austenita alcanzará concentraciones próximas a la concentración marcada por A_{e3} . Por definición, la temperatura A_{e3} es superior a A_{cm} por debajo de la temperatura eutectoide.

⁵ Para aceros hipereutectoides puede aplicarse paralelamente el mismo argumento [30]

Este razonamiento se puede aplicar siempre que existan condiciones de EL en la intercara y para pequeñas variaciones de EL⁶. Por tanto, mientras que en el sistema exista ferrita proeutectoide para producir zonas con un enriquecimiento local en carbono, la nucleación de la cementita será favorable⁷.

Si la fase proeutectoide, en este caso ferrita, por alguna razón no se forma o se suprime, entonces satisfacer el requisito termodinámico anterior implicaría seguir un camino cinético no favorable: nucleación simultánea de ferrita y cementita como una única entidad. Esto se explica en base a que como la composición de la austenita cae fuera de la extrapolación de Hultgren, la formación de ambas fases (ferrita y cementita) será termodinámicamente posible sólo cuando se formen simultáneamente y en una fracción de volumen tal que satisfaga la proporción relativa de ambas fases dentro de la perlita. Este núcleo de cristal bifásico tendrá una energía de activación ΔG^* muy elevada, y por tanto este camino cinético alternativo es improbable. Por tanto, la alternativa cinética más viable es que primero nucleee una de las fases (cementita), comenzando por tanto la nucleación de la perlita, y después nuclea mediante un mecanismo cooperativo la segunda fase (ferrita) [1, 3, 6, 22, 30, 69, 154].

A pesar de que la etapa de nucleación de la perlita (o de cualquier otra fase) es difícil de observar experimentalmente, todas las hipótesis avalan la teoría de que la nucleación de perlita ocurre en las dos etapas explicadas anteriormente. Por tanto, para aleaciones hipoeutectoides (o hipereutectoides), siempre que exista ferrita (o cementita) proeutectoide se producirán zonas enriquecidas (o

⁶ Desviaciones más significativas del EL, como por ejemplo el fenómeno del arrastre de soluto (en inglés, solute drag) u otros fenómenos no químicos, pueden disminuir la concentración efectiva de la intercara γ/α y como la composición nominal de la austenita es menor que A_{cm} ya que se encuentra fuera de la extrapolación de Hultgren, no se iniciará la nucleación de la cementita. Sin embargo, tales condiciones extremas no se han documentado para la perlita.

⁷ Existen otros aspectos cinéticos que favorecen la nucleación heterogénea de cementita cuando existe una intercara γ/α pero la velocidad de migración de dicha intercara es demasiado baja para favorecer la precipitación de cementita [117, 134].

empobrecidas) en carbono en la austenita que rodea la fase proeutectoide y se producirá la nucleación de cementita (o ferrita) y por tanto, la formación de perlita será termodinámicamente favorable. Esto es válido para cualquier aleación cuya composición caiga en la región bifásica $\alpha+\theta$, y no sólo para las aleaciones cuya composición caiga dentro de la extrapolación de Hultgren.

Cabe mencionar que el hecho de que finalmente se obtenga una microestructura perlítica (tras la nucleación de las fases proeutectoides) dependerá también de su cinética, ya que la formación simultánea de otras fases que presenten condiciones termodinámicas favorables, como la bainita, con cinéticas más rápidas, pueden competir con la formación de productos de transformación eutectoide [52, 155].

5.3.3 Requerimientos para el crecimiento de la perlita

Una vez que se ha iniciado la formación de perlita, no existe ninguna limitación relacionada con la composición de la austenita que impida el crecimiento de la perlita ya que la austenita tiene una composición que cae dentro de la región bifásica $\alpha+\theta$ y el cambio de energía libre es favorable⁸. Sin embargo, La cinética de crecimiento y la morfología de la perlita pueden ser alteradas significativamente por la composición de la austenita.

La ecuación diferencial propuesta por Brandt que describe la difusión de carbono [148, 149] es válida para estas composiciones⁹. La cantidad relativa de

⁸ Existen ciertos requerimientos termodinámicos que afectan a la partición de soluto entre la ferrita y la cementita. Se asume que ambas fases no se desvían del equilibrio metaestable en la composición de carbono que viene dada por la extrapolación de las líneas $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\theta)$. En aleaciones Fe-C-M (donde M es un elemento sustitucional, como por ejemplo Mn) existe una región amplia de no equilibrio para la partición, para la cual se debe evaluar las condiciones termodinámicas de partición mínima [2].

⁹ Cahn y Hagel señalaron que el parámetro cinético α (que es función de la velocidad de formación, el espaciado y la difusividad), el cual varía con la composición en carbono, ni alcanza un valor máximo o mínimo en la composición eutectoide, ni sufre alguna discontinuidad al alcanzar los valores de A_{cm} o A_{c3} si el criterio de sobresaturación se cumple para el crecimiento de perlita [2].

fases de ferrita y cementita dependerá de la composición de la austenita que esté transformando. Para límites extremos, como por ejemplo contenidos muy bajos o muy altos de carbono en la austenita, la perlita no puede observarse experimentalmente debido a la aparición de fases proeutectoides u otros productos de descomposición, los cuales tienen una cinética de formación mucho más rápida que la de la perlita [52].

5.3.4 Plausibilidad del criterio de supersaturación mutua basado en la teoría cinética y observaciones experimentales

En el apartado 5.3.1 se habló del hecho de que es mucho más favorable, en términos de viabilidad cinética, formar perlita a partir de austenitas que tengan una composición cercana al eutectoide, que a partir de aquellas que tengan una composición más lejana al eutectoide. De este modo, para aleaciones Fe-C, la fuerza motriz para formar perlita será mayor para composiciones eutectoides o composiciones ligeramente desviadas del eutectoide (por ejemplo para composiciones entre 0.6-1.4 % peso en carbono), que para composiciones que se desvían fuertemente de la composición eutectoide (0.2 ó 1.4 % peso en carbono).

El criterio de supersaturación mutua se hizo plausible al incorporar el papel que desempeñan los constituyentes proeutectoides modificando el contenido en carbono de la austenita hasta concentraciones coincidentes con dicho criterio. A partir de observaciones cualitativas de microestructuras de aceros hipoeutectoides, se supone que la formación de perlita se inicia una vez que se haya formado una fracción de volumen de ferrita proeutectoide suficiente como para elevar el contenido en carbono de la austenita remanente hasta una concentración de carbono próxima a A_{cm} , o, en el caso de los hipereutectoides, la suficiente fracción de volumen de cementita proeutectoide como para empobrecer la austenita remanente hasta concentraciones en carbono próximas a A_{e3} .

Fisher planteó una visión cinética interesante: las fases perlíticas (ferrita y cementita) tienden a crecer de una manera cooperativa a la misma velocidad en situaciones en las que las dos fases tienen una fuerza motriz considerable. La fuerza motriz para el crecimiento global de la perlita se correlaciona con la fuerza motriz para el crecimiento cooperativo. Esta idea generó la teoría sobre el crecimiento laminar y no laminar de dos fases en términos de fracciones de volumen relativas de las dos fases en crecimiento, velocidad de formación relativa y nucleación de la fase con un crecimiento más lento [155]. Este trabajo estudia el producto de dos fases formadas por descomposición eutectoide, el cual abarca perlita con distintas morfologías que se han observado en distintas aleaciones.

5.4 EVALUACIÓN DEL FLUJO DE CARBONO DURANTE LA FORMACIÓN DE PERLITA EN UN ACERO 0.44C

Para validar de una manera experimental los conceptos de extrapolación de Hultgren o sobresaturación mutua desarrollados en los epígrafes anteriores, se estudió la transformación perlítica en una aleación 0.44C-1Mn (%. peso) para dos tamaños de grano austeníticos de partida diferentes. El objetivo de seleccionar dos TGA diferentes es estudiar la transformación perlítica en dos situaciones distintas: cuando la composición de la austenita cae dentro (TGA pequeño) y fuera (TGA grande) de la extrapolación de Hultgren. Con dos TGA de partida tan distintos se busca obtener dos microestructuras con una fracción de volumen de ferrita proeutectoide bien distinta, que aplicando el balance de masas, se traduce en que partimos de dos austenitas con una composición química distinta.

5.4.1 Tratamientos térmicos para evaluar el flujo de carbono durante el crecimiento de perlita

Para llevar a cabo el estudio de la formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren se usó el material PER (ver composición en la sección 3.1) y se diseñaron dos tratamientos de austenización para obtener dos condiciones iniciales de TGA muy distintas (ver sección 3.2). El TGA para la muestra austenizada a 900 °C fue de 5 μm y denominaremos C_0^F a la composición de la austenita, mientras que para la que fue austenizada a 1200 °C se obtuvo un TGA de 120 μm . A la composición de esta austenita la denominaremos C_0^C .

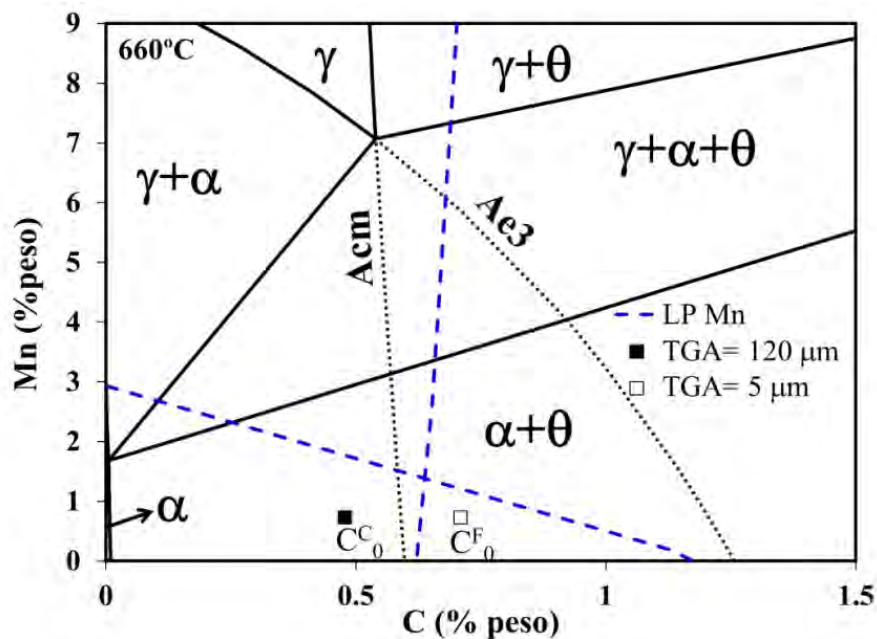


Figura 5.3 Sección isotérmica a 660 °C para la aleación PER donde se representa la extrapolación de las líneas Acm y Ae3 (líneas discontinuas). La composición para la muestra con TGA grande cae fuera de la extrapolación de Hultgren mientras que la muestra con TGA pequeño está situada dentro de esta región. Además para ambos casos, las composiciones, C_0^F y C_0^C , caen por debajo de las líneas de partición con respecto a la ferrita y la cementita (líneas azules).

La temperatura de descomposición isotérmica para estudiar la transformación perlítica para las dos condiciones de TGA se eligió a partir del diagrama de fases de esta aleación (ver Figura 4.1). Por tanto, una vez que la muestras se

austenizaron para alcanzar el TGA de partida de interés, se sometieron a un tratamiento isotérmico de 660°C a diferentes tiempos (entre 10 s y 30 min) y finalmente se realizó un temple hasta temperatura ambiente. Se eligió la temperatura de 660 °C para realizar los ensayos isotérmicos para evitar la partición de Mn entre la ferrita y la cementita. En la Figura 5.3 se puede ver que la composición de la austenita para el caso del TGA pequeño está situada por debajo de las líneas de partición (LP) con respecto a la ferrita y a la cementita. Por lo tanto, se espera que el mecanismo predominante en la transformación perlítica sea ELSP y por tanto las fases de la perlita (ferrita y cementita) heredarán la misma composición del elemento aleante, en este caso Mn, que el que tiene la austenita madre. Por tanto, la difusión del carbono será quién controle únicamente el crecimiento de la perlita.

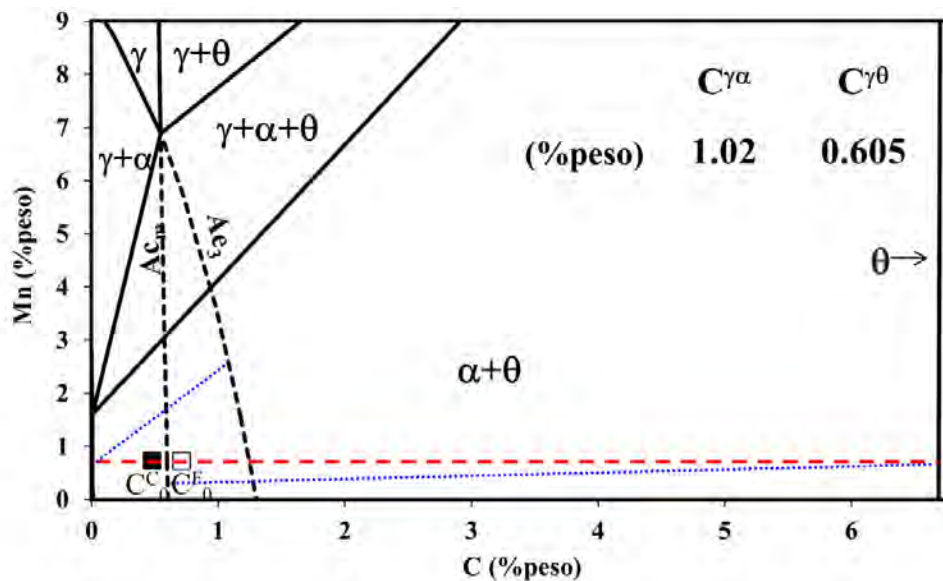


Figura 5.4 Construcción gráfica para obtener la composición de la intercara austenita/ferrita y austenita/cementita bajo condiciones de ELSP.

Finalmente, la sección isotérmica a 660 °C para la aleación PER, así como la composición para la intercara austenita/ferrita y austenita/cementita se calcularon con ThermoCalc y de acuerdo con la metodología propuesta por Hillert [11] (ver Figura 5.4). Las condiciones de equilibrio local en la intercara austenita/perlita

vendrán definidas por la tie-line de la austenita/ferrita (para el caso de la composición de EL en la intercara γ/α) y la de la austenita/cementita (para el caso de la intercara γ/θ) que nos permitan obtener una línea que pase por la aleación cuando unamos los extremos de ambas tie-lines (línea discontinua roja en la Figura 5.4). El punto de corte de las respectivas tie-lines con la líneas de solubilidad $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\theta)$ nos darán las concentraciones de EL en ambas intercaras.

5.4.2 Formación de perlita a partir de austenita enriquecida en carbono

A partir de resultados experimentales publicados en otros trabajos [141, 142] se concluye que un TGA grande de partida puede suprimir la formación de ferrita proeutectoide para una temperatura a la cual puede formarse perlita isotérmicamente. Por lo tanto, las condiciones experimentales de las cuales partimos para estudiar la transformación perlítica nos darán dos composiciones diferentes para la austenita antes de que la transformación perlítica tenga lugar.

La composición en carbono de la austenita para cada caso (TGA grande y pequeño) puede obtenerse a partir del balance de masas con respecto al carbono siguiendo las ecuaciones 4.6 y 4.7. A partir de las medidas experimentales de la fracción de volumen de perlita (ver Tabla 5.1) para los dos TGA de partida se estimó la concentración en carbono para ambos casos. En la Figura 5.3 se muestra que mientras la composición de la austenita con un TGA pequeño, C_0^F , cae dentro de la región de la extrapolación de Hultgren, no ocurre lo mismo para la austenita con un TGA de partida grande, C_0^C , para la temperatura de descomposición de interés (660 °C).

En el capítulo anterior, se midió el ancho de lámina de ferrita y cementita, S^α y S^θ , y se obtuvo que S^θ es menor para el caso de la condición de TGA grande que para la condición de TGA pequeño, y por tanto, la relación entre el ancho de S^α y S^θ , $R\alpha/\theta$, es menor para la condición de TGA pequeño (ver Tabla 5.1). Estos

resultados experimentales avalan la hipótesis de partida de que la composición de la austenita de partida para la transformación perlítica es diferente para los dos TGA estudiados.

Tabla 5.1 Valores experimentales de tamaño de grano austenítico de partida, TGA, para las dos condiciones de austenización, fracción de volumen de perlita, V_P , espaciado interlaminar perlítico, S_0 , y relación entre el ancho de lámina de ferrita y cementita, $R \alpha/\theta$ para la aleación PER.

TGA (μm)	V_P	S_0 (μm)	$R \alpha/\theta$
5	0.62 ± 0.06	1.6×10^{-7}	1.758
120	0.92 ± 0.04	1.6×10^{-7}	2.800

En la Figura 5.5a y b se muestra la microestructura final para las dos condiciones de austenización y tratadas isotérmicamente a 660 °C durante 30 min. Estas dos micrografías ópticas constituyen por sí solas una evidencia directa de las diferencias que provoca dos TGA de partida en la microestructura de descomposición isotérmica de la austenita. A su vez, en la Figura 5.5c y la Figura 5.5d se recogen dos micrografías de SEM para las condiciones anteriores en las que puede verse que para los dos TGA de partida la perlita presenta una microestructura laminar bien definida, a pesar de que para el caso del TGA grande la composición de la austenita está fuera de la extrapolación de Hultgren.

5.4.3 Evaluación de la concentración y del flujo de carbono

Debido a que existe una difusión de carbono desde la austenita madre hacia la ferrita y la cementita, se genera un flujo de carbono a través del frente de avance austenita/perlita. Como se indicó anteriormente, el crecimiento cooperativo no requiere que la concentración promedio de la austenita caiga dentro de la extrapolación de Hultgren. Para confirmar este punto, se calculará el flujo de carbono (y el gradiente) en el frente de avance para demostrar que la concentración de carbono disponible en la intercara es suficiente para poder

Formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren

formar perlita. Este cálculo se realizará para los dos casos de partida de la aleación PER, es decir, la condición de un TGA grande y otro pequeño.

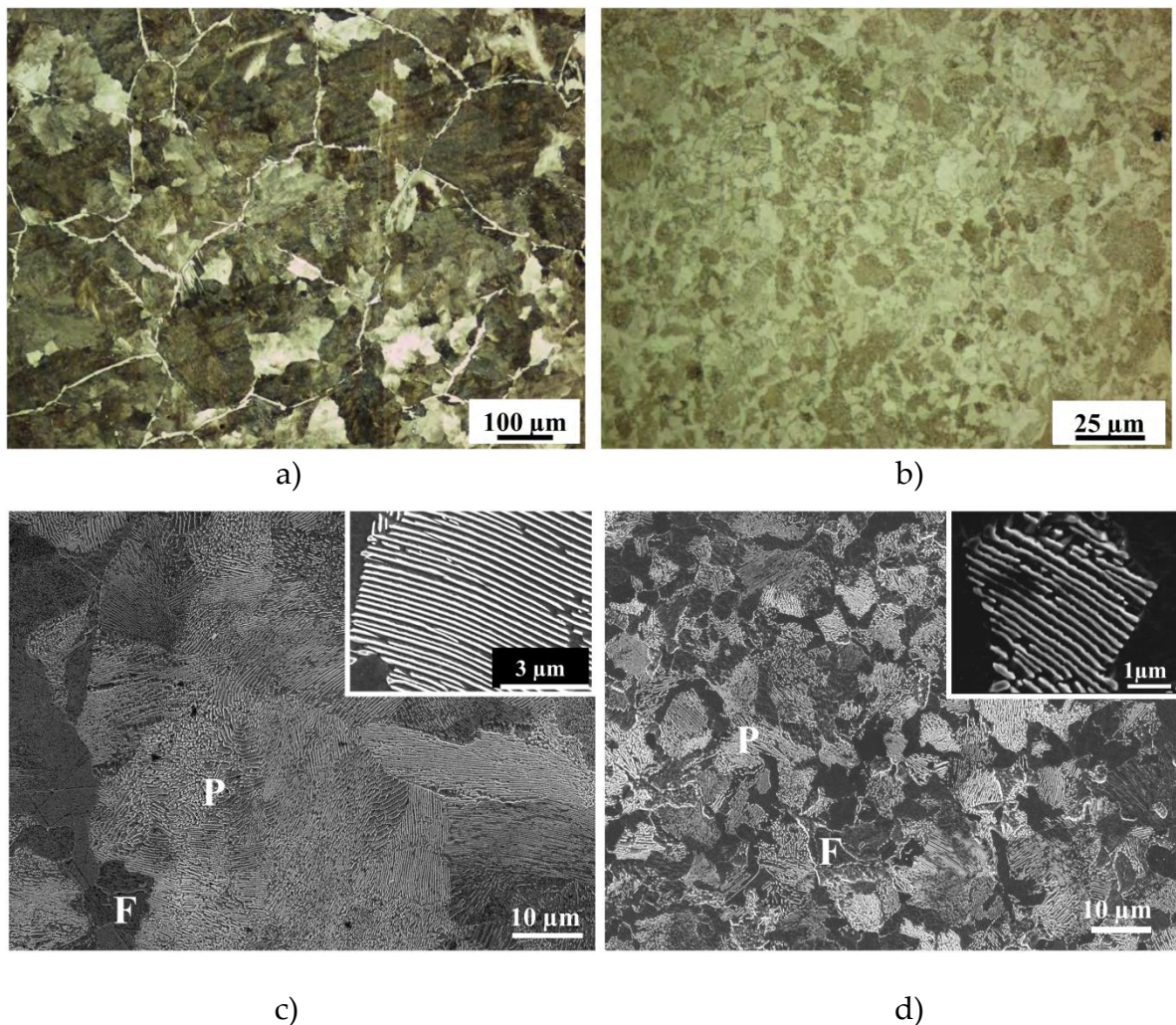


Figura 5.5 Micrografías ópticas de la aleación estudiada tras 30 min de descomposición isotérmica a 660°C y austenizada a a) 1200°C y b) 900°C. Micrografías de SEM para las misma condición de tratamiento isotérmico para la condición de c) TGA grande y d) TGA pequeño donde puede diferenciarse perlita (P) y ferrita proeutectoide (F).

De acuerdo con la teoría de transformación de la perlita [2, 17, 52, 55, 71, 152], y como se describió en capítulos anteriores, la difusión de carbono en el frente de avance puede ocurrir por difusión en volumen o por difusión a través de la intercara. En la Figura 5.6 se muestra un esquema de la intercara austenita/perlita y el flujo de carbono disponible cuando tiene lugar la transformación perlítica.

Capítulo 5

Por tanto, para evaluar el flujo neto de carbono se tendrán en cuenta dos contribuciones de flujo de carbono:

1. Difusión lateral paralela al frente de avance, y que es una combinación de dos flujos:
 - a) J_B : hace referencia a la difusión por intercara en el frente de avance (esta zona donde tiene lugar la difusión por intercara tiene unos pocos μm de anchura y viene indicada en la Figura 5.6 por δ).
 - b) $J_{v\parallel}$: representa la difusión en volumen en la región justo por delante del frente de avance y cuya anchura es del orden del cociente entre D_v/G , donde G es la velocidad de crecimiento perlítica.
2. $J_{v\perp}$: representa la difusión en carbono que tiene lugar en la misma dirección que el crecimiento de la perlita y que es perpendicular al frente de avance.

En la Figura 5.6, J_v representa el flujo de carbono en la austenita en el frente de avance (difusión en volumen), y la difusión por intercara desde la ferrita hacia la cementita viene indicada por J_B .

La contribución de este último término, J_B , se consideró despreciable a la hora de evaluar el flujo neto de carbono, ya que la difusión en volumen es dominante con respecto a la difusión por intercara.

Como el coeficiente de difusión por la intercara es varios órdenes de magnitud superior que el coeficiente de difusión en volumen, si tenemos en cuenta ambas contribuciones a la hora de calcular el flujo de carbono en el frente de avance, obtendremos un flujo positivo hacia la cementita. La difusión por intercara en sí misma siempre proporcionará un flujo positivo para la formación de perlita para concentraciones incluso que estén fuera de la extrapolación de Hultgren.

Si despreciamos la contribución de la difusión por intercara adoptamos la situación más desfavorable (con respecto al criterio de supersaturación mutua) a la hora de llevar a cabo la simulación.

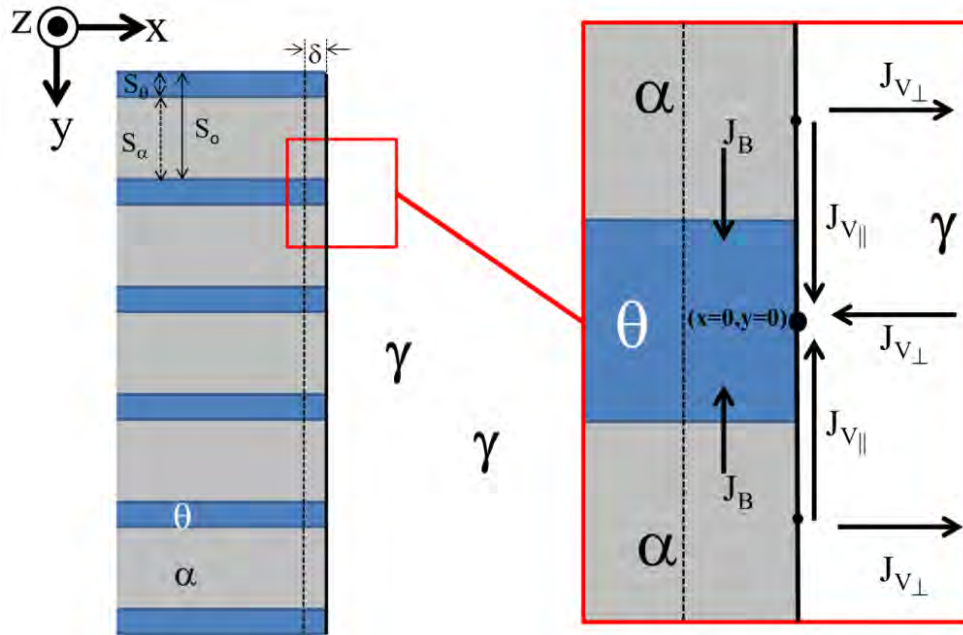


Figura 5.6 Esquema del frente de avance cuando tiene lugar la transformación perlitica y flujos de carbono en las direcciones x e y a través de la intercara austenita/perlita.

Para evaluar el flujo neto a través del frente de avance, se usó el planteamiento teórico en dos dimensiones del flujo en carbono propuesto por Brandt [148]. Para cualquier transformación de fase que implique un transporte de materia de largo alcance, la ecuación general que se propone es la siguiente:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y'^2} = \frac{1}{D_V} \frac{\partial C}{\partial t} \quad 5.1$$

Donde x' e y' son las coordenadas fijadas para nuestro sistema de estudio.

Si asumimos que el crecimiento de la perlita tiene lugar a una velocidad constante, G , la concentración de carbono debe seguir los criterios de estado

Capítulo 5

estacionario con respecto a la intercara perlítica y el crecimiento de ferrita y cementita es continuo y no gradual.

Por simplificación, el análisis que se llevó a cabo asume que la perlita crece bajo un modo de estado estacionario con respecto al frente de avance, y por tanto la ecuación 5.1 puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{G}{D_v} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad 5.2$$

Donde x e y son las coordenadas transformadas de nuestro sistema con respecto al frente de avance de tal manera que, $x=x'-Gt$ e $y=y'$.

Cualquier suma de términos del tipo $K e^{a_0 x} \cos(b_1 y)$ es una posible solución de la ecuación 5.2, y Brandt [148] propuso que una de las posibles soluciones para dicha ecuación es la siguiente:

$$C - C_0 = K_0 e^{a_0 x} + K_1 e^{a_1 x} \cos(b_1 y) \quad 5.3$$

Donde C es la concentración en carbono para cada coordenada (x,y) , C_0 es la concentración nominal de carbono en la austenita y K_0 y K_1 son constantes que dependen de las condiciones de contorno.

Por otro lado, si se sustituye la ecuación 5.3 en la ecuación 5.2, se obtienen los valores de los parámetros a_0 , a_1 y b_1 :

$$a_0 = -\frac{G}{D_v} \quad 5.4$$

$$a_1 = -\frac{G}{2D_v} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4b_1^2 D_v^2}{G^2}} \right) \quad 5.5$$

$$b_1 = \frac{2\pi}{S_0} \quad 5.6$$

El valor para D_v se calculó de acuerdo con la metodología descrita en [156] y el resultado se recoge en la Tabla 5.2 y la velocidad de formación, G , se calculó experimentalmente de acuerdo con el método propuesto por Cahn y Hagel [76]. Los resultados experimentales de las medidas de los parámetros de S_0 y G se recogen en la Tabla 5.1 y en la Tabla 5.2, respectivamente.

Los valores para las constantes K_0 y K_1 se calcularon asumiendo que la intercara austenita/perlita es una intercara plana, y suponiendo que en la intercara se encuentra nuestro origen del sistema de coordenadas ($x=0$ e $y=0$ en la Figura 5.1), obtenemos la siguiente relación

$$K_0 + K_1 = C^{\gamma\theta} - C_0 \quad 5.7$$

Donde $C^{\gamma\theta}$ es la composición de la austenita en la intercara austenita/cementita (Ac_m). Para las coordenadas $x=0$ e $y=S_0/2$ (ver Figura 5.6) se obtiene la siguiente ecuación tras sustituir las coordenadas en la ecuación 5.3:

$$K_0 - K_1 = C^{\gamma\alpha} - C_0 \quad 5.8$$

Donde en este caso $C^{\gamma\alpha}$ representa la concentración de la austenita en la intercara austenita/ferrita (Ae_3).

Los valores para la concentración de la austenita en contacto con ferrita y cementita (Ac_m y Ae_3) se calcularon con el software Thermocalc, y estos resultados se recogen en la Tabla 5.2. En la Figura 5.4 se representa la construcción gráfica para obtener estas concentraciones de EL en la intercara austenita/perlita.

Finalmente, las ecuaciones 5.7 y 5.8 se pueden reescribir de la siguiente manera:

$$K_0 = \frac{C^{\gamma\theta} + C^{\gamma\alpha}}{2} - C_0 \quad 5.9$$

Capítulo 5

$$K_1 = \frac{C^{\gamma\theta} - C^{\gamma\alpha}}{2} \quad 5.10$$

Una vez calculadas las constantes de la ecuación de Brandt (ver Tabla 5.3) y una vez hallada la solución para dicha ecuación, se calculó la distribución de carbono en el frente de avance.

Tabla 5.2 Parámetros usados para el cálculo del flujo neto cuando tiene lugar la transformación perlítica a 660 °C.

TGA (μm)	C ₀ (% peso)	C ^{γ_α} (% peso)	C ^{γ_θ} (% peso)	G (m/s)	D _v (m ² /s)
5	0.71	1.02	0.605	3.16x10 ⁻⁶	1.33x10 ⁻¹³
120	0.47	1.02	0.605	6.34x10 ⁻⁷	1.33x10 ⁻¹³

En la Figura 5.7 se muestra la representación en 3D de la distribución de C en el frente de avance austenita/perlita para el caso de TGA de 5 y 120 μm. El origen de coordenadas en el volumen de control elegido para el cálculo de flujos de carbono se fijó en el centro de la intercara austenita/cementita (Figura 5.6), donde la dirección *x* es la normal con respecto al frente de avance y la dirección *y* es paralela al frente de avance.

De la representación en 3D de la distribución de carbono se deduce que para ambas situaciones aparece una onda de carbono por delante del frente de avance en la intercara austenita/ferrita y que las diferencias de concentración de carbono en el frente de avance son mayores para el caso del TGA grande. La concentración de carbono por delante de la ferrita en el frente de avance es mayor para el caso del TGA de 120 μm (situación en la que la composición de la austenita está fuera de la extrapolación de Hultgren) que para el caso del TGA de 5 μm (austenita con una composición situada dentro de la extrapolación de Hultgren).

Formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren

Tabla 5.3 Parámetros teóricos usados para resolver la ecuación de la distribución de carbono y los flujos de carbono para las dos condiciones de austenización.

TGA (μm)	a_0 (m^{-1})	a_1 (m^{-1})	b_1 (m^{-1})	K_0 (% peso)	K_1 (% peso)
5	-2.38×10^6	-5.07×10^7	3.70×10^7	0.11	-0.211
120	-4.77×10^6	-3.94×10^7	3.70×10^7	0.34	-0.211

Los flujos de carbono en las direcciones x e y ($J_{v\perp}$ y $J_{v\parallel}$) se calcularon a partir de la ecuación de Fick:

$$J_{v\perp} = -D_v \frac{\partial C}{\partial x} \quad 5.11$$

$$J_{v\parallel} = -D_v \frac{\partial C}{\partial y} \quad 5.12$$

El flujo de carbono disponible en la austenita en las direcciones x e y por delante de la intercara se ilustra en la Figura 5.8, donde se observa que el flujo lateral tiene una contribución mayor que el flujo calculado en la dirección normal para las dos condiciones de TGA consideradas. Las flechas azules en el mapa de flujo de carbono representan tanto la dirección como la magnitud de los flujos calculados, así como la variación en la concentración de carbono en la austenita. Además estos resultados coinciden con la suposición inicial que se asumió en la que la austenita tiene una dimensión semi-infinita en la dirección x ya que no se observa un enriquecimiento de carbono lejos de la intercara, es decir, no se han considerado fenómenos de pinzamiento ni perfiles de carbono solapados de la perlita en crecimiento con el límite de grano austenítico del lado opuesto.

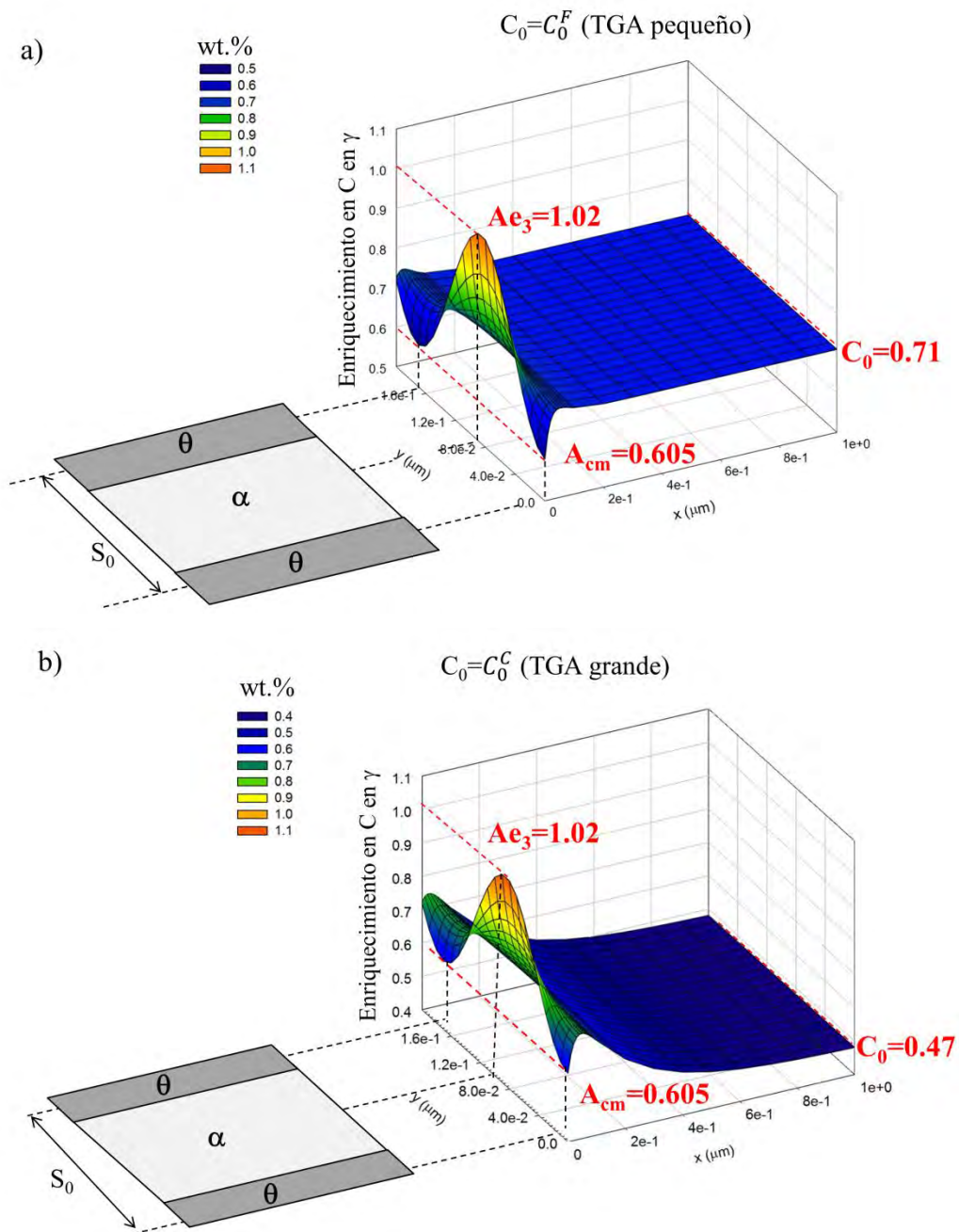


Figura 5.7 Distribución de carbono bajo la suposición de estado estacionario en el frente de avance para el caso de a) TGA de $5 \mu\text{m}$ y b) $120 \mu\text{m}$.

El enriquecimiento local de carbono en la austenita próxima a la intercara austenita/perlita da como resultado un flujo positivo hacia la austenita aportando el carbono necesario para formar cementita de una manera cooperativa.

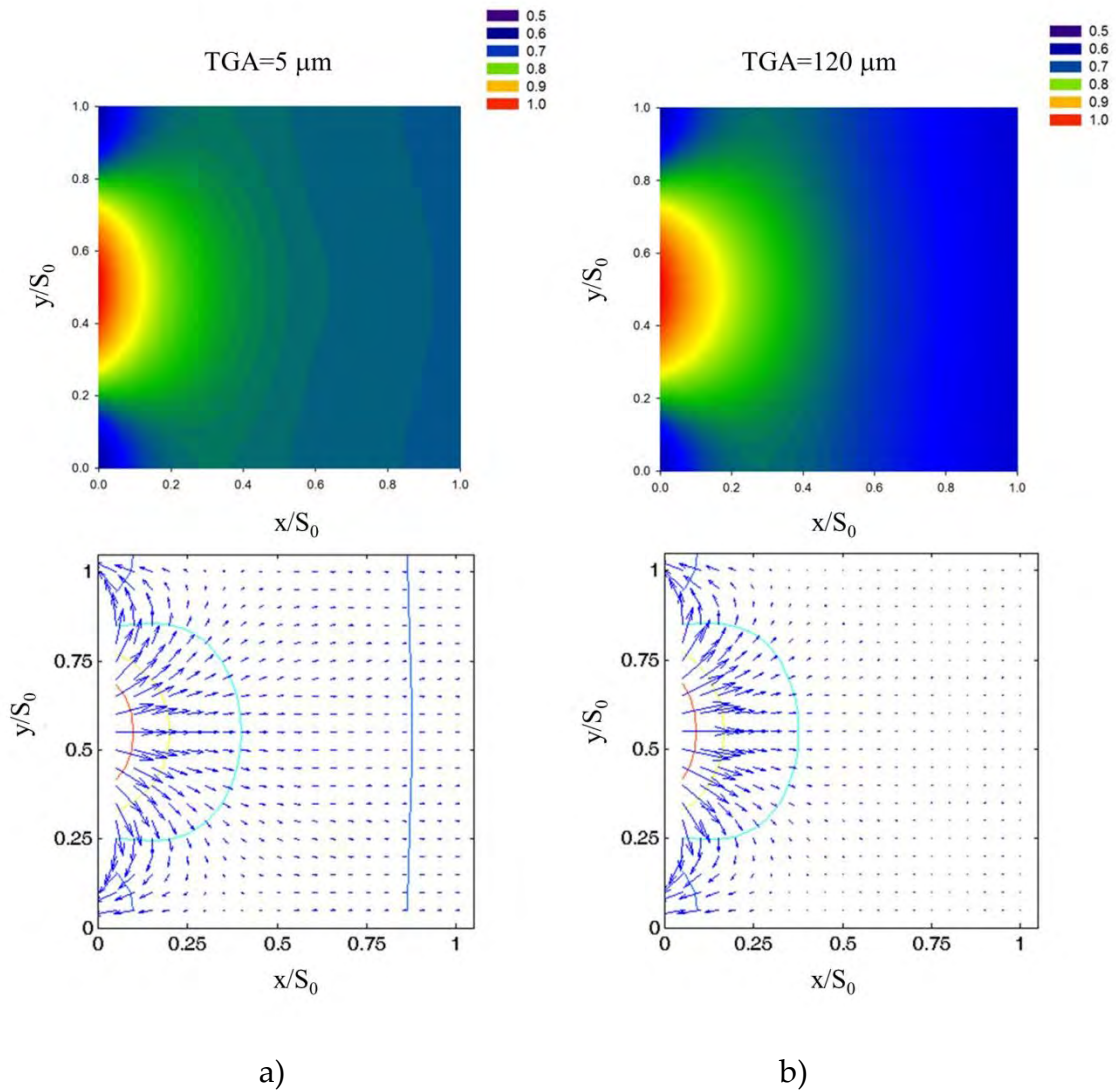


Figura 5.8 Distribución de carbono y mapas del flujos de carbono a través de la intercara austenita/perlita para el caso de a) TGA 5 μm y b) TGA de 120 μm . En los mapas del flujo de carbono, las flechas azules indican la dirección y magnitud del flujo en cada punto de la superficie elegida. Las líneas de colores representan regiones de isoconcentración de carbono.

Por tanto, las conclusiones de este trabajo sobre la formación de perlita fuera de la extrapolación de Hultgren son las siguientes:

1. La perlita puede nuclear es un rango más amplio de concentraciones y temperaturas que el definido exclusivamente por la extrapolación de

Hultgren, siempre y cuando exista una cierta fracción de volumen de fase proeutectoide.

