

01180



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE INGENIERIA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**TRANSFORMACION DE ACEROS INOXIDABLES
FERRITICOS EN INOXIDABLES BIFASICOS**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERIA MECANICA
P R E S E N T A:
M. EN C. DANIEL ALDAMA AVALOS



DIRIGIDO POR:

DRA. DORA MARIA KRASNOPOLSKY, JORGE



CIUDAD UNIVERSITARIA 2000

206482



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

<p>RESUMEN DE TESIS</p> <p>Alumnos de doctorado:</p>	
<p>Resumen de la tesis:</p> <p>(maximo 250 palabras)</p>	<p>En esta investigación los aceros inoxidables ferríticos fueron transformados mediante tratamiento térmico a diversos rangos (entre 15 y 25%) de microestructura ferrita-martensita.</p> <p>Las muestras obtenidas fueron probadas de acuerdo a las normas ASTM para obtener la relación de anisotropía, el exponente del endurecimiento por deformación y los parámetros Erichsen. De igual forma fue posible obtener la tenacidad, ductilidad y dureza de los aceros.</p> <p>Se encontró que la doble fase en términos generales incrementa la resistencia, sin embargo, se contrapone el hecho de que la ductilidad y en la mayoría de los casos la tenacidad decreció.</p> <p>Finalmente en este trabajo se encontró que la manera de oxidarse fue completamente sorprendente ya que uno de los estratos de oxidación fue constituido por un tapete de monocristales filiformes. Por lo anterior, y al relacionar esto con la literatura se llega a concluir que esta desviación que tuvo el trabajo de investigación permitió orientar los resultados hacia la fabricación de convertidores catalíticos de uso automotriz.</p>
<p>Resumen de la tesis:</p> <p>(maximo 250 palabras)</p>	<p>The effects of heat treatment controlled cooling rates on the microstructure of 17% Cr ferrite-martensite dual phase stainless steel sheets were investigated. The austenitic-ferritic zone was set obtain 15-25% of martensite.</p> <p>The tensile properties and inhomogeneous deformation were used to obtain different plastic strain ratios n and tensile strain exponents n. On the other hand we studied the Erichsen cupping test to correlate them for drawing applications.</p> <p>At a higher range of intercritical annealing temperature we found ductility and other mechanical properties diminished. This situations became greater as the homogenization time was increased.</p> <p>Finally, we found oxide whiskers on these steels surfaces. In the literature a relation between the catalytic converters and the growth is attributed to a vapor-phase reactions. However, this film had in our research shown a big problem because there are three oxide layers and the whisker mantle is into the two others.</p>

Agradecimiento

Este trabajo le debe todo lo que es, a la asesoría muy especial de la Dra. Dora María Krasnopolsky Jorge.

Así mismo la facilidades para el uso del equipo tiene mucho que ver en la presentación de los resultados y todo ello gracias a: Dr. Bernardo Campillo y al M. En C. Osvaldo Flores del Instituto de Física de la UNAM, Cuernavaca, Morelos, México por su ayuda en el uso del microscopio electrónico de barrido y por sus comentarios.

Al Ing. Osvaldo Márquez y al Ing. Adolfo Altamirano, que en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería me permitieron realizar una serie de análisis de las características mecánica en las muestras consideradas en este estudio.

Al Dr. Javier Ávila y la Lic Laura Trigos de Mexinox por las facilidades para obtener las muestras y el análisis químico de las mismas; así como, el historial de producción que involucró al material sujeto a estudio

Gracias también al Dr. Enrique Daltubuit coordinador del Centro Tecnológico Aragón, por las facilidades y por sus recomendaciones en la divulgación de esta investigación.

A la Sra. Evangelina Guzmán Montoya por su brillante apoyo en la elaboración de este trabajo.

Así mismo agradezco a la Ingenieras Iris Pérez Sánchez, F. Mónica Gutiérrez Alcántara y Arcelia Bernal Díaz por las ideas y apoyo para la terminación de este trabajo de tesis.

Í N D I C E

INTRODUCCIÓN I

CAPÍTULO I. TRANSFORMACIONES DE FASE

I.1	Diagramas de fase	1
	I.1.1 Fase	1
	I.1.2 Cambios de fase	2
	I.1.3 Temperatura	2
	I.1.4 Composición	2
I.2	Principales fases en el diagrama hierro-carburo de hierro	3
	I.2.1 La reacción eutectoide	5
	I.2.2 La reacción perlítica	6
	I.2.2.1 Nucleación	6
	I.2.2.2 Crecimiento de las colonias de perlita	8
I.3	La transformación Bainítica	13
I.4	La transformación Martensítica	15
	I.4.1 Temperaturas de transformación	16
	I.4.2 Clasificación	18
	I.4.3 Cinética	19
	I.4.3.1 Nucleación	19
	I.4.3.1.1 Caso particular en la nucleación de una partícula de martensita	20
	I.4.3.2 Crecimiento	27
	I.4.3.2.1 Proceso atómico en la interfase	28
	I.4.3.2.2 Cinética del crecimiento	29

CAPÍTULO II. FUNDAMENTOS PARA LOS ACEROS DE DOBLE FASE

II.1	Tipos de aceros de doble fase más importantes	33
	II.1.1 Aceros al carbón de doble fase	34
	II.1.2 Aceros HSLA bifásicos	34
	II.1.3 Aceros dúplex inoxidables	37
II.2	Manejo y control de la doble fase	38
	II.2.1 Doble fase ferrita-martensita	38
	II.2.1.1 Ubicación de las líneas Ac_1 y Ac_3	39
	II.2.1.2 Caso terciario Fe-C-Mn en la austenita	41

II.2.1.2.1	Crecimiento inicial	42
II.2.1.2.2	Crecimiento con distribución de manganeso	44
II.2.1.3	Caso cuaternario: Fe-C-Si-Mn	48
II.2.1.3.1	Condiciones iniciales	48
II.2.1.3.2	Crecimiento inicial	50
II.2.1.3.3	Proporcionalidad de los elementos de aleación	50
II.2.2	Diagramas que explican la doble fase en los Aceros inoxidables	53
II.2.2.1	Ferrita-martensita en los aceros inoxidables	53
II.2.2.1.1	Diagrama Fe-Cr-C	53
II.2.2.1.2	Diagrama Fe-Cr-C-N	54
II.2.2.2	Ferrita-austenita en los aceros inoxidables	55
II.2.2.2.1	Diagrama Fe-Cr-Ni-N	56
II.2.2.2.2	Sección isotérmica para el sistema Fe-Cr, Ni-Mo-N	59

CAPÍTULO III. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS ACEROS DE DOBLE FASE

III.1	Aceros ferrita-perlita	61
III.2	Aceros ferrita-martensita	65
III.2.1	Participación de la doble fase en la deformación	65
III.2.1.1	Microcomportamiento α -M	
III.2.1.1.1	Modelo analítico	67
III.2.1.1.2	Los esfuerzos internos	69
III.2.1.2	Macro comportamiento α -M	70
III.2.1.2.1	Modelo para explicar la deformación elástica	70
III.2.1.2.2	Modelo para explicar la deformación plástica	72
III.2.1.2.2.1	Endurecimiento por deformación de los aceros de doble fase	74
III.2.1.2.2.2	Anisotropía de los aceros bifásicos	76
III.2.1.2.2.3	Embutibilidad	78
III.2.2	Influencia de la ferrita-martensita en las propiedades de tensión	83
III.2.2.1	Otras propiedades mecánicas	83
III.3	Aceros austenita-ferrita	84

CAPÍTULO IV. OXIDACIÓN DE LOS ACEROS 430 (AISI) ó X6 Cr 17 (EN)

IV.1 Oxidación de los metales	85
IV.1.1 Películas muy delgadas	88
IV.1.2 Películas delgadas	88
IV.1.2.1 Termodinámica de la formación de la película	90
IV.1.2.2 Cinética	90
IV.1.2 Oxidación del cromo	92
IV.1.3 Oxidación del hierro	94
IV.1.3.1 Oxidación del Fe en una atmósfera de CO+CO ₂	94
IV.1.3.2 Oxidación del Fe en atmósfera de H ₂ +H ₂ O	95
IV.1.4 Oxidación selectiva en Fe-Cr	95
IV.2 Oxidación de los aceros inoxidable	96
IV.2.1 Oxidación de los aceros inoxidable ferríticos	97
IV.2.1.1 Microestructura de los óxidos	98
IV.2.2 Análisis de la formación de películas de óxido protector en aleaciones binarias	99
IV.2.2.1 Consideraciones simples respecto a una aleación binaria	100
IV.2.2.2 Otro enfoque de la aleación binaria	104
IV.2.3 Aleaciones terciarias	107
IV.2.4 Termodinámica y difusión en la oxidación de aceros inoxidable ferríticos	107
IV.2.5 Presión de oxígeno	109
IV.2.5.1 Tiempo de oxidación	110
IV.2.6 Oxidación de los aceros inoxidable austeníticos	111
IV.3 Formación y crecimiento de whiskers en los metales	114
IV.3.1 Producción	114
IV.3.2 Crecimiento	114
IV.3.3 Convertidor catalítico	117

CAPÍTULO V. TRABAJO EXPERIMENTAL

V.1 Objetivo	119
V.2 Justificación	120
V.3 Método	120
V.3.1 Captación de la información	120
V.3.1.1 Tratamientos térmicos	120
V.3.1.2 Pruebas de tensión	121

V.3.1.3 Prueba Erichsen	123
V.3.1.4 Análisis metalográfico	125
V.3.1.4.1 Medición de fracción de volumen	125
V.3.1.4.2 Medición de tamaño de grano	127
V.3.2 Procesamiento de la información	128
V.3.2.1 Tendencias en las propiedades Mecánicas	128
V.3.2.2 Mediciones de la anisotropía	130
V.3.2.3 Medición del exponente de endurecimiento por deformación	130
V.3.2.4 Observación de películas de óxido en microscopio electrónico	131

CAPÍTULO VI. ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

VI.1 Comparación de las propiedades mecánicas de los Aceros AISI430L con los otros aceros de la misma familia	135
VI.2 Modificación de las propiedades mecánicas de los Aceros que tratan en esta investigación	139
VI.2.1 Influencia del tiempo y la temperatura de calentamiento	139
VI.2.1.1 Propiedades mecánicas que se incrementaron	140
VI.2.1.2 Propiedades mecánicas que disminuyeron	140
VI.3 Influencia de la atmósfera de calentamiento	142
VI.3.1 Comportamiento químico	142
VI.3.1.1 Análisis de la influencia que las fluctuaciones de los elementos de aleación generaron en el material	142
VI.4 Estructura metalográfica	146
VI.4.1 Ubicación de las líneas solvus que rodean la zona γ - α del diagrama Fe-Cr-C-N	148
VI.4.2 Ferritización de la superficie	148
VI.5 Oxidación selectiva	149
VI.5.1 Oxidación en aire	150
VI.5.2 Oxidación en vapor de agua	151
VI.5.3 Análisis de la información con microsonda	153
VI.5.3.1 Formación de whiskers	155
VI.5.3.2 Micrografías de los óxidos encontrados	156
VI.5.3.3 Aplicación de la película con whiskers	158

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES

VII.1 De la estructura y los tratamientos térmicos	160
VII.2 De la comparación con los aceros dúplex	161
VII.3 De la influencia en las propiedades mecánicas	161
VII.4 De la oxidación selectiva	161
VII.5 De la formación de whiskers	162
Anexo A	164

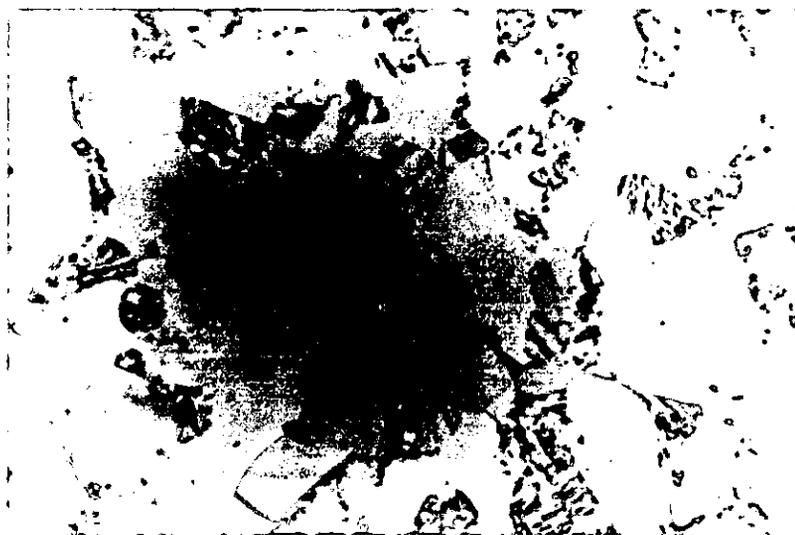
INTRODUCCIÓN

Al revisar la información que trata el tema de los aceros de doble fase vemos que en 1967 fue publicado el artículo "Production of Controlled Martensite-Ferrite Microstructures in Steel"; posteriormente, los autores de este artículo (Cairns y Charles) dieron a conocer el comportamiento mecánico de estos mismos aceros.

Es posible establecer que el tema de la doble fase en los aceros tiene más de treinta años; sin embargo, esto se refiere a los aceros al carbono. Respecto a los inoxidables, la fecha es más reciente.

La investigación que se describe en este documento generó un producto que se puede describir en dos partes: primero, se demostró que desde el punto de vista mecánico, la doble fase ayuda a incrementar la resistencia de estos aceros, no obstante la disminución en su deformabilidad. En otras palabras, los resultados que los autores consultados publican para los aceros con ferrita-martensita (α -M) hacen pensar que la doble fase es una solución que mejora notablemente a estos materiales; sin embargo, para los aceros inoxidables ferríticos el incremento tuvo por consiguiente un precio que limita el uso de éstos.

Introducción



*Transformación de Aceros Inoxidables
Ferríticos en Inoxidables Bifásicos*

El segundo producto de esta investigación realmente genera una expectativa de uso muy importante para estos aceros. Una afortunada desviación que surgió al tratar de resolver un problema de la estructura granular de ellos, nos llevó a detectar whiskers en sus capas o estratos de oxidación. Sin embargo, este evento no fue la conclusión del beneficio. Lo realmente importante de esto sucedió cuando al buscar la información de whiskers sobre los aceros inoxidables nos dimos cuenta de que estábamos de pronto dentro del tema (de investigación mundial) sobre materiales potencialmente factibles para el uso en los convertidores catalíticos.

Los resultados encontrados en este trabajo primeramente sirvieron para elaborar una ponencia nacional (XVII Simposio Nacional de Siderurgia, Morelia, Mich., noviembre de 1995). Posteriormente otro enfoque más avanzado logró llamar la atención de un evento internacional con arbitraje para que me permitieran ser "speaker": "Duplex Stainless Steels, 97, 5th World Conference", The Netherlands, 1997.

En este mismo año presenté a nivel de poster los resultados que se fundamentan en el capítulo cuatro y se interpretan en el seis; esto es, participé en el "Fifth Chemical Congress of North America", Cancún, México.

De esta manera el marco teórico de esta tesis doctoral muestra en su primer capítulo los fundamentos de la metalurgia física para explicar la doble fase en los aceros de ferrita-martensita hasta los de austenita-ferrita.

En el capítulo dos se explica la clasificación de los aceros de doble fase con un énfasis en el manejo y control de los mismos hasta llegar a los diagramas que explican el equilibrio de la estructura presente.

Si la literatura reportó una mejora espectacular en las propiedades mecánicas de estos aceros, fue justo dedicar el tercer capítulo a relacionar la doble fase con el comportamiento mecánico

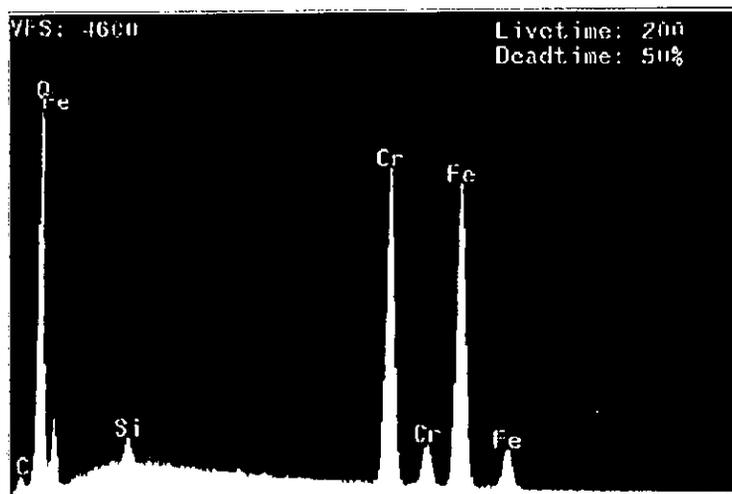
El capítulo cuatro fundamenta teóricamente la presencia de óxidos simples o por estratos en los aceros inoxidables; trata también de la formación de whiskers hasta su aplicación en los convertidores catalíticos de uso automotriz.

En el capítulo cinco se describe la técnica utilizada para captar la información, se relaciona ésta con los recursos disponibles y la normalización para obtener confiabilidad y prontitud en los resultados.

El capítulo seis es la parte medular de este trabajo ya que muestra mediante el análisis de la información los resultados y algunas hipótesis que sustentan la tesis que servirá para defender el grado de Doctor en Ingeniería.

Como todo proyecto, al final se presentan las conclusiones y algunos anexos que ayudan a percibir la utilidad de este esfuerzo de investigación.

Capítulo Primero



Transformaciones de Fase

CAPÍTULO PRIMERO

TRANSFORMACIONES DE FASE

Al tratar el tema de aceros bifásicos estaremos refiriéndonos a varios aspectos que normalmente son de uso metalúrgico, tales como diagramas de fase, diagramas de transformación isotérmica, transformación martensítica y otros, por lo que iniciaremos este capítulo con los aspectos sobresalientes para entender las transformaciones bifásicas:

1.1 Diagramas de fase

Los diagramas de fase son, esencialmente, una representación gráfica de un sistema de aleación. Se construyen principalmente por los métodos experimentales de análisis térmico, métodos metalográficos y difracción de rayos X.

1.1.1 Fase

Es una porción físicamente homogénea y distinta de un sistema de material. Las fases pueden ser continuas, intermedias o terminales.

Continuas: Son aquellas que en una aleación o porción de aleación contienen más de una fase, es decir, la fase que forma la base o matriz en la que otra fase o fases están presentes como unidades aisladas.

Intermedia: Es una aleación o un sistema químico, fase distinguible homogénea cuyo rango de composición no se extiende a ninguna de las componentes puras del sistema.

Terminal: Solución sólida representada por una área, en cualquiera de los lados extremos de un diagrama binario.

I.1.2 Cambios de fase

Gran cantidad de información ha sido acumulada respecto a las transformaciones de fase; una manera de registrar éstas es por medio de los diagramas de fase también conocidos como diagramas de equilibrio o constitucionales. Para señalar por completo el estado de un sistema en equilibrio es necesario especificar tres variables independientes, mismas que pueden controlarse externamente, a saber: temperatura, presión y composición. Si se supone que la presión permanece constante en su valor atmosférico, el diagrama de equilibrio indicará los cambios estructurales debidos a la variación de la temperatura y composición.

I.1.3 Temperatura

Idealmente, el diagrama de fases deberá mostrar las relaciones entre las fases bajo condiciones de equilibrio, o sea bajo condiciones en las cuales no habrá cambio con el tiempo. Las condiciones de equilibrio pueden ser aproximadas por medio de calentamiento y enfriamiento extremadamente lentos, de modo que se deje suficiente tiempo por si un cambio de fase está por ocurrir. En la práctica, los cambios de fase tienden a presentarse a temperaturas ligeramente mayores y hay ocasiones en que éstas son lentas, todo depende de la aleación. La rápida variación en la temperatura, que puede impedir cambios de fase que normalmente ocurrían bajo condiciones de equilibrio, distorsionará y a veces limitará la aplicación de estos diagramas.

I.1.4 Composición

La constitución química de una aleación se puede expresar en porcentaje de peso o en porcentaje atómico. La conversión de los dos porcentajes mencionados puede hacerse por medio de las siguientes fórmulas:

$$\text{Porcentaje atómico de } A = \frac{100x}{x+y(M/N)} \quad (1.1)$$

$$\text{Porcentaje atómico de } B = \frac{100y(M/N)}{x+y(M/N)} \quad (1.2)$$

donde M es el peso atómico del metal A, N es el peso atómico del metal B, X es el porcentaje en peso del metal A, y Y es el porcentaje en peso del metal B.

Frecuentemente se requiere conocer la composición química real y las cantidades relativas de las dos fases presentes. Para determinar esta información es necesario aplicar dos reglas: la de la composición química de las fases y la de cantidades relativas de las fases. La primera, como su nombre lo dice, sirve para determinar la composición química real de las fases de una aleación, en equilibrio a cualquier temperatura específica en una región bifásica; se debe trazar una línea horizontal para la temperatura, llamada línea vínculo, a las fronteras del campo. Estos puntos de intersección se abaten a la línea base y la composición se lee directamente.

Para determinar las cantidades relativas de las dos fases en equilibrio se utiliza la segunda regla. Al igual que en la primera, para cualquier temperatura específica en una región bifásica se debe trazar una línea vertical que representa la aleación y una línea horizontal (temperatura) a los límites del campo. La línea vertical dividirá a la horizontal en dos partes cuyas longitudes son inversamente proporcionales a la cantidad de las fases presentes (se conoce como regla de la palanca).

I.2 Principales fases en el diagrama hierro-carburo de hierro

Para relacionar las dos reglas que se explican en el punto I.1.4 usaremos el diagrama Fe-Fe₃C y haremos una serie de identificaciones químicas, así como cuantificaciones de fase, considerando un acero AISI 1020 a 800, 750 y 730°C (ver figura I.1).

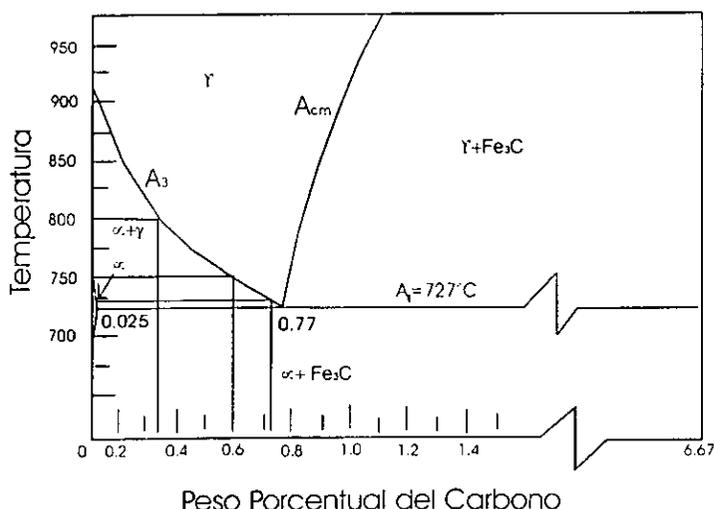
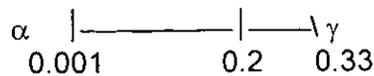


Figura I.1. Porción eutéctico del diagrama de fases Fe-Fe₃C

Para 800°C la palanca (línea horizontal) tiene los límites 0.01 y 0.33. Por lo tanto, usando la primera regla podemos saber que la ferrita (α) tiene 0.01 de carbón y la austenita (γ) 0.33; asimismo, a esa temperatura encontramos:



$$\text{Fase } \alpha = \frac{0.33-0.2}{0.33-0.01} \times 100 = 39.5\%$$

Es decir, γ está en una proporción de 61.5% con una composición química de 99.67 de Fe y 0.33 de C, haciendo lo mismo para 750°C la austenita está en una proporción de 31% con una composición química de 99.4% de Fe y 0.6% de C. En la temperatura de 730°C, γ está en un 25% con un contenido de carbón de 0.73%.

Haciendo un compendio del comportamiento de las fases en las tres temperaturas analizadas, podemos decir que a medida que la temperatura decrece la austenita también disminuye en proporción, pero se enriquece de carbono. Es posible observar igualmente que la ferrita es siempre muy pobre de carbón y con la disminución de la temperatura incrementa su proporción con respecto a la otra fase que la acompaña.

Continuando con la misma figura I.1, si subimos la temperatura hasta cruzar la línea A_3 desaparece toda la ferrita y tenemos 100% de austenita con un contenido de carbono de 0.2% y si enfriamos de tal modo que cruce la isoterma de la reacción eutectoide, no hay austenita; de esta forma la ferrita absorbe muy poco carbono y surge una nueva fase (Fe_3C) que llamaremos cementita o carburo de hierro.

Sobre la isoterma de la transformación eutectoide (línea A_1) hay un punto (0.77) donde confluyen las líneas A_3 y A_{cm} ; a éste se le llama punto de la composición eutectoide. Los aceros que se encuentran a la izquierda serán hipoeutectoides y los que tienen más de 0.77 (a la derecha) se les nombra hipereutectoides. Los primeros cuando se calientan, por ejemplo a 1000°C, son monofásicos (con austenita), al bajar la temperatura y pasar la línea A_3 se vuelven bifásicos con $\alpha+\gamma$; al seguir enfriándose éstos y pasar la línea A_1 , la austenita que se encuentra junto con la ferrita se transforma en perlita (agregado laminar de ferrita y cementita que a menudo se presenta en acero y en hierro fundido). El diagrama nos muestra que por debajo de la isoterma hay dos fases, pero como la ferrita que se formó no se transforma, lo que en realidad surge es la perlita (lo que antes fue austenita) y el resultado estructural son los aceros con ferrita α más perlita ($\alpha+\text{Fe}_3\text{C}-\alpha$ en forma laminar).

Los aceros hipereutectoides también tienen una temperatura en la que son 100% γ ; luego, al pasar con el enfriamiento la línea A_{cm} surge la cementita (la que, junto con γ , forma una constitución bifásica) y después de la isoterma A_1 , cuando

se baja la temperatura, la austenita se transforma en perlita, por lo que estos aceros a temperatura ambiente son perlíticos-cementíticos.

El diagrama de fases sugiere que entre 912° y 1394°C el hierro α , bcc (body center cubic) se transforma en hierro γ fcc (fase center cubic) $\text{Fe}(\text{bcc}) \rightarrow \text{Fe}(\text{fcc})$ y por arriba de 1394°C y por debajo de 912°C sucede lo contrario $\text{Fe}(\text{fcc}) \rightarrow \text{Fe}(\text{bcc})$. Para la transformación polimórfica anterior se requieren movimientos atómicos. El estado establece que la aleación Fe-0.77%C arriba de la temperatura eutectoide (729°C), consiste en la solución sólida, austenita (γ). Si bajamos la temperatura de la aleación, la cambiaremos a un estado de equilibrio metaestable que consta de franjas alternas de la solución sólida (α) (bcc) y del compuesto Fe_3C (a este conjunto de franjas se le llama perlita). Esta reacción es conocida como eutectoide.

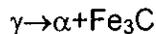
I.2.1 La reacción eutectoide

En un sistema de multicomponentes, la reacción eutectoide se rige por la regla de las fases cuyo estado pertenece a un sistema cerrado a presión constante:

$$C+1-P=f \quad (1.3)$$

Aquí C es el número independiente de los componentes variables del sistema. Por ejemplo, en el sistema Fe-C-Mn los tres constituyentes pueden variar independientemente. Por lo tanto, el número de componentes es tres. En el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ los tres constituyentes, Si, O, Al, no pueden variar independientemente porque el contenido de oxígeno es determinado por el empaquetamiento, con el Si y el Al presentes en el sistema. Por lo tanto, sólo dos constituyentes pueden variar independientemente y el sistema tiene dos componentes. En la ecuación 1.3, P es el número de fases en el sistema, el término f refiere el grado de libertad (freedom). Si regresamos al diagrama Fe- Fe_3C y nos ubicamos en una zona de doble fase, por ejemplo, el sistema está en equilibrio sólo cuando las tres variables, α , γ y la temperatura del sistema se encuentran de acuerdo con la regla de las fases $f=2+1-2=1$. Un grado de libertad implica que si una sola variable se especifica, las otras dos permanecerán invariables. Por ejemplo, en la figura 1.1 se aprecia que si fijamos la temperatura para las dos fases de equilibrio encontraremos que la composición de α y γ están fijas, es decir, permanecen en el equilibrio. Si en lugar de la temperatura escogemos cualquiera de las composiciones de las dos fases, la temperatura de equilibrio y la composición de la otra fase no elegida permanecerán constantes. Un gran número de sistemas de aleación muestran una reacción eutectoide, la cual consiste en transformar una fase que se encuentra a una temperatura alta en dos diferentes fases a la anterior, una vez que disminuyó esta variable dentro del sistema.

Para un acero o fundición de hierro la reacción puede escribirse:



En el sistema Fe-Fe₃C esta reacción ha sido extensamente estudiada. En términos generales, consiste en que al bajar la temperatura las dos fases se forman simultáneamente de una manera cooperativa en láminas alternas, en las cuales no ocurre ningún cambio en la composición. A este sistema laminar de dos fases se le llama perlita.

1.2.2 La reacción perlítica

De acuerdo con la figura 1.1, la austenita debe transformarse en una mezcla de ferrita y cementita por debajo de la temperatura eutectoide. La ferrita y la cementita permanecen paralelas y mantienen una orientación constante dentro de colonias de perlita. La combinación de las colonias forman en su conjunto un nódulo de perlita. Los nódulos son usualmente esféricos y crecen igualmente en todas direcciones.

El espesor de las franjas de ferrita y cementita fue calculado basándose en la densidad de las mismas (7.86 g/cm³ y 7.40 g/cm³, respectivamente); se encontró¹ una proporción de 7:1. Sin embargo, aunque la proporción anterior es constante, el espacio interlaminar es dependiente de la temperatura. Para bajas temperaturas, el espacio entre las láminas es pequeño y la perlita es fina.

La transformación de las colonias de perlita se da por la nucleación y crecimiento de las mismas.

1.2.2.1 Nucleación

En la perlita, la nucleación ha sido catalogada como primaria y heterogénea. La nucleación heterogénea ocurre preferentemente sobre constituyentes hipereutectoides, superficies libres e inclusiones. También se induce este tipo de nucleación cuando los granos son muy finos, de forma tal que ésta ocurre sobre los límites, puntas y esquinas de los mismos.

La nucleación homogénea puede ser favorecida por un enfriamiento que induzca fuerzas que propicien una temperatura y nucleación a bajas temperaturas sobre los límites de grano. Sin embargo, para condiciones donde la temperatura es alta, es difícil encontrar los sitios de saturación.

¹ Jena, A. K. and Chaturvedi, M. C., "Phase Transformation in Metals", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1992), pp. 212-214, 333-346, 400-430, ISBN 0-13-663055-3

Los hechos que se relatan se aprecian más claramente con la ayuda de la figura 1.2 (a). En ella se muestra que la reacción eutectoide ocurre a la temperatura T' donde la composición de la austenita está en equilibrio con la cementita $C_{\gamma/Fe_3C}^{\infty}$ y también la austenita está en equilibrio con la ferrita $C_{\gamma/\alpha}^{\infty}$ y la composición eutectoide es C_{γ}^{∞} .

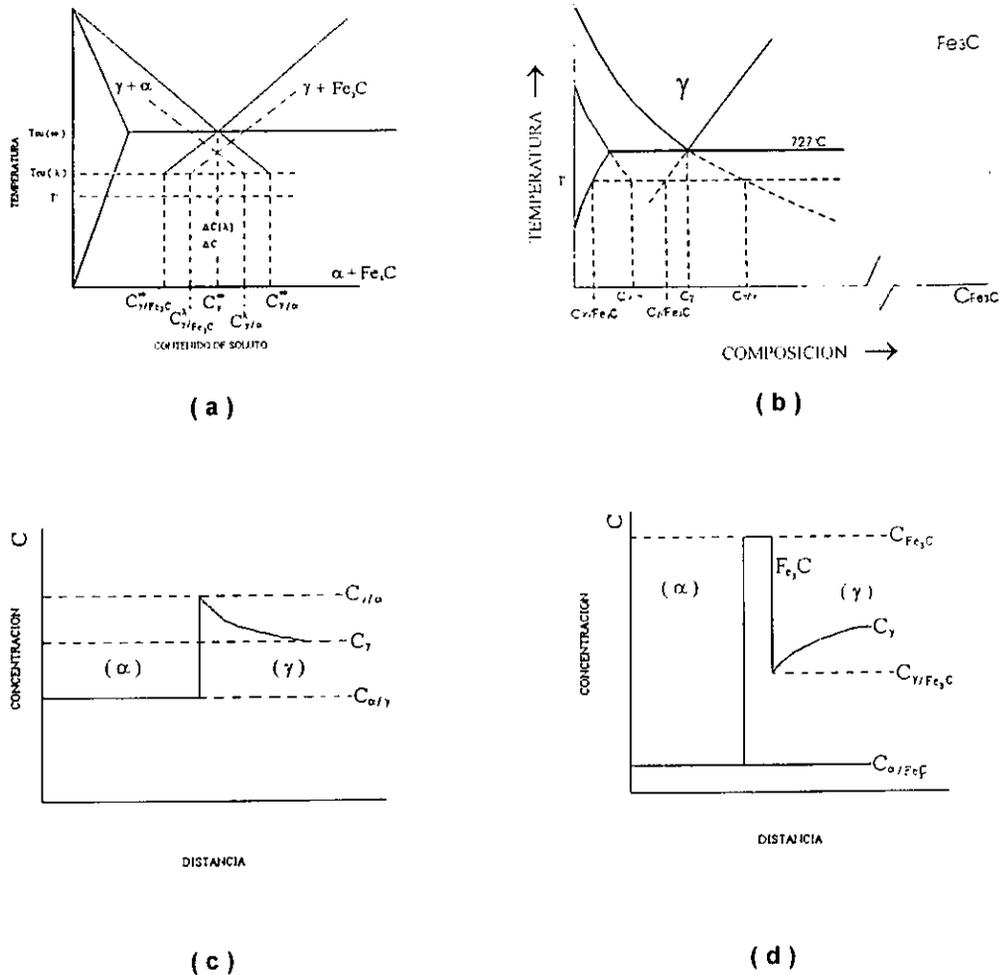


Figura 1.2

- (a) Equilibrio entre las fases que componen la reacción eutectoide (λ e ∞ son espacios interlaminares)
- (b) Reacción eutectoide en el sistema Fe-Fe₃C y la composición de equilibrio de varias fases a la temperatura T'
- (c) Perfil de la composición cerca del precipitado laminar de α
- (d) Perfil de la composición acerca del precipitado laminar de Fe₃C sobre la placa de α .²

² Kajiwara, S., "Roles of Dislocation and Grain Boundaries in Martensitic Nucleation," Metall. Trans. A, Vol. 17^a, (1986), pp. 1693-1702

En la figura 1.2 (b) se muestran gráficamente las condiciones para que una franja de ferrita precipite en la austenita. En los siguientes incisos, de acuerdo con la figura, se aprecia la precipitación de láminas de cementita sobre la franja de ferrita; lo anterior indica una supersaturación de la austenita que es $[C_{\gamma/\alpha} - C_{\gamma/Fe_3C}]$ la cual es mucho mayor que la supersaturación $[C_{\gamma/\alpha} - C_{\gamma}]$ para la precipitación de Fe_3C en la matriz.

La austenita, de composición eutectoide, llega a saturarse simultáneamente con respecto a α y Fe_3C más abajo de la temperatura eutectoide. Las colonias de perlitas son capaces de crecer a través de los límites simples o dobles de grano. Por lo tanto, la interfase de transformación entre la perlita y la austenita se piensa que es incoherente. Durante la nucleación de la perlita, la primera placa que aparece generalmente lo hace en los límites de grano y forma una fase coherente con un grano y una interfase móvil incoherente con el otro. Por lo anterior, α y Fe_3C de la perlita no muestran una orientación relacionada con los granos de austenita. La orientación existe sólo con aquellos granos con los que la placa tuvo coherencia. Como la siguiente fase se forma de manera epitaxial con la primera, habrá orientación entre ellas y la interfase α/Fe_3C tendrá rastros de coherencia.

En una nucleación de dos etapas, la probabilidad de nuclear perlita se incrementa con el tiempo; lo anterior repercute en el número y tamaño de precipitados que se forman en el primer estado de la nucleación de la perlita. Así, la relación de nucleación de la perlita es de esperarse que se incremente con el tiempo. Este comportamiento se puede expresar con la relación siguiente:

$$\dot{N} = k_4 t^m \quad (1.4)$$

donde k_4 es una constante y m ha sido manejada con un valor de dos. Con esta expresión se corrobora la aseveración de que la nucleación de la perlita se incrementa a medida que decrece la temperatura y tiende a obtener un valor máximo a la temperatura eutectoide.

2.1.2.2.2 Crecimiento de las colonias de perlita

El crecimiento de los cristales que aparecen durante la nucleación ocurre por la segregación difusional del soluto. La figura 1.3 muestra un crecimiento de perfil para formar una colonia de perlita. Se aprecia un espacio interlaminar λ . El crecimiento se genera a través de la matriz γ .

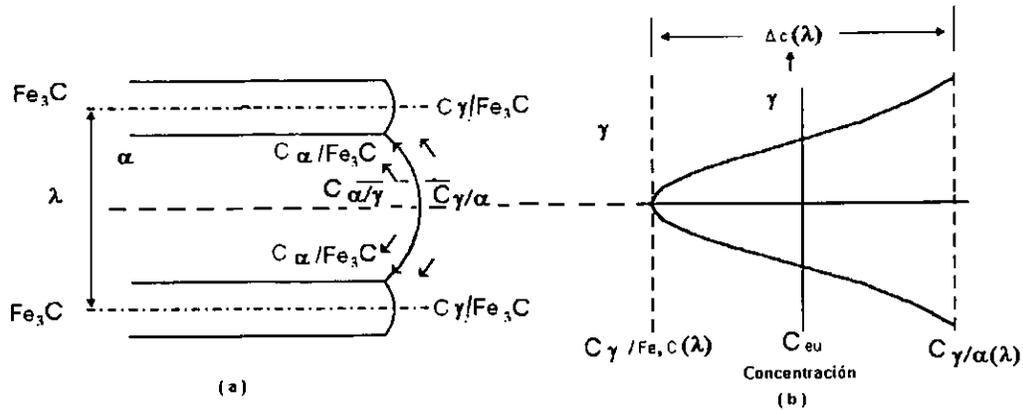


Figura 1.3 Láminas de ferrita y cementita
 (a) Concentración de equilibrio para el soluto y los caminos de difusión para el crecimiento de la interfase perlita/austenita
 (b) Perfil de concentración paralelo a la interfase

Para que progrese la transformación la interfase debe migrar. Por tanto, se requiere de una redistribución del carbono para que avance la interfase rica en él (cementita 6.67%C) y la que no lo tiene (ferrita < 0.02%C) hacia la austenita.

Se puede aplicar un modelo matemático para explicar el crecimiento del eutectoide laminar, el cual fue concebido de acuerdo a la difusión de C en la austenita.

Cuando hay un decremento en la energía libre los núcleos pueden crecer espontáneamente.

Los cambios en la energía libre asociados con la formación del eutectoide hechos por la transformación interfacial γ/Fe_3C son:

$$\Delta g(\lambda) = \Delta g(\infty) + \Delta_{\alpha/Fe_3C} S_{\alpha/Fe_3C} \quad (1.5)$$

donde $\Delta g(\lambda)$ es la energía libre de formación del espacio eutectoide λ ; $\Delta g(\infty)$ es la energía libre para la formación del eutéctico, teniendo un espacio infinito; S_{α/Fe_3C} es la superficie de energía libre de la interfase α/Fe_3C y Δ_{α/Fe_3C} es el área interfacial por unidad de volumen. Se expresa en los términos de λ .

Siendo $(2/\lambda)$ y $\Delta g(\infty)$ negativos respecto al punto eutectoide y $(S_{\alpha/Fe_3C}/\lambda)$ positivo, el espacio laminar decrece, la magnitud de la energía libre negativa también decrece, $\Delta g(\lambda)$ decrece también. La transformación continua hasta que $\Delta g(\lambda) < 0$. Por lo cual, λ_c , el valor crítico de λ es obtenido por la ecuación $\Delta g(\lambda)$ cero, así:

$$\lambda_c = -2\lambda_{\alpha/Fe_3C} / \Delta g(\infty) \quad (1.6)$$

donde λ es menor que λ_c , $\Delta g(\lambda)$ es positiva, y el crecimiento eutectoide es detenido cuando λ está por encima de λ_c .

Considerando el crecimiento de la cementita a través de la interfase Fe_3C/γ se requiere exceso de soluto para la formación de Fe_3C . El flujo de difusión en γ proporciona los solutos requeridos. Entonces por balance de masas:

$$(C_{Fe_3C/\gamma} - C_{\gamma/Fe_3C}) (dx/dt) = J \quad (1.7)$$

donde $C_{Fe_3C/\gamma}$ es la concentración de soluto en Fe_3C que proviene de la interfase Fe_3C/γ , dx/dt es la razón de crecimiento de fase y J es el flujo difusional del soluto que proviene de la interfase. De acuerdo con la figura 1.3 se sugiere que la difusión sea paralela en la interfase a la dirección Y (que domina ligeramente). Entonces:

$$J = -D_\gamma (dc/dy) \quad (1.8)$$

donde D_γ es el coeficiente de difusión en la austenita y dc/dy de esta expresión es reemplazada por $[\Delta c/c_{\lambda/2}]$ donde Δc es una diferencia efectiva de concentración y dando la notación a $(dx/dt) = \dot{G}$ las ecuaciones 1.5 y 1.6 serán:

$$\dot{G} = (dx/dt) = [D_\gamma / (C_{\gamma/Fe_3C} - C_{Fe_3C/\gamma})] 2\Delta c/\lambda \quad (1.9)$$

donde \dot{G} es la razón de crecimiento de fase.

Siguiendo con la figura 1.3 en la que Δc es cero cuando $\Delta c(\lambda)$, $[\Delta c(\lambda) = C_{\gamma/\alpha}(\lambda) - C_{\gamma/Fe_3C}(\lambda)]$ es cero y Δc tiende a incrementarse en $\Delta c(\gamma)$ entonces, podemos escribir:

$$\Delta c = A_5 \Delta c(\lambda) \quad (1.10)$$

donde A_5 es una constante. La figura 1.2 sugiere que $\Delta c(\infty)$ y $\Delta c(\lambda)$ se incrementan con el enfriamiento y nosotros sabemos que $\Delta g(\infty)$ y $\Delta g(\lambda)$ también incrementan su magnitud cuando son enfriadas. Por lo que es

razonable asumir que $\Delta g(\lambda)/\Delta g(\infty) = \Delta c(\lambda)/\Delta c(\infty)$. Usando las ecuaciones 1.5 y 1.6:

$$\Delta c(\lambda)/\Delta c(\infty) = \Delta g(\lambda)/\Delta g(\infty) = 1 - (\lambda_c/\lambda) \quad (1.11)$$

Combinando las ecuaciones 1.10 y 1.11:

$$\Delta c = A_5 \Delta c(\infty) [1 - \lambda_c/\lambda] \quad (1.12)$$

Sustituyendo Δc en la ecuación 1.9 y considerando que en la figura 1.2 $\Delta_c(\infty) = [C_{\gamma/\alpha}^\infty - C_{\gamma/Fe_3C}^\infty]$, donde $C_{\gamma/\alpha}^\infty$ y C_{γ/Fe_3C}^∞ son las concentraciones

necesarias para que ocurran las transformaciones de austenita en ferrita y austenita en cementita, respectivamente. Entonces:

$$\dot{G} = \frac{A_5 D_\gamma [C_{\gamma/\alpha}^\infty - C_{\gamma/Fe_3C}^\infty]}{[C_{\gamma/Fe_3C} - C_{Fe_3C/\gamma}] \lambda} \left[1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right] \quad (1.13)$$

donde λ_c es el valor mínimo posible del espacio interlamilar y A_7 es una constante.

De la ecuación 1.6:

$$\lambda_c = - \frac{2 \lambda_{\alpha/Fe_3C}}{\Delta g(\infty)} = \frac{2 \lambda_{\alpha/Fe_3C} TeV}{\Delta H [T - Te]} \quad (1.14)$$

donde V es el volumen molar, ΔH es el cambio en la entalpía molar de la perlita y Te es la temperatura eutéctico de equilibrio. Si consideramos que al sistema se le pueda ubicar en el espaciamiento donde se maximiza la proporción de crecimiento λ_m , la expresión será:

$$\lambda_m = 2 \lambda_c = \frac{4 \lambda_{\alpha/Fe_3C} TeV}{\Delta H [T - Te]} \quad (1.15)$$

Entonces, la ecuación 1.13 es:

$$\dot{G} = \frac{A_5 D_\gamma [C_{\gamma/\alpha}^\infty - C_{\gamma/Fe_3C}^\infty]}{[C_{\gamma/Fe_3C} - C_{Fe_3C/\gamma}] 4 \lambda_c} \quad (1.16)$$

La expresión obtenida para \dot{G} hasta el momento tiene un tratamiento más riguroso ante un problema de crecimiento de fase idéntico a la ecuación 1.13, excepto que algunos términos son claramente definidos, quedando:

$$\dot{G} = \left[\frac{\lambda^2}{0.72 \lambda_\alpha \lambda_{Fe_3C}} \right] \frac{D_\gamma [C_{\gamma/\alpha}^\infty - C_{\gamma/Fe_3C}^\infty]}{[C_{Fe_3C} - C_\alpha] \lambda} \left[1 - \frac{\lambda_c}{\lambda} \right] \quad (1.17)$$

donde λ_α y λ_{Fe_3C} son respectivamente los espesores de las láminas de ferrita y cementita.

De acuerdo con la ecuación 1.16, \dot{G} , para una temperatura dada, es independiente del tiempo y se logra un máximo valor por debajo de la temperatura eutectoide.

La ecuación 1.15 sugiere que el recíproco del espacio interlaminar debe variar linealmente con la temperatura y ser cero a la temperatura eutectoide.

El coeficiente de difusión D_γ de las ecuaciones 1.13 y 1.17, corresponde al de la austenita promedio, cuando está transformándose la interfase. La magnitud en el coeficiente de difusión permanece constante por debajo de los 600°C, por lo que a esta temperatura es aplicable la siguiente relación:

$$\dot{G} \lambda^2 = \text{constante} \quad (1.18)$$

Las segregaciones del carbono a través de la ferrita se conoce como difusividad del C en α ; lo anterior es mucho mayor en α que en γ ; sin embargo, la difusión es dominada por un bajo gradiente de concentración ($C_{\alpha/\gamma} - C_{\alpha/Fe_3C}$). La segregación de soluto por difusión a través de la interfase puede llegar sustancialmente, dada la difusión de la misma, que es usualmente mayor que la que se conoce para el volumen, particularmente a baja temperatura.

A temperaturas por debajo de la eutectoide, el contenido de carbono de la perlita es menor que el de la composición eutectoide y es cerrado con C_{γ/Fe_3C}^∞ . Simplemente, la perlita que se forma en las aleaciones hipereutectoides por debajo de la temperatura eutectoide tiene más carbono que el de $C_{\alpha/\gamma}$. Así, la relación ($\lambda_\alpha / \lambda_{Fe_3C}$) es mayor en las aleaciones hiper y es menor en las hipo con respecto a la eutectoide.

En los aceros, la presencia de solutos sustitucionales puede influir considerablemente en la cinética de la transformación perlítica; como la difusividad de éstos es menor que la de los solutos intersticiales, hay cambios en la energía libre relativa y en la concentración de equilibrio en las fases coexistentes en la perlita. Generalmente, los elementos formadores de carburo:

Mn₂, Cr y Mo se encuentran en la cementita y los que no forman carburos se encuentran en la ferrita. Lo anterior sucede por difusión.

Los aceros hipoeutectoides al enfriarse y pasar por la línea A₃ muestran una red de ferrita la cual, al cruzar la línea A₁ genera, junto con la austenita que se ha transformado en perlita, un patrón Widmanstätten. La fracción de volumen de la ferrita es alta y aparece como un block de parches.

Los aceros hipereutectoides tienen un patrón final parecido a los hipo, sólo que al enfriar la austenita y cruzar la línea A_{cm} se forma una red de cementita proeutectoide y a su vez, al pasar A₁, se encuentra también perlita.

La red que forma los límites de grano precipita como placas sobre planos cristalográficos dentro de la producción de granos como estructura Widmanstätten, con la siguiente relación de Pitsch:

$$(001)_{Fe_3C} \parallel (225)_\gamma [100]_{Fe_3C} \parallel [\bar{5}54]_\gamma [010]_{Fe_3C} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_\gamma$$

Esta relación se genera entre la cementita proeutectoide y la austenita.