2. Una vez iniciada la nucleación de la cementita, la perlita puede crecer teniendo cualquier composición del rango bifásico ($\alpha+\theta$).
3. A pesar de que existen varios factores cinéticos que favorecen la transformación de austenita en perlita, no existe ninguna base termodinámica para el criterio de supersaturación mutua (premisa sobre la concentración promedio de la austenita).
4. La formación de perlita a partir de una austenita cuya concentración en carbono está situada fuera de la extrapolación de Hultgren es más favorable para situaciones en las que la fracción de volumen de la fase proeutectoide se vea minimizada (por ejemplo, para situaciones donde el TGA sea grande).
5. El balance de flujo de carbono por delante de la intercara austenita/perlita es suficiente para que se pueda formar perlita laminar aunque la composición de la austenita esté fuera de la extrapolación de Hultgren.

6. FORMACIÓN DE PERLITA BAJO CONDICIONES DE ESTADO ESTACIONARIO Y NO ESTACIONARIO EN UN SISTEMA Fe-C-X

6.1 INTRODUCCIÓN

La adición de elementos aleantes de baja difusividad (X) al sistema Fe-C puede tener un marcado efecto en la transformación perlítica. En este capítulo se estudiará el efecto que tiene la adición de manganeso, el cual es soluble tanto en ferrita como en cementita.

El primer paso para entender el efecto del Mn en la transformación perlítica será analizar cómo se redistribuye dicho elemento entre las tres fases de interés: austenita, ferrita y cementita. La tendencia de un elemento aleante sustitucional a partitionarse durante la transformación eutectoide puede representarse implícitamente en la forma del diagrama de fases ternario Fe-C-Mn: en el caso de adiciones de Mn aparece una región trifásica ($\gamma+\alpha+\theta$) y a medida que aumenta el grado de la adición de Mn este campo trifásico se hace mayor y la tendencia del Mn a partitionarse en la cementita es más acusada.

La formación de perlita cuando la aleación se sitúa en el campo trifásico ($\gamma+\alpha+\theta$) presenta algunos aspectos interesantes, como por ejemplo, que la fracción de volumen de perlita es necesariamente menor al 100%, que la velocidad de formación disminuye continuamente y por último que el espaciado interlaminar aumenta con el tiempo de transformación. De ahí que el término para referirnos a esta morfología perlítica sea perlita divergente. Hillert [11] explicó de una manera cualitativa la formación de la perlita divergente asumiendo que la

transformación está gobernada por la partición de Mn entre la ferrita y la cementita y asumiendo que en la intercara se establecen condiciones de EL.

Por otro lado, cuando la aleación se sitúa en el campo bifásico ($\alpha+\theta$), la perlita crece bajo condiciones de estado estacionario en el que la velocidad de formación es constante así como el espaciado interlaminar. En la Figura 6.1 se representa la evolución del espaciado interlaminar a lo largo de un nódulo de perlita para el caso de perlita constante y perlita divergente.

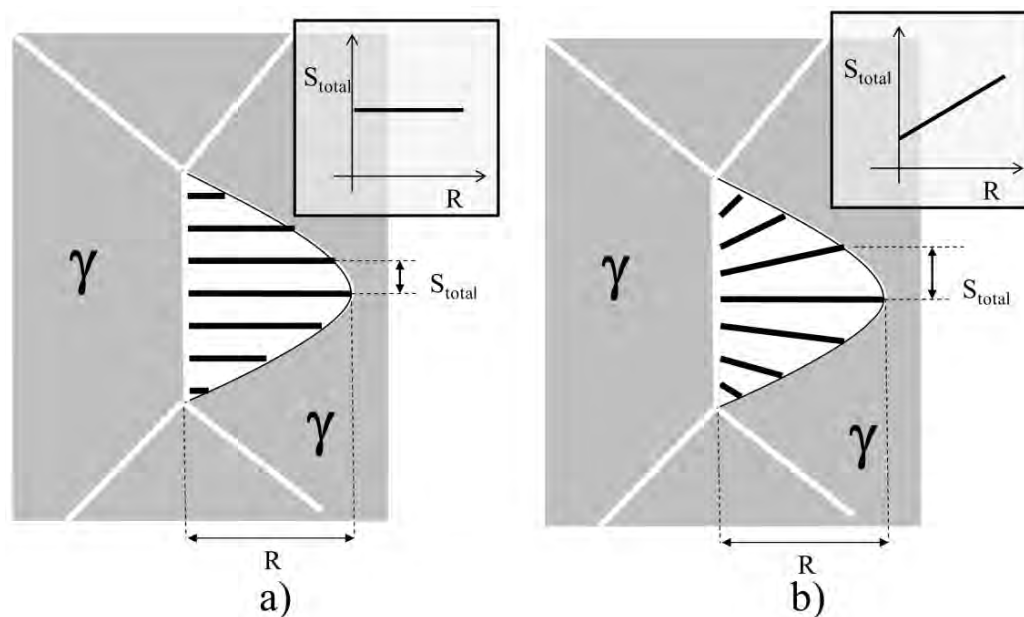


Figura 6.1 Esquema de un nódulo de perlita donde se representa la variación del espaciado interlaminar (S_{total}) a lo largo de un nódulo perlítico (R) para el caso de a) perlita constante y b) perlita divergente.

En este capítulo se evaluarán cuáles son las condiciones de EL que se dan en la intercara austenita/perlita cuando tiene lugar la transformación a distintas temperaturas y, paralelamente, se estudiará la termodinámica y la cinética de la transformación perlítica cuando la composición de la aleación de partida se sitúa en el campo trifásico (perlita bajo condiciones de estado no estacionario) y cuando se sitúa en el campo bifásico (crecimiento de perlita bajo condiciones de

estado estacionario). Además mediante el diseño de la aleación y de los tratamientos isotérmicos buscamos obtener perlita formada por láminas alternas de ferrita y $M_{23}C_6$ para estudiar si los mecanismos de formación de la $M_{23}C_6$ -perlita son los mismos que la perlita constituida por cementita y ferrita, Fe_3C -perlita.

6.2 MATERIALES, MÉTODOS Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para estudiar la partición de soluto a través de la intercara austenita/perlita bajo condiciones de estado estacionario y no estacionario se usó la aleación PER-Mn (ver Tabla 3.1 de la sección 3.1). Esta aleación es una aleación eutectoide con alto contenido en Mn, que nos permite tener un rango bastante amplio de temperaturas en el que coexisten las fases $\gamma+\alpha+\theta$.

Los tratamientos isotérmicos se escogieron a partir de la sección de isoconcentración con la composición nominal de Mn fija tal como se muestra en la Figura 6.2. A la temperatura de 600 °C coexisten austenita, ferrita y cementita, mientras que a 450 °C encontramos otra región trifásica donde coexisten ferrita y dos carburos: cementita y $M_{23}C_6$. Por tanto, es de esperar que a 600 °C se obtenga perlita divergente y, a la temperatura más baja, $M_{23}C_6$ -perlita y/o Fe_3C -perlita. La coexistencia de estos dos tipos de perlita ha sido reportada por algunos autores en sistemas del tipo Fe-C-Mn-Al [157-159]. La caracterización perlítica consistió básicamente en medir velocidad de crecimiento, espaciado interlaminar y composición de las fases.

Existen diversas metodologías para medir la velocidad de crecimiento de la perlita. El método clásico es un método directo de medida en el que se mide el ancho de un elevado número de colonias [1]. La pendiente de la recta resultante

de representar el valor medio del ancho de colonia frente al tiempo de descomposición nos dará el valor de la velocidad media, \bar{G} . Si representamos el valor máximo del ancho de colonia frente al tiempo obtenemos la velocidad máxima, G_{max} .

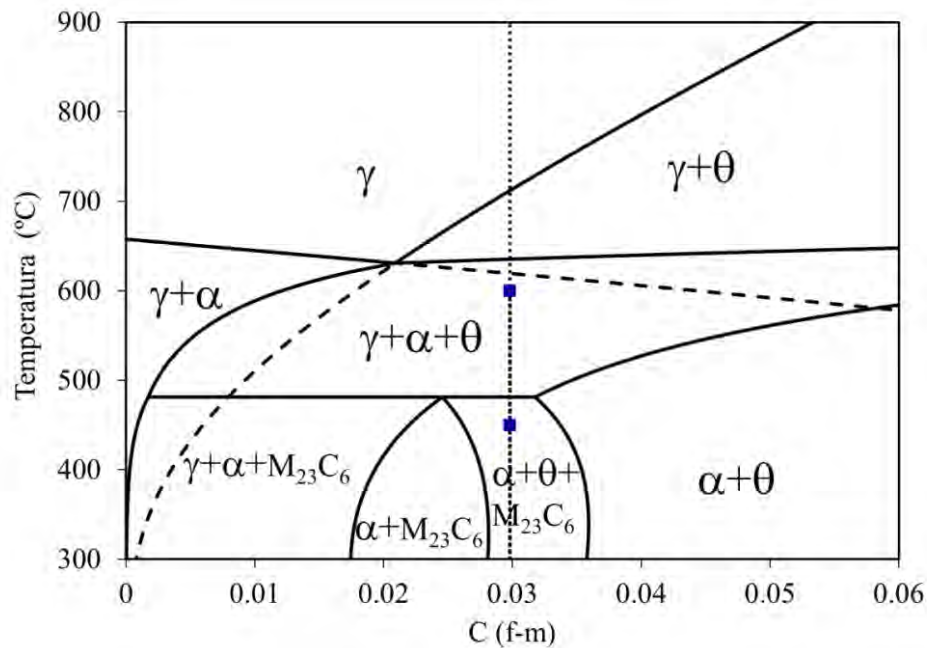


Figura 6.2 Sección de isoconcentración para la aleación PER-Mn 0.0298C-0.0988Mn en fracción molar (f-m). Las temperaturas isotérmicas seleccionadas vienen marcadas por los cuadrados azules y las líneas discontinuas representan la extrapolación de las líneas de solubilidad $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\theta)$.

Este método clásico de medida presenta algunas limitaciones cuando se mide la velocidad en sistemas que crecen bajo condiciones de estado no estacionario y sobre todo a la hora de medir velocidades tras largos tiempos de descomposición donde ya empiezan a aparecer fenómenos de pinzamiento entre colonias, o cuando la morfología de la colonia de perlita no es idealmente esférica.

Cahn y Hagel [2, 76] proponen un método alternativo de medida de la velocidad, $G_{(CH)}$, para minimizar las deficiencias del método clásico. $G_{(CH)}$ mide la velocidad media de crecimiento a partir de un número de medidas de colonias

más elevado que el que usa el método tradicional y simplificando las dificultades estereológicas ya que no se mide el ancho de las colonias; en su lugar, la variación de la fracción de volumen con respecto al tiempo $\left(\frac{dX}{dt}\right)$ se normaliza por la superficie por unidad de volumen de perlita, A_f .

$$G_{CH} = \bar{G} = \frac{1}{A_f} \frac{dX}{dt} \quad 6.1$$

Los valores para X y A_f se obtienen mediante técnicas estándar de conteo de puntos y el método de intercepción de líneas respectivamente. Por tanto, la velocidad de crecimiento se evaluará de acuerdo con el método de Cahn and Hagel, para todas las temperaturas de descomposición estudiadas.

Finalmente, cuando tratamos de medir la evolución del espaciado interlaminar durante el transcurso de la transformación, encontramos de nuevo que los métodos tradicionales de medida no son aplicables para el caso de la perlita que crece bajo condiciones de estado no estacionario.

Los métodos tradicionales [100] consisten en superponer una rejilla circular de diámetro d_r sobre una micrografía y el número de intercepciones n_r de la rejilla con las láminas de cementita nos dará el espaciado interlaminar perlítico mediante la siguiente expresión:

$$S_0 = \frac{\pi d_r}{M n_r} \quad 6.2$$

Con este método convencional no podríamos observar si hay diferencias en el espaciado interlaminar con el tiempo ya que obtendríamos un valor promedio del espaciado interlaminar de todas las colonias medidas para un tiempo determinado. Por ello, en este trabajo se propone un método alternativo de medida que nos permita evaluar si hay diferencias en el valor del espaciado desde el lugar de nucleación de la perlita hasta el frente de avance y estudiar la

evolución del mismo con el tiempo: en imágenes de SEM se superponen varias líneas a lo largo de un nódulo perlítico y para cada línea, mediante el método de intercepciones, evaluamos el espaciado interlaminar a lo largo de un nódulo perlítico. En la Figura 6.3 se ejemplifica el método de medida que se propone para evaluar el espaciado interlaminar.

Por último, reseñar que la composición de las fases se determinó mediante TEM-EDS y APT.

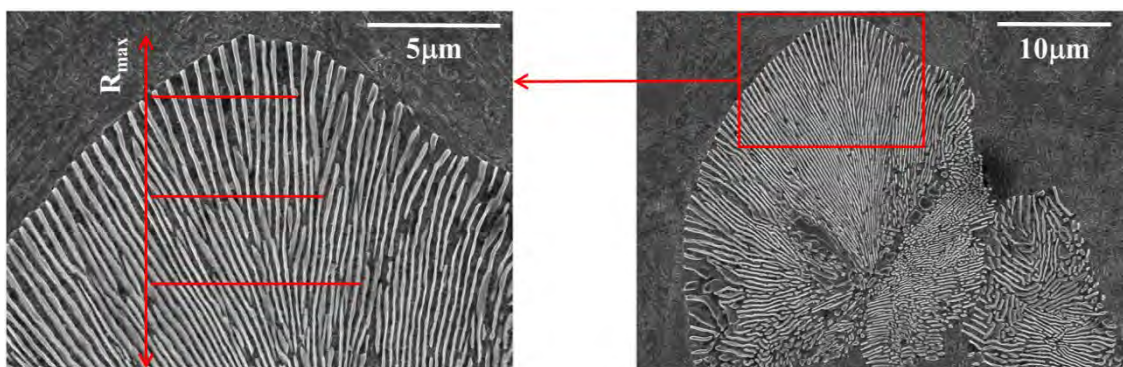


Figura 6.3 Método para medir el espaciado interlaminar a lo largo de un nódulo perlítico.

6.3 PARTICIÓN DE SOLUTO EN LA INTERCARA γ /PERLITA BAJO CONDICIONES DE ESTADO ESTACIONARIO EN EL SISTEMA Fe-C-Mn

En esta sección se estudiará la termodinámica y la cinética de la transformación perlítica cuando tiene lugar en condiciones de estado estacionario, es decir, espaciado interlaminar y velocidad permanecen constantes durante el transcurso de la transformación. La temperatura de descomposición isotérmica seleccionada para llevar a cabo este análisis es de 450 °C.

La primera tarea que debemos abordar es confirmar la presencia o ausencia de la $M_{23}C_6$ -perlita y/o Fe_3C -perlita, ya que según el diagrama de fases de la Figura 6.2 y la sección isotérmica a 450 °C (Figura 6.4a) ambos carburos pueden coexistir simultáneamente. Si nos fijamos ahora en la evolución de fracción de volumen de las fases con la temperatura (Figura 6.4b), vemos que para 450 °C los cálculos termodinámicos predicen que hay cerca de un 9% de fracción de volumen para el caso del carburo $M_{23}C_6$, mientras que para el caso del Fe_3C la fracción de volumen es del 4%. Otras de las preguntas por responder son: ¿puede aparecer el carburo $M_{23}C_6$ como carburo de la perlita o como carburo aislado? ¿Dentro de un mismo nódulo de perlita pueden coexistir los dos carburos en la misma lámina? ¿Aparecen ambos carburos en colonias o nódulos independientes? ¿Aparecen los dos carburos desde el inicio de la transformación? o ¿Aparecen a distintos tiempos de transformación?

Para distinguir ambos carburos no podría hacerse mediante análisis composicional de Mn (mediante la técnica TEM-EDS) ya que la concentración de Mn es muy similar para ambos (56 % at. para el caso del carburo $M_{23}C_6$ y 53 % at. para el caso de la cementita), al igual que la de carbono (21 % at. para el caso del carburo $M_{23}C_6$ y 25 % at. para el caso de la cementita) (ver Figura 6.5a). Sin embargo, sí que pueden diferenciarse por su cristalografía (mediante análisis de patrones de difracción), ya que ambos carburos tienen estructuras cristalinas muy distintas (ver Figura 6.5b y Figura 6.5c): la cementita es una estructura ortorrómbica con parámetros de red de $a= 4.524 \text{ \AA}$ $b = 5.089 \text{ \AA}$ y $c= 6.743 \text{ \AA}$ [89, 160] y el carburo $M_{23}C_6$ es una estructura cúbica centrada en las caras con un parámetro de red de $a=10.49 \text{ \AA}$ [157, 161].

Tras un análisis exhaustivo en un elevado número de colonias perlíticas para todos los ensayos interrumpidos a 450°C mediante TEM-EDS y análisis de patrones de difracción en HR-TEM se concluye que toda la perlita formada

durante la transformación es Fe₃C-perlita, descartando por tanto la presencia de M₂₃C₆ - perlita y de carburos aislados del tipo M₂₃C₆. También se concluye que la naturaleza de las láminas de carburo es siempre la misma y siempre es cementita.

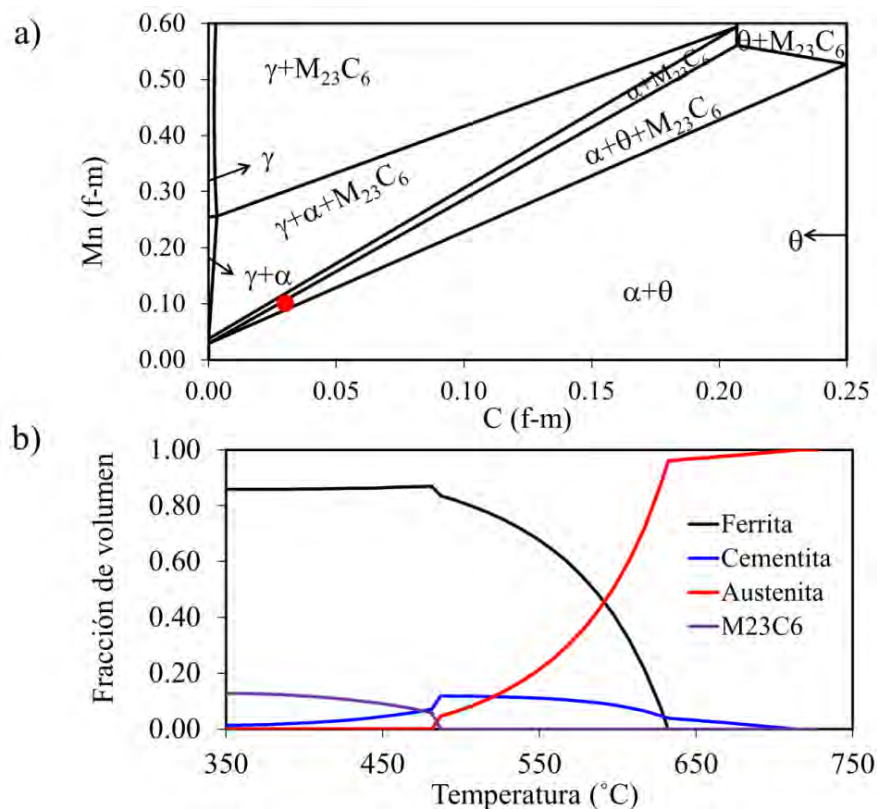


Figura 6.4 a) Sección isotérmica a 450 °C para la aleación PER-Mn marcada por el punto rojo. b) Evolución de la fracción de volumen de fases con la temperatura de descomposición isotérmica para la aleación PER-Mn.

Las figuras mostradas a continuación ilustran esta conclusión: En la Figura 6.6a se muestra una imagen de TEM de campo claro de una intercara austenita/perlita transformada a 450 °C durante 14 horas. Dentro de este nódulo perlítico se analizaron varias láminas de carburos y dentro de una misma lámina de carburo se obtuvieron también imágenes de alta resolución (Figura 6.6b) para estudiar mediante los patrones de difracción obtenidos a partir de la transformada de Fourier (Figura 6.6c) si la naturaleza del carburo cambia a lo

largo de la lámina. Las áreas analizadas vienen marcadas por los cuadros azules en la imagen de TEM.

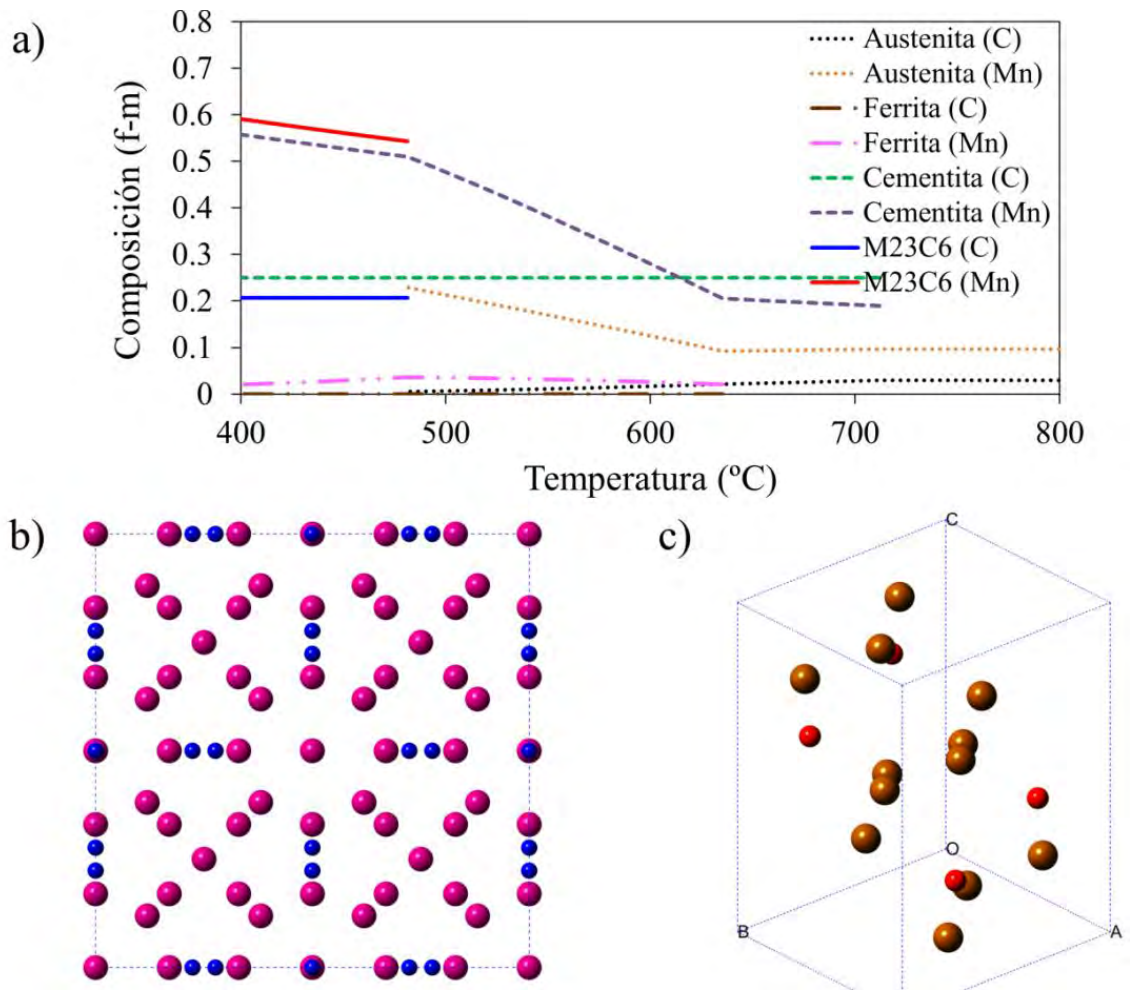
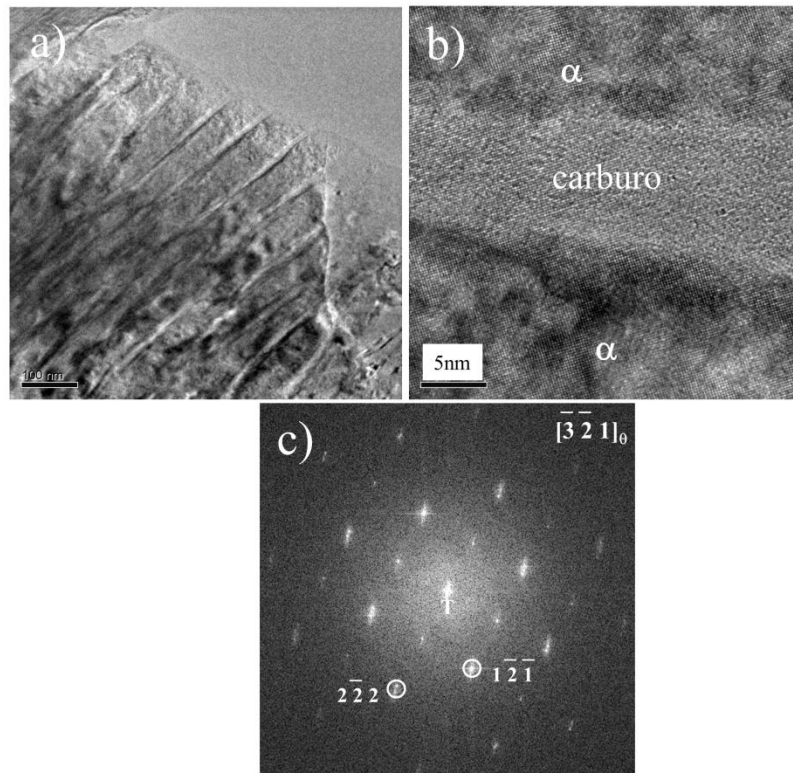


Figura 6.5 a) evolución de la composición de C y Mn para austenita, ferrita, cementita y M₂₃C₆ con la temperatura de descomposición. b) estructura cristalina del carburo M₂₃C₆ en la que los átomos azules son C y los rosas Mn y Fe. c) estructura cristalina para la cementita donde los átomos marrones representan átomos de Fe y Mn y los rojos átomos de C.

En todos los casos, el patrón de difracción revela que el carburo es cementita. Este mismo análisis se llevó a cabo en muestras para tiempos de descomposición



más largos: 8 días (

Figura 6.7) y 14 días (Figura 6.8), y en ambos casos se encontró el mismo resultado: el único carburo identificado es la cementita.

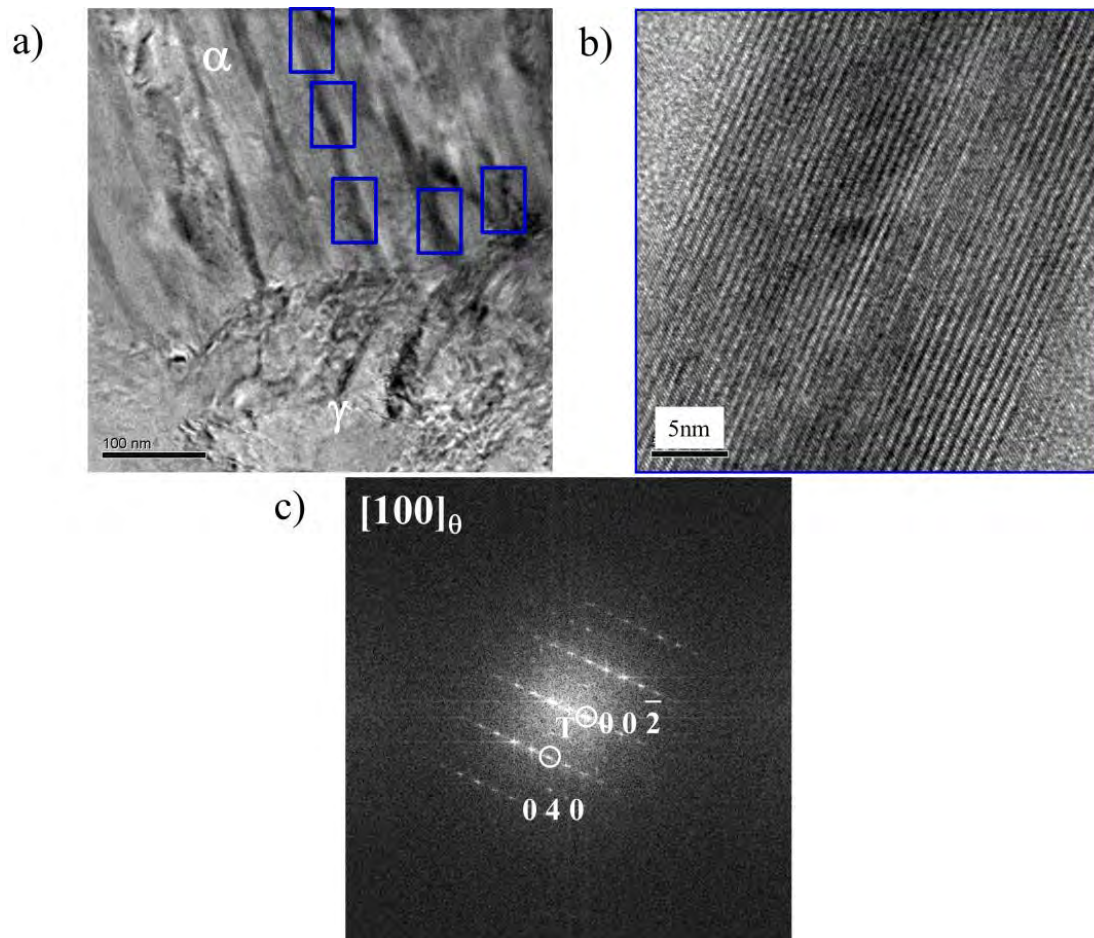


Figura 6.6 a) Imagen de TEM de campo claro de una intercara austenita/perlita transformada a 450 °C durante 14 h b) Imagen de TEM de alta resolución de una las zonas marcadas en azul de la imagen (a). c) patrón de difracción de cementita obtenido a partir de la transformada de Fourier de la imagen (b).

Los resultados obtenidos tras la caracterización del carburo en la perlita para la aleación Fe-C-Mn y a la temperatura de 450 °C no concuerdan con otros trabajos en los que se ha observado $M_{23}C_6$ -perlita para aleaciones que están situadas en la región de estabilidad del diagrama de fases para dicho carburo [157-159].

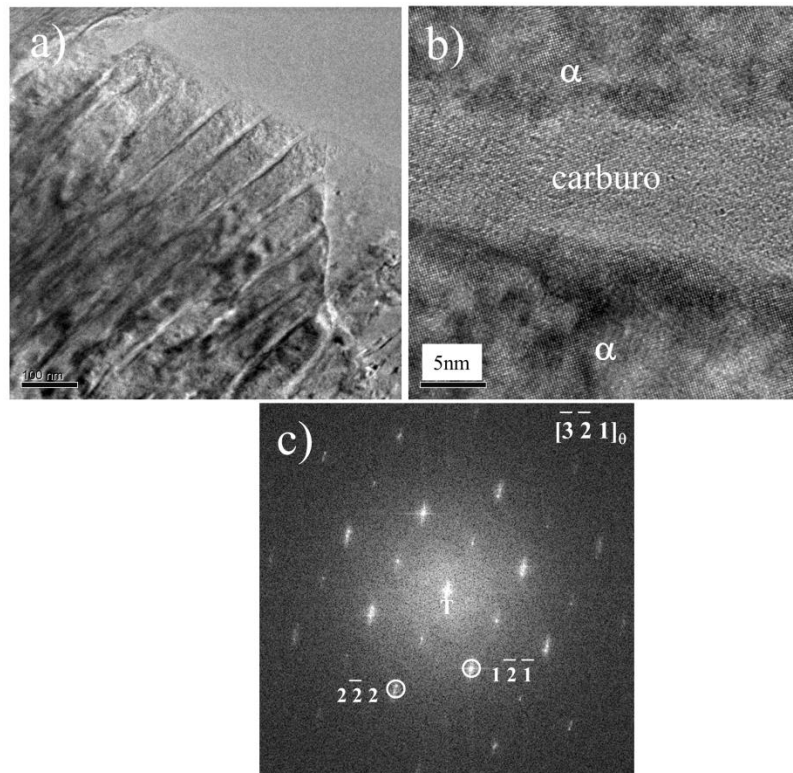


Figura 6.7 a) Imagen de TEM de campo claro de un nódulo de perlita transformada a 450 °C durante 8 días. b) Imagen de TEM de alta resolución de perlita. c) transformada de Fourier para el carburo de la imagen (b).

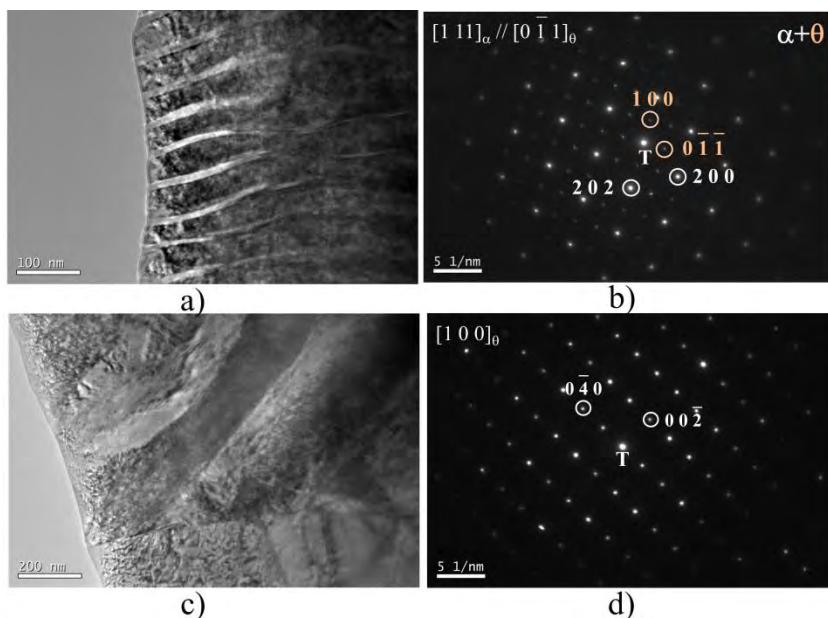


Figura 6.8 a) y c) Imágenes de TEM de campo claro de dos nódulos de perlita transformada durante 14 días a 450 °C y sus correspondientes patrones de difracción b) y d) donde se identifica el carburo como cementita.

La manera de poder justificar esta aparente contradicción entre lo predicho por el diagrama de fases y los resultados experimentales es analizar la fuerza motriz para la formación de ambas fases. En la Figura 6.9 se muestra la fuerza motriz para la formación de cementita y $M_{23}C_6$ en función de la temperatura para la aleación PER-Mn. La interpretación de esta gráfica es que para valores positivos de fuerza motriz, es termodinámicamente factible la formación de dicha fase. De los resultados de estos cálculos se deduce que para 450 °C la fuerza motriz es positiva tanto para la cementita como para el $M_{23}C_6$ y por lo tanto, ambos son termodinámicamente estables para esta temperatura lo que explica por qué aparecen en el diagrama de fases. Puede verse también que la fuerza motriz para la formación de cementita es mucho más positiva (su formación es termodinámicamente más favorable) que para el caso del $M_{23}C_6$. Podemos concluir por tanto, que al tener la cementita una fuerza motriz más elevada que la del $M_{23}C_6$, y al tratarse de dos carburos competitivos, la formación de cementita se ve mucho más favorecida con respecto a la formación del otro carburo. Los lugares de nucleación se saturan por la cementita impidiendo la formación del $M_{23}C_6$. Por tanto, aunque termodinámicamente ambos carburos son estables, cinéticamente está más favorecida la formación de cementita.

Una vez descartada la presencia del carburo $M_{23}C_6$ nos centraremos en estudiar el crecimiento de la perlita por descomposición isotérmica de la austenita a 450 °C, pero sólo considerando como fases posibles γ , α y θ .

En un primer lugar, debemos recalculamos la sección de isoconcentración presentada en la Figura 6.2, así como la sección isotérmica y la evolución de la fracción de volumen de las fases con la temperatura de la Figura 6.4a y Figura 6.4b ya que dejan de ser correctas para nuestra aleación de estudio debido a la ausencia del carburo $M_{23}C_6$.

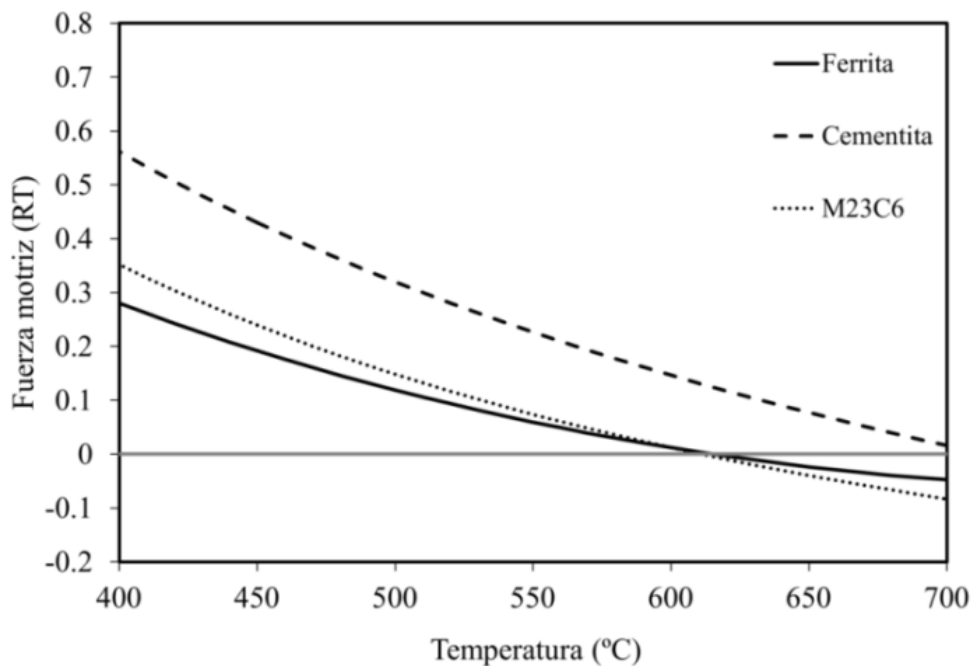


Figura 6.9 Cálculo de la energía motriz (en unidades de RT) para la formación de ferrita, cementita y M₂₃C₆ a partir de una austenita de composición 0.0298 C-0.096 Mn (f-m) en función de la temperatura. El criterio de signos indica que valores positivos para la fuerza motriz implican que la formación de una fase es termodinámicamente factible.

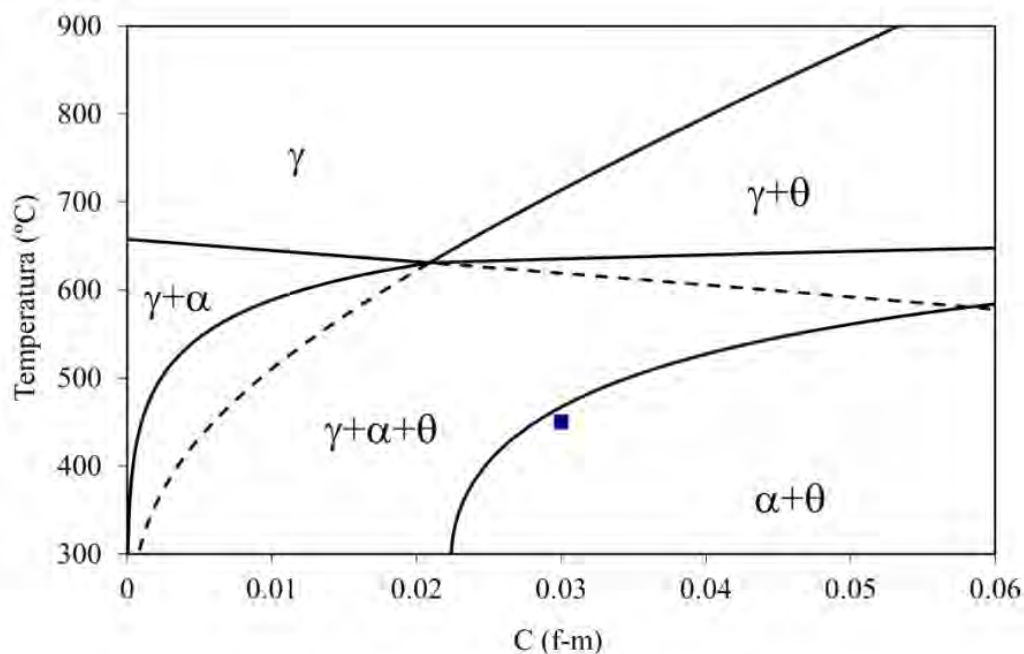


Figura 6.10 Sección de isoconcentración para la aleación PER-Mn con el contenido en Mn nominal fijo

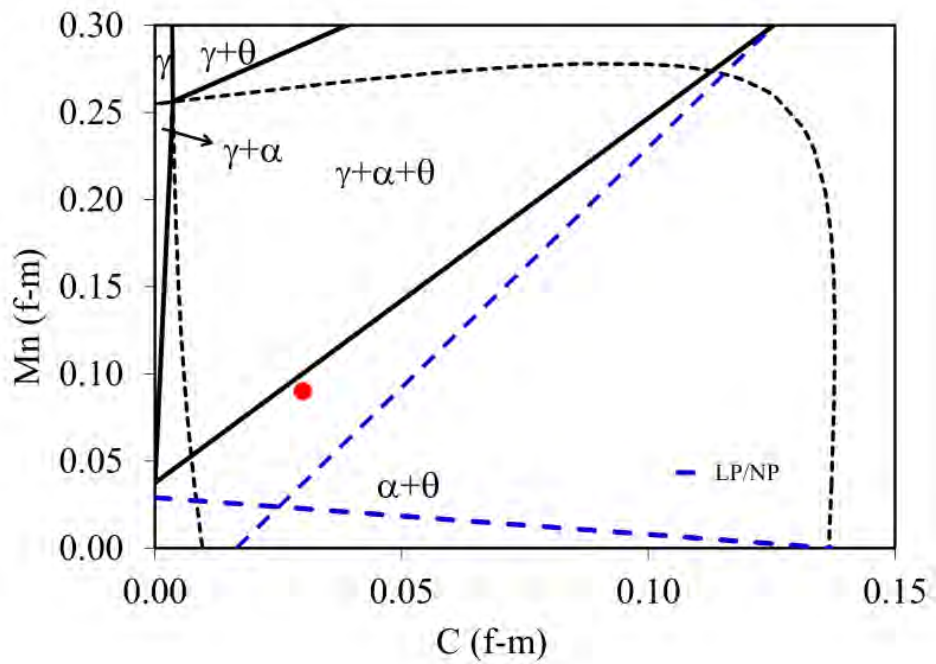


Figura 6.11 Sección isotérmica a 450 °C para la aleación PER-Mn marcada por el punto rojo.

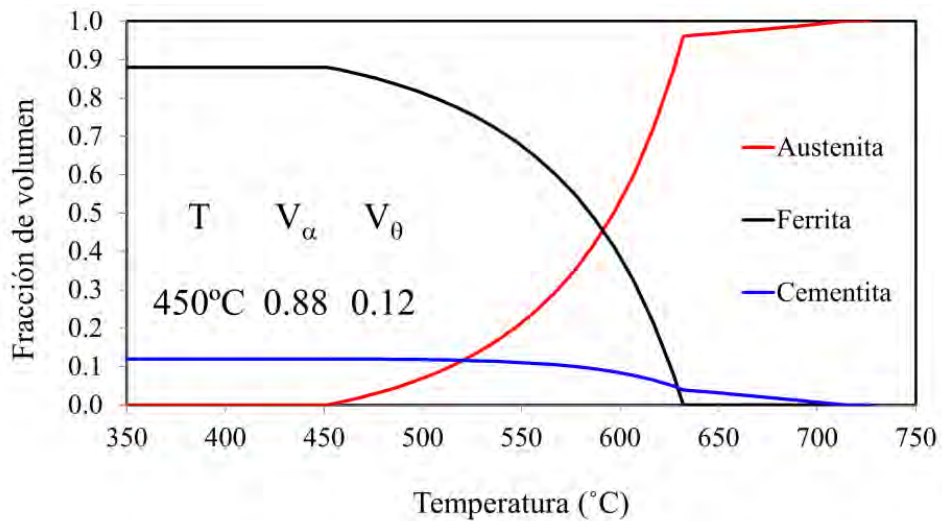


Figura 6.12 Evolución de la fracción de volumen de fases con la temperatura de descomposición isotérmica para la aleación PER-Mn.

Las secciones de isoconcentración e isotérmica y la evolución de la fracción de volumen para nuestra aleación asumiendo como fases estables austenita, ferrita y

cementita se recogen en la Figura 6.10, Figura 6.11 y Figura 6.12. Al situarse la aleación por encima de las líneas de partición con respecto a la ferrita y a la cementita, el reparto de Mn entre ambas fases debe ocurrir durante la transformación.

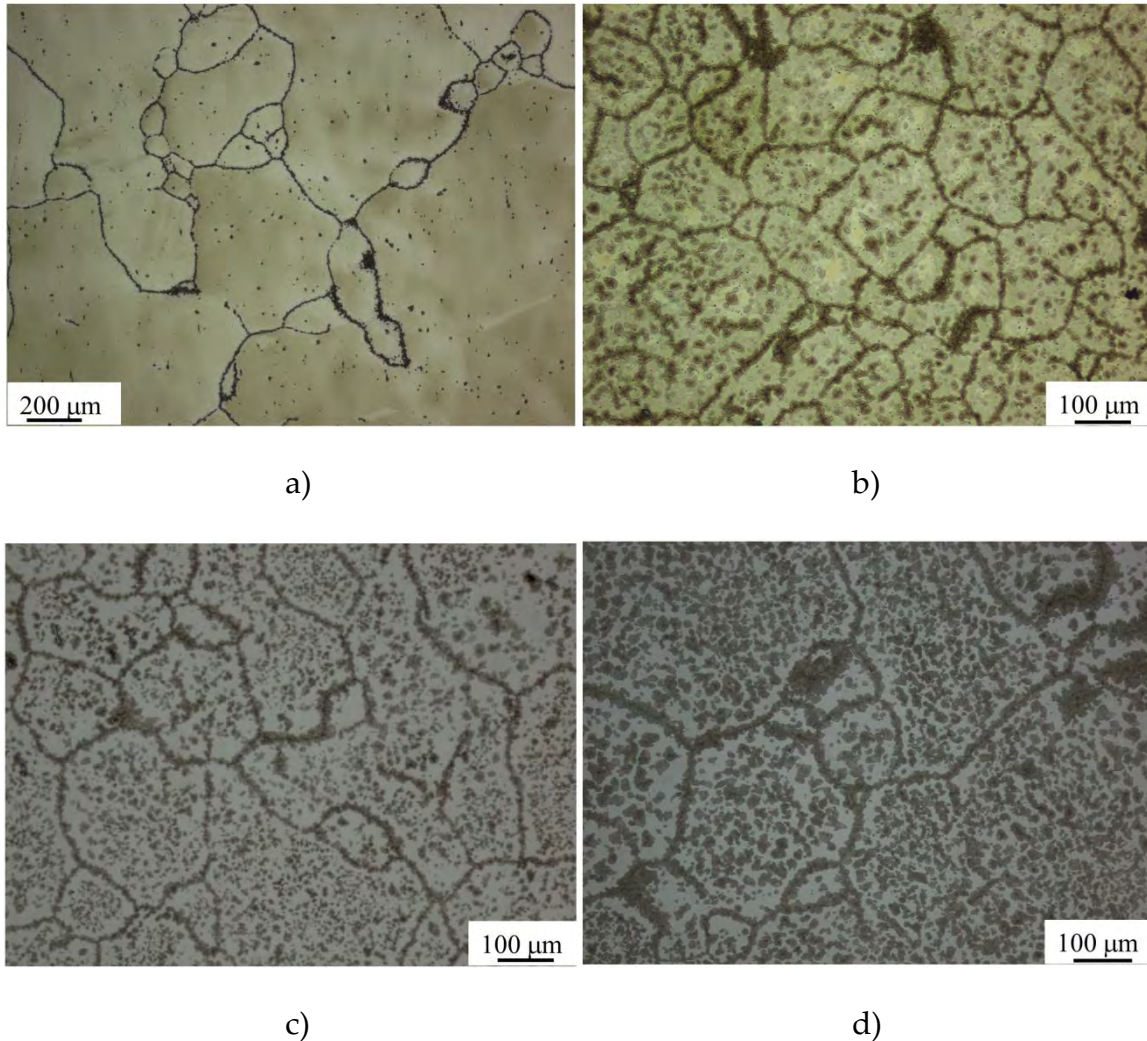


Figura 6.13 Micrografías ópticas para distintos tiempos de descomposición a 450 °C: a) 14 horas b) 4días c) 8días y d) 14días.

La cinética de formación de perlita por descomposición isotérmica de austenita a 450 °C se evaluó mediante el método de conteo en micrografías ópticas en ensayos interrumpidos a distintos tiempos (Figura 6.13) y se ajustó a una curva

Avrami (Figura 6.14). Tras 14 días de descomposición isotérmica a 450 °C, la fracción máxima de perlita obtenida es del 60%.

Para comprobar experimentalmente que la perlita obtenida por descomposición a esta temperatura es una perlita que crece bajo condiciones de estado estacionario nos centraremos en medir el espaciado interlaminar, la velocidad de formación y finalmente la composición de las fases para los distintos ensayos interrumpidos.

De los resultados obtenidos tras medir el espaciado interlaminar en muestras que fueron tratadas durante 4 y 8 días a 450 °C (ver Figura 6.15) y representados en la Figura 6.16, se concluye que el espaciado interlaminar es constante con el tiempo de descomposición.

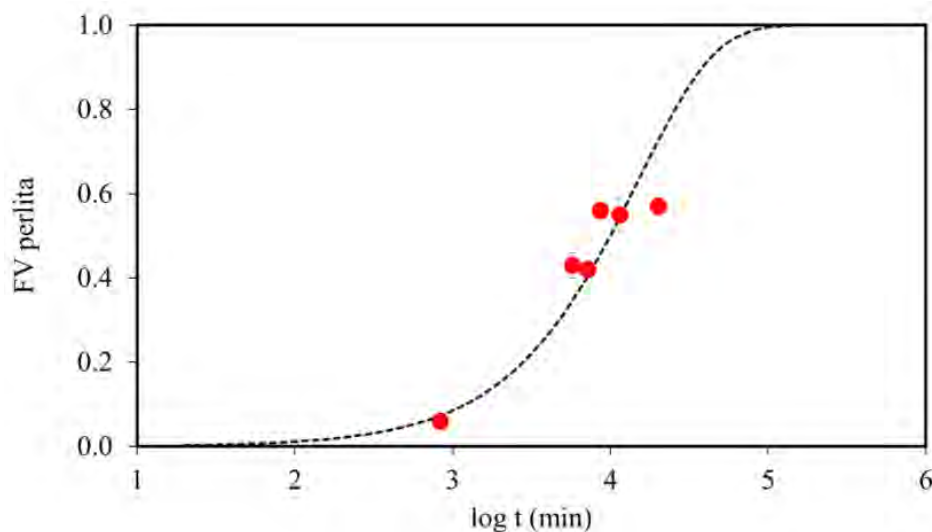


Figura 6.14 Ajuste Avrami para la cinética de formación de perlita a 450 °C.

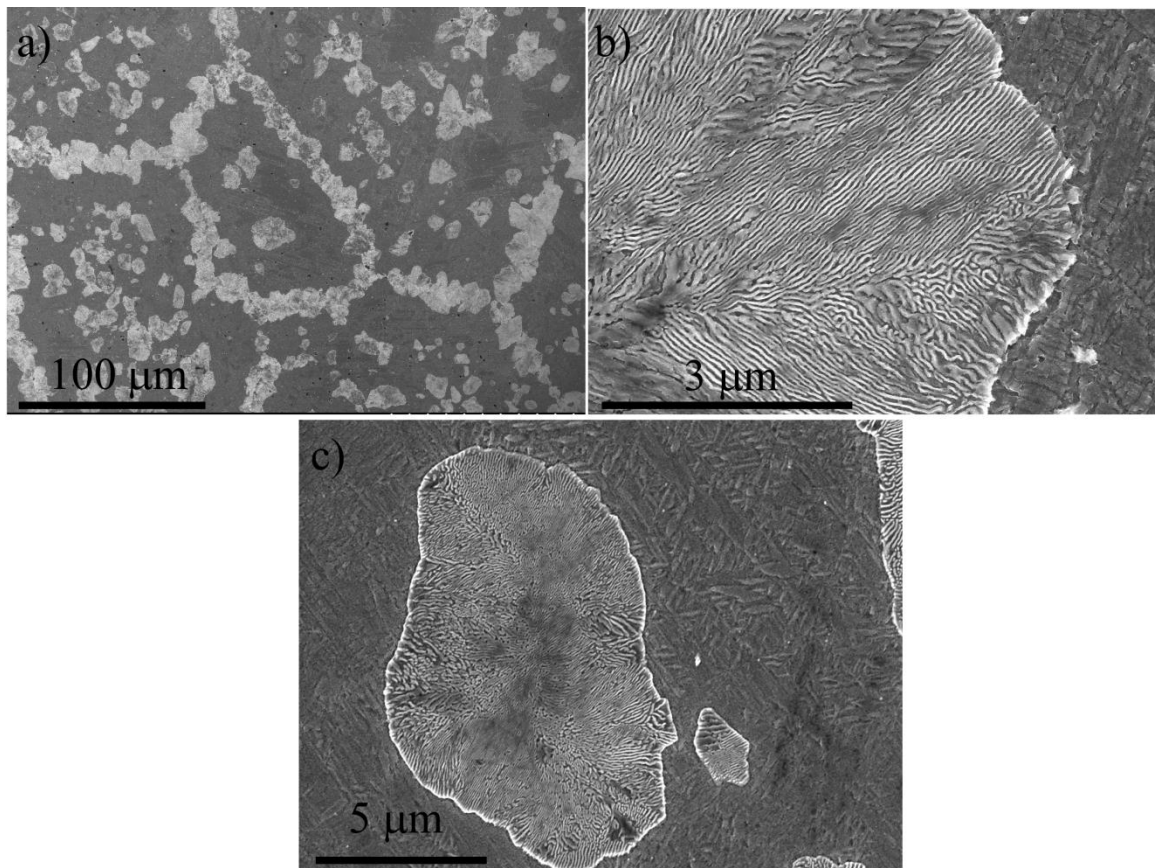


Figura 6.15 Micrografías SEM de la aleación PER-Mn tratada a 450 °C durante a) y b) 4 días y c) 8 días.

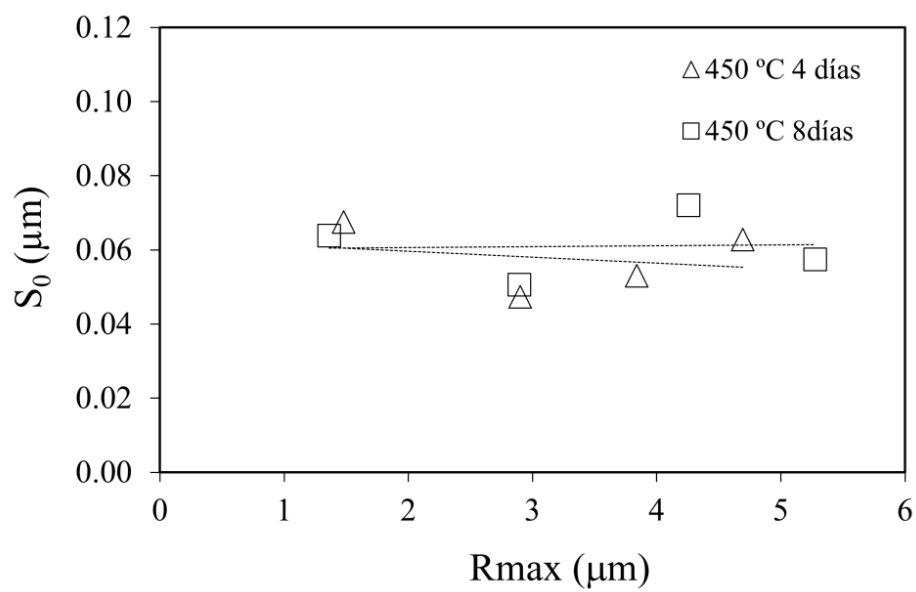


Figura 6.16 Evolución del espaciado interlaminar (S_0) a lo largo del nódulo perlítico para muestras tratadas durante 4 y 8 días a 450 °C.

Los resultados para la velocidad de formación se recogen en la Figura 6.17, los cuales nos indican que las variaciones en este parámetro no son significativas. Por tanto, podemos concluir que cuando la transformación isotérmica de austenita en perlita ocurre a 450 °C la formación de perlita tiene lugar bajo condiciones de estado estacionario.

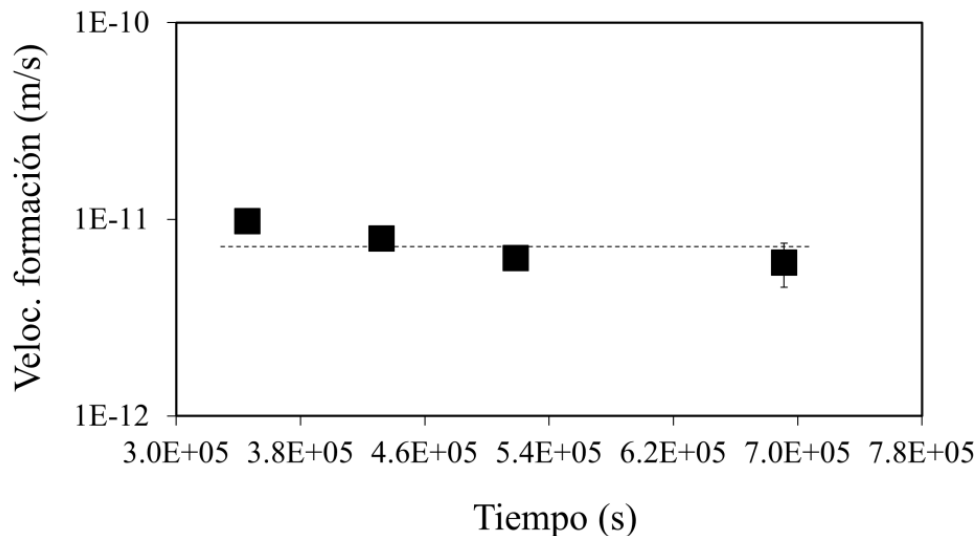


Figura 6.17 Velocidad de formación perlítica para la muestra PER-MN tratada a 450 °C.

Finalmente se estudió la composición de las fases con TEM-EDS y para ello se analizaron entre 4-5 intercaras $\gamma/(\alpha+\theta)$ a distintos tiempos interrumpidos.

A la hora de hacer los perfiles de concentración de Mn debemos tener la precaución de analizar una intercara del frente de avance y no una intercara donde la austenita sea un lugar de nucleación. Como ya se explicó en la sección 1.3, distinguiremos el frente de avance de un lugar de nucleación mediante las RO, de tal manera que si existe alguna RO entre las fases perlíticas con la austenita estaremos en un lugar de nucleación y no en el frente de avance (este ejemplo se muestra en la Figura 6.18).

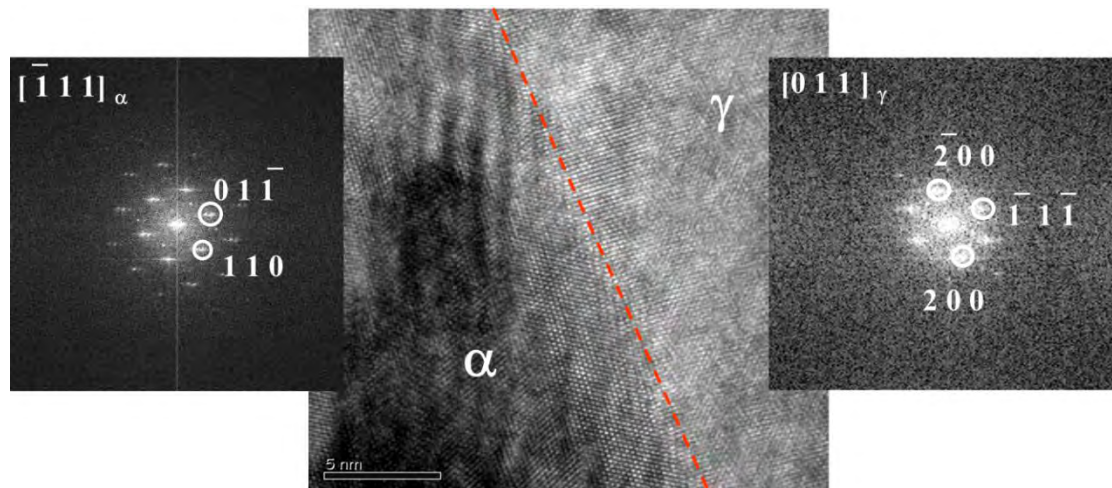


Figura 6.18 Imagen de HR-TEM de una intercara γ/α donde las transformadas de Fourier muestran RO entre ambas fases y por tanto esta intercara no es frente de avance.

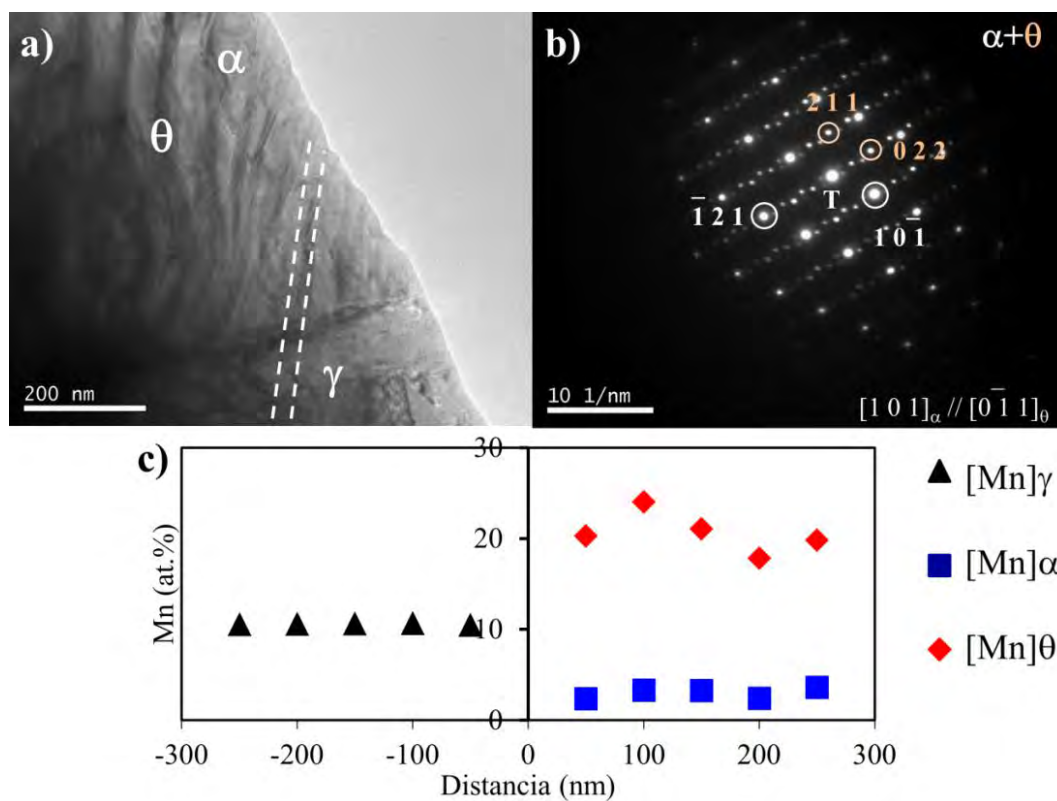


Figura 6.19 a) Imagen de campo claro de TEM de una intercara $\gamma/(\alpha+\theta)$ donde se señalan los perfiles realizados con EDS para evaluar la concentración de Mn. b) Patrón doble de difracción de la ferrita y cementita. c) Valores de Mn a lo largo de la intercara de interés para una muestra tratada 450 °C durante 14 horas.

Formación de perlita bajo condiciones de estado estacionario y no estacionario

En las Figura 6.19, Figura 6.20 y Figura 6.21 se muestran ejemplos de las intercaras analizadas y los perfiles de Mn obtenidos a distintos tiempos de transformación. Para todos los tiempos analizados, se concluye que existe partición del Mn entre la austenita y la perlita y que la concentración de Mn tanto en ferrita como en cementita permanece relativamente constante con el tiempo de descomposición. El valor promedio de Mn en cementita está en torno al 20 % atómico, mientras que para el caso de la ferrita el valor de Mn oscila en torno al 3 % atómico.

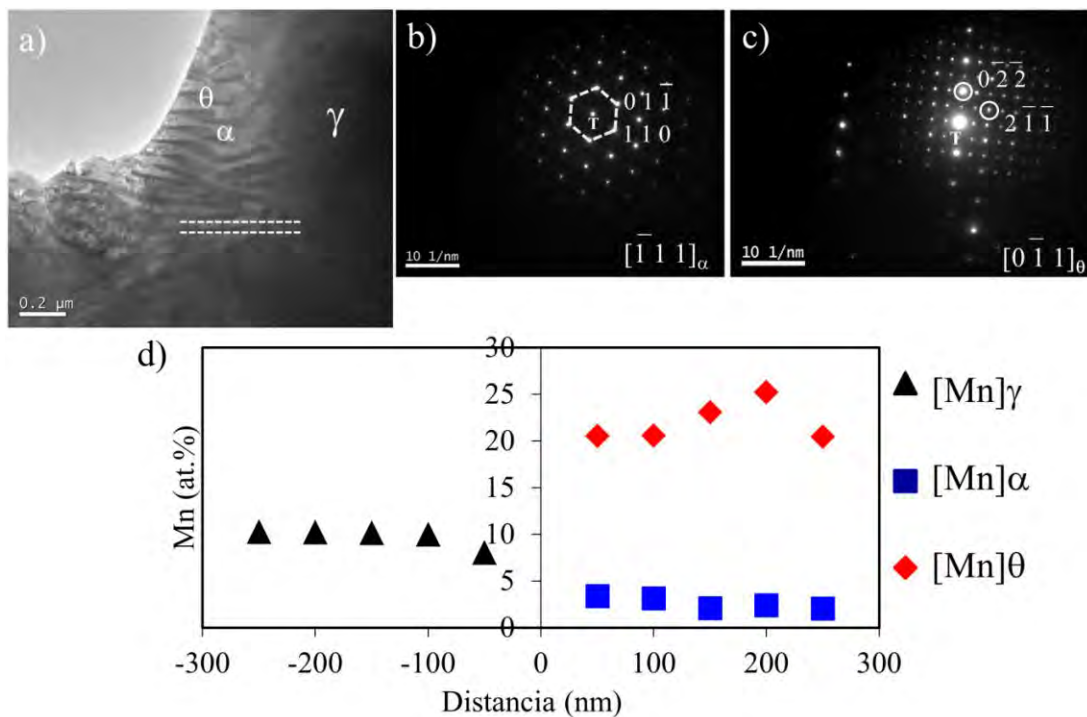


Figura 6.20 a) Imagen de TEM de una intercara $\gamma/(\alpha+\theta)$. Patrón de difracción donde se identifica b) ferrita y c) cementita. d) Valores de Mn a lo largo de la intercara de interés para una muestra tratada durante 8 días.

La pregunta que nos planteamos ahora es si la composición de las fases que se ha obtenido experimentalmente mediante el uso de TEM-EDS concuerda con la composición teórica que nos da el diagrama de fases. Es decir, ¿Cómo podemos justificar termodinámicamente la formación de perlita constante? ¿Sigue esta transformación las condiciones de EL y de ELCP que nos predice el diagrama de fases?

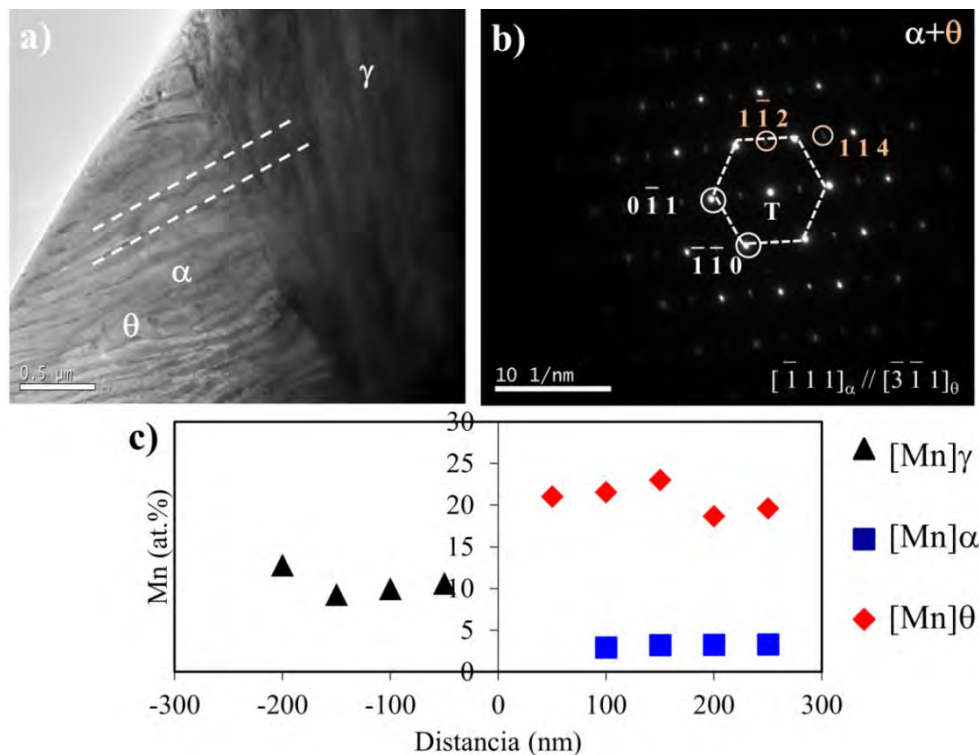


Figura 6.21 a) Imagen de TEM de una intercara $\gamma/(\alpha+\theta)$. b) Patrón doble de difracción de ferrita y cementita. c) Valores de Mn a lo largo de la intercara de interés para una muestra tratada 450 °C durante 14 días.

La manera de conocer la composición teórica de nuestra aleación y, por tanto, las condiciones de EL y de equilibrio a partir del diagrama de fases es la siguiente:

Para determinar las condiciones de EL para el caso de la aleación PER-Mn a 450 °C, cuya composición se encuentra situada en el campo bifásico $\alpha+\theta$, debemos superponer las secciones isotérmicas de las fases γ/α y γ/θ tal como se recoge en la Figura 6.22. ¿De todas las posibles tie-lines, cuál es la tie-line que nos da las composiciones de la intercara γ/α y γ/θ bajo condiciones de EL?

Como se ilustra en la Figura 6.23, la construcción para determinar las composiciones de la ferrita y la cementita con la austenita es la siguiente: Primero se determina la línea de isoactividad que corta, simultáneamente, con las líneas

de solubilidad $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\theta)$. Siguiendo la correspondiente tie-line que une el punto de corte de $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\theta)$ con las fases α y θ , podremos determinar los puntos de corte A y B. Si estos dos puntos se unen por una línea recta que pase por la composición de la aleación, obtendremos los valores de EL de las intercaras γ/α y γ/θ , respectivamente. En la Figura 6.23, las tie-lines que nos dan las composiciones de la intercara en EL vienen marcadas por las líneas moradas, y las composiciones para la ferrita y la cementita se leen en los puntos marcados por las letras A y B respectivamente.

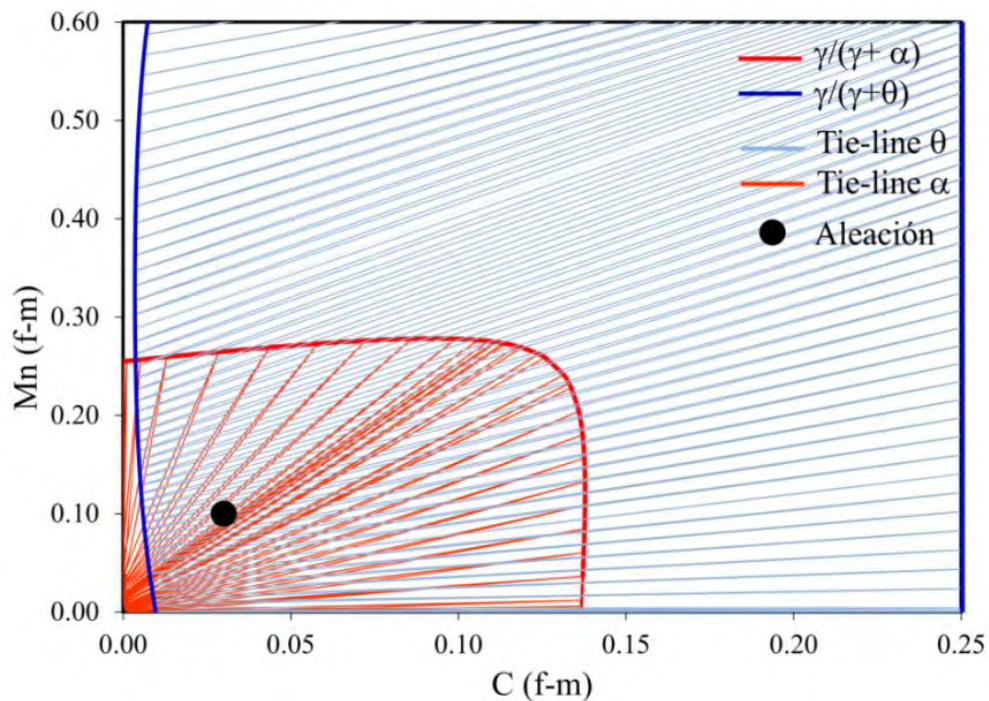
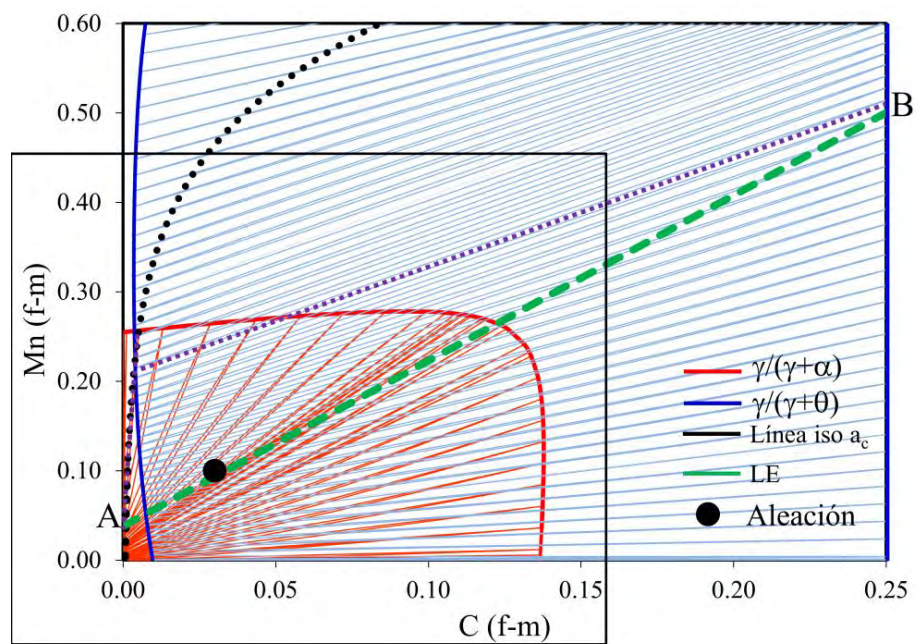


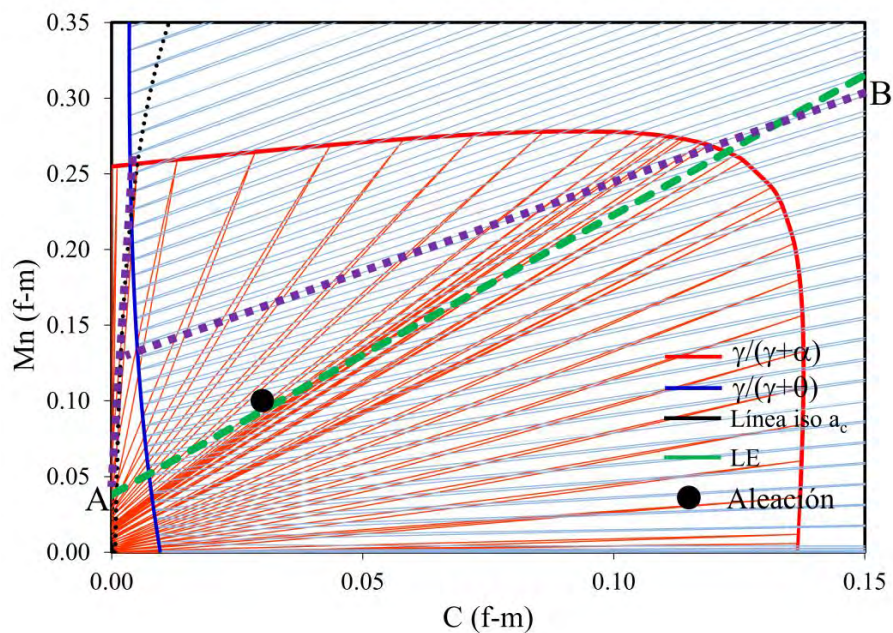
Figura 6.22 Sección isotérmica a 450 °C donde se han superpuesto las líneas de solubilidad $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\theta)$ y sus correspondientes tie-lines. La aleación viene señalada por el punto negro.

La manera de hacer la construcción gráfica para conocer la concentración de Mn en la ferrita y cementita cuando la transformación alcanza el equilibrio consiste en seleccionar la tie-line que pasa por la aleación (Figura 6.24). La

composiciones de equilibrio (EQ) para la ferrita y cementita se leen en los puntos A y B respectivamente.



a)



b)

Figura 6.23 a) Construcción gráfica de las condiciones de EL en la intercara γ/α y γ/θ . La línea de isoactividad de carbono (iso a_c) marcada por la línea punteada negra que intersecta con las líneas de solubilidad y la correspondiente tie-line (líneas moradas) nos dan las condiciones de EL para la intercara austenita/perlita. b) detalle ampliado de la zona marcada por el cuadrado negro en (a)

Para concluir, si la transformación ocurre bajo condiciones de EL tendremos que comparar los perfiles de Mn experimentales con las composiciones teóricas obtenidas a partir de la construcción gráfica en el diagrama de fases. En la Figura 6.25, se presentan los valores experimentales (puntos de color) en la cementita (Figura 6.25a) y en la ferrita (Figura 6.25b). Los valores teóricos para las composiciones en Mn de EL y EQ vienen marcadas por la línea discontinua y la línea negra sólida respectivamente. Las líneas de colores discontinuas hacen referencia a los valores de Mn bajo condiciones de ELSP.

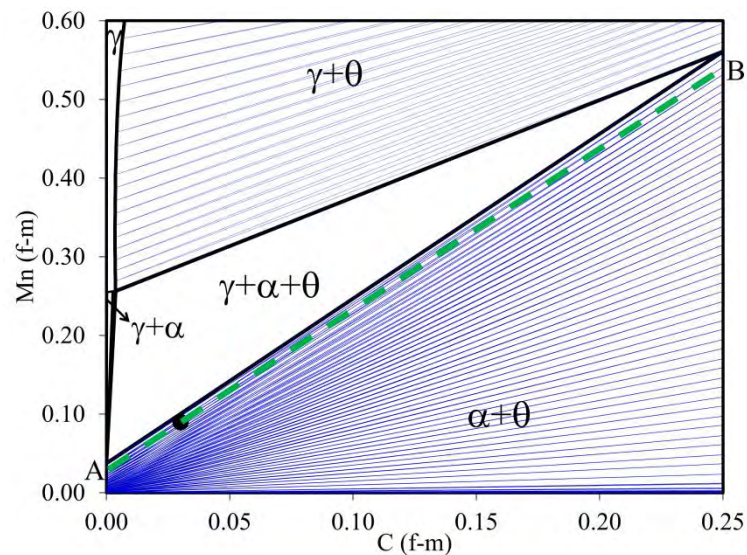


Figura 6.24 Construcción gráfica para obtener las composiciones de equilibrio para las fases de ferrita y cementita a 450 °C.

Los resultados experimentales para la composición de Mn en ferrita se encuentran muy próximos a los valores de EL y de EQ (ambos valores teóricos están muy próximos). Para el caso de la cementita la composición de Mn se encuentran entre los valores teóricos de EL y ELSP y lejos de los valores de EQ. Estas desviaciones para la cementita con respecto al EL pueden explicarse en base a que la temperatura a la cual está teniendo lugar la transformación es muy baja y dificulta la difusión de los átomos más pesados (en este caso Mn) y, por tanto, no se alcanzan los valores de partición teóricos. En la Figura 6.26 se representa la sección de isoconcentración en la que se superponen las líneas de paraequilibrio.

En este caso, las líneas de paraequilibrio nos sirven para delimitar la zona de no partición para este sistema. Para el caso de nuestra aleación, vemos que para la temperatura de 450 C ambos mecanismos ELCP y PE o ELSP son termodinámicamente factibles. Las medidas experimentales corroboran que existe partición de Mn entre las fases, aunque debido a la baja difusividad del Mn a esta temperatura los valores son menores que los teóricos. Es decir, que podemos estar en una zona de transición entre los estados límite teóricos de ELCP y ELSP o PE.

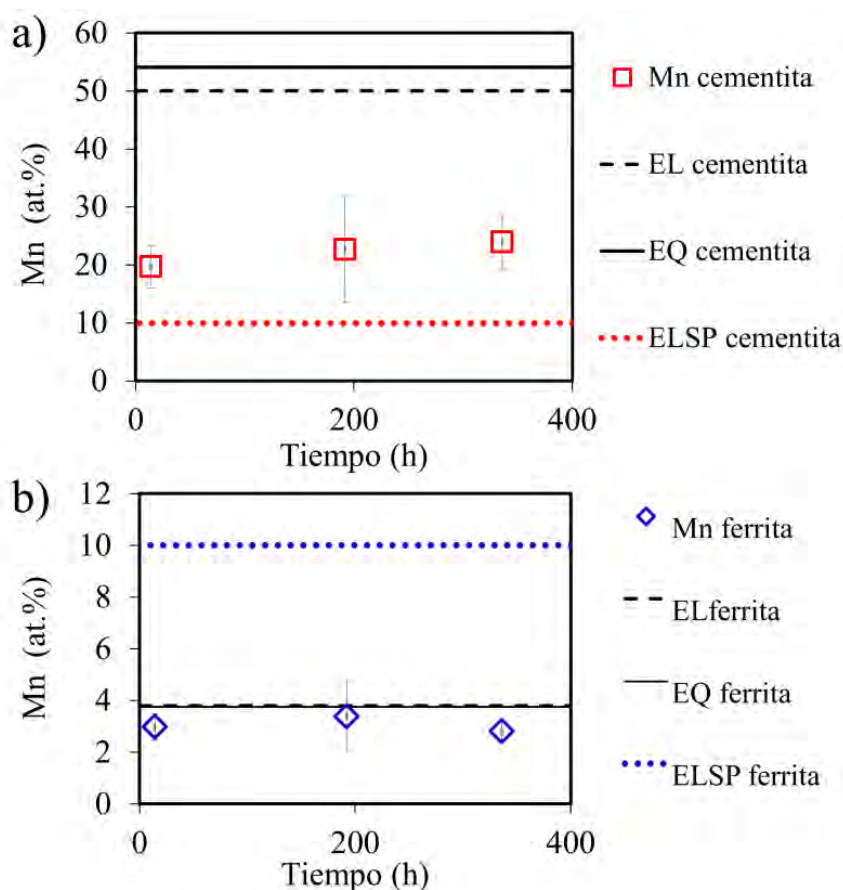


Figura 6.25 Evolución de la concentración de Mn con el tiempo de descomposición isotérmico a 450 °C para la intercara a) γ/θ y b) γ/α así como los valores teóricos de EL, ELSP y EQ.

Finalmente, en cuanto a la cristalografía de la perlita, encontramos RO coincidentes con la de Isaichev [45], donde $[311]_{\theta}$ $[111]_{\alpha}$.