Entre la ferrita Widmanstätten y la austenita se da la relación de Kurdjumov-Sachs:

$$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha \langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 111 \rangle_\alpha$$

También es posible que se dé la relación Nishiyama-Wasserman para la ferrita y la austenita como sigue:

$$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha \langle 112 \rangle_\gamma \parallel \langle 011 \rangle_\alpha$$

1.3 La transformación Bainítica

La bainita consiste de partículas finas de carburo, embebidas en listones de ferritas, donde el contenido de carbono es normalmente mayor al que se encuentra concentrado en condiciones de equilibrio; a medida que decrece la temperatura de transformación, la forma de los listones de ferrita va siendo cada vez más lenticular.

Han sido distinguidos dos tipos de bainita.³ La bainita que se forma por encima de los 350°C, conocida como bainita superior, y la que se forma alrededor (por debajo) de los 350°C, conocida como bainita inferior. La superior consiste en listones de ferrita que forman grupos contiguos y paralelos. Cada listón contiene a su vez un número de listones más finos con pequeñas diferencias con sus vecinos en lo que a orientación se refiere. La densidad de dislocaciones en listones se incrementa

³ Honeycombe, R. W. K., "Steels-Microstructures and Properties", London Edward Arnold, (1981), in A. K. Jena and M. C. Chaturvedi, Ibid, (1992)

al disminuir la temperatura de transformación y es usualmente mayor que el contenido en la ferrita Widmanstätten.

En la bainita superior se encuentran finos precipitados de cementita dentro de las regiones paralelas a lo largo de los listones. La relación cristalográfica entre las fases de la bainita superior no es muy precisa; sin embargo, la relación cristalográfica entre los listones de ferrita y austenita es parecida a la de la perlita: Kurdjumov-Sachs y la relación de Pitsch, es decir, la primera se da entre la austenita y la ferrita Widmanstätten, y la segunda entre la cementita proeutectoide y la austenita.

La bainita inferior consiste en listones de ferrita, cuya subestructura es similar a la de los listones de la bainita superior; sin embargo, la densidad de dislocaciones es mucho mayor que la encontrada en la bainita superior, pero no llega a ser tan grande como la densidad que se mencionará más adelante para la martensita.

Los precipitados de carburo se encuentran dentro de los listones, a un ángulo aproximado de 60° con respecto al eje del listón. Dependiendo de la temperatura de reacción y del contenido de aleación, encontramos al carburo ϵ además de la cementita.

El único valor de la relación cristalográfica y de los planos habituales en la bainita inferior es el de la ferrita y la austenita, como sigue:

Relación de Nishiyama-Wasserman:

$$\{111\}_\gamma \parallel \{110\}_\alpha, \langle 112 \rangle_\gamma \parallel \langle 011 \rangle_\alpha$$

La dirección de crecimiento de los listones de ferrita es $\langle 111 \rangle_\alpha$, la relación de orientación entre los precipitados de carburo y la ferrita es a menudo la relación de Bagaryatski⁴:

$$(001)_c \parallel (211)_\alpha, [010]_c \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_\alpha, [100]_c \parallel [0\bar{1}\bar{1}]_\alpha$$

Se considera en esta relación a los carburos C y la ferrita templada.

El crecimiento de la bainita se da con el tiempo, de tal forma que los nuevos listones se ubican en los límites de grano, interior de los granos y otros sitios bainíticos que se formaron con anterioridad.⁵

No hay acuerdo entre los investigadores con respecto al mecanismo para la reacción bainítica. Posiblemente⁶ lo que sucede es que a temperaturas superiores

⁴ Jena, A. K. and Chaturvedi, M. C., "Phase Transformation in Metals", Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1992), pp. 212-214, 333-346, 400-430, ISBN 0-13-663055-3

⁵ Sperch, G. R., in "Decomposition of Austenite by Diffusional Processes", V. F. Zackay and H. I. Aaronson, Eds., New York: Interscience Publishers, (1962)

⁶IDEM 3

donde la difusividad del carbono es adecuada para que se reparta entre α y γ ; cuando crece el listón, el carbono tiende a acumularse en la austenita al estar ésta en la interfase α/γ . El crecimiento del listón continua conforme el carbono se difunde lejos de la interfase, dentro de γ . Cuando la concentración de C toma un valor crítico, precipita en las partículas de cementita en la frontera de los mismos. Cuando la temperatura ha bajado, la difusividad del carbón también lo hace y de ese modo es difundido por la interfase, con una migración continua.

La reacción de la bainita es dependiente del tiempo. Durante la transformación isotérmica el por ciento de bainita se incrementa con éste, y cuando se grafica muestra una curva senoidal. Sin embargo, la austenita no se descompone completamente, ya que puede permanecer así por meses conforme la temperatura de reacción decrece.⁷ La temperatura a la que la bainita puede formarse es designada como B_s y a la que la austenita es convertida en bainita B_f . La temperatura B_f es determinada por el contenido de aleación y se puede estimar usando la relación siguiente:

$$B_s(^{\circ}\text{C})=830-270(\%C)-90(\%Mn)-37(\%Ni)-70(\%Cr)-83(\%Mo)$$

1.4 La transformación Martensítica

Actualmente la definición más admitida de transformación Martensítica es la sugerida por Cohen, Olson y Clapp.⁸ "Es una transformación displaciva, de primer orden, con una deformación homogénea de red constituida principalmente por una deformación constante".

Una transformación es displaciva cuando no hay difusión y el movimiento de los átomos es muy pequeño respecto a las distancias interatómicas. No hay entonces cambios en la composición química.

Es de primer orden cuando durante la transformación las dos fases involucradas se diferencian claramente, y también por la existencia de una "histéresis", es decir, hay un intervalo de temperaturas donde ambas fases coexisten.

Hay dos tipos de transformaciones martensíticas en estado sólido: difusional y displaciva. Las transformaciones difusionales son aquéllas en las cuales una nueva fase puede ser formada sólo por el movimiento aleatorio de los átomos sobre distancias relativamente grandes. Es decir, existe difusión y hay cambio en la composición química. En contraste, la transformación displaciva no requiere de tales movimientos. En este caso los átomos se mueven de manera cooperativa para formar la nueva fase, desplazándose a distancias menores con respecto al parámetro de red, formando así una estructura cristalina más estable,

⁷ Heheman, R. F., in "Phase Transformation", ASM, (1970), p. 397

⁸ Olson, M., Cohen, G. B., Clapp, P. C., "On the Classification of Displacive Phase Transformations". Proceeding of the International Conference on Martensitic Transformation, Cambridge, Massachusetts, USA, (1979), pp. 1-11

pero sin cambio en la composición química de la matriz. Debido a que no es necesaria una migración atómica, la transformación displaciva generalmente progresa en una forma independiente del tiempo con un movimiento de la interfase, entre las dos existentes, limitado sólo por la velocidad del sonido⁹ en el material. Las transformaciones martensíticas son generalmente del segundo tipo y se forman por enfriamiento rápido de una fase de alta temperatura llamada fase "madre" o austenita.

I.4.1 Temperaturas de transformación

Todas las transformaciones de tipo martensítico tienen temperaturas características que definen los puntos de inicio y fin de la transformación (ver figura I.4).

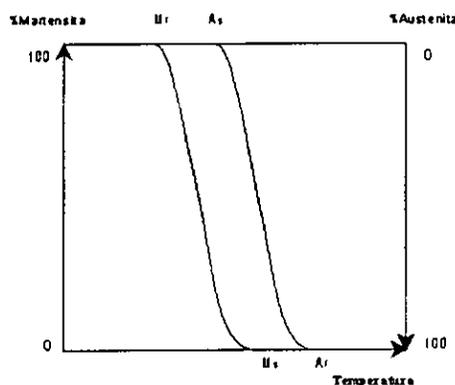


Figura I.4. Ciclo de transformación martensítica

Las temperaturas M_s y M_f corresponden al principio y al fin de la transformación directa: austenita \rightarrow martensita. De la misma manera A_s y A_f están definidas como el principio y el fin de la transformación inversa: martensita \rightarrow austenita. En las aleaciones metálicas estos cuatro puntos de transformación dependen esencialmente de la composición química y de la historia térmica que hayan sufrido las aleaciones.

El porcentaje de fase transformada, representado en el eje "Y" de la figura I.4, se obtiene generalmente integrando el pico de la entalpía de transformación (en DSC Calorimetría Diferencial de Barrido) considerando que la fracción de fase transformada es proporcional al calor desprendido durante la misma. En ese contexto, la definición más aceptada de la temperatura M_s corresponde al 10% de martensita transformada. Si observamos las

⁹IDEM 3

temperaturas a las que ocurre M_s (100% martensita) podemos ver en la figura 1.5 que corresponde al rango entre 220° y 280° C para este caso.

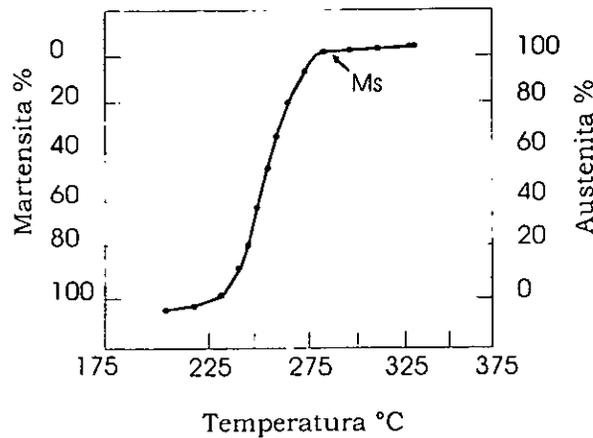


Figura 1.5. Temperaturas para la transformación martensítica de un acero de baja aleación (0.4% C)¹⁰

Asimismo, pueden utilizarse los valores de cualquier propiedad física que sufra una discontinuidad durante la transformación. Por ejemplo, en los ensayos de resistividad eléctrica o bien del cambio en el flujo de calor a través del material (cambio en la conductividad térmica) se pueden determinar las temperaturas de transformación. Una gráfica en la que se usó el cambio en la resistividad eléctrica para encontrar las temperaturas de transformación se muestra en la figura 1.6.

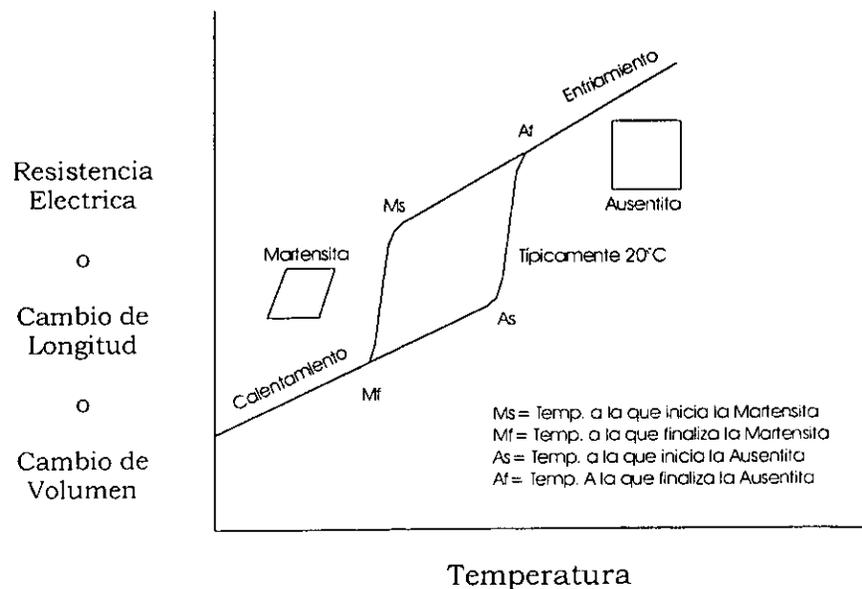


Figura 1.6. Gráfica típica de una propiedad, como la resistividad eléctrica, en función de la temperatura de transformación martensítica¹¹

¹⁰ Grange, R. A. and Stewart, H. M., Trans. AIME, Vol. 167, (1946), p. 467

I.4.2 Clasificación

Según la amplitud de la histéresis las transformaciones martensíticas pueden ser clasificadas como de tipo brote (burst), o bien de tipo termoelásticas.

Las transformaciones de tipo burst tienen una histéresis importante debido a que la deformación producida durante la transición es bastante grande, según se muestra en la figura 1.7 (a). Por otro lado, la rapidez de transformación puede alcanzar la velocidad del sonido dentro del material. El acero es un buen ejemplo de este material presentando la característica mencionada.

Las transiciones termoelásticas tienen una histéresis débil, lo que explica el por qué son reversibles. Este crecimiento se realiza mediante una sucesión de posiciones de equilibrio, en función de las fuerzas que están presentes: la motriz debido a la diferencia de energía libre entre las dos fases, y la resistiva debido a la energía elástica almacenada y a la energía de la interfase. La rapidez de crecimiento está gobernada por la del enfriamiento.¹²

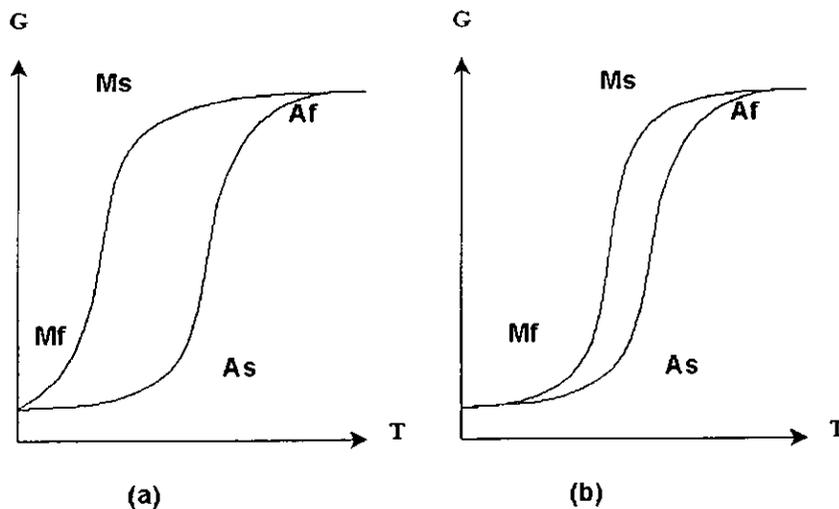


Figura 1.7. Tipos de transformaciones martensíticas
 a) Transiciones tipo burst
 b) Transiciones termoelásticas

¹² Honeycombe, R. W. K., "Steels-Microstructures and Properties", London Edward Arnold, (1981), in A. K. Jena and M. C. Chaturvedi, *Ibid.*, (1992)

¹³ Federzoni, L., "Etude d'un Acier Inoxydable à Memorie de Forme", Thèse: Sci. Inst. Nat. Sc. Appl. Lyon, (1993), p. 265

1.4.3 Cinética

La transformación de fase martensítica ocurre mediante dos pasos: la nucleación y el crecimiento subsecuente.

1.4.3.1 Nucleación

La nucleación es el conjunto de fenómenos que preceden y conducen a la aparición del primer volumen de martensita a partir de la austenita. La nucleación se da por etapas sucesivas desde una de coherencia total hasta otra de incoherencia, donde se forma una superficie entre la matriz y la nueva fase.

La nucleación homogénea corresponde a la formación de los núcleos de martensita dentro de la austenita, sin la ayuda de imperfecciones de red o sitios de nucleación diferentes a la austenita misma. En la teoría clásica de la nucleación homogénea, la energía para activar la nucleación proviene sólo de las fluctuaciones térmicas. Pero esta energía calculada es dos órdenes de magnitud más grande que las presentadas por las martensitas termoelásticas. Es claro que la nucleación debe ser heterogénea.

La nucleación heterogénea necesita sitios de nucleación preferencial, donde la energía necesaria para formar un núcleo es menor que la requerida para la nucleación homogénea. Los sitios de nucleación preferencial pueden ser las imperfecciones de la estructura de la fase austenítica.

Cohen considera que hay embriones preexistentes en la matriz y da las condiciones de crecimiento de esos embriones¹³. Este es entonces un modelo de crecimiento. Desde el punto de vista del autor estos embriones consisten en un elipsoide aplastado con una interfase semicoherente con la matriz, constituidos de bucles de dislocaciones. Pero los embriones necesarios de tamaño 60 nm (en el caso del Fe-Ni) nunca han sido observados, a pesar de numerosos intentos en microscopía electrónica y topografía X.

Kajiwara demostró que en las aleaciones de Fe-Ni, Fe-Ni-C, Fe-Cr-C, el acomodamiento de la deformación plástica debida al cambio de forma en la austenita es un paso primordial de la nucleación. Él reportó que las dislocaciones por sí mismas no participan como sitios de nucleación favorable, sino más bien para acomodar plásticamente la deformación.¹⁴

Easterling y Tholen consideran la interacción elástica entre las dislocaciones preexistentes y un germen de martensita. Estos grupos de dislocaciones forman sitios de germinación de martensita convenientes. Su campo de deformación puede relacionarse favorablemente respecto al campo

¹³ Cohen, M., "Nucleation of Solid-state transformations of the Metallurgical Society of AIME", (1958), pp. 171-183

¹⁴ IDEM 7

de la deformación de Bain, y disminuir así la barrera energética de la germinación. Aquí, las dislocaciones no participan en la transformación más que a través de su campo de deformación. Esos autores notaron que la energía de deformación del embrión disminuye por maclado durante su crecimiento; posteriormente, éste se prosigue mediante un mecanismo de deslizamiento de dislocaciones en la interfase. Aquí también el maclado disminuye la energía necesaria.¹⁵

Más tarde Olson y Cohen propusieron una teoría a partir de los defectos cristalinos de la matriz, donde la martensita aparece durante las etapas sucesivas partiendo de un estado de coherencia total y llegando a un estado de incoherencia. La primera etapa de falla es la disociación de dislocaciones. El volumen contenido en el interior de éstas se convierte en el germen de martensita.¹⁶

Recientemente, Guénin ha desarrollado un modelo de nucleación de la martensita basado en el concepto de "modo suave localizado". La nucleación de la martensita tendría lugar en las zonas mecánicamente inestables, situadas en la proximidad de los defectos de la red, siendo las dislocaciones el principal tipo de defecto.¹⁷

Esos diferentes modelos presentan el importante papel que tienen los defectos y particularmente las dislocaciones. Numerosos estudios se han realizado, desde el punto de vista experimental, con el fin de visualizar los primeros estados de la nucleación. Últimamente se ha podido confirmar que la nucleación de la martensita es heterogénea y se lleva a cabo muy cerca de sitios particulares (inclusiones, concentración de dislocaciones, defectos de superficie): S. Muto mediante microscopía electrónica en Fe-Pt, Saburi y Nenno para la aleación Ti-Ni-Cu, Jourdan y colaboradores para el Titanio en topografía X.¹⁸

1.4.3.1 Caso particular en la nucleación de una partícula de martensita

A continuación haremos el análisis de los efectos y la manera como nuclea una partícula de martensita.

En el caso de una partícula isotrópica con una fase completamente coherente y la matriz también isotrópica, la energía de deformación por dilatación es independiente de la forma. Es aplicable la siguiente relación (para las mismas constantes elásticas en la partícula y en la matriz):

¹⁵ Easterling, K. E., Tholen, A. R., "The Nucleation of Martensite in Steel", *Acta Metall.*, Vol. 24, (1976), pp. 333-341

¹⁶ Olson, M., Cohen, G. B., "A Mechanism of Martensite Nucleation", *Metall. Trans. A*, Vol. 7^a, (1976), pp. 1915-1923

¹⁷ Guénin, G., Clapp, P. C., "New Developments of the Localized Soft Mode for Martensitic Nucleation", proceedings of the International Conference of Martensitic Transformations, ICOMAT, Nava (Japan), (1986), pp. 171-179

¹⁸ Jourdan, C., Gastaldi, J., Grange, G., "Heterogeneous Nucleation During the Titanium $\alpha' \leftrightarrow \beta$ Transformation Studied by Synchrotron X-Ray Topography", *Acta Metall.*, Vol. 36, N° 11, (1988), pp. 2979-2987

$$\Delta g_s = \frac{Y\varepsilon^2}{1-\nu} \tag{1.19}$$

donde Y es el módulo de Young, ν es la relación de Poisson, y ε es la tensión libre de deformación para la transformación lineal. Cuando la deformación por la transformación no es forzada, entonces $(\Delta V/V) \cong 3\varepsilon$, donde ΔV es el cambio en el volumen molar hecho por la transformación, y V es el volumen molar del embrión.

Cuando toda la disgregación δ es tomada como deformación:

$$\varepsilon = \delta \tag{1.20}$$

entonces la ecuación 1.19 puede ser escrita como:¹⁹

$$Y = 2G(1+\nu) = 9k / \left(1 + \frac{3k}{G}\right) = 3k(1-2\nu) \tag{i}$$

$$G = \frac{3(1-2\nu)k}{2(1+\nu)} \tag{ii}$$

$$k = \frac{Y}{9 - \frac{3Y}{G}} \tag{iii}$$

$$\nu = \frac{1 - (2G/3k)}{2 + (2G/3k)} \tag{iv}$$

donde k es el módulo volumétrico, ν es para una sustancia isotrópica de 0.25 [aunque para la mayoría de los metales es 1/3, (0.33 para el acero al carbón y 0.28 para los aceros inoxidables)] y donde G es el módulo elástico de corte.

$$\Delta g_s = \frac{Y\delta^2}{1-\nu} = \frac{2G(1+\nu)\delta^2}{1-\nu} \tag{1.21}$$

donde G es el módulo elástico de corte.

Sustituyendo a ν por 1/3 en la ecuación anterior:

$$\Delta g_s \cong 4G\delta^2 \tag{1.22}$$

Si la matriz es incompresible y la partícula es blanda:

¹⁹ Dieter, G. E., "Mechanical Metallurgy", New York: Mc Graw Hill Book Co., (1976)

$$\Delta g_s \cong \frac{3Y\varepsilon^2}{2(1-2\nu)} \quad (1.23)$$

Cuando Y y ν corresponden a la partícula. Si la matriz es blanda y la partícula es incompresible:

$$\Delta g_s \cong \frac{3Y\varepsilon^2}{1+\nu} \quad (1.24)$$

Cuando Y y ν corresponden a la matriz, la ecuación (1.24) puede ser escrita como:

$$\Delta g_s = 6G\delta^2 \quad (1.25)$$

Si hacemos la partícula en forma de oblea elipsoidal* con un espesor de $2c$ y un radio a (ver figura 1.8) y si las constantes de la matriz y de la partícula son iguales, la energía de deformación es dada por la expresión siguiente:²⁰

$$\Delta g_s = \left[\frac{Y\varepsilon^2}{1+\nu} \right] \left[\frac{\pi(2-\nu)}{4(1-\nu)} \left(\frac{c}{a} \right) \right] \quad (1.26)$$

donde ε es la tensión libre por deformación cortante.

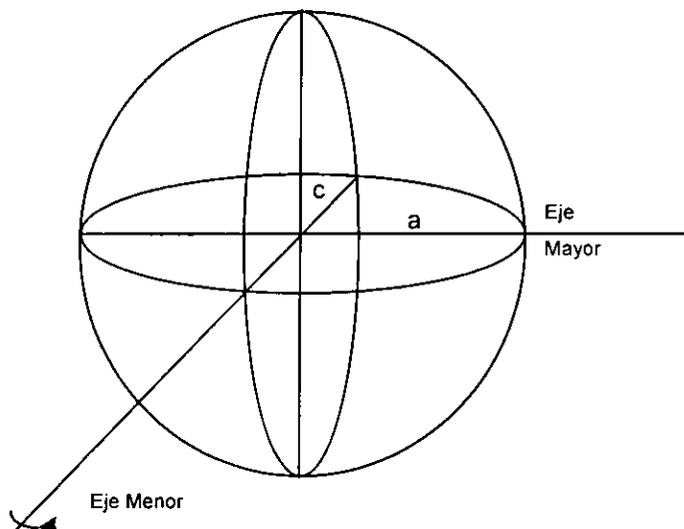


Figura 1.8. Oblea elipsoidal. *El elipsoide es igual a un esferoide generado por la rotación de una elipse alrededor de sus ejes.

²⁰ Russel, K. C., "Metallurgical Trans.", Vol. 2, (1971), p. 5

Si se considera completamente coherente la austenita en un acero de alto carbono, la energía de deformación asociada con la transformación martensítica puede ser calculada, considerando que existiera una deformación constante de 0.2 y una expansión de 4%.

La energía total de deformación es la suma de la energía generada por la deformación al dilatarse, más la energía de deformación por corte. La tensión libre lineal por la deformación al transformarse es (0.04/3) y la tensión libre por la cortante de deformación es (0.2/2).

Tomando $Y=19.4 \times 10^{11}$ dinas/cm² para ambas fases, $\nu = 0.25$ y $(c/a) \cong 0.05$, utilizando las ecuaciones 1.19 y 1.26:

$$\Delta g_s = 1.335 \text{ J/mol}$$

En la etapa embrionaria la energía de superficie domina sobre la energía libre total, ya que la partícula es muy pequeña. Por lo tanto, el sistema escoge las interfases coherentes con baja energía de superficie. Como las partículas están asociadas con la energía de deformación que se incrementa conforme crece el tamaño de la partícula, el sistema tiene tendencia a ocupar el estado de mínima energía libre. Por esto, los incrementos en el tamaño de las partículas tienden a reducir la energía de deformación por la pérdida de coherencia. Con cierto tamaño de partícula, i_c o R_c la partícula pierde coherencia:

$$\left[i(V/N)(\Delta g_c + \Delta g_s) + bi^{2/3}\gamma_1 \right]_{coh} > \left[i(V/N)\Delta g_c + bi^{2/3}\gamma_2 \right]_{incoh}$$

donde los subíndices 1 y 2 especifican la completa o incompleta coherencia respectivamente, V es el volumen molar, N es el número de átomos por unidad de volumen y b es el factor de forma.

Cuando se llega al tamaño crítico:

$$i_c(V/N)(\Delta g_c + \Delta g_s) + bi_c^{2/3}\gamma_1 = i_c(V/N)\Delta g_c + bi_c^{2/3}\gamma_2$$

ó

$$i_c = \left[\frac{b(\gamma_2 - \gamma_1)}{(V/N)\Delta g_s} \right]^3 \tag{1.27}$$

Sustituyendo la expresión por b de una partícula esférica:

$$R_c = \left[\frac{3(\gamma_2 - \gamma_1)}{\Delta g_s} \right] \tag{1.28}$$

así el núcleo generalmente tiende a ser coherente.

La energía libre de formación del embrión, ΔG es dada por:

$$\Delta G = \left(4/3 \pi a^2 c\right) \left[\Delta g_c + A(c/a)\right] + 2\pi a^2 r \quad (1.29)$$

donde la energía de deformación por unidad de volumen es una constante escrita como $A(c/a)$. Además $4/3 \pi a^2 c$ es el volumen del embrión y πa^2 es su área. La energía libre de formación, el tamaño y la forma crítica del embrión, son obtenidos por:

$$\left(\partial \Delta G / \partial a\right) = \left(\partial \Delta G / \partial c\right) = 0 \quad (1.30)$$

entonces,

$$\Delta G^* = \frac{32\pi A^2 \gamma^3}{3(\Delta g_c)^4} \quad (1.31)$$

$$c^* = -\frac{2\gamma}{\Delta g_c} \quad (1.32)$$

$$a^* = -\frac{4A\gamma}{(\Delta g_c)^2} \quad (1.33)$$

Para el núcleo, por lo tanto, el embrión crítico puede crecer por el mecanismo de la transformación martensítica, la cual no requiere de activación térmica; entonces, la proporción de la nucleación homogénea, es dada por:

$$\dot{N} = N\nu \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (1.34)$$

donde N es el número de átomos por unidad de volumen y la energía de activación, ΔG^* se calculó usando los valores convertidos en A, Δg_c y γ .

El autor a que hacemos referencia²¹ infiere que la nucleación de la martensita es heterogénea debido a que sus cálculos establecen un valor de $\Delta G^* = 6 \times 10^3 eV (6 \times 10^5 KJ/mole)$, la cual es aproximadamente 10^5 kT tiempos a la temperatura M_s . La alta energía de activación (poco razonable) sugiere que la nucleación de la martensita es improbable.

²¹ Shewmon, P. G., "Transformations in Metals", New York: Mc Graw Hill Book Co., (1969)

La formación de la martensita isotérmica es controlada por la nucleación. La expresión para la nucleación de la estructura lenticular es la siguiente:

$$\left(\frac{dN_n}{dt}\right) = N_h \nu \exp(-Q^*/RT) \quad (1.35)$$

donde N_n es el número de núcleos o placas de martensita por unidad de volumen, N_h es el número de sitios de nucleación por unidad de volumen, ν es la frecuencia de vibración, y Q^* es la energía de activación para la nucleación. Haciendo N_i igual al número de sitios de nucleación por unidad de volumen, inicialmente presente en la fase madre conforme la transformación progresa, se ha demostrado que en la parte de la matriz donde se forma un primer embrión de martensita sigue después la formación de todo un conjunto de embriones de un mismo tipo.²² Por lo anterior se presume que los sitios de nucleación son creados en la región con disturbio alrededor de la placa de martensita. Éste es conocido como el efecto autocatalítico, que es el responsable de la nucleación adicional, el cual se incrementa a medida que lo hace la fracción de volumen de la martensita.

Poniendo a los sitios adicionales creados por unidad de volumen a partir de la austenita PY donde P es el número de sitios creados por unidad de volumen de la martensita (factor autocatalítico) y Y es la fracción de volumen de la martensita, el número de sitios creados por unidad de volumen de la fase madre es (Y/\bar{Y}) donde \bar{Y} es el promedio de sitios lenticulares; por lo tanto, el número de sitios de nucleación por unidad de volumen de la martensita está dada por:

$$N_h = \left[N_i + PY - (Y/\bar{Y}) \right] [1 - Y] \quad (1.36)$$

Sustituyendo en la ecuación 1.35 la relación de nucleación será:

$$\dot{N} = \left(\frac{dN_n}{dt} \right) \left(\frac{1}{1 - Y} \right) = \left[N_i + Y \left(P - \frac{1}{\bar{V}} \right) \right] \nu \exp(-Q^*/RT) \quad (1.37)$$

Los parámetros Y , N_n , \bar{V} y \dot{N} pueden ser medidos experimentalmente, N_i se puede calcular cuando se trata de partículas pequeñas (10^7 cm^{-3}), por lo cual los parámetros restantes P y Q^* necesitan determinarse con la razón de transformación:

$$\frac{dY}{dt} = \left(\frac{dN_n}{dt} \right) \bar{V} \quad (1.38)$$

²² Pali, S. R. and Cohen, M., "Acta Metallurgica", Vol. 19 (1971), p. 1327

donde V es el volumen del cuerpo martensítico cuando la fracción Y toma el valor adecuado y tiene la temperatura de reacción. En la aleación Fe-Ni-C ha sido reportado el valor de \bar{V}^{23} el cual permanece independiente de Y y de la temperatura de reacción. Por lo tanto, toma un valor igual al de V ; sin embargo, hubo una corrección cuando se hicieron muchas más mediciones para demostrar que \bar{V} sí es una función de Y , tal como lo señala la ecuación (1.38), para la reacción de temperatura. Así:

$$V = (dY/dN_n) = d(N_n \bar{V})/dN_n = \bar{V} + d\bar{V}/d \ln N_n \quad (1.39)$$

en la cual V puede ser calculada a partir de los datos experimentales de \bar{V} .

Sustituyendo en la ecuación (1.38) las ecuaciones (1.37) y (1.39):

$$(dy/dt) = \left[Ni + Y \left(P - \frac{1}{V} \right) \right] [1 - Y] V \exp(-Q^*/RT) \times [\bar{V} + d\bar{V}/d \ln N_n] \quad (1.40)$$

donde todos los parámetros P y Q^* son conocidos.

La ecuación 1.40 puede ser numéricamente integrada para obtener valores de P y Q^* por la curva apropiada con los datos de la fracción de volumen. La figura 1.9 muestra que el valor apropiado es muy bueno con un Q^* de 42 KJ/mole y un factor autocatalítico $P=10^{10}/\text{cm}^3$. Estos valores pueden ser sustituidos en la ecuación 1.37, para calcular la proporción de nucleación.

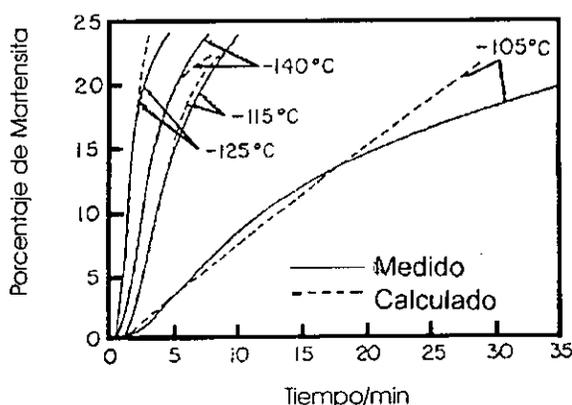


Figura 1.9. Curvas de transformación experimental y calculado para la aleación Fe-24Ni-3Mn a varias temperaturas de reacción (en los cálculos, P se da en sitios por cm^3 y Q^* en KJ/mole)²⁴

²³ Mc Murtie, D. G. and Magee, C. L., "Met. Trans.", Vol. 1, (1970), p. 3185

²⁴ Mañosa, L., Planes, A., Rouby, D., Fleischmann, P., Mac Quen, J. L. and Morin, M., "On the Origin of Acoustic Emission During Thermoelastic Martensitic Transformations", Proceeding of the European Conference on Martensitic Transformation in Science and Technology, Bochum (Alemania), (1989), pp. 313-318

A la fecha, aún no queda bien establecida la naturaleza de cada sitio de nucleación. Se ha postulado que es posible crear estructuras similares a la martensita en pequeñas regiones de la fase madre por la interacción de las dislocaciones; por ejemplo, el plano de corte más adecuado en la familia de los cristales Fcc en los planos $\{111\}$ con las direcciones $\langle 112 \rangle$. El hecho anterior puede generar, de esta manera, una estructura similar a la Bcc. Así, cada región puede cambiar su estructura formando un arreglo interfaseal, asumiendo la forma esferoidal.

Es probable que el embrión sea capaz de tener un espontáneo crecimiento que sea el que empuja las dislocaciones hacia un tamaño crítico.

I.4.3.2 Crecimiento

El período de desarrollo y propagación de la martensita, una vez formados los primeros gérmenes, se realiza por el movimiento de interfases, algunas veces muy lentos y otras muy rápidos. Mediciones de emisión acústica han mostrado que durante un enfriamiento lento las interfases progresan con saltos muy rápidos, aún si la velocidad global aparentemente es débil.²⁵ Tal parece que la velocidad máxima de propagación de las interfases es una fracción importante de la velocidad del sonido: 60% de esta velocidad por ejemplo en aleaciones de Cu-Zn-Al.

La correspondencia estructural de la austenita FCC y la martensita bct puede ser escrita como:

$$[001]_{fcc} \parallel [001]_{bct}, [\bar{1}\bar{1}0]_{fcc} \parallel [100]_{bct} \text{ y } [110]_{fcc} \parallel [010]_{bct}$$

Una rotación de 45° de los ejes $[001]_{FCC}$ hace que éstos se muevan hacia los de la martensita.

Sin embargo, la proporción $(c/a) = \sqrt{2}$ es mucho mayor que la bct en la martensita (ver figura I.10).

²⁵ IDEM 22

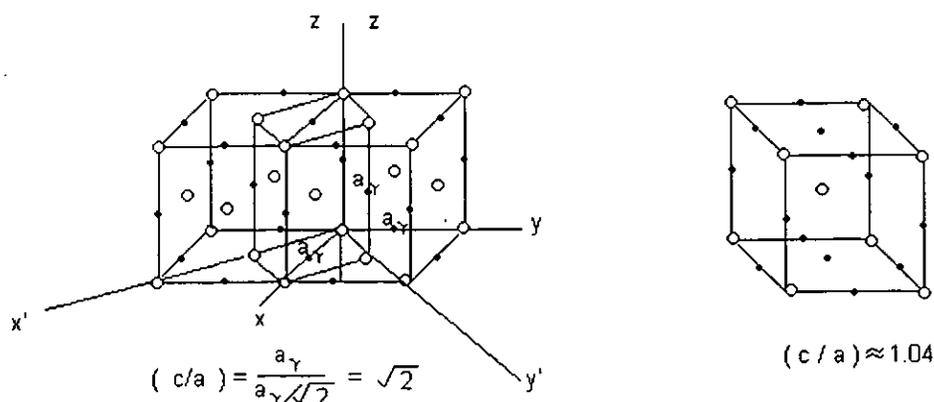


Fig. 1.10

- (a) La celda unitaria bct se obtuvo por el movimiento de ejes en la estructura FCC, los puntos negro simulan el carbón
- (b) Celda unitaria bct de la martensita²⁶

De lo anterior se puede deducir que si la estructura Fcc es comprimida a través de la dirección [001] y ligeramente expandida en las direcciones $[\bar{1}10]$ y [110], se puede transformar ésta en una bct.

Esto se denomina "distorsión de Bain"²⁷ y explica que para que se genere una estructura nueva es necesario que los átomos tengan una posición que no se salga del plano cuando la deformación ocurre. Así, la nueva estructura puede ser producida por simple cizalladura a través del deslizamiento o por medio de torcedura que genera planos sin distorsión y sin rotación.

1.4.3.2.1 Proceso atómico en la interfase

La transformación de la interfase enlaza a la fase madre con la nueva. Como esta interfase no es estática, los átomos se mueven de una manera cooperativa para producir así la martensita que va acompañada del cambio de forma correspondiente.

Anteriormente se especificó que la nucleación con el crecimiento genera interacción de dislocaciones que obstaculiza la continuidad en su movimiento (ver figura 1.11).

²⁶ Bain, E. C. and Paxton, H. W., "Alloying Elements in Steel", ASM, (1966), p. 34

²⁷ IDEM 26

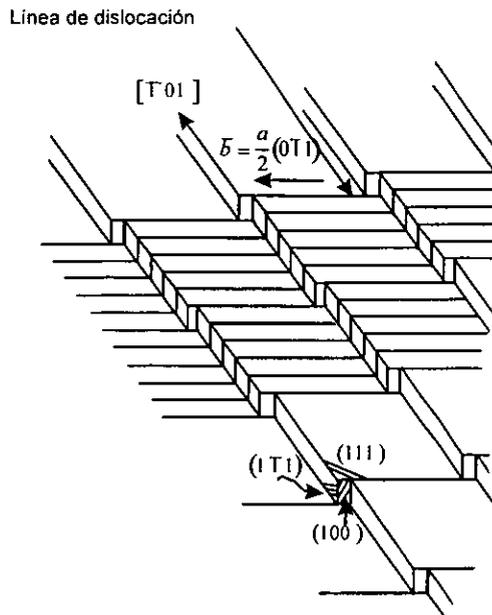


Figura I.11. Representación esquemática de la estructura de interfase en la austenita²⁸

Del movimiento de las dislocaciones resulta el avance de la transformación de la interfase. Cada estrato corresponde a un plano $\{111\}$ de Fcc. Los estratos son distinguibles sobre las bases de la posición atómica con respecto a los estratos vecinos. La secuencia de los estratos es descrita como, abc, abc... Si se tratara de una celda hexagonal, la secuencia sería ab, ab...

I.4.3.2.2 Cinética del crecimiento

Se relacionó con anterioridad a la velocidad de crecimiento de la martensita con la velocidad del sonido ($1/3$). Se dijo también que el embrión de martensita se agranda rápidamente, que el tamaño de la zona lenticular está determinado por los obstáculos en el crecimiento (límites de grano, sublímites y otras placas de martensita en crecimiento), lo anterior hace que la matriz pierda coherencia. Cuando el promedio de energía libre para el crecimiento es moderado, las zonas lenticulares dejan de crecer.

Conforme la martensita se incrementa la fase madre es dividida en pequeñas regiones incluidas dentro de la misma zona, de manera que su tamaño es cada vez menor a medida que la transformación progresa (fenómeno de Burst). En la figura I.9 se describió la derivación entre la fracción de volumen isotérmica de la martensita con respecto al tiempo. El incremento inicial en la razón de transformación es atribuido al efecto

²⁸ Wayman, C. M., in "Phase Transformations in Ferrous Alloys", A. R. Marder and J. I. Goldstein, Eds., AIME, (1984), p.

autocatalítico. Conforme la transformación progresa, el decremento en la magnitud de \bar{V} genera un $(P - 1/\bar{V})$ negativo. Consecuentemente la relación de transformación en esta etapa tiende a caer.

La fracción de volumen de la martensita atómica es una función de la temperatura a la que la muestra es enfriada. A baja temperatura la fuerza dirigida es alta y el número de núcleos también lo es. Si se considera que el incremento en el número de núcleos por unidad de volumen de la austenita es proporcional a la fuerza direccional (energía libre negativa)²⁹, entonces:

$$dN'_n = -k_4 d(\Delta G) \quad (1.41)$$

donde N'_n es el número de núcleos por unidad de volumen en la austenita y k_4 es una constante. El incremento en la fracción de volumen de la martensita dy es dado por el producto del incremento en el número de núcleos por unidad de volumen de la muestra y en el volumen promedio V de los bloques de martensita. El volumen en la fase madre es $(1 - Y)$:

$$dy = (1 - Y) dN'_n V \quad (1.42)$$

donde la ecuación (1.41) y escribiendo $(d(\Delta G)/dT)dT$ por $d(\Delta G)$, y considerando que $y=Y$:

$$\frac{dY}{1 - Y} = -k_4 V [d(\Delta G)/dT] dT \quad (1.43)$$

La ecuación anterior puede ser integrada dando la dependencia de la temperatura de V , asumiendo que \bar{V} es una constante $V = \bar{V}$. Por lo tanto, la integración de la ecuación 1.43 para $T = M_s$ donde $Y=0$ y T nos da:

$$\ln(1 - Y) = -k_4 \bar{V} (d\Delta G/dT) (M_s - T) \quad (1.44)$$

La gráfica $\log(1 - Y)$ contra $(M_s - T)$ en la figura 1.12 muestra la validez de la ecuación cinética. La ecuación 1.43 y la figura senoidal 1.12 son consistentes con la relación derivada de la ecuación 1.44:

$$Y = 1 - \exp[-\bar{V} k_4 (d\Delta G/dT) (M_s - T)] \quad (1.45)$$

²⁹ Magee, C. L., "Phase Transformations", ASM, (1970), p. 115

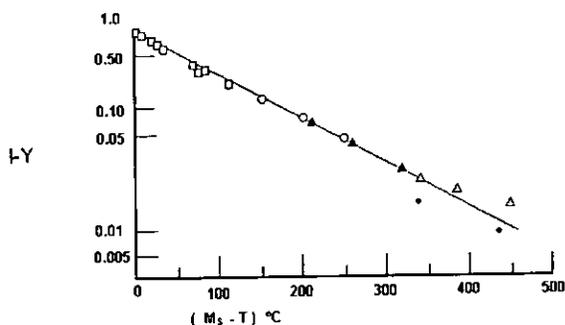


Fig. I.12. Información respecto a cinco aceros graficada de la ecuación 1.44³⁰

La cinética de transformación general puede ser alterada considerablemente por la deformación plástica, también por los esfuerzos aplicados y por la proporción del tiempo para una temperatura de transformación. La deformación plástica de la matriz incrementa la relación de nucleación; por lo tanto, se incrementa la fracción de volumen de martensita para una temperatura dada e induce la formación de esta fase, por debajo de la temperatura M_s . Sin embargo, después de una ligera deformación plástica, los defectos creados en la matriz pueden obstruir el crecimiento de las zonas lenticulares y reducir la temperatura M_s .

Finalmente señalaré que la predicción del inicio de la transformación martensítica tiene más de cincuenta años y aún hoy en día este aspecto sigue impreciso.

En 1946 Grange³¹ propuso la ecuación siguiente:

$$M_s(^{\circ}F) = 1000 - (650x\%C) - (70x\%Mn) - (35x\%Ni) - (70x\%Cr) - (50x\%Mo)$$

Después Steven³² señaló que para un acero de alto carbón o con aleación, la proporción era:

$$M_s(^{\circ}C) = 561 - 474(\%C) - 33(\%Mn) - 17(\%Ni) - 17(\%Cr) - 21(\%Mo)$$

En 1982 Leslie³³ consideró al nitrógeno y el cobre junto con los otros elementos, como sigue:

³⁰ IDEM 26

³¹ Grange, R. A. and Stewart, H. M., Metals Technology, (1946)

³² Steven, W. And Haynes, A. G. J. Iron Steel Inst., pp. 183-349, (1956)

³³ Leslie, W. C. "The Physical Metallurgy of Steels", McGraw-Hill, p. 336, (1982), ISBN 0-07-066385-8

$$M_s(^{\circ}\text{C})=561-474(\% \text{C})-33(\% \text{Mn})-17(\% \text{Ni})-17(\% \text{Cr})-21(\% \text{Mo})$$

En 1982 Leslie³³ consideró al nitrógeno y el cobre junto con los otros elementos, como sigue:

$$M_s(^{\circ}\text{C})=502-810(\text{C})-1230(\text{N})-13(\text{Mn})-30(\text{Ni})-12(\text{Cr})-54(\text{Cu})-46(\text{Mo})$$

Al tocar este tema es conveniente cerrar los comentarios indicando que también la deformación plástica puede iniciar la transformación martensítica, ésta se denota como M_d la cual indica igualmente el grado de deformación con el que se da. Por ejemplo, M_{d30} que señala que hubo una deformación verdadera de 0.30 para obtener un 50% de la transformación. Angel³⁴ propuso que M_d se calculara de la misma forma que lo hicimos para M_s de la manera siguiente:

$$M_{d30}(^{\circ}\text{C})=413-462(\text{C}+\text{N})-9.2(\text{Si})-8.1(\text{Mn})-13.7(\text{Cr})-9.5(\text{Ni})-18.5(\text{Mo})$$

³³ Leslie, W. C. "The Physical Metallurgy of Steels", McGraw-Hill, p. 336, (1982), ISBN 0-07-066385-8

³⁴ Angel, J., J. Iron Steel Inst., (1954), pp. 177-165

Capítulo Segundo



*Fundamentos para los Aceros
de Doble Fase*

CAPÍTULO SEGUNDO

FUNDAMENTOS PARA LOS ACEROS DE DOBLE FASE

En este capítulo se comentarán diferentes aspectos que fundamentan el uso de los aceros bifásicos; se abordará la clasificación más importante y se explicará el manejo y el control de la doble fase.

II.1 Tipos de aceros de doble fase más importantes

La doble fase en los aceros puede estar constituida principalmente de la siguiente manera: ferrita-perlita, ferrita-martensita y ferrita-austenita. En este trabajo se considerará principalmente a la pareja ferrita-martensita, pero antes nos introduciremos en el tema conforme fue evolucionando; es decir, primero se explicará la doble fase en los aceros al carbono, después en los aceros de alta resistencia baja aleación (HSLA, High-Strength, Low-Alloy), hasta llegar a los inoxidables.

II.1.1 Aceros al carbón de doble fase

Cuando se empezó a tocar el tema de los aceros bifásicos hubo un gran interés, debido a que mostraron una mejor formabilidad, mayor resistencia y un menor costo, principalmente en productos laminados.

Los detalles estructurales consistieron en islas de martensita dentro de una matriz ferrítica; ésta fue desarrollada con el calentamiento en la región $\alpha+\gamma$ con un enfriamiento brusco que promovía la transformación de la austenita en martensita y con su respectivo revenido, para proporcionarles la ductilidad que requerían. Estos aceros se caracterizaron por un bajo límite de fluencia y un rápido endurecimiento por trabajo.¹

El bajo límite de proporcionalidad es originado por los esfuerzos residuales que surgen a raíz de la transformación de la austenita en martensita y un elevado exponente de endurecimiento por deformación, es típico de las aleaciones que contienen una dispersión de partículas relativamente duras (M) dentro de una matriz blanda (α).

II.1.2 Aceros HSLA bifásicos

Los aceros HSLA² pueden ser producidos por rolado en caliente con un rango de 290-550MPa en su resistencia a la fluencia y 415-700MPa en su resistencia última a la tensión.

Los mecanismos por los cuales estos aceros logran el comportamiento anterior son:

1. El refinamiento de grano
2. Precipitación
3. Subestructura de dislocaciones
4. Fortalecimiento por solución sólida
5. Envejecimiento por deformación

Las condiciones anteriores pueden implicar:

1. El apoyo en la microaleación (con la presencia de carburos y nitruros)
2. Control del rolado
3. Control del enfriamiento, y
4. Control en la forma de las inclusiones

¹ Bailey, D. J. y R. Stevenson, Met Trans. A. 10^o:47 (1979)

² High-Strong, Low-Alloy Steel and High-Strength Intermediate Manganese Steel, AISI Steel Products Manual (1967)

Los aceros HSLA fueron populares en los años 50's, fecha en la que el niobio tuvo un precio accesible; con la adición de este elemento se pudo controlar el tamaño de grano. Por otra parte, controlando también el contenido de carbón fue posible obtener chapas con estructura bainítica en el proceso de rolado en caliente.