6.4 PARTICIÓN DE SOLUTO EN LA INTERCARA γ /PERLITA BAJO CONDICIONES DE ESTADO NO ESTACIONARIO EN EL SISTEMA Fe-C-Mn

El objetivo en esta sección consiste en llevar a cabo la misma metodología empleada en la sección anterior para estudiar la cinética y la termodinámica de la transformación perlítica cuando la aleación se encuentra situada en el campo trifásico ($\gamma+\alpha+\theta$) y comparar estos resultados con los obtenidos cuando la aleación se encuentra situada en el campo bifásico ($\alpha+\theta$).

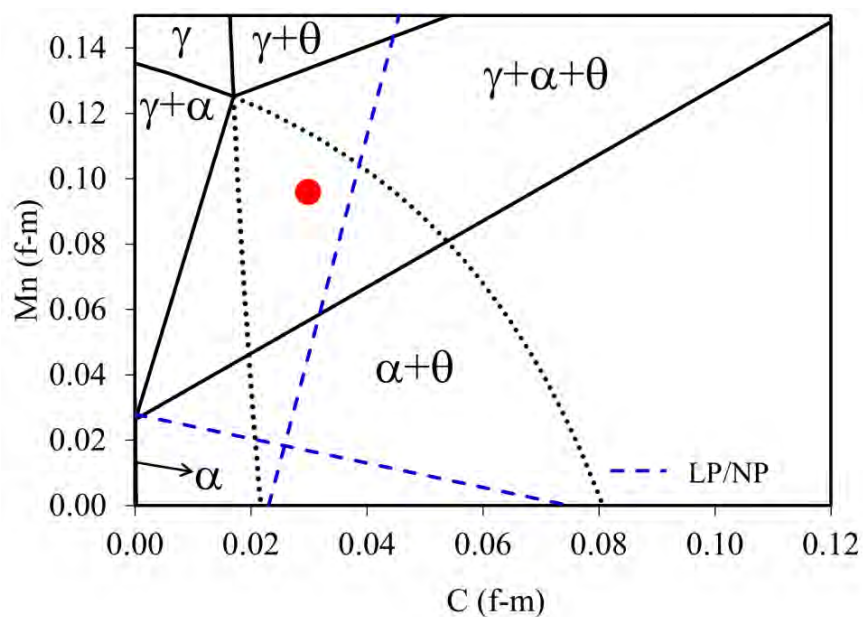


Figura 6.27 Sección isotérmica a 600 °C para un sistema ternario Fe-C-Mn.

Según la sección isotérmica a 600 °C para la aleación PER-Mn (Figura 6.27) se espera que la perlita crezca bajo condiciones no estacionarias ya que la

composición de la aleación está situada en el campo trifásico. Además se espera partición de Mn entre la perlita laminar por estar situada la aleación en la región de partición. En la Figura 6.28 se observa de manera cualitativa, en el mapa de EDS, el reparto de Fe, C y Mn entre la austenita y la perlita. Como cabe esperar, la cementita presenta un alto contenido en Mn y C, mientras que la ferrita está empobrecida en estos elementos.

La fracción de volumen de perlita obtenida a distintos tiempos interrumpido,s así como el ajuste de Avrami se grafica en la Figura 6.29. Tras 36 horas de tratamiento isotérmico a 600 °C, la fracción de volumen máxima de perlita es del 40 %. Esta fracción de volumen está próxima a la fracción de volumen teórica predicha por Thermocalc (Figura 6.12). Una de las diferencias en cuanto a fracción de volumen de perlita obtenida cuando la aleación está situada en el bifásico es que la fracción de perlita obtenida es el del 100 %, mientras que cuando la aleación está en un trifásico, la fracción de perlita es siempre necesariamente menor al 100 %.

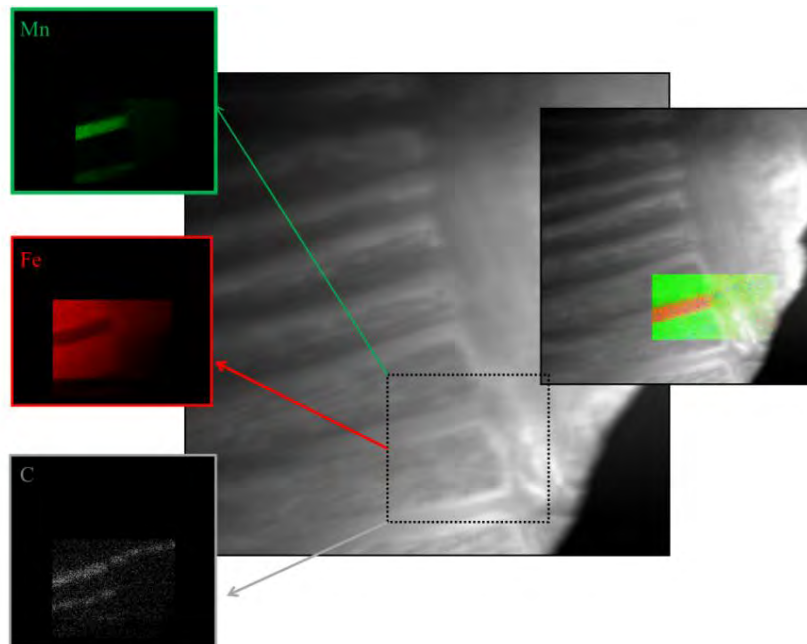


Figura 6.28 Mapa EDS donde se observa cualitativamente la redistribución de Fe, C y Mn entre la austenita, ferrita y cementita para el caso de la aleación PER-Mn tratada a 600 °C.

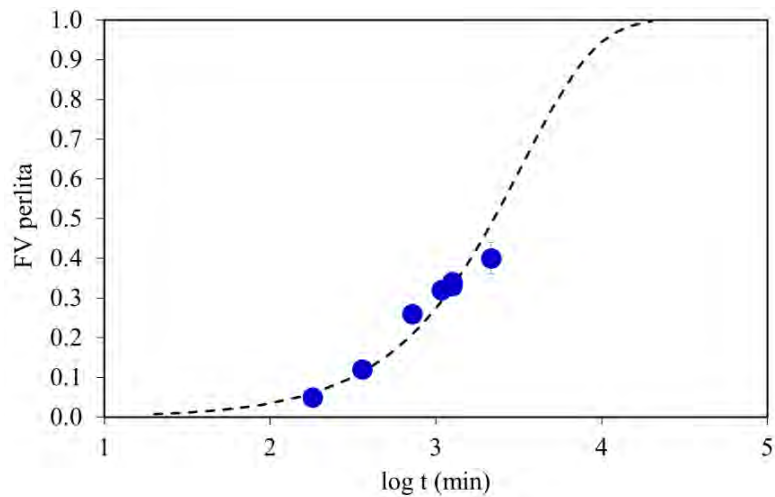


Figura 6.29 Fracción de volumen de perlita frente al log del tiempo de descomposición para la aleación PER-Mn tratada isotérmicamente a 600 °C.

Algunos ejemplos de la microestructura perlítica obtenida a diferentes tiempos de tratamiento isotérmico a 600 °C se recogen en la Figura 6.30.

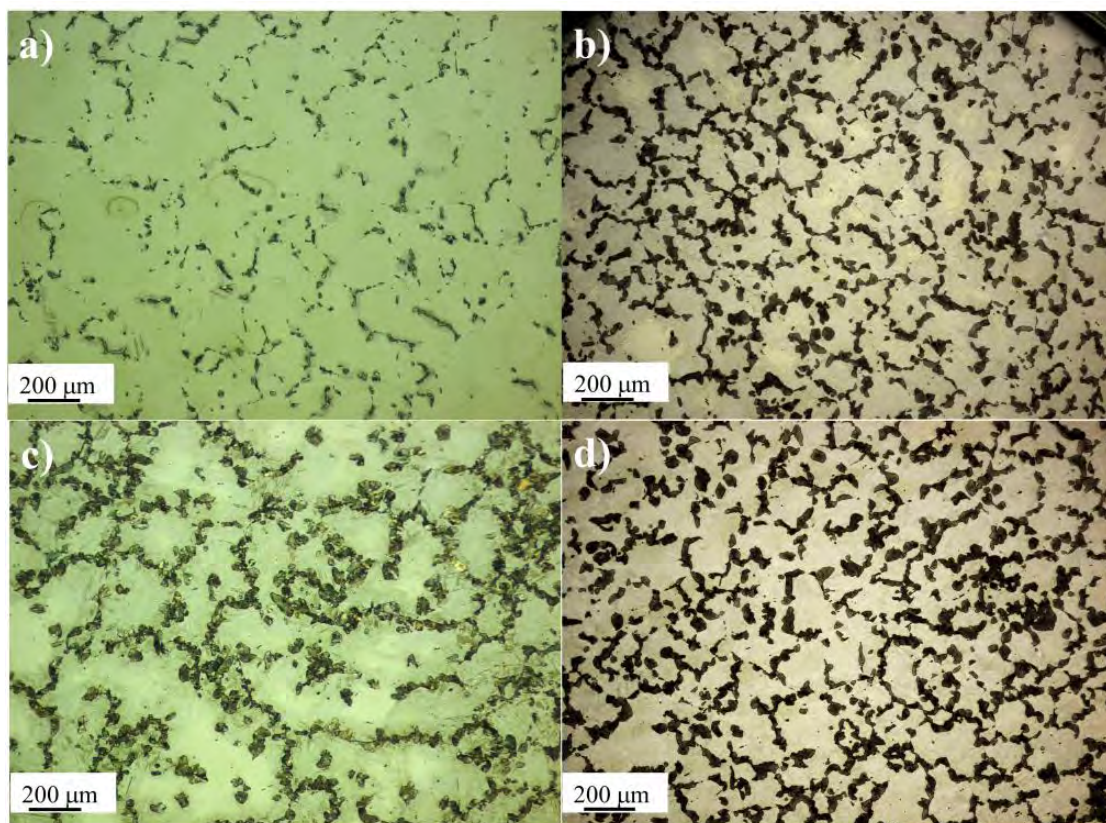


Figura 6.30 Micrografías ópticas de la aleación Fe-C-Mn tratadas isotérmicamente a 600 °C durante a) 3h b) 12 h c) 18 h y d) 21 h donde puede distinguirse austenita (zonas más claras) y perlita (zonas más oscuras).

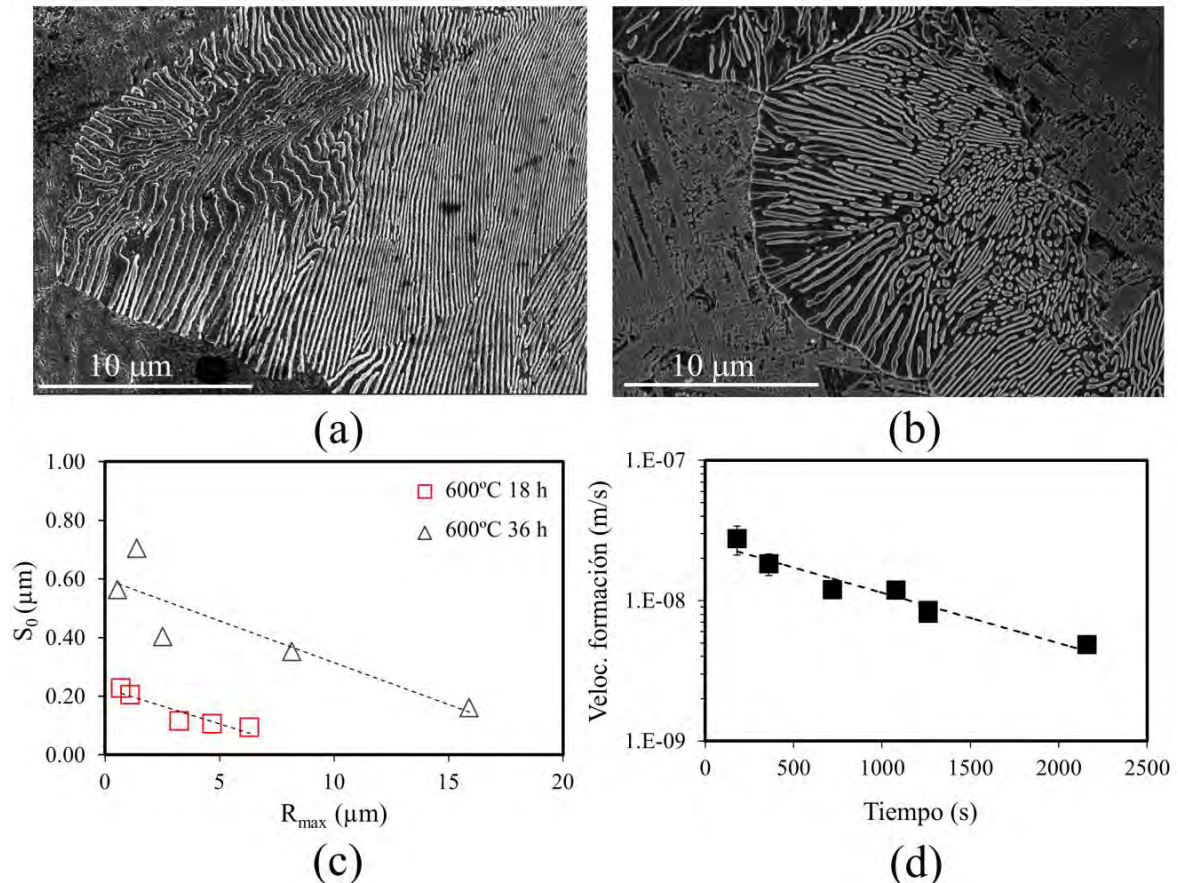


Figura 6.31 Micrografías de SEM donde se puede apreciar el fenómeno de divergencia laminar tras a) 18 horas y b) 21 horas de tratamiento isotérmico a 600 °C. c) variación del espaciado interlaminar a lo largo de un nódulo perlítico tras 18 y 36 horas de tratamiento isotérmico. d) Evolución de la velocidad de formación con el tiempo de descomposición isotérmico.

En cuanto a los resultados de la caracterización de la velocidad de crecimiento perlítica y del espaciado interlaminar, estos se muestran en la Figura 6.31: Para la evolución del espaciado interlaminar con el tiempo de descomposición (algunos ejemplos se muestran en la Figura 6.31a y Figura 6.31b) se aprecia que este parámetro morfológico aumenta con el tiempo de descomposición y el espaciado interlaminar es mayor cerca del frente de avance que cerca de la frontera austenítica de nucleación (ver Figura 6.31c). Finalmente, las medidas para la velocidad de formación perlítica nos indican que tampoco es constante con el tiempo de descomposición, sino que disminuye conforme tiene lugar la transformación (ver Figura 6.31d). Estos resultados son opuestos a los

encontrados en el caso de la perlita constante y nos da idea de condiciones no estacionarias. Todas estas observaciones experimentales concuerdan con la hipótesis inicial de que cuando la composición de la aleación está situada en el campo trifásico la perlita crece bajo condiciones de estado no estacionario.

¿Qué ocurre con la distribución del Mn en la perlita laminar cuando crece bajo condiciones de estado no estacionario? ¿Siguen estas transformaciones las pautas marcadas por el EL?

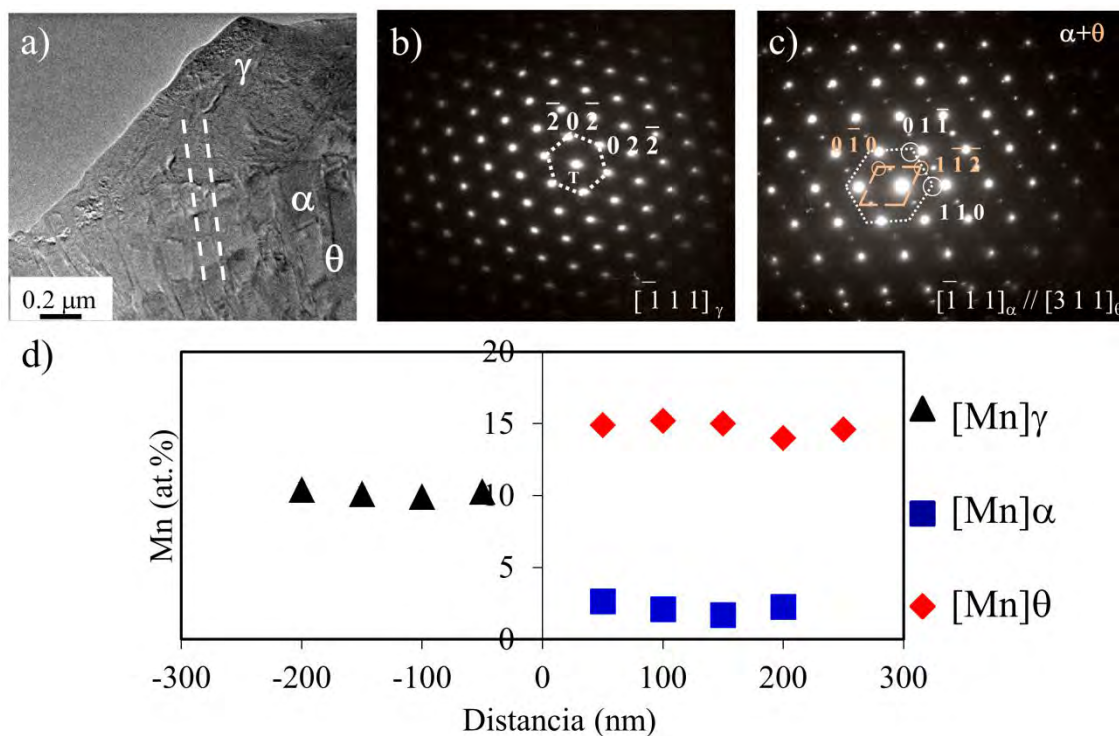


Figura 6.32 a) Imagen de TEM de una intercara austenita/perlita tras 3 horas de tratamiento isotérmico. Patrones de difracción de la b) austenita y c) perlita. d) perfil de concentración de Mn a través de la intercara.

Para responder a estas preguntas se analizaron de nuevo varias intercaras a distintos tiempos de transformación con TEM-EDS para así estudiar el reparto del Mn entre las fases. En la Figura 6.32, Figura 6.33 y Figura 6.34 se muestran algunas de las intercaras analizadas y sus correspondientes patrones de

difracción, así como los perfiles de concentración de Mn a través de la intercara de interés. El resumen de todas las medidas de la concentración de Mn mediante TEM-EDS se muestra en la Figura 6.35.

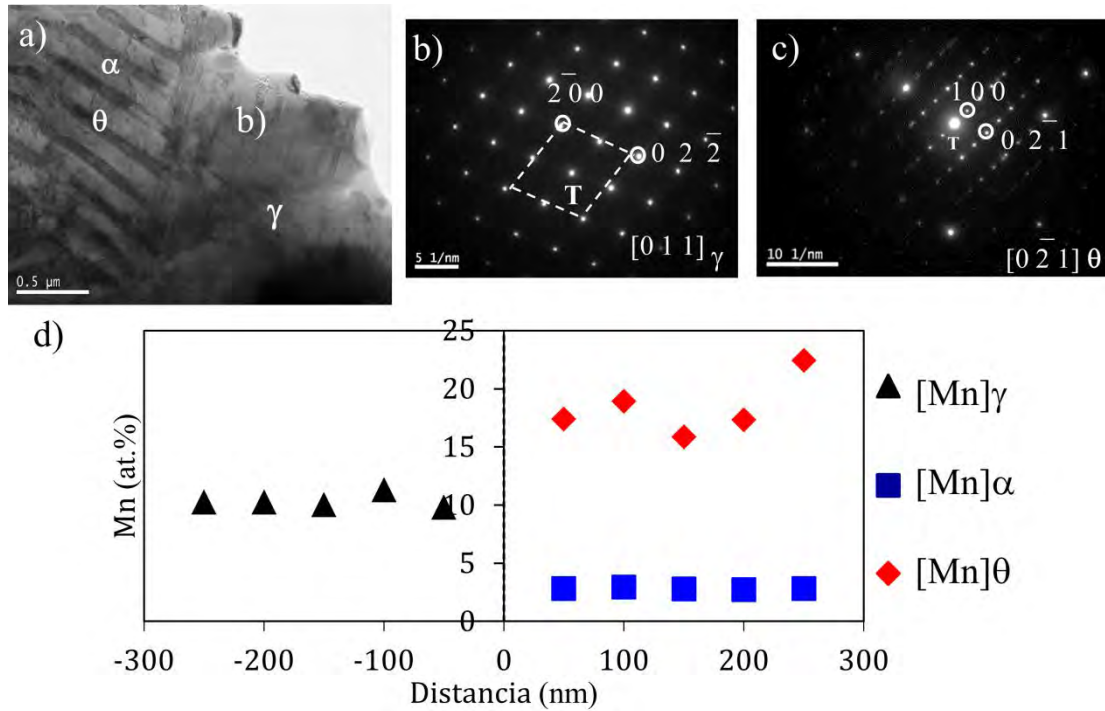


Figura 6.33 a) Imagen de TEM de una intercara austenita/perlita tras 6 horas de tratamiento isotérmico. Patrones de difracción de la b) austenita y c) cementita. d) perfil de concentración de Mn a través de la intercara.

Igual que para el caso de la temperatura de 450 °C, se observa la partición de Mn entre la austenita, ferrita y cementita. Pero si nos fijamos en la evolución de la composición en Mn para las fases ferrita y cementita, vemos que el contenido en Mn va aumentando durante el transcurso de la transformación, llegándose a alcanzar un 30 % atómico en la cementita tras 36 horas de descomposición.

El resumen de las medidas de la composición en Mn para las fases ferrita y cementita con el tiempo se recogen en las gráficas de la Figura 6.35a y Figura 6.35b respectivamente.

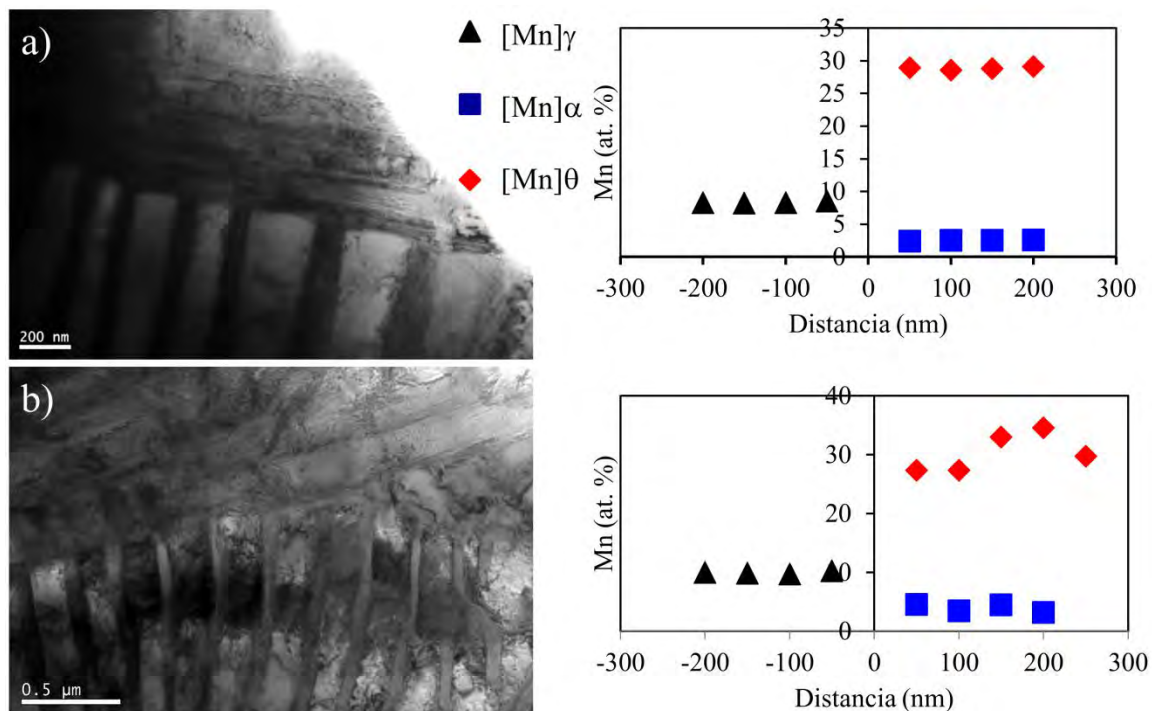


Figura 6.34 a) Imagen de TEM de una intercara austenita/perlita y su correspondiente perfil de concentración de Mn a través de la intercara para muestras transformadas durante a) 18 horas y b) 36 horas.

De acuerdo con la teoría de Hillert [11], la justificación termodinámica de este hecho se basa en que al situarse la composición de la austenita en el campo trifásico ($\gamma+\alpha+\theta$), es necesario que la γ alcance también el equilibrio por ser esta una fase de equilibrio. La composición de equilibrio de la γ será diferente de la composición nominal de partida. Es decir, la austenita cambia su composición continuamente durante la transformación dando lugar a un cambio composicional de las fases que se están formando durante la reacción. Esta hipótesis se justifica termodinámicamente a partir del diagrama de fases de la siguiente manera: De acuerdo con la sección isotérmica a 600 °C de la Figura 6.27, para esta temperatura, la aleación se encuentra en el campo trifásico ($\gamma+\alpha+\theta$) y dentro de la región formada por la extrapolación de las líneas de solubilidad $\gamma/(\gamma+\alpha)$ y $\gamma/(\gamma+\theta)$. Además, también se encuentra situada en la zona de partición

con respecto a la ferrita y cementita. Por tanto, es razonable asumir, debido a la baja difusividad del Mn con respecto a la del carbono ($D_{Mn}^{\gamma}/D_C^{\gamma} \approx 10^{-6}$), que las condiciones termodinámicas en la γ en la intercara γ /perlita vengán definidas por una única línea de isoactividad de C en γ . La velocidad de crecimiento de la perlita es lo suficientemente lenta como para que se pueda establecer una línea de actividad uniforme a través de la intercara.

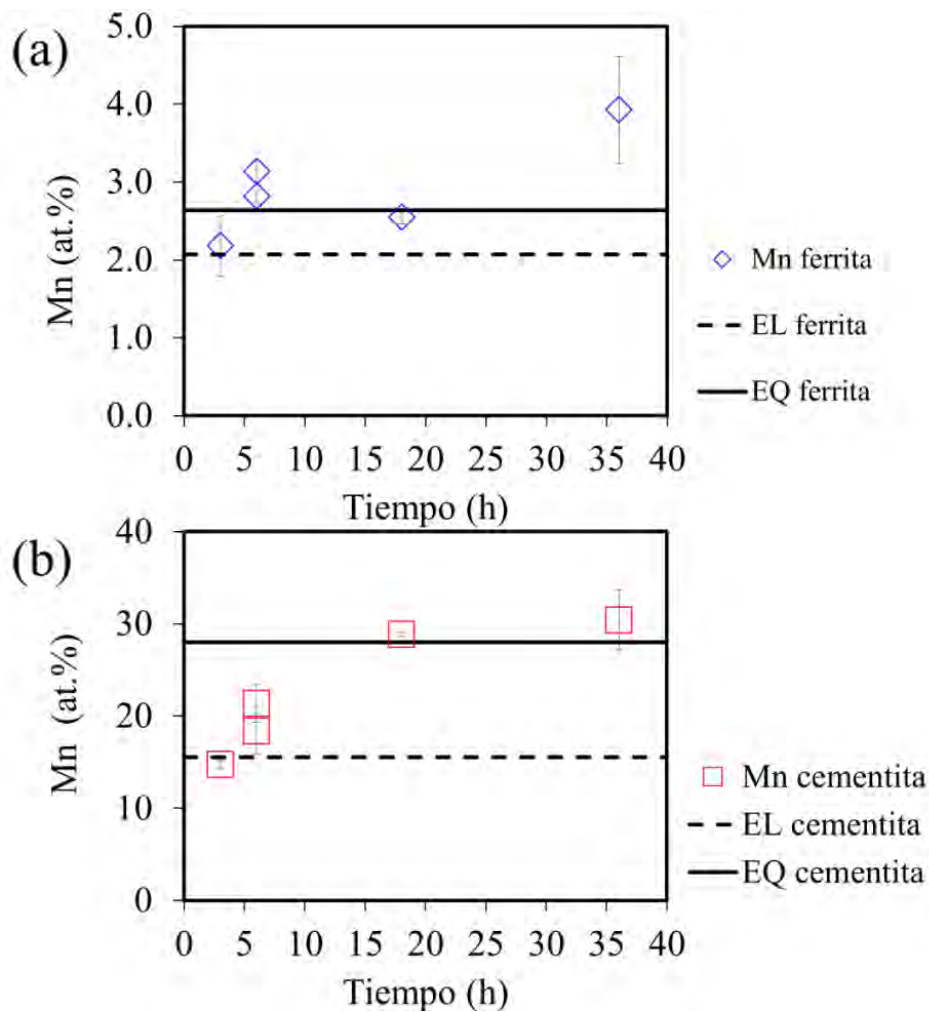


Figura 6.35 Concentración de Mn en a) ferrita y b) cementita frente al tiempo de descomposición isotérmica a 600 °C para la aleación PER-Mn.

Al inicio de la transformación (para un tiempo $t=0$) la línea de isoactividad ($a_{C=0}$) que define las condiciones de EL será aquella que pase por la composición

de la aleación (ver Figura 6.36). El valor de la actividad del carbono para la línea de isoactividad que pasa por la aleación es de 0.32.

De todas las posibles tie-lines para obtener la composición de la intercara γ/α (tie-lines rojas) y γ/θ (tie-lines azules) las que nos dan la composición de EL serán aquellas que vengan definidas por la intersección de la línea de isoactividad, la línea extrapolada de solubilidad y su correspondiente tie-line. Estos puntos de corte vienen marcados en la sección isotérmica de la Figura 6.36 por los cuadrados huecos en rojo (para el caso de la γ en contacto con la α) y en azul (para el caso de la γ en contacto con la θ). El inicio de ambas tie-lines nos marca la composición de la ferrita (punto A) y cementita (punto B) de la perlita. La composición de la perlita formada tendrá una composición que vendrá marcada por la línea que une estas dos tie-line (línea gris discontinua de la Figura 6.37).

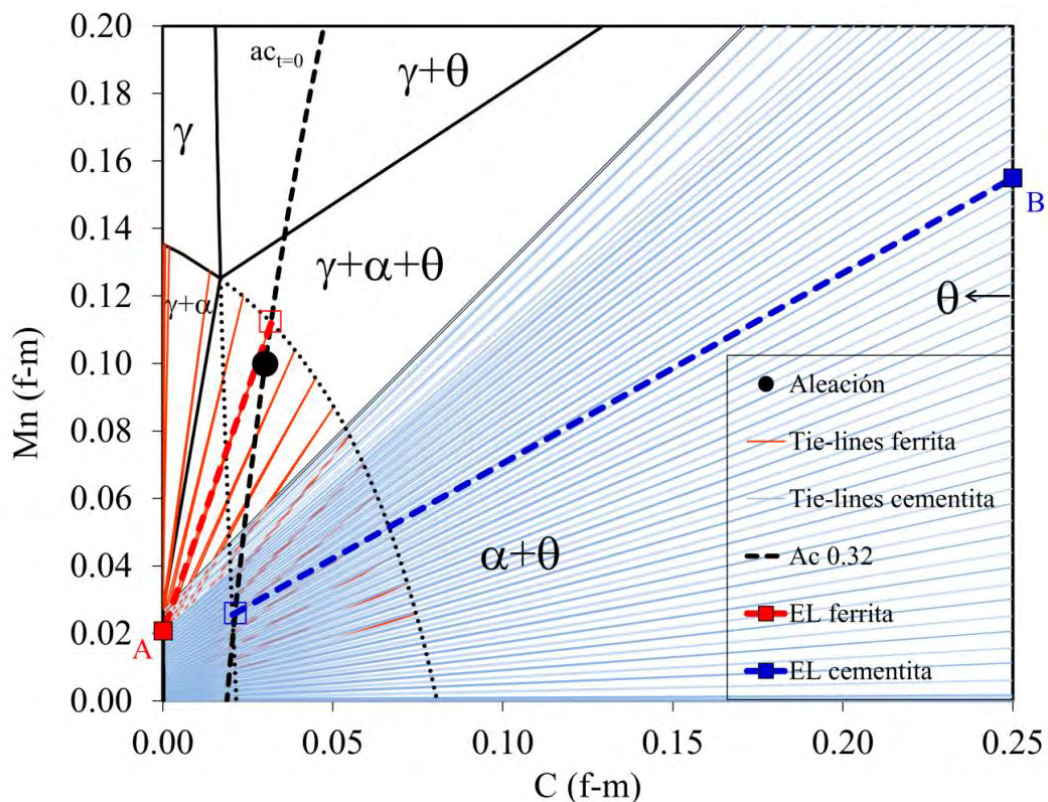


Figura 6.36 Sección isotérmica a 600 °C para una aleación Fe-C-Mn donde se muestra la construcción gráfica de las condiciones de EL al inicio de la transformación perlítica, cuando la aleación se sitúa en el campo trifásico ($\gamma+\alpha+\theta$).

La redistribución necesaria para el soluto Mn entre ferrita y cementita viene dado por la diferencia de concentración de Mn en la austenita en contacto con la ferrita y cementita ($X_{Mn,\gamma}^{\gamma/\alpha} - X_{Mn,\gamma}^{\gamma/\theta}$). Como la difusividad del Mn a la temperatura de transformación es baja, es asumible suponer que el contenido en Mn en la perlita será el mismo que el de la aleación y por tanto, la composición de la perlita vendrá marcada por el punto gris de la Figura 6.37. Puede verse que el contenido en C de la perlita es superior al contenido en C de la composición nominal, consecuentemente la austenita tiene que empobrecerse en C (y por tanto cambia su composición) y como resultado, el valor de la actividad del C cerca de la intercara disminuye. Esto significa que las condiciones de EL que gobiernan la intercara cambian cuando tiene lugar la transformación y vendrán definidas por sucesivas líneas de isoactividad de carbono con valores de actividad menores. Es decir, la línea de isoactividad tiene que ir moviéndose hacia la izquierda.

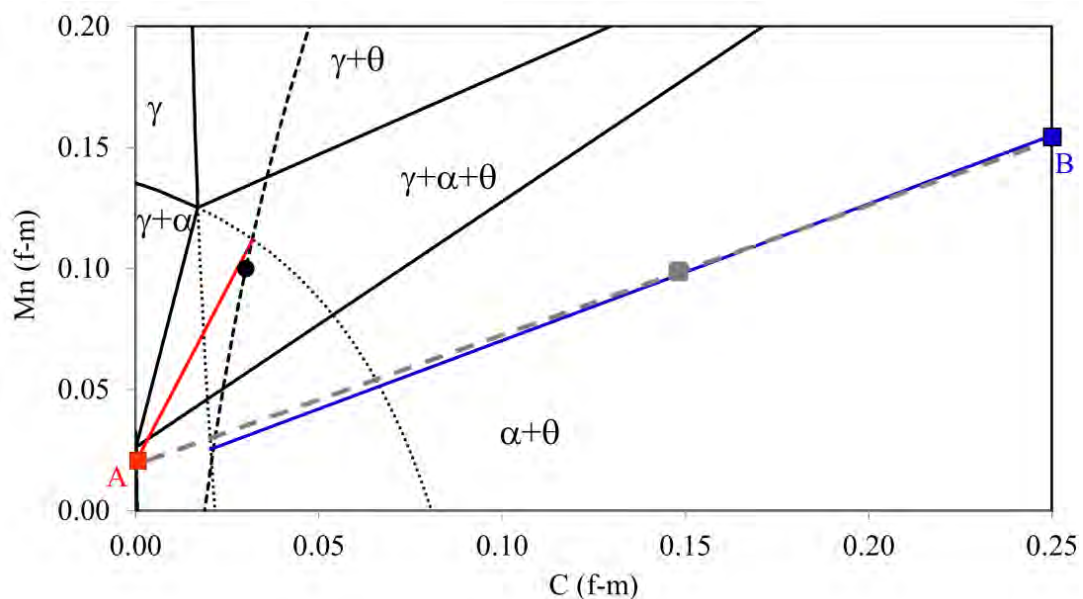


Figura 6.37 Sección isotérmica a 600 °C para una aleación Fe-C-Mn donde se representa la composición de la perlita (punto gris) formada a partir de la descomposición de austenita cuya composición está en la región trifásica (punto negro).

En la Figura 6.38 se representa la situación intermedia (entre el estado inicial y el estado final de la transformación perlítica) para una actividad de carbono de 0.24 ($a_{C_{ii}}$), menor que la de la actividad inicial ($a_{C_{i0}} = 0.32$). Las nuevas condiciones de EL para un tiempo t vienen definidas por las líneas discontinuas roja (para el caso de la intercara γ/α) y azul (para el caso de la intercara γ/θ). De nuevo, los puntos A y B nos marcan las composiciones para la ferrita y la cementita donde puede leerse que la concentración de Mn en ferrita y cementita es más alta que para la situación inicial. La diferencia de concentración de Mn en la γ en contacto con la α y θ , la cual es la fuerza motriz para que tenga lugar la partición, disminuye a medida que avanza la transformación, y la fuerza motriz de la transformación la podemos relacionar o evaluar con los cambios en la actividad del C en la austenita.

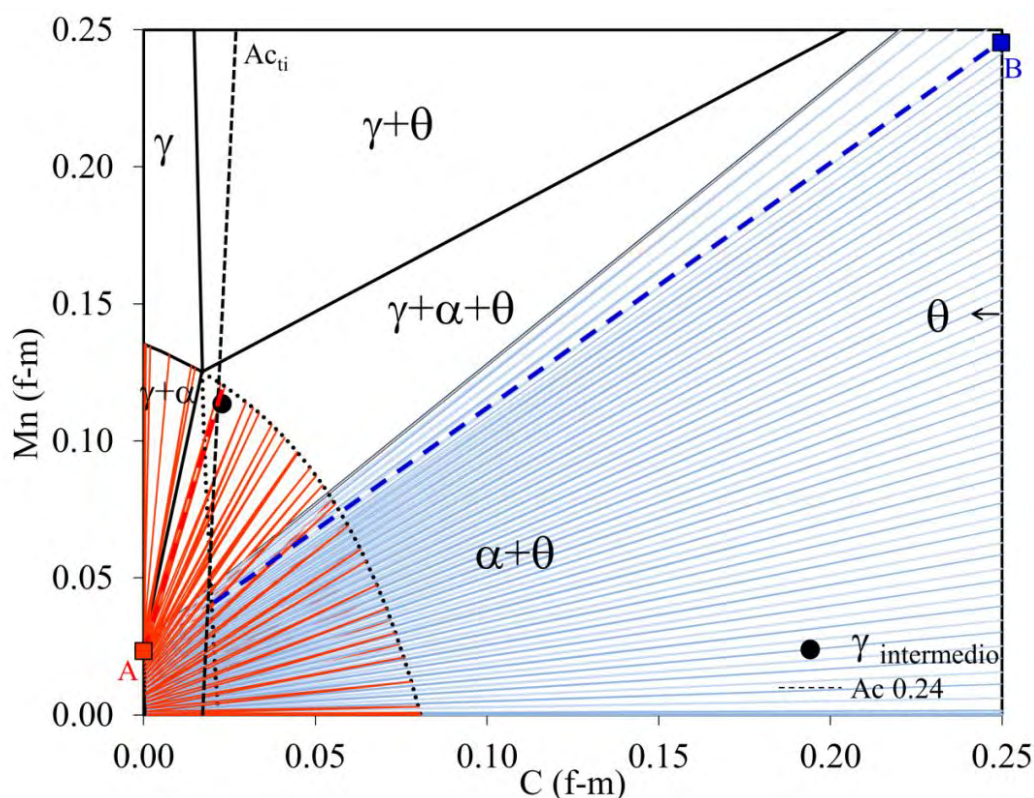


Figura 6.38 Sección isotérmica a 600 °C para una aleación Fe-C-Mn donde se muestra la construcción gráfica de las condiciones de EL para un estado intermedio entre el estado final y el estado de equilibrio cuando la aleación se sitúa en el campo trifásico ($\gamma+\alpha+\theta$).

Formación de perlita bajo condiciones de estado estacionario y no estacionario

Cuando la línea de isoactividad cae en el vértice superior del campo trifásico, la fuerza motriz para esta transformación será cero y la transformación perlítica finalizará (Figura 6.39). En este punto, todas las fases, γ , α y θ , han alcanzado el equilibrio termodinámico y dichas composiciones pueden leerse en los puntos A y B (para ferrita y cementita) que vienen dados por las tie-lines marcadas en negro y que se corresponden con las propias líneas de solubilidad. La composición de equilibrio para la austenita viene marcada por el punto amarillo.

Si comparamos la situación termodinámica inicial ($ac_{t=0}$) con la situación de equilibrio (ac_{tF}) vemos que la composición de Mn en ferrita y en cementita ha ido aumentando, que la actividad del carbono en austenita va disminuyendo (de 0.321 a 0.13) y que la composición de equilibrio de la austenita es diferente de la composición inicial nominal.

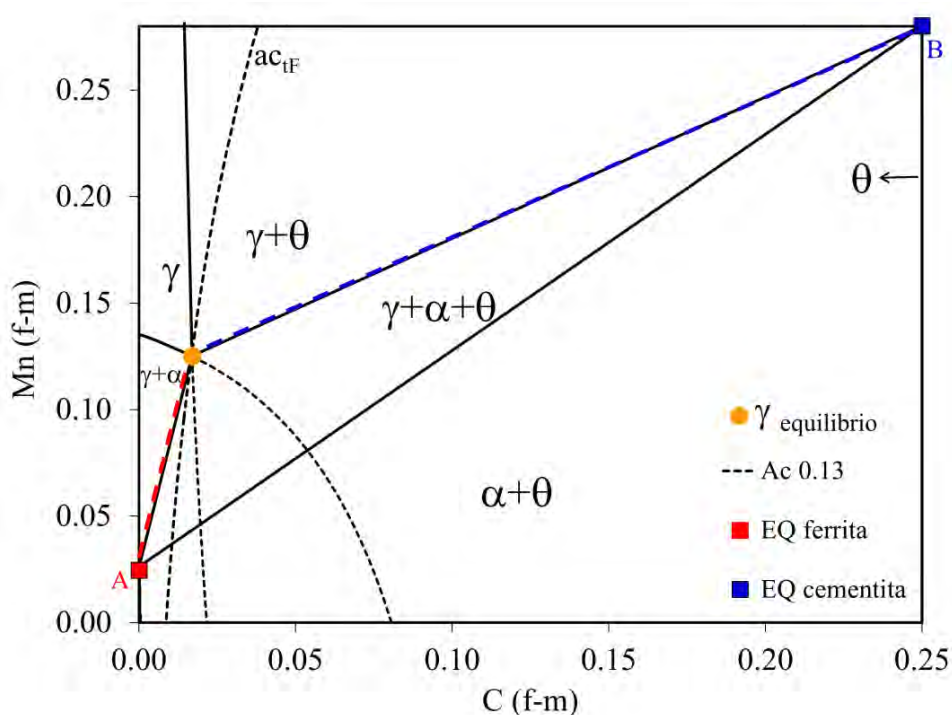


Figura 6.39 Sección isotérmica a 600 °C para una aleación Fe-C-Mn donde se muestra la construcción gráfica de las condiciones de EQ de la transformación perlítica. la composición de equilibrio de la austenita viene representada por el punto amarillo y el valor de la actividad del carbono cuando la transformación acaba es de 0.13.

Si comparamos ahora los valores experimentales para la concentración de Mn en ferrita y cementita con los valores teóricos de EL (marcado por la línea discontinua en la Figura 6.35) y de EQ (marcado por la línea sólida de la Figura 6.35) vemos que esta construcción termodinámica nos permite justificar las composiciones experimentales obtenidas: la concentración experimental medida para el Mn aumenta con el tiempo en ambas fases y dichos valores están comprendidos entre los valores de EL al inicio de la transformación y los valores de EQ al final de la transformación. Estos resultados concuerdan con otros trabajos donde se ha medido la composición de las fases bajo condiciones de estado no estacionario [91].

Por tanto, la divergencia es una consecuencia de estar la aleación situada en el campo trifásico. Aquí, las tres fases tienen que alcanzar el equilibrio termodinámico. La composición de la austenita va cambiando hasta que alcanza el equilibrio con la ferrita y la cementita. Este cambio composicional de la austenita lleva asociado una disminución de la fuerza motriz (ya que la actividad del carbono en austenita va disminuyendo) que nos permite justificar que la velocidad de la transformación vaya disminuyendo y que el espaciado interlaminar vaya aumentando cuando la transformación está teniendo lugar.

Con el objetivo de caracterizar el estado inicial y final de la austenita en contacto con la ferrita y cementita durante la transformación perlita, se analizaron intercaras mediante APT para obtener los perfiles de C y Mn cerca del frente de avance y corroborar así los cambios composicionales en la austenita durante la transformación perlítica

Para llevar a cabo este trabajo se mecanizaron puntas para su posterior análisis mediante APT como se muestra en la Figura 6.40a, de tal manera que las tres fases de interés se encontraran presentes en el mismo volumen de análisis. Las

superficies de isoconcentración se generaron de tal manera que sólo estuviesen presentes las intercaras de interés γ/α y γ/θ para obtener los histogramas de proximidad a través de dicha intercara.

Los histogramas de proximidad a través de las superficies de isoconcentración correspondientes a la intercara γ/α y γ/θ para el caso de una muestra tratada a 600 °C y 6 horas se muestran en la Figura 6.40 b y Figura 6.40c respectivamente. En estos histogramas se puede apreciar la presencia de un pico para la composición en Mn a través de la intercara debido al mecanismo de ELCP.

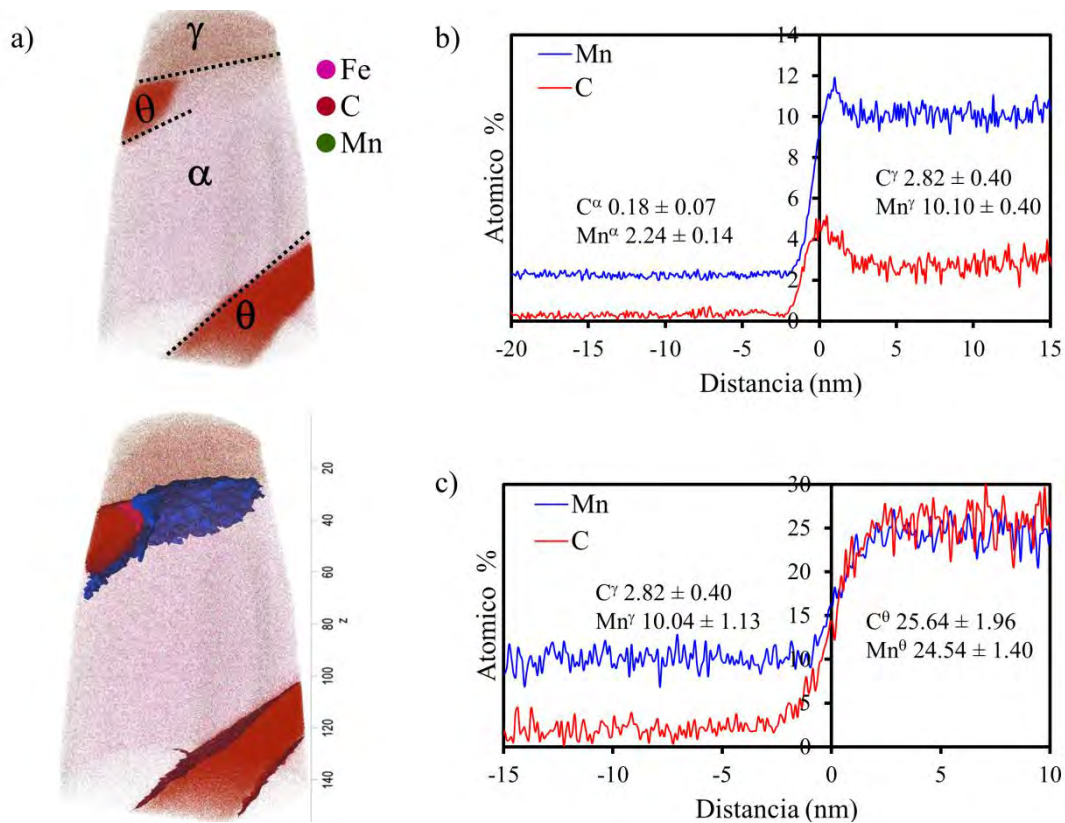


Figura 6.40 a) Reconstrucción atómica en 3D de las puntas analizadas (donde están presentes las 3 fases de interés) mediante APT y superficies de isoconcentración superpuestas en el mapa atómico. Histograma de proximidad para la intercara a) γ/α y b) γ/θ para muestras tratadas isotérmicamente a 600 °C durante 6 horas.

Si nos fijamos ahora en los valores de C y Mn en el frente de avance (unos nanómetros más alejados de la intercara) vemos que se ha producido un

enriquecimiento local en Mn para la austenita (10.1 ± 0.4 at. %) y un empobrecimiento con respecto al C (2.8 ± 0.4 at. %).¹⁰ Los valores de Mn para la ferrita y cementita concuerdan bastante bien con los resultados obtenidos mediante TEM-EDS (Figura 6.35).

Este mismo análisis mediante APT se llevó a cabo en muestras tratadas durante 18 y 36 horas isotérmicamente. En todos los casos los valores de Mn en la austenita del frente de avance son más elevados que el obtenido para la muestra tratada a 6 horas, mientras que los valores de C indican que se está produciendo un empobrecimiento en C a medida que transcurre la transformación (lo cual es indicativo de que la actividad del C en austenita está disminuyendo a medida que avanza la transformación).

Las medidas de APT para la concentración de C y Mn en la austenita en el frente de avance (C^γ , Mn^γ), así como los valores de concentración de Mn en ferrita y cementita (Mn^α , Mn^θ) a lo largo de la intercara γ /perlita para distintos tiempos interrumpidos se recogen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Concentraciones de C y Mn (en %. at) para la composición nominal de la austenita en el estado de recepción, y para la austenita, ferrita y cementita durante la transformación perlítica.

	C^γ	Mn^γ	Mn^α	Mn^θ
Composición nominal	2.98 ± 0.07	9.66 ± 0.01		
600 °C + 6h	2.8 ± 0.4	10.1 ± 0.4	2.24 ± 0.14	24.54 ± 1.40
600 °C + 18h	2.32 ± 0.14	10.97 ± 0.17	2.31 ± 0.03	27.72 ± 0.04
600 °C + 36h	2.08 ± 0.01	11.17 ± 0.02	2.50 ± 0.11	27.32 ± 0.03

¹⁰ La composición nominal de la austenita de partida es 2.98 C – 9.66 Mn

Los resultados obtenidos para los perfiles de C y Mn en la austenita corroboran la existencia del cambio composicional de la austenita cuando tiene lugar la transformación y estos cambios composicionales se corresponden con valores de EL descritos por sucesivas actividades de carbono que van disminuyendo. Por tanto, a medida que el contenido en C en la austenita disminuye, la línea de isoactividad que describe las condiciones de EL en la intercara va moviéndose hacia la izquierda dando lugar a un cambio en las composiciones de la intercara para satisfacer las nuevas condiciones de EL requeridas. El resultado final es que la austenita cambia continuamente su composición hasta alcanzar el equilibrio con la ferrita y cementita. La manera de compensar esta reducción de actividad de C es que el espaciado interlaminar aumenta (divergencia) y que la velocidad de formación disminuye con el tiempo de reacción.

Para finalizar, las RO que se encontraron con mayor frecuencia para el caso de la perlita divergente fueron las RO Isaichev [45] donde $[311]_0 \parallel [111]_{\alpha}$, al igual que para el caso de la perlita constante. Por lo tanto, el crecimiento de perlita bajo condiciones de estado no estacionario no implica cambios en la cristalografía entre las fases ferrita y cementita.

7. FORMACIÓN DE PERLITA DE EQUILIBRIO Y DE NO EQUILIBRIO EN UNA ALEACIÓN Fe-C-X-Y

7.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior hemos visto que los elementos aleantes tienen un efecto muy marcado en la transformación perlítica. La aleación estudiada fue una aleación Fe-C-Mn en la que el Mn es soluble en las fases perlíticas y se seleccionaron dos temperaturas para estudiar dicha redistribución. Dependiendo de la composición de la aleación y de las fases que se esperan en el equilibrio la perlita puede crecer bajo condiciones estacionarias o no estacionarias.

En este capítulo damos una vuelta más de tuerca a la hora de entender la termodinámica y cinética de la transformación perlítica: ¿Cuál es el mecanismo cinético y la termodinámica de la transformación cuando añadimos al sistema ternario Fe-C-Mn un cuarto elemento sustitucional que no es soluble en una de las fases que forman el microconstituyente perlítico?

Para estudiar el efecto de la adición de un soluto que no es soluble en una de las fases perlíticas se diseñó una aleación cuaternaria con un contenido en C y Mn similar al de la aleación PER-Mn y con un relativamente alto contenido en Al.

El Al es un elemento alfégeno que estabiliza la fase ferrítica y un elemento con una solubilidad extremadamente baja en la cementita [162-164]. Estudiaremos por tanto el efecto de este elemento aleante en la transformación perlítica para dos temperaturas de descomposición isotérmica, una de ellas donde la aleación caiga en la región bifásica y la otra en la que coexistan austenita, ferrita y cementita.

7.2 MATERIALES, MÉTODOS Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Para estudiar la partición de soluto a través de la intercara austenita/perlita en un sistema cuaternario en el que la solubilidad de los elementos sustitucionales es distinta en la perlita se empleó la aleación PER-Al (ver Tabla 3.1 de la sección 3.1). Esta aleación, debido al alto contenido en Mn, nos permite tener un rango bastante amplio de temperaturas en el que coexisten las fases $\gamma+\alpha+\theta$ y debido a su alto contenido en Al se favorece la formación de la fase α .

Los tratamientos isotérmicos se escogieron a partir de la sección de isoconcentración, con la composición nominal de Mn y Al fijas, tal como se muestra en la Figura 7.1.

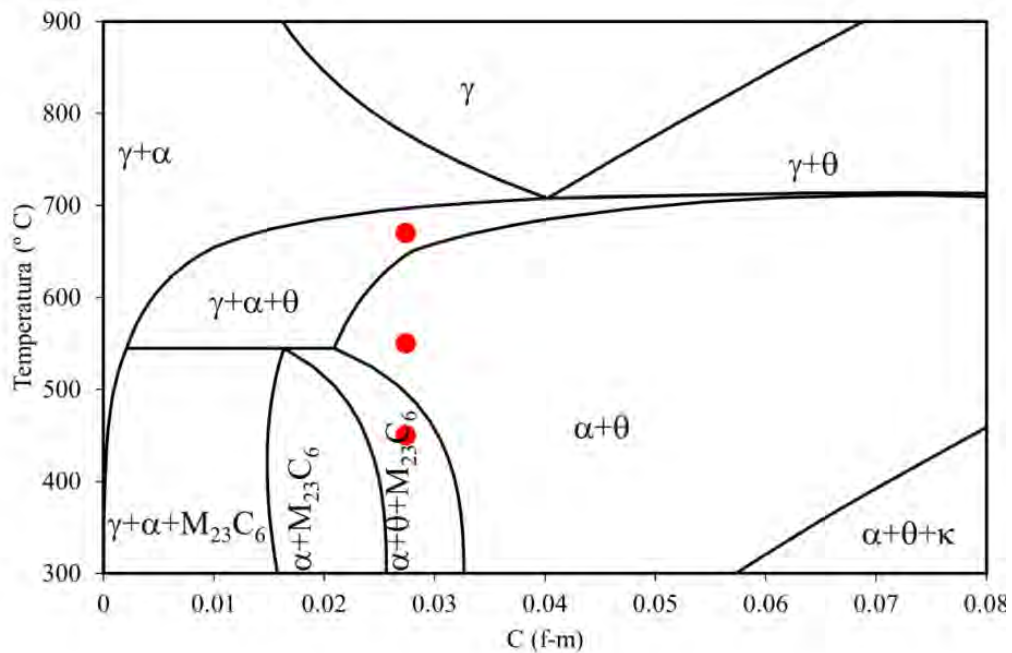


Figura 7.1 Sección de isoconcentración para una aleación Fe-C-9.30Mn-8.86Al (at.%). Los puntos rojos son las temperaturas de tratamiento isotérmico seleccionadas para esta aleación.

A la temperatura de 670 °C coexisten austenita, ferrita y cementita, mientras que a 550 °C nos encontramos en la región bifásica. Finalmente se seleccionó la

temperatura de 450 °C, con la idea de obtener $M_{23}C_6$ -perlita y/o Fe_3C -perlita, como se ha publicado en algunos trabajos [157-159].

A cada una de las temperaturas seleccionadas se realizaron distintos ensayos interrumpidos y se caracterizó la velocidad de formación, espaciado interlaminar y composición de las fases de la misma manera que la que se llevó a cabo la caracterización de la aleación ternaria Fe-C-Mn.

Para llevar a realizar los cálculos de EL y EQ se combinaron los software MATLAB y Thermocalc para poder representar las secciones isotérmicas en 3D. Al tratarse de una aleación cuaternaria, necesitamos una representación 3D para ver la variación de los elementos C, Mn y Al simultáneamente.

7.3 PERLITA CONSTANTE DE EQUILIBRIO EN EL SISTEMA Fe-C-Mn-Al

Como se vio anteriormente, cuando la composición de la aleación cae en la región bifásica se esperan condiciones de estado estacionario para el crecimiento perlítico. Por lo tanto, a las temperaturas más bajas seleccionadas (550 °C y 450 °C) se esperan perlita constante y $M_{23}C_6$ -perlita respectivamente.

De acuerdo con los cálculos termodinámicos de la fracción de volumen de fases con la temperatura (Figura 7.2a), a 450 °C se espera coexistencia de los carburos θ y $M_{23}C_6$ (5% y 6% respectivamente).

Del cálculo de la fuerza motriz necesaria para formar θ y $M_{23}C_6$ (Figura 7.2b), se deduce que a la temperatura de 450 °C, la cementita es el carburo más favorable, ya que la energía motriz es mayor y la formación del carburo $M_{23}C_6$ puede verse suprimida.

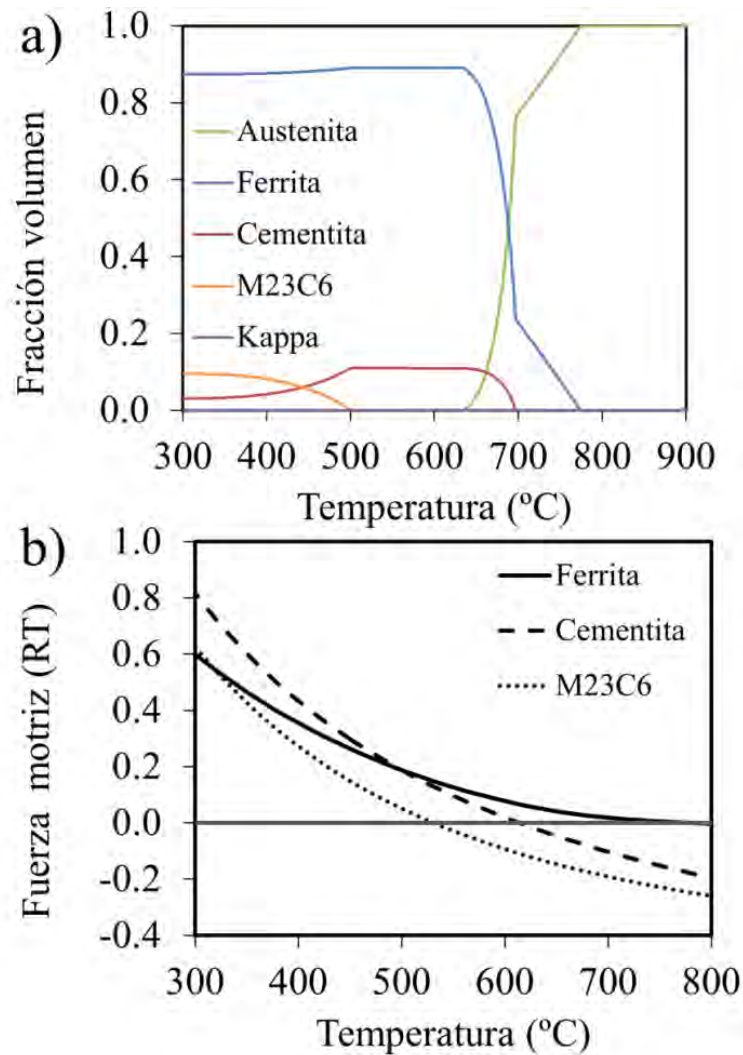


Figura 7.2 a) Evolución de la fracción de volumen de las fases con la temperatura para la aleación PER-Al. b) Fuerza motriz para la formación de fases frente a la temperatura.

De los distintos ensayos isotérmicos realizados a la temperatura de 450 °C se estudió la cristalografía de la perlita mediante TEM en muestras tratadas durante 92 días. Los patrones de difracción confirman que el único carburo presente es la cementita (Figura 7.3), descartando de nuevo la presencia de $M_{23}C_6$ -perlita.

Nos centraremos a continuación en estudiar la transformación perlítica a la temperatura de 550 °C para el sistema Fe-C-Mn-Al. Las secciones isotérmicas a 550 °C con Al fijo (Figura 7.4a) y Mn fijo (Figura 7.4b) muestran que la aleación está sobresaturada simultáneamente con respecto a las fases ferrita y cementita.

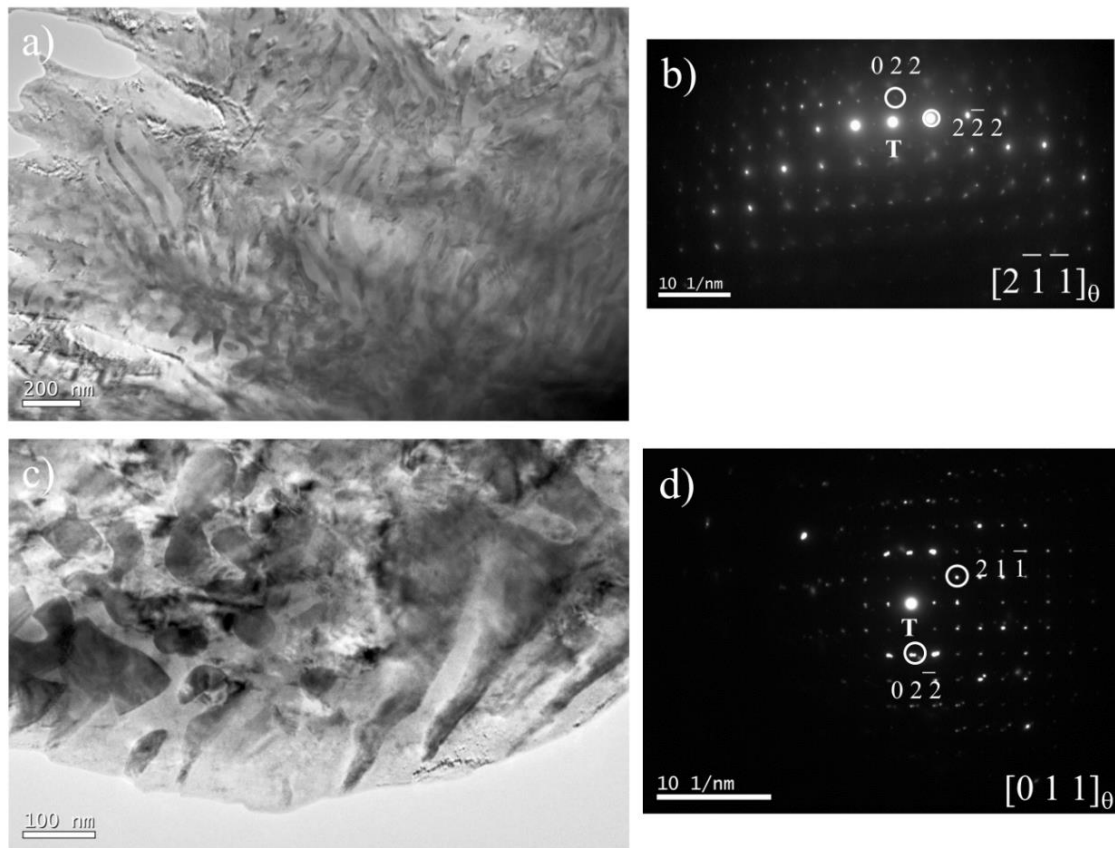


Figura 7.3 Imágenes de TEM (a y c) de nódulos perlíticos y sus correspondientes patrones de difracción que identifican el carburo como cementita (b y d) para la muestra Fe-C-Mn-Al tratada isotérmicamente a 450 °C durante 92 días.

La cinética a 550 °C se recoge en la Figura 7.5 y tras 6 días de tratamiento isotérmico la fracción de perlita alcanzada es del 70%. En la Figura 7.6 se muestran algunas micrografías ópticas de la microestructura obtenida a distintos tiempos de tratamiento isotérmico. En las micrografías de SEM de la Figura 7.7 se puede apreciar que el espaciado interlaminar es constante a lo largo del nódulo perlítico y con el tiempo de transformación.

Las medidas de la velocidad de formación también concluyen que la perlita formada en el sistema cuaternario a 550 °C crece bajo condiciones de estado estacionario, ya que la velocidad de formación es constante (ver Figura 7.8).

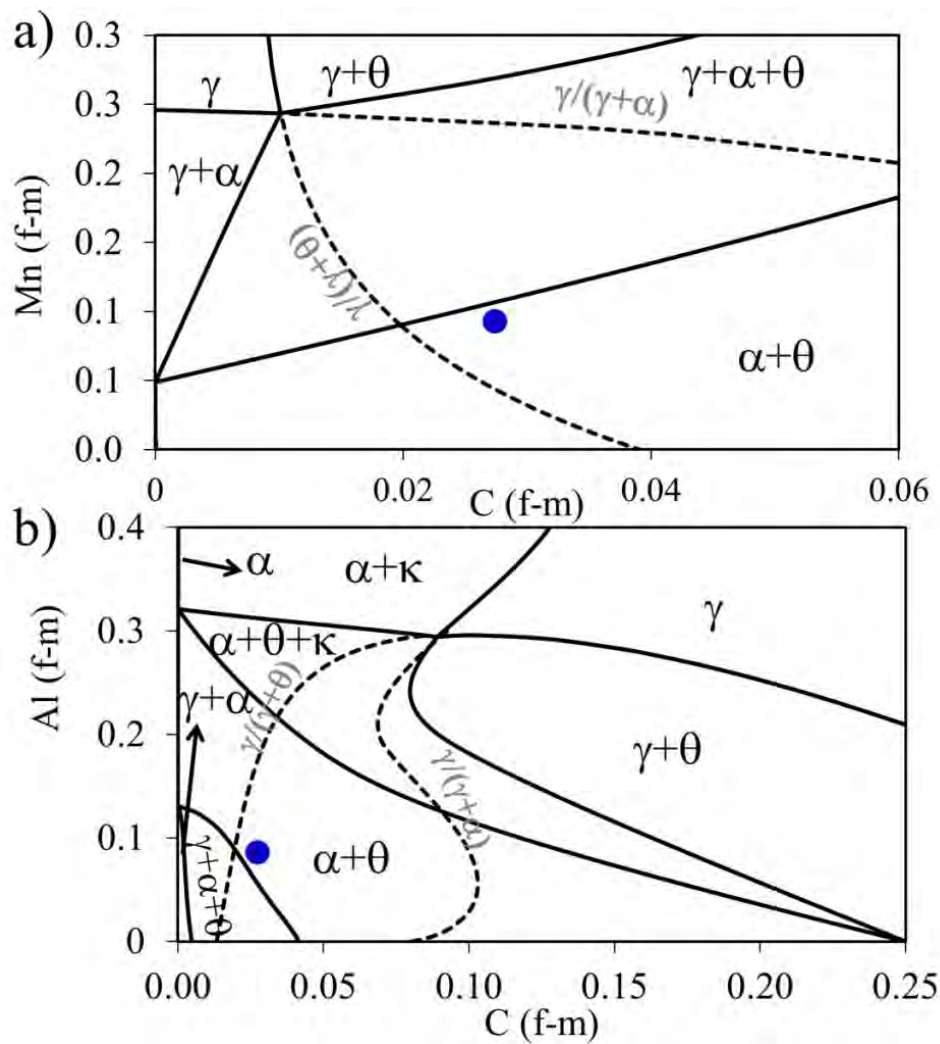


Figura 7.4 Sección isotérmica a 550 °C para un sistema Fe-C-Mn-Al manteniendo fija la composición de a) Al y b) Mn.

Para confirmar que la transformación perlítica en el sistema Fe-C-Mn-Al a 550 °C ocurre bajo condiciones de estado estacionario marcadas por el EL se llevaron a cabo perfiles de concentración de Mn y Al a través de la intercara mediante TEM-EDS.

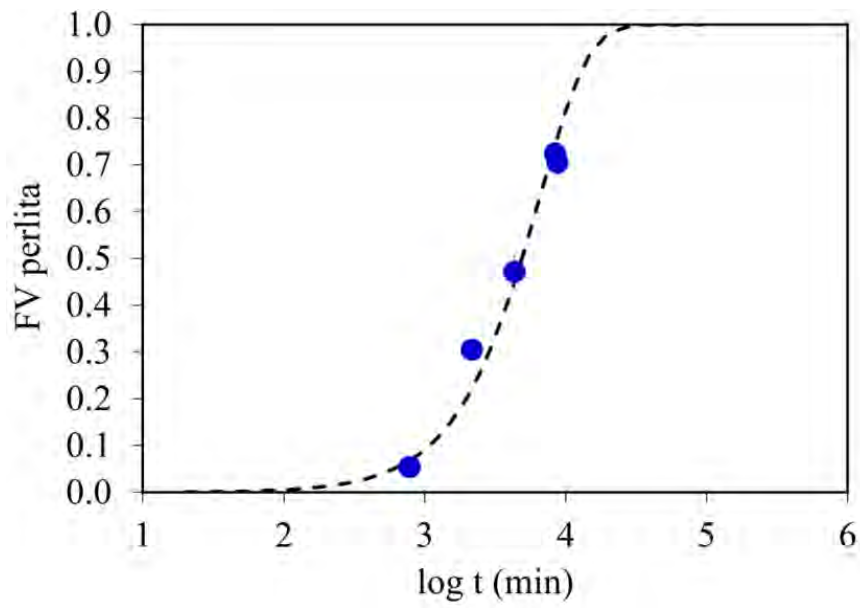


Figura 7.5 Cinética de formación de perlita para la aleación PER-Al a 550 °C

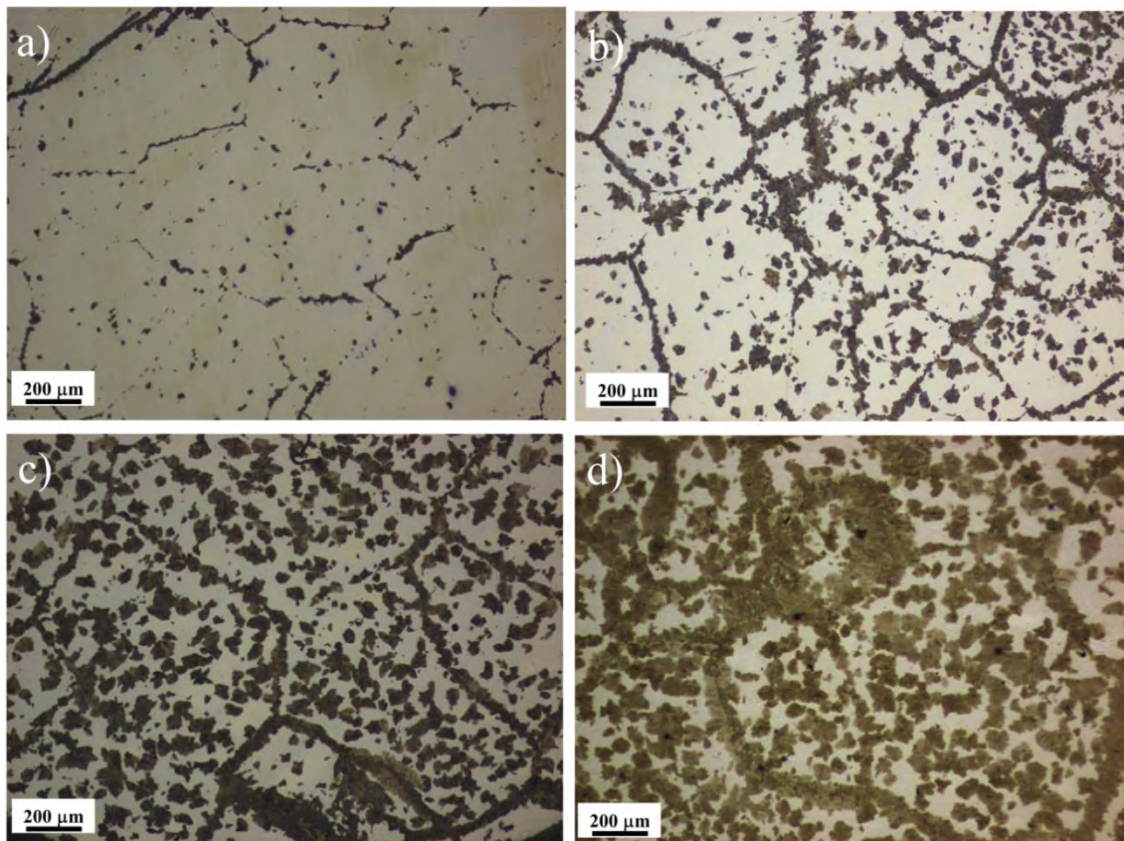


Figura 7.6 Micrografías ópticas de la aleación Fe-C-Mn-Al tratada isotérmicamente a 550 °C durante a) 13 horas, b) 36 horas, c) 3 días y d) 6 días.

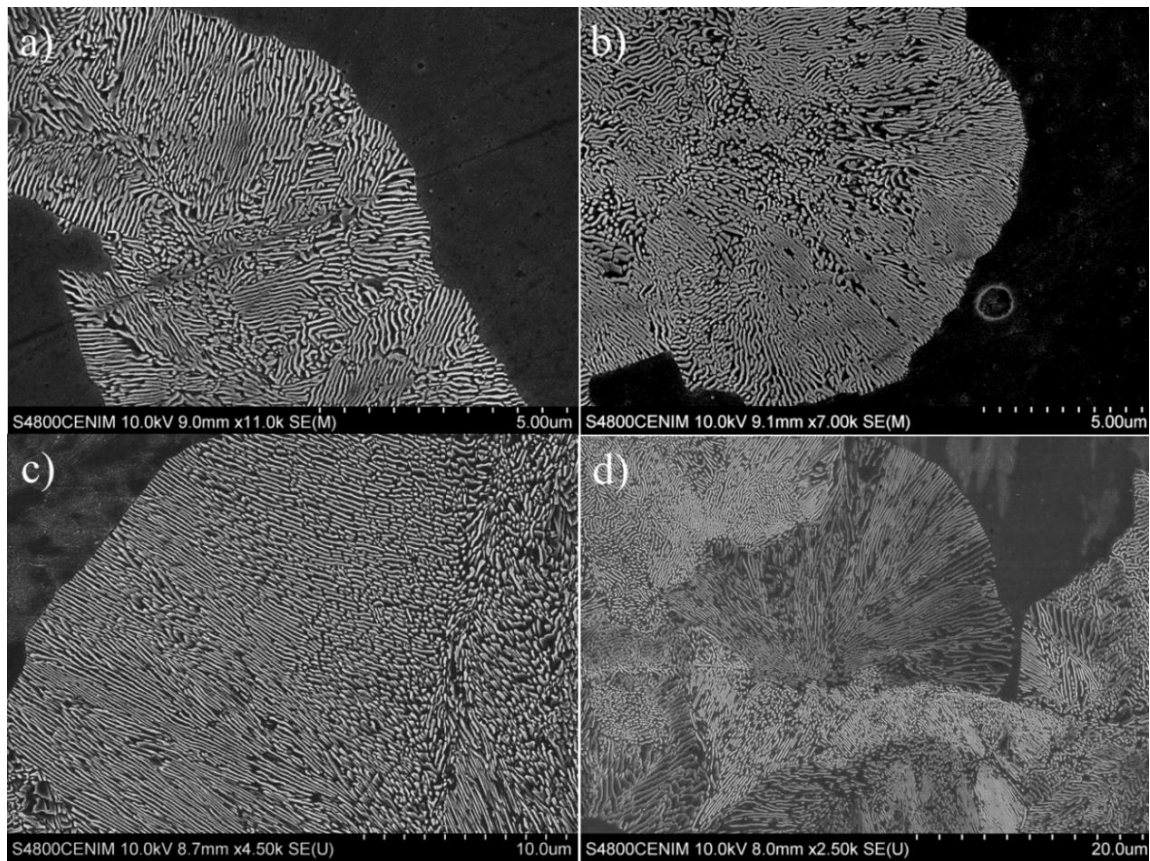


Figura 7.7 Micrografías de SEM para la aleación Fe-C-Mn-Al tratada isotérmicamente a 550°C durante a) 13 horas, b) 36 horas, c) 3 días y d) 6 días, donde se ve que el espaciado interlaminar permanece constante con el tiempo de transformación.

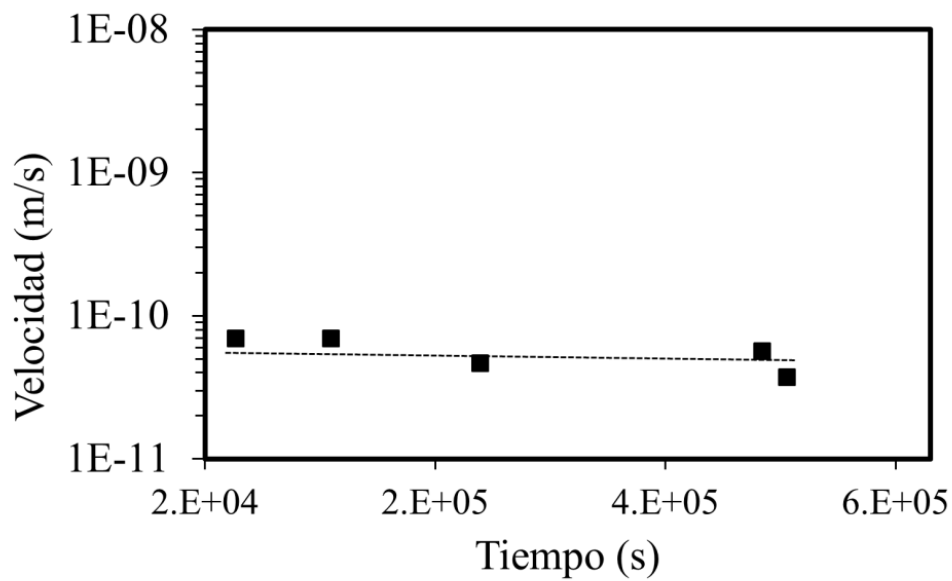


Figura 7.8 Velocidad de formación para la perlita transformada isotérmicamente a 550 °C

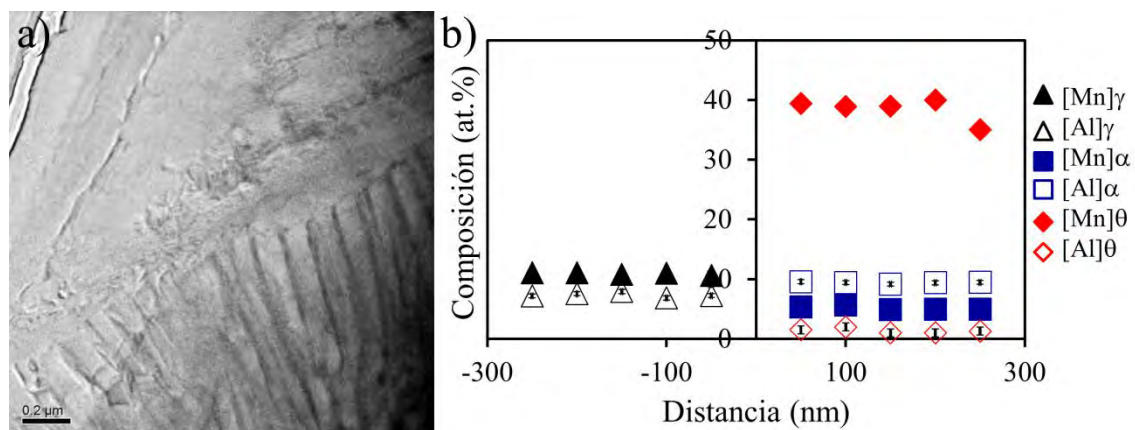


Figura 7.9 a) Imagen de HR-TEM y b) perfil de concentración de Mn y Al para una intercara austenita/perlita tratadas isotérmicamente a 550 °C durante 13 horas.

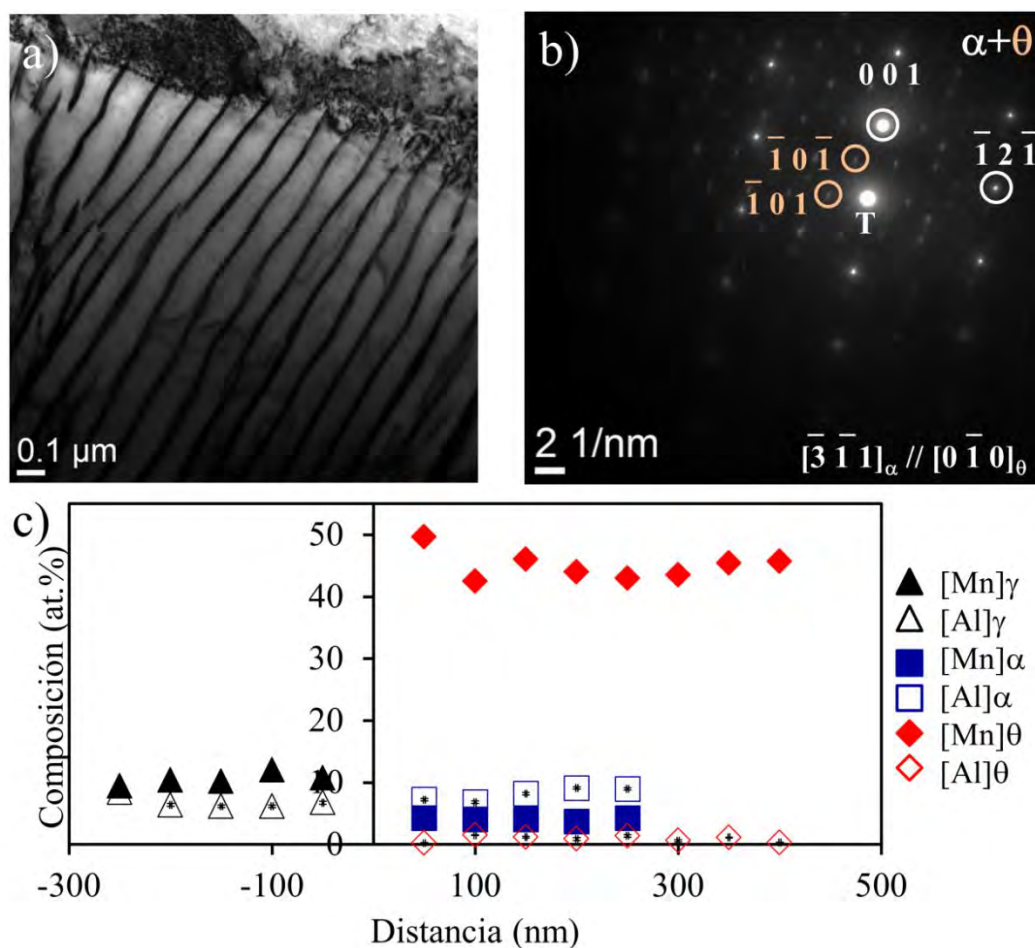


Figura 7.10 a) Imagen de TEM de una intercara austenita/ perlita y b) su correspondiente patrón de difracción donde se identifican ferrita y cementita. c) perfil de concentración de Mn y Al a través de la intercara para una muestra tratada isotérmicamente durante 36 h.

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

Los resultados experimentales de los perfiles de concentración de Mn y Al para muestras tratadas isotérmicamente durante 13 horas, 36 horas, 3 y 6 días se recogen en la Figura 7.9-Figura 7.12, respectivamente. Como cabría esperar, los valores de Mn y Al en la ferrita y cementita permanecen relativamente constantes con el tiempo de transformación, confirmando que la perlita sigue las condiciones marcadas por el estado estacionario. Vemos que el Mn se reparte entre ambas fases, aunque se reparte preferentemente en la fase en la que su solubilidad es mayor (cementita). El Al sólo se reparte en la ferrita siendo la concentración en cementita despreciable debido a su baja solubilidad.