Los aspectos anteriores tuvieron influencia para incrementar el rango en el límite de fluencia entre 450 y 900 MPa. Las condiciones de enfriamiento fueron igualmente controladas reduciendo la temperatura para el inicio de la transformación bainítica B_s . Las modificaciones a la composición química fueron propuestas por Steven³ de la manera siguiente:

$$B_s(^{\circ}C) = 830 - 270(\%C) - 90(\%Mn) - 37(\%Ni) - 70(\%Cr) - 83(\%Mo) \quad (2.1)$$

La temperatura para una transformación bainítica de 50% (B_{50}) y para una completa transformación (B_f) tienen un comportamiento lineal con respecto a la temperatura de inicio B_s , como sigue:

$$B_{50}(^{\circ}C) = B_s - 60$$

$$B_f(^{\circ}C) = B_s - 120$$

La elección de los elementos de aleación para obtener la resistencia y la temperatura de transformación deseadas se basó en: el costo del acero, la resistencia esperada, su soldabilidad y la formabilidad que se requería; los últimos tres aspectos están directamente relacionados con un bajo contenido de carbón. Los aceros HSLA con mejor tenacidad fueron aquellos que tuvieron una estructura con bainita superior.⁴

Hubo interés por desarrollar los aceros HSLA de doble fase; una aleación típica fue la que contenía 1.5%Mn y 0.5%Si y una adición de V. Las láminas fueron roladas en caliente y luego en frío; posteriormente se sometieron a un recocido continuo de 760°C en donde existían la austenita y la ferrita de manera que las islas de austenita se podían transformar en bainita inferior o martensita, generando partículas duras en una matriz de ferrita.⁵

El comportamiento mecánico de estos aceros se apega a la regla de las mezclas como lo muestra la figura II.1.

³ Steven, W. y A. G. Hynes, J. Iron Steel Inst. 183:349 (1956)

⁴ Irvine, K. J. y F. B. Pickering, J. Iron Steel Inst., 201, 518 (1963)

⁵ Speich, G. R. y R. L. Miller, "Structure and Properties of Dual-Phase Steels", AIME, Warrendale, Pennsylvania, p. 145 (1979)

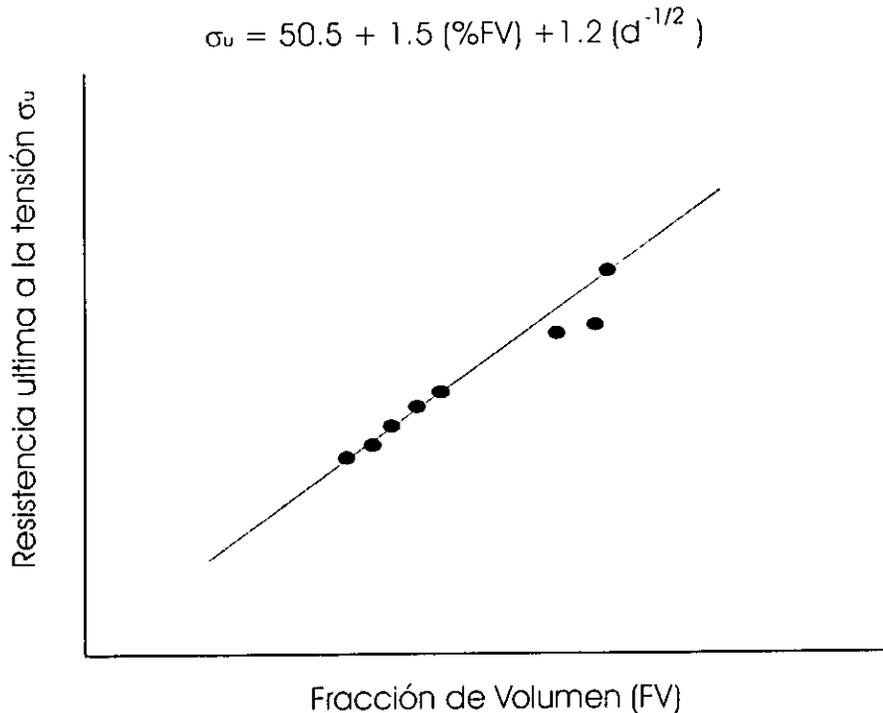


Fig. II.1. Efecto De la fracción de volumen de martensita más bainita inferior sobre la resistencia a la tensión de un acero HSLA de doble fase⁶

En esta figura se aprecia que la resistencia a la tensión está relacionada con la fracción de volumen de martensita FVM; indirectamente se puede decir que este comportamiento está relacionado con el contenido de carbón de la misma.

Otras características de gran interés sobre estos aceros se refieren a la parte plástica que se ubica entre un bajo límite de fluencia y la resistencia a la tensión. En esta zona se puede observar una fluencia continua junto con una alta relación de endurecimiento por deformación (n), y una amplia deformación uniforme.

El acero a que estamos haciendo referencia presentó $\sigma_y=370\text{MPa}$ y $\sigma_u=665\text{MPa}$, además de una deformación uniforme de 22%. Los citados autores⁷, reportaron que en éste no se dio la relación $\sigma=Ke^n$ cuando se graficaron los datos $\log\sigma$ contra $\log k$. Los valores de n decrecieron conforme se incrementó la deformación. Para el rolado en frío hubo un valor adverso que fue \bar{R} de uno o menos (\bar{R} lo definiremos más adelante como valor de la anisotropía normal).

⁶ Bucher, J. H. y E. G. Hamburg, SAE Trans. 86:730, SEC. 1 (1977)

⁷ IDEM 6

Sobre estos aceros se encontró que endurecen rápidamente conforme transcurre la deformación, lo que se explica como una consecuencia de la dispersión de la fase dura en la matriz blanda, es decir, por la presencia de esfuerzos residuales al obstruir con los precipitados el movimiento de las dislocaciones que surgen con la deformación.

Finalmente, hay reportes en los que se indica que después del conformado es posible incrementar σ_y de los aceros HSLA de doble fase si se revienen entre 300 y 400°C.

II.1.3 Aceros dúplex inoxidables

Más adelante, en este mismo capítulo, particularizaremos sobre los aceros α - γ ; sin embargo, en esta parte introductoria diremos que en los años 60's se hablaba de éstos como sigue:

En primera instancia, al tocar este tema estamos dentro de los aceros inoxidables que a grandes rasgos eran clasificados como ferríticos, austeníticos y martensíticos.

Sobre los aceros dúplex se mencionó que eran superiores a los austeníticos; esta superioridad se refiere al hecho de que su esfuerzo a la fluencia es dos veces superior a la de los aceros tradicionales si el tamaño de grano es suficientemente fino (3 a 10 μm). Hay algunas aleaciones que tienen un comportamiento superplástico a temperaturas cercanas a los 950°C⁸, es decir, alcanzan una deformación en tensión de aproximadamente 500%; otra ventaja es su resistencia a la corrosión con respecto a los aceros austeníticos, ya que los dúplex resisten mejor la corrosión por esfuerzo. Además, estos aceros tienen buena soldabilidad y menos problema de corrosión intergranular.

Las ventajas anteriores tienen como contrapeso algunas desventajas que desde luego se están tratando de minimizar para hacer que los aceros dúplex brillen sin ninguna mancha. Tales desventajas son: la susceptibilidad de desarrollar las fases α' y σ , algunas dificultades para el trabajo en caliente y en sus orígenes (los años 60's) la falta de suministro.

En un principio estos aceros tomaron la misma nomenclatura que la de los aceros inoxidables tradicionales. El dúplex tipo 329, por ejemplo, es predominantemente ferrítico, su contenido de cromo es alto (26%), el níquel es bajo (4%) con un poco de molibdeno (1.5%); una aleación base-austenita (Uranus 50) contiene 21.5%Cr, 7.5%Ni, 2.5%Mo y 1.5%Cu.

Este acero dúplex tipo 329 tiene un $\sigma_{y_{amb}} = 435\text{MPa}$ a la temperatura ambiente, comparado con 214 MPa del tipo 304, la resistencia a la fluencia se

⁸Hayden, H. W., R. C. Gibson, H. F. Merrick, y J. H. Brophy, "Trans. Am. Soc. Met." 60:3 (1967)

incrementa conforme lo hace el contenido de ferrita. El incremento en la resistencia no se había podido analizar usando la ley de las mezclas, probablemente porque no se tenía claro el concepto de los esfuerzos inducidos por la transformación de los granos de austenita. La mayor resistencia se da cuando hay entre 70 y 80% de ferrita y decrece con el incremento hasta el 100%.

Lo anterior se atribuye a la gran proporción de endurecimiento por trabajo de la austenita, la cual tiene un menor límite de fluencia comparado con el de la ferrita.⁹

Si la aleación permite desarrollar un acero predominantemente ferrítico, éste tendrá por lo tanto un comportamiento frágil debido a las temperaturas de transición que se delatan en un ensayo de impacto, lo que es más notorio con una fractura dúctil en los de austenita.

El alto Cr de los aceros inoxidable dúplex y la segregación de este elemento en los granos de ferrita los hace frágiles, especialmente cuando son enfriados lentamente entre los 300 y 550°C. Como ya se indicó, la fragilización se da por la formación de la fase α' . Nuevamente, se da el caso de que a temperaturas entre 550 y 950°C puede ocurrir una severa fragilización por la aparición de la fase σ (la temperatura en donde hay más probabilidad de que aparezca esta fase es a los 700°C). Otro factor que acelera la precipitación de la fase σ es la tradicional manera de trabajar en caliente a los aceros inoxidables.

Para deformar en caliente a los aceros inoxidables base-ferrita, se recomienda primero trabajarlos en lingote en su fase ferrita y al final de esta etapa descubrir la doble fase teniendo cuidado de que los granos de ferrita no crezcan.

II.2 Manejo y control de la doble fase

En este subcapítulo mostraremos, primero, la manera como intervienen los diagramas de equilibrio binarios y terciarios en la explicación, cuantificación y control de las fases que integran a la estructura dual.

II.2.1 Doble fase ferrita-martensita

En la figura I.1 y en el comentario que respecto a ésta hacemos, están las bases para cuantificar las fases presentes. Nuestro interés radica en la presencia de la austenita ya que ésta, al absorber carbono y después ser sometida a un enfriamiento brusco, se transformará en martensita.

⁹Hayden, H. W. y S. Floreen, Met. Trans., 4:561 (1973)

Producir una mezcla de martensita en ferrita a fina escala se puede lograr mediante trabajo en caliente, o bien por medio de un recocido intercrítico entre A_{c1} y A_{c3} . Ambos procedimientos deben considerar el surgimiento de las fases $\alpha+\gamma$ en la proporción que se requiera, y después el material debe ser sometido a un enfriamiento brusco. La figura II.2 nos puede dar una idea de la importancia que tiene la temperatura y la velocidad de enfriamiento para lograr la estructura deseada.

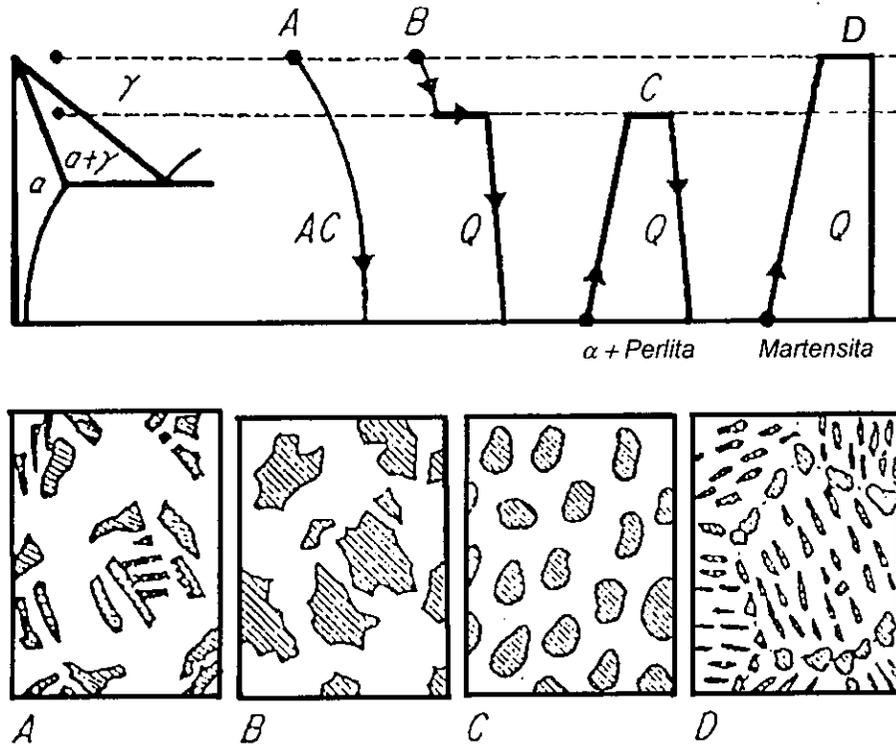


Fig. II.2 Producción de la doble fase ferrita-martensita en donde se aprecia que ésta depende del tratamiento térmico al que el acero es sometido.

II.2.1.1 Ubicación de las líneas A_{c1} y A_{c3}

El carbono y los elementos de aleación afectan de diversas formas la transformación de la austenita. La posición que tengan las líneas solvus A_{c1} y A_{c3} (ubicadas en la Fig. I.1 como A_1 y A_3) nos permitirá establecer el cálculo preciso del contenido de ferrita y martensita bajo ciertas condiciones de temperatura. Andrews¹⁰ sugirió, mediante dos ecuaciones, la ubicación de las líneas a que hacemos referencia, de acuerdo con la composición química, como sigue:

¹⁰ Andrews, K. W., J. Iron Steel Inst., 203:721 (1965)

$$A_{c_1} (^{\circ}C) = 723 - 10.7(Mn) - 16.9(Ni) + 29.1(Si) + 16.9(Cr) + 290(As) + 6.38(W)$$

con una desviación estándar de 11.5 en un lote de 196 muestras.

$$A_{c_3} (^{\circ}C) = 910 - 203\sqrt{\%C} - 15.2(Ni) + 44.7(Si) + 104(V) + 31.5(Mo) + 13.1(W)$$

con una desviación estándar de 16.7 para una muestra de 155 probetas.

Los efectos de otros elementos sobre A_{c_3} son dados por los factores de adición

$$-[30(Mn) + 11(Cr) + 20(Cu) - 700(P) - 400(Al) - 120(As) - 400(Ti)]$$

aunque estos factores no son estadísticamente significativos, son obvios los efectos del P, Al y Ti sobre la estabilización de la ferrita.

Reduciendo la temperatura A_{c_3} con los elementos que estabilizan la austenita, los sobreenfriamientos serán menores, de tal forma que es posible manejar las fuerzas que surgen con la transformación de la austenita a una temperatura mayor. El efecto antes explicado incrementa el endurecimiento de la martensita.

Sobre las mismas bases, los elementos que incrementan la estabilización de la ferrita son también opuestos hacia el sobreenfriamiento. Con esto, nosotros esperaríamos un menor endurecimiento; sin embargo, hay otros factores que no concuerdan con esta hipótesis, ya que los elementos estabilizadores de la ferrita tienden a ser segregados entre la interfase de la austenita cuando ésta se está transformando, lo que produce una gran estabilización de ésta. La transformación de la austenita es demorada por la difusión de los solutos. Otro factor que detiene la transformación es el agrupamiento de la precipitación de solutos sustitucionales e intersticiales los cuales son arrastrados por el avance del límite en la interfase γ - α .

Ya mencionamos que la composición influye en el crecimiento de la austenita, y que la cantidad γ + α es proporcional al tiempo en el que la muestra es sometida a un recocido intercrítico. A continuación señalaremos el razonamiento que Wycliffe¹¹ expone ante una composición terciaria y otra cuaternaria.

¹¹ Wycliffe, P., G. R. Purdy, y J. D. Embury, "Austenite Growth in the Intercritical Annealing of Tertiary and Quaternary Dual-Phase Steels", Metallurgy and Materials Science, Mc Master University, Hamilton O. Canada

II.2.1.2 Caso terciario Fe-C-Mn en la austenita

Las consideraciones siguientes se tomarán en base a un recocido que dará como resultado el surgimiento de la ferrita más la perlita, las cuales son formadas mediante las condiciones de recocido intercrítico que parte del surgimiento de γ en α .

Se supone que el contenido de carbono en α es insignificante y que el contenido del mismo elemento en γ es suficiente para tener una composición eutectoide C_1^E . El tiempo para que la austenita se transforme en perlita también se toma como despreciable (este tiempo es importante sólo cuando se trata de recocidos en ciclos continuos o en situaciones donde la perlita inicialmente requiere al manganeso entre ésta y los carburos). En nuestro caso el Mn se considera con una distribución uniforme a C_2^0 , igual tanto en α como en γ . En la figura siguiente (II.3) se aprecia esquemáticamente en el inciso (a) el crecimiento inicial de la austenita con la composición eutectoide C_1^E . En el inciso (b) se observa el perfil de concentración del carbono; en cambio, respecto al manganeso se muestra que la concentración es uniforme.

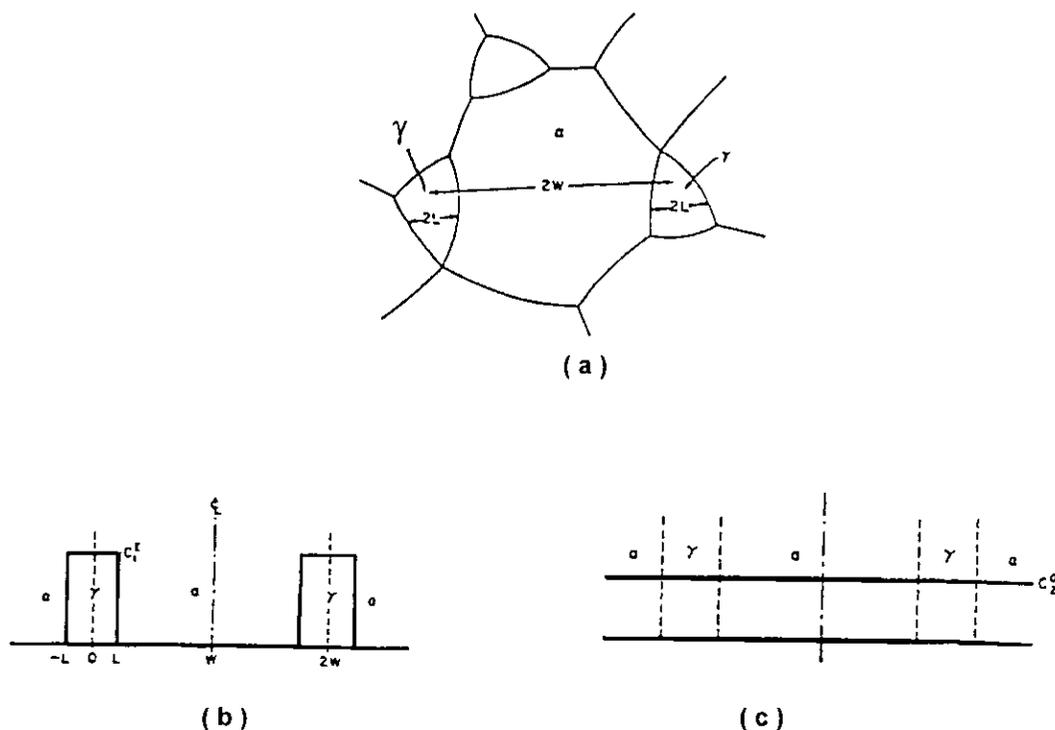


Fig. II.3. Crecimiento de γ dentro de los granos de α .

Se puede apreciar, con lo anterior, que la reacción es controlada por el volumen sometido a difusión. De acuerdo con el diagrama de fase, se respetan los equilibrios para las líneas solvus.

Si los coeficientes de difusión para el Fe, C y Mn son conocidos (k_0 , k_1 y k_2 respectivamente), la otra concentración de la interfase puede ser expresada en términos de la concentración de carbono en la austenita C_1 , como sigue:

$$C_2^{\gamma} = a + bC_1 \quad (2.2)$$

$$C_2^{\alpha} = k_2(a + bC_1) \quad (2.3)$$

donde

$$a = \frac{1-k_0}{k_2-k_0} \quad y \quad b = \frac{k_0-k_1}{k_2-k_0}$$

Para simplificar los cálculos posteriores se considerará la concentración de carbono como cero; asimismo, el coeficiente de distribución se tomará en cuenta como constante con respecto a la composición, lo que hace que lleguemos a los límites de fase lineales sobre la isoterma de la figura II.4 (c).

El proceso puede ser considerado en dos etapas: una en donde la difusión del carbono controló la etapa del crecimiento acompañada por una insignificante distribución del Mn dentro de la austenita, seguido por otra etapa donde la distribución de éste (Mn), es proporcional al crecimiento que se da a partir de α con un control en la difusión del mismo (el estado de difusión controlado para el carbono puede ser subdividido en un estado parabólico y otro logarítmico).

II.2.1.2.1 Crecimiento inicial

Durante la primera etapa la línea solvus de equilibrio describe la composición de la interfase con algunos cambios insignificantes. Esta posición es únicamente definida para tal punto de análisis con la ayuda de las ecuaciones que señalan la velocidad de difusión, tanto del Mn como del C. Éste se trató cuantitativamente en la primera etapa del referido intento para explicar el crecimiento de la austenita, y posteriormente con la forma cualitativa de acuerdo con la figura II.4; en ésta se aprecia que al tener valores iguales en la velocidad de difusión para el carbono y el manganeso, el gradiente de concentración del último elemento señalado puede exceder en 10^4 el gradiente de concentración del carbono.

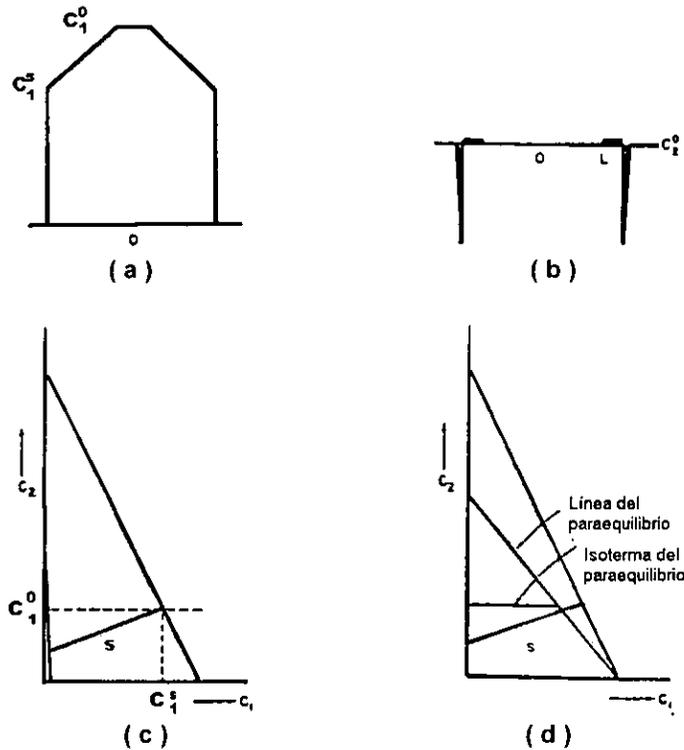


Fig. 11.4. El crecimiento de la austenita y la difusión del carbono. En los incisos (a) y (b) se esquematiza la variación de C_i^s , C_1^o y C_2^o ($\gamma, C_2^s = C_2^o$) a través del crecimiento y en los incisos (c) y (d) se representa parte del diagrama Fe-Fe₃C.

La figura 11.4 muestra el perfil de la concentración de carbono y de manganeso después del inicio en el crecimiento de la austenita. Para ambos, la velocidad de interfase se da respecto al flujo encontrado en ésta; asimismo, los valores de "J" y la diferencia de concentración a la interfase Δc son considerados en la expresión:

$$\left| \frac{dx_o}{dt} \right| = \left| \frac{J_2}{\Delta c_2} \right| \quad (2.4)$$

$$= \left| \frac{J_1}{\Delta c_1} \right| \quad (2.5)$$

donde el flujo es dado por la primera Ley de Fick:

$$J = D \frac{dc}{dx} \quad (2.6)$$

D_c es burdamente 10^4 más grande que D_{Mn} , de tal forma que los dos valores para la velocidad de la interfase son iguales. El bajo coeficiente de difusión para el manganeso debe ser compensado con el gradiente de Mn en la ferrita, considerando el balance de masa para el manganeso, ver figura II.4 (b) (el área negativa de la espiga en α debe ser igual al área del rectángulo en γ). Así, vemos que es insignificante la distribución del Mn en el estado inicial ($C_2^{\alpha} = C_2^{\gamma}$), lo cual corresponde a la posición "S" en la figura II.4 (c).

La línea de enlace "S" es comparada, en la figura II.4 (d), con una línea de enlace del paraequilibrio (es una forma de equilibrio donde la energía es minimizada), por lo cual tenemos $C_2^{\gamma} = C_2^{\alpha} = C_2^{\alpha'}$ en la que la distribución del Mn no ocurre (este comportamiento nos lleva generalmente a considerar una baja concentración de carbono en la austenita).

II.2.1.2.2 Crecimiento con distribución de manganeso

Después de que el carbono llega a tener una actividad uniforme a través del material, como lo describe la figura II.5 (a), la reacción producirá una difusión controlada de Mn. Antes del crecimiento de la austenita no es posible la concentración de carbono en ella, ya que en esos momentos es reducida a C_1^{α} como en la figura II.5 (a)

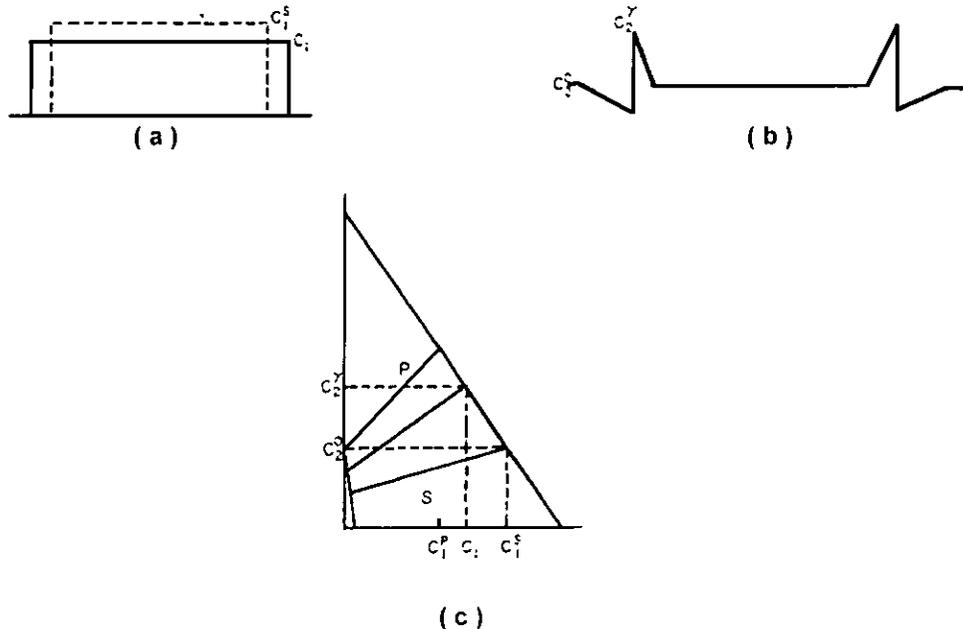


Fig. II.5. Crecimiento de la austenita.

- a) Mientras γ crece, el contenido de carbono se reduce $C_1^{\alpha} \rightarrow C_1$
- b) Congelamiento del contenido de Mn con respecto a la interfase
- c) Relación de C_1 con C_1^{α} con C_2^{α}

Lo que se aprecia en la figura anterior es un cambio en la composición de la interfase que corresponde a las líneas del inciso C, moviéndose desde "S" hacia "P" (el contenido de carbono de la austenita C_1 decrece de esta forma). Como la difusión en γ es menor que en α , se considera que el movimiento de la interfase deja atrás al manganeso; se señala que la composición de equilibrio γ está en función de la distancia.

El balance de masa de carbono C_1 hacia la posición de la interfase X_0 es:

$$C_1 = \frac{C_1^{E.L.}}{X_0} \quad (2.7)$$

Si combinamos la ecuación 2.1 dada para C_2^{γ} como una función de posición $C_2^{\gamma}[x]$, tenemos:

$$C_2^{\gamma}[x] = a + b \frac{C_1^{E.L.}}{X} \quad (2.8)$$

Considerando al comportamiento en la difusión del Mn en α como un triángulo con base "F", se pudo calcular F para una posición de la interfase dada con el uso del balance de masas para el Mn, como sigue:

$$\int_0^{x_0} (C_2^{\gamma}[x] - C_2^{\alpha}) dx = \frac{1}{2} f (C_2^{\alpha} - C_2^{\alpha}) \quad (2.9)$$

donde f es usado para determinar la magnitud del gradiente de concentración del Mn en α . Combinando este comportamiento con los expresados en las ecuaciones 2.6 y 2.4 tenemos los componentes de la velocidad en la interfase, considerada por el flujo en la ferrita:

$$D_2^{\alpha} \frac{C_2^{\alpha} - C_2^{\alpha}}{f} = (C_2^{\gamma} - C_2^{\alpha}) \left(\frac{dx_0}{dt} \right)^{\alpha} \quad (2.10)$$

Combinando las ecuaciones 2.9 y 2.10 se puede determinar $\left(\frac{dx_0}{dt} \right)^{\alpha}$ como una función de posición. El gradiente del Mn en γ determina el flujo en esta fase, el cual tiende a reducir la velocidad en la interfase; la velocidad neta en la interfase $\left(\frac{dx_0}{dt} \right)$ es la suma de los componentes de flujo tanto en α como en γ .

$$\frac{dx_0}{dt} = \left(\frac{dx_0}{dt} \right)^{\alpha} + \left(\frac{dx_0}{dt} \right)^{\gamma} \quad (2.11)$$

donde

$$\left(\frac{dx_p}{dt}\right)^\gamma = D_2^\gamma \left(\frac{dC_2^\gamma[x]}{dt}\right) \quad (2.12)$$

J^γ es derivada de la ecuación diferencial 2.8, usando la primera Ley de Fick:

$$J^\gamma = D_2^\gamma \left(\frac{dC_2^\gamma[x]}{dx}\right) \quad (2.13)$$

El flujo en la austenita contribuye fuertemente al crecimiento de ésta, con la consiguiente transformación de la ferrita que la rodea. Usando las ecuaciones 2.7 y 2.13 se obtendrá la velocidad y concentración de la interfase como una función de su posición. Separando variables e integrando los cálculos que se asocian con el tiempo para cada posición de la interfase, decimos que el final del crecimiento de la austenita se da cuando el flujo del Mn en γ es igual al de α .

$$|J^\gamma| = |J^\alpha| \quad (2.14)$$

Esto corresponde a un gradiente continuo en α por $D_2^\gamma \ll D_2^\alpha$. En muchos casos este gradiente se considera como un obstáculo para la difusión en α , de tal manera que reduce la distribución uniforme en Mn dentro de α ; la figura II.6 muestra este hecho. La razón de crecimiento para este estado puede ser estimada por medio de la modificación del balance de masa del Mn (ecuación 2.8), si el perfil de su comportamiento es aproximadamente lineal en la ferrita; entonces:

$$\int_0^{x_0} (C_2^\gamma[x] - C_2^\alpha) dx = \frac{1}{2} (G - X_0) (C_2^\alpha + C_2^{\alpha l}) \quad (2.15)$$

El crecimiento de γ termina cuando el perfil de concentración es igual al representado en la figura II.6 (c).

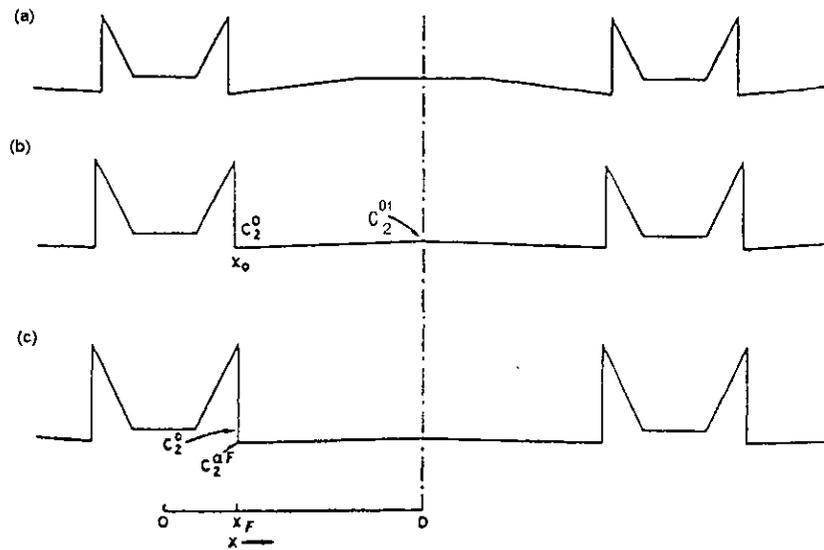


Fig. II.6. Perfiles de concentración de manganeso en las etapas de crecimiento de γ
 a) Antes de que el Mn sea difundido
 b) Después de la difusión para generar una concentración de Mn C_2^{01} entre la ferrita y la austenita
 c) Perfil de concentración al final del crecimiento de la austenita, donde prevalece un ligero gradiente casi insignificante de la ferrita

Despreciando el insignificante gradiente de concentración de Mn en α , y basándonos en la cinética de la austenita, podemos estimar el crecimiento de la fracción de volumen.

De acuerdo con la figura II.6 (c) respecto al balance de masa para el Mn:

$$\int_0^{x_F} (C_2^{\gamma}[x] - C_2^{\alpha}) dx = (G - X_F)(C_2^{\alpha} - C_2^{\alpha F}) \quad (2.16)$$

Con el balance de masa dado para el carbono:

$$C_1^{Ft} = C_1^{\alpha} G = C_1^F X_F \quad (2.17)$$

La fracción de volumen, V_F está dada por:*

$$V_F = \frac{C_1^{\alpha}}{C_1^F} = \frac{X_F}{G} \quad (2.18)$$

*Este comportamiento sólo es válido cuando la fracción de volumen corresponde a γ . Sin embargo, V_F tiene una buena aproximación cuando la martensita y la ferrita tienen igual densidad.

Con las ecuaciones 2.1, 2.8 y 2.16 obtenemos a grandes rasgos, una expresión aproximada para la fracción de volumen V_F de acuerdo con el contenido de carbono C_1^o :

$$\begin{aligned} (a - C_2^o)V_F + bC_1^o + bC_1^o \ln \frac{V_F}{bC_1^o} (C_2^o - a) = \\ = (C_2^o - k_2 a)(1 - V_F) - k_2 bC_1^o \left(\frac{1}{V_F} - 1 \right) \end{aligned} \quad (2.19)$$

En vista de que en la ecuación 2.17 se conjugan tanto los cambios en el crecimiento de la austenita "L" como el comportamiento de la difusión en la misma "D", la expresión más exacta sobre la fracción de volumen es independiente de la proporción en la estructura y tiene relación sólo con la composición química y el coeficiente de difusión.

Sin embargo, el tiempo necesario para llegar a tener una estructura vasta debe ser grande (varia conforme L^2). La fracción de volumen derivada en la ecuación 2.19 se mueve en un 1% con respecto a la ecuación donde se hizo el cálculo usando los datos para la cinética.¹²

II.2.1.3 Caso cuaternario: Fe-C-Si-Mn

El caso cuaternario lo manejaremos desde el punto de vista de condiciones iniciales, crecimiento inicial y proporcionalidad de los elementos de aleación:

II.2.1.3.1 Condiciones iniciales

Son las mismas que para el caso terciario, tanto para el Si como para el Mn, con una concentración uniforme a través del material a C_3^o y C_2^o respectivamente.

La adición de Si al sistema terciario contribuye a generar otro grado de libertad; de esta manera, en el diagrama de equilibrio de isoterma se representan los límites $\alpha/(\alpha+\gamma)$ y $\gamma/(\alpha+\gamma)$ como una superficie en la figura II.7 (a).

¹² Wicliffe, P., G. R. Purdy, y J. D. Embury, "Austenite Growth in the Intercritical Annealing of Tertiary and Quaternary Dual-Phase Steels", Metallurgy and Materials Science, Mc Master University, Hamilton O. Canada

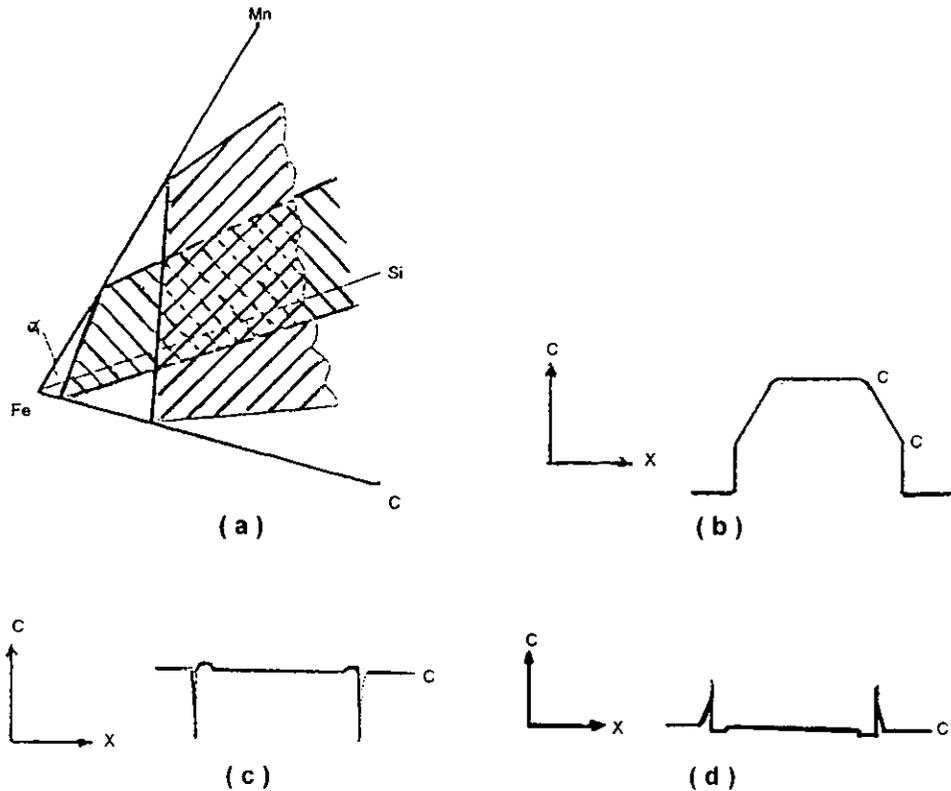


Fig. II.7. Representación isotérmica de la aleación cuaternaria Fe, Mn, Si, C.

- a) Tetraedro donde los límites $\alpha/\alpha+\gamma$ y $\gamma/\alpha+\gamma$ se representan como superficies de un diagrama
- b) El perfil del gradiente de concentración de carbono es acompañado por los perfiles (muy empinados) del Mn y Si
- c) y (d) Representan respectivamente un balance de masas asociadas con el crecimiento en la difusión controlada de carbono:
 $C_2^{\gamma} \sim C_2^{\alpha}$, $C_3^{\gamma} \sim C_3^{\alpha}$

Aquí también la composición de la interfase es dada por la línea de equilibrio en el diagrama de fase. Sin embargo, ahora se requieren dos composiciones sin relación entre sí para determinar dicha línea. Cuando la concentración del Si en la interfase γ , C_3^{γ} se usa como una variable independiente, entonces las otras concentraciones de la interfase son dadas por:

$$C_2^{\gamma} = a + bC_1 + cC_3^{\gamma} \quad (2.20)$$

$$C_2^{\alpha} = K_2 C_2^{\gamma} \quad (2.21)$$

$$C_3^{\alpha} = k_3 C_3^{\gamma} \quad (2.22)$$

donde

$$a = \frac{1-k_0}{k_2-k_0}, \quad b = \frac{k_0-k_1}{k_2-k_0} \quad \text{y} \quad c = \frac{k_0-k_3}{k_2-k_0}$$

El proceso puede ser considerado así en dos etapas, tomando en cuenta que la segunda es más compleja. La primera considera el control en la difusión del carbono sin incluir a los otros elementos; la segunda anexa en el análisis a la difusión de los elementos de aleación, en donde son considerados como el Si y como el Mn.

II.2.1.3.2 Crecimiento inicial

En la primera etapa, la línea que muestra la composición química y la temperatura en el diagrama binario se considera fija, aunque hay un grado de libertad adicional con respecto a C_1 , C_2^{γ} y C_3^{γ} (así como se hizo en el caso terciario). Por lo anterior, deberá haber tres expresiones para la velocidad en la interfase, en las cuales se especifica la línea de composición y temperatura.

El coeficiente de difusión para el silicio, D_3^{α} , permanece estable ante las tres órdenes de magnitud menores a la del carbono, D_1^{γ} (también similar en este argumento con respecto al caso terciario). Para la misma velocidad de difusión de las tres adiciones, en los incisos (b), (c) y (d) de la figura II.8 se muestran los perfiles que se asocian con el estado de control para la difusión del carbono; para el Si y el Mn se requieren unos perfiles muy escarpados en α . Considerando el balance de masa para los tres elementos, tenemos:

$$C_2^{\gamma\alpha} = C_2^{\alpha} \tag{2.23}$$

$$C_3^{\gamma\alpha} = C_3^{\alpha} \tag{2.24}$$

que se especifica con la línea de composición y temperatura:

$$C_1^{\alpha} = (C_2^{\alpha} - a - cC_3^{\alpha}) / b \tag{2.25}$$

II.2.1.3.3 Proporcionalidad de los elementos de aleación

Se pudo también apreciar en el análisis de la aleación terciaria, que el carbono alcanzó una actividad uniforme en toda la fase γ y del material donde está creciendo, C_1^{γ} . Con el balance de masas para el caso del carbono nos permite llegar a C_1^{γ} como una función de la posición de la interfase; sin embargo, esto no es suficiente para especificar la línea de composición y temperatura para una posición de la interfase dada.

Con la ecuación de velocidad de difusión para el Si y el Mn en la interfase, se obtiene la isoterma de la trayectoria en la superficie $(\alpha + \gamma) / \gamma$.

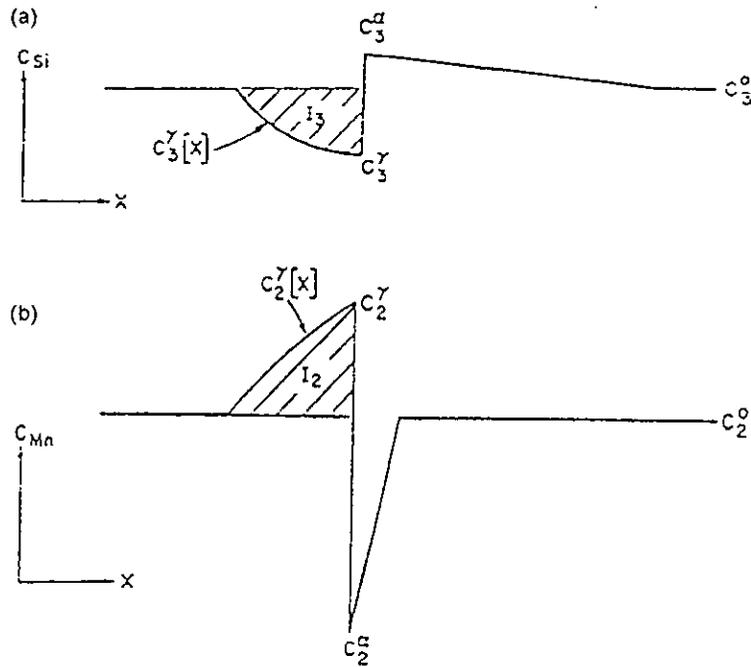


Fig. 11.8. Perfiles de concentración

a) Si, b) Mn. El flujo de ambos se usa para determinar por separado la velocidad que determina la posición de interfase. $C_2^{\gamma}[x]$ y $C_3^{\gamma}[x]$ son determinadas interactivamente por los incrementos en la posición de interfase cuando ambas velocidades son iguales

La figura 11.8 muestra los perfiles de concentración de Mn y Si, después de que crece un poco la concentración de estos elementos. El perfil de difusión en la ferrita es aproximadamente lineal, conduciendo al balance de masas para cada elemento, como sigue:

$$\text{Para el Mn } \int_{x_i}^{x_o} (C_2^{\gamma}[x] - C_2^{\alpha}) dx = I_2 = \frac{1}{2} g (C_2^{\alpha} - C_2^{\alpha}) \quad (2.26)$$

$$\text{Para el Si } \int_{x_i}^{x_o} (C_3^{\gamma}[x] - C_3^{\alpha}) dx = I_3 = \frac{1}{2} h (C_3^{\alpha} - C_3^{\alpha}) \quad (2.27)$$

Procediendo de igual manera que para el análisis terciario, resultarán dos expresiones para los componentes de la velocidad de interfase dada para el flujo en γ :

$$\text{Para el Mn } \left(\frac{dx_o}{dt}\right)_2^\alpha = \frac{D_2^\alpha}{C_2^\gamma - C_2^\alpha} \frac{(C_2^\alpha - C_2^\alpha)^2}{I_2} \quad (2.28)$$

$$\text{Para el Si } \left(\frac{dx_o}{dt}\right)_3^\alpha = \frac{D_3^\alpha}{C_3^\gamma - C_3^\alpha} \frac{(C_2^\alpha - C_2^\alpha)^2}{I_3} \quad (2.29)$$

Para ambos, Mn y Si, las contribuciones de flujo en γ son derivadas y consideradas como las expresiones de la velocidad neta en la interfase:

$$\left(\frac{dx_o}{dt}\right)_2^\gamma = \frac{D_2^\gamma}{C_2^\gamma - C_2^\alpha} \left(\frac{dC_2^\gamma[x]}{dx}\right)_{x=x\phi} \quad (2.30)$$

$$\left(\frac{dx_o}{dt}\right)_2 = \left(\frac{dx_o}{dt}\right)_2^\gamma + \left(\frac{dx_o}{dt}\right)_2^\alpha \quad (2.31)$$

$$\left(\frac{dx_o}{dt}\right)_3^\gamma = \frac{D_3^\gamma}{C_3^\gamma - C_3^\alpha} \left(\frac{dC_3^\gamma[x]}{dx}\right)_{x=x\phi} \quad (2.32)$$

$$\left(\frac{dx_o}{dt}\right)_3 = \left(\frac{dx_o}{dt}\right)_3^\gamma + \left(\frac{dx_o}{dt}\right)_3^\alpha \quad (2.33)$$

A diferencia del caso terciario, en el caso cuaternario no se expresa analíticamente $C_2^\gamma[x]$. En otras palabras, el sistema de ecuaciones se puede resolver por el incremento en la posición de la interfase. Cada posición de la interfase C_2^γ y C_3^γ es determinada y retroalimentada de acuerdo con la velocidad de flujo en la interfase del Mn que se consideró igual a la velocidad del Si:

$$\left(\frac{dx_o}{dt}\right)_2 = \left(\frac{dx_o}{dt}\right)_3 \quad (2.34)$$

Igual que para el caso terciario, las ecuaciones de balance de masa 2.26 y 2.27 pueden ser modificadas por violación de los campos de difusión en la ferrita.

II.2.2 Diagramas que explican la doble fase en los aceros inoxidable

Al principio de este capítulo señalamos a los aceros inoxidable $\alpha+\gamma$, los cuales son considerados como "aceros dúplex"; hoy en día éstos, tecnológica y comercialmente hablando, son los más importantes. En esta parte mostraremos principalmente los diagramas que explican la presencia de ferrita más martensita y al final comentaremos acerca de los dúplex $\alpha+\gamma$.

II.2.2.1 Ferrita-martensita en los aceros inoxidable

Es posible que en la aleación Fe-Cr también tengamos una zona en donde existe la posibilidad de encontrar $\alpha+\gamma$ y si le agregamos carbono, podremos transformar a la austenita en martensita.

II.2.2.1.1 Diagrama Fe-Cr-C

Si partimos del diagrama Fe-Cr que muestra Roa en el Vol. 8 del Metals Handbook¹³ (Fig. II.9), apreciamos que el área para generar un recocido intercrítico es demasiado pequeña; también se debe considerar, que para que llegue a tener las características de los aceros, es necesaria la presencia del soluto intersticial (C) que los caracteriza y por lo tanto tendremos que analizar el trío Fe-C-Cr.