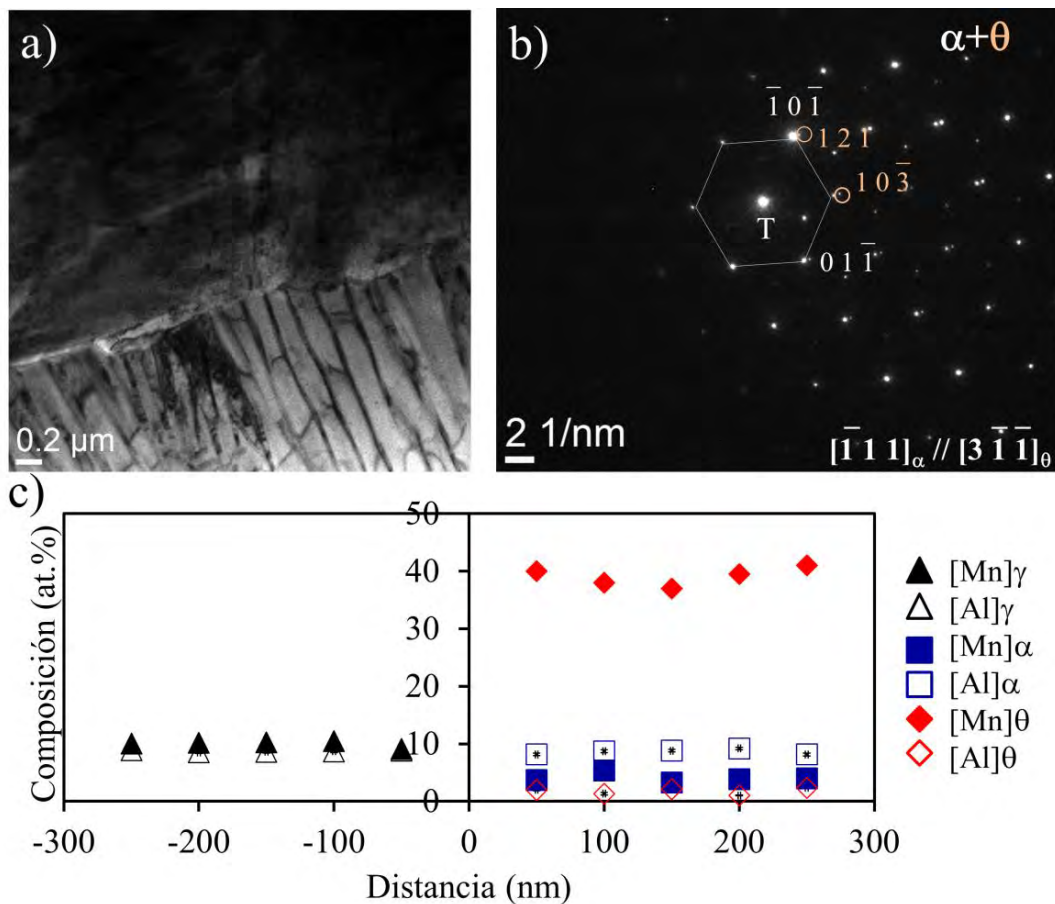


Figura 7.11 a) Imagen de TEM de una intercara γ /perlita y b) patrón de difracción c) perfil de concentración de Mn y Al tras 3 días de tratamiento.

Finalmente, para validar si la transformación sigue las pautas de EL se compararon los valores experimentales de concentración de Mn y Al en ferrita y

cementita con los valores teóricos de EL y EQ que predice la termodinámica. Los valores de EQ teóricos para la composición de nuestro sistema pueden calcularse directamente con Thermocalc.

La forma gráfica para obtener las condiciones de EL en el sistema cuaternario se complica con respecto al sistema ternario, aunque, en la literatura se pueden encontrar algunos trabajos donde se describe la metodología gráfica para obtener las condiciones de EL en sistemas de órdenes superiores al ternario [165-167].

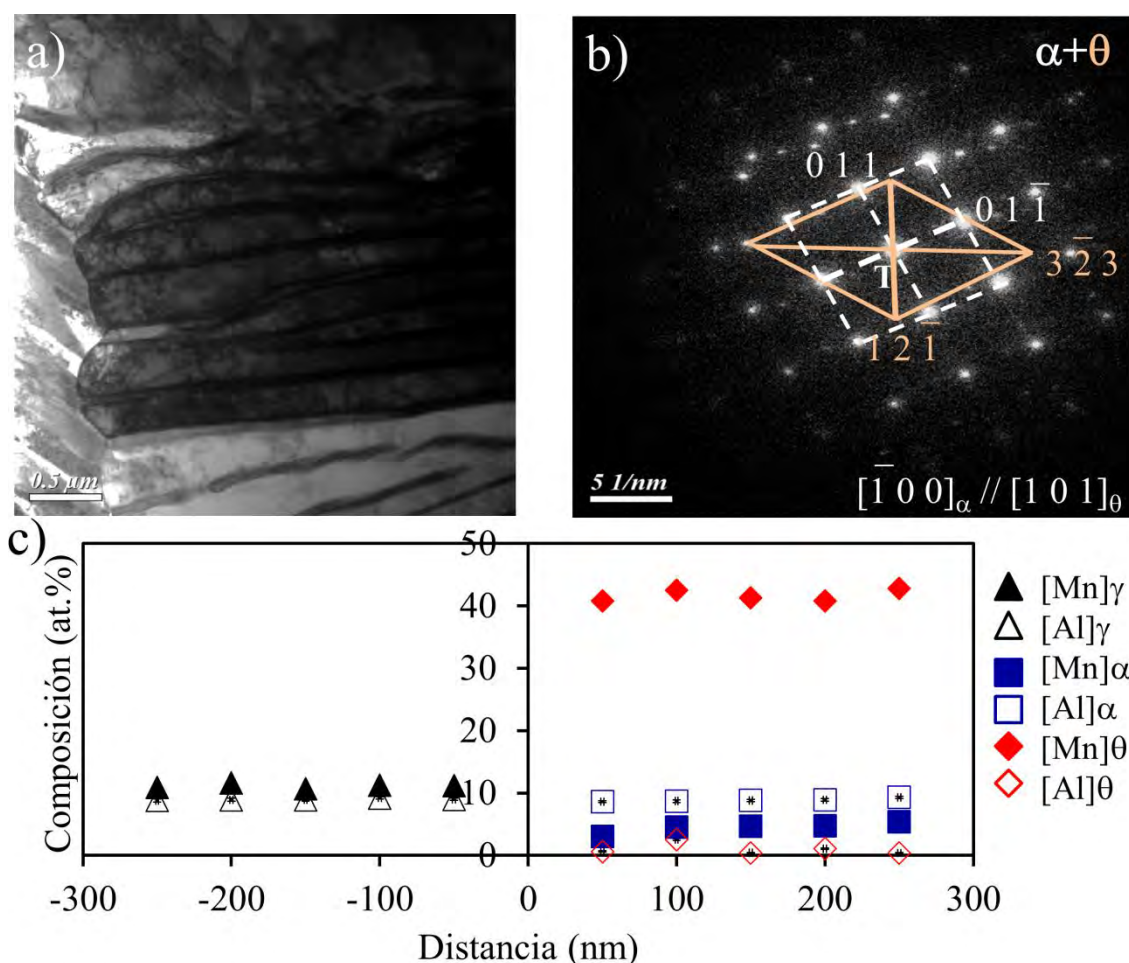


Figura 7.12 a) Imagen de TEM de una intercara austenita/ perlita y b) su correspondiente patrón de difracción doble donde se identifican ferrita y cementita. c) perfil de concentración de Mn y Al a través de la intercara para una muestra tratada isotérmicamente durante 6 días.

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

Ayudándonos de estos trabajos y aplicando la misma metodología empleada que para el caso del sistema Fe-C-Mn se calcularon las condiciones de EL para la intercara austenita/ferrita de la siguiente manera:

Para obtener las líneas de solubilidad de las fases γ y α se calcularon con Thermocalc distintas secciones de isoconcentración para valores fijos de Al variando la concentración de C y Mn, y con ayuda de MATLAB se representaron todas estas secciones para obtener la sección isotérmica 3D a 550 °C. Las líneas de solubilidad para γ y α se presentan en verde en la Figura 7.13. El plano amarillo representa el plano de partición para el Mn y la superficie roja es la superficie de isoactividad del carbono que contiene la aleación (marcada por el punto amarillo).

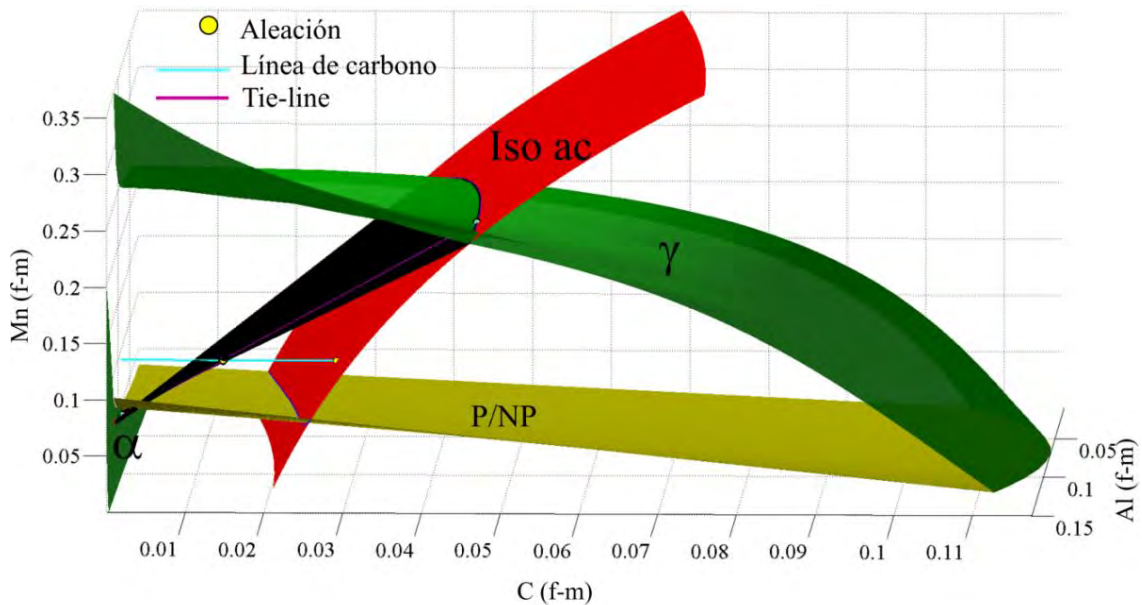


Figura 7.13 Sección isotérmica 3D a 550°C para una aleación Fe-C-Mn-Al.

Necesitamos encontrar la tie-line adecuada que nos proporcione la composición de EL para la intercara γ/α . La tie-line que nos da la solución para la composición de la intercara será aquella que nos permita unir un punto de la línea de solubilidad de la α con otro punto de la línea de solubilidad de la γ y que pase por la línea de carbono (línea azul) tal como se describe en [165-167]. De

todas las posibles tie-lines (marcadas en negro) que nos dan la composición de EL para esta intercara, la morada es la única que pasa por la línea del carbono y esta es la solución de EL para nuestra intercara.

Debido a la complejidad del cálculo del plano de partición para el caso de la cementita y la ausencia de trabajos en la literatura para la construcción de las condiciones de EL en la intercara γ/θ , la tie-line que nos marca las composiciones de EL en dicha intercara no se pudo obtener. Por lo que para esta intercara sólo conocemos las condiciones de EQ final.

Cuando comparamos los perfiles experimentales con los valores teóricos de EL y EQ (ver Figura 7.14) vemos que para el caso de la ferrita los valores de Mn (cuadrados sólidos) y Al (cuadrados huecos) se encuentran entre los valores de EL y EQ.

Para el caso de la cementita, el valor de EQ para el Al, como era de esperar, es cero y los resultados experimentales siguen esta tendencia. Con respecto al valor de EQ para el Mn los puntos experimentales están un poco alejados pero siguen la tendencia de mantenerse constante con el tiempo. Esta desviación puede deberse a que la cementita es muy fina, y aunque a la hora de realizar los perfiles se tomó la precaución de colocar la intercara lo más perpendicular posible al haz de electrones, y se hizo el haz lo más pequeño posible, es razonable asumir que se esté infravalorando la composición de la cementita porque los perfiles están solapados con los de la ferrita vecina.

Los perfiles de composición de Mn y Al a través de la intercara austenita/perlita en el sistema Fe-C-Mn-Al cuando la transformación ocurre a 550 °C (región bifásica en el diagrama de fases) indican que ambos elementos en el caso de la ferrita siguen las pautas marcadas por el EL. En el caso de la cementita, la composición de Al es despreciable y la composición de Mn permanece constante con el tiempo y cercana a los valores teóricos de EQ.

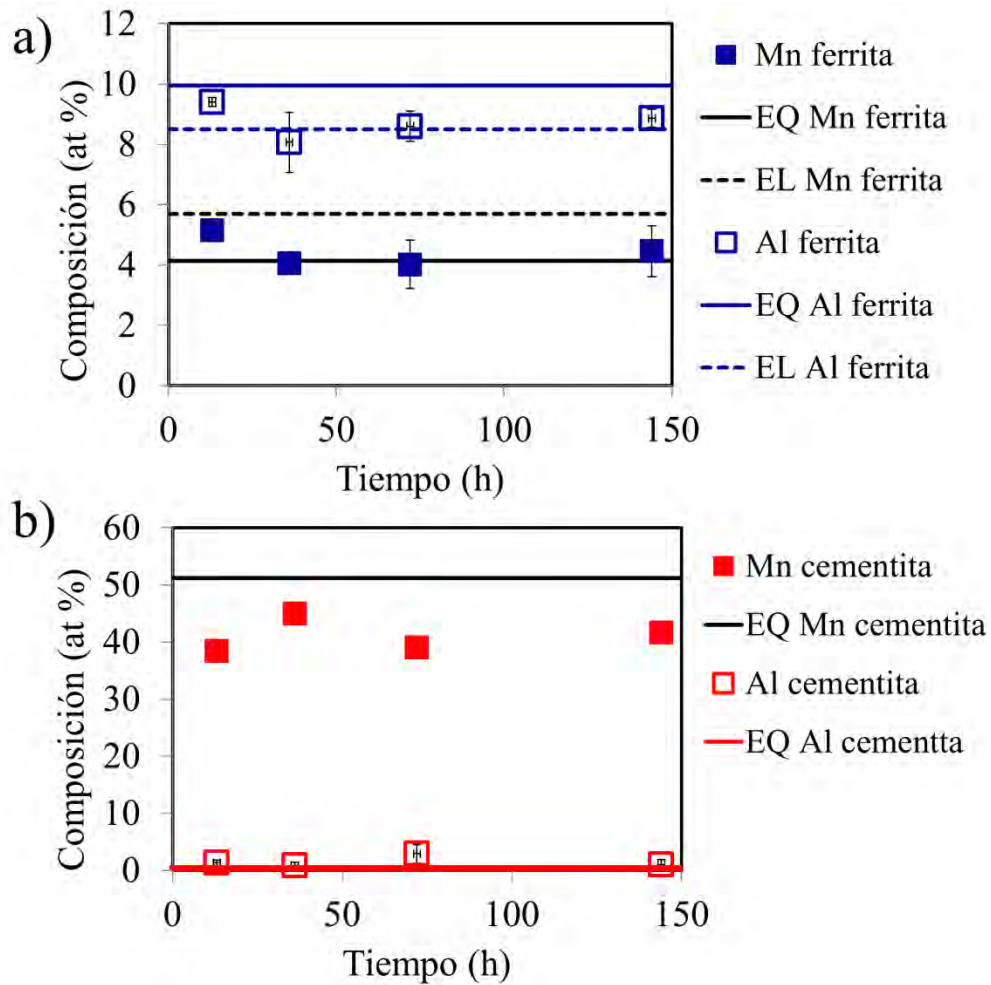


Figura 7.14 Evolución de la composición de Mn y Al en a) ferrita y b) cementita con el tiempo de descomposición isotérmica. Los valores experimentales (cuadrados) se comparan con los valores termodinámicos teóricos de EL y EQ (líneas discontinuas y continuas).

Con respecto a la cristalografía de la perlita del sistema cuaternario, se encontraron las RO clásicas reportadas en la literatura (RO de Isaichev) [45].

7.4 PERLITA DIVERGENTE DE NO EQUILIBRIO EN EL SISTEMA Fe-C-Mn-Al

En este apartado se estudia el fenómeno de la divergencia en un sistema cuaternario, Fe-C-Mn-Al, en términos de cinética y de termodinámica de la misma manera que para el sistema ternario Fe-C-Mn previamente estudiado.

A partir de la sección de isoconcentración de la Figura 7.1, para la temperatura de 670 °C vemos que la aleación se encuentra en la región trifásica $\gamma+\alpha+\theta$, y de acuerdo con los resultados de la bibliografía y los obtenidos para el sistema Fe-C-Mn, esperamos observar divergencia en la perlita formada a dicha temperatura.

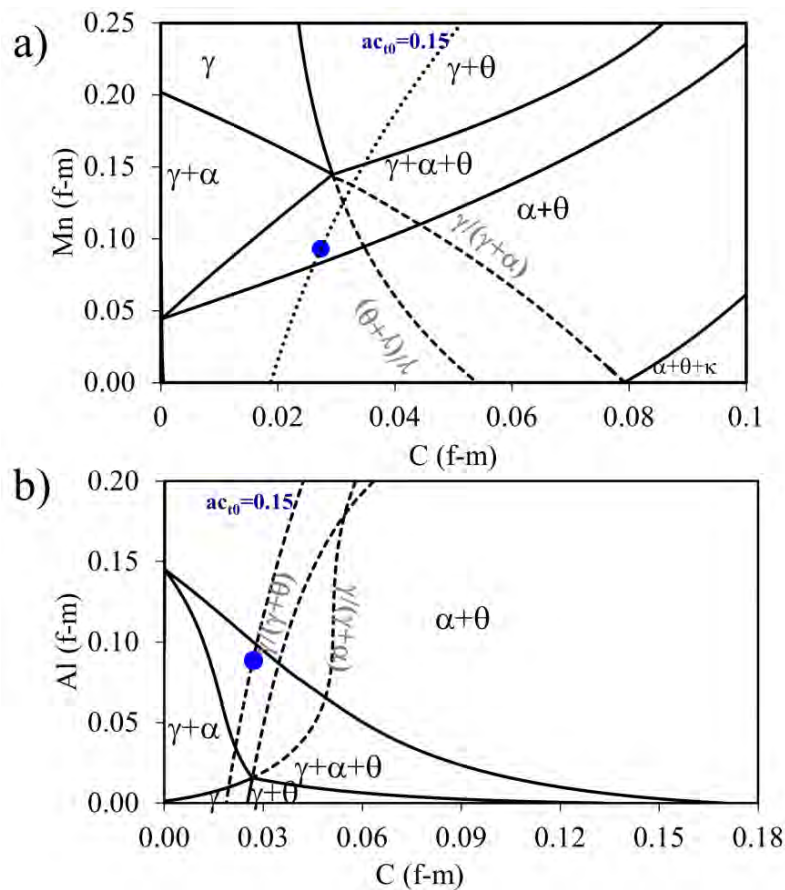


Figura 7.15 Sección isotérmica a 670 °C para la aleación PER-Al para una concentración fija de a) 8.86 Al %at y b) 9.30 Mn %at.

Los cálculos de las secciones isotérmicas a 670 °C, manteniendo fija la concentración de Al (Figura 7.15a) y la de Mn (Figura 7.15b) nos muestran que la aleación no se encuentra sobresaturada con respecto a la cementita, con lo cual, para esta temperatura la aleación se encuentra levemente desviada de la composición eutectoide. Se espera entonces, que al tratarse de una composición hipoeutectoide se forme primeramente ferrita proeutectoide y posteriormente perlita. La manera que tenemos de suprimir la formación de fases proeutectoides

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

es generar un tamaño de grano austenítico previo lo suficientemente grande como para suprimir la formación de ferrita proeutectoide y favorecer directamente la nucleación de perlita, que es la transformación que nos interesa caracterizar.

El tamaño de grano austenítico de partida para el acero Fe-C-Mn-Al es de $450 \pm 50 \mu\text{m}$, y las imágenes ópticas (ver Figura 7.16) para los distintos ensayos isotérmicos interrumpidos confirman que para dicho TGA se suprime casi por completo la formación de fase proeutectoide. En este caso, la fracción de volumen de ferrita proeutectoide está en torno al 1%.

La cinética de formación de perlita para este acero se recoge en la Figura 7.17 mientras que en la Figura 7.18 se muestran algunas micrografías ópticas para los distintos tiempos de descomposición isotérmica. Tras 13 días de tratamiento isotérmico, la fracción de perlita obtenida es del 26%.

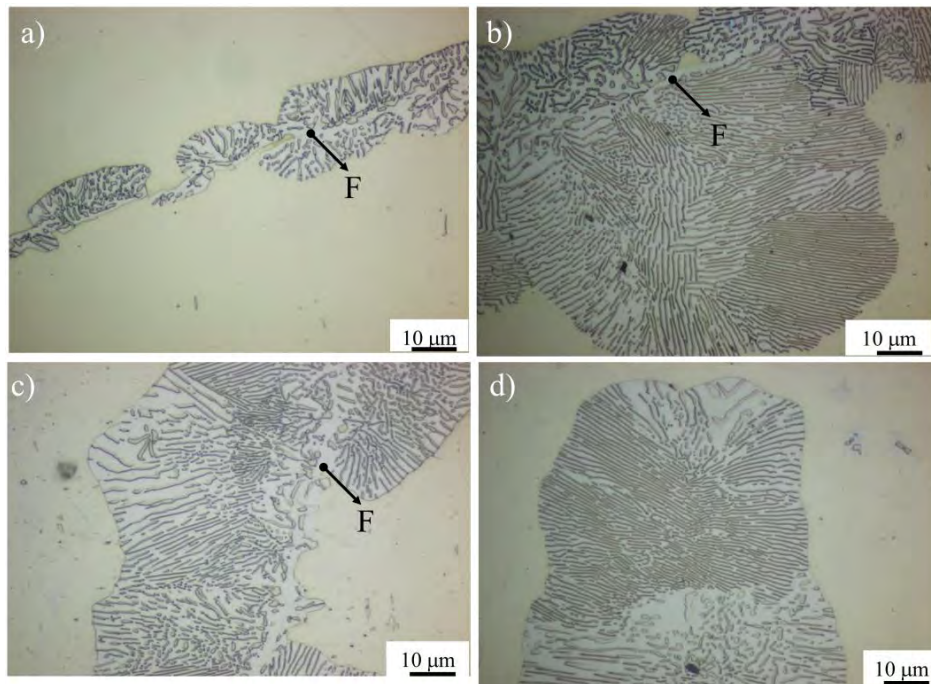


Figura 7.16 Micrografías ópticas para la aleación Fe-C-Mn-Al tratada isotérmicamente a $670 \text{ }^\circ\text{C}$ durante a) 3 días, b) 6 días c) 10 días y c) 13 días donde puede observarse que la cantidad de ferrita proeutectoide (F) es despreciable.

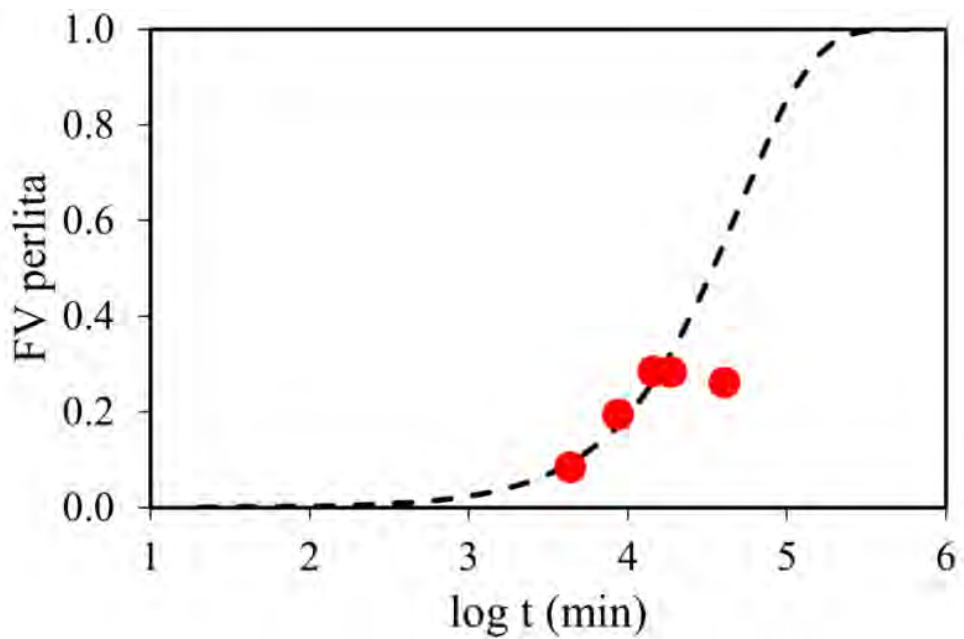


Figura 7.17 Cinética de formación de perlita para el acero Fe-C-Mn-Al a la temperatura de descomposición isotérmica de 670°C.

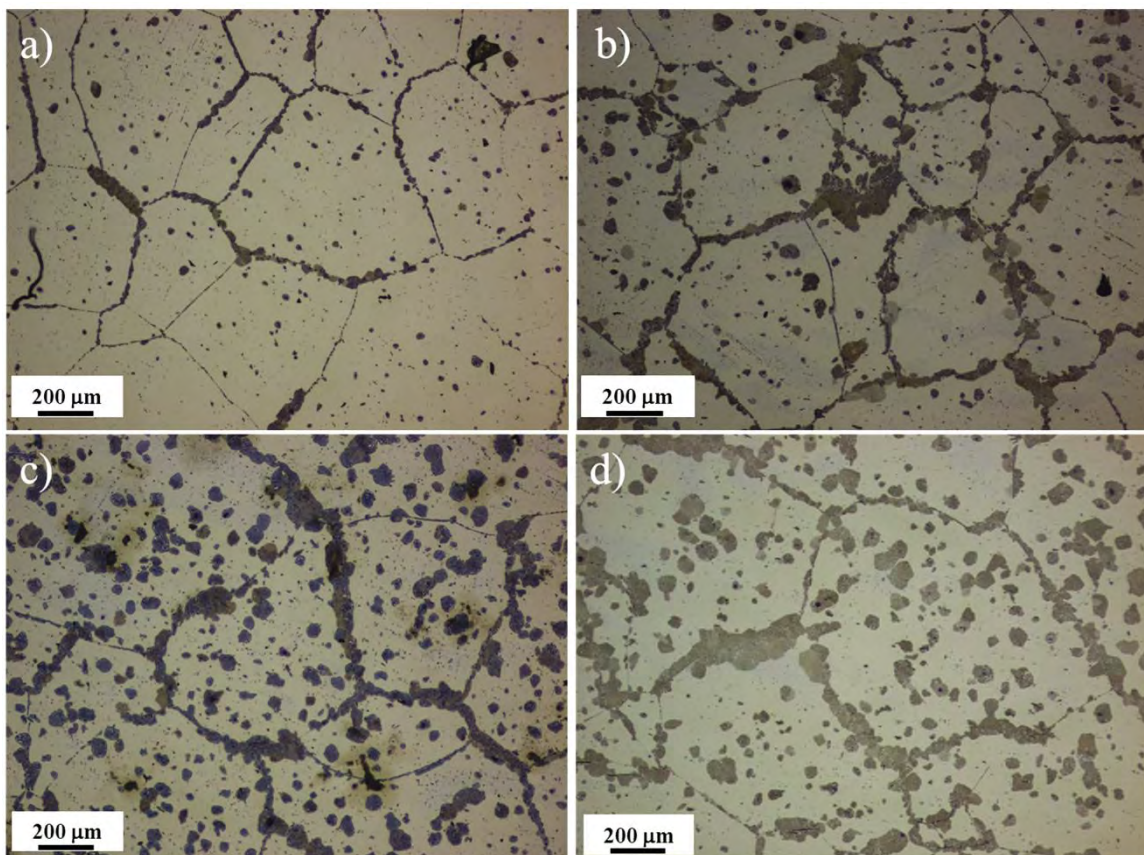


Figura 7.18 Micrografías ópticas para el acero PER-Al tratado isotérmicamente a 670 C durante a) 3 días, b) 6 días, c) 10 días y d) 10 días.

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

Aunque no tenemos una tendencia evidente en cuanto a la evolución del espaciado interlaminar con el tiempo de la transformación, ya que medir el espaciado interlaminar a lo largo de los nódulos perlíticos en este acero resulta complicado (Figura 7.19), sí podemos evaluar la tendencia de la velocidad de formación de la perlita (ver Figura 7.20).

A partir de las medidas de velocidad de formación graficadas en la Figura 7.20, podemos decir que la tendencia de este indicador de divergencia es que disminuye con el tiempo, aunque las variaciones son muy sutiles debido a que la cinética a esta temperatura es considerablemente lenta ya que las variaciones en la fracción de volumen de perlita medidas son muy pequeñas.

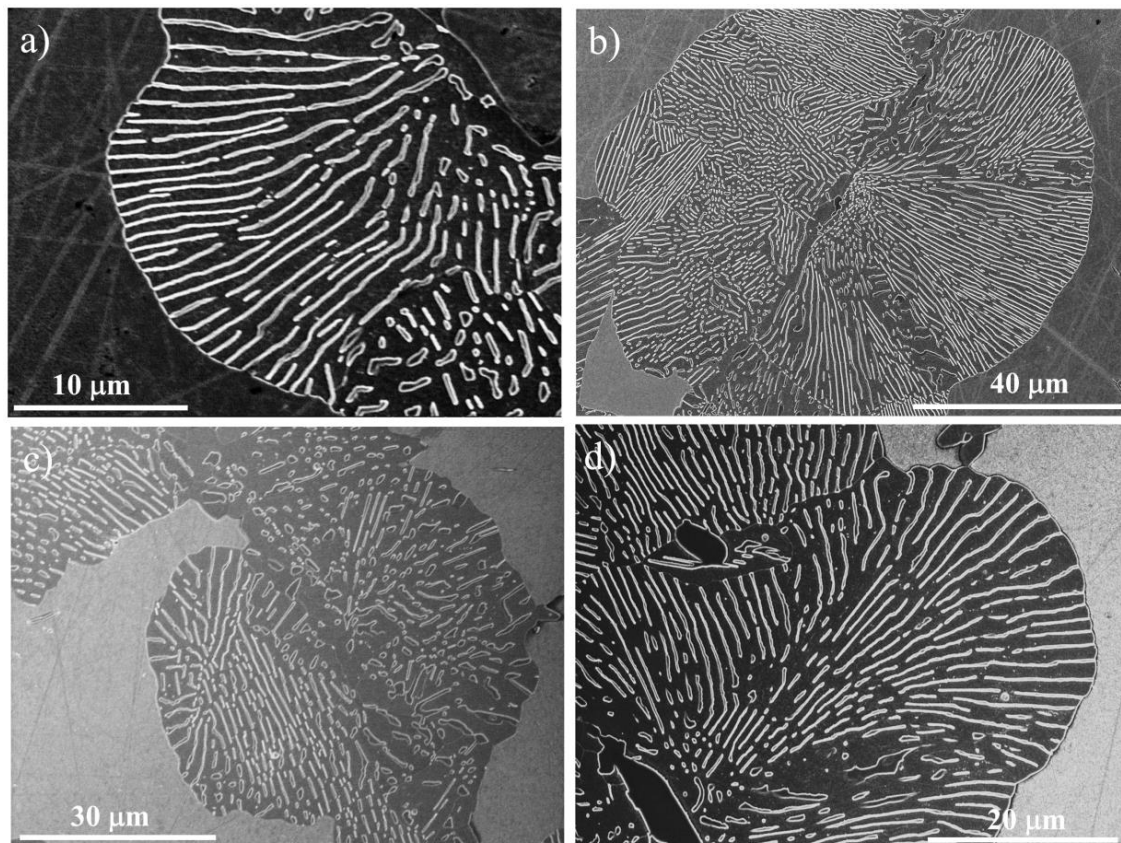


Figura 7.19 Micrografías de SEM donde se muestran colonias perlíticas a distintos tiempos interrumpidos a) 3 días, b) 6 días, c) 10 días y d) 13 días para el acero PER-Al.

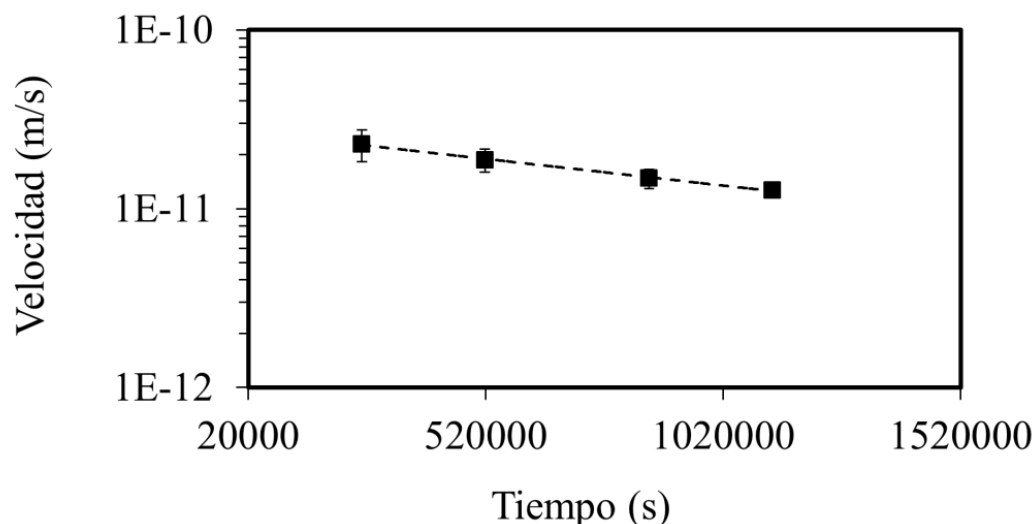


Figura 7.20 Evolución de la velocidad de formación de la perlita con respecto del tiempo para el acero PER-Al a 670 °C.

Para estudiar el reparto de los elementos aleantes durante la transformación perlítica se llevaron a cabo medidas cualitativas de la distribución de los elementos mediante SEM-EDS. A partir de las distribuciones de los elementos obtenidas de los mapas de EDS (ver ejemplo de la Figura 7.21 y Figura 7.22), para los cuatro tiempos de descomposición podemos concluir que el comportamiento del Mn y del Al es el mismo que para el caso de la temperatura de 550 °C: es decir, el Mn se redistribuye principalmente en la cementita y el Al se redistribuye entre austenita y ferrita. Cabe destacar que la cementita presenta un alto contenido en Al a pesar de la baja solubilidad de este elemento. Estos valores tan altos se deben a la resolución espacial de esta técnica que es menor que el ancho de la lámina de cementita.

Los valores de Mn y Al en las fases de interés se resumen en la Tabla 2. A pesar de que esta técnica es cualitativa y no podemos cuantificar la composición de la fases sí que podemos ver la tendencia de la composición, de tal manera que la composición de Al en ferrita y la de Mn en cementita aumentan ligeramente con el tiempo de descomposición.

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

Paralelamente al estudio de la distribución cualitativa de los elementos aleantes en la perlita se obtuvieron también la RO entre ferrita y cementita para las mismas intercaras analizadas. En la Figura 7.23, se muestran las figuras inversas de polos y su correspondiente figura de polos a partir de las cuales podemos obtener la cristalografía de la perlita transformada isotérmicamente durante 3 y 13 días. De nuevo se encontraron las RO típicas reportadas en la bibliografía (RO de Isaichev y Pitsch-Petch), pudiendo concluir que la formación de perlita bajo condiciones de estado no estacionario mantiene la mismas RO que la perlita clásica. Cabe destacar, que de acuerdo con el trabajo de Dippenaar y Honeycombe [44] cuando en la perlita se dan las RO de Pitsch-Petch es porque la perlita ha nucleado en borde de grano austenítico “limpio”. Esta RO se ha encontrado para el caso de la perlita transformada a 670 °C, lo cual indica que a pesar de que la aleación es hipoeutectoide, la intercara analizada es austenita/perlita donde la perlita ha nucleado en el borde de grano austenítico y no en ferrita proeutectoide.

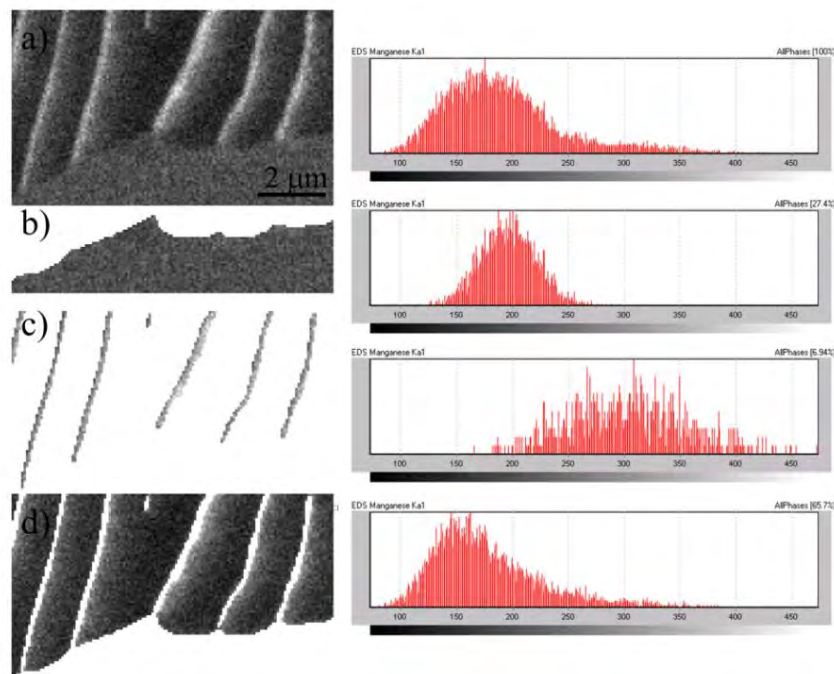


Figura 7.21 Mapa EDS para la distribución del Mn y su correspondiente histograma a) a través de la intercara austenita/perlita, b) en austenita, c) en cementita y d) en ferrita. Los pixeles más blancos indican concentraciones más altas y los negros más bajas.

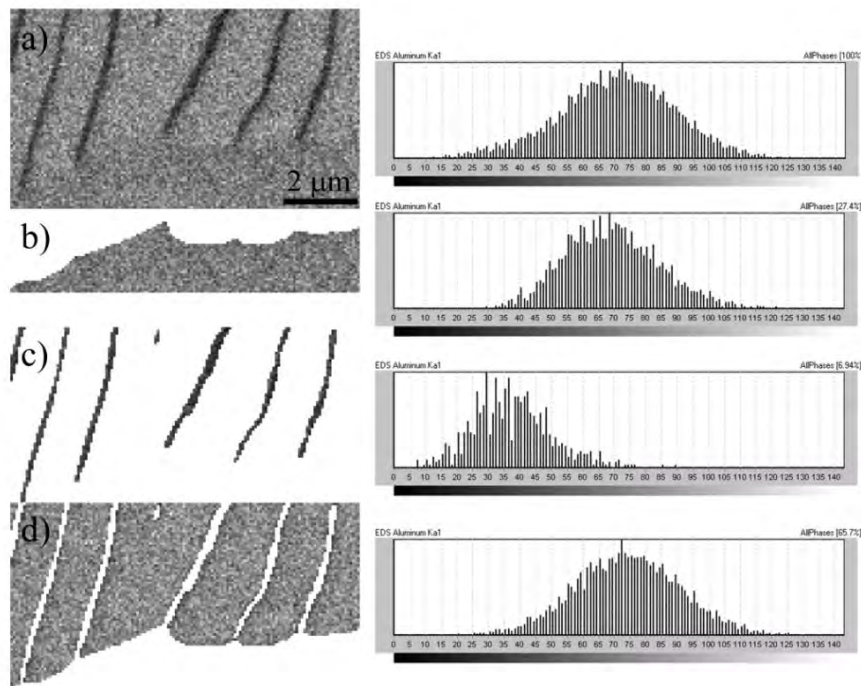


Figura 7.22 Mapa EDS para la distribución de Al y su correspondiente histograma a) a través de la intercara austenita/perlita, b) en austenita, c) en cementita y d) en ferrita. Los pixeles más blancos indican concentraciones más altas y los negros más bajas.

Tabla 2 Distribución cualitativa mediante mapas SEM-EDS del Al y del Mn (%. at.) en ferrita (α^{Al} y α^{Mn}) y en cementita (θ^{Al} y θ^{Mn}) con el tiempo de descomposición isotérmico a 670 °C para el acero PER-Al.

Tiempo (días)	α^{Al}	α^{Mn}	θ^{Al}	θ^{Mn}
3	8.71	4.71	3.10	11.84
6	8.91	4.09	2.30	14.88
10	8.90	4.81	3.41	15.15
13	9.54	4.96	2.53	16.20

Para medir de una manera más exacta y precisa los perfiles de Mn y Al a través de la intercara se analizaron por TEM intercara del tipo γ /perlita y se llevaron a cabo los cálculos teóricos de EL y EQ con Thermocalc y MATLAB. Los

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

resultados experimentales de los perfiles de Mn y Al tras 3, 6 y 13 días de tratamiento isotérmico a 670 °C se recogen en la Figura 7.24 y Figura 7.25.