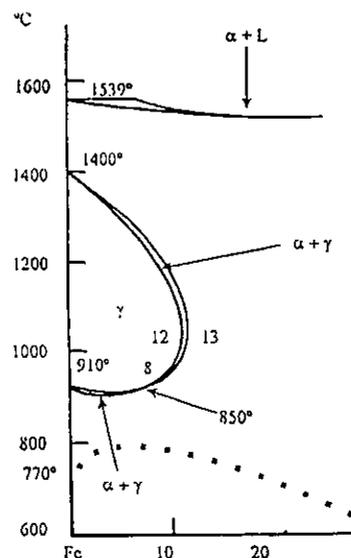


Fig. II.9. Diagrama hierro-cromo

¹³ Metals Handbook, Vol. 8 "Metallography, Structures and Phase Diagrams, 8th Edition, ASM, p. 291 (1973)

Avila¹⁴ muestra, al referirse a este trío, un diagrama que de alguna forma tiene el área $\alpha+\gamma$ más grande. Inchaurreza¹⁵ se apoya en un diagrama cuasi binario en donde se aprecia una zona muy amplia $\alpha+\gamma$ (Fig. II.10) en la que se nota muy claramente que si el contenido de carbono se incrementa, será muy difícil liberarnos de los carburos, especialmente del $C_6(Cr, Fe)_{23}$.

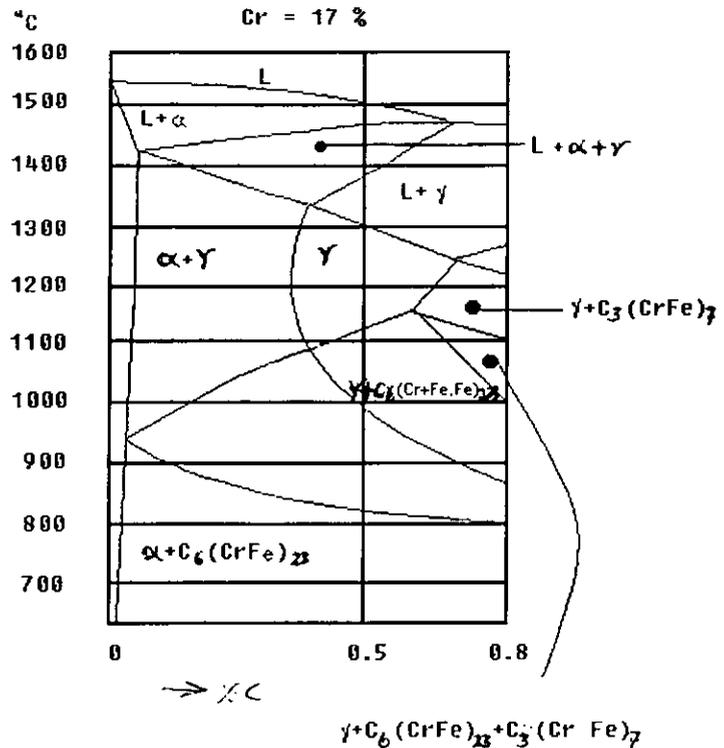


Fig. II.10. Diagrama hierro-carbono (17% cromo)

II.2.2.1.2 Diagrama Fe-Cr-C-N

Baerlecken¹⁶ estudió el efecto que causan el carbono y el nitrógeno sobre la aleación Fe-Cr. En realidad estos elementos propician la formación de la austenita, por lo cual usando mediciones magnéticas a elevadas temperaturas se cuantificó con precisión la cantidad de austenita presente.

¹⁴ Avila J., J. L. Jiménez, P. L. Torres, y M. A. Zapata, "Recrystallization Behavior of Cold Rolled Dual Phase Ferritic Stainless Steels and its Effects on Formability", Innovation Stainless Steel, Florence, Italy, pp. 2.373-2.378 (1993)

¹⁵ Inchaurreza, A., "Aceros Inoxidables y Aceros Resistentes al Calor", Ed. Limusa, México, P. 26 (1984)

¹⁶ Baerlecken, E., W. A. Fischer, y K. Lorenz, "Studies of the Transformation Behavior, the Notch Impact Toughness and the Tendency Toward Intercrystalline Corrosion in Iron-Chromium Alloys with Chromium Contents up to 30%", Stahl Eisen, Vol. 81, N° 12, pp. 768-778, (1961)

En la Fig. II.11 se observa que el punto más bajo de la región gamma se encuentra a 840°C con 6.5% de Cr. La zona más amplia de la doble fase se encuentra aproximadamente a 1075°C, en un rango muy estrecho (entre 12 y 12.7% Cr).

Con la adición de los elementos que promueven la austenitización (particularmente C y N), se obtiene la apertura y cambio de posición de los límites de la zona $\alpha+\gamma$ hacia los niveles de más alto cromo.

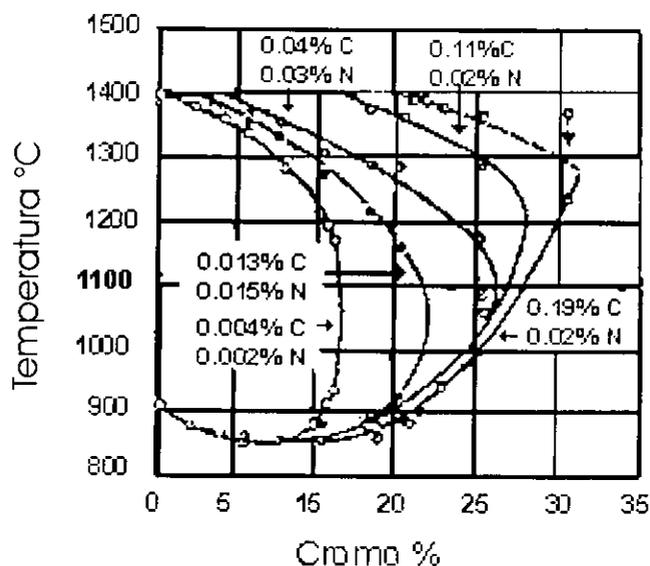


Fig. II.11. Cambios en la posición de las líneas que marcan la zona $(\gamma+\alpha)/\alpha$ en el sistema Fe-Cr conforme se dan los incrementos del carbono y el nitrógeno

Podemos observar en la figura II.11 que el incremento en el contenido de carbono y nitrógeno propicia la apertura del área $\alpha+\gamma$. En nuestro caso, como veremos más adelante, el material lo trabajamos con dos contenidos promedio de carbono (0.052 y 0.006 respectivamente), y también con dos contenidos de nitrógeno (0.034 y 0.045). Desde luego, lo anterior implicó una serie de aspectos que serán analizados posteriormente en el capítulo VI.

II.2.2.2 Ferrita-austenita en los aceros inoxidables

Como se señala con anterioridad, siempre que se toque el tema "doble fase" se debe pensar no sólo en la ferrita más la martensita. Dentro de los aceros inoxidables hay una familia muy importante que son los aceros

“dúplex” y “superdúplex”, y ésta no debe ser omitida cuando se trata el tema de aceros bifásicos.

II.2.2.2.1 Diagrama Fe-Cr-Ni-N

Al tocar el tema de aceros inoxidable, es indispensable valorar el efecto de los distintos elementos que lo constituyen. Todos los elementos que promueven la formación de la ferrita (alfágenos) son involucrados con el contenido de cromo. Los promotores de la austenita (gammágenos) son asociados con el níquel.

Todo lo anterior se expresa en el diagrama de Scheaffer en función de estos elementos. En la Fig. II.12 se muestra el diagrama mencionando los aceros dúplex,¹⁷ de tal forma que se ubican como UR35N hasta UR52N. De la misma manera, los aceros austeníticos 304L, 316L y 317LN se aprecian en este diagrama.

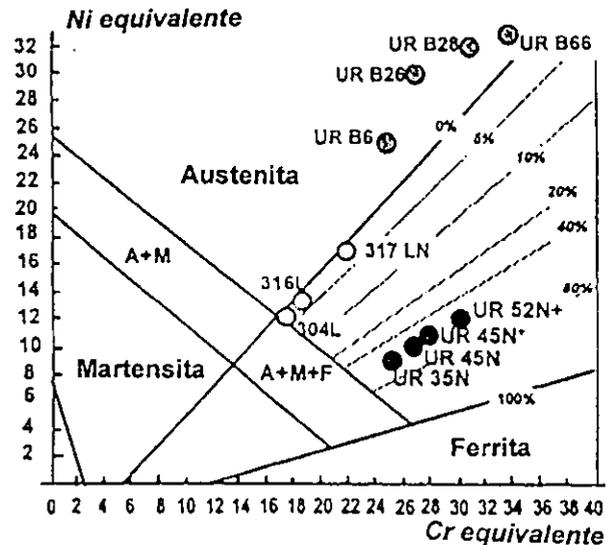


Fig. II.12. Diagrama de Scheaffer en función del Fe, Cr, Ni, N

Cabe mencionar que el níquel equivalente, según Inchaurrea¹⁸, considera los contenidos siguientes: $\%Ni + 30 \times \%C + 30 \times \%N + 0.5 \times \%Mn$, el cromo equivalente es:

$$\%Cr + \%Mo + 1.5 \times \%Si + 0.5 \times \%Nb .$$

¹⁷ Chartes, J., "Why and Where Duplex Stainless Steels", Duplex Stainless Steels 97 - 5th World Conference, Book 1, p. 30, The Netherlands (1997)

¹⁸ IDEM 14

El tema de aceros dúplex (-Dúplex Stainless Steels- -DSS-), como ya lo indicamos, contiene ferrita y austenita en aproximadamente igual fracción de volumen.

La metalurgia física de los aceros DSS fue revisada en 1984 por Solomon y Devine.¹⁷ Igualmente, a principios de los 80's, Charles y Nilsson¹⁷ mostraron las ventajas de los superdúplex (SDSS). En los 90's lo que se maneja de estos aceros es su resistencia a la formación de pequeñas cavidades superficiales por corrosión con el factor PRE (Pitting Resistance Equivalent), por arriba de 40. Herbsleb y Okamoto en diferentes participaciones consideraron que el PRE para el tungsteno se obtenía de la manera siguiente: $PRE_w = \%Cr + 3.3 \times (\%Mo + 0.5\%W) + 16 \times (\%N)$.

Actualmente se usa la computadora para predecir la microestructura y, por lo tanto, para observar las posibilidades de que estos aceros sean utilizados. Hoy en día pueden ser considerados como los aceros dúplex más usados los siguientes:

1. Molibdeno de bajo costo - Free DSS del tipo 23Cr-4Ni-0.1N que se usa como alternativa de los AISI304, 316 y PRE~25
2. DSS del tipo 22Cr-5Ni-3Mo-0.17N con una resistencia a la corrosión entre el AISI316 y el superaustenítico 6%Mo+N, PRE~35
3. DSS con 25% de Cr y diferentes contenidos de Mo y N; además, algunas veces contiene W y Cu (su PRE se encuentra en el rango de 35 a 39)
4. Super DSS del tipo 25Cr-7Ni-4Mo-0.27N, algunas veces aleado con W (con un valor PRE por encima de 40)

En la figura II.13 se muestra el diagrama pseudo binario Cr-Ni con 68% de hierro.

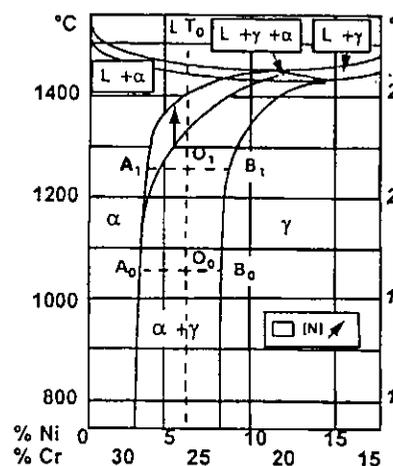


Fig. II.13. Representación esquemática del efecto que causa la adición de nitrógeno sobre el diagrama de fases-cuasi-binario, 68% Fe-Cr,Ni

La línea punteada muestra los contenidos de Cr y Ni que fueron considerados, en las categorías de la 1 a la 4, en el párrafo anterior.

La figura II.14 muestra los ciclos térmicos que se necesitan para obtener una estructura superdúplex en un acero SAF 2507 (24.4% de Cr y 7% de Ni).

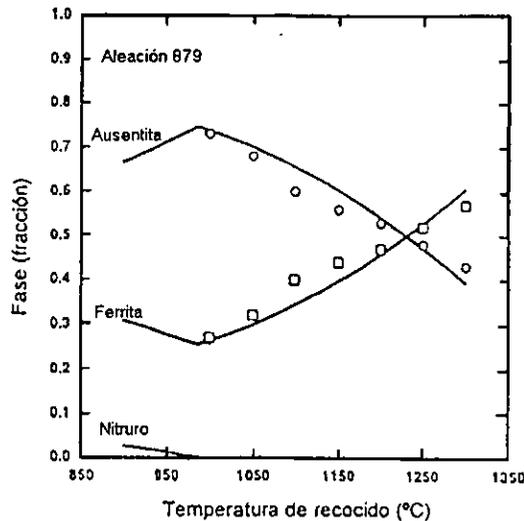
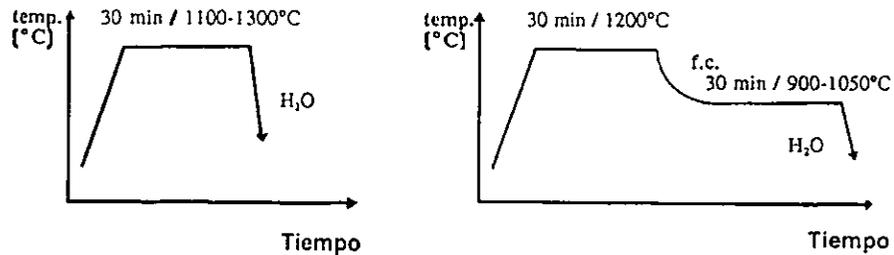


Fig. II.14. Ciclos térmicos

- (a) Para obtener una estructura superdúplex en un acero con 24.4% Cr y 7% de Ni
- (b) Fracción de austenita y ferrita, con respecto a las temperaturas de calentamiento

Los aceros superdúplex desarrollaron una alta resistencia a la corrosión cuando se incrementaron los contenidos de Cr, Mo y N. Así, ahora la resistencia a la corrosión la consideran como $PREN = \%Cr + 3.3\%Mo + 20\%N$, también con valores arriba de 40.¹⁹

¹⁹Perren, A. R., J. Peter, Uggowitzer and Markus, "Microstructure and Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steels", Duplex Stainless Steels 97 - 5th World Conference, p. 897, The Netherlands, 1997

Como la resistencia a la corrosión de los aceros SDSS se determina por la fase de menor proporción, se considera que un acero con características óptimas es aquél en el que el valor del PREN es igual para ambas fases (α y γ). La influencia del Cr y Mo es considerada dentro de la fracción de volumen de la ferrita y la austenita; estos elementos tienen gran influencia en la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, los contenidos de Cr y Mo en la ferrita están dados por:

$$C_{Cr,Mo}^{\alpha} = \frac{C_{Cr,Mo}^{Vol}}{(1-V_v^{\gamma}) + P_{Cr,Mo}^{\alpha} V_v^{\gamma}} \quad (2.35)$$

con $P_i^{\alpha} = \frac{c_i^{\gamma}}{c_i^{\alpha}}$, donde V_v^{γ} es la fracción de volumen de la austenita, P_i^{α} es la proporcionalidad del elemento i con respecto a la fase α , y C_i^p es la concentración en por ciento de masa del elemento i en la fase P .

Como $P_{Cr,Mo}^{\alpha} < 1$, entonces decimos que un incremento de Cr y/o Mo generarán un alto valor de PREN en la ferrita.

II.2.2.2 Sección isotérmica para el sistema Fe-Cr, Ni-Mo-N

Se han usado los diagramas pseudo binarios que describen las fases que están en equilibrio, cuando las aleaciones se encuentran en ambientes con altas temperaturas. Hasta ahora, que se puede modelar por computadora es posible predecir, con las restricciones correspondientes, el diagrama que representa mejor a un acero dúplex.

En la figura II.15 se aprecia el comportamiento de las fases por encima de 800°C, en donde se ubica con una línea punteada la composición para los aceros a que hacemos referencia.

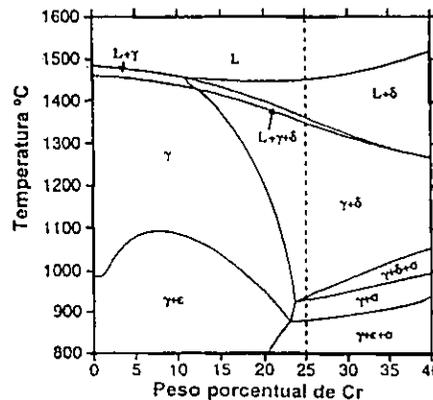


Fig. II.15. Diagrama isotérmico obtenido por computadora para un acero superdúplex con 25% de Cr a 800°C

La figura II.16 muestra lo que sucede con el contenido de Ni y con el contenido de Cr si se observan las fases dentro de una zona isotérmica.

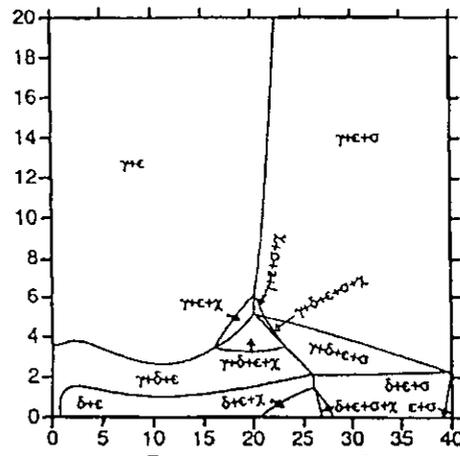


Fig. II.16. Sección isotérmica del sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N (que corresponde a un acero superdúplex a 800°C, calculado con la ayuda de un software, cuando se consideraron cantidades fijas de molibdeno (4%) y nitrógeno (0.3%)²⁰

En esta representación el molibdeno fue considerado inmóvil a 4% y el nitrógeno a 0.3%. En este ejemplo la composición SAF 2507 puede ser representada en el diagrama por el cuadrado negro. Esta sección isotérmica muestra que la austenita, la fase σ y el Cr_2N se predicen termodinámicamente estables a 800°C. Se concluye con el auxilio de la figura II.16, que también en dicho acero está incluida la fase χ .

²⁰IDEM 18

Capítulo Tercero



Compendio Mecánico
Mecánica

CAPÍTULO TERCERO

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS ACEROS DE DOBLE FASE

Hasta el momento, en este trabajo se han señalado brevemente algunos aspectos del comportamiento mecánico que desarrollan los aceros cuando tienen una doble fase. En el presente capítulo mostraremos, la influencia de las fases cuando se trata del binomio ferrita-perlita, ferrita-martensita o ferrita-austenita.

III.1 Aceros ferrita-perlita

Al igual que en el capítulo anterior iniciaremos nuestro análisis con los aceros al carbono, ya que nos permiten plantear las bases para el análisis subsecuente.

Debido a que nuestro análisis lo haremos en base al comportamiento de las hojas metálicas; en este caso también nos referiremos a los aceros laminados.

El carburo de hierro presente como uno de los constituyentes de la perlita o también presente en partículas individuales en la ferrita, tiene un limitado efecto en las modificaciones, que con los cambios en la proporción de ésta pueden repercutir en la variación del límite de fluencia y las otras propiedades mecánicas. Sabemos que a medida que se incrementa el contenido de carbón, el acero muestra también una fracción de volumen mayor en la perlita y así se determinan los valores en la resistencia y la ductilidad.

Partiendo del análisis en un acero 100% perlítico, Gladman¹ desarrolló la siguiente ecuación:

$$\sigma_{y_s} (MPa) = 15.4 \left\{ f_a^{1/3} [2.3 + 3.8(\% Mn) + 1.13d^{-1/2}] + (1 - f_a^{1/3}) [11.6 + 0.25S_p^{-1/2}] + 4.1(\% Si) + 27.6(\% N) \right\} \quad (3.1)$$

donde f_a = a la fracción de volumen de la ferrita

S_p = al espacio interlaminar en mm entre los centros de las laminillas de la cementita, medidos en un espacio planar

d = intersección a los puntos medios para el diámetro de grano en mm

El término $f_a^{1/3}$ fue incluido porque la resistencia a la fluencia no tuvo una variación lineal con respecto a los contenidos de perlita. Se apreció insensibilidad en los valor de σ_{y_s} conforme se redujo la proporción de perlita. A medida que la perlita fue incrementada, el efecto del tamaño de grano de la ferrita sobre σ_{y_s} se hizo cada vez menos importante.

Para los aceros de alto carbono se apreciaron incrementos en σ_{y_s} conforme la velocidad de enfriamiento cuando estuvo presente la austenita. La explicación de esta modalidad se dio por la reducción en el espacio interlaminar que tiene la perlita con esta condición.

Heller² afirmó que los elementos de aleación de un acero eutectoide no tienen ningún efecto en los espacios interlaminares de la perlita y por lo tanto tampoco en σ_{y_s} por lo cual propuso una ecuación muy simple:

$$\sigma_{y_s(\text{to } 2\%) } (MPa) = -85.9 + 8.3 S_p^{-1/2} (mm^{-1/2}) \quad (3.2)$$

La resistencia última a la tensión para un acero ferrítico-perlítico es dada por la siguiente ecuación:³

¹ Gladman, T., McIvor and Pickering, F. B., J. Iron Steel Inst., 210:916 (1972)

² Heller, W., Rail Steels, STP644, Am. Soc. Test. Mater., Philadelphia, p. 162, (1978)

³ IDEM 1

$$UTS(MPa) = 15.4 \left\{ f_{\alpha}^{1/3} \left[16.0 + 74.2(\sqrt{\%N}) + 1.18d^{-1/2} \right] + (1 - f_{\alpha}^{1/3}) \left(46.7 + 0.23 S_p^{-1/2} \right) + 6.3(\%Si) \right\} \quad (3.3)$$

Es posible apreciar en esta última ecuación, que el efecto de la perlita sobre el endurecimiento por trabajo tiene una gran influencia cuando se llega a la deformación homogénea de estos aceros. De una manera empírica se puede decir que la resistencia a la tensión se incrementa 4 MPa por cada por ciento de perlita y también, como veremos más adelante, la temperatura de transición se incrementa en 2.2°C por cada por ciento de perlita. La resistencia a la fluencia, como ya lo indicamos, crece ligeramente cuando cambiamos de 0.1% de C (15% de perlita), hasta 0.2% de C (30% de perlita).

Hyzak y Bernstein⁴ plantearon que la resistencia a la fluencia depende también del espacio interlaminar de la perlita, el cual a su vez depende del tamaño del grano de la austenita que se formó con anterioridad a la transformación perlítica. La ecuación que ellos propusieron fue la siguiente:

$$\sigma_y(MPa) = 6.90 \left[3.16 \times 10^{-1} S_p^{-1/2} - 5.79 \times 10^{-2} p^{-1/2} - 4.17 \times 10^{-1} (d^{-1/2}) + 7.58 \right] \quad (3.4)$$

donde

S_p = Espacio interlaminar de la perlita
 P = Tamaño de las colonias de perlita
 d = Tamaño de grano de la austenita

También estos mismos autores propusieron una ecuación para medir la temperatura de transición de estos aceros:

$$TT(^{\circ}F)^* = -8.25 \times 10^{-2} (S_p^{-1/2}) - 1.22 P^{-1/2} - 5.55 (d^{-1/2}) + 4.35 \times 10^2 \quad (3.5)$$

Pickering⁵ propuso a su vez otra ecuación para medir la temperatura de transición para los aceros ferrítico-perlíticos:

$$ITT(^{\circ}C) = -19 + 44(\%Si) + 700(\sqrt{N_f}) + 2.2(\%perlita) - 11.5d^{-1/2} \quad (3.6)$$

Para convertir la ecuación 3.5 a °C multiplique (TT-32)⁶

⁴ Hyzak, J. M. and Bernstein, I. M., Met. Transf. A, 74A:1217, (1976)

⁵ Pickering, F. B., in Towards Improved Toughness and Ductility, Climax Molybdenum Co., Greenwich, Connecticut, p. 9, (1971)

⁶ Grange, R. A., Proc. 2nd ICSMA, Am. Soc. Met. Cleveland, Ohio, p. 861 (1970)

La ecuación anterior tomó igual importancia que la propuesta por Duckowrth y Baid:

$$FATT^{\circ}C = 36 + \frac{690 - 190 d^{-1/2}}{3.5 + (\% \text{ perlita})} \quad (3.7)$$

(85% clivaje)

La ecuación 3.6 considera que es importante tomar en cuenta en este aspecto al nitrógeno, ya que su estudio pugna por mostrar lo deseable que es reducir este elemento de la ferrita con el fin de obtener un mejor comportamiento.

Finalmente podemos decir, respecto a estos aceros, que cuando la perlita es sometida a un proceso termoquímico para incrementar su orientación (ver figura III.1) adquiere una serie de condiciones, como por ejemplo orientarse con la textura <110> al ser transformada en hilos. Con esta orientación el acero logra una gran resistencia, de tal forma que es deseable obtenerla también para láminas.

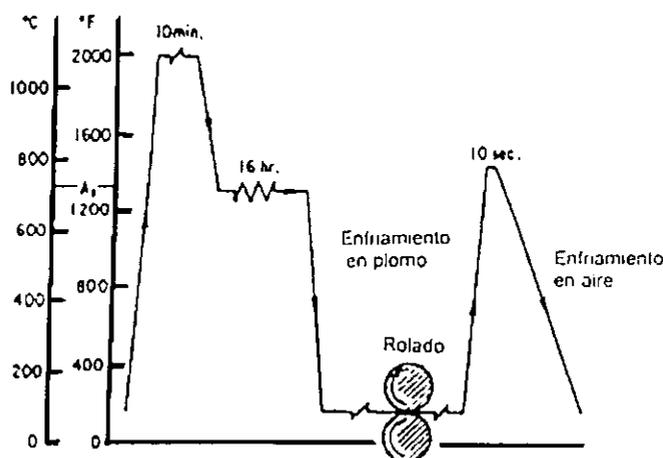


Fig. III.1. Proceso termomecánico para orientar el crecimiento de la perlita

En la figura III.2 vemos los resultados obtenidos por Langford⁷ en un alambre que está siendo estirado con el consiguiente endurecimiento por deformación. En este alambre la perlita tiene una orientación axial con respecto a la prueba de tensión.

⁷Langford, G., Met. Trans. A, 8^a:861 (1977)

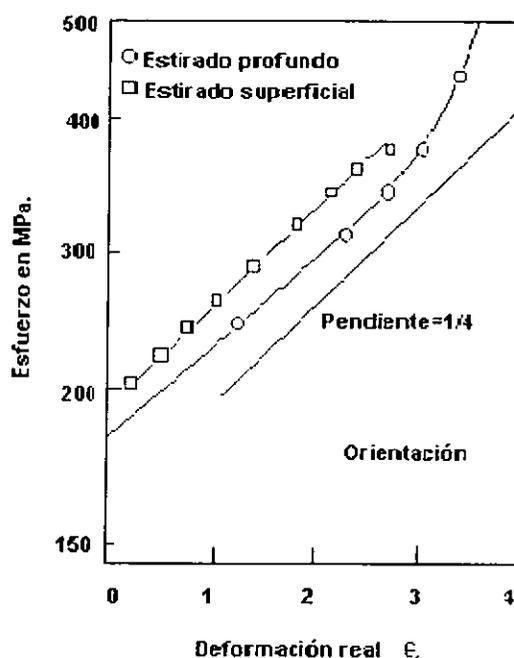


Fig. III.2. Endurecimiento por deformación al orientar la perlitita por trefilado profundo y superficial

III.2 Aceros ferrita-martensita

Los aceros que tienen juntos a la ferrita con la martensita α -M son considerados como los clásicos de doble fase. Éstos se caracterizan porque tienen una mayor resistencia y también un coeficiente de endurecimiento por deformación "n" más alto, al compararlos con los aceros al carbono tradicionales.

III.2.1 Participación de la doble fase en la deformación

Es común representar al comportamiento de la deformación plástica usando la ley de Ludwik $\sigma = \sigma_0 + K\epsilon$ o la versión simplificada de acuerdo con Hollomon $\sigma = K\epsilon^n$. Estas representaciones son totalmente inadecuadas para describir el proceso de deformación de los aceros de doble fase⁸, según la opinión de Mathy,

⁸ Mathy, H., Gouzov, J. and Greday, T., "A Study of the Early Stages of Plastic Deformation of Dual-Phase Steels, Including Microplasticity, proceeding of a Symposium Fundamentals of Dual-Phase Steels, AIME, Chicago, Illinois, pp. 413-426 (1981)

Gouzou y Greday; sin embargo, hay contradicción contra el modelo matemático propuesto por Byun y Kim⁹ ya que ellos se basan en la curva esfuerzo-deformación tipo Holloman, es decir, su modelo matemático donde involucran el comportamiento de la ferrita y la martensita el cual parte de la expresión $\sigma = Ke^n$ donde K es el coeficiente de resistencia y n es el exponente de endurecimiento por deformación. Esta incompatibilidad en los criterios de análisis no es la única, ya que al observar las consideraciones de Liu, Zhu y Li¹⁰ para explicar qué sucede con la ferrita y la martensita nos damos cuenta que éstos últimos consideran que la martensita tiene esfuerzos internos por la transformación γ -M y en cambio Byun no los toma en cuenta.

III.2.1.1 Microcomportamiento α -M

El análisis que hacen Liu y sus colegas crea un modelo analítico, partiendo de la suposición de una celda unitaria de ferrita (matriz) con inclusiones de martensita.

Se utilizó el análisis por elemento finito para obtener los esfuerzos planares en el estado de deformación; después se muestran numéricamente tanto el desenvolvimiento de la zona plástica como la distribución del estado local de esfuerzos y deformaciones. Se estudió también la configuración de la forma que adquirió la martensita que fluye en la interfase relacionada con la transmisión de esfuerzos y los daños que éstos ocasionan.

En la figura III.3 apreciamos a la inclusión de martensita como una esfera embebida en una matriz infinita de ferrita.

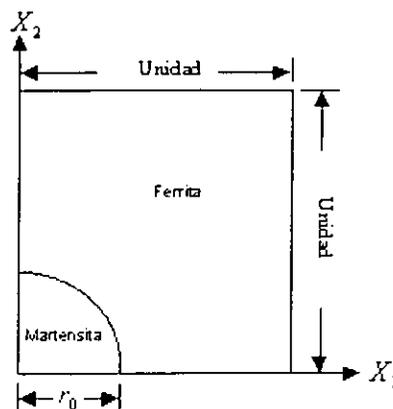


Fig.III.3 Modelo celular de tipo cuadrante para representar la inclusión de martensita en una matriz de ferrita.

⁹Byun, T. S. and Kim, I. S., J. Mater, SCI 26, 3917 (1991)

¹⁰Liu, H.Q., Zhu, C. and Li G. C., "Effect of Phase-Transformation on Mechanical Behavior of Dual-Phase Steel Plate", Theoretical and Applied Fracture Medianics 19, 17-132 (1993)

III.2.1.1.1 Modelo analítico

Considere un material con dos fases que contienen arreglos periódicos de inclusiones circulares en ambas direcciones X_1 y X_2 . Como son simétricas, es suficiente tomar en cuenta una celda hecha de inclusiones de martensita con radio r_0 en la matriz de ferrita de la figura III.3. En esta figura se aprecia que la martensita ocupa el 18% y su γ_0 es considerado con el 48% del ancho de la celda. Si ponemos u y v como los componentes de desplazamiento X_1 y X_2 respectivamente, habrá referencias normalizadas con la mitad del ancho de la celda. Se considera que está ocurriendo una deformación proporcional de tal modo que la condición de desplazamiento en el límite de la celda satisface la relación:

$$\frac{\Delta u}{1-u} = -\lambda \frac{\Delta v}{1+v}, \text{ o } (\dot{\varepsilon}_1 = -\lambda \dot{\varepsilon}_2) \quad (3.8)$$

en donde λ juega el rol del factor de proporcionalidad. Además, partimos de la consideración de que en el plano existe un estado de esfuerzos, de tal manera que el incremento en la deformación puede ser escrito como:

$$d\bar{\varepsilon}_1 = \frac{\Delta u}{1+u}, \quad d\bar{\varepsilon}_2 = \frac{\Delta v}{1+v} \quad (3.9)$$

así que

$$\bar{\varepsilon}_1 = \ln(1+u), \quad \bar{\varepsilon}_2 = \ln(1+v) \quad (3.10)$$

Los esfuerzos principales σ_1 y σ_2 normalizados con el módulo de yong se denotan como $\bar{\sigma}_1$ y $\bar{\sigma}_2$ respectivamente; nuevamente la barra se refiere a las cantidades globales. Esto refleja la respuesta a todas las fuerzas nodales a lo largo de los límites de la celda F_1' y F_2' y pueden ser expresadas como:

$$\bar{\sigma}_1 = \sum_i \frac{F_1'}{(1+v)(1+w)} \text{ para } X_1 = 1+u \quad (3.11)$$

y

$$\bar{\sigma}_2 = \sum_i \frac{F_2'}{(1+u)(1+w)} \text{ para } X_2 = 1+v \quad (3.12)$$

Aquí, i denota la localización de un punto nodal, en particular respecto a los límites de la celda. En las ecuaciones 3.11 y 3.12, w es el cambio promedio en el espesor de la placa sobre el área de la celda (recuerde que se está considerando que el área está normalizada con respecto al espesor de la chapa deformada).

La simetría con respecto a los ejes OX_1 y OX_2 de la figura III.3 requieren desvanecer la proporción de la fuerza nodal en $X_1 = 1 + u$ y $X_2 = 1 + v$ como sigue:

$$\begin{aligned} \dot{F}_2^i &= 0 & \text{a} & & X_1 &= 1 + u \\ \dot{F}_1^i &= 0 & \text{a} & & X_2 &= 1 + v \end{aligned} \quad (3.13)$$

Empleando las fórmulas para elemento finito de Lograngian¹¹ se puede aplicar la relación constructiva de Prandtl-Reuss. Una buena solución con 10^3 escalones se obtiene tomando la elongación v como la variable generalizada del tiempo t . La relación entre las fuerzas nodulares $\{F\}^e$ es influenciada por la expresión expandida promedio ε_m^* que resulta de la transformación martensítica y que se expresa como:

$$\{F\}^e = [B]^T [D] \left\{ \varepsilon_m^* \right\} hA \quad (3.14)$$

donde h es el espesor de la chapa y A el área del elemento. La matriz geométrica $[B]$ se refiere a la derivación de las funciones de forma, y $[D]$ es la matriz elástica de rigidez del material. El índice T es colocado para señalar la transposición de la matriz y e es el elemento que tiene la forma de un triángulo en constante deformación. El cuadrante de la figura 1 es dividido en 1066 elementos triangulares con 755 nodos, con deformación constante. La ecuación 3.14 representa a una porción de martensita en la celda de manera que se incrementa aunque los límites (líneas) permanezcan rectos y fijos. El porcentaje de expansión por la deformación ε_m^* será determinado de manera experimental.

La transformación de la martensita ocurrió un poco arriba de 350°C y se estima el promedio de expansión de la deformación ε_m^* mediante una fórmula metalúrgica:

$$\varepsilon_m^* = 0.016 - 0.0017C \quad (3.15)$$

donde C es el porciento de carbón dentro de la martensita.

¹¹ McMeeking, R. M. and Rice, J. R., "Finite Element Formulations for Problem of Large Elastic-Plastic Deformation", *Int. J. Solid, Struct* 11, 601-616 (1975)

III.2.1.1.2 Los esfuerzos internos

La transformación de fase induce esfuerzos internos en un material de doble fase. En éste, el esfuerzo efectivo σ_e y el esfuerzo medio σ_m pueden ser calculados para mostrar la extensión de la distorsión y la dilatación que se representan en la figura III.4

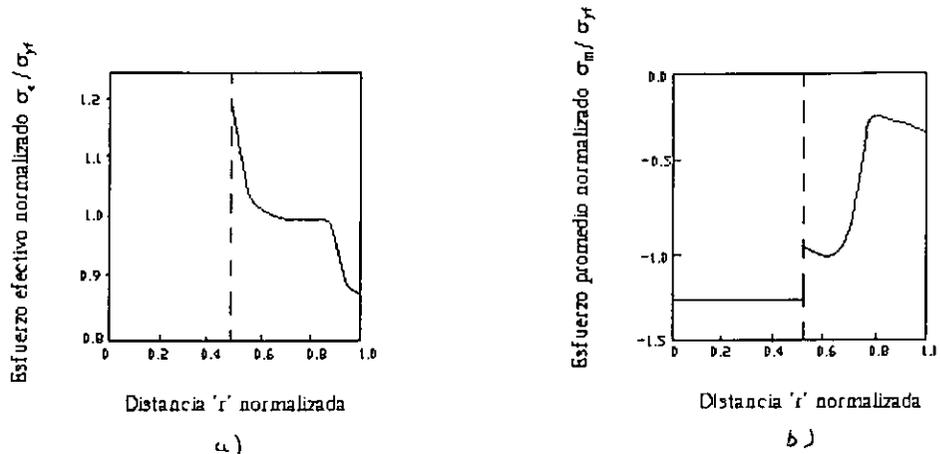


Fig. III.4 Diferencia entre el esfuerzo efectivo y el esfuerzo promedio en una celda

En la figura anterior podemos obtener valores numéricos para representarlos en la siguiente expresión:

$$\sigma_e = (\sigma_{11}^2 - \sigma_{11}\sigma_{22} + \sigma_{22}^2 + 3\sigma_{12}^2)^{1/2} \quad (3.16)$$

Esta expresión está en función de la distancia r normalizada en la primera mitad de la celda de la figura III.3. El valor de σ_e para cuando $\sigma_e/\sigma_{yf}=1$ es de 185 MPa con una r de 0.6 a 0.8; como todos los datos son referidos a $\sigma_{yf}=185$ MPa, el esfuerzo efectivo en la ferrita es mayor que $r=0.48$ y decrece rápidamente conforme se incrementa la distancia (cada vez más lejos de la interfase). La variación del esfuerzo medio es:

$$\sigma_m = 1/3(\sigma_{11} + \sigma_{22}), \quad \sigma_{33} = 0 \quad (3.17)$$

donde r lo localizamos en el inciso (b) de la figura III.4 se aprecia que el estado compresivo biaxial, tiene una intensidad constante en la martensita y decrece su magnitud en la ferrita con una discontinuidad en la interfase.

III.2.1.2 Macro comportamiento α -M

Tomata¹² clasificó a la deformación inhomogénea para las aleaciones de doble fase dentro de tres etapas:

- a) Ambas fases se deforman elásticamente
- b) La fase blanda se deforma plásticamente, mientras que la fase dura permanece en el estado elástico
- c) Las dos fases se deforman plásticamente

Para los aceros de doble fase con ferrita y martensita son iguales las constantes elásticas de ambas fases, por lo cual la deformación se considera homogénea.

II.2.1.2.1 Modelo para explicar la deformación elástica

Si analizamos macroscópicamente a las constantes elásticas encontraremos que la deducción entre una y otra son similares. Para tocar este tema, analizaremos solamente el módulo de corte.

Si consideramos que el cuerpo de la doble fase está sujeto a esfuerzos cortantes externos a través de sus 12 direcciones, entonces los componentes 12 y 21 de los esfuerzos y las deformaciones macroscópicas pueden existir.¹³

$$\left[\sigma_{ij}^2 - \sigma_{ij}^1 \right] \left[(1-f)d\varepsilon_{ij}^1 + fd\varepsilon_{ij}^2 \right] + \left[(1-f)\sigma_{ij}^1 + f\sigma_{ij}^2 \right] \left[d\varepsilon_{ij}^2 - d\varepsilon_{ij}^1 \right] = 0 \quad (3.18)$$

Las componentes 12 y 21 para σ - ε son iguales a cualquier otra fase individual e incluso a las fases compuestas. Por lo tanto, la ecuación 3.18 puede ser:

$$2 \left[\sigma_{12}^2 - \sigma_{12}^1 \right] \left[1-f \right] \left[d\varepsilon_{12}^1 + fd\varepsilon_{12}^2 \right] + 2 \left[(1-f)\sigma_{12}^1 + f\sigma_{12}^2 \right] \left[d\varepsilon_{12}^2 - d\varepsilon_{12}^1 \right] = 0 \quad (3.19)$$

La razón de los esfuerzos cortantes para las fases α y M (1 y 2 respectivamente), se obtiene con la ecuación 3.19 de la manera siguiente

$$\frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{12}^1} = \frac{2(1-f) + (2f-1)(d\varepsilon_{12}^2 / d\varepsilon_{12}^1)}{(1-2f) + 2f(d\varepsilon_{12}^2 / d\varepsilon_{12}^1)} \quad (3.20)$$

¹² Tomata, Y., Kuroki, K, Mori, T. and Tamura, Mater. SCI and Engng. 24, 35, (1876)

¹³ Byun, T. S. and Kim, S. I., "Stress and Strain Partition in Elastic and Plastic Deformation of Two Phase Alloys", Journal of Materials Science 26, 3917-3925 (1991)

Las ecuaciones constitutivas entre el esfuerzo cortante y la deformación elástica para las respectivas fases son dadas por:

$$\sigma_{12}^1 = 2G_1 \varepsilon_{12}^1 \quad (3.21)$$

$$\sigma_{12}^2 = 2G_2 \varepsilon_{12}^2 \quad (3.22)$$

Donde G_1 y G_2 son los módulos de corte individuales para cada fase. De esta forma, se considera que el estiramiento de una fase se incrementa linealmente con respecto a la otra durante la deformación elástica. La linealidad a_G para esfuerzos de corte pueden ser considerados como:

$$\varepsilon_{12}^2 = a_G \varepsilon_{12}^1 \quad (3.23)$$

Si partimos de la modificación a la ecuación 3.18, tenemos:

$$\left(\sigma_{ij}^2 - \sigma_{ij}^1\right) d\varepsilon_{ij} + \sigma_{ij} \left(d\varepsilon_{ij}^2 - d\varepsilon_{ij}^1\right) = 0 \quad (3.24)$$

entonces la ecuación 3.20 puede ser:

$$\frac{G_2}{G_1} a_G = \frac{2(1-f) + (2f-1)a_G}{(1-2f) + 2fa_G} \quad (3.25)$$

rearrreglando la ecuación anterior:

$$\left(2f \frac{G_2}{G_1}\right) a_G^2 + \left(\frac{G_2}{G_1} + 1\right) (1-2f) a_G + 2(f-1) = 0 \quad (3.26)$$

Si f, G_1 y G_2 son conocidos experimentalmente, se puede resolver fácilmente esta ecuación de segundo grado por a_G .

La ecuación constitutiva entre σ_{12} y ε_{12} es dada por:

$$\sigma_{12} = 2G \varepsilon_{12} \quad (3.27)$$

Usando la regla de las mezclas en donde se dice que

$$\sigma_{ij} = f_1 \sigma_{ij}^1 + f_2 \sigma_{ij}^2 \quad (3.28)$$

y

$$\varepsilon_{ij} = f_1 \varepsilon_{ij}^1 + f_2 \varepsilon_{ij}^2 \quad (3.29)$$

Por lo tanto, σ_{12} es dada por σ_{12}^1 , σ_{12}^2 y ε_{12} por ε_{12}^1 y ε_{12}^2 ; por consiguiente el módulo de corte macroscópico para un cuerpo de doble fase es:

$$G = \frac{(1-f)\sigma_{12}^1 + f\sigma_{12}^2}{2[(1-f)\varepsilon_{12}^1 + f\varepsilon_{12}^2]} \quad (3.30)$$

Así, usando las ecuaciones 3.21 y 3.23, el módulo de corte macroscópico es representado como:

$$G = \frac{(1-f)G_1 + fG_2 a_G}{(1-f) + f a_G} \quad (3.31)$$

Como se señaló al principio de este apartado, lo anterior fue sólo un ejemplo; las otras constantes elásticas también pueden ser calculadas usando procedimientos similares y los mismos criterios.

III.2.1.2.2 Modelo para explicar la deformación plástica

Cuando se llega a la etapa B donde la fase blanda se deforma plásticamente, mientras que la fase dura permanece en el estado elástico, hay una serie de razonamientos parecidos a los de la etapa A. Por ello sólo se señalarán el punto de partida y los criterios fundamentales hasta llegar a la expresión final, sin marcar la consecución matemática pertinente.

A partir de la ecuación:

$$2(1-f)\sigma_1\varepsilon_1 + f\sigma_1 f\varepsilon_2 + f\sigma_2\varepsilon_1 = 2f\sigma_2\varepsilon_2 + (1-f)\sigma_1\varepsilon_2 + (1-f)\sigma_2\varepsilon_1 \quad (3.32)$$

El comportamiento matemático que gobierna la deformación del acero ferrítico-martensítico es:

$$(\sigma - \sigma_2)\varepsilon + \sigma(\varepsilon - \varepsilon_2) = 0 \quad (3.33)$$

De las ecuaciones 3.28 y 3.33 la deformación in situ para la martensita es:

$$\varepsilon_2 = \frac{2\sigma_2\sigma\varepsilon}{E\varepsilon + \sigma} \quad (3.34)$$

Así, el esfuerzo efectivo in situ para la martensita es dado por:

$$\sigma_2 = E\varepsilon_2 = \frac{2E\sigma\varepsilon}{E\varepsilon + \sigma} \quad (3.35)$$

Usando la regla modificada* de las mezclas respecto a las ecuaciones $\sigma = f_1\sigma_1 + f_2\sigma_2$; $\varepsilon = f_1\varepsilon_1 + f_2\varepsilon_2$, y usando las ecuaciones 3.34 y 3.35, el esfuerzo in situ y la deformación efectiva también in situ para la ferrita, se obtendrá como:

$$\sigma_1 = \frac{(E\varepsilon + \sigma - 2fE\varepsilon)\sigma}{(1-f)(E\varepsilon + \sigma)} \quad (3.36)$$

$$\varepsilon_1 = \frac{[E\varepsilon + (1-2f)\sigma]\varepsilon}{(1-f)(E\varepsilon + \sigma)} \quad (3.37)$$

Las dos ecuaciones anteriores muestran la curva $\sigma - \varepsilon$ para la ferrita en la etapa B.

Finalmente, en la etapa C tanto la martensita como la ferrita son deformadas plásticamente. De acuerdo con los resultados de la ecuación, para la etapa B la curva de flujo plástico de la ferrita in situ fue proporcional con respecto a la fracción de martensita. Por lo tanto, la curva de flujo para la ferrita con $f=0.27$ que fue calculado con las ecuaciones 3.36 y 3.37, tuvo un valor de:

$$\sigma_1 = 700\varepsilon_1^{0.13} \text{ (MPa)} \quad (3.38)$$

La ecuación que gobierna la etapa C es:

$$(\sigma - \sigma_1)\varepsilon + \sigma(\varepsilon - \varepsilon_1) = 0 \quad (3.39)$$

Con dos curvas de flujo $\sigma = K\varepsilon^n$ para la ferrita-martensita y $\sigma_1 = K_1\varepsilon_1^{n_1}$ para la ferrita, la ecuación 3.39 puede ser resuelta con el método de bisección interactuante. El esfuerzo proporcional y la deformación de la martensita puede ser también calculado por la tendencia modificada de la regla de las mezclas.

*Con las modificaciones hechas por Fischmeister y Karlssow para la deformación inhomogénea cuando existen dos fases¹⁴

"Byun, T. S. and Kim. S. I., "Tensile Properties and Inhomogeneous Deformation of Ferrite-Martensite Dual-Phase Steels", J. Mat. SCI 28, 2923-2932 (1993)

III.2.1.2.2.1 Endurecimiento por deformación de los aceros de doble fase

Para iniciar este análisis es preciso mostrar la tabla 3.1 con la cual Lawson, Matlock y Krauss¹⁵ fundamentan su análisis de la deformación en los aceros bifásicos. Ésta es interesante porque muestra las ecuaciones analíticas y constitutivas para describir el comportamiento de la deformación plástica con su consiguiente endurecimiento evolutivo.

Anteriormente Kleemola y Nieminen¹⁶ habían utilizado las ecuaciones de los mismos autores para apoyarse en el análisis plástico de los metales. En realidad hay mucha coincidencia para un metal monofásico con respecto al bifásico (ver figura III.5).

Nombre de la ecuación	Ecuación constitutiva	Ecuación analítica
Hollomon (23)	$\sigma = k \epsilon_p^n$	$\log \sigma = \log k + n \log \epsilon_p$
Voce(24)	$\sigma = \sigma_0 - \exp[-k'(\epsilon_p - \epsilon_0)]$	$\log(d\sigma/d\epsilon_p) = (\log k' + 0.43 k'' \epsilon_0) - 0.43 k'' \epsilon_p$
Ludwik (25)	$\sigma = \sigma_0 + k' \epsilon_p^m$	$\log(d\sigma/d\epsilon_p) = (\log k' m) + (m-1) \log \epsilon_p$
Modified (26)	$\epsilon_p = \epsilon_{p0} + c \sigma^m$	$\log(d\sigma/d\epsilon_p) = (1 - m') \log \sigma - \log(cm')$

σ y ϵ_p son el esfuerzo real y la deformación plástica respectivamente.
 $k, n, \sigma_0, k', \epsilon_0, m, k'', \sigma_0, c, m'$ y ϵ_{p0} todas son constantes.

Tabla III.1 Ecuaciones constitutivas y analíticas usadas para observar como se comportan los aceros de doble fase al endurecer por deformación.

En la tabla III.1 es bien clara la idea que muestran estas ecuaciones, en el sentido de que la plasticidad podría ser ideal o perfectamente plástica, ideal elastoplástica o ideal elastoplástica con endurecimiento lineal por trabajo o la expresada por Ludwik, es decir, con un endurecimiento por deformación expresado por una parábola $\sigma = \sigma_0 + K\epsilon^n$.

¹⁵ Lawson, R. D., Matlock, D. K. and Krauss, G., "The Effect of Microstructure on the Deformation Behavior and Mechanical Properties of a Dual-Phase Steel", in Proceeding of Symposium "Fundamentals of Dual-Phase Steels", 110th Annual Meeting, Chicago, Illinois, pp. 347-381, (1981)

¹⁶ Kleemola, H. J. and Nieminen, M. A., "On the Strain-Hardening Parameters of Metals Metallurgical Transactions, Vol. 5, p. 1862 (1974)

expresada por Ludwik, es decir, con un endurecimiento por deformación expresado por una parábola $\sigma = \sigma_0 + K\varepsilon^n$.

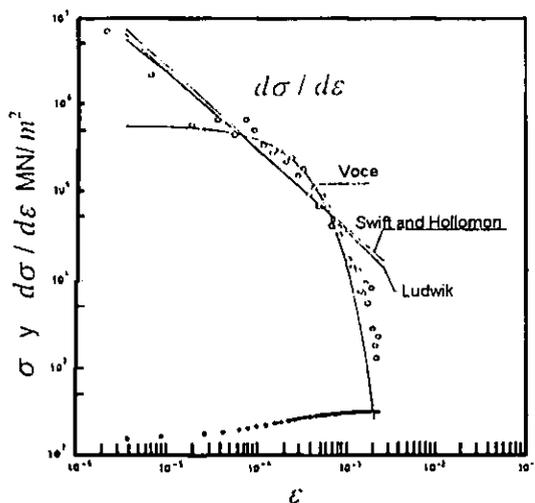


Fig. III.5. Gráficas representativas de algunas ecuaciones marcadas en la tabla III.1

Desde 1967 el endurecimiento por deformación fue mostrado en las gráficas $\sigma - \varepsilon$ para materiales monocristalinos. Sin embargo, nuevamente Lawson muestra una figura (en esta tesis aparece como 3.6), en donde marca tres etapas para el endurecimiento por trabajo del material.

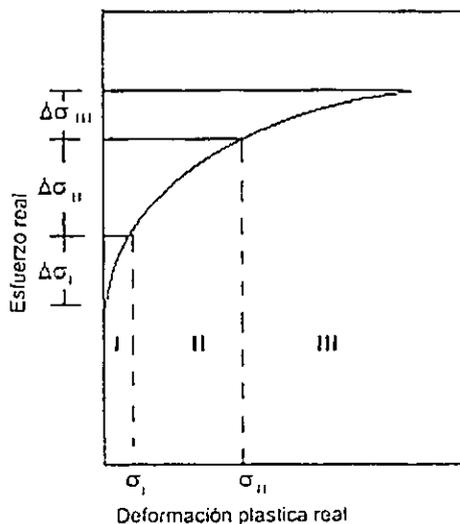


Fig. III.6 Ilustración de la curva $\sigma - \varepsilon$ descrita por las ecuaciones de Ludwik en tres distintas regiones del rango real de la plasticidad

Utilizando la relación modificada de Ludwik (para la segunda etapa),
 $\sigma = K\varepsilon^n$

donde σ es el esfuerzo real

ε es la deformación real

K es el coeficiente de resistencia, factor de esforzamiento o constante de proporcionalidad

n es el exponente de endurecimiento por trabajo

Se considera la relación de Ludwik porque fácilmente puede ser transformada por logaritmos a la forma lineal, de la manera siguiente:

$$\log \sigma = \log K + n \log \varepsilon \quad (3.40)$$

El coeficiente de resistencia K en esta ecuación toma el valor de la intersección en σ cuando $\varepsilon=1$. De igual forma, n es la pendiente de la línea (para aceros inoxidables su valor está alrededor de 0.4).

III.2.1.2.2 Anisotropía de los aceros bifásicos

Si un material es isotrópico (sin textura), en una prueba de tracción la deformación será como sigue:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} (-1/2)d\varepsilon_{22} & 0 & 0 \\ 0 & d\varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & (-1/2)d\varepsilon_{22} \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

Pero si el material posee una textura (anisotropía), no coincidirán, en general, los ejes principales de tensión y deformación:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} d\varepsilon_{11} & d\varepsilon_{12} & d\varepsilon_{13} \\ d\varepsilon_{21} & d\varepsilon_{22} & d\varepsilon_{23} \\ d\varepsilon_{31} & d\varepsilon_{32} & d\varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

El índice de anisotropía R se define como la relación de los alargamientos infinitesimales $d\varepsilon_{11}$ y $d\varepsilon_{33}$:

$$\begin{pmatrix} -\frac{r}{1+r} d\varepsilon_{22} & d\varepsilon_{12} & d\varepsilon_{13} \\ d\varepsilon_{21} & d\varepsilon_{22} & d\varepsilon_{23} \\ d\varepsilon_{31} & d\varepsilon_{32} & -\frac{1}{1+r} d\varepsilon_{22} \end{pmatrix}$$

$$r = \frac{d\varepsilon_{11}}{d\varepsilon_{33}} \tag{3.43}$$

En la figura III.7 se aprecia gráficamente.

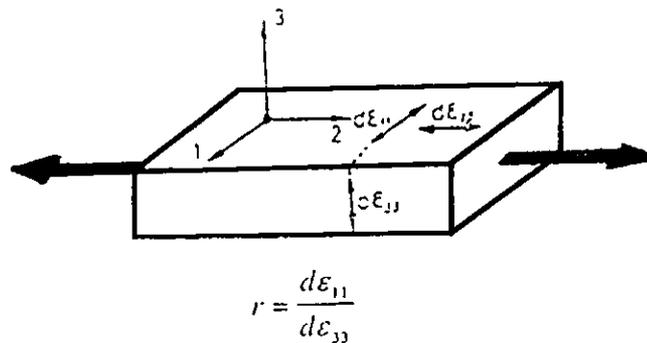


Fig. III.7. Definición del índice "r"

Mondal y Ray¹⁷ calcularon teóricamente los valores del parámetro de Lankford (así se nombra comúnmente a r) en base a $\{hkl\}\langle 111 \rangle$ y de un modo experimental mediante funciones de orientación tridimensional (método ODF, Orientation Distribution Functions). Se especifica la orientación de un cristal con respecto a la muestra, según un sistema de tres coordenadas con ángulos de Euler, ψ_1, ϕ, ψ_2 y la función de la distribución de orientación $f(g)$ (la intensidad relativa de orientación se dibuja en la pantalla de la computadora con tres dimensiones en el espacio). El programa de cómputo fue desarrollado por Vlad y Bunge.¹⁸

El cálculo experimental de r con el método ODS consistió fundamentalmente en lo mismo que marca la ASTM en la norma, con la designación E 517-74. En ella se establece el siguiente procedimiento:

$$r = \varepsilon_w / \varepsilon_t \tag{3.44}$$

¹⁷ Mondal, D. K. and Ray, R. K., "Development of $\{111\}$ Texture During Cold Rolling and Drecrystallization of a C-Mn-V Dual-Phase Steel", Materials Science and Engineering A158, 147-156 (1992)

¹⁸ Vlad, C. M. and Bunge, H. J., Proc. 6th Int. Conf. on the Texture of Materials, Vol. 2, Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, p. 649 (1981)

donde

$$\begin{aligned} \varepsilon_w &= \ln(W_f / W_o) && \text{y} \\ \varepsilon_t &= \ln(t_f / t_o) \end{aligned}$$

Considerando que el volumen permanece constante:

$$\varepsilon_t = \ln(t_o W_o / t_f W_f) \tag{3.45}$$

invertiremos como sigue para eliminar los valores negativos:

$$r = \frac{\ln(W_o / W_f)}{\ln(t_f W_f / t_o W_o)} \tag{3.46}$$

Considerando la orientación de la laminación en la chapa como 0°, 45° y 90°, se calcula la anisotropía plástica como sigue:

$$r = (r_o + 2r_{45} + r_{90}) / 4 \tag{3.47}$$

y la anisotropía planar:

$$\Delta r = (r_o + r_{90} - 2r_{45}) / 2 \tag{3.48}$$

III.2.1.2.2.3 Embutibilidad

Cuando a una chapa metálica la transformamos en recipiente, decimos que el proceso que sufrió pudo haber sido el embutido.

En la figura III.8 observamos* que al momento de embutir una lámina, ésta sufre adelgazamientos y engrosamientos con un consiguiente cambio en sus características mecánicas (en este caso se marca la dureza).

*Esta figura tiene errores ya que una lámina con el espesor marcado, jamás debe probarse con los sistemas Rockwell C y Brinell.

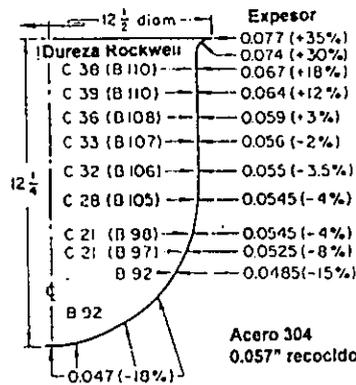


Fig. III.8. Perfil de un recipiente embutido partiendo de una lámina de acero inoxidable donde se aprecia (según la fuente 18), que hay variación en la dureza y se relaciona con la deformación, la cual se indica por la diferencia en el espesor¹⁹

Lo anterior se explica con la figura III.9 en donde se puede observar que el embutido genera tensión y compresión dentro de la chapa y que éstas son diferentes dependiendo del punto de análisis.

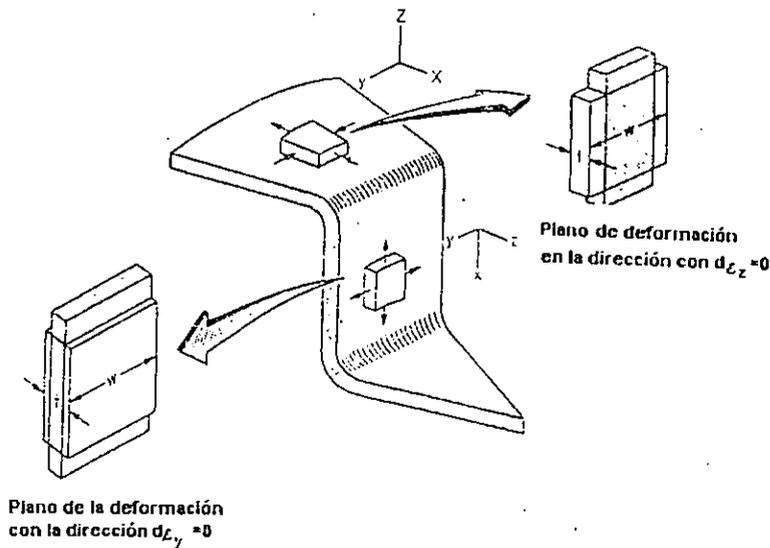


Fig. III.9. Representación esquemática del sentido de deformación plana que se genera en la pestaña y el cuerpo de un recipiente, al momento de ser embutido

¹⁹ Forming of Stainless Steel and Heat-Resisting Alloys, ASM, Metals Handbook 8th Ed., Vol. 4, Forming, p. 361 (1969)

Como puede observarse en la figura III.9, la embutibilidad mejora si el material es fácilmente compresible en la dirección circunferencial ($d\varepsilon_{11}$ lo mayor posible) y muy resistente en la dirección normal ($d\varepsilon_{33}$ lo menor posible). Ambas cosas se consiguen elevando el valor del índice r , lo cual como ya vimos depende de la textura del material. Los valores de r pueden ser teóricamente infinitos o teóricamente nulos; sin embargo, en la práctica esto no se da. Con un cilindro de pared delgada y tapas gruesas se forma un recipiente a presión, cargándolo a presión interna y aplicándole simultáneamente una fuerza adicional de tensión o compresión. Por medio de las tapas se obtienen diferentes razones de esfuerzos principales.

Manteniendo una relación fija entre los esfuerzos principales hasta alcanzar la fluencia o la ruptura, se obtendrán los datos deseados acerca de un material. Se utilizan también experimentos análogos con tubos que se someten simultáneamente a torsión, fuerza axial y presión.

En la figura III.10 se muestra la comparación de algunos resultados experimentales para la r , que se pueden fácilmente relacionar con las teorías de fluencia y fractura.

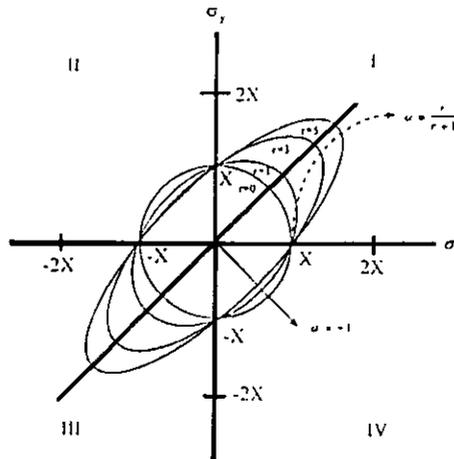


Fig. III.10 Representación de la variación en los valores de r , conforme sucede la aplicación de esfuerzos

En la figura III.10 se aprecia en el primer cuadrante una línea punteada que marca la trayectoria de la relación de esfuerzos $\alpha = \frac{r}{r+1}$ y que corresponde a la localización entre la fluencia del metal y la trayectoria de los esfuerzos como sucede en el embudo. La trayectoria de las cargas $\alpha = -1$ que se ve en el cuarto cuadrante representa la formación de orejas (indeseables) en la copa o recipiente embutido.

Valores elevados de r mejoran la embutibilidad. Cuando la deformación sucede en las direcciones radiales se formarán las orejas y por ello se requiere medir la anisotropía planar y normal. Con la primera (Δr) tendiendo a cero se obtendrían condiciones ideales porque no habrá orejas y con la segunda (\bar{r}) tendiendo hacia valores mayores que 1 se tendría un perfecto estiramiento.

La embutibilidad de la chapa metálica se puede descubrir, como ya lo señalamos, por la relación de sus anisotropías. Sin embargo, el exponente de endurecimiento por deformación también nos da indicios, y más aún si lo relacionamos con r . Se ha especificado que n determina la habilidad de un material para soportar el estirado, así como que r determina las características del estiramiento, es decir, que resista los esfuerzos en todos los sentidos (que no se deforma más de un lado que de otro).

Hay estudios²⁰ que relacionan a R y n de acuerdo con el proceso de Lankford, Snyder y Bauscher²¹ (ver figura III.11). La manera como hicieron esta relación fue la siguiente.

$$r \times n = \frac{r_i - r_{min}}{r_{max} - r_{min}} \times \frac{n_i - n_{min}}{n_{max} - n_{min}} \times 1000 \quad (3.49)$$

en donde

r_{max} y n_{max} son los máximos valores probables
 r_{min} y n_{min} también los mínimos probables
 r_i y n_i son los valores de r y n

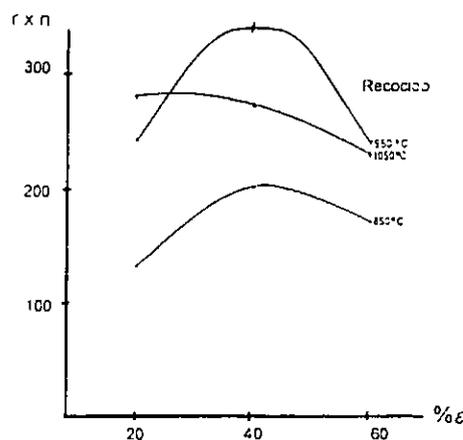


Fig. III.11 Determinación de las mejores condiciones para embutir después de un tratamiento termomecánico en laminas de acero inoxidable 316-L (la mayor condición fue deformar 40% y a 950°C)

²⁰ Aldama, D., "Efecto deformación-recristalización en el estampado de aceros inoxidables austeníticos", Tesis, ESIQIE, IPN, Méx., p. 36 (1985)

²¹ Lankford, W. T., Snyder, S. C. and Bauscher, J. A., "New Criteria for Predicting the Press Performance of Deep Drawing Sheets Source Book on Forming of Steel", ASM, pp. 210-255 (1950)

Mahboba²² recoció en la región intercrítica a un acero de bajo carbono, transformándolo mediante un enfriamiento brusco en bifásico $\alpha + M$. Él midió la embutibilidad tomando la máxima fuerza de estiramiento y el trabajo total para embutir, con el objeto de establecer tiempos y temperaturas. Involucró a r también en su estudio y concluyó que la doble fase reduce la embutibilidad.

Uno de los procedimientos primeramente usados para medir la embutibilidad de la chapa metálica fueron los ensayos Olsen y Erichsen. En la figura III.12 se pueden apreciar, en términos generales, las dimensiones de la chapa para la prueba Erichsen.

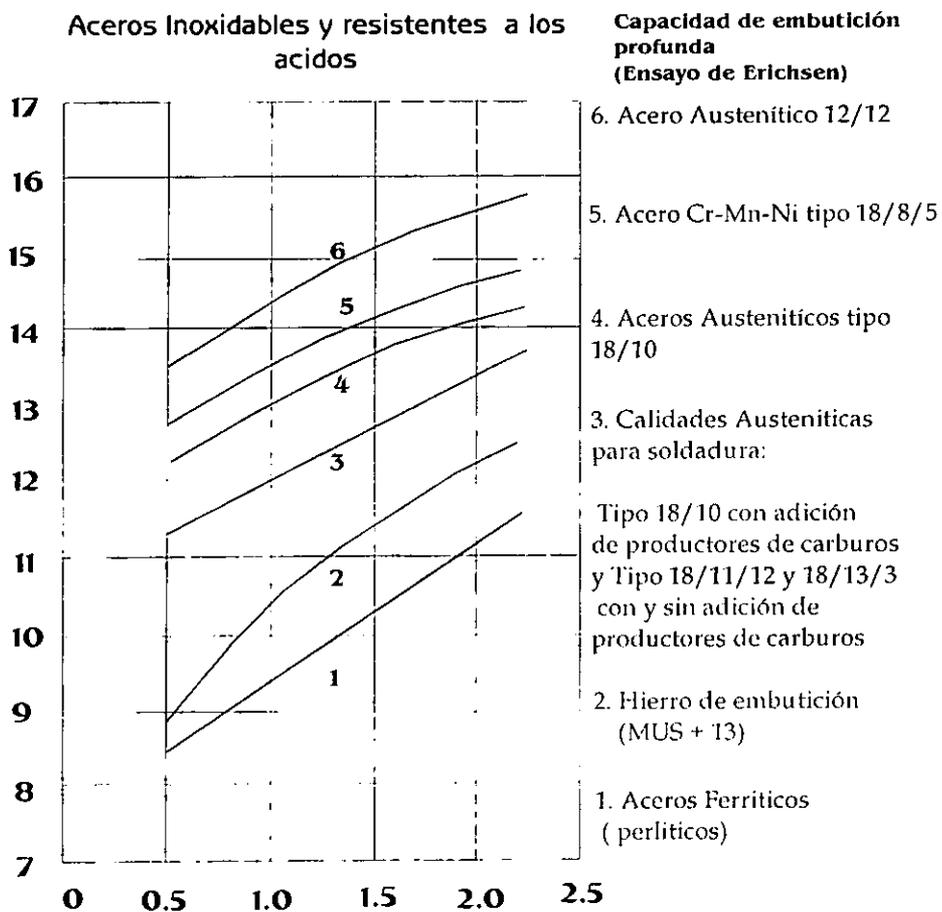


Fig. III.12. Herramienta usada para realizar las pruebas de embutibilidad con bola

²² Mahboba, M.H.J., "Deep Drawability of Dual Phase Steels", 9th Intl. Conf. Papers on Composite Materials and Composites Design" EBSCO, Doc. copy of Journal, ISBN 1855731371, pp. 238-242

III.2.2 Influencia de la ferrita-martensita en las propiedades de tensión

Sarwar y Prestner observaron la influencia de la morfología y la fracción de volumen de la martensita (FVM) en una matriz de ferrita epitaxial y/o poligonal.* Apreciaron un incremento en el límite de fluencia y que la FVM eleva también la resistencia, la cual disminuye sólo en la presencia de martensita dentro de la ferrita epitaxial.

Otro aspecto que se requiere resaltar es que el diagrama σ - ϵ pierde la zona localizada para la fluencia, es decir, no hay fluencia discontinua (ver figura III.13).

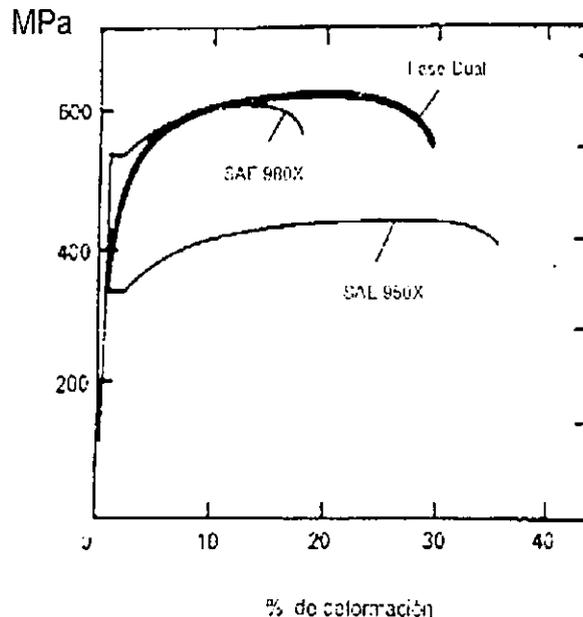


Fig. III.13. Curvas esfuerzo-deformación que muestran el comportamiento de dos aceros HSLA y un acero de doble fase²³

III.2.2.1 Otras propiedades mecánicas

Respecto a la influencia de la ferrita-martensita en las propiedades mecánicas sólo señalaré, finalmente y de una manera breve, otros aspectos que particularizan las propiedades de los mismos.

*Dos de las estructuras en las que se puede encontrar esta fase..

²³ Sarwar, M. and Priestner, R., "Influence of Ferrite-Martensite Microstructural Morphology on Tensile Properties of Dual-Phase Steel", Journal of Materials Science 31, 2091, 1095 (1996)

Shigeru²⁴ está proponiendo la doble fase para fabricar aceros resistentes a la erosión, aprovechando la dureza de la martensita.

Davies²⁵ muestra en una de sus figuras, que la estructura bifásica endurece rápidamente por deformación cuando las probetas son analizadas con ciclos de deformación (tensión compresión).

Mondal²⁶ especifica que la resistencia a la fluencia en los aceros de doble fase está fuertemente correlacionada con el tamaño de grano. También señala la manera como se distribuye la martensita en la matriz, la que no es influida por el tamaño de grano del metal.

III.3 Aceros austenita-ferrita

En estos aceros, al igual que en los analizados con anterioridad, se mide la fracción de volumen de la ferrita (FVF) con respecto a las propiedades mecánicas. Tamura²⁷ y su grupo trabajaron para buscar diferentes FVF y poder encontrar las condiciones óptimas, mecánicamente hablando.

La figura III.14 muestra lo que buscaron estos investigadores, quienes hacen mucho énfasis en el tamaño de grano y su relación matemática con la ley de las mezclas.

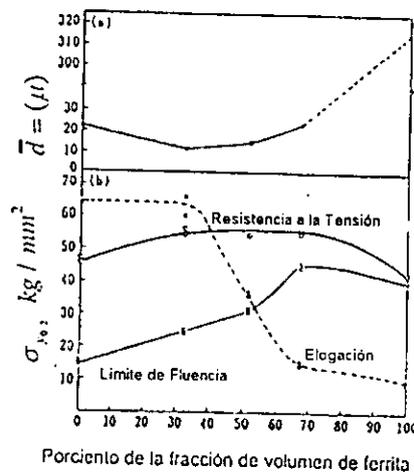


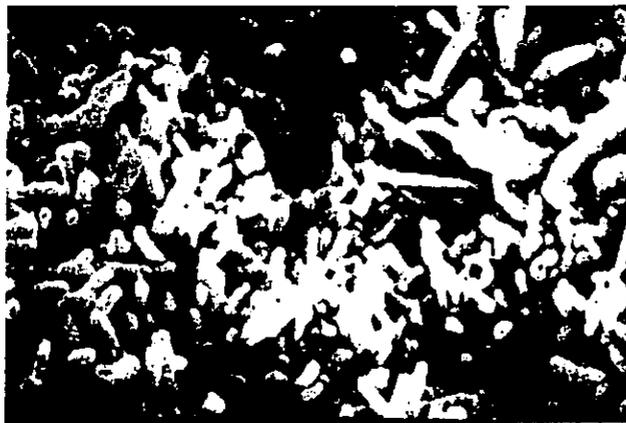
Fig. III.14. Influencia de fracción de volumen de la ferrita y a) su relación con el tamaño de grano, así como b) con el comportamiento mecánico.

²⁴ Shigeru, E. and Moriyasu, N., "Ferrite-Martensite Dual Phase Anti-erosion Steel", ISIJ International, Vol. 36, N° 1, pp. 95-100 (1996)

²⁵ Davies, R. G., "The Deformation Behavior of a Vanadium-Strengthened Dual Phase Steel", Met. Trans., Vol. 9°, pp. 41-52, (1978)

²⁶ Mondal, D. K. and Dey, R. M., "Effect of Grain Size on the Microstructure and Mechanical Properties of a C-Mn-V Dual-Phase Steel", Materials Science and Engineering A149, 173-181 (1992)

Capítulo Cuarto



*Oxidación de los Aceros 430 (AISI)
ó X6Cr17 (EN)*

CAPÍTULO CUARTO

OXIDACIÓN DE LOS ACEROS 430 (AISI) ó X6 Cr 17 (EN)

En este capítulo mostraremos algunos aspectos que fundamentan la formación de varias capas de óxido, primero en los metales y después en los aceros inoxidable (poniendo atención en los del tipo AISI 430). Asimismo se pretende mostrar otros estudios en los que hubo la formación de whiskers, para proponer más adelante el uso de esta característica en los actuales convertidores catalíticos de los motores de combustión interna de uso automotriz.

IV.1 Oxidación de los metales

Los metales pueden reaccionar con el oxígeno, produciendo un óxido en la superficie. Interesan tres aspectos de la reacción: la facilidad con que se oxida el metal, la naturaleza de la película que se forma, y la velocidad con que ocurre este fenómeno químico.

La facilidad con la que ocurre la oxidación está dada por la energía libre de formación para este óxido. El tipo de película determina la rapidez a la que ocurre su formación y hace que el metal sea pasivo. Se observan tres tipos de

comportamiento, dependiendo de los volúmenes relativos de óxido y del metal. En la figura IV.1 se observa la película porosa (ejemplo: óxido de magnesio), no porosa (ejemplo: la de aluminio), película que se desprende de la superficie y aporta escasa protección como la del hierro.

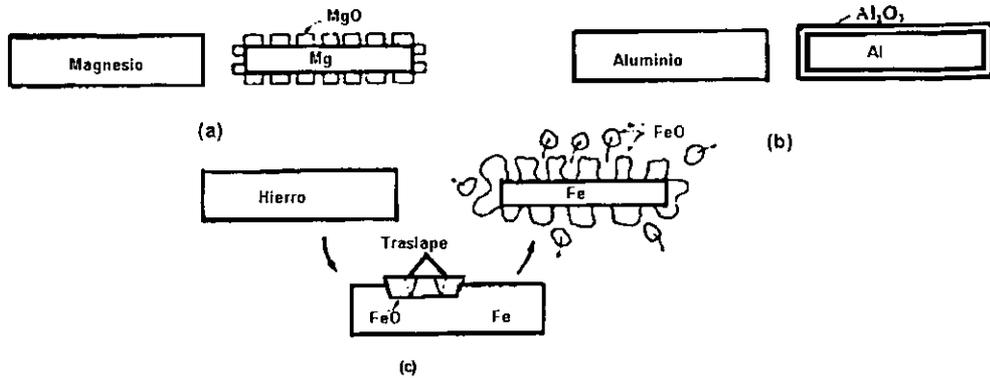


Fig. IV.1. Se pueden formar tres tipos de óxidos, dependiendo de la relación de volumen entre el metal y el óxido; a) El magnesio produce una película porosa de óxido; b) el aluminio forma una película de óxido no porosa, adherente y protectora; y c) el hierro forma una película de óxido que se desprende de la superficie y aporta escasa protección

Puede determinarse la relación óxido-metal a partir de la ecuación de Pilling-Bedworth para la siguiente reacción de oxidación



La relación de Pilling-Bedworth (P-B) marca la proporción entre el volumen de óxido por átomo de metal, con respecto al volumen de metal por átomo

$$P-B = \frac{(M \text{ óxido})(\rho \text{ metal})}{n(M \text{ metal})(\rho \text{ óxido})} \quad (4.2)$$

donde M es la masa atómica o molecular, ρ es la densidad y n es el número de átomos de metal en el óxido como se define en la ecuación 4.1. Si el valor de esta relación P-B es igual a uno, los volúmenes de óxido y metal son casi iguales y se forma una película protectora, no porosa y adherente, típica del aluminio y el cromo; si es menor que uno, el óxido ocupa un volumen menor que el metal del que se formó. La película de óxido es porosa, típica del metal como el magnesio. Al contrario de lo anterior, se tendrá un volumen del óxido mayor al del metal, e inicialmente el óxido forma una capa protectora. Sin embargo, conforme se incrementa el grosor de la película, se desarrollan altos esfuerzos de tensión en el óxido. El óxido puede desprenderse de la superficie, exponiendo al metal que continua oxidándose. Esta capa no adherente es típica del hierro.

La rapidez a la cual ocurre la oxidación depende del acceso de oxígeno a los átomos metálicos. Se presenta una relación lineal de oxidación cuando éste es poroso y el oxígeno tiene un acceso continuo a la superficie del metal (por ejemplo el Mg).

$$y = kt \quad (4.3)$$

donde "y" es el espesor del óxido, t es el tiempo y k es una constante que depende del metal y de la temperatura.

Se observa una relación parabólica cuando la difusión de iones o de electrones, a través de una capa no porosa de óxido, es el factor de control (como en el Cu y Ni)

$$y = \sqrt{kt} \quad (4.4)$$

Finalmente, hay una relación logarítmica para el crecimiento de delgadas capas de óxido que son particularmente protectoras (Al y Cr)

$$y = k \ln(ct + a) \quad (4.5)$$

donde k , a y c son constantes.

Reaney y Lorimer¹ hicieron un estudio analítico usando microsonda (EDX - Energy Dispersive X-Ray Detector) en aceros con 9% de Cr-1% Mo; ahí encontraron que se generó una estructura dúplex; en el exterior magnetita y debajo, una película Fe-Cr espinela. Entre las dos capas hubo residuos del metal original y de gas. La magnetita creció hasta la interfase por la difusión hacia afuera del CO₂.

En la misma interfase se encontraron carburos (Cr₂C), debido a que el óxido se formó a partir del CO₂. Al agregar una pequeña proporción de Si, el acero antes señalado tuvo cambios dramáticos en la película de óxido protector y un incremento en el descascaramiento del otro óxido (el cual se dio para largas exposiciones en CO₂ a 550°C).²

De acuerdo con la teoría de la nucleación y crecimiento de fase, la formación de los óxidos se describe en dos partes:

Primera. El inicio de la oxidación siempre será con una nucleación constante, la frecuencia en su formación es dependiente de la energía de activación, ésta será diferente de acuerdo a las superficies cristalinas en distintos puntos. La presencia de impurezas, maclas o terminales de dislocación marcan condiciones de nucleación muy distintas.

¹ Reaney, I. M. y Lorimer, G. W. "Analytical Electron Microscopy of 9wt%Cr-1wt%Mo Steels", Microscopy Oxidation

² Bardolle, J., y Benarad, J., Rev. Metall. 49,613 (1962)

Segunda. El crecimiento posterior de los núcleos es controlado por un proceso de difusión que depende de la energía de activación. Anteriormente se atribuía el crecimiento al movimiento del oxígeno por la fuerza de presión externa en la atmósfera, donde la energía de activación permanecía muy incipiente.

La teoría para la formación de películas es ahora mejor conocida, es decir, se ha explicado la formación de la capa de óxido por el flujo de electrones a través de la misma.

A continuación comentaremos las condiciones más importantes para la formación de películas continuas.

IV.1.1 Películas muy delgadas

Si la presión del oxígeno es mayor que la presión de equilibrio del óxido, la absorción química del oxígeno no es estable, lo cual hace que el espesor de ésta capa no evolucione. La nucleación será iniciada, principalmente, en las imperfecciones (dislocaciones o impurezas).

La nucleación es controlada por la energía de activación, la que decrece conforme aumenta la presión de oxígeno. Como para la mayoría de los sistemas metal-óxido la película es extremadamente pequeña a bajas temperaturas, la presión elemental para generar energía de activación en ésta no tiene gran relación con la presión externa del gas; más bien es directamente proporcional a la temperatura, o con la presencia de campos eléctricos activados fuertemente (sin necesidad de la temperatura).³

IV.1.2 Películas delgadas

Señalamos que la temperatura es un factor determinante para la oxidación y que si ésta es alta, entonces la velocidad para la formación de capas de óxido también lo será. Para la formación de películas delgadas la existencia de vías de comunicación para los electrones es importante, porque garantizan el equilibrio en la relación metal-oxígeno adsorbido.

El espesor crítico de una película para una transición desde un campo eléctrico controlado hacia una difusión térmica, también controlada, depende del modelo matemático asumido. A este respecto, se puede considerar que una película de 10^{-4} cm es gruesa.

Mott (1940, 1947), puso a la vanguardia una teoría basada en el tunelamiento de electrones para la formación de películas delgadas y de este modelo dedujo una ley logarítmica para varias cinéticas de oxidación de película delgada. En 1948, Cabrera y Mott (1948-49) delinearon un sumario de un modelo

³ Cabrera, N., Phil. Mag., 40,175 (1949)

modificado de la formación de una película delgada. El crecimiento de la película es debido a fuertes campos generados por difusión de electrones del metal hacia los átomos de oxígeno adsorbidos en la superficie (los cuales se convierten en aniones O^{2-}). La superficie comienza a estar saturada con estos iones y de esta manera se establece un fuerte campo eléctrico. Este campo eléctrico es lo suficientemente fuerte para empujar los cationes móviles a través de la película de óxido sin el beneficio de una activación térmica. Para ciertas condiciones de frontera, ellos muestran que este modelo puede conducir a una "ley de velocidad cúbica".⁴

Sin embargo, en el caso en donde la migración de iones es proporcional a la fuerza del campo, ellos muestran que se puede esperar una oxidación parabólica. En el caso de películas bastante delgadas (menores a $40A^0$), la velocidad de migración comienza a tener una proporción exponencial con el campo eléctrico y la velocidad de escape de iones en el óxido comienza a ser controlada. Esto conduce a una ley logarítmica inversa (se verá más adelante).

En 1956, Uhlig⁵ cuestionó el modelo de Cabrera y Mott en base a que una teoría de película delgada, debía explicar el efecto de las orientaciones de cristales por el efecto de cambios en la red cristalina, como en la transformación alfa/gamma del hierro y efecto de cambios electrónicos, como ocurre a la temperatura Curie. Esto, de acuerdo con Uhlig, la teoría Cabrera-Mott no lo hace. Además, Uhlig puntualizó que mientras el tuneamiento de electrones explica el comportamiento logarítmico, éste se mantiene para películas de hasta aproximadamente $40A^0$, mientras que en la práctica el comportamiento logarítmico se mantiene sobre aproximadamente 10^{-4} cm de espesor, en algunos casos.

Uhlig propone una nueva teoría basada en la función de trabajo electrónico de los metales: en este caso, la energía requerida para transferir un electrón desde el metal al oxígeno. De las consideraciones de este modelo él deriva una ley de velocidad logarítmica basada en el control de la velocidad de flujo del electrón del metal al óxido. También, por algunas modificaciones de distribución de carga asumidas, una ley cúbica fue derivada. Es por eso que Uhlig asume el control de velocidad de transferencia de electrones, donde Cabrera y Mott consideraron el control por migración de cationes debido al campo eléctrico.

En un papel subsecuente de la oxidación del níquel, Uhlig muestra que la teoría de la transferencia de electrones explica satisfactoriamente las observaciones en este sistema, incluyendo cambios en la velocidad de oxidación a la temperatura Curie del níquel. Sin embargo, deben existir otras explicaciones con las cuales se pueda mostrar el comportamiento del punto antes señalado. A la

⁴ Sybolt, A. V., "Oxidation of Metals", Advances in Physics, a Quarterly Supplement of the Philosophical Magazine, Vol. 12, N° 45, pp. 2-43 (1963)

⁵ IDEM 4

fecha se concluye que es necesario un trabajo adicional para clarificar el comportamiento de las películas delgadas.

IV.1.2.1 Termodinámica de la formación de la película

La capa de óxido formada es controlada por la termodinámica de la reacción metal-gas y, en general, por cualquier óxido que su presión de disociación sea excedida por la presión de oxígeno ambiente. En el caso de oxidación en el aire esto es más probable, debido a que el óxido tiene un poco menos de presión de disociación.

Las capas próximas al metal se pueden formar cuando la presión de oxígeno es tan alta que permite su existencia como una fase separada. Tal capa puede oxidarse parcialmente a un siguiente nivel superior, hasta que se alcance un espesor determinado, el cual es estable en presencia del gas. Como un ejemplo, el FeO calentado al aire comienza a ser rápidamente convertido primero en Fe₃O₄ y después en Fe₂O₃, pero presentando una costra; el FeO puede hacer ambas cosas, coexistir en aire tanto tiempo como estas fases estén cubiertas entre fase de equilibrio de mayores y menores potenciales de oxígeno. En otras palabras, las capas que están cubiertas con una delgada capa adherente en ambos lados crean un equilibrio de presión muy bajo, aun en la presencia de un alto potencial de oxidación en el exterior. Esto evidentemente significa que existe una concentración (y presión de oxígeno) diferencial tanto en un lado de la capa como en el otro.

Son estos gradientes de concentraciones los responsables del crecimiento de varias capas, las cuales se transforman lenta o rápidamente, dependiendo de la velocidad de difusión de los iones a través de varias capas. La naturaleza del proceso de difusión depende de los defectos estructurales del óxido.

IV.1.2.2 Cinética

La mayoría de procesos de oxidación de los los metales obedecen al menos en parte a la llamada ley parabólica, la cual es derivada del control de velocidad por una migración de los iones a través de la película de óxido. La velocidad debe ser controlada ya sea por una migración de aniones o de cationes (difusión).

La velocidad del incremento del espesor x es proporcional al recíproco del espesor de la película. Esto es:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k}{x} \quad (4.6)$$

e integrando

$$x^2 = 2kt + C \quad (4.7)$$

t es el tiempo y k y C son constantes.

Debido a que el espesor de un óxido es proporcional a la cantidad de oxígeno que contiene, podemos escribir también:

$$w^2 = k_p t \quad (4.8)$$

donde la constante ha sido eliminada.

w es el incremento en peso en gramos por centímetro cuadrado de área superficial. En todas las ecuaciones de velocidad, si la curva de peso ganado en función del tiempo no pasó a través del origen, se deberá agregar un término constante. Sin embargo, para efectos de simplificación, este término constante será eliminado. Ya que $w = g/cm^2$, la ecuación 4.8 puede ser escrita como:

$$(g/cm^2)^2 = k_p t \quad (4.9)$$

y $k_p t$ es la llamada curva de velocidad constante en unidades de $(g/cm^2)^2 / t$, las cuales son comúnmente expresadas en investigaciones científicas como $(g/cm^2)^2 / seg$.

Otras leyes de velocidad han sido encontradas para condiciones diferentes a una difusión simple controlada; por ejemplo, la ley lineal:

$$g/cm^2 = k_l t \quad (4.10)$$

En este caso la velocidad con la que se incrementa el peso por unidad de área es una constante, lo cual es característico de una película porosa donde el gas oxidante puede tocar directamente al metal (interfase controlada).

También se desarrolló la ley cúbica para los casos en los que hay un exceso de oxígeno, donde presumiblemente la película fue demasiado gruesa.

$$(g/cm^2)^3 = k_c t \quad (4.11)$$

La ley logarítmica fue derivada para las películas delgadas; sin embargo, ha sido usada también para explicar ciertos casos de películas gruesas.

La ley logarítmica puede ser expresada como sigue:

$$g/cm^2 = k_l \log(at + b) \quad (4.12)$$

donde k_p , a y b son constantes.

Para el caso de películas muy delgadas, la ley logarítmica es:

$$\frac{1}{g/cm^2} = k - \ln t \quad (4.13)$$

Algunos ejemplos de metales que muestran una cinética de oxidación parabólica son: cobre, hierro, cromo, níquel y sus aleaciones.

IV.1.2 Oxidación del cromo

En los aceros inoxidable, la película del óxido de cromo es fundamental (el cromo confiere resistencia a la oxidación del hierro y del níquel). Sobre este metal se forma una película de Cr_2O_3 , la cual es estable con una pequeña fracción libre de defectos.

Con algunos experimentos, Hagel⁶ calculó las constantes para la expresión parabólica* que describe la oxidación de este metal; así estableció que el mecanismo de oxidación para el Cr es el de "difusión de cationes a través del óxido". La energía de activación para la difusión de cationes, 71 Kcal, es casi igual a la energía de activación para la oxidación. Hagel también buscó evidencias de difusión de oxígeno, utilizando el isótopo 18 de este elemento, pero encontró que la velocidad era muy baja para ser medida a 1050°C.

Flower⁷ señala que hay discusión sobre los efectos que las impurezas no metálicas tienen en el comportamiento de la oxidación del Cr.

El oxígeno se distribuyó con una fina dispersión muy difícil de remover y la oxidación inicia en los sitios de falla, incrementando con ello rompimientos en el régimen de oxidación.

La superficie del cromo tenía una textura (111) y el óxido funda su crecimiento en los ejes [0001] normales a la superficie. Lo anterior se conoció empleando las técnicas de difracción de rayos X.

Graham⁸ postuló mediante SIMS (Espectrometría de masas de iones secundarios), la forma específica como se oxidó el cromo. En la figura IV.2 se aprecia la oxidación secuencial en $^{16}O_2^-$ y $^{18}O_2^-$. La interpretación de los datos fue complicada por los problemas asociados a la interfase.

⁶ Hagel, W. C., GE Research Lab. Rept. N° 62-RL-2917M, Op. Cit., en Seybolt "Oxidation of Metals"

⁷ Flower, H. M., Research Lab. Report. N° 62-RL-2917M., Op. Cit., en Seybolt "Oxidation of Metals"

⁸ Graham, M. J., "The Study of Oxide Scales Using SIMS", Microscopy of Oxidation, Cambridge, p. 10-12 (1990)

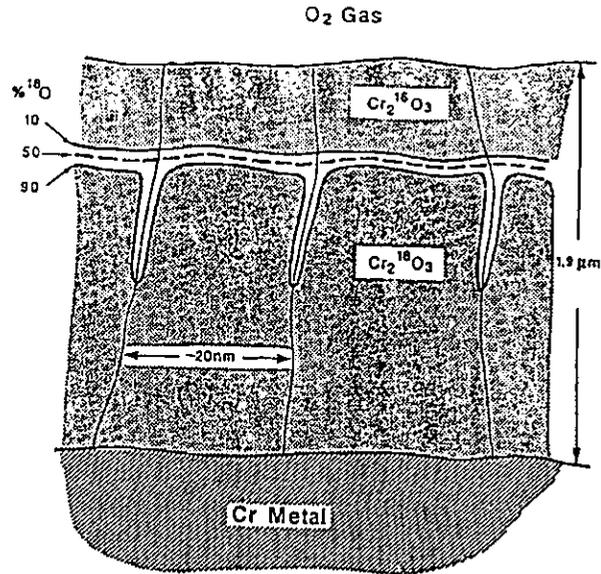


Fig. IV.2. Perfil típico de SIMS de óxido policristalino de Cr a 900°C, primero en $^{18}\text{O}_2$ y luego en $^{16}\text{O}_2$. El perfil $\text{Cr}^{16}\text{O}_2^-$ y $\text{Cr}^{18}\text{O}_2^-$ muestra que hay diferentes capas de óxido con la interfase asimétrica.

La interfase forma estratos (broadening) confusos y una mezcla de iones. Se utilizaron muestras poliatómicas del tipo $M^{16}\text{O}_2^-$, $M^{18}\text{O}_2^-$ y $M^{16}\text{o}^{-18}\text{o}^-$, donde fueron usuales los iones $^{16}\text{O}^{2-}$ y $^{18}\text{O}^{2-}$.

Con el sistema SIMS poliatómico se distinguen los límites de grano que se relacionan con la difusión del oxígeno, el cual además pudo calcular los coeficientes de difusión. En la figura IV.2 se puede apreciar que hay dos procesos independientes de difusión; el primero es isotrópico e inhibe al crecimiento de la película, y el segundo está asociado a la interfase $\text{Cr}^{16}\text{o}^{-18}\text{o}^-$. Este último es anisotrópico, por el paso del oxígeno que se difunde a la interfase.

Lo anterior permite explicar cómo el autor calculó el coeficiente de difusión del oxígeno, método por demás sencillo, ya que solamente implica la medición del área $\text{Cr}^{16}\text{o}^{-18}\text{o}^-$. La magnitud de difusión fue de dos a tres órdenes con respecto a los de la difusión isotrópica.

Hagel concluyó tentativamente, en aquella ocasión, que el Cr_2O_3 es un débil semiconductor tipo P, escasamente deficiente en cationes. Este defecto de baja concentración, baja presión de dislocaciones y alta estabilidad química, hacen al Cr_2O_3 una película ideal para la protección contra la oxidación subsecuente. Sin embargo, con altas temperaturas y altas presiones parciales de oxígeno, se encontró que el Cr_2O_3 se volatiliza muy rápido y ello propicia la formación de una capa superior de óxido, probablemente CrO_3 , por lo que su uso como protector contra la oxidación para altas temperaturas es muy limitado.

IV.1.3 Oxidación del hierro

El hierro puede oxidarse de otra manera cuando es diferente la atmósfera que lo envuelve. Su comportamiento no es en absoluto distinto y sin embargo hay una particularidad cuando la oxidación se da dentro de una atmósfera de CO_2 y se compara con otra atmósfera de $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$.

IV.1.3.1 Oxidación del Fe en una atmósfera de $\text{CO}+\text{CO}_2$

A grosso modo, la reacción de oxidación del hierro puede ser descrita en los términos de la dualidad que considera una reacción de superficie y el transporte difusional del hierro a través de las escamas.

El diagrama de fase Fe-O-C predice que cuando los óxidos de hierro se encuentran en equilibrio con la mezcla $\text{CO}+\text{CO}_2$ dentro de un rango de temperatura de 1000 a 1200°C, se tendrá un óxido estable de wustita FeO cuando la proporción CO_2-CO es de 3:7 a 8:2. Si este rango varía más allá de 8:2, lo que aparecerá es la magnetita Fe_3O_4 y, finalmente, en el diagrama también podemos apreciar que el Fe_2O_3 no es estable en esta atmósfera a las temperaturas consideradas.

Ya hemos indicado que la oxidación del hierro se genera de acuerdo a un comportamiento parabólico. En la figura IV.3 se puede distinguir, poniendo atención en el peso ganado al oxidar el hierro, que en primera instancia se forma una película de FeO y sobre la misma se espera otra de Fe_3O_4 .