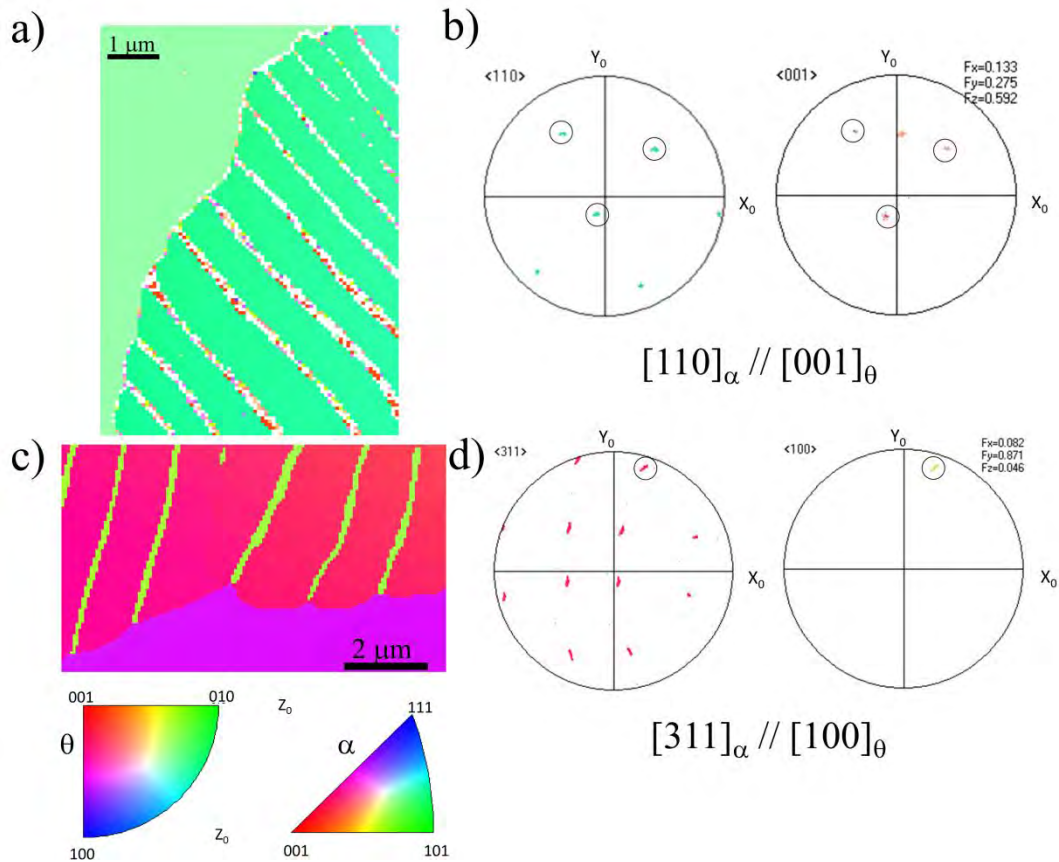


Figura 7.23 Figura inversa de polos (a y c)) y su respectiva figura de polos (b y d) a partir de las cuales se obtiene la RO entre ferrita y cementita para muestras tratadas isotérmicamente durante 3 y 13 días respectivamente. La RO para 13 días se corresponde con la RO de Pitsch-Petch.

Los valores teóricos de EL obtenidos gráficamente mediante la combinación de Thermocalc y MATLAB para la intercara γ/α se resumen en la Figura 7.26. Para el caso de la intercara γ/θ (ver Figura 7.27), al no estar la aleación sobresaturada con respecto a la cementita y debido a la complejidad de los cálculos no se pudieron calcular los valores de EL.

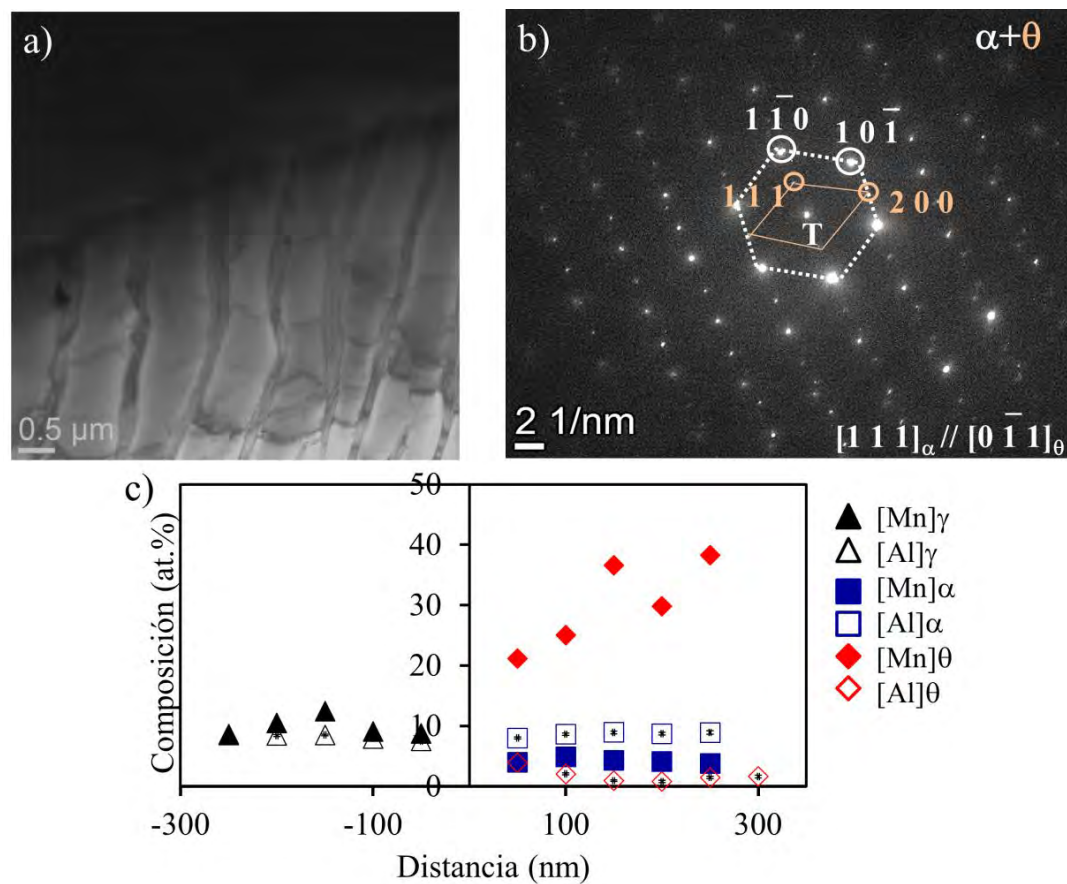


Figura 7.24 a) Imagen de TEM de una intercara austenita/perlita tras 3 días de tratamiento isotérmico a 670 °C. b) patrón doble de difracción de ferrita y cementita. c) perfil de concentración de Mn y Al a través de la intercara.

Si comparamos las medidas experimentales con los valores de EL y EQ (Figura 7.28), podemos concluir que la concentración de Mn tanto en ferrita como en cementita aumenta ligeramente con el tiempo de descomposición y tras 13 días de tratamiento isotérmico los valores de Mn han alcanzado los valores de EQ. El Al en cementita es prácticamente cero y en ferrita permanece relativamente constante y cercano a los valores de EL.

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

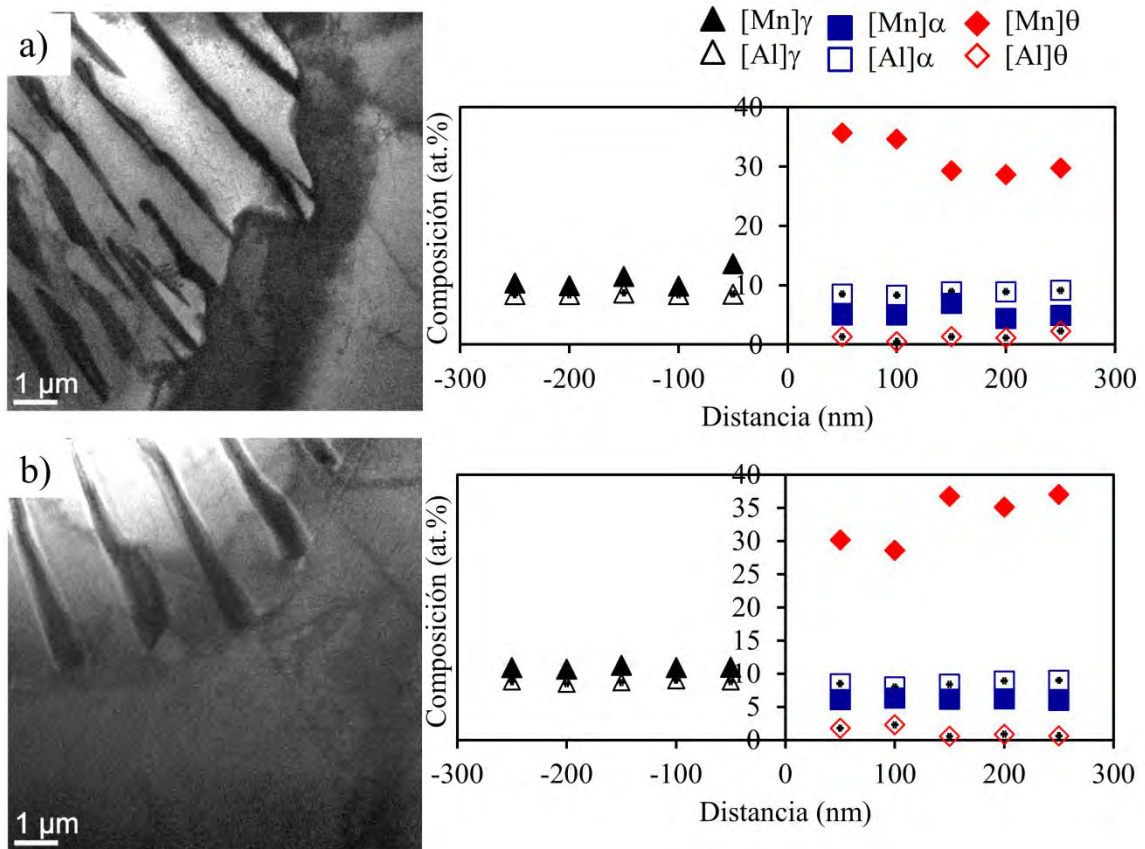


Figura 7.25 Imagen de TEM de una intercara austenita/perlita y su correspondiente perfil de concentración de Mn y Al tras a) 6 días y b) 13 días de tratamiento isotérmico a 670 C.

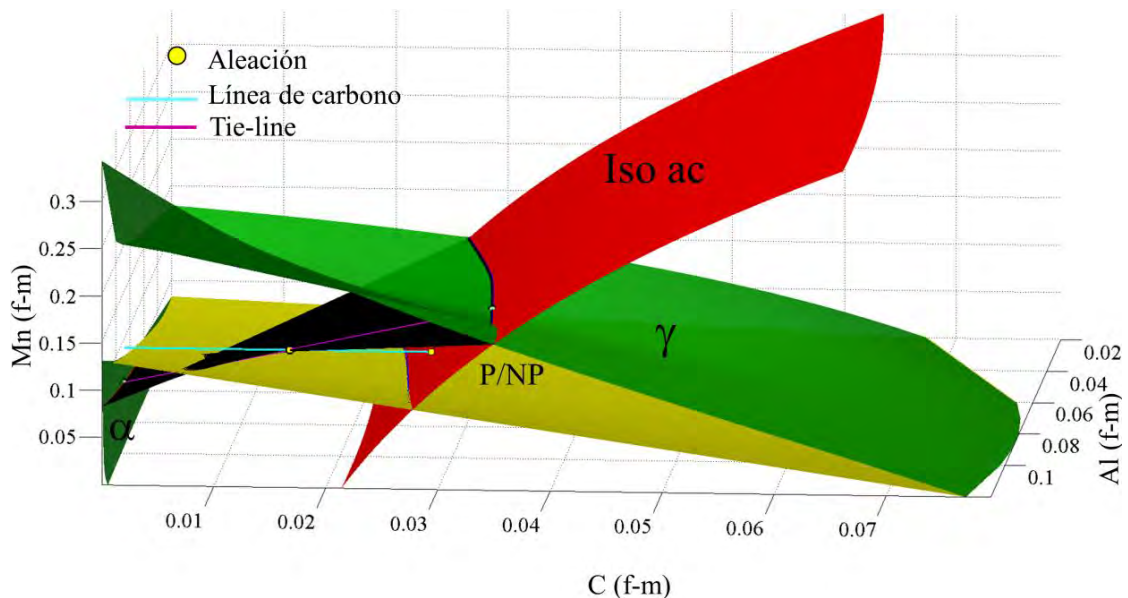


Figura 7.26 Construcción gráfica de las condiciones de EL para la intercara γ/α para el acero Fe-C-Mn-Al y una temperatura de 670°C. La tie-line resaltada en morado indica los valores de EL de Mn y Al en la γ y en α .

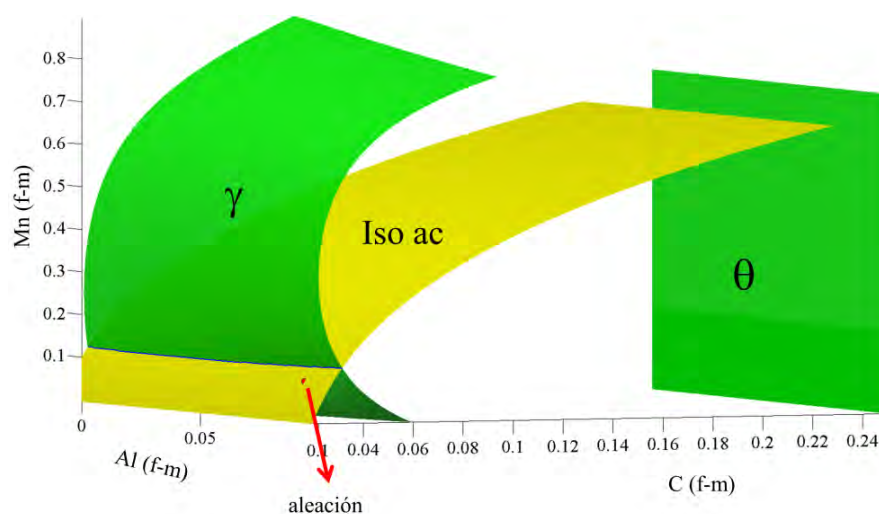


Figura 7.27 Sección isotérmica a 670 °C para el sistema cuaternario Fe-C-Mn-Al para las fases γ y θ . La aleación, marcada por el punto rojo está situada fuera de la región $\gamma/(\gamma+\theta)$.

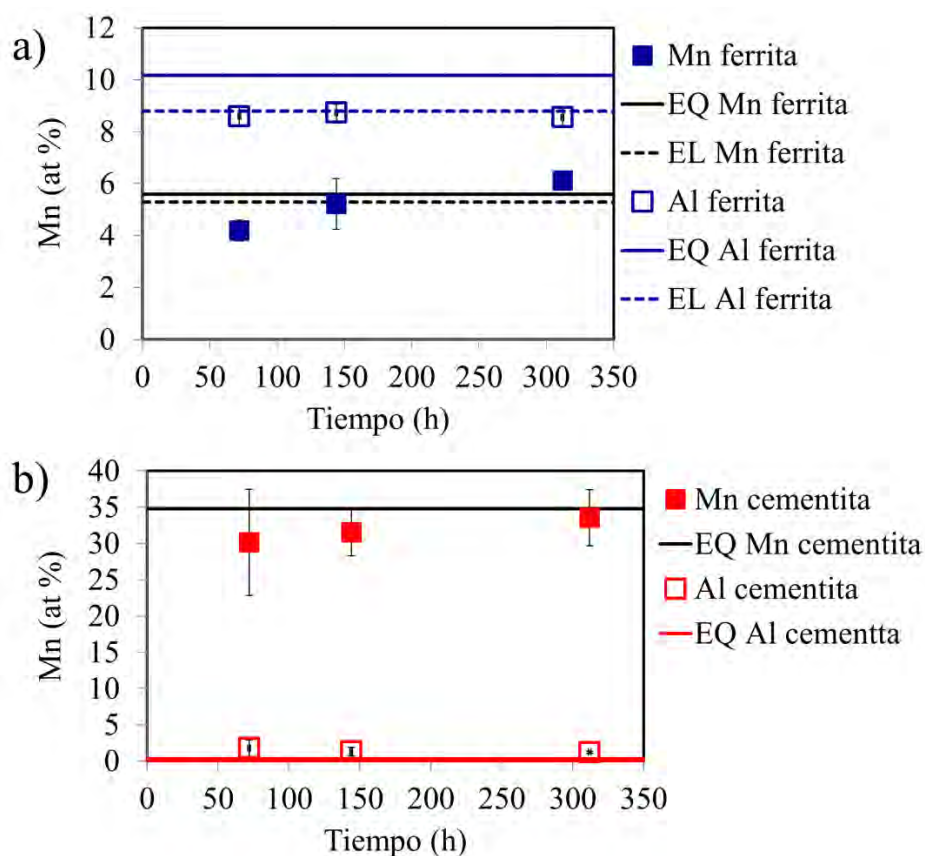


Figura 7.28 Comparación de los resultados experimentales de los perfiles de concentración de Mn y Al con los valores de EL y EQ en a) ferrita y b) cementita.

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

Cuando calculamos la sección isotérmica para la situación de equilibrio (Figura 7.29) para la cual la austenita alcanza la composición de equilibrio marcada por el punto superior del campo trifásico, la línea de isoactividad que nos marca el fin de la transformación ($a_{C_{\text{IF}}}$) tiene un valor de 0.13.

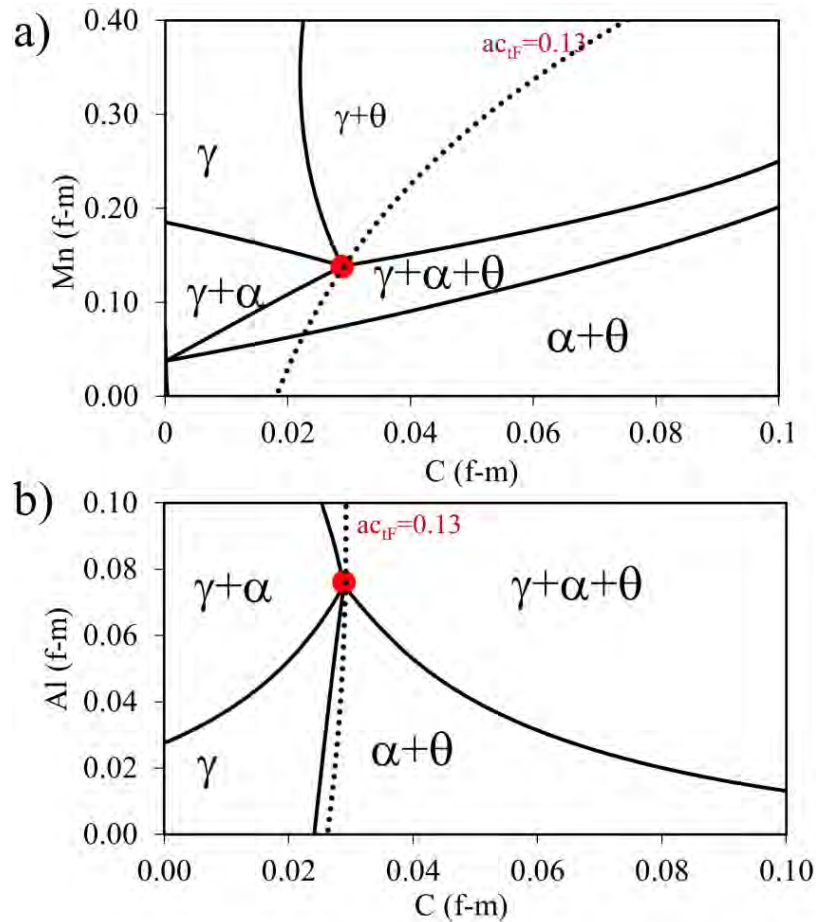


Figura 7.29 Sección isotérmica a 670 °C para la aleación Fe-C-Mn-Al manteniendo fija la composición de a) 7.61 Al %at. b) 13.84 Mn %at

Si nos fijamos en el “camino” termodinámico de la austenita desde la situación inicial hasta la situación de equilibrio (ver Figura 7.15 y Figura 7.29) vemos que la composición de la austenita se enriquece en Mn y C (desde un 9.30 hasta un 13.84 % at. y desde un 2.74 hasta un 2.89 % at. respectivamente) y se empobrece en Al (desde un 8.86 hasta un 7.61 % at.). El cambio asociado en los valores de actividad de carbono en la austenita entre ambas situaciones va desde 0.15 a 0.13, por lo que la fuerza motriz para esta transformación es muy pequeña. Esta puede ser la

causa de que el fenómeno de divergencia expresado en términos de variaciones del espaciado y velocidad no estén muy marcadas.

La composición de la austenita se determinó por medio de tomografía atómica y para ello, se mecanizó una punta de austenita en el frente de avance tras 13 días de transformación isotérmica mediante FIB, tal como se muestra en la Figura 7.30.

Los resultados de APT para la composición de austenita confirman la tendencia de que se empobrece en Al y se enriquece en C y Mn, aunque estos valores están aún lejos de los valores teóricos de EQ, por lo que la transformación aún no ha alcanzado la situación de EQ. Necesitamos entonces aumentar el tiempo de transformación para que prosiga la transformación perlítica y que la austenita alcance la situación final del equilibrio.

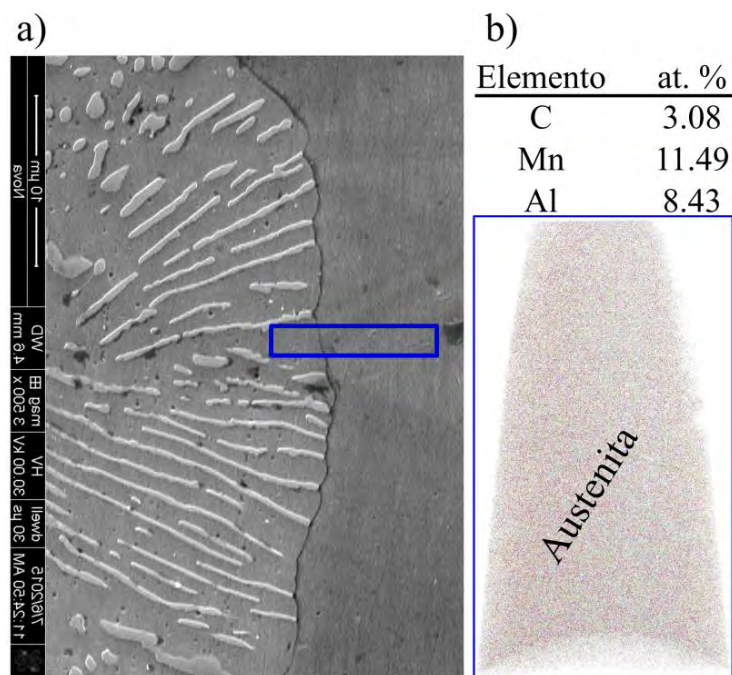


Figura 7.30 a) Imagen de SEM de una intercara austenita/perlita donde se marca la zona mecanizada para su posterior análisis por APT. b) reconstrucción atómica de una punta de austenita

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

Tras 13 días de descomposición isotérmica se midió la fracción de volumen de ferrita y cementita obtenidas siguiendo la metodología descrita en el capítulo 4.2 (ver Figura 7.31) y los resultados obtenidos fueron 0.08 ± 0.01 para el caso de la cementita y 0.20 ± 0.3 para la ferrita. Los cálculos teóricos de la fracción de volumen (ver Figura 7.2a) para la cementita es de 0.07 y para la ferrita 0.77. Las medidas experimentales para la fracción de volumen de ferrita están muy alejadas del valor teórico. De acuerdo con estos resultados, la fracción de volumen de perlita no puede aumentar con el tiempo de descomposición ya que la fracción de volumen obtenida tras 13 días para la cementita es la del equilibrio. El sistema tiene que evolucionar por tanto aumentando la fracción de volumen en ferrita.

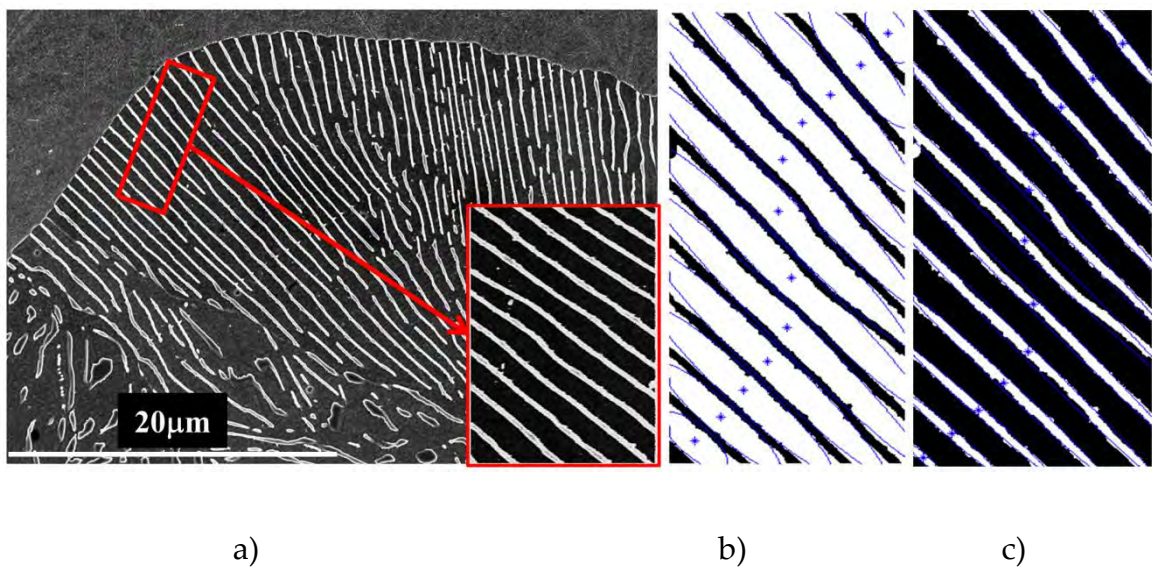


Figura 7.31 a) Imagen de SEM de una colonia de perlita transformada a 670 °C durante 13 días. Binariaización de las láminas de b) ferrita y c) cementita para estimar la fracción de volumen de ambas fases.

Para estudiar la evolución de este sistema hacia el equilibrio se llevaron a cabo ensayos isotérmicos a tiempos más largos. En la Figura 7.32 se recogen unas micrografías ópticas donde se muestra la microestructura obtenida tras 22 y 33 días de tratamiento isotérmico. Puede verse que la fracción de volumen de perlita

Capítulo 7

laminar ha disminuido considerablemente con respecto a la fracción de volumen obtenida tras 13 días, y además, se aprecia que aparece una fase en forma de aguja con precipitados en su interior.

El análisis cualitativo mediante SEM-EDS de esta fase acicular, y de los precipitados en su interior (Figura 7.33) nos dicen que, por la composición en Mn y Al, la fase acicular se corresponde con ferrita (alto contenido en Al y bajo en Mn) y los precipitados del interior con cementita (alto contenido en Mn). Además los nódulos perlíticos han perdido en cierto grado su morfología laminar tal como se muestra en la Figura 7.34 y la ferrita y cementita han alcanzado ya los valores de equilibrio para el Mn y el Al.

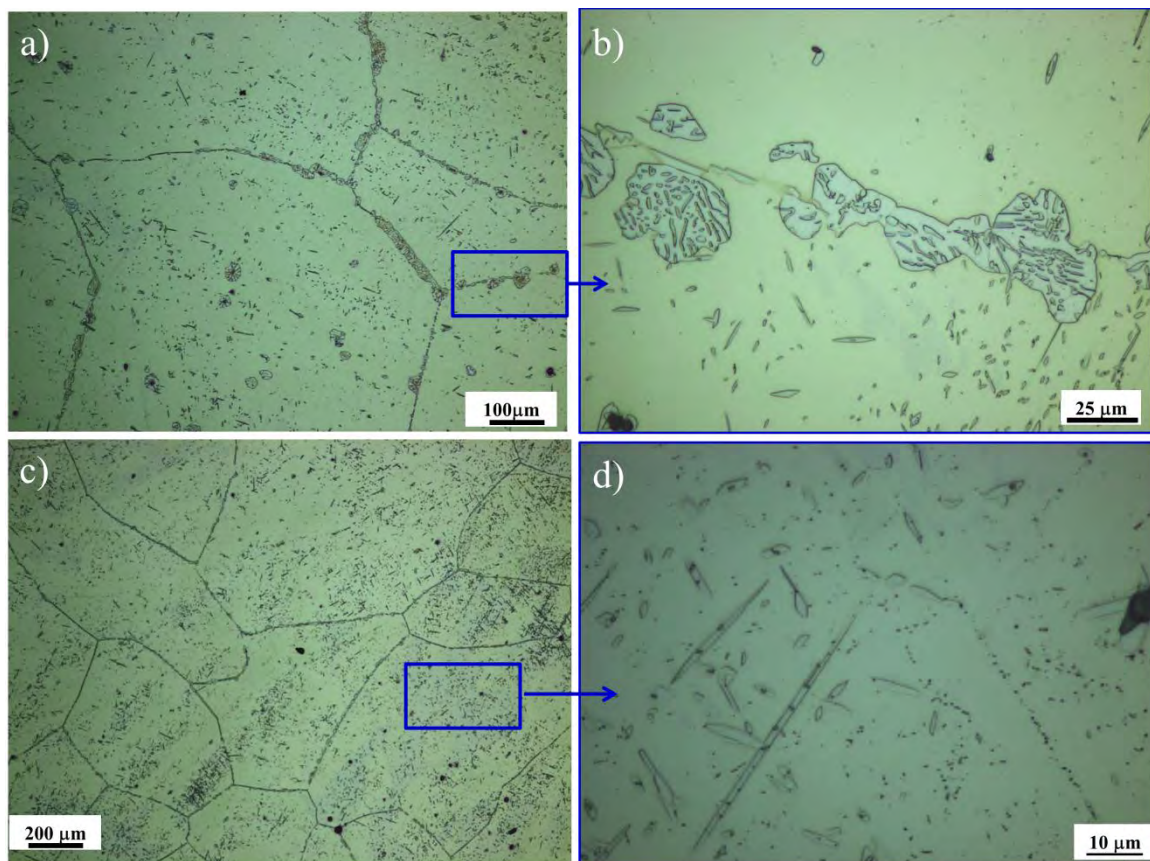


Figura 7.32 Micrografías ópticas de la aleación PER-Al donde se muestra la microestructura obtenida tras un tratamiento isotérmico a 670 °C durante a) y b) 22 días y c) y d) 33 días.

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

¿Cómo podemos explicar este cambio morfológico entre 13 días y 33 días de tratamiento isotérmico?

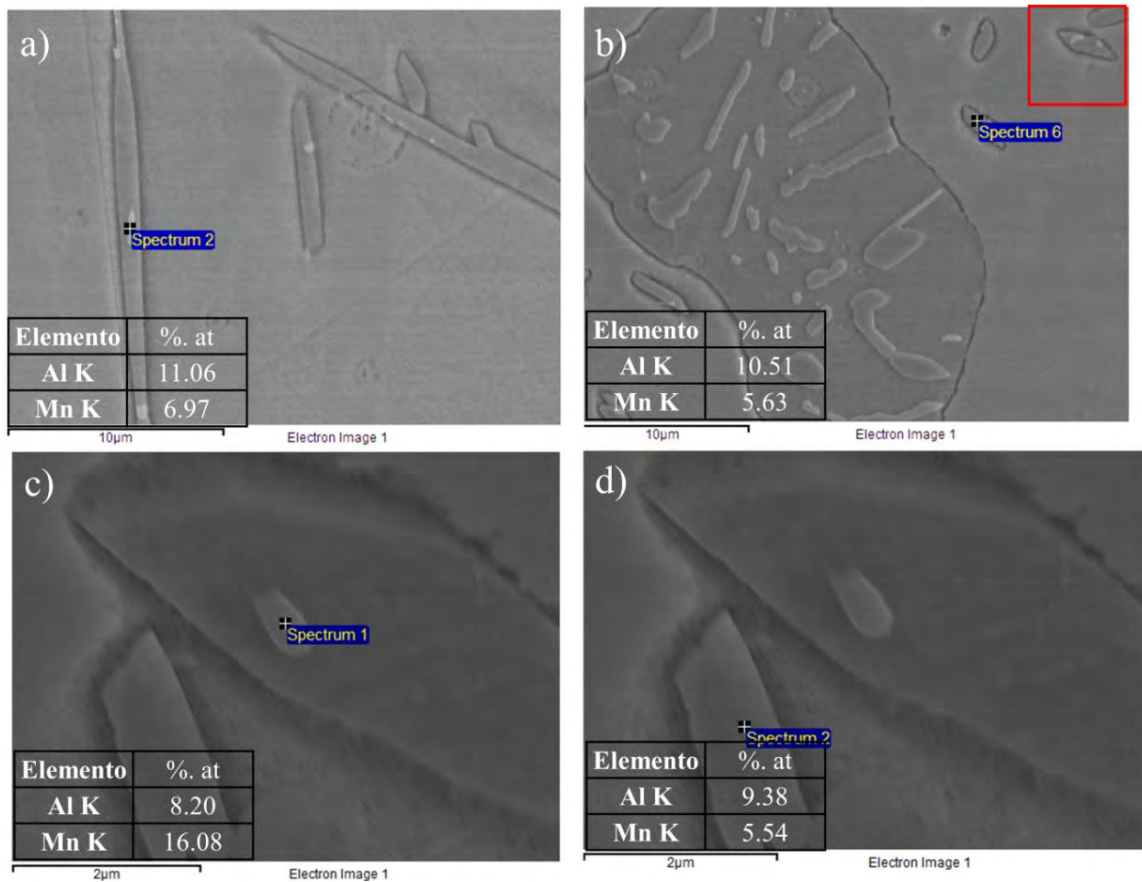


Figura 7.33 Imagen de electrones retrodispersados (BSE) y análisis cualitativo para la a), b) y c) ferrita acicular y d) precipitados de cementita, tras un tratamiento isotérmico a 670 °C durante 33 días.

La justificación termodinámica para explicar la evolución de este sistema durante el tratamiento isotérmico es el siguiente: Partimos de una situación inicial en la que la aleación se encuentra situada fuera de la extrapolación de Hultgren (no está sobresaturada con respecto a la cementita). El TGA de partida es lo suficientemente grande como para suprimir la formación de ferrita proeutectoide por lo que obtenemos perlita como único producto de la descomposición eutectoide. La perlita que se obtiene crece bajo condiciones de estado no estacionario por estar situada en el campo trifásico donde coexisten $\gamma+\alpha+\theta$. Debido a que el cambio en la isoactividad del carbono en la austenita entre

Capítulo 7

la situación inicial y la de equilibrio es muy pequeño, la fuerza motriz es también muy pequeña y el fenómeno de divergencia cuantificado a través de cambios en la velocidad de formación y en el espaciado interlaminar no es muy apreciable.

Tras 13 días de descomposición isotérmica la cementita ha alcanzado los valores de EQ para el Al y Mn, pero no la ferrita. Las medidas de fracción de volumen corroboran que se ha alcanzado el valor de equilibrio para la cementita.

Ensayos isotérmicos para tiempos mucho más largos (hasta 33 días) ponen de manifiesto que la fracción de volumen de perlita es menor que la obtenida después de 13 días. La perlita laminar obtenida tras 13 días comienza a “disolverse” y a perder su morfología laminar. Esta observación está en buen acuerdo con la situación inicial de partida en la que la aleación no está situada dentro de la extrapolación de Hultgren y por tanto, la perlita laminar obtenida es metaestable y no es una fase de equilibrio por no estar sobresaturada simultáneamente con la α y la θ .

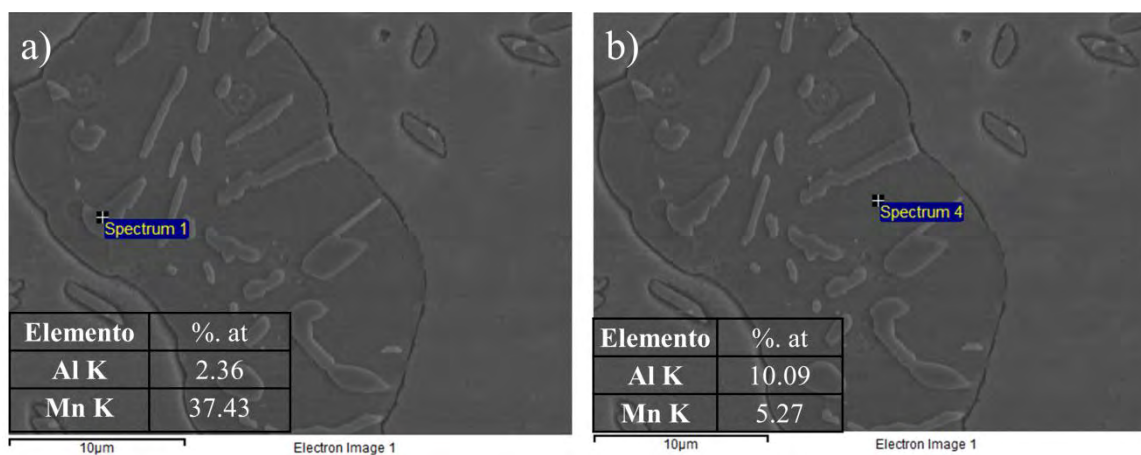


Figura 7.34 Imagen BSE y análisis cualitativo para la a) cementita y b) ferrita de un nódulo perlítico obtenido tras 33 días de descomposición isotérmica a 670 °C

Además, para que el sistema alcance el equilibrio, la fracción de volumen de ferrita tiene que aumentar hasta el 0.77 que predice los cálculos termodinámicos, por lo que a partir de 13 días de transformación comienza a aparecer ferrita

Formación de perlita de equilibrio y de no equilibrio en una aleación Fe-C-X-Y

“post-eutectoide” con forma acicular, acercándose así a la situación final de equilibrio. El análisis cualitativo de Mn y Al de la perlita y de la ferrita post-eutectoide están en consonancia con los valores teóricos de EQ.

8. CONCLUSIONES

Como conclusión general podemos decir, por un lado, que mediante el control del TGA, se pueden generar diferentes microestructuras laminares metaestables, tanto en fracción de volumen como en morfología, por descomposición isotérmica de la austenita. Por otro lado, controlando la composición de la aleación inicial, y la temperatura a la cual tiene lugar la transformación isotérmica, favorecemos que la perlita crezca bajo condiciones de estado estacionario (perlita constante), o que crezca bajo condiciones de estado no estacionario (perlita divergente).

Las conclusiones particulares de cada uno de los capítulos desarrollado a lo largo de esta tesis se resumen a continuación:

Del estudio del efecto del tamaño de grano austenítico de partida cuando tiene lugar la transformación isotérmica de austenita en perlita en una aleación hipoeutectoide Fe-0.44C-1Mn (%. peso) se concluye que:

1. El tamaño de grano austenítico de partida influye en la fracción de volumen de perlita formada al final de la transformación isotérmica. Para un TGA de partida grande la fracción de volumen de perlita que se obtiene es mayor que para el caso de un TGA de partida pequeño. Además un TGA de partida pequeño acelera la cinética de formación de ambas bases, ferrita proeutectoide y perlita.
2. La relación del ancho entre las láminas de ferrita y cementita depende de la temperatura de austenización. El ancho de lámina de cementita para la temperatura de austenización de 1200 °C es menor que para muestras austenizadas a una temperatura más baja (900 °C).

Por otro lado, la relación de ancho entre ambas fases perlíticas es menor para la temperatura de austenización más baja (y por tanto menor TGA)

Tras la evaluación y análisis del flujo de carbono disponible por delante de la intercara austenita/perlita para dos composiciones diferentes situadas dentro y fuera de la extrapolación de Hultgren se concluye que:

3. La perlita puede nuclear en un rango más amplio de concentraciones y temperaturas que el definido exclusivamente por la extrapolación de Hultgren, siempre y cuando exista una cierta fracción de volumen de fase proeutectoide.
4. Una vez iniciada la nucleación de la cementita, la perlita puede crecer teniendo cualquier composición del rango bifásico ($\alpha+\theta$).
5. A pesar de que existen varios factores cinéticos que favorecen la transformación de austenita en perlita, no existe ninguna base termodinámica para el criterio de supersaturación mutua (premisa sobre la concentración promedio de la austenita).
6. La formación de perlita a partir de una austenita cuya concentración en carbono está situada fuera de la extrapolación de Hultgren es más favorable para situaciones en las que la fracción de volumen de la fase proeutectoide se vea minimizada (por ejemplo, para situaciones donde el TGA sea grande).
7. El balance de flujo de carbono por delante de la intercara austenita/perlita es suficiente para que se pueda formar perlita laminar aunque la composición de la austenita esté fuera de la extrapolación de Hultgren.

Del estudio de la formación de perlita bajo condiciones de estado estacionario y estado no estacionario en un sistema Fe-C-X, donde X es un elemento sustitucional soluble en ferrita y cementita, ilustrado con el acero PER-Mn (Fe-0.65C-9.7Mn %.peso), se concluye:

8. Tras un análisis exhaustivo mediante TEM-EDS y análisis de patrones de difracción en HR-TEM en un elevado número de colonias perlíticas, para todos los ensayos interrumpidos a 450°C, se concluye que toda la perlita formada durante la transformación está constituida por cementita y no por el carburo $M_{23}C_6$ – perlita. También se concluye que la naturaleza de las láminas de carburo es siempre la misma y siempre es cementita.
9. Del análisis de la velocidad de formación, espaciado interlaminar y composición de la intercara para la aleación PER-Mn a 450 °C (temperatura a la cual la composición de la aleación está en la región bifásica ($\alpha+\theta$)) se concluye que la perlita formada en estas condiciones experimentales crece bajo condiciones de estado estacionario ya que tanto la velocidad, como el espaciado interlaminar permanecen constantes durante el transcurso de la transformación. Además, la composición de Mn en las fases a pesar de presentar desviaciones con los valores teóricos permanece constante también con el tiempo de transformación.
10. Del análisis de la velocidad de formación, espaciado interlaminar y composición de la intercara austenita/ perlita para la aleación PER-Mn a 600 °C (temperatura a la cual la composición de la aleación está en la región trifásica ($\gamma+\alpha+\theta$)) se concluye que la perlita formada en estas condiciones experimentales crece bajo condiciones de estado no

estacionario ya que tanto la velocidad, como el espaciado interlaminar no permanecen constantes durante el transcurso de la transformación: el espaciado aumenta y la velocidad de formación disminuye.