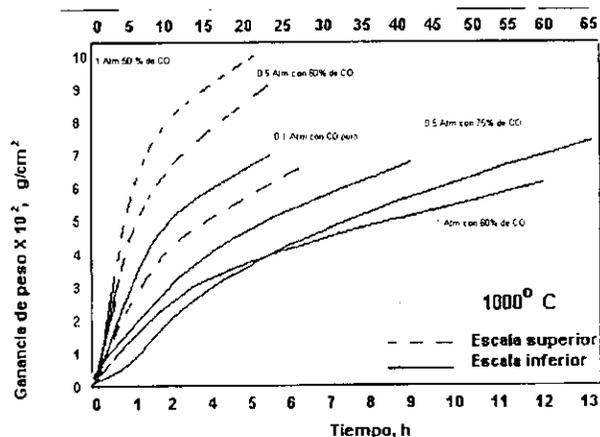


Fig. IV.3. Ejemplos termogravimétricos de la oxidación del hierro a diferentes proporciones de $\text{CO}+\text{CO}_2$ y diferentes presiones⁹

⁹Kofstad, P., "High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science, London and New York (1988)

Al considerar la difusión del hierro dentro de la wustita se pueden explicar varios defectos que la caracterizan; éstos consisten en una serie de sitios vacantes complejos, así como defectos intersticiales.

Una de las conclusiones a que llegan los investigadores de esta parte tecnológica, es la siguiente: "El comportamiento parabólico de oxidación depende solamente de la actividad del oxígeno que se encuentra en la mezcla de gases; ésta no depende de la presión total del gas o de las presiones parciales de cada uno de los componentes gaseosos".

De acuerdo con el diagrama de fase estabilizado entre 1000 y 1200°C para el sistema Fe-O, se espera que se forme la segunda capa Fe_3O_4 durante el crecimiento parabólico (para una relación CO_2/CO de 8:2). El autor¹⁰ relaciona la formación de la segunda película con el CO_2 , ya que la actividad del oxígeno en esta molécula es distinta en el orden de magnitud (suficiente para que el Fe_3O_4 permanezca estable), lo que sólo sucederá después de que se formó completamente la película de wustita. Por consiguiente, esta capa siempre será superficial.

IV.1.3.2 Oxidación del Fe en atmósfera de $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$

Para este caso se espera también un comportamiento parabólico en la oxidación, la diferencia estuvo sólo en los valores de las constantes; quiere decir que las moléculas de agua e hidrógeno interactúan para concentrar los defectos estructurales sobre la superficie de la película formada. La parábola de oxidación es considerablemente mayor que la encontrada para el dúo $\text{CO}+\text{CO}_2$. Para el oxígeno, como gas, los valores son exactamente los mismos.

La conclusión de este trabajo, considerando todo lo anterior, es que la interacción de la mezcla $\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$ sobre la superficie de la wustita es menor que la generada por $\text{CO}+\text{CO}_2$.

IV.1.4 Oxidación selectiva en Fe-Cr

La oxidación selectiva es favorecida por una gran diferencia en la estabilidad de la oxidación en dos componentes, por un alto porcentaje del constituyente activo o por una muy pequeña presión parcial de oxígeno. Por ejemplo, cuando la aleación Fe-Cr con un contenido de cromo de 20% se oxida en aire a temperaturas cercanas a los 1000°C, se formará un solo CrO_3 que es mucho más estable que el óxido de hierro y, si algún Fe_2O_3 propiciara la actividad del cromo, se podrá reducir fácilmente regresándolo a un hierro de acuerdo con la reacción $2\text{Cr}+\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{Cr}_2\text{O}_3+2\text{Fe}$. De la misma manera, la velocidad de difusión del cromo en la aleación a altas temperaturas es lo suficientemente rápida como

¹⁰Kofstad, P., y Bredesen, R., "On the Use of the Wagner Model in Oxidation in Mixed Reactantes", High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatins. Elsevier Science Publisher, pp. 3-12 (1992)

para mantener la cantidad de Cr que se requiere en la interfase. A bajas concentraciones de cromo, sin embargo, la actividad de este elemento es muy baja para prevenir la formación de otros óxidos menos estables que el Cr_2O_3 .

La presión de oxígeno requerida para la oxidación más estable puede ser conocida por medio de datos termodinámicos, cuando la actividad del elemento más noble es conocida. En el caso Fe-Cr, las actividades son muy cercanas a las fracciones mol (cercanas a un sistema ideal). Para cromo puro, escribimos (1) $2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$ para la aleación donde la fracción mol de Cr, N_{Cr} , es cercanamente igual a la actividad, podemos escribir (2) $2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3$. Como la energía libre de reacción (1) (2) es igual, podemos igualar la constante de reacción y obtener:

$$P_{\text{O}_2} = \frac{P_{\text{O}_2}}{N_{\text{Cr}}^{4/3}} \quad (4.14)$$

donde P_{O_2} es la presión de oxígeno en la aleación y P_{O_2} es la presión de disociación del Cr_2O_3 a la temperatura en cuestión. Ya que N_{Cr} es menor que uno, el P_{O_2} será menor que el P_{O_2} , pero será a baja presión de oxígeno debido a la muy baja presión de disociación del Cr_2O_3 .

En las aleaciones Fe-Cr la generación de una capa de cristales puede ser descrita en forma aproximada, a saber: bajo cierta concentración de cromo en hierro, se forma inicialmente Cr_2O_3 dentro de la estructura de la aleación, de la misma manera que en una aleación rica en cromo. Sin embargo, la formación inicial de partículas de Cr_2O_3 agota la matriz del cromo y la presión de oxígeno es lo suficientemente alta, momentáneamente, para permitir la formación de una pequeña cantidad de FeO adyacente a las partículas de Cr_2O_3 , ya que el producto de solubilidad (Fe)(O) es temporalmente excedido en la reacción $\text{Fe} + \text{O} = \text{FeO}$. Sin embargo, en la región donde la subcostra se presenta, la presión de oxígeno es muy baja como para permitir la existencia continua del FeO como una fase separada, pero es lo suficientemente alta para permitir la formación de FeCr_2O_4 . El FeCr_2O_4 tiene una presión de disociación de oxígeno intermedia entre el FeO y el Cr_2O_3 , y por eso puede ser termodinámicamente estable como una subcostra en la aleación Fe-Cr.

IV.2 Oxidación de los aceros inoxidables

Hemos visto que en forma separada tanto el cromo como el hierro se oxidan en el comportamiento descrito, en forma parabólica. El níquel sigue un desarrollo similar (se oxida en dos capas y lo hace de la misma manera).¹¹ En este subcapítulo se tocará primero el tema de los aceros inoxidables ferríticos y posteriormente el de los austeníticos, donde los elementos Fe, Cr, Ni son fundamentales.

¹¹ Sartell, J. A., y Li, C. H., J. Inst. Met., 90,92 (1962), Trans. Amer. Inst. Min. (Metall), Engrs, 221,158

IV.2.1 Oxidación de los aceros inoxidable ferríticos

Khanna¹² señala que para el caso de la aleación Fe-Cr el vapor de agua ($O_2+2\%H_2O$) disminuye la formación del óxido de cromo que ayuda al metal a protegerse contra la corrosión, por lo cual se requiere una mayor cantidad de cromo en los aceros cuando esté presente el vapor de agua en las temperaturas de trabajo.

Rowley¹³ utilizó espectroscopía por pérdida de energía de electrones en óxidos que se formaron en tres minutos a 873K, donde reporta la presencia de una formación dúplex de Fe_2O_3 y $FeCr_2O_4$. El primero con una estructura rombohédrica, y el segundo no lo menciona el autor.

Es interesante su punto de vista, pues señala que cuando en un óxido interviene un metal de transición sucede la hibridación en los niveles 2p del oxígeno sin ocupar el nivel 3d del metal de transición.

Suzuki¹⁴ caracterizó la película de óxido en láminas de Fe-Cr y reporta una serie de análisis que obtuvo con difracción de rayos x monocromáticos. Encontró que los aceros a 873K que no tienen alto cromo (0.02) formaron dos películas de óxido de hierro; la primera de FeO y la segunda Fe_3O_4 . Sin embargo, en los aceros con 10.6, 18.64 y 17.38 de cromo indica que no se pudo definir con exactitud la estructura del óxido porque su espesor fue demasiado pequeño ($<0.1 \mu m$).

Los aceros ferríticos Fe-Cr exhiben tres diferentes modos de oxidación a altas presiones de CO_2 . Robertson¹⁵ reportó este aspecto después de analizar el efectos que trae consigo el Si. El acero bajo en Si generalmente se oxida de acuerdo a una curva parabólica creciente, formando una costra de magnetización o endurecimiento con una capa morfológica doble (dúplex) a temperaturas más altas. Sin embargo, tales aceros son susceptibles a una forma de oxidación rápida conocida como aceleración brusca de la corrosión (break away), la cual sigue un comportamiento lineal y propicia la presencia de poros.

Con altos contenidos de Si la oxidación se vuelve extremadamente lenta, de tal manera que el metal queda protegido inhibiendo la corrosión. La característica anterior hace que el diseño de estos aceros ferríticos contengan silicio cuando van a ser usados en operaciones con alta temperatura.

¹² Khanna, A. S., y Kofstad, P. "Effects of Water Vapour on Oxide Growth on 304 Stainless Steel at 900°C", Microscopy of Oxidation, Cambridge, p. 113 (1990)

¹³ Rowley, P. N., Brydson, B., Little, J. y Saunderson, S. R. J., "Boron Inhibited Steam Oxidation of Fe-Cr Alloys Studies Using EELS", Microscopy of Oxidation, Cambridge, p. 64 (1990)

¹⁴ Suzuki, S. y Suzuki, K., "AES/GDS Characterization of Thin Oxide Films on Fe-Cr Sheet Steels", Surface and Interface Analysis, Vol. 17, 551-555 (1991)

¹⁵ Robertson, J. y Manning M. I., "Healing Layer Formation in Fe-Cr-Si Ferritic Steels", Materials Science and Technology, Vol. 5, pp. 741-753 (1984)

Los aceros que tienen más de 14% de Cr favorecen la oxidación selectiva de Cr y estabiliza una costra base de cromo a expensas de un crecimiento rápido de una costra base de cristalización.¹⁶

Consideremos una aleación binaria A-B en la cual B es menos noble; esto es, su óxido BO es más estable que AO y, por tanto, el grado de crecimiento de BO es mucho menor que el de AO (por ejemplo: A=Fe, B=Cr).

Durante la fase inicial o transitoria de oxidación ambos, tanto el AO como el BO, nuclearán sobre la superficie de la aleación y la capa tendrá un crecimiento rápido en su grosor debido al predominio de AO. Puesto que BO es estable a bajas presiones parciales de oxígeno P_{O_2} , BO tenderá a formar una interfase preferentemente en la costra de la aleación y también se formará como un precipitado dentro de la aleación. Si las partículas BO pueden extenderse lateralmente y formar una capa continua, controlarán el subsecuente grado de oxidación de la aleación y la reducirán a la de BO. Si el tiempo de transformación es corto, BO será el componente predominante de la costra, pero si el tiempo de transformación es largo (como tiende a ser con el Cr), entonces BO existirá como una subcapa. Esta situación ha sido extensamente analizada por Wagner¹⁷ y otros investigadores.¹⁸

Esta teoría convencional de oxidación selectiva ha sido aplicada por Atkinson¹⁹ al sistema Fe-Si-Cr en el cual el cromo actúa como un agente limpiador secundario en el proceso metalúrgico, reduciendo la solubilidad del oxígeno sobre la costra principal. Por eso se ha pensado que el comportamiento de la cobertura de Cr y Si en los aceros estudiados incluye un sinergismo más complicado que el que se puede inferir de los modelos que tienen un agente limpiador secundario en el proceso metalúrgico.

IV.2.1.1 Microestructura de los óxidos

La microestructura de los óxidos en los tres tipos es muy diferente. En condiciones normales se forma una capa doble. El estrato exterior está compuesto de magnetita en forma columnar de considerable tamaño²⁰; ésta crece

¹⁶ Whittle D. P., Good, G. C., Evans, D. J y. Scly, D. B: Acta Metall. 15,1747 (1967)

¹⁷ Wagner, C., Corros. Sci., (1965), 5,751

¹⁸ Vernon-Parry, K. D., Grovenor, C. R. M., Needham, N. y English, T. poster paper, "Distribution of Yttrium in Aluminium Containing Stainless Steels and its Effect on Structure of Oxide Layers", Materials Science and Technology, Vol. 4, p. 461(1988)

¹⁹ West, J. M. "Fundamentos y Corrosión y Oxidación", Ed. Limusa, 1ª. Edición, p. 225-227 (1986)

²⁰ Robertson, J. y Manning, M. I.: Mater. Sci. Technol., 4(12), 1064-1071 (1988)

hacia la superficie externa siguiendo la difusión que tienen los iones de Fe a través del óxido. La primera capa está compuesta de granos finos y simétricos de magnetita y Cr cristalizado, la cual ocupa el espacio original del metal y crece en la interfase de los óxidos siguiendo la dirección descendente de micro poros que dejó el CO_2 en el óxido. Los elementos de aleación se encuentran en la primera capa y tienden a formar una placa con una concentración de volumen supuestamente igual al de la misma. El cromo parece estar distribuido en el lado opuesto de la superficie, en la primera capa, sugiriendo que la mayor parte de éste fue oxidado sin desplazamiento, como una reacción química normalmente protegida.²¹

Lo anterior también sucedió de una manera similar con la película de silicato. Los autores Robertson y Manning²² hicieron un estudio con micro sonda de los óxidos de aceros al 11% de Cr y 0.78% de Si que se calentaron por 6500hs a 625°C, donde se vio que el Cr estaba también confinado en la primera etapa con aproximadamente 15%Cr, y en este caso la ubicación del cromo estuvo en la base de la película. Los contenidos de Cr alcanzan el 30% en esta región y hasta 50% en los puntos de la base de las regiones más angostas del óxido.

IV.2.2 Análisis de la formación de películas de óxido protector en aleaciones binarias

Mientras que BO es estable a baja presión P_{O_2} , el otro óxido (AO) puede existir como un precipitado interno del primero (zona interna de oxidación ZIO) bajo la costra principal que es constituida de AO. Si se incrementa el contenido de B en la aleación, es posible tener crecimientos laterales de BO sin precipitados para formar una capa continua.

Los aceros ferríticos exhiben tres diferentes modelos de oxidación si se encuentran dentro de una atmósfera con alta presión de CO_2 , cuando se generó una variación en el contenido de silicio.²³ El acero bajo en Si generalmente se oxidó de acuerdo a una curva parabólica creciente, formando una morfología de doble película de magnetita o espinel. Estas condiciones de Si en los aceros, hacen que cuando éstos son sometidos a altas temperaturas se oxiden rápidamente (aceleración brusca de la corrosión "break away"). Este proceso, por consiguiente, sigue un comportamiento igual al de una película de óxido con poros.

Los altos contenidos de Si generan una oxidación extremadamente lenta, lo que hace que el metal se proteja contra la corrosión. Por lo anterior, los aceros ferríticos para resistir oxidación a altas temperaturas de operación son diseñados, metalúrgicamente hablando, con esta característica.

²¹ IDEM 15

²² IDEM 20

²³ IBID 15

En consecuencia, se busca que las películas de óxido tengan un crecimiento lento. El Cr y el Si generan la resistencia a la corrosión con Cr_2O_3 y SiO_2 respectivamente; sin embargo, su modo de actuar es un tanto diferente: los óxidos de Fe y Cr tienden a ser mezclados con una presión parcial de oxígeno P_{O_2} . Seybolt y Whittle²⁴ encontraron que cuando se incrementa el contenido de Cr por arriba de 14% se favorece la oxidación selectiva; esto es, se forma una película de óxido de cromo en la base a expensas del rápido crecimiento del óxido de hierro (espinel), que fue formado en primera instancia.

En otras palabras, los óxidos de hierro y silicio no se mezclan y, debido a que el óxido de silicio se encuentra entre el metal y los otros óxidos, se forma una barrera de difusión que inhibe la formación posterior de los otros óxidos. Tales capas son referidas como capas curativas que impiden la difusión de los iones metálicos hacia el exterior, formando así películas muy delgadas.

IV.2.2.1 Consideraciones simples respecto a una aleación binaria

Cuando se tiene que una aleación A-B, por ejemplo $A=Fe$, $B=Si$, en la cual en la fase inicial ambos óxidos, AO y BO, nuclearán sobre la superficie de la aleación, la costra tendrá un engrosamiento rápido, debido a que BO es estable a bajas presiones parciales de oxígeno P_{O_2} formará preferentemente la capa sobre la aleación y, por consiguiente, llegará a mezclarse con la aleación en forma de precipitados. Si las partículas BO pueden extenderse lateralmente y formar una capa continua, ellas controlarán el grado de oxidación subsecuente; en caso de que el tiempo de transformación sea corto, BO será el componente que predomina en la película, de lo contrario, ésta será una subcapa más.

Es más fácil examinar las condiciones requeridas cuando la presión externa P_{O_2} es tan baja, que sólo BO pueda formarse (ver figura IV.4).

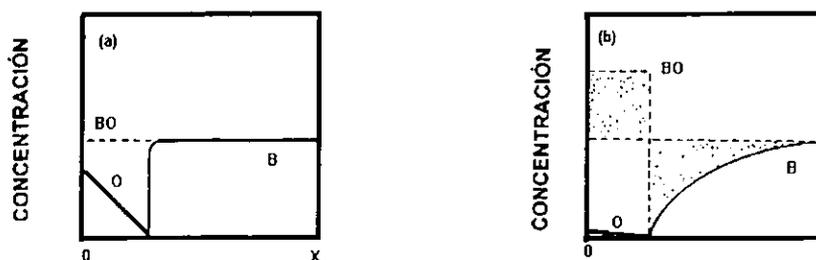


Fig. IV.4. Perfiles de difusión del oxígeno y un elemento B durante la oxidación interna; a) condición límite del régimen donde predomina el oxígeno; b) otra condición límite con el predominio de la difusión del elemento B

²⁴ Whittle D. P., Good, G. C., Evans, D. J y. Scfly, D. B: Acta Metall. 15,1747 (1967)

Las condiciones para que exista la formación de BO son las siguientes:

- a) Volumen: N_B^O la fracción atómica de B en la aleación es suficiente para que se forme una capa continua de BO; aquí la denotaremos como N_1
- b) Cinética: N_B^O la fracción atómica de B es suficiente para satisfacer el crecimiento de BO, llamado aquí N_2
- c) Tiempo: Se requiere también que transcurra el tiempo suficiente para que se forme una película continua de BO
- d) Termodinámica: N_B^O y P_{O_2} exceden la solubilidad para que se produzca BO bajo la costra externa (esta condición se encuentra fácilmente en la figura IV.5, donde al observar SiO_2 y Fe_3O_4 a $500^\circ C$ con un $N_{Si} > 10^{-22}$ es suficiente)

Las expresiones N_1 y N_2 pueden ser deducidas de los perfiles de difusión marcados en la figura IV.5

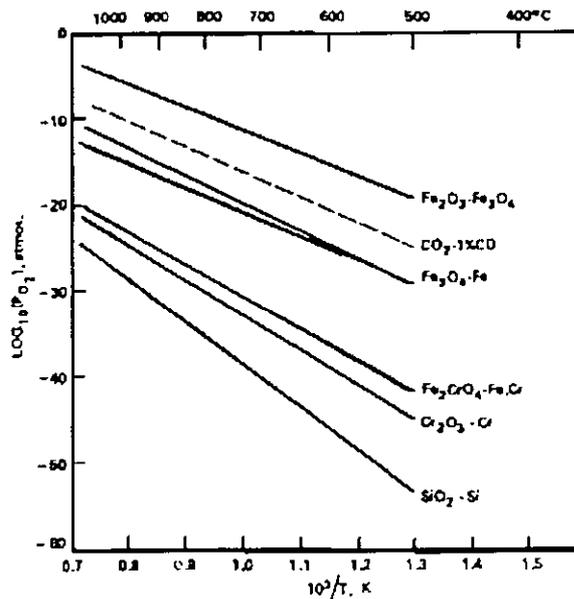


Fig. IV.5. Presión de disociación para varios óxidos

La actividad del oxígeno que se toma del medio ambiente, se incrementa conforme se aproxima a la superficie (N_O^0). El oxígeno se difunde hacia el interior con un coeficiente D_O y B se difunde hacia afuera con el coeficiente D_B ; lo anterior se mezcla para llegar a formar Bo_v , el cual es entonces inamovible. La reacción ocurre en la base de la zona interna de oxidación (ZIO o IOZ Internal Oxidation Zone), que se ubica según la profundidad ξ , la cual depende del control en el crecimiento de difusión de acuerdo con la expresión:

$$\xi = 2r(D_o t)^{1/2} \tag{4.15}$$

donde r es un parámetro que puede darse de una manera analítica en dos casos, a saber:

a) donde $D_B / D_O \ll N_O^0 / N_B^0 \ll 1$ [figura IV.2]

$$r = \left(\frac{N_B^0}{2\nu N_B^0} \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

donde ν es la estequiometría en BO_ν . En este caso predomina la difusión del oxígeno y B es oxidado sin la influencia de ese movimiento.

b) donde el límite $N_O^0 / N_B^0 \ll D_B / D_O \ll 1$ [figura IV.2]

$$r = \frac{\pi^{1/2} D_O^{0/2} N_O^0}{2\nu D_B^{0/2} N_B^0} \quad (4.17)$$

Estos límites tienden a ocurrir cuando existen altos contenidos de B, con su consiguiente predominio en la difusión y en ese caso, la concentración de B puede formarse por arriba de N_B^0 en la zona interna de oxidación.

Se puede definir un factor α de enriquecimiento, como sigue:

$$\alpha = \frac{N_{BO}}{N_B^0} = \frac{1}{F(z)} \quad (4.18)$$

donde N_{BO} es la fracción atómica de B en la ZIO, z es $(D_O/D_B)^{1/2} \gamma$, y

$$F(z) = \pi^{1/2} z \exp(z^2) \operatorname{erfc}(z) \quad (4.19)$$

donde erfc es la función de error complementaria.

En el límite (a) donde $z \gg 1$, $F(z)=1$; mientras que en el límite (b) donde $z \ll 1$, $F(z)=\pi^{1/2} z$. La fracción de volumen β de BO_ν en la ZIO está dado por:

$$\beta = \alpha N_B^0 V_{BO} / V_B \quad (4.20)$$

donde V_{BO} es el volumen molar de BO_ν , y V_B es el volumen atómico de B en la aleación.

Retrocediendo a los puntos a, b, c, y d con que iniciamos este análisis, consideraremos en primera instancia al volumen; es decir, el punto (a). Para que haya una capa continua de BO, β debe exceder su valor crítico; un valor cercano a uno puede ser el adecuado. Hay referencias, por ejemplo Rapp (citado en la fuente 19), quien encontró en una aleación Ag-In que $\beta=0.3$. Si este valor fuera utilizado para aceros, en el límite definido por el punto (a) sin difusión o enriquecimiento de B, se tendría la relación siguiente:

$$N_1 = 0.3 \frac{V_B}{V_{BO}} \quad (4.21)$$

y en el límite marcado con la letra (b):

$$N_1 = \left(\frac{0.3 V_B D_O N_O^0}{2 v V_{BO} D_B} \right) \quad (4.22)$$

La cinética de B hacia afuera de la aleación, puede satisfacer la razón de crecimiento por Bo_v produciendo un perfil de agotamiento en el cual N_B cae con respecto a la escala base, por debajo de cero. Esto requiere que $N_2 > F(w)$, donde F es dado por la ecuación 4.19 y $w = (V_B/V_{BO})(k_{BO}/4D_B)^{1/2}$ donde k_{BO} es el constante crecimiento parabólico de BO_v . De esta forma para $w < 1$

$$N_2 = \frac{V_B}{V_{BO}} \left(\frac{\pi k_{BO}}{4 D_B} \right)^{1/2} \quad (4.23)$$

El crecimiento de una película por debajo de otra fue discutido por Maak, Gesmúndo y Viani.²⁵ Su conclusión fue que OA crece en ambas direcciones hacia afuera y hacia adentro desde la superficie de la aleación $x=0$, de tal forma que ξ es medido a partir de ésta. El espesor de la capa superior se expresa como χ , a saber:

$$\chi = 1/2 (k_{AO} t)^{1/2} \quad (4.24)$$

y define una relación de crecimiento normalizada $u = (k_{AO}/D_O)^{1/2}$ donde k_{AO} es la constante del crecimiento parabólico de AO. Si se considera que la relación de volumen (Pilling-Bedworth) para AO es igual a dos, las proporciones de crecimiento hacia afuera y hacia adentro son iguales (aquí $k_{AO} = 1/2 k_C$ como es utilizado por Gesmund y Vianni).** El análisis de los perfiles de difusión y el factor de concentración α proporciona las ecuaciones dadas como en el caso de la oxidación exclusiva para B (ecuaciones 4.16-4.19), pero con $(\gamma - \chi)$ reemplazando γ en las ecuaciones 4.16 y 4.17.

El efecto que marca un exceso de AO radica en una mayor dificultad para enriquecer B, lo cual está muy relacionado con la profundidad ξ ya que la difusión del oxígeno ocurre sólo sobre $\xi - \chi$.

El efecto práctico se da cuando se tiene un exceso de B en N_1 de acuerdo con la ecuación (4.21). A medida que la película incrementa en su espesor, la difusión decrece; de esta manera, la condición de ausencia de enriquecimiento en el límite (a) es posible aplicarla para altos contenidos de B, pero en el límite (b) (ecuación 4.22), se tiene un enriquecimiento:

**Citados en la fuente 21

²⁵ Maak, F., Metall Kd., 52,545 (1861) y Gesmund, F. y Viant, F., Oxid. Met., 25,269 (1986), citados en la fuente 19

$$z = \frac{\pi^{1/2} N_O D_O}{2\nu N_B D_B} + \left(\frac{k_{AO}}{2D_B} \right)^{1/2} \quad (4.25)$$

de aquí se puede encontrar la expresión modificada para N_1 .

Desafortunadamente como en el caso del crecimiento de la magnetita en Fe, $K_{AO} \gg D_{Si}$ se tiene un $z \gg 1$ sin importar el valor de N_O^0 y el límite (a) de la ecuación 4.21; de esta manera, una costra AO detiene el enriquecimiento de B para su oxidación subsecuente.

De hecho, la condición anterior es bastante severa. El problema con este aspecto es que existen dos regímenes cuasi estables para formar BO por debajo de una capa AO; el primero se genera en la etapa transitoria (capa AO con el surgimiento de BO), mientras que la segunda lo hace a través de largos períodos. La transición de este segundo régimen implica la formación de islas de BO en la base de la costra que bloquea el transporte de A. Esta transición es gradual y ocurre si el abastecimiento de B cumple con el criterio de la cinética, N_2 , descrito por Wagner.²⁶

Los criterios para la formación de una capa protectora BO serán los siguientes: En el caso de la formación exclusiva de BO, la condición de volumen es que $N_B > N_1$ (ecuaciones 4.21 y 4.22). Para que BO tenga una estabilidad continua, se requiere que $N_B > N_2$ (ecuación 4.23). Si se forman ambas, AO y BO, la condición geométrica o de volumen que permanece considera que $N_B > N_1$ (ecuaciones 4.21 y 4.22) y se requiere la condición $N_B > N_2$. De este modo, las condiciones para que se forme una película protectora requieren que el contenido de B en la aleación exceda las características marcadas por las ecuaciones 4.21 y 4.23 para N_1 y N_2 .

IV.2.2.2 Otro enfoque de la aleación binaria

Señalamos con anterioridad que la oxidación selectiva sucede cuando se tiene una gran diferencia en la estabilidad de los óxidos, lo cual no sólo depende de la diferencia de energías libres estándar de formación, sino también de las actividades de los constituyentes (contenido de los agentes de aleación y presión parcial de oxígeno).

Consideremos una aleación N-B en la cual B es una adición aleante común agregada a un metal relativamente noble N. De una manera simple supondremos que los óxidos son NO y BO. Para el óxido BO,

²⁶ Wagner, C., J. Electrochem, Soc. 99,369 (1952), Op. Cit. en la fuente 20

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{BO} &= \mu_{BO} - \mu_B - \frac{1}{2} \mu_{O_2} \\
 &= \mu_{BO}^{\theta} - \left\{ \mu_B^{\theta} + RT \ln a_B + \frac{1}{2} \mu_{O_2}^{\theta} + (RT/2) \ln(P_{O_2} / P^{\theta}) \right\} \\
 &\approx G_{BO}^{\circ} - RT \ln a_B - (RT/2) \ln(P_{O_2} / P^{\theta})
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

Suponiendo que BO es insoluble en NO (de modo que $a_{BO} = 1$) y despreciando la corrección de entropía para el oxígeno 9, $(T - 298)KJ/mol$ es $\Delta(p = o)$. Cuando la concentración de B es baja ($a_B = x_B$ es pequeña), es poco probable que ΔG_{BO} sea tan negativa como ΔG_{NO} , por lo que sólo el óxido NO se forma inicialmente. A medida que la oxidación procede, el B que no ha reaccionado se acumula en la interfase hasta que ΔG_{BO} se vuelve igual o menor que ΔG_{NO} y entonces BO nuclea:

$$\Delta G_{BO} = \Delta G_{NO}$$

cuando

$$G_{NO}^{\circ} - G_{BO}^{\circ} = RT \ln(a_N / a_B) = RT \ln(x_N / x_B) \tag{4.27}$$

Esto significa que las aleaciones de este tipo mostrarán una subescama del soluto más reactivo, el cual separa al sustrato de la escama exterior de óxido. En la figura IV.6 se observa la aleación Fe-Cr, donde la subescama se forma cuando el elemento aleante se encuentra en una proporción relativamente baja.

A mayores concentraciones, para las cuales x_B excede el valor crítico de la ecuación 4.27, que será de aproximadamente 0.2,²⁷ se forma primero el óxido más estable y es N el que se acumula en la interfase. En tales circunstancias, la película de óxido frecuentemente consiste sólo de BO. Si el óxido BO es permeable o se fractura debido a tensiones internas (oxidación con ruptura), el óxido NO crece fuera de éste [figura IV.6(b)], por lo que la película de BO puede finalmente quedar sumergida dentro del óxido NO. La difusión de B hasta la interfase de la figura IV.6(b) puede representarse como un efecto del sobrepotencial de concentración en la que parte de la fuerza promotora para la oxidación de B se disipa en el proceso de difusión.

²⁷ IDEM 19

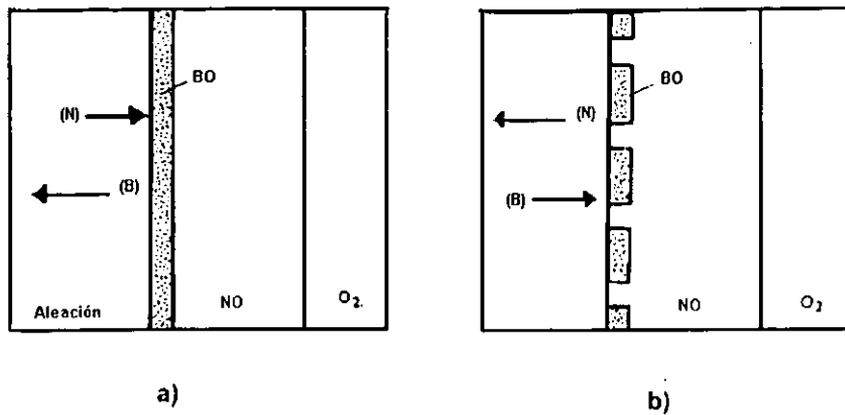


Fig. IV.6. Oxidación selectiva cuando $\tau_{\text{catión}} \sim 1$: a) a_B pequeña: el óxido NO se forma antes que BO; b) a_B moderada: BO se forma antes que NO. La capa BO puede finalmente quedar sumergida dentro del óxido principal NO.

Esta imagen simplificada se modifica por:

- a) La existencia de solubilidad mutua de NO y BO
- b) Si son los aniones o los cationes la principal especie conductora, y
- c) Las velocidades de difusión de N y B en la aleación sustrato

Por ejemplo, se observa solubilidad mutua entre FeO y Cr₂O₃ con la formación de espinelas de Fe-Cr con composición $M Cr_2O_4$. Por lo tanto, la oxidación de la aleación Fe-Cr da lugar a la formación de una capa espinela; el transporte de Fe³⁺ a través de esta capa conduce finalmente al desarrollo de una película externa de Fe₂O₃.

El modo de conducción iónica t es importante en la determinación de la integridad mecánica del producto de oxidación. Si $t_{\text{Met}} > t_{\text{Ox}}$ como en el caso del Fe₃O₄, el movimiento de cationes hacia el exterior se efectúa por el movimiento de sitios vacantes de la red hacia el interior, y debido a que éstas se agregan formando poros en la interfase metal/óxido, el óxido mismo desarrolla porosidad y la rapidez de oxidación se atenúa. La presencia de tales poros puede finalmente conducir a la ruptura mecánica de la escama.

IV.2.3 Aleaciones ternarias

La formación de películas cuando se considera una aleación ternaria A-Z-B, en donde el agente limpiador secundario z disminuye el contenido crítico de B que se necesita para la formación de la capa de óxido respectiva (por ejemplo A=Fe, Z=Cr y B=Si). Para que esto sea posible, los tres constituyentes deben ser tales que sus índices de óxido más bajos tengan un crecimiento estable en el orden AO, ZO y BO como se mostró en la figura IV.5, en donde se observa que presentan incrementos en las cantidades $OA > ZO > BO$. Sus concentraciones deben ser (como en los aceros inoxidable ferríticos) $A > Z > B$. La costra externa estará compuesta entonces de AO y ZO y deberá existir una ZIO de BO. La presencia del ZO en la costra reducirá la solubilidad del oxígeno N_o^0 debajo de la costra. Al reducir N_o^0 decrece el espesor de la ZIO, entonces B se concentra ahora en una región más angosta (de acuerdo con la ecuación 4.18) y matemáticamente tiene el efecto reductor de γ , que a su vez mueve el sistema cada vez más al límite (b) del enriquecimiento de B y disminuyendo el valor de N_1 en la ecuación 4.22.

IV.2.4 Termodinámica y difusión en la oxidación de aceros inoxidables ferríticos

A continuación mostraremos algunos aspectos que nos sirven para valorar los coeficientes de difusión y las concentraciones requeridas para la aplicación de las ecuaciones dadas al inicio de este capítulo.

Kubaschewski y Alcock²⁸ calcularon la presión de disociación para varios óxidos a partir de su respectiva energía libre, como sigue:

Para magnetita:



donde T es la temperatura absoluta.

Para wustita:



Para el dióxido de silicio (silica):

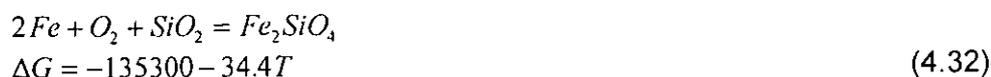


²⁸ Kubaschewski, B. y Alcock, C. B., "Metallurgical Thermochemistry", Oxford, Pergamon Press (1979), referido en la fuente 20

Para el óxido crómico (chromia):



Wustita más dióxido de silicio pueden combinarse para generar los cristales de fialita:



Wustita y óxido crómico pueden combinarse para formar cristales crómicos:



El hierro existe en dos fases α -Fe y γ Fe. Los valores de N_O son similares en cada fase, pero los coeficientes de difusión son mucho más bajos en γ que en α .

Las variables N_O y D_O forman la permeabilidad del oxígeno y ocurren juntas $N_O D_O$ dentro de las ecuaciones de oxidación interna (4.15-4.17). Cuando los aceros tienen impurezas intersticiales, varios autores²⁹ han reportado que para α -Fe y γ Fe varían ligeramente las medidas de N_O ; sin embargo, los valores de D_O difieren considerablemente.

Por lo anterior, se ha separado el análisis de α -Fe y γ Fe:

Para el hierro α , Frank, Op.cit.³⁰, ha revisado los coeficientes de difusión esperados para su permeabilidad N_O y D_O .

Para el hierro gamma:

$$N_O(\%) = 1.5 \exp(-30.6 \text{ K Cal} / RT) \quad (4.34)$$

$$D_O(\text{cm}^2 \text{S}^{-1}) = 0.037 \exp(-23.0 \text{ K Cal} / RT) \quad (4.35)$$

donde R es la constante de los gases.

Para el hierro alfa:

²⁹Robertson, J., "Philos Mag. B.", 1987, 55,673

³⁰IDEM 29

$$N_o(\%) = 1.5 \exp(-30.6 \text{ K Cal} / RT) \quad (4.36)$$

$$D_o(\text{cm}^2 \text{S}^{-1}) = 0.8 \exp(-35.0 \text{ K Cal} / RT) \quad (4.37)$$

Consideremos ahora la formación de una capa de dióxido de silicio en un acero inoxidable ferrítico. En éste, el cromo oxida sin desplazamiento produciendo una capa interna (con aproximadamente 20% en peso de Cr). Si su distribución es normal, se formará una capa cristalina $\text{Fe}_{3-3X} \text{Cr}_{3X} \text{O}_4$ ($X < 0.67$). Cuando $X=0.22$ la presión de disociación con respecto al Fe y el Cr puede ser encontrada por medio de las ecuaciones 4.26, 4.29 y 4.31, como:

$$\log PO_2(\text{atm}) = -2.89 \times 10^4 / T + 8.39 - 1.88X \quad (4.38)$$

En la wustita el oxígeno es monoatómico con el hierro, por lo que la reducción en la solubilidad de oxígeno de esta red no comparada con la de la magnetita se obtendrá con las ecuaciones 4.34 y 4.36.

Utilizando la ley de Sievert:

$$N_o = K P_{O_2}^{1/2} \quad (4.39)$$

y sustituyéndola en la ecuación 4.20 se puede anticipar que con un 10% de Cr el valor de N_1 concuerda con los experimentos reportados en el artículo de Robertson y Manning.

IV.2.5 Presión de oxígeno

Honda, Atake y Saito³¹ estudiaron específicamente un acero igual al que nos ocupa y para ello usaron la espectroscopía de absorción de rayos infrarrojos; en este artículo reportan que es difícil encontrar al Cr_2O_3 libre. Lo común es encontrar óxidos complejos formados por $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ cuando el acero se introduce en una atmósfera seca con baja presión de oxígeno. Los autores referidos explican que el mecanismo de oxidación no tiene aún una explicación satisfactoria a pesar de que se han usado otras técnicas como termogravimetría, difracción de rayos X y microscopía electrónica.

En la figura IV.7 podemos apreciar una sola banda de absorción, en la cual por debajo de 773°K muestran el óxido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y arriba de esta temperatura el óxido es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

³¹Honda, K., Atake, T. y Saito, Y., "Infrared Spectra of Oxide Films on SUS 430 Stainless Steel Formed at Temperatures between 470 and 1073 K", J. Mater. Res., Vol. 7, N° 1, pp. 80-84 (1992)

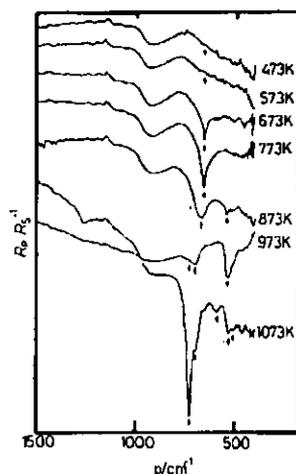


Fig. IV.7. Espectro de rayos infrarrojos de muestras que se estuvieron oxidando entre 473 y 1073K durante 900 segundos en atmósfera de argón y vapor de agua a 3.4 KPa aplicadas de manera alternada.

Honda, con mediciones entre 400 y 3950 números WAVE y 3.4 KPa de presión en el vapor de agua, encontró que había una diferencia en los resultados cuando se midieron las bandas de un modo óptico longitudinal y cuando se hizo el análisis por difracción de rayos X, ambas a 550 cm^{-1} . El primero detectó una película principal de óxidos tipo espinela con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El segundo análisis indicó que la película era de Fe_3O_4 ó $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, sin descartar que podía ser también el otro óxido tipo espinela $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Cuando hubo presión de oxígeno fue notoria la ausencia del óxido de cromo, lo cual hizo concluir a los autores que solamente cuando la presión de oxígeno fue baja hubo Cr_2O_3 o tal vez se trató de $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$.

IV.2.5.1 Tiempo de oxidación

Al observar el espectro obtenido con respecto al tiempo de oxidación, Honda³² utilizó una banda de 660cm^{-1} ; ésta decreció conforme transcurrió el tiempo para formar un rápido engrosamiento de la película de óxido. De acuerdo con la literatura que él consultó, el espesor fue de $0.3\mu\text{m}$ y usando la Ley de Fresnel concluyeron que con bajos valores en el número wave se tuvo un mayor incremento en la película de óxido.

Se están haciendo esfuerzos por mejorar la oxidación de los aceros cuando son usados a altas temperaturas. Vernon-Parry³³ y su equipo estudiaron el efecto

³² IBID 15

³³ IDEM 25

del itrio y otros elementos reactivos que mejoran la adherencia de las películas de alúmina y óxido crómico. Se encontró que la aleación Fe-Cr-Al-Y generó dos capas: la primera de óxido de aluminio y la segunda de una mezcla Al-Cr cuando el itrio fue bajo; cuando el itrio fue mayor, la segunda capa invirtió el orden de los elementos y el óxido fue de Cr-Al.

Finalmente, respecto al tiempo de oxidación, Rhys³⁴ muestra que el tipo de óxido puede desaparecer cuando se analiza en dos minutos de calentamiento y luego en 10 minutos.

La tabla IV.1 muestra parte del trabajo de Rhys y su equipo:

Aleación	Óxidos presentes con el calentamiento	
	Después de 2 minutos	Después de 10 minutos
Fe-16Cr	Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
Fe-16Cr-0.1Ce	Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Fe-16Cr-0.1CeO ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃
Fe-18Cr	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Fe-18Cr-0.1Ce	Cr ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ (Fe-Cr) ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Fe-18Cr-0.1CeO ₃	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃

Tabla IV.1 Análisis "Guinier XRD" en varias aleaciones Fe-Cr³⁵

*Electron Microprobe Analysis, Guinier X-Ray Diffraction.

En esta tabla se puede observar que para 16% de cromo, cuando hay un 0.1 de cerio desaparece el óxido de hierro al someterlo a un calentamiento más prolongado. En cambio, cuando hay 0.1 de CeO₂ tenemos un resultado opuesto a lo anterior. Cuando el contenido de cromo es de 18% sucede un fenómeno parecido, pero no igual al de 16%.

IV.2.6 Oxidación de los aceros inoxidable austeníticos

Al hacer las consideraciones sobre las aleaciones binarias y terciarias, incluimos al silicio de tal manera que fue posible considerar a los aceros ferríticos. Si tomamos a este mismo elemento para ver a los aceros austeníticos, tenemos reportes³⁶ de que para formar una película de óxido protector se requiere más silicio; si se trata de aceros austeníticos con respecto a los ferríticos (el Si debe exceder el límite N₁ de 3.5 a 7% cuando se calienta a 600°C y cuando se calienta a 1000°C, N₁ debe ser de 9%).

³⁴ Flower, H. M., Gould, P. J., Moon, D. P., y Tuson, A. T., "The Oxidation of Chromium", Microscopy of Oxidation, Cambridge, 1990, pp. 98-111

³⁵ IDEM 34

³⁶ IBID 20

Lo anterior se explica por el cambio en los límites de difusión de la austenita con respecto a la ferrita. De esta manera, N_1 está dada por la ecuación 4.22 para $T < 700^\circ\text{C}$, el cual es un régimen de enriquecimiento para $T > 700^\circ\text{C}$, N_1 se calcula con la ecuación 4.21 que será opuesto, es decir, de empobrecimiento. Respecto a los cambios en N_2 , también repercuten en los austeníticos, sólo que de una manera más leve.

La capa intermedia entre los dos óxidos de un acero austenítico también decrece comparándola con los ferríticos. La mayoría de los aceros austeníticos tienen aproximadamente 18% de Cr, por lo que formarán una costra de cromo que reducirá el límite de N_1 ; pero el límite N_2 no cambiará debido a que N_2 depende de D_{Si} y del grado de oxidación del Si.

En general, la teoría de la oxidación selectiva es frecuentemente menos exitosa cuantitativamente hablando para aleaciones fcc, que para las bcc.³⁷

Lobb³⁸ también estudió el efecto del silicio sobre un acero austenítico (20% Cr, 25% Ni/Nb, estabilizado en CO_2), y encontró que la protección del óxido decrece marcadamente sobre los 900°C de calentamiento. La oxidación a 1000°C se caracterizó por ello, con un decremento parabólico en la reacción.

$$W^2 = k_w t \quad (4.40)$$

donde w es el crecimiento de los granos, t es el tiempo y k_w es la constante parabólica.

También se puede relacionar al Si con la formación de la capa de óxido de hierro. En estos aceros esto es de acuerdo con la cita textual³⁹ "Es reconocido^{3,6} que este análisis coincide con los cambios en el mecanismo de oxidación dominante hacia afuera de cationes a través de la intercapa silica con oxidación, hacia afuera vía poros o microgrietas en la escama, aunque hay difusión selectiva de Fe hacia afuera que forma una capa externa de Fe_3O_4 con la consiguiente degeneración en la capa protectora y en particular sobre la capa silica.

Kurokawa⁴⁰ prácticamente no le concede importancia al níquel para formar una película protectora de los aceros inoxidable austeníticos; por ello, a las aleaciones Fe-Cr les incorpora de 10 a 25% Mn y 3% de Al (recordar el diagrama de Schaeffler que señalamos en la figura IV.8 y en éste lo que hace austenítico al acero es el Ni equivalente).

$$\text{Ni equivalente} = (\text{Ni}) + (\text{Co}) + 0.5(\text{Mn}) + 0.3(\text{Cu}) + 25(\text{N}) + 30\text{c}$$

³⁷ IBID 20

³⁸ Lobb, R. C. y Evans, H. E., "The Role of Silicon in Maintaining Protective Oxidation in a 20% Cr Austenitic Stainless Steel to High Temperatures", Microscopy of Oxidation, Cambridge, pp. 199-124 (1990)

³⁹ IDEM 18

⁴⁰ IDEM 38

$$\text{Cr equivalente} = (\text{Cr}) + 2(\text{Si}) + 1.5(\text{Mo}) + 5(\text{V}) + 5.5\text{Al} + 1.75(\text{Nb}) + 1.5(\text{Ti}) + 0.75(\text{W})$$

La cinética de oxidación a 1173K ocurre de acuerdo a una razón parabólica como se aprecia en la figura IV.9.

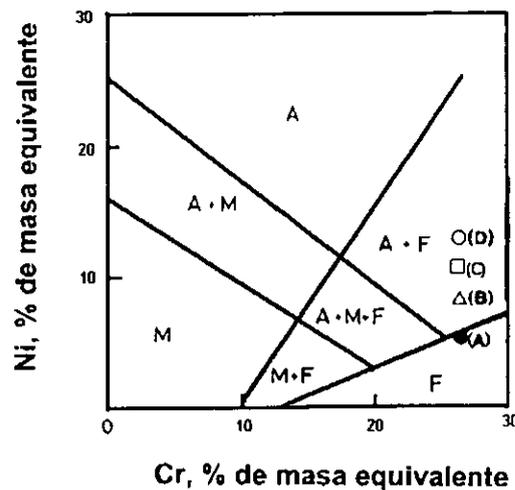


Fig. IV.8. Diagrama de Schaeffler para la aleación Fe-Cr-Mn-Al.⁴¹

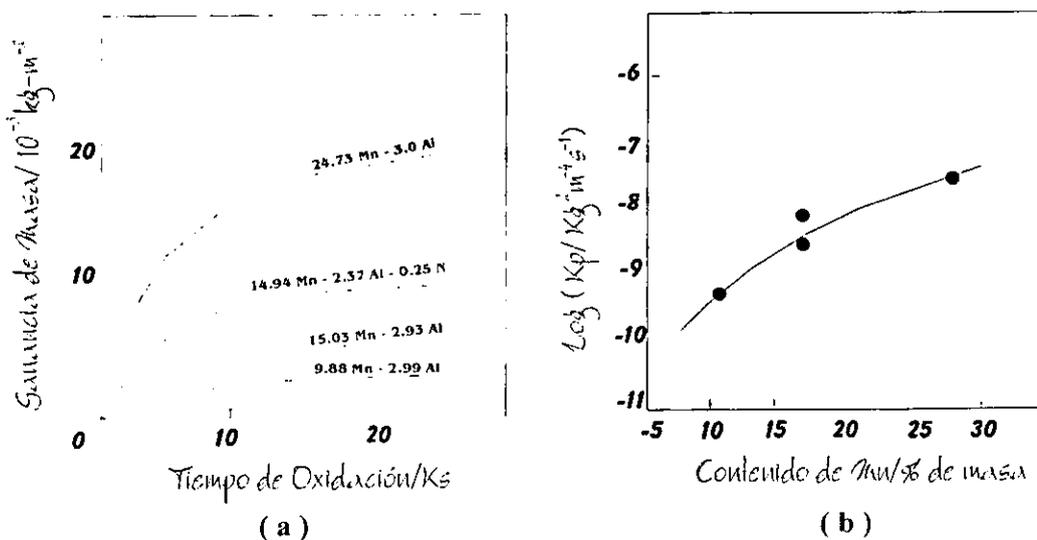


Fig. IV.9. Oxidación en atmósfera de He con 1%O₂, a 1173K; comportamiento parabólico; a) ganancia de masa vs tiempo; b) con respecto al contenido de Mn

⁴¹ Kurokawa, K., Mizuta, Y. Y Takahashi, H., "Oxidation of Fe-Cr-Mn-Al Stainless Steels", in High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coating, pp. 91-96 (1992)

La conclusión final que este autor reporta es que la razón de oxidación es incrementada significativamente conforme lo hace el contenido de Mn. La adición de aluminio en las aleaciones Fe-Cr-Mn genera un mejoramiento muy marcado en su resistencia a la corrosión; el óxido que se formó, principalmente, fue $MnFe_2O_4$.

IV.3 Formación y crecimiento de whiskers en los metales

Los whiskers son filamentos metálicos o no metálicos de un solo cristal, que tienen ultra alta resistencia (del orden de un millón de psi, 69,000 MPa), sus dimensiones son micrométricas y sus propiedades físicas sobresalen en cuanto a su módulo elástico, densidad, y un alto punto de fusión.

IV.3.1 Producción

No es fácil producir los whiskers; las primeras técnicas fueron: Crecimiento por inducción de esfuerzos, evaporación-condensación, reacción de fase-vapor, crecimiento a partir de la fundición, crecimiento electrolítico, crecimiento por solución y solidificación direccional de eutécticos binarios.⁴² Los procesos que se usan en la actualidad desde luego son los que tienen relativamente reducido el costo y que además permiten una producción masiva; la más popular es la de crecimiento por las reacciones en fase-vapor. Otro proceso es el de crecimiento por el mecanismo vapor-líquido-sólido.⁴³ Se considera que la perfección cristalina (interna y superficial) y las dimensiones micrométricas, son la causa de la ultra alta resistencia de los mencionados filamentos.

IV.3.2 Crecimiento

En los años recientes los whiskers dejaron de ser una curiosidad en laboratorio, ahora son considerados como un avance tecnológico que sirve a diferentes propósitos.

Como en otras muchas áreas de crecimiento de cristales, las técnicas de producción fueron modeladas después de las desarrolladas por los pioneros de la investigación para el crecimiento de los whiskers, el desarrollo de la supersaturación necesaria es completamente dependiente del gradiente de temperatura, lo que implica que en los sistemas de producción se tengan dificultades inherentes al control ya que éstos son sistemas múltiples de reacción compleja (por ejemplo, las condiciones de crecimiento implican que éste sea isotérmico, que no varíe el gradiente de concentraciones, que el flujo sea constante, etc.).

⁴² IDEM 41

⁴³ Nabarro, F. R. N. y Jackson, P. J., "Growth of Crystal Whiskers a Review", in Growth and Perfection of Crystals, editado por R. H. Doremus, B. W. Roberts y David Turnbull, John Wiley and Sons, New York (1958)

En general, la fuerza impulsora para el crecimiento de los whiskers proviene de la relajación de deformación en el cristal (recristalización), o de un decremento en la supersaturación (experimentalmente se ha demostrado que está por debajo de los valores críticos);⁴⁴ este último puede ser explicado por la teoría clásica del crecimiento de cristales. Para que un monocristal crezca requiere incrementos en su energía de superficie; consecuentemente, se necesita la supersaturación cristalina.

Honda, Atake y Saito⁴⁵ reportan que ha sido estudiado el mecanismo de oxidación de los aceros inoxidable por los métodos de: medición termogravimétrica, difracción de rayos X y microscopía óptica y electrónica. Ellos utilizaron la reflexión de rayos infrarrojos-espectroscopía de absorción-reflexión (IR-RAS) y encontraron que el espectro del óxido formado sobre una muestra con alta presión de oxígeno tuvieron dos reflectancias mínimas, una alrededor de 730 cm^{-1} (que fue interpretada como un óxido de cromo, Cr_2O_3) y otra de alrededor de 660 cm^{-1} de Fe_2O_3 . Estas dos bandas de absorción fueron poco dependientes del tiempo de oxidación, con baja concentración de oxígeno, la diferencia consistió en que se incrementó la absorción para 660 cm^{-1} .

Honda y su equipo reportan una rápida ganancia de masa debido a la oxidación y a la formación de whiskers de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cuando el material fue tratado en una atmósfera con bajo oxígeno y alta presión de vapor de agua. Los resultados de esta investigación sugirieron que el vapor de agua facilitó la oxidación del hierro al igual que la alta presión de oxígeno en su etapa inicial, y sin embargo el vapor de agua no afecta la continuación de la oxidación después de esta primera etapa. Finalmente, señalan que la concentración de Fe_2O_3 observa un comportamiento lineal conforme sucede el tiempo de oxidación: en cambio, el Cr_2O_3 es independiente del mismo tiempo.

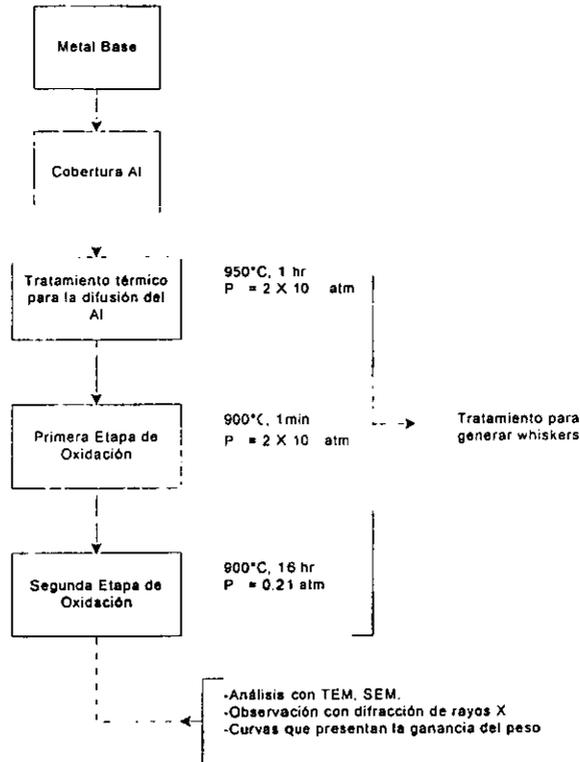
Sasayama y Kamiya⁴⁶ reportan también la presencia de whiskers, sólo que en su trabajo usaron un acero inoxidable ferrítico con 3.07% de aluminio. Las muestras estuvieron bajo diferentes presiones parciales de oxígeno a 850-1200°C y fueron inspeccionadas por difracción de rayos X TEM*, SEM* y otras técnicas de análisis microestructural. En la figura IV.10(a) se observa el esquema para la formación de los whiskers y en la IV.10(b) el efecto del tiempo y la temperatura para la formación de los mismos.

*TEM Transmission Electron Microscope
*SEM Scanning Electron Microscope

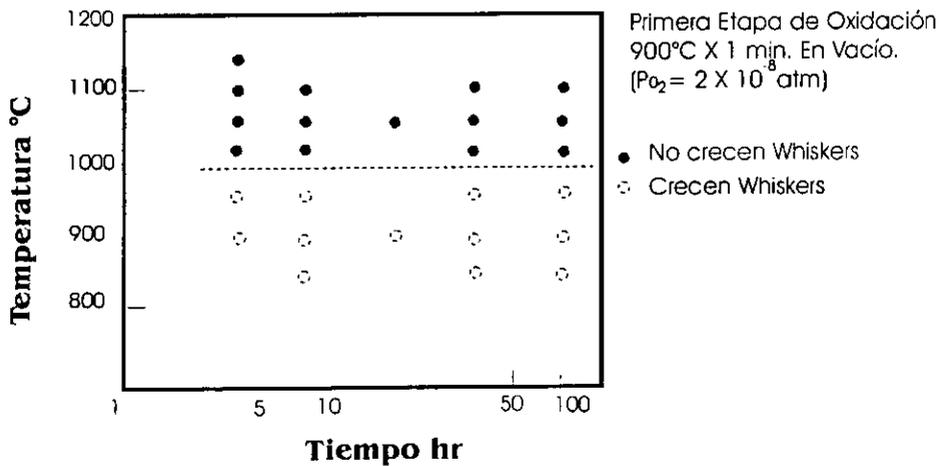
⁴⁴ Burton, W., Cabrera, N. y Frank, F. C., "Phil. Trans Roy. Soc. 243,299 (1951)

⁴⁵ Honda, K., Atake, T. y Saito, Y., "IR-RAS Study of Oxide Film Formed on SUS430 Stainless Steel in Moist Atmospheres", in High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Tokyo, Japan, 5-7 (1990) ISBN: 0-444-88970-1

⁴⁶ Sasayama, S. y Kamiya, T., "Structure and Oxidation Behavior of the Scale Formed on Al-Containing Ferritic Stainless Steel, in High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Tokyo, Japan, 97-102 (1990)



(a)



(b)

Fig. IV.10. Producción de whiskers; a) proceso experimental; b) efecto del tiempo y la temperatura sobre el crecimiento de whiskers en la segunda etapa

Sasayama muestra que arriba de 1000°C los whiskers no crecen, pero entre 850 y 950°C sí lo hacen; también indica que hay dos tipos de alumina, la alfa (por encima de 1000°C), y la delta, que se llama alumina de transición. Esta forma

theta y delta.

IV.3.3 Convertidor catalítico

Debido a las estrictas regulaciones en la emisión de gases, los nuevos diseños automotrices han reemplazado los multiescapes en los motores de alto rendimiento, por tubos de doble encapsulado o herméticamente aislados, es decir, hay un sistema de tubos dentro de tubos.

En la mayoría de los países occidentales el convertidor catalítico se ha convertido en una parte vital de los sistemas de expulsión de gases, con la ayuda de una sonda "Lambda" hecha de material resistente a la corrosión. La proporción aire-combustible puede ser optimizada para reducir ampliamente la emisión de gases contaminantes al mínimo.

El soporte del catalizador está hecho típicamente de una aleación de FeCrAl, así como de Aluchrom ISE o Aluchrom Y, puede ser también de Nicrofer 6025HT o aleación 602A cuando está sometido a grandes esfuerzos.⁴⁷ (ver figura IV.11).

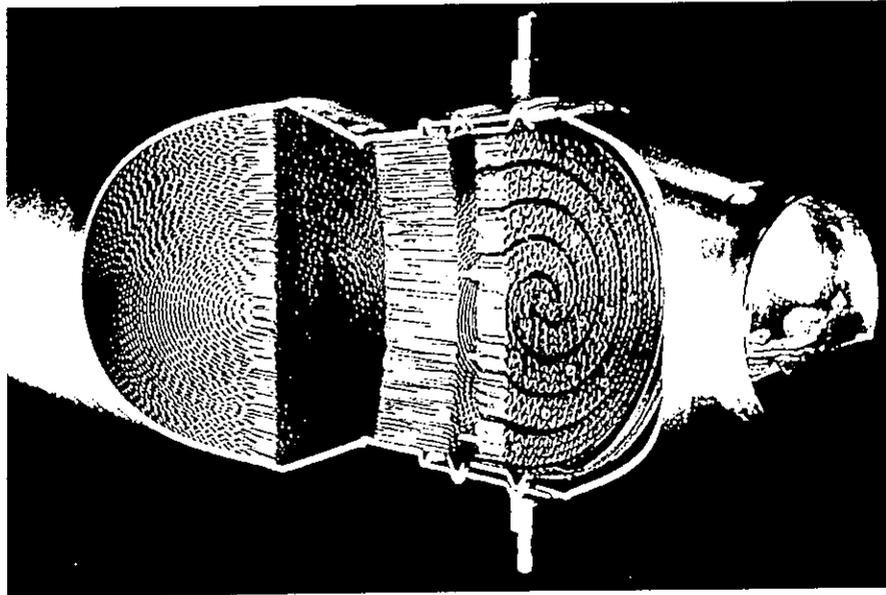


Fig. IV.11. Convertidor catalítico usado por la marca Volkswagen que se debe calentar eléctricamente (1.5 KW) cuando el vehículo está frío, para obtener resultados en menor tiempo (30-90 segundos)

El panel de elemento cerámico necesita especial protección contra impactos. Para

⁴⁷ Metal, Publicación 12/94 de Krupp VDM Hochleistungswerkstoffe

El panel de elemento cerámico necesita especial protección contra impactos. Para protegerlo de los gases nocivos se cubre de fibras de Nicrofer 6023-H o aleación 601H para distribuir uniformemente la temperatura y así la sección transversal quede separada, para que este elemento tenga una duración mayor.

El Nicrofer es un producto alemán. A continuación veremos lo que publicó Delagi⁴⁸ respecto a la experiencia de USA: Ellos nos dicen que el convertidor catalítico estará constituido de un panel de acero inoxidable ferrítico al alto aluminio (5% máximo), que es difícil de fabricar en estos momentos (1995).

Se fabrica éste con una cinta de acero ferrítico cubierta por ambos lados de una película de aluminio comercialmente puro (0.05 mm), después, ésta es sometida a un rolado en caliente para que finalmente la transformen en el panel que corresponde al cuerpo del catalizador. Una vez hecha esta operación se realizan varios tratamientos térmicos, como sigue: el primero es para consolidar la unión de los diferentes estratos, es decir, crea un gradiente de composición en el material (alta concentración de aluminio en la superficie), que al mismo tiempo que adhiere el aluminio en el acero lo oxida. Hay una serie de tratamientos térmicos que se alternan con diferentes etapas (Argón o vacío con aire, respectivamente), que sirve para generar un crecimiento de whisker de óxido de aluminio sobre la superficie del metal. Ver figura IV.12.

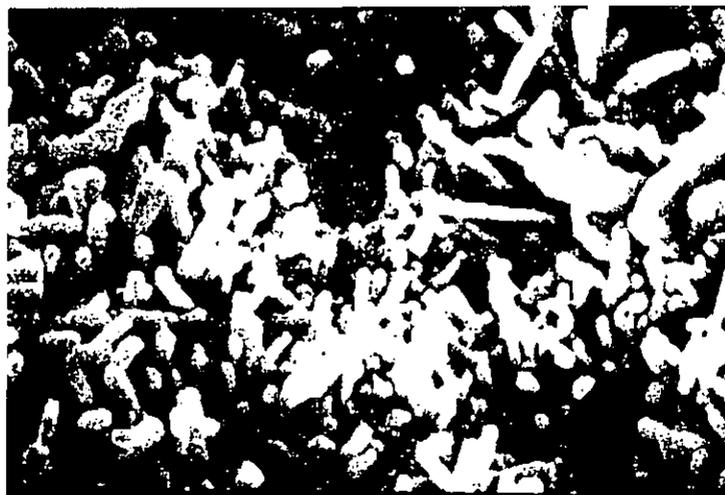


Fig. IV.12. Whiskers de óxido de aluminio formados por tratamiento térmico para incrementar la superficie de contacto con los gases que se transformarán al pasar por en el convertidor catalítico.⁴⁹

Delagi y su equipo de trabajo señalan que con la generación de whiskers se tiene un notable incremento en el área superficial de este elemento automotriz, incrementando con ello su eficiencia.

⁴⁸ Delagi, R. G. y Jha, S. "High-Aluminium Ferritic Stainless Alloys Synthesized for Catalytic Converters", Metal Progress, 27-28 (1995)

⁴⁹ IDEM 45

Capítulo Quinto



Trabajo Experimental

CAPÍTULO QUINTO

TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se explican las técnicas y criterios que sirvieron de base para captar la información; también son señalados los procedimientos mediante los cuales se presenta la misma, haciendo énfasis en el motivo que generó la necesidad de obtenerla.

V.1 Objetivo

Para iniciar la presentación de este trabajo es preciso partir del objetivo que fue marcado a principio de esta investigación: "Determinar las condiciones para convertir, por medio de tratamientos térmicos, el acero inoxidable ferrítico AISI430 en un acero bifásico, con todas las buenas características que le confiere esta morfología".

V.2 Justificación

Los aceros inoxidable ferríticos, por las características en su fabricación y por su composición química son, dentro de la familia de los inoxidables, los de más bajo costo. Estos aceros no endurecen significativamente por deformación ni por tratamientos térmicos habituales. Lo anterior se explica debido a su estructura interna y a la relación que hay en ésta con su composición química.

Se tiene referencia sobre el incremento de varias propiedades mecánicas cuando dichos materiales son sometidos a tratamientos térmicos especiales, éstos permiten obtener una transformación de doble fase, por lo que se pensó transformarlos mediante los criterios tecnológicos reportados.

V.3 Método

Para captar la información hubo necesidad de aclarar perfectamente la hipótesis, la cual en su mayor parte se extrajo de la justificación que marcamos con el número V.2. Con base en ello fue posible elaborar el plan de trabajo, mismo que sufrió una serie de modificaciones a medida que la investigación avanzó. Primero se capturó la información y después se hizo el procesamiento de ésta.

V.3.1 Captación de la información

En base a los criterios obtenidos, después de leer la bibliografía preliminar, se planeó obtener datos pertinentes con un control de los tratamientos térmicos, la realización de pruebas mecánicas y el análisis metalográfico del material sujeto a estudio.

V.3.1.1 Tratamientos térmicos

Se inició este estudio con un acero que tiene la composición química con los porcentajes siguientes:

C = 0.057

N = 0.032

Cr = 16.34

Si = 0.297

Mn = 0.462

Mo = 0.030

P = 0.020

S = 0.008

Cu = 0.022

Ni = 0.200

En base al diagrama Fe-Cr-C-N (figura II.11) y a una serie de criterios que se verán con detalle en el siguiente capítulo, se determinó que el calentamiento intercrítico estuviera entre 900 y 1000°C*. El tiempo de recocido fue asignado también en base a los reportes de la literatura que preliminarmente se tenían. En un principio, para las temperaturas más altas, se intentaron tiempos de 1 a 5 minutos (en una muestra piloto); finalmente, sin embargo, el tiempo mínimo fue de 5 minutos y el máximo de 45.

Con el propósito de transformar la austenita que se formó con el calentamiento intercrítico en martensita (ver subcapítulo I.5), todas las probetas fueron enfriadas en agua.

Se discutirá, en el capítulo VI, la razón por la que se usó una atmósfera de Argón para la mitad de las probetas, y de aire para el resto.

V.3.1.2 Pruebas de tensión

Después de ser cortadas con una herramienta de forma y partiendo de láminas con un espesor de 0.395 mm, se trataron térmicamente 97 probetas y se probaron en tensión uniaxial. La prueba de tensión se llevó a cabo en una máquina universal Instron de la serie IX automatizada, utilizando el sistema 1.04. Se realizaron estas pruebas tomando como referencia la norma ASTM / E 8M-92.¹ La tabla V.1 muestra los datos que este equipo nos permitió obtener; además, en la figura V.1 aparecen los diagramas ingenieriles σ - ϵ para un lote de tres probetas con igual tratamiento térmico.

*En un principio el rango de calentamiento fue de 850 a 1000°C.

¹Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric], ASTM, Designation: E8M-92

Tabla V.1 Resultados de una prueba de tensión para tres probetas planas que se calentaron a 1000 °C durante 20 min. En una atmósfera de aire.

Método de Tensión para láminas delgadas

Test type: Tensile Instron Corporation
 Operator Name: Adolfo Altamirano Series IX Automated materials Tesing
System: 1.04
Test Date:: 23 Jan 1995

Samples Identificación: GRUP03 Samples Type: ASTM
 Interface Type: 4200 Series
 Machine Parameters of Test:
 Sample Rate (pts/sec): 5.00 Humidity (%): 50
 Crosshead Speed (MM/Min): 10.00 Temperature (deg °C): 18
 Extensometer switch value: 50.0000% offset

Dimesions:	Spec. 1	Spec. 2	Spec. 3
Width (mm)	12.500	12.500	12.500
Thickness (mm)	.40000	.40000	.40000
Ext. Gauge len (mm)	80.000	80.000	80.000
Spec. gauge len (mm)	110.00	110.00	110.00

Out specimens, 0 excluded.

Specimen number	Condicion	Displcme n at Peak (mm)	% Strain at Peak (%)	Load at Peak (KN)	Stress at Peak (Mpa)	Displacment at Break (mm)	%Strain al Break (%)	Load at Break (kn)	Stress at Break (mpa)	Displcment at 2.0% Yield (mm)
1	20-1000	8.416	10.520	4.119	824.0	12.42	15.53	3.745	749.2	.4199
2	20-1000A	7.968	9.960	4.127	825.6	12.51	15.64	3.858	771.8	.3136
3	20-1000B	9.896	12.370	3.491	6.98.4	13.50	16.88	3.068	613.8	.3125

Mean 8.760 10.950 3.912 782.7 12.81 16.02 3.557 3.557 711.0 .3486
 Standard
 Derivation: 1.009 1.261 .365 73.0 .60 .75 .427 .427 85.5 0.617

Specimen Number	% Strain at 2.0% Yield (%)	Load at 0.2% Yield (KN)	Stress at 0.2% Yield (Mpa)	Young's Modulus (Mpa)	Energy at Yield (N/mm)	Energy at Break (N/mm)
1	.5248	2.440	488.2	159300.	.6323	47.68
2	.3919	2.440	488.2	271600	.5208	48.00
3	.3906	1.981	396.3	212400	.4080	43.52

Mean: .4358 2.287 457.0 214400. .5204 46.40
 Standard
 Derivation: 0.771 .265 53.0 56200. .1121 2.50

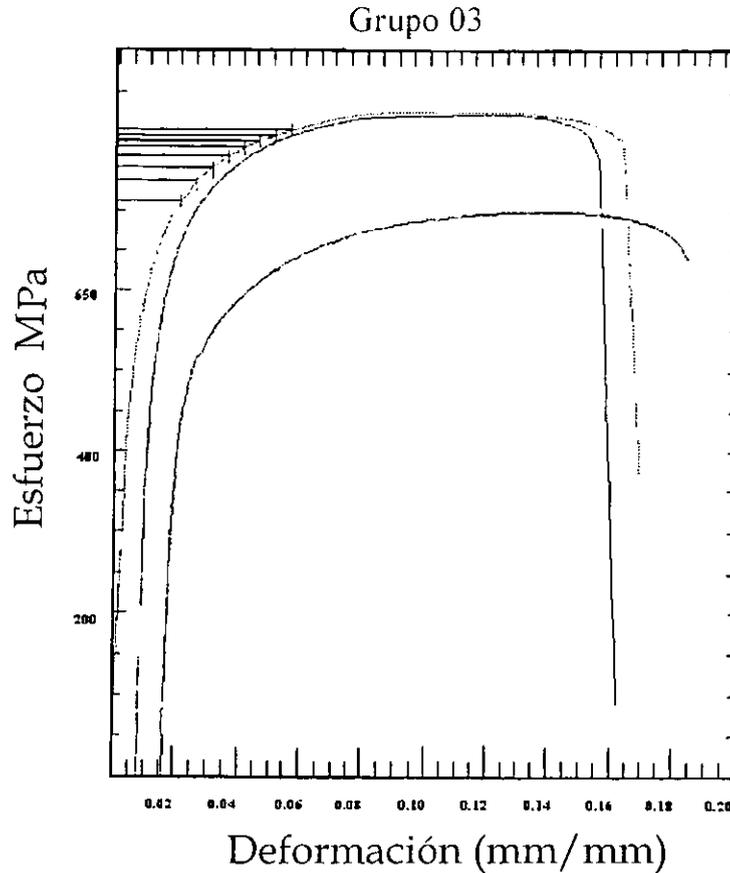


Fig. V.1 Diagrama $\sigma - \epsilon$ del Grupo 03 de muestras con tratamiento térmico (1000°C durante 30 min)

V.3.1.3 Prueba Erichsen

Al igual que las muestras para tensión uniaxial fue posible preparar, desde el tratamiento térmico hasta la prueba final, 44 muestras sometidas al procedimiento Erichsen ASTM:E643-84².

En la figura V.2 se aprecia el comportamiento de las láminas muestra, para cuatro temperaturas diferentes, después de haber sido calentadas en aire. Cabe hacer notar, que las muestras que se calentaron dentro del Argón exhiben un comportamiento similar. Por ello se muestra únicamente esta gráfica.

² "Standard Test Method for Ball Punch Deformation of Metallic Sheet Material", ASTM, Designation: E643-84

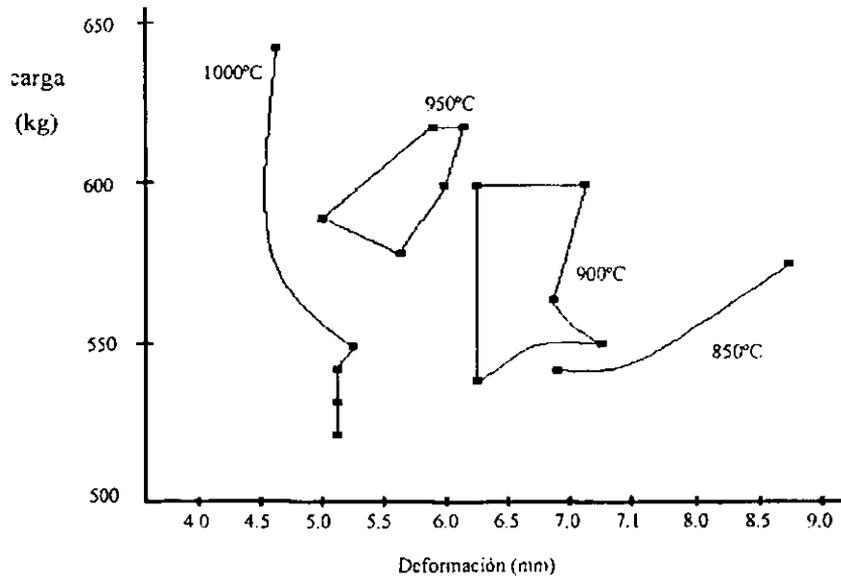


Fig. V.2 Resultados de deformación-carga para el ensayo de Erichsen en laminas calentadas en aire y luego templadas en agua.

En el capítulo siguiente se analizará con detalle el comportamiento de este acero; sin embargo, en éste nos permitimos señalar, en la figura V.3, cuatro gráficas que dan fe de la manera simple como captamos la información.

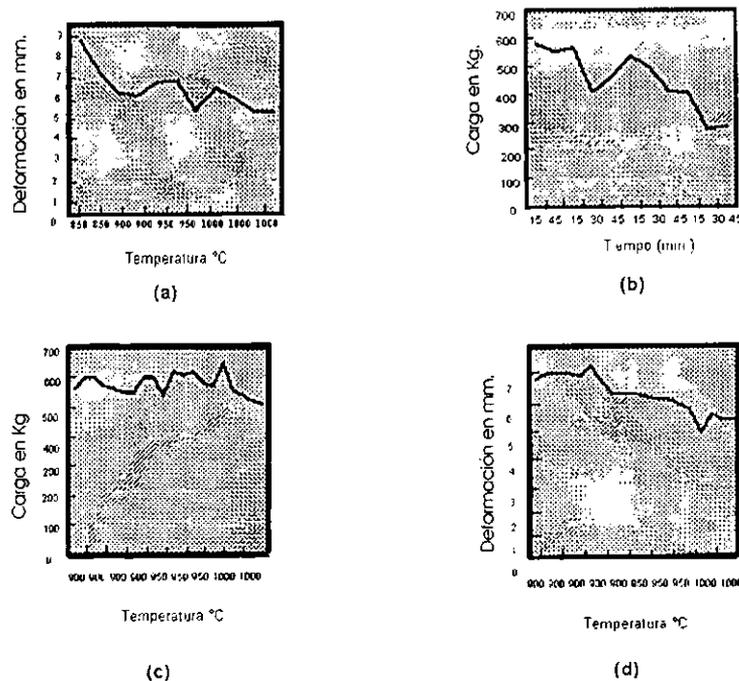


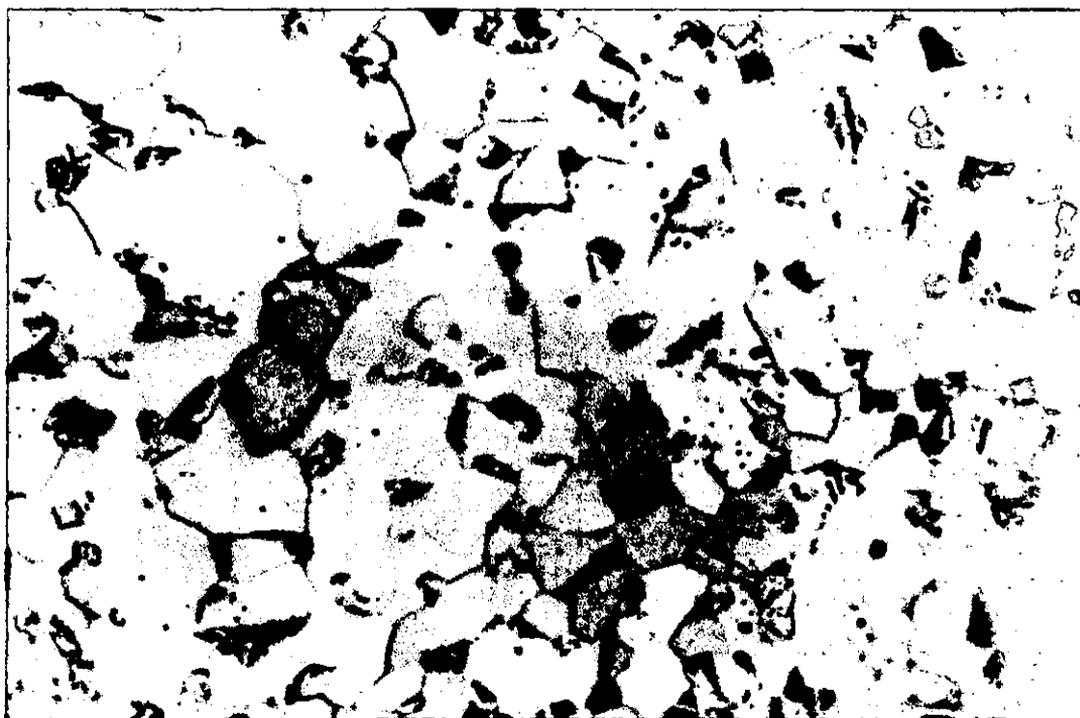
Fig. V.3 Datos Característicos de las pruebas de embutibilidad para las muestras que se calentaron en a, b atmósfera de aire, y c y d en argón.

V.3.1.4 Análisis metalográfico

De cada muestra que falló en tensión y en la prueba de embutibilidad, se obtuvieron tres probetas para ser analizadas con microscopía óptica. Esto es, se observó en las probetas una zona sin deformación y las partes con alta y baja deformación, respectivamente. Se tuvo cuidado de que en la tercera muestra no hubiera influencia en la deformación obtenida, para las dos primeras.

Una vez cortadas las muestras, se hizo el montaje correspondiente; después del desbaste fueron pulidas y atacadas con el reactivo de Vilella (75 ml de glicol, 15 ml de ácido nítrico y 30 ml de ácido clorhídrico).

La figura V.4 y V.5 muestra dos micrografías, una tomada a cuatrocientos aumentos y la otra a ochocientos. La primera nos permitió una observación más precisa y la segunda nos sirvió para determinar, por ejemplo, la presencia de bainita inferior y martensita en algunos casos.



400 X 60' 1000°C

Fig V.4. Micrografía obtenida en microscopio óptico donde se aprecia la doble fase de $\alpha - M$



800 X 60' 1000°C

Fig. V.5 Micrografías obtenidas en microscopio óptico donde se aprecia que la fase oscura es bainita superior

V.3.1.4.1 Medición de fracción de volumen

Una parte fundamental del análisis en el microscopio fue medir con precisión la fracción de volumen de martensita, con respecto a la matriz; en este caso se usó la técnica de conteo de puntos³, para llegar a establecer el porcentaje de cada fase. En la tabla V.2 se muestran los promedios que al respecto se obtuvieron en las mediciones.

Temperatura °C	Por ciento de fases	
	Martensita	Ferrita
1000	32	68
950	18	82
900	7	93
850	0	100

Tabla V.2 Fracción de volumen de ferrita y martensita a cuatro temperaturas para los aceros AISI430L

³Underwood, E. E., "Quantitative Stereology", Addison-Wesley (1970)

V.3.1.4.2 Medición de tamaño de grano

La medición de los granos se realizó, considerando que para una sola fase el área específica del límite de grano es inversamente proporcional al promedio lineal de su tamaño.

$$\bar{L} = 4 / S_v \quad (V.1)$$

Donde S_v es el área por unidad de volumen y \bar{L} es el promedio del tamaño de grano lineal, conocido como tamaño de grano de Heyns. \bar{L} puede ser determinado por una simple relación:

$$\bar{L} = L_o / N = 1 / N_L \quad (V.2)$$

Donde N es el número de granos que son interceptados por una línea de referencia, con una longitud L_o ; y N_L es el número de granos (límites de grano) por unidad de longitud de la referencia. Para nuestro caso L_o fue de 200 μ y la observación se hizo con el auxilio de un ocular micrométrico a 400X.

Respecto a este tema, observamos una diferencia muy marcada respecto a la homogeneidad del tamaño de grano; es decir, se observó que en la orilla de las láminas hubo menos martensita y un tamaño de grano mucho mayor. Intentamos corregir esto con el auxilio de dos media caña, fabricadas a partir de una barra de acero del mismo tipo.

En la figura V.6 se aprecia esquemáticamente este intento que finalmente trajo consigo un cambio brusco en la investigación, ya que al reutilizar las mismas "media caña" después de haber templado la muestra en agua, con la humedad que conservaban se formó una atmósfera de vapor que con el calentamiento generó una figura característica sobre las probetas. Al observar dicha figura en el microscopio, encontramos dos películas diferentes de óxido (las cuales se tratarán en el siguiente capítulo).

Con esta información se elaboró un poster para participar en el "Quinto Congreso de Química de América del Norte" (Fifth Chemical Congress of North America). En este poster se incluyó el texto, ésta es sólo una parte del mismo que presentamos como tabla V. 2 de esta tesis, donde se explica: que el temple del sandwich fue parcial, que de ahí se generó una oxidación selectiva, y que hubo la posibilidad de obtener un espectro químico de cada una de las capas de óxido que se generaron.

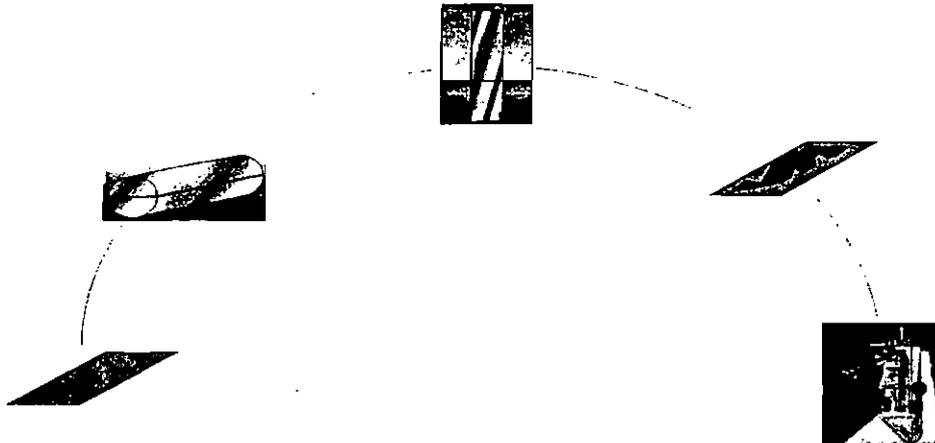


Fig. V.6 Procedimiento general para la obtención de Whiskers en láminas de acero AISI430

V.3.2 Procesamiento de la información

Después de la captura de información es necesario pasar a otra etapa, en donde se hace una evaluación de los resultados para decidir si son suficientes y/o si se pueden reprocesar para obtener otros enfoques o información encubierta. En este caso no hubo excepción, por lo cual era posible analizar: tendencias en las propiedades mecánicas, medición de la anisotropía, medición del exponente de endurecimiento o trabajo, y profundizar con el análisis microscópico de las películas de óxido que se habían encontrado.

V.3.2.1 Tendencias en las propiedades mecánicas

Una vez obtenida la información primaria de las pruebas de tensión, fue posible agrupar los datos y marcar la tendencia de cada una de las características que tradicionalmente tipifican mecánicamente a un material. Así obtuvimos gráficamente, en la figura V.7, la influencia que el tiempo de calentamiento tiene sobre: el módulo elástico, la resistencia última a la tensión, la resistencia a la cedencia, la tenacidad, la resiliencia, y el por ciento de alargamiento.*

*En este caso se muestra sólo una de las seis gráficas que se obtuvieron con este fin (dos a 900, dos a 950 y dos a 1000°C), en atmósferas de aire y argón respectivamente.

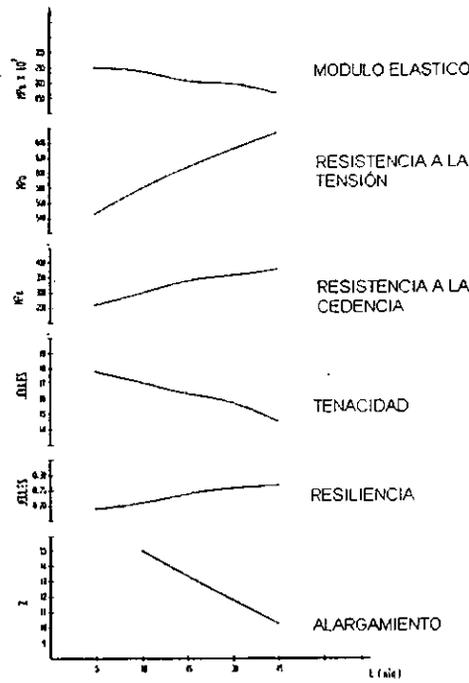


Fig. V.7 Características mecánicas de las muestras que fueron calentadas a 950° C en atmósfera de Argón

Con la información de las seis gráficas, de las cuales se muestra una en la figura V.7, fue posible obtener una agrupación aún más compacta. En la figura V.8 se tienen los mismos parámetros mecánicos, pero se enciman entre sí para poder obtener un marco de comparación que relacione al comportamiento de las propiedades mecánicas con el tiempo de calentamiento intercrítico y con la temperatura de las pruebas correspondientes.

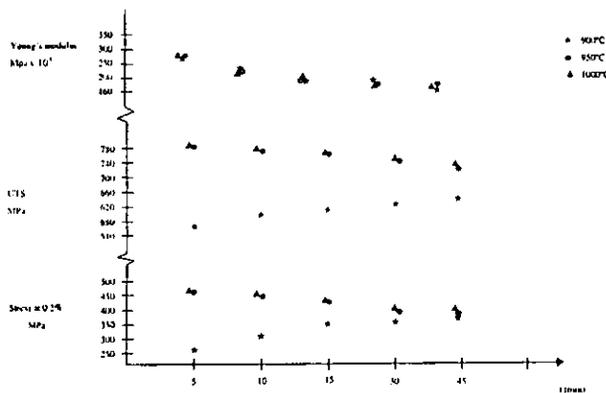


Fig. V.8 Propiedades mecánicas de un acero inoxidable ferrítico con doble fase a 900° C (7% FVM), 950° C (18% FVM) y 1000° C (32% FVM) en atmósfera de argón y temple en agua

V.3.2.2 Medición de la anisotropía

Con las ecuaciones, de la 3.41 a la 3.48, se explicó en esta tesis la manera como se debe medir la anisotropía de los materiales. A este respecto hay una forma estandarizada que establece, según la ASTM, el procedimiento; nos estamos refiriendo a la designación E 517-74⁴, en ella se recomienda el uso de un micrómetro o un microscopio para medir el espesor y el ancho de la probeta de tensión en la zona última de la deformación homogénea, es decir, antes de la heterogénea. Para nuestro caso se usó un micrómetro de puntas con rango de 0 a 1".

En la figura V.8 se puede apreciar la correlación entre el valor de r , los tiempos y las temperaturas de recocido intercrítico.

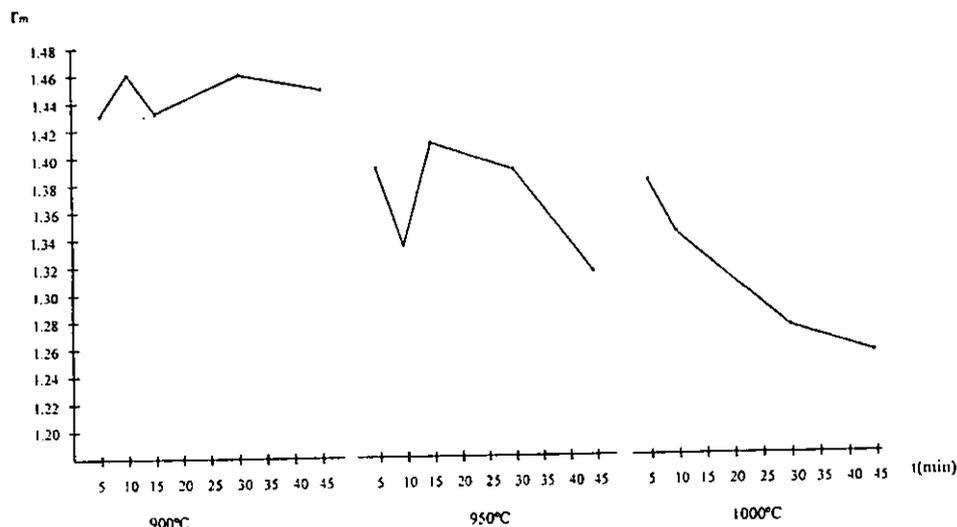


Fig. V.9 Relación entre el parámetro Lankford (r_m) con respecto a los tiempos de calentamiento y temperaturas del temple

V.3.2.3 Medición del exponente de endurecimiento por deformación

Una vez realizadas las pruebas de tensión fue posible calcular el exponente de endurecimiento por trabajo plástico; se empleó para ello la norma ANSI/ASTM E646-78⁵, en donde se especifica que n se calcula de acuerdo con la ecuación

⁴ Standard Method of Test for Plastic Strain Ratio γ for Sheet Metal, ASTM, Designation: E517-74

⁵ Standard Test Method for Tensile Strain-Hardening Exponents (n -values) of Metallic Sheet Materials, ASTM, American National Standard E646-78

$$n = \frac{N \sum_{i=1}^N (\log \varepsilon_i \log \sigma_i) - \left(\sum_{i=1}^N \log \varepsilon_i \sum_{i=1}^N \log \sigma_i \right)}{N \sum_{i=1}^N (\log \varepsilon_i)^2 - \left(\sum_{i=1}^N \log \varepsilon_i \right)^2} \quad (V.3)$$

Debido a lo laborioso del proceso para captar esta información, fue necesario hacer un programa computacional para, mediante la alimentación de datos, obtener el valor de n; además, también con este programa fue posible calcular el valor del coeficiente de esforzamiento K y la desviación estándar.

En el anexo A se presenta el programa que se desarrolló al respecto.

En la figura V.10 se muestra una de las dos gráficas obtenidas para el análisis del comportamiento del exponente de endurecimiento por deformación, relacionado con la variación del tiempo de recocido para cada una de las temperaturas.

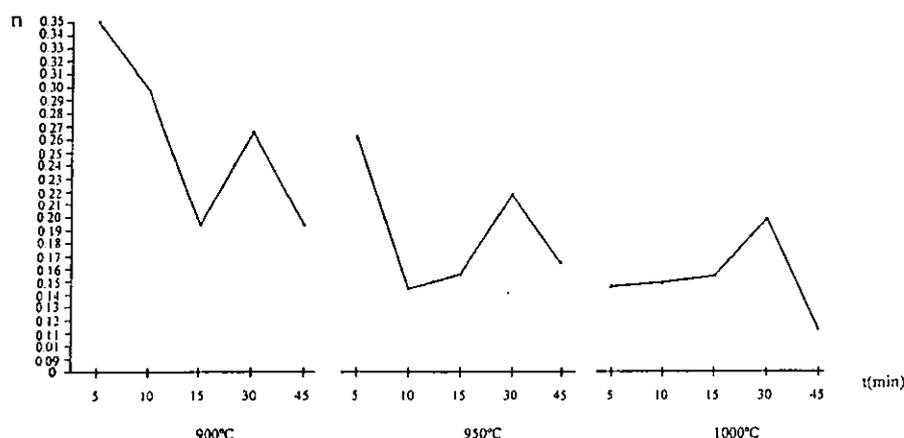


Fig. V.10 Comportamiento del exponente de endurecimiento por deformación según los tiempos y las temperaturas de temple estudiados

V.3.2.4 Observación de películas de óxido en microscopio electrónico

En un microscopio electrónico de barrido se hace incidir, sobre la superficie del espécimen, un pequeñísimo punto luminoso, formado por concentración de electrones que lo barren en "trama", exactamente del mismo modo que en un tubo de rayos catódicos como el de la televisión. Ente los electrones y el espécimen se produce una interacción, en virtud de la cual se liberan electrones secundarios desde la proximidad de la superficie. El espécimen absorbe parte de los

electrones primarios incidentes, en tanto que otros rebotan en la superficie (retrodispersión). Los electrones secundarios emitidos dan información sobre la topografía de la superficie, se recogen punto por punto, y se usan para constituir una imagen. La que puede ser captada mejor que en la microscopía óptica, porque la profundidad de foco es mayor, razón por la que esta técnica da una impresión más real de la tridimensionalidad. Así, permite presentar características morfológicas y topológicas con aumentos notablemente mayores que un microscopio óptico.

Definitivamente con este equipo fue posible comparar la forma estructural de cada uno de los óxidos ya que cada película tuvo un aspecto diferente.

En la fotografía que se muestra como figura V.11 se puede apreciar la nitidez, así como la posibilidad de diferenciar una capa de otra.

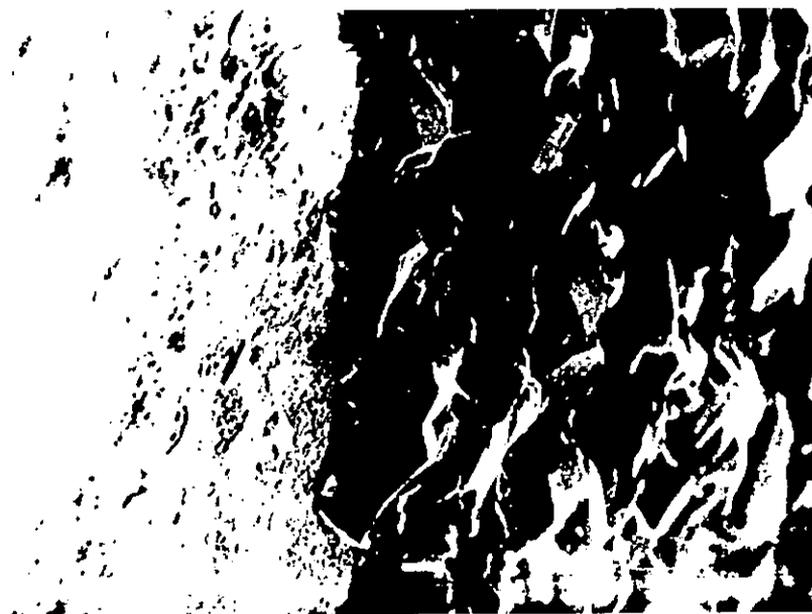


Fig. V.11 Base de película constituida por Whiskers sobre la interfase de óxido-aleación.

Esta observación microscópica dio la posibilidad de realizar un sondeo químico (microsonda) de cada película. Además de la micrografía se obtuvo un espectro que delata la presencia de los elementos que la constituyen; por ejemplo, en la figura V.12 y la tabla V.2, se muestra que la costra fue constituida en orden de importancia por los elementos metálicos Fe y Cr; asimismo muestra que hay trazas de silicio y carbón y definitivamente muestra la presencia de oxígeno por lo que hace creer que está formada por la combinación FeCr_2O_4 como se discutirá en el capítulo siguiente.

Costra
 hi-sqd = 2.93 Livetime = 200.0 Sec.
 tandardless Analysis
 Element Rel. k-ratio Net Counts
 C -K --- 1496 +/- 88
 O -K 0.14794 +/- 0.00113 40068 +/- 305
 Fe-K 0.50929 +/- 0.00387 60134 +/- 457
 Fe-L --- 8274 +/- 398
 Cr-K 0.34276 +/- 0.00239 58587 +/- 408
 Na-K --- 334 +/- 139
 Si-K --- 3398 +/- 209
 ROZA Correction 15.00 kV 40.00 deg
 o.of Iterations = 2

Element	k-ratio	Z	A	F	Atom %	Wt %
O -K	0.13767	0.822	1.586	0.997	42.56	17.91
Fe-K	0.47393	1.054	1.026	1.000	34.91	51.28
Cr-K	0.31898	1.049	1.001	0.920	22.53	30.81
Total						100.00 %
--24.0000		Fe--19.6895	Cr--12.7054			

Tabla V.2 Información proporcionada para analizar el espectro químico de la costra de oxido encontrada en nuestra muestra.