El análisis composicional mediante TEM-EDS y APT indica que el contenido en Mn aumenta tanto en ferrita como en cementita con el tiempo de transformación isotérmico.

11. Los perfiles de concentración de Mn y C de la austenita en el frente de avance revelan que la austenita cambia su composición en el transcurso de la transformación, enriqueciéndose en Mn y empobreciéndose en C, concluyéndose que las condiciones de EL a través de la intercara durante la formación de perlita divergente cambian continuamente hasta que la austenita alcanza el equilibrio con la ferrita y la cementita.
12. A medida que el contenido en C en la austenita disminuye, la línea de isoactividad que describe las condiciones de EL en la intercara va moviéndose hacia la izquierda dando lugar a un cambio en las composiciones de la intercara para satisfacer las nuevas condiciones de EL requeridas. El resultado final es que la austenita cambia continuamente su composición hasta alcanzar el equilibrio con la ferrita y cementita. La manera de compensar esta reducción de actividad de C es que el espaciado interlaminar aumenta (divergencia) y que la velocidad de formación disminuye con el tiempo de reacción.
13. Para ambas temperaturas las RO de la perlita coinciden con las reportadas en la bibliografía, RO de Isaichev.

Tras estudiar y caracterizar la formación de perlita bajo condiciones de estado estacionario y estado no estacionario en un sistema Fe-C-X-Y, donde X es un elemento sustitucional soluble en ferrita y cementita e Y es un elemento sustitucional soluble sólo en ferrita, ilustrado por el acero PER-Al (Fe-0.6C-9.8Mn-4.6Al %.peso) en esta investigación, se concluye que:

14. El estudio de la cristalografía y de los patrones de difracción cuando la transformación ocurre a 450 °C (temperatura a la cual en el diagrama de fases coexisten los carburos θ y $M_{23}C_6$) confirman que el único carburo presente es la cementita y descartan la presencia de $M_{23}C_6$ -perlita. Los cálculos termodinámicos para de la fuerza motriz para la formación de fases indican que la cementita está favorecida con respecto al $M_{23}C_6$.
15. Tanto el espaciado interlaminar como la velocidad de formación de perlita a la temperatura isotérmica de 550 °C, temperatura a la cual la composición está situada en la región bifásica ($\alpha+\theta$), confirman que la perlita crece bajo condiciones estacionarias ya que ambos parámetros permanecen constantes durante la transformación.
16. Los perfiles de composición de Mn y Al a través de la intercara austenita/perlita en el sistema Fe-C-Mn-Al cuando la transformación ocurre a 550 °C (región bifásica en el diagrama de fases) indican que ambos elementos en el caso de la ferrita siguen las pautas marcadas por el EL. En el caso de la cementita, la composición de Al es despreciable y la composición de Mn permanece constante con el tiempo y cercana a los valores teóricos de EQ.
17. Para la temperatura de 670 °C la aleación Fe-C-Mn-Al se sitúa en la región del trifásico ($\gamma+\alpha+\theta$) y además no se encuentra sobresaturada con

respecto a la cementita. A pesar de ser una composición desviada ligeramente de la composición eutectoide se suprime la formación de fase proeutectoide debido a que el TGA de partida es muy grande.

18. La perlita que se obtiene crece bajo condiciones de estado no estacionario por estar situada en el campo trifásico donde coexisten $\gamma+\alpha+\theta$. Debido a que el cambio en la isoactividad del carbono en la austenita entre la situación inicial y la de equilibrio es muy pequeño, la fuerza motriz es también muy pequeña y el fenómeno de divergencia cuantificado a través de cambios en la velocidad de formación y en el espaciado interlaminar no es muy apreciable.
19. Tras 13 días de descomposición isotérmica la cementita ha alcanzado los valores de EQ para el Al y Mn, pero no la ferrita. Las medidas de fracción de volumen confirman que si se ha alcanzado el valor de equilibrio para la cementita pero no para la ferrita.
20. Ensayos isotérmicos para tiempos mucho más largos (hasta 33 días) ponen de manifiesto que la fracción de volumen es menor que la obtenida después de 13 días. La perlita laminar obtenida tras 13 días comienza a “disolverse” y a perder su morfología laminar. Esta observación está en buen acuerdo con la situación inicial de partida en la que la aleación no está situada dentro de la extrapolación de Hultgren y por tanto, la perlita laminar obtenida es metaestable y no es una fase de equilibrio por no estar sobresaturada simultáneamente con la α y la θ .
21. Para que el sistema alcance el equilibrio, la fracción de volumen de ferrita tiene que aumentar hasta el 0.77 que predice los cálculos

termodinámicos, por lo que a partir de 13 días de transformación comienza a aparecer ferrita “post-eutectoide” con forma acicular, acercándose así a la situación final de equilibrio. El análisis cualitativo de Mn y Al de la perlita y de la ferrita post-eutectoide están en consonancia con los valores teóricos de EQ.

22. Para ambas temperaturas las RO de la perlita coinciden con las reportadas en la bibliografía, RO de Isaichev y de Pitsch-Petch.

9. TRABAJO FUTURO

Durante el desarrollo de este trabajo de tesis y de los resultados y conclusiones obtenidos, nos surgen nuevas cuestiones y nuevas líneas de investigación para desarrollar en el futuro.

La primera cuestión, y la más evidente, es tratar de buscar algún sistema en el que puedan coexistir la $M_{23}C_6$ -perlita y la Fe_3C -perlita para estudiar en profundidad si la naturaleza del carburo ejerce algún efecto en la transformación perlítica. Dando un paso más allá, nos planteamos la cuestión de si podemos observar divergencia en $M_{23}C_6$ -perlita y cuáles son los mecanismos que se dan en este tipo de sistemas.

Por otro lado, como ya se indicó en el capítulo de motivación y objetivos, a pesar de que se han estudiado en profundidad las propiedades mecánicas en esta nueva generación de aleaciones ligeras, poco se ha explorado acerca de la transformación perlítica o la formación de estructuras aciculares. Una línea interesante a desarrollar sería estudiar la transformación perlítica cuando se ha sometido a la austenita a procesos de deformación previos. Las maclas o twins pueden ser lugares preferentes para la nucleación de perlita. Por tanto, uno de los objetivos a estudiar sería comparar los resultados obtenidos cuando la perlita nuclea en maclas o cuando nuclea en borde de grano.

De acuerdo con los resultados obtenidos de los trabajos de Kaya y Edmons [168], en sistemas Fe-C-Cr con alto contenido en Cr, para temperaturas bajas de transformación, a parte de la transformación clásica de la perlita se han observado también productos de descomposición “no clásicos”, que son agregados de ferrita/cementita con morfología acicular de tamaño muy fino. Explorar este tipo de transformación es un tema interesante a desarrollar en este tipo de aceros de nueva generación.

Por último reseñar que el 85% de los aceros perlíticos que se encuentran en el mercado actualmente tienen menos de 10 años desde que se desarrollaron en el laboratorio. Esto indica la gran demanda de aceros con mejor combinación de propiedades mecánicas/superficiales para hacer frente a las necesidades actuales. En esta línea de trabajo, la industrialización de las microestructuras perlíticas aquí estudiadas es, por sí solo, un tema de interés científico con impacto directo en nuestra sociedad. En este sentido, estudiar la viabilidad de producir microestructura de ferrita-cementita directamente durante de laminación en caliente intercrítica (entre A_{r1} y A_{r3}), que reduzcan sustancialmente el recocido de esferoidización posterior, es un tema a analizar en el futuro. Así mismo, la posibilidad de refinar la colonia de perlita y el espaciado interlaminar es muy atractivo para aquellas aplicaciones donde se requieren propiedades de alta resistencia-tenacidad. Determinar los parámetros de procesado termomecánico para alcanzar ambos objetivos puede ser el objeto de un proyecto de investigación por sí solo.

10. REFERENCIAS

- [1] R.F. Mehl, W.C. Hagel, *Progress in Metal Physics*, 6 (1956), pp. 74-134.
- [2] J. Cahn, W. Hagel, in: *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes. Theory of the pearlite reaction*. Z. Zackey, H. Aaronson (Eds.), Interscience, 1962, pp 131-192.
- [3] M. Hillert, in: *Decomposition of austenite by diffusional processes. The formation of pearlite*. V.F. Zackay, H.I. Aaronson (Eds.), Interscience, 1962, pp 197-237.
- [4] N. Ridley, *Metall. Trans. A*, 15 (1984), pp. 1019-1036.
- [5] N. Ridley, in: *Phase Transformations in Ferrous Alloys. The pearlite reaction*. M.A. R., G. J.I (Eds.), Metallurgical Society of AIME, 1984, pp 201-236.
- [6] P.R. Howell, *Mater. Charact.*, 40 (1998), pp. 227-260.
- [7] B.A. MacDonald, *Key Eng. Mater.*, 84 - 85 (1993), pp. 62-143.
- [8] H.C. Sorby, *J. Iron Steel Inst.*, 1 (1886), pp. 140-147.
- [9] M.V. Kral, M.A. Mangan, G. Spanos, R.O. Rosenberg, *Mater. Charact.*, 45 (2000), pp. 17-23.
- [10] M. De Graef, M.V. Kral, M. Hillert, *JOM*, 58 (2006), pp. 25-28.
- [11] M. Hillert, in: *International Conference on Solid- Solid Phase Transformations. Analysis of the effect of alloying elements on the pearlite reaction*. I. Aaronson Hubert, E. Laughlin David, F. Sekerka Robert, C.M. Wayman (Eds.), TMS-AIME, 1982, pp 789-806.
- [12] B.E. Sundquist, *Acta Metall.*, 16 (1968), pp. 1413-1427.
- [13] M. Hillert, *Internal report of the Swedish Institute for Metal Research*, (1953).
- [14] A. Hultgren, *Jernkont Ann.*, 135 (1951), pp. 403-494.
- [15] B.E. O'Donnelly, R.L. Reuben, T.N. Baker, *Met. Technol.*, 11 (1984), pp. 45-51.
- [16] E.M. Taleff, J.J. Lewandowski, B. Poursadian, *JOM*, 54 (2002), pp. 25-30.
- [17] C. Zener, *Trans. Aime*, 167 (1946), pp. 550-595.
- [18] N.T. Belaiew, *J Iron Steel I.*, 105 (1922), pp. 201-239.
- [19] N. Belaiew, *Proc. R. Soc. A*, 108 (1925), pp. 295-306.
- [20] J.R. Vilella, G.E. Guellich, E.C. Bain, *Trans. A.S.M.*, 24, pp. 225-261.

Apéndice: CV

- [21] H.C.H. Carpenter, J.M. Robertson, J. Iron Steel Inst, 125 (1932), pp. 309-328.
- [22] F.C. Hull, R.F. Mehl, Trans. ASM, 30 (1942), pp. 381-421.
- [23] W.A. Johnson, R.F. Mehl, 135 (1939), pp. 416-422.
- [24] H. Jolivet, J Iron Steel I., 140 (1939), pp. 95-114.
- [25] C.S. Smith, Trans. ASM, 45 (1953), pp. 533-575.
- [26] N. Petch, Acta Crystallographica, 6 (1953), pp. 96-96.
- [27] W. Pitsch, Acta Metall., 10 (1962), pp. 79-80.
- [28] C. Benedicks, J. Iron Steel Inst, 2 (1905), pp. 352-370.
- [29] R.F. Mehl, D.W. Smith, TMS-AIME, (1935), pp. 330-341.
- [30] M.E. Nicholson, Trans. AIME, 200 (1954), pp. 1071-1074.
- [31] S.W. Thompson, P.R. Howell, Scr. Metall., 22 (1988), pp. 1775-1778.
- [32] S. Offerman, L. Van Wilderen, N. Van Dijk, J. Sietsma, M.T. Rekveldt, S. Van der Zwaag, Acta Mater., 51 (2003), pp. 3927-3938.
- [33] B. Walser, U. Ritter, T. Oyama, O.D. Sherby, in: Proceedings of the TMS Fall Meeting. Microstructures and mechanical properties of an ultrahigh carbon steel processed by the divorced eutectoid transformation. 1997, pp 67-78.
- [34] J. Verhoeven, E. Gibson, Metall. Mater. Trans. A, 29 (1998), pp. 1181-1189.
- [35] I.G. Uzlov, V.V. Parusov, I.I. Dolzhenkov, Met. Sci. Heat Treat., 22 (1980), pp. 366-367.
- [36] A. Pandit, H. Bhadeshia, in: Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. Divorced pearlite in steels. The Royal Society, 2012, pp 2767-2778.
- [37] M.X. Zhang, P.M. Kelly, Mater. Charact., 60 (2009), pp. 545-554.
- [38] S.A. Hackney, G.J. Shiflet, Scr. Metall., 19 (1985), pp. 757-762.
- [39] S.A. Hackney, G.J. Shiflet, Acta Metall., 35 (1987), pp. 1007-1017.
- [40] S.A. Hackney, G.J. Shiflet, Acta Metall., 35 (1987), pp. 1019-1028.
- [41] D.S. Zhou, G.J. Shiflet, Metall. Trans. A, 22 (1991), pp. 1349-1365.
- [42] Y.A. Bagaryatsky, Dokl Akad SSSR, 73 (1950), pp. 1161-1164.
- [43] K.W. Andrews, Acta Metall., 11 (1963), pp. 939-946.

-
- [44] R.J. Dippenaar, R.W.K. Honeycombe, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 333 (1973), pp. 455-467.
- [45] I.V. Isaichev, *Zh Sakharnoi Promst*, 17 (1947), pp. 835-838.
- [46] Y.A. Bagayartskii, *Dokl Akad Nauk SSSR*, 73 (1950), pp. 1161-1164.
- [47] M.X. Zhang, P.M. Kelly, *Acta Mater.*, 46 (1998), pp. 4617-4628.
- [48] M.X. Zhang, P.M. Kelly, *Scr. Mater.*, 47 (2002), pp. 749-755.
- [49] M. Hillert, *Metall. Trans. A*, 3 (1972), pp. 2729-2741.
- [50] A.S. Pandit, H.K.D.H. Bhadeshia, *Proc. R. Soc. A*, 467 (2011), pp. 2948-2961.
- [51] N.A. Razik, G.W. Lorimer, A. Ridley, *Metall. Trans. A*, 7 (1976), pp. 209-214.
- [52] M. Hillert, *Jernkont Ann.*, 141 (1957), pp. 757-789.
- [53] K. Nakajima, M. Apel, I. Steinbach, *Acta Mater.*, 54 (2006), pp. 3665-3672.
- [54] I. Steinbach, M. Apel, *Acta Mater.*, 55 (2007), pp. 4817-4822.
- [55] K. Hashiguchi, J.S. Kirkaldy, *Scand. J. Metall.*, 13 (1984), pp. 240-248.
- [56] A.S. Pandit, H.K.D.H. Bhadeshia, *Proc. R. Soc. A*, 467 (2011), pp. 508-521.
- [57] R.E. Smallman, A. Ngan, *Physical metallurgy and advanced materials*, Butterworth-Heinemann: 2011.
- [58] B.E. Sundquist, *Acta Metall.*, 17 (1969), pp. 967-978.
- [59] S. Tewari, R. Sharma, *Metall. Mater. Trans. A*, 16 (1985), pp. 597-603.
- [60] N.A. Razik, G.I. Lorimer, N. Ridlel, *Acta Metall.*, 22 (1974), pp. 1249-1258.
- [61] N. Ridley, in: *International Conference on Solid- Solid Phase Transformations. Partitioning of alloying additions during pearlite growth in eutectoid steels. I.* Aaronson Hubert, E. Laughlin David, F. Sekerka Robert, C.M. Wayman (Eds.), *Metallurgical Soc of AIME, Warrendale*, 1982, pp 807-811.
- [62] J. Fridberg, M. Hillert, *Acta Metall.*, 18 (1970), pp. 1253-1260.
- [63] S.A. Al-Salman, N. Ridley, *Scr. Metall.*, 18 (1984), pp. 789-791.
- [64] N. Ridley, D. Burgess, *Met. Sci.*, 18 (1984), pp. 7-12.
- [65] A.I.H. Committee, *ASM handbook: Heat treating*, ASM International: 1991.
- [66] J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.*, 36 (1958), pp. 907-916.

Apéndice: CV

- [67] D.H.W. G. R. Purdy, and J. S. Kirkaldy, *Trans. TMS-AIME*, 230 (1964), pp. 1025-1034.
- [68] A. Hultgren, *Trans. ASM*, (1947), pp. 915.
- [69] A. Hultgren, *Trans. ASM*, 39 (1947), pp. 915-1005.
- [70] A. Hultgren, *Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. Fjärde Serien Bd, 4* (1953).
- [71] M. Hillert, in: *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids. The Role of Interfaces in Phase Transformations*. 1969, pp 231-247.
- [72] A.A. Popov, Mikhalev, M.S., *Phys Metals Metall*, 7 (1959), pp. 36.
- [73] L.S. Darken, *Trans AIME*, 221 (1961), pp. 654-671.
- [74] D.E. Coates, *Metall. Trans. A*, 3 (1972), pp. 1203-1212.
- [75] M. Puls, J. Kirkaldy, *Metall. Mater. Trans. B*, 3 (1972), pp. 2777-2796.
- [76] J.W. Cahn, W.G. Hagel, *Acta Metall.*, 11 (1963), pp. 561-574.
- [77] M. Mannerkoski, *Acta Polytech. Scand.*, (1964), pp. 1.
- [78] C.R. Hutchinson, G.J. Shiflet, *Scr. Mater.*, 50 (2004), pp. 1-5.
- [79] A.E. Nehrenberg, P. Lillys, *Trans. ASM*, 46 (1954), pp. 1176.
- [80] K. Kuo, *J.I.S.I*, 176 (1954), pp. 433-441.
- [81] J. Fridberg, M. Hillert, *Acta Metall.*, 25 (1977), pp. 19-24.
- [82] M. Kikuchi, T. Urabe, G. Cliff, G.W. Lorimer, *Acta Metall. Mater.*, 38 (1990), pp. 1115-1120.
- [83] M. Kikuchi, M. Kajihara, S.-K. Choi, *Mater. Sci. Eng. A*, 146 (1991), pp. 131-150.
- [84] O. Grässel, L. Krüger, G. Frommeyer, L.W. Meyer, *Int. J. Plast.*, 16 (2000), pp. 1391-1409.
- [85] L.O. Bueno, V.L. Sordi, *Mater. Sci. Eng. A*, 483-484 (2008), pp. 560-563.
- [86] M.H. Lewis, B. Hattersley, *Acta Metall.*, 13 (1965), pp. 1159-1168.
- [87] P.R. Howell, J.V. Bee, R.W.K. Honeycombe, *Metall. Trans. A*, 10 (1979), pp. 1213-1222.
- [88] J. Janovec, M. Svoboda, A. Výrostková, A. Kroupa, *Mater. Sci. Eng. A*, 402 (2005), pp. 288-293.
- [89] D.S. Zhou, G.J. Shiflet, *Metall. Trans. A*, 23 (1992), pp. 1259-1269.

- [90] K.E.E. D.A. Porter, M.Y. Sherif, Phase Transformations in Metals and Alloys, C.P.T.F. Group (Ed.): New York, 2009.
- [91] C.R. Hutchinson, R.E. Hackenberg, G.J. Shiflet, *Acta Mater.*, 52 (2004), pp. 3565-3585.
- [92] K. Sato, K. Tagawa, Y. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A*, 111 (1989), pp. 45-50.
- [93] Y.-L. Lin, C.-P. Chou, *Scr. Metall. Mater.*, 27 (1992), pp. 67-70.
- [94] K.H. Han, W.K. Choo, *Metall. Trans. A*, 14A (1983), pp. 973-975.
- [95] G.P. Krielaart, M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar, E.J. Mittemeijer, S. Van der Zwaag, *Z. Metallkunde*, 85 (1994), pp. 756-765.
- [96] M. Hillert, J. Ågren, *Scr. Mater.*, 50 (2004), pp. 697-699.
- [97] C. Capdevila, F. García Caballero, C. García de Andrés, *Acta Mater.*, 50 (2002), pp. 4629-4641.
- [98] C. García de Andrés, F.G. Caballero, C. Capdevila, L.F. Álvarez, *Mater. Character.*, 48 (2002), pp. 101-111.
- [99] C. García de Andrés, F.G. Caballero, C. Capdevila, D. San Martín, *Mater. Character.*, 49 (2002), pp. 121-127.
- [100] E.E. Underwood, *Quantitative Microscopy*, F.N.R. R.T. DeHoff (Ed.) McGraw-Hill: New York 1968, pp. 77-127.
- [101] S.A. Saltykov, *Stereometric Metallography*, Metallurgizdat: Moscow, 1958.
- [102] F.G. Caballero, C. García De Andrés, C. Capdevila, *Mater. Character.*, 45 (2000), pp. 111-116.
- [103] H.J. Bunge, C. Esling, *Acta Crystallographica* 41 (1985), pp. 59-67.
- [104] K. Davut, S. Zaefferer, *Metall. Mater. Trans. A*, 41 (2010), pp. 2187-2196.
- [105] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field, *Electron backscatter diffraction in materials science*, Springer: 2009.
- [106] M.J. MatjaGodec, *Materiali in tehnologije*, 34 (2000), pp. 359.
- [107] M.K. Miller, in: 21st Microbeam Analysis Society Meeting. 1986, pp.
- [108] O.C. Hellman, D.N. Seidman, *Mater. Sci. Eng. A*, 327 (2002), pp. 24-28.
- [109] K.E. Yoon, R.D. Noebe, O.C. Hellman, D.N. Seidman, *Surf. Interface Anal.*, 36 (2004), pp. 594-597.

Apéndice: CV

- [110] J.M. Hyde, C.A. English, in: Proceedings of MRS 2000 Fall Meeting. Symposium R: Microstructural processes in irradiated materials. L.S. G.E Lucas, M.A. Kirk Jr y R.G. Elliman (Ed.) 2000, pp R6.6.1.-R6.6.12.
- [111] O.C. Hellman, J.A. Vandenbroucke, J. Rüsing, ouml, rg, D. Isheim, D.N. Seidman, *Microsc. Microanal.*, 6 (2000), pp. 437-444.
- [112] D. Larson, B. Wissman, R. Martens, R. Viellieux, T. Kelly, T. Gribb, H. Erskine, N. Tabat, *Microsc. Microanal.*, 7 (2001), pp. 24-31.
- [113] M. Miller, *Microsc. Microanal.*, 11 (2005), pp. 808-809.
- [114] M.M. Aranda, C. Capdevila, 2014, <http://hdl.handle.net/10261/89395>
- [115] M. Lusk, H.J. Jou, *Metall. Mater. Trans. A*, 28 (1997), pp. 287-291.
- [116] M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar, E.J. Mittemeijer, S. van der Zwaag, J.H. Root, N.B. Konyer, *Scr. Metall. Mater.*, 29 (1993), pp. 1011-1016.
- [117] H.I. Aaronson, M.R. Plichta, G.W. Franti, K.C. Russell, *Metall. Trans. A*, 9 (1978), pp. 363-371.
- [118] J.B. Gilmour, G.R. Purdy, J.S. Kirkaldy, *Metall. Trans. A*, 3 (1972), pp. 1455-1464.
- [119] C. García de Andrés, C. Capdevila, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, *Scr. Mater.*, 39 (1998), pp. 853-859.
- [120] C. Capdevila, F.G. Caballero, C.G. De Andrés, *Metall. Mater. Trans. A*, 32 (2001), pp. 661-669.
- [121] X. Zhang, A. Godfrey, X. Huang, N. Hansen, Q. Liu, *Acta Mater.*, 59 (2011), pp. 3422-3430.
- [122] M.d.G.M. da Fonseca Gomes, L.H. de Almeida, L.C.F.C. Gomes, I. Le May, *Mater. Charact.*, 39 (1997), pp. 1-14.
- [123] D.R. Lesuer, C.K. Syn, A. Goldberg, J. Wadsworth, O.D. Sherby, *JOM*, 45 (1993), pp. 40-46.
- [124] E. Taleff, C. Syn, D. Lesuer, O. Sherby, *Metall. Mater. Trans. A*, 27A (1996), pp. 111-118.
- [125] D. Lesuer, C. Syn, O. Sherby, Influence of Severe Plastic Deformation on the Structure and Properties of Ultrahigh-Carbon Steel Wire. T. Lowe, R. Valiev (Eds.) *Investigations and Applications of Severe Plastic Deformation*, Springer Netherlands, 2000, pp. 357-366.
- [126] K. Easterling, *Introduction to the Physical Metallurgy of Welding*, Butterworth-Heinemann: London, 1983.

- [127] G. Krauss, *Steels: Processing, Structure, and Performance* ASM International Materials Park, OH, 2005.
- [128] J.F. Lancaster, *Metallurgy of welding* Woodhead Cambridge, 1999.
- [129] D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys* Chapman & Hall: London, 1992.
- [130] J.W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys* Pergamon: Oxford, 1965.
- [131] L.E. Samuels, *Light microscopy of carbon steels (revised edition)*, ASM International: Materials Park, OH, 1999.
- [132] K. Honda, *J. Iron Steel Inst*, 114 (1926), pp. 417-422.
- [133] R. Mehl, *Hardenability of alloy steels*. ASM International, Cheveland, OH, 1939, pp. 1-65.
- [134] M. Umemoto, A. Hiramatsu, A. Moriya, T. Watanabe, S. Nanba, N. Nakajima, G. Anan, Y. Higo, *ISIJ Int.*, 32 (1992), pp. 306-315.
- [135] E.B. Damm, PhD Dissertation : Colorado school of mines, Golden: CO, 2006.
- [136] W.T. Reynolds, H.I. Aaronson, in: A.R. Marder, J.I. Goldstein (Eds.) *Phase Transformations in Ferrous Alloys*, TMS-AIME, Warrendale, PA, 1984, pp. 155-200.
- [137] H.K.D.H. Bhadeshia, *Prog. Mater. Sci.*, 29 (1985), pp. 321-386.
- [138] A. Van der Ven, L. Delaey, *Prog. Mater. Sci.*, 40 (1996), pp. 181-264.
- [139] K. Fan, F. Liu, X.N. Liu, Y.X. Zhang, G.C. Yang, Y.H. Zhou, *Acta Mater.*, 56 (2008), pp. 4309-4318.
- [140] H. Chen, S. Van Der Zwaag, *J. Mater. Sci.*, 46 (2011), pp. 1328-1336.
- [141] Z.Q. Liu, G. Miyamoto, Z.G. Yang, T. Furuhashi, *Metall. Mater. Trans. A*, 44 (2013), pp. 5456-5467.
- [142] M.M. Aranda, B. Kim, R. Rementeria, C. Capdevila, C.G. de Andrés, *Metall. Mater. Trans. A*, 45 (2014), pp. 1778-1786.
- [143] Z.-Q. Liu, G. Miyamoto, Z.-G. Yang, T. Furuhashi, *Metall. Mater. Trans. A*, 44 (2013), pp. 5456-5467.
- [144] M. Hillert, *J. Appl. Phys.*, 60 (1986), pp. 1868-1876.
- [145] R.E. Hackenberg, *Phase transformations in steels*, E. Pereloma, D.V. Edmonds (Eds.), Woodhead: Cambridge, 2012, pp. 3-55.

Apéndice: CV

- [146] E.S. Davenport, *Trans. ASM*, 27 (1939), pp. 837-886.
- [147] A. Hultgren, *A metallographic study on tungsten steels*, Wiley: New York, 1920.
- [148] W.H. Brandt, *J. Appl. Phys.*, 16 (1945), pp. 139-146.
- [149] W.H. Brandt, *Trans. AIME*, 167 (1946), pp. 405-418.
- [150] C. Zener, *J. Appl. Phys.*, 20 (1949), pp. 950-953.
- [151] F.S. Ham, *J. Appl. Phys.*, 30 (1959), pp. 1518-1525.
- [152] M. Hillert, *Acta Metall.*, 19 (1971), pp. 769-778.
- [153] J.C. Fisher, *Thermodynamics in physical metallurgy*. ASM International, Cleveland, OH, 1950, pp. 201-241.
- [154] M.A. Mangan, G.J. Shiflet, *Metall. Mater. Trans. A*, 30 (1999), pp. 2767-2781.
- [155] H.J. Lee, G. Spanos, G.J. Shiflet, H.I. Aaronson, *Acta Metall.*, 36 (1988), pp. 1129-1140.
- [156] S.S. Babu, H.K.D.H. Bhadeshia, *J. Mater. Sci. Lett.*, 14 (1995), pp. 314-316.
- [157] W.-C. Cheng, Y.-C. Li, *Metall. Mater. Trans. A*, 43 (2012), pp. 1817-1825.
- [158] W.-C. Cheng, Y.-S. Song, Y.-S. Lin, K.-F. Chen, P. Pistorius, *Metall. Mater. Trans. A*, 45 (2014), pp. 1199-1216.
- [159] W.-C. Cheng, S.-M. Hwang, *Metall. Mater. Trans. A*, 42 (2011), pp. 1760-1766.
- [160] J.M. Howe, G. Spanos, *Philos. Mag. A*, 79 (1999), pp. 9-30.
- [161] V. Makarevičius, A. Baltušnikas, I. Lukošiušė, R. Kriūkienė, A. Grybėnas, in: *International Conference on Metallurgy and Materials. Transformation kinetic of $M_{23}C_6$ carbide lattice parameters in ferritic-martensitic P91 steel during thermal ageing*. 2015, pp.
- [162] S. Ray, *Metall. Trans. A*, 22 (1991), pp. 35-43.
- [163] W.C. Leslie, G.C. Rauch, *Metall. Trans. A*, 9 (1978), pp. 343-349.
- [164] J.A. Jiménez, G. Frommeyer, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011), pp. 2729-2733.
- [165] M. Enomoto, *Metall. Mater. Trans. A*, 37 (2006), pp. 1703-1710.
- [166] R. Wei, K. Kanno, M. Enomoto, *Metall. Mater. Trans. A*, 42 (2011), pp. 2189-2198.
- [167] G.H. Zhang, R. Wei, M. Enomoto, D.W. Suh, *Metall. Mater. Trans. A*, 43 (2012), pp. 833-842.

[168] A.A. Kaya, D.V. Edmonds, Metall. Mater. Trans. A, 29 (1998), pp. 2913-2924.

11. Apéndice: CV

María Martín Aranda

Adress: Physical Metallurgy Department, National Center for Metallurgical Research (CENIM-CSIC), Av. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, Spain.

Phone number: 0034 91 553 89 00 (Ext 281)

E-mail address: m.m.aranda@cenim.csic.es // maria.martin.aranda@gmail.com

▪ CURRENT POSITION

PhD student at CENIM-CSIC. Title: "Partitioning of solute across the interface in lamellar structures and nanoparticles in light-weight steels"

▪ EDUCATION

Since 2012: PhD Student: "Partitioning of solute through the interface in lamellar structures and nanoparticles in light steels". Department of Physical Metallurgy, CENIM-CSIC, Madrid – Spain. Supervisors: Dr. Carlos Capdevila Montes and Prof. Carlos García de Andrés.

8/11/2014-23/11/2014: Visitor at the **Oak Ridge National Laboratory (ORNL)** (TN, USA). ORNL's Center for Nanophase Materials Sciences (CNMS) is sponsored by the Scientific User Facilities Division, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Project Title: "Partition of Mn and Al between M_3C , $M_{23}C_6$ and ferrite during eutectoid decomposition in Fe-C-Mn-Al light steels", coordinated by Dr. Jonathan Poplawsky.

30/07/2014-23/08/2014: Ph.D Student Fellowship. **Summer Program in Taiwan** 2014 for Spanish Graduate Students. National Taiwan University (NTU) under

the supervision of Prof. J.R. Yang in order to study austenite/pearlite interfaces in a Fe-C-Mn-Al system by TEM.

16/08/2013-27/08/2013: Visitor at the **Oak Ridge National Laboratory** (ORNL) (TN, EEUU). Research at the Oak Ridge National Laboratory's Shared Research Equipment (ShaRE) User Facility was sponsored by the Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy. Project Title: "Solute Partitioning across Interfaces and Nano-Clusters in Steels", coordinated by Dr. Michael K. Miller.

2011: Master's thesis "Austenite-to-pearlite isothermal decomposition mechanisms in a 0.44C-0.73Mn steel" supervised by Dr. Carlos Capdevila. (CENIM-CSIC).

2010-2011: Post-Graduate Fellowship. Master Program in Advanced Materials and Nanotechnology, Department of applied Physics Autónoma University of Madrid and Materials Science Institute of Madrid (ICMM).

2004-2010: Bachelor in Chemistry, University of Granada, Spain.

11-2009-07/2010: Under-Graduate Fellowship in University of Granada, Department of Analytical Chemistry.

▪ **PARTICIPATION IN RESEARCH PROJECTS**

Currently: Characterization and the study of Nanoparticle Addition into Molten Steel "Nanoparticle Addition into Molten Steel". European project financed Research Fund for Coal and Steel (RFCS, No. RFSR-CT-2012-00016). **Principal Investigator:** Dr. Carlos García-Mateo.

Currently: Heat resistant Fe-base alloys for application in generation energy systems under extreme environments (**Ferro-GENESYS**). Spanish Ministry of

Innovation and competitiveness (National programme for the promotion of excellence in scientific and technical research) (MAT2013-47460-C5-3-P).

Partners: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC, Project Coordinator), Centro de Investigación Energética, Medioambiental y Tecnológica (CIEMAT), IMDEA Materials Institute, Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas and Carlos III University of Madrid. **Project period:** 2014 – 2017. **Principal Investigator:** Dr. Carlos Capdevila.

03-2011/03-2012: "New Methodology for Feasibility Studies of the Introduction of New Materials onto Casting Processes ". Company and participants: EDERTEK, S. COOP and CENIM-CSIC. **Principal Investigator:** Dr. Carlos García-Mateo.

06/2011-06/2012: "Determination of latent heat in pearlite – austenite transformation during ultrafast heating". Company and participants Toyota Central (Japan) and CENIM-CSIC. **Principal Investigator:** Dr. Carlos Capdevila Montes.

▪ PUBLICATIONS

1. C. Capdevila, **M. M. Aranda**, R. Rementeria, R. Dominguez , E. Urones-Garrote, M.K. Miller, Influence of nanovoids on α - α' phase separation in FeCrAl oxide dispersion strengthened alloy, *Scripta Mater.*, 2015, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.07.044.
2. C. Capdevila, G. Pimentel, **M.M. Aranda**, R. Rementeria, K. Dawson, E. Urones-Garrote, G.J. Tatlock and M.K. Miller, Role of Y-Al oxides during extended recovery process of a ferritic ODS alloy, *JOM: Metals & Materials Society*, 2015, DOI: 10.1007/s11837-015-1559-5.
3. G. Pimentel, **M.M. Aranda**, J. Chao, J.L. González-Carrasco, C. Capdevila, Development of simultaneous corrosion barrier and optimized microstructure in FeCrAl heat-resistant alloy for energy applications. Part 1: The protective scale,

JOM: *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2015, DOI: 10.1007/s11837-015-1425-5.

4. G. Pimentel, **M.M. Aranda**, J. Chao, J.L. González-Carrasco, C. Capdevila, Directions for the Development of Simultaneous Corrosion Barrier and Optimized Microstructure in FeCrAl Heat-Resistant Alloy for Energy Applications. Part II: The Optimized Creep Resistant Microstructure, JOM: *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2015, DOI: 10.1007/s11837-015-1430-8.

5. R. Rementeria, I. García, **M.M. Aranda**, F.G. Caballero, Reciprocating-sliding wear behaviour of nanostructured and ultra-fine high-silicon bainitic steels. *Wear*, 2015, vol. 338–339, pp. 202-209.

6. **M. M. Aranda**, R. Rementeria, J. Poplawsky, E. Urones-Garrote, C. Capdevila: The role of C and Mn at the austenite/pearlite reaction front during non-steady-state pearlite growth in a Fe-C-Mn Steel, *Scripta Mater.*, 2015, vol.104, pp. 67–70.

7. **M. M. Aranda**, B. Kim, R. Rementeria, C. Capdevila, C. García de Andrés: Effect of Prior Austenite Grain Size on Pearlite Transformation in a Hypoeutectoid Fe-C-Mn Steel, *Metall. Mater Trans. A*, 2014, vol. 45A, pp. 1778-1786.

8. **M. M. Aranda**, G. Pimentel, J. Cornide, C. Capdevila: Austenite-to-pearlite isothermal decomposition mechanisms in a 0.44C-0.73Mn steel, *Rev. Metalurgia*, 2012, vol. 482, pp. 132-143.

9. F.G. Caballero, C.G Mateo, **M.M. Aranda**. Workshop Internacional: Advanced steels: challenges in steel science & technology. 2014. <http://hdl.handle.net/10261/102088>.

10. **M. M. Aranda**, R. Rementeria, C. Capdevila, R. E. Hackenberg, Can Pearlite form Outside of the Hultgren Extrapolation of the Ae3 and Acm Phase Boundaries?, *Metall. Mater. Trans A*. **Under submission**.

▪ **CONFERENCES & PROCEEDINGS**

1. **M.M. Aranda**, S.P. Tsai, R. E. Hackenberg, J. Poplawsky, J.R. Yang, E. Urones-Garrote, R. Rementeria, C.Capdevila: **Divergent pearlite in a Fe-C-Mn-Al quaternary system**, proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials 2015, pp. 57-58
2. C. Capdevila, **M.M. Aranda**, R. Rementeria, J. Aldazabal, J. Chao, E. Urones-Garrote, M. K. Miller: **Coexisting α' - β' nanoscale precipitation in an Fe-Cr-Al-Ti alloy**, International Conference on Solid-Solid Phase transformations in Inorganic Materials 2015.
3. **M.M. Aranda**, R. Rementeria, R. E. Hackenberg, E. Urones-Garrote, C.Capdevila, C. García de Andrés: Thermodynamics and Kinetics of Fe-C-Mn alloy: constant pearlite vs divergent pearlite. **Workshop Advanced Steels: Challenges in steel, Science & Technology**, held in Madrid, September 18-19 2014.
4. **M.M.Aranda**, R. Rementeria, R. E. Hackenberg, E. Urones-Garrote, C. Capdevila, C. García de Andrés: Thermodynamics and Kinetics of eutectoid transformation in a Fe-C-Mn alloy: constant pearlite vs divergent pearlite. XIII Spanish Conference of Materials held in Barcelona, June 18-20 2014.
5. **M.M.Aranda**, C.Capdevila: Isothermal growth of partitioning and no partitioning pearlite in a Fe-C-Mn alloy .Young scientist meeting: current challenges on metals science at CENIM, December 10, 2013.
6. **M.M.Aranda**, C.Capdevila, M. K. Miller, R. E. Hackenberg, E. Urones-Garrote: Isothermal growth of partitioning and no partitioning pearlite in a Fe-0.44C-1Mn alloy. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and processes held in Sevilla, September 8-13 2013.
7. **M.M.Aranda**, C.Capdevila, M. K. Miller, R. E. Hackenberg, E. Urones-Garrote: Manganese partitioning during Pearlite Growth in Fe-C-Mn Medium Carbon.

8. Steel. International Workshop on Materials Design Process: Thermodynamics, Kinetics and Microstructure Control (TKM), June 3-4, 2013, IMDEA Materials Institute, Madrid, Spain.
9. **M.M.Aranda**, E. Urones-Garrote, C. García de Andrés, C. Capdevila: Austenite-to-pearlite isothermal decomposition mechanisms in 0.44C-1Mn steel. XII Spanish Conference of Materials (2012), Alicante (Spain), p. 134 ISBN: 978-84-695-3316-1.
10. **M. M.Aranda**, J. Cornide, M.K. Miller, C. Capdevila, F.G: Caballero, R.E. Hackenberg, E. Urones-Garrote: Manganese partitioning during Pearlite Growth in Fe-C-Mn Medium Carbon Steel. TMS Conference. Orlando (Florida), 11th-15th March 2012, p. 227, ISBN-10: 1118296079.
11. **M. M. Aranda**, C. Capdevila, C. Garcia de Andrés, M. Campos, H. Takeuchi and K. Tanaka: Austenite formation in medium carbon steel during rapid induction heating. MS&T Conference. Pittsburgh, Pennsylvania, 7-11 October 2012, p. 227, ISBN-13: 978-0-87339-761-2.

▪ **RESEARCH EXPERIENCE**

a) **Metallic sample preparation** for optical microscope, Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, Electron Backscatter Diffraction, X-Ray Diffraction and Atom Probe Tomography examination.

b) **Laboratory techniques:**

Optical microscopy: Phase identification, Nomarski methodology for austenite grain size measurement, estimation of phase volume fraction.

Scanning Electron Microscopy: FEG-SEM Jeol JSM-6500F. Phase identification, measurements of interlamellar spacing, pearlitic colony size, carbides and particle size distribution from SEM images.

Transmission Electron Microscopy: Jeol JEM-200 CX operating at 200 KV and Jeol JEM-3000F operating at 300 KV. Phase identification by SAD (selection area diffraction), Bright-Field, Dark-Field, identification of the crystal structure via Fast Fourier Transformations (FFT) from high-resolution images.

Electron Backscatter Diffraction: FEG-SEM Jeol JSM-6500F (Oxford hkl detector). Determination of orientation relationship between γ/α and γ/θ . Effective packet size determination. ODF texture analysis.

X-Ray Diffraction: Data treatment, identification of peaks and quantification.

Energy Dispersive Spectroscopy: Chemical Analysis, quantitative and qualitative elements distribution and composition, line-scan across the γ /pearlite interface.

Dilatometry: Adamel Lhomargy DT1000 high-resolution dilatometer, BÄHR dilatometer 805 A/D. Monitored the evolution of solid-solid phase transformation, study of the kinetics of solid phase transformation by dilatometric curves.

Hardness Vickers: Wilson Wolpert test machine.

c) **Software:**

Image Treatment and Quantitative Metallography: Corel-draw, ImageJ, ImageTool.

HRTEM-TEM analysis: Gatan DigitalMicrograph, Crystal maker, Crystal, INCA.

XRD: Match.

Knowledge and management of thermodynamics software such as MTDATA, MATCALC and THERMOCALC for the modeling and simulation of solid phase

Apéndice: CV

transformation. Calculations of phase diagrams, isothermal and isopleth sections, driving force for phases formation, carbon isoactivity lines, critical temperatures.