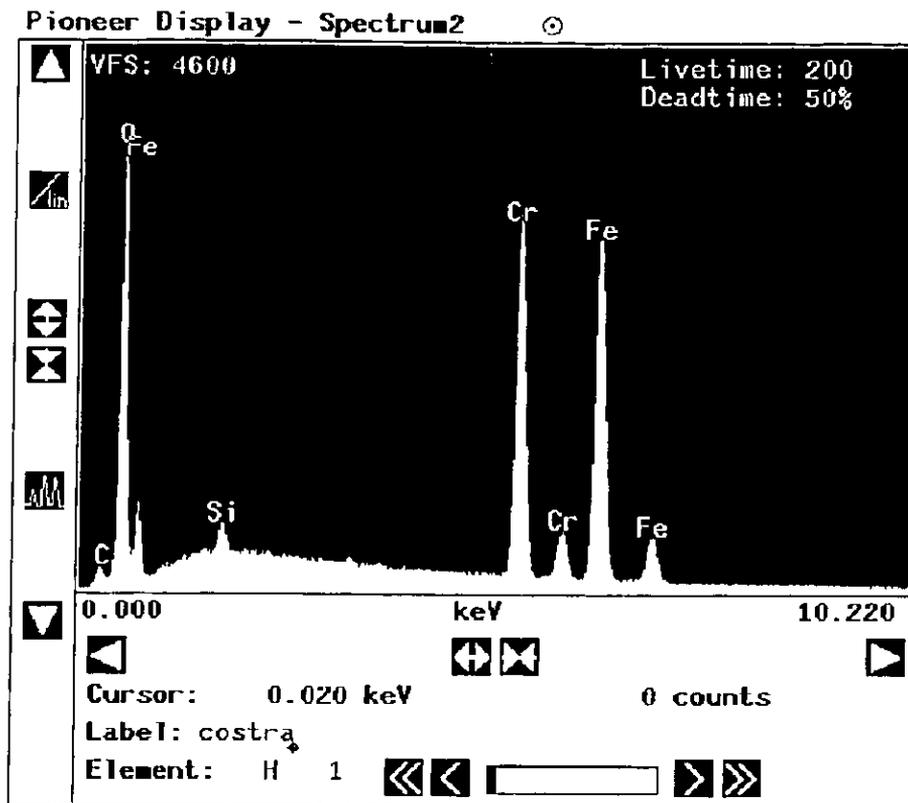


Fig. V.12 Ejemplo del espectro químico obtenido en las capas de oxido estudiadas.

Capítulo Sexto



Análisis de la Información

CAPÍTULO SEXTO

ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

En este capítulo partimos del análisis que compara las propiedades mecánicas de los aceros sujetos a estudio, con respecto a los de la familia de inoxidable. Se explica cómo repercutieron los tratamientos térmicos en la transformación bifásica y cómo ésta se refleja en las propiedades mecánicas. Se hace una relación entre los diagramas de fases para interpretar la estructura metalográfica y finalmente se aborda el tema "oxidación selectiva" para apoyar la importancia y posibilidades que estos aceros tienen en los convertidores catalíticos.

V.1 Comparación de las propiedades mecánicas de los aceros AISI430 con los otros aceros de la misma familia

En los albores de la primera guerra mundial en forma independiente en Inglaterra y Alemania se descubrieron los aceros inoxidable. Se observó que al agregar cromo a los aceros de bajo carbón se incrementó notablemente la resistencia a la oxidación. Con el tiempo, la experiencia en la fabricación y el uso los clasificó principalmente en austeníticos ferríticos, martensíticos, dúplex, resistentes al calor y endurecibles por precipitación.

En la tabla VI.1 ubicamos a los aceros inoxidable según su resistencia a la tensión; con estos datos podemos hacer una comparación de todos ellos y la conclusión sería que si

En la tabla VI.1 ubicamos a los aceros inoxidable según su resistencia a la tensión; con estos datos podemos hacer una comparación de todos ellos y la conclusión sería que si comparamos barras, los aceros 430 son de los más débiles. Tenemos diecisiete categorías y, de éstas, los aceros de nuestro interés son casi los últimos ocupando el lugar número catorce. Al comparar esta propiedad mecánica de la tabla VI.1 con el promedio para los aceros que utilizamos en esta tesis (739.6 MPa) es lógico el interés que mostramos al respecto, dado que con este tratamiento térmico logramos ubicarlos en el lugar número siete; esto es, los aceros α +M son de la familia de inoxidables que se comercializan en la actualidad, de los más fuertes a tensión.

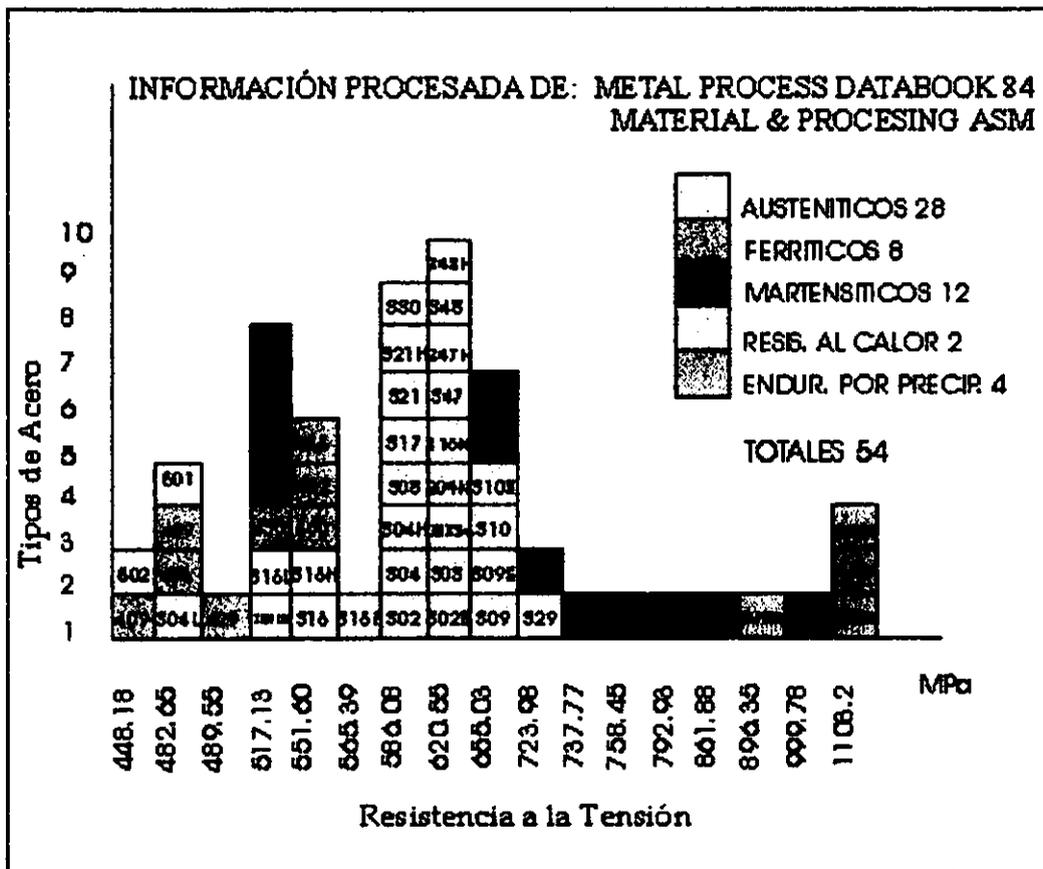


Tabla VI.1. Barras de acero inoxidable y su resistencia a la tensión según la clasificación ASM¹

Al comparar esta tabla con las características de los aceros γ + α , la mayoría se encuentran en igualdad de circunstancias; sin embargo, hoy en día se están desarrollando los super dúplex trabajados en frío² que alcanzan una σ_u superior a la de los indicados en la tabla VI.1 (con 22% de Cr y $\sigma_{0.2}$ =1068MPa).

¹ Metal Progress, Materials and Processing, ASM, Data Book 84

² Griffiths, A. J. and Turnbull, A., "Performance of Duplex Stainless Steel Coupled to Carbon Steel in Oilfield Environment", Stainless Steel World, KCI Publishing (1997)

No obstante la superioridad mecánica que logran los aceros inoxidable $\gamma+\alpha$, el motivo de su existencia es fundamentalmente por su resistencia a la corrosión y sus cualidades al momento de someterlos a un proceso de soldadura.

El alto cromo de los aceros dúplex y la segregación de este elemento en los granos de ferrita los hace frágiles, especialmente cuando son enfriados lentamente entre los 300 y 550°C. Lo anterior se explica por la formación de la fase α' ; y entre 550 y 950°C puede ocurrir mayor fragilización por la aparición de la fase σ .

Regresando a nuestro análisis, se elaboraron seis tablas parecidas a la VI.1 en las cuales sólo se cambió el tipo de propiedad mecánica (en este trabajo por razones de obviedad no se presentan), lo que tuvo como fin elaborar un parámetro que nos permitiera comparar a los aceros 430 con respecto a los demás. Resulta claro entender que mecánicamente no es lo mismo comparar dichas propiedades cuando se miden en una barra que en placa, lámina, cinta, tubería y alambre; es decir, en la tabla VI.1 el acero 430 queda en 14º lugar cuando se comparan 17 rangos de resistencia a la tensión. En la tabla VI.2 se aprecia que al medir esta propiedad mecánica de los aceros AISI430 con respecto a los de la familia de inoxidable en forma de alambre, los ferríticos son los más débiles.

En cambio, comparando la resistencia de estos aceros en forma de tubos, la diferencia es menos acentuada; algo parecido sucede cuando el marco de comparación son las barras.

Propiedad comparada σ_u MPa		
Forma	Posición	Rangos de resistencia encontrados
Barra	14	17
Alambre	13	13
Cinta	11	14
Placa	9	12
Tubería	7	10

Tabla VI.2.- Posición de los aceros inoxidable ferríticos 430 con respecto a los miembros de la familia de aceros inoxidable según su forma³

En promedio en la tabla anterior observamos que el ochenta por ciento de los aceros inoxidable son superiores en su resistencia a la tensión cuando se comparan con los ferríticos que en esta tesis se usaron como marco de referencia inicial.

En la tabla VI.3 se agruparon 23 datos iguales a cada renglón de la tabla VI.1. En ella se aprecia que si el marco de referencia para comparar los aceros 430 con los de su familia es σ_u estos quedan por debajo del 80 por ciento de todos; en cambio, si el marco de

³ Idem 1

referencia es $\sigma_{0.2}$, estos no son tan discriminados ya que están en medio de todos los miembros de esta familia de aceros.

Propiedades mecánicas	Proporción superior de la familia (en porcentaje)
Resistencia a la tensión	80
Resistencia a la fluencia	50
Elongación	58
Dureza	66

Tabla VI.3 Proporción de aceros inoxidables correspondientes a la totalidad de la familia, que son mecánicamente superiores a los ferríticos 430

Otra manera de apreciar la inferioridad mecánica de los aceros ferríticos se aprecia claramente en la figura VI.1. En ésta se ve la mayor tenacidad característica de los austeníticos (en especial el 301 y el 316). Se muestra también en la misma la manera como fallan al ser embutidos los austeníticos comparándolos con los ferríticos.

La explicación a este fenómeno tiene que hacerse por medio de los criterios de la deformación microp lástica; esto es, los austeníticos tienen estructura fcc (face center cubic), y los ferríticos la bcc (body center cubic).

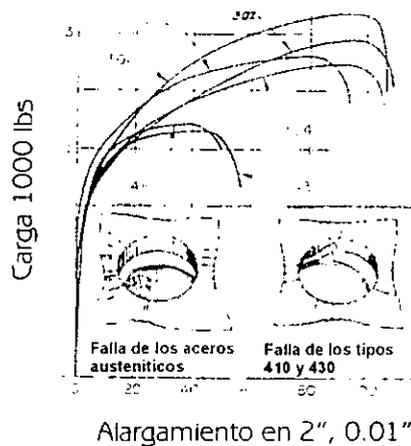


Fig. VI.1. Comparación de la ductilidad en seis aceros inoxidables y el tipo de falla que presentan cuando se someten al proceso de embutido²

Para reforzar aún más los argumentos que muestran la inferioridad mecánica de los aceros ferríticos, analizaremos la figura VI.2. En ella se aprecia que la embutibilidad de éstos es muy limitada, sin considerar el criterio en donde el espesor del material es definitivo. En el capítulo anterior se especificó el espesor para nuestras probetas (0.395 mm); al compararlas con la figura que nos ocupa se puede predecir, según esta fuente, que el estiramiento esperado para nuestras muestras sería de 7.8 mm, lo cual no fue, dada la superioridad plástica del metal que nos proporcionó Mexinox.

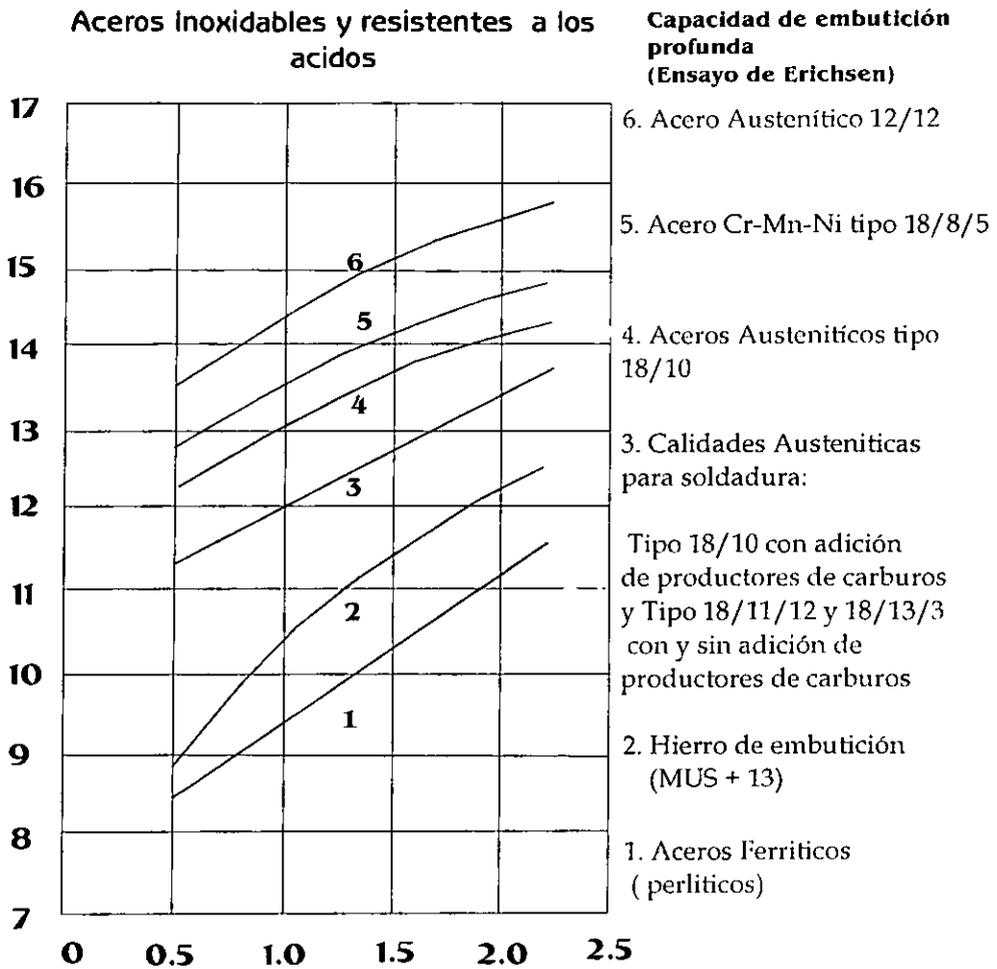


Fig. VI.2. Capacidad de embutición profunda (prueba Erichsen) para diferentes familias de aceros inoxidables

VI.2 Modificación de las propiedades mecánicas de los aceros que se tratan en esta investigación

VI.2.1 Influencia del tiempo y la temperatura de calentamiento

La doble fase en los aceros 430 sirvió para mejorar algunas de sus características mecánicas; aunado a esto, y por la misma razón, hubo un deterioro de las otras que por sus características son opuestas. A continuación analizamos esta situación, con el fin de ubicar con precisión a los metales que se tratan en esta tesis.

VI.2.1.1 Propiedades mecánicas que se incrementaron

Con la transformación a la doble fase, la resistencia a la tensión y a la cedencia fueron incrementados. La tenacidad fue otra propiedad que en la mayoría de los casos también se vio beneficiada. En la tabla VI.1 se observó que los aceros inoxidables ferríticos son de los más débiles de su familia y por lo tanto el incremento que reportamos lo coloca en una mejor posición, la cual no es espectacular. Por lo anterior diremos, al referirnos a la estructura de un acero de doble fase, que la deformación de una matriz blanda con partículas duras es más débil al probar la resistencia a la fluencia, pero más fuerte en su resistencia última a la tensión.

Sobre lo anterior hay que recordar a Tomata* que especificó las tres etapas de la deformación, y en una de ellas (la segunda), al estirar el metal la fase blanda se deforma plásticamente, mientras que la fase dura permanece en el estado elástico. Ello ocurre en los aceros que trata esta tesis, donde la martensita es la fase dura y la ferrita es la fase blanda.

En los aceros dúplex participan tanto la austenita como la ferrita deformándose elásticamente; al continuar el proceso participan ambas, en la deformación plástica.

Al tratar el tema de aceros dúplex ($\alpha+\gamma$) se indicó que éstos tienen la mayor resistencia cuando hay entre 70 y 80% de ferrita y decrece con el incremento hasta el 100%. Lo anterior se atribuye al gran endurecimiento por trabajo de la austenita, la cual tiene un menor límite de fluencia cuando es comparada con el de la ferrita.

VI.2.1.2 Propiedades mecánicas que disminuyeron

La ductilidad es una característica de los materiales que decrece proporcionalmente cuando hay incrementos en la resistencia; en los aceros con ferrita y martensita no ocurrió lo contrario. Si regresamos a la figura V.7 podemos apreciar que el alargamiento decrece conforme se incrementa el tiempo de calentamiento intercrítico, en cuyo caso lo que está sucediendo es que la fracción de volumen de la martensita creció conforme pasó el tiempo o cuando fue incrementada la temperatura. De igual forma en la misma figura hay proporcionalidad entre la pérdida de ductilidad y la tenacidad, lo que ocurrió, aunque no en todos los casos estudiados. La tenacidad creció y decreció en condiciones inexplicables entre una y otra condición. Sobre este aspecto, la razón puede encontrarse al momento de examinar metalográficamente a las probetas cuando se detectó heterogeneidad en su estructura. Este resultado metalográfico será comentado más adelante, dentro de este mismo capítulo, cuando se intentó corregir esta deficiencia; este hecho nos llevó a dar un giro en el objeto a investigar.

A medida que la FVM fue mayor (ver tabla V.2) la posibilidad de embutición para las láminas decreció. Lo anterior se reflejó discretamente en la imagen V.2, pero en la siguiente (figura VI.3) se aprecia claramente que los valores de \bar{r} y n son mayores para las temperaturas menores de tratamiento; en todos los casos, excepto en uno, son también mayores para los tiempos de calentamiento. Hay una explicación que resultó muy clara para explicar este fenómeno, pues a medida que los tiempos y las temperaturas de calentamiento se hicieron mayores la proporción de martensita (FVM) también fue mayor (recordar la tabla V.2 para el caso de las temperaturas). Con las siguientes figuras se explica el crecimiento de la misma y se aprecia el deterioro en la embutibilidad (r_{xn}):

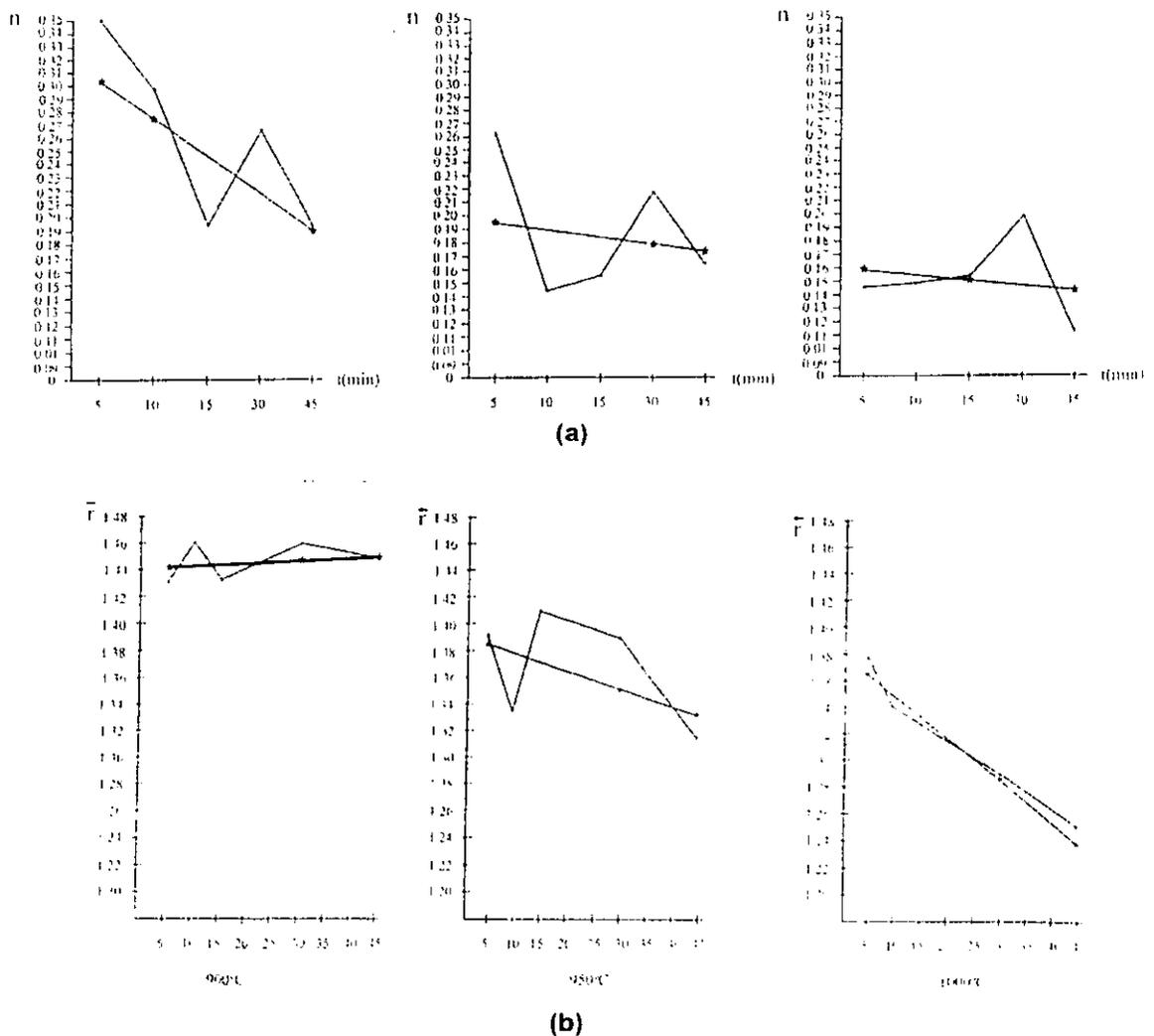


Fig. VI.3. Efectos de la temperatura de calentamiento intercrítico en: a) el exponente de endurecimiento por deformación, y b) el parámetro de Lankford (ambos corresponden al calentamiento en una atmósfera de argón)

VI.3 Influencia de la atmósfera de calentamiento

La atmósfera en la que se trataron térmicamente las probetas tuvo una influencia definitiva en varios aspectos esperados y no esperados. Repercutió claramente en la composición química y por lo tanto en el comportamiento mecánico, así como en la manera como ocurrió la oxidación de las muestras.

VI.3.1 Comportamiento químico

Se tenía como hipótesis la influencia negativa que el aire tiene hacia los metales, especialmente cuando se trabaja con altas temperaturas. Sin embargo, en la tabla VI.4 y la figura VI.4 (que presentan la misma información de manera distinta), se puede apreciar que en el aire se pierde el carbón de la aleación original y esta atmósfera propicia la ganancia de nitrógeno; asimismo, el manganeso, fósforo, cromo, silicio, níquel y titanio se conservan con menor pérdida al compararlos con respecto a la atmósfera de argón.* A continuación referiré la repercusión que estos cambios químicos trajo consigo:

VI.3.1.1 Análisis de la influencia que las fluctuaciones de los elementos de aleación generaron en el material

Sabemos que los elementos que promueven la formación de la ferrita (alfagenos)⁴ son involucrados con el contenido de cromo y los promotores de la austenita (gammagenos)⁵ son asociados al níquel.

*Ver asterisco de la tabla VI.4

⁴ Theret M. Bader O. "Diccionario Enciclopédico de Metalurgia", Edit. Tec. Asoc., Barcelona (1969)

⁵ IDEM 3

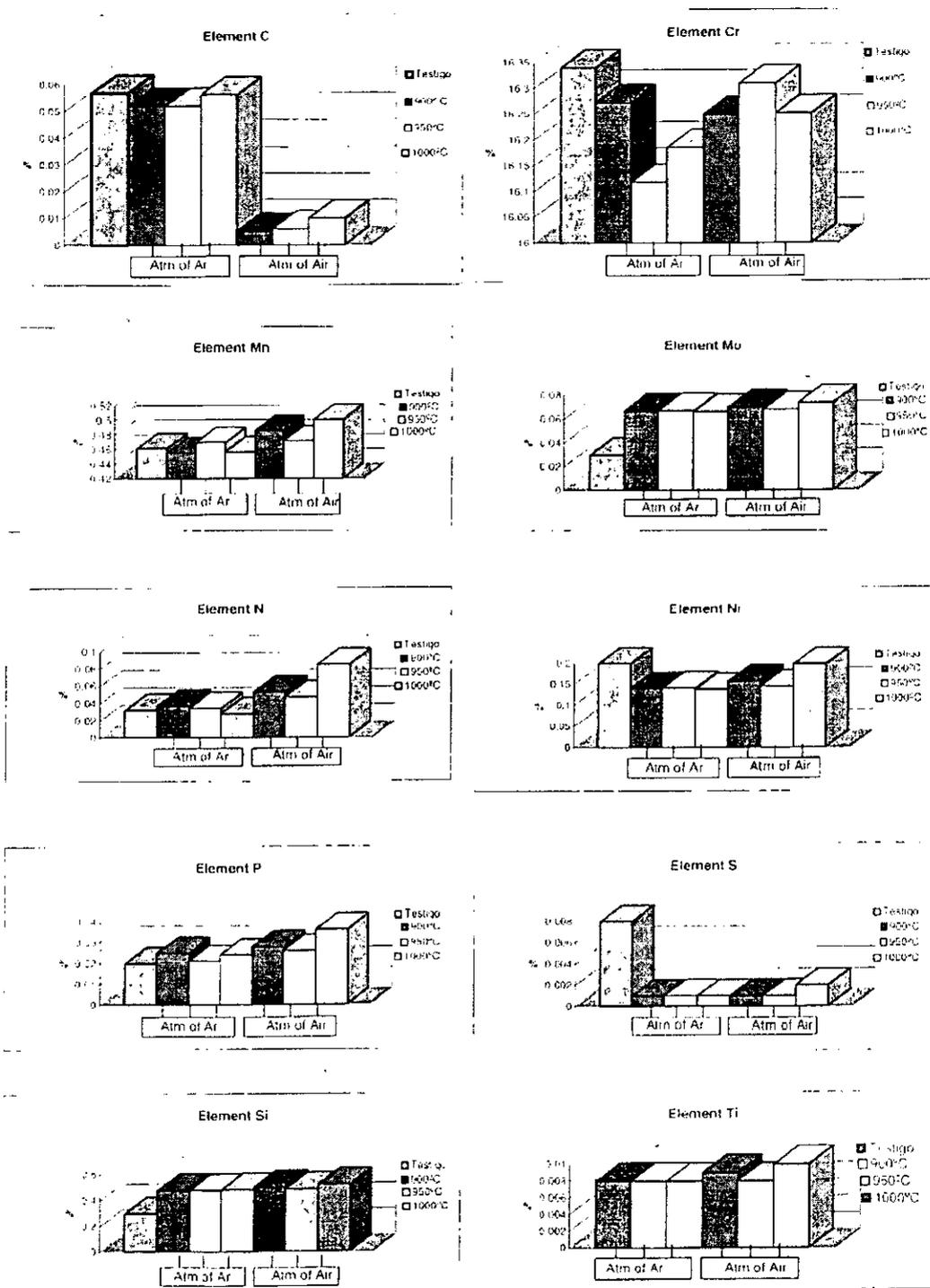


Fig. VI.4 Influencia de la atmósfera de calentamiento en el comportamiento de los elementos de aleación (se descartó el análisis del testigo porque correspondió a un lote diferente a los otros seis)

Elementos	Muestra Original	45 min. en Ar			45 min. en Aire		
		900° C	950°C	1000°C	900°C	950°C	1000°C
C	0.057	0.052	0.052	0.056	<0.005	0.006	0.010
Cr	16.34	16.272	16.118	16.185	16.249	16.309	16.251
Mn	0.462	0.456	0.470	0.457	0.486	0.472	0.501
Mo	0.030	0.067	0.067	0.066	0.070	0.068	0.074
N	0.032	0.037	0.034	0.028	0.053	0.047	0.085
Ni	0.200	0.140	1.141	0.138	1.157	0.145	0.198
P	0.020	0.025	0.021	0.024	0.028	0.026	0.036
S	0.008	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.002
Si	0.0297	0.474	0.474	0.480	0.500	0.484	0.517
Ti		0.008	0.008	0.008	0.009	0.008	0.010

Tabla VI.4.* Información correspondiente a las gráficas de la figura VI.4

*Sobre esta tabla es conveniente aclarar que la información ilógica entre el contenido de molibdeno y azufre, que muestra el testigo pertenece a otro lote, con elementos en diferente proporción.

Los elementos de aleación fundamentales del material que trata esta tesis son el trío Fe-Cr-C. Tradicionalmente los aceros AISI430 deben tener en promedio 17% de cromo; en los aceros denominados "Low" el carbón es de 0.06%.

Si nos guiamos únicamente por el contenido de cromo (regresar a la figura II.10), vemos que la máxima posibilidad de abrir la zona $\gamma+\alpha$ se cumple; sin embargo, para que esto suceda se requiere calentarla arriba de 950°C. En el mismo diagrama apreciamos que si el carbón sube en su contenido, se incrementa la probabilidad de encontrar la zona $\gamma+\alpha$ para temperaturas que se encuentran alrededor de 1000°C, y que para un contenido inferior a 0.04 desaparece toda la posibilidad de encontrar esta zona. En nuestro caso, al observar la figura y la tabla VI.4 podemos darnos cuenta que disminuyó el carbón en aquellas probetas que se calentaron en aire; por lo tanto y según lo anterior, en éstas fue imposible encontrar la doble fase ya que tuvieron como máximo 0.01% de este elemento.

Por lo anterior, sólo tiene importancia el análisis de esta información para aquellas probetas que fueron calentadas en argón; las probetas que se calentaron en aire iban a quedar descartadas; sin embargo hubo un giro en la atención de los resultados, por lo que más adelante serán analizados por los óxidos presentes.

Sabemos que el aire está constituido predominantemente por el gas nitrógeno; por lo tanto, en aquellos tratamientos térmicos en los que se aprecia un incremento del nitrógeno original suponemos que este elemento fue absorbido del aire donde se calentó (de 0.034% hasta 0.085%). Sabemos también que el nitrógeno, al igual que el carbón, pertenece a la familia de los gammagenos por lo cual, según la figura II.11 del capítulo II, abre la posibilidad de encontrar la zona $\gamma+\alpha$. Lo anterior explica el hecho de que en muy pocas probetas calentadas en aire se encontró la doble fase.*

Finalmente, es conveniente indicar que la ganancia mecánica se obtiene cuando se logra controlar el crecimiento del tamaño del grano. Hay reportes⁶ de que en ocasiones se agrega nitrógeno a los aceros ferríticos (0.10-0.25%) para reducir la velocidad de crecimiento de grano a temperaturas elevadas. En nuestro caso, sólo las probetas que se calentaron en aire a 1000°C alcanzaron el nivel mínimo marcado, pero no se le dio seguimiento a este aspecto.

El hecho de que los aceros absorban nitrógeno se puede considerar más bien nocivo, ya que este elemento genera una resistencia a la corrosión localizada. Este elemento beneficia a los aceros dúplex o a los austeníticos; en los ferríticos se debe limitar su presencia, ya que forma precipitados indeseables.

El efecto de la atmósfera en las propiedades mecánicas puede ser interpretado según el análisis de los puntos que se tratan en el apartado VI.2; sin embargo, es más claro ver los incisos c y d de la figura V.3 donde se observa que la temperatura de calentamiento no afecta la carga para deformar con ensayo Erichsen cuando las muestras se calentaron en argón; en cambio, las que tuvieron contacto con el aire decrecen conforme fue mayor la temperatura de calentamiento. Lo anterior tiene una explicación similar a la emitida por la variación de los constituyentes químicos; es decir, la martensita que aparece en el calentamiento con argón contrarresta las pérdidas químicas y dejó igual de resistente al material que se deformó (inciso a). Algo significativo sucede también en la figura del inciso (b), en donde el estiramiento de los ensayos con atmósfera de aire genera deformaciones inferiores a las de las muestras que se calentaron en argón.

El párrafo anterior confirma el comportamiento del material descrito por las figuras VI.3 (a) y (b) y el que se muestra en la figura V.7.

*Sin embargo, estos datos no fueron considerados en el análisis del comportamiento de la FVM reportada.

⁶Russell D., Kane, "Super Stainless Steels", Advanced Materials & Processes 7/93

VI.4 Estructura metalográfica

Se reporta en esta tesis que al principio se intentó tomar como rango inferior de temperatura 850°C. Ya se había leído al respecto; sin embargo, nos dimos a la tarea de comprobar la información que teníamos al momento.

Castro⁷ y Tricot⁸ reportaron en los límites de grano de la fase α , un precipitado difícil de resolver en el microscopio óptico de aspecto perlítico, al que denominaron agregado D (que consiste en carburos laminares de la fórmula $M_{23}C_6$) y austenita γ' distinta a la austenita que hemos tratado. La cantidad del agregado D que encontraron fue de 34%; además de esto hubo carburos precipitados en el interior de la fase α . Lo anterior fue comprobado; sin embargo, el propósito no fue el de encontrar carburos, sino martensita, por lo que según el análisis realizado hasta el momento, la temperatura necesaria fue de 900°C donde encontramos trazas de la doble fase que buscábamos.

Propiedades mecánicas originales		Propiedades mecánicas según la temperatura de calentamiento en atmósfera de argón		
		900 °C	950 °C	1000 °C
σ_u (MPa)	599	618	755	770
σ_y (MPa)	381	360	400	425
ϵ %	20	9	11	13
Erichsen	7	6.2	5	5.2
VMF	-	7	18	32

Tabla VI.5. Diferencia entre las propiedades mecánicas cuando el acero tiene presente la doble fase y cuando no la tiene

En la tabla VI.5 se relaciona la cantidad de martensita VMF con el comportamiento de las propiedades mecánicas encontradas. Esta tabla complementa la información presentada en el capítulo V (tabla V.2).

Antes de tomar las temperaturas fijas de 900, 950 y 1000°C se hizo el estudio siguiente: a 900°C se observó que en la muestra existía aún el agregado D, es decir, hay riesgo de la presencia de los carburos (ver micrografía de la figura VI.5).

⁷ Castro, R. y Tricot, R., "Study of the Isothermal Transformations in 17% Cr Stainless Steels" Part I. Nature and Morphology of the Transformation Products. *Memories Scientifiques*. 59(9), p.230 (1962)

⁸ Castro, R. y Tricot, R., "Study of the Isothermal Transformations in 17% Cr Stainless Steels. Part II, Influence of Carbon and Nitrogen", *Memories Scientifiques*. 59(9), p.245 (1962)



Fig. VI.5. Micrografía con microscopio óptico, donde se aprecia el agregado D (más claro) y la presencia de carburos en el límite de grano y dentro de la fase α .

A 950°C todavía hay rastros de carburo, pero ya aparece de manera más nítida la presencia de una fase que no tiene un aspecto perlítico sino martensítico. Su proporción fue de 18% (ver figura VI.6).



Fig. VI.6. Micrografía obtenida al tratar un acero AISI430L a 950°C durante 90 minutos en atmósfera de argón. La fase oscura corresponde a la martensita y la clara es ferrita.

En las micrografías que se mostraron en la figura V.4 y V.5 del capítulo anterior se aprecia un incremento en la proporción de la FVM (32%)

VI.4.1 Ubicación de las líneas solvus que rodean la zona γ - α del diagrama Fe-Cr-C-N

Al observar la proporción de martensita presente en las tres temperaturas estudiadas y al correlacionarlas con la posición de las líneas que rodean las fases γ + α del diagrama ubicado en la figura II.11, tenemos lo siguiente:

- En el diagrama consideraremos la línea marcada por la proporción siguiente: 0.04%C y 0.03%N

- Discutiremos las líneas anteriores con la proporción promediada de los mismos elementos encontrados para el recocido en la atmósfera de argón: 0.052% de C y 0.038% de N (ver figura VI.4), además también se considerará el contenido de cromo que para estas mismas condiciones. El promedio fue de 16.18%.

Ubicando los datos anteriores y al aplicar la regla de la palanca en el diagrama de fases referido, encontramos lo siguiente:

A 900°C no se ha alcanzado la zona γ + α ; por lo tanto, hay coincidencia con lo encontrado en este trabajo y en la figura II.10 del capítulo II. Aquí cabe reflexionar la imprecisión de los hornos empleados al realizar el tratamiento térmico ($\pm 25^\circ\text{C}$) por lo cual hay contradicción en lo reportado en las tablas VI.5 y aparentemente el 7% de la FVM es el dato más impreciso de la misma; sin embargo, esta situación se dio porque algunas de las muestras las cuales seguramente fueron calentadas a 925°C.

Para una temperatura de 950%, según cálculos en el diagrama, debería haber 17% austenita y 85% ferrita. En nuestro análisis encontramos que la situación fue muy similar a estos resultados.

Cuando hacemos la comparación a 1000°C habrá 42% de austenita, según el diagrama. El resultado obtenido por nosotros fue de 32% de martensita. Nuevamente aquí señalamos que la imprecisión del horno y las condiciones iniciales que estamos tomando nos impiden señalar tajantemente algún error en el diagrama mostrado; lo que si es cierto, es que tiene un buen fundamento el diagrama y este trabajo lo considero confiable para predecir los tratamientos térmicos en los aceros inoxidables ferríticos.

VI.4.2 Ferritización de la superficie

Ya tenemos acotadas las temperaturas entre las cuales se pueden satisfacer la primera y segunda condiciones para convertir nuestros aceros ferríticos en bifásicos. Sin embargo, existe un problema que debemos solucionar: a temperaturas de alrededor de los 1000°C se produce en este acero un proceso de ferritización de la superficie. Este fenómeno comienza a presentarse de manera incipiente a temperaturas próximas a los 950°C.

A medida que se emplean temperaturas de austenización más elevadas la zona ferrítica próxima a la superficie se hace más ancha (ver figura VI.7).

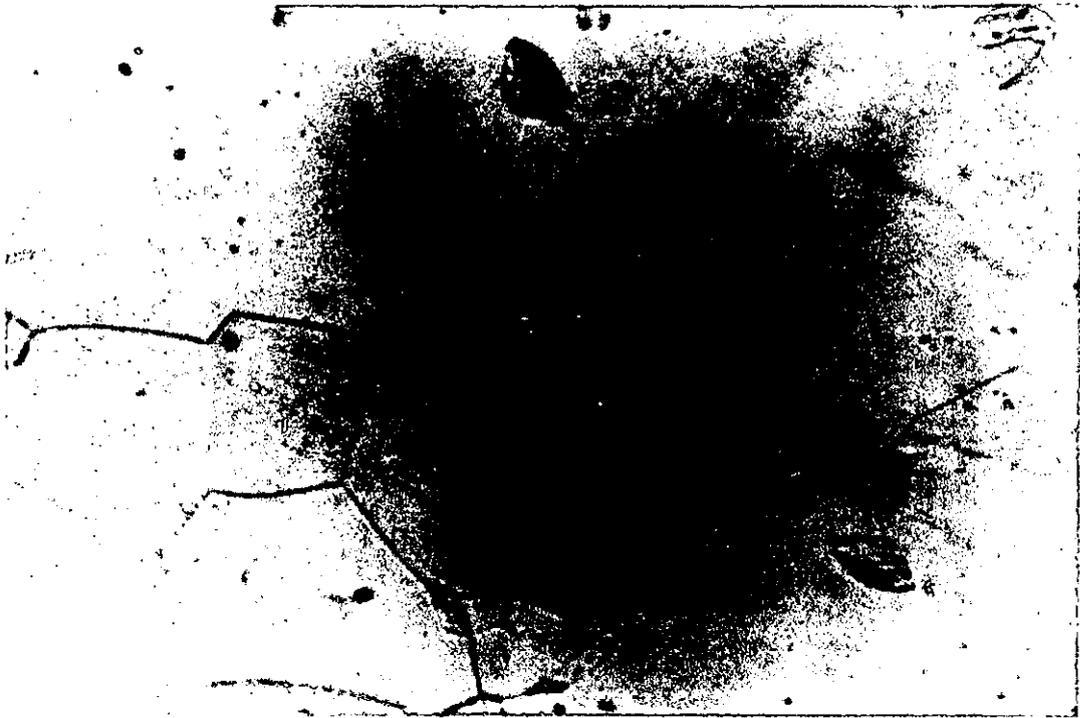


Figura VI.7. Se aprecia en el extremo izquierdo que la zona cercana a la superficie está constituida de granos de ferrita sola sin la doble fase.

VI.5 Oxidación selectiva

Al inicio del análisis de la oxidación se tenía certidumbre de la manera como forman la película de óxido protector los acero inoxidable.

Particularmente para el cromo, el mecanismo de oxidación es el de "difusión de cationes a través del óxido". Hay discusión sobre los efectos que las impurezas no metálicas tienen en el comportamiento de la oxidación; sin embargo el oxígeno se distribuye con una fina dispersión muy difícil de remover y la oxidación inicia en los sitios de falla, incrementando con ello rompimiento en el régimen de oxidación.

Las capas de óxido de hierro pueden iniciar su formación posterior en un nivel superior, hasta que se alcance una capa oxidada, la cual es estable en presencia del gas; por ejemplo, el FeO calentado al aire comienza a ser rápidamente convertido primero en Fe_3O_4 y después en Fe_2O_3 , pero presentando una costra; el FeO puede hacer ambas cosas, coexistir en aire tanto tiempo como estas fases estén cubiertas entre las de equilibrio de mayores y menores

coexistir en aire tanto tiempo como estas fases estén cubiertas entre las de equilibrio de mayores y menores potenciales de oxígeno. En otras palabras, las capas enterradas que están cubiertas con una delgada capa adherente en ambos lados crea un equilibrio de presión muy bajo, aun en la presencia de un alto potencial de oxidación de aire en el exterior. Esto evidentemente significa que existe una concentración (y presión de oxígeno) diferencial tanto en un lado de la capa como en el otro. La naturaleza del proceso de difusión depende de los defectos estructurales del óxido.

VI.5.1 Oxidación en aire

Cuando se analiza la cascarilla la ferrita de superficie se llega a los resultados resumidos en la tabla siguiente:

T °C	Probeta	Fase	Superficie	% Cr	% Fe
1025	8	Ferrita	+	18.2	81.8
		Óxido	Exterior	16.0	84.0
		Óxido	Interior	-	-
1000	7	Ferrita	+	18.9	81.1
		Óxido	Exterior	4.8	95.2
		Óxido	Interior	55.6	44.4
975	6	Óxido	Interior	60.8	39.2
950	5	Óxido	Exterior	16.0	84.0
925	4	Óxido	Interior	51.4	48.6
900	3	Óxido	Exterior	13.9	86.1

Tabla VI.6. Análisis puntuales de la ferrita de superficie y de las capas de óxidos superficiales⁹

Pese a que los análisis puntuales no son exhaustivos, se puede apreciar que en la proximidad de la superficie se forma un óxido rico en cromo, cuya composición depende de la temperatura y también del sitio de análisis. Por fuera de ella hay un óxido rico en hierro, cuya composición también varía con la temperatura y posición. El que desaparezca en superficie la fase α , sugiere que estamos en presencia de un proceso de oxidación selectiva.

La aparición de la oxidación selectiva depende no sólo del tipo de aleante agregado, sino también de la concentración del componente de aleación activo, de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno.

Bajo cualquier conjunto de condiciones, la oxidación selectiva ocurre sólo a una concentración crítica del componente de aleación activo.

Se analizaron las condiciones necesarias para que se produzca la oxidación selectiva de una aleación binaria y la lectura de la bibliografía mostró la expresión matemática y los criterios para esta concentración crítica. Se consideró una aleación A-B, en la cual B es el metal menos noble y se supuso que A y B no reaccionan para formar un óxido doble o

⁹ Grinberg, D.M.K. de, Robert, T., Pelayo, A. B. y Grinberg, A. "El acero inoxidable bifásico AISI430" I Morfología y Ferritización, XI Encuentro de Investigación Metalúrgica, Memorias, México, p. 430-451 (1989)

espinel y que las cascarillas de óxido son compactas. El problema se debe analizar en tres casos diferentes:

1. A bajas concentraciones de Cr sólo se forma óxido de Fe, mientras que el Cr difunde en la aleación alejándose de la interfase aleación/óxido. A medida que prosigue la oxidación la concentración de Cr en la aleación aumentará y la formación del óxido de Cr tiene lugar cuando la concentración de éste en la interfase alcanza la concentración de equilibrio en la mezcla (aleación + óxido de Fe + óxido de Cr). La concentración de cromo en el cuerpo de la aleación N'_{Cr} es menor que N^*_{Cr} .

2. Para concentraciones suficientemente altas de Cr en la aleación, N'_{Cr} sólo se formará el óxido de cromo, mientras que el hierro difundirá hacia el interior de la aleación, a partir de la interfase aleación/óxido. La formación del óxido de hierro comenzará cuando la concentración del mismo en la interfase alcanza la composición crítica, $N^*_{Fe} = 1 - N^*_{Cr}$ que corresponde al equilibrio de las tres fases (aleación + óxido de hierro + óxido de cromo). Se deduce de este mecanismo que $N'_{Cr} > N^*_{Cr}$.

3. A concentraciones entre N'_{Cr} y los óxidos de hierro y cromo crecen simultáneamente para formar una cascarilla compuesta. En este caso se supone que los cationes son las especies móviles y que el óxido de hierro crece más rápidamente que el óxido de cromo.

Wagner demostró que la concentración crítica (donde sólo se forma el óxido de cromo) es:

$$N^*_{Cr} = \frac{V^{1/2}}{Z_{Cr} M_o} \left(\frac{\pi k_p}{D} \right)$$

V = Volumen molar de la aleación

Z_{Cr} = Valencia de los átomos Cr

M_o = Peso atómico del oxígeno

D = Coeficiente de difusión de Cr en la aleación

k_p = Constante de la velocidad parabólica exclusivamente para la formación del óxido cromoc para el cromo y -30.4 Kcal para el hierro.⁹ Como nuestro acero inoxidable tiene sólo 16.36% de cromo, la protección contra la oxidación se mantiene hasta alrededor de 900°C, por formación de la superficie de un óxido de cromo que confiere inoxidable a los aceros.

VI.5.2 Oxidación en vapor de agua

Los aceros inoxidables ferríticos cuando se oxidan en vapor de agua ($O_2 + 2\%H_2O$) disminuye la formación de óxido de cromo que ayuda al metal a protegerse contra la corrosión, por lo cual se requiere una mayor cantidad de cromo en los aceros cuando está presente el vapor de agua en las temperaturas de trabajo.

Al considerar la oxidación sobre el par Fe-Cr, ésta es selectiva debido a una gran diferencia en la estabilidad en la oxidación de dos componentes, por un alto porcentaje del constituyente activo o por una muy lenta presión parcial de oxígeno. Por ejemplo, cuando la aleación Fe-20%Cr se oxida en aire a temperaturas cercanas a los 1000°C, se formará un solo CrO₃ que es mucho más estable que el óxido de hierro y, si algún Fe₂O₃ propiciara la actividad del cromo, se podrá reducir fácilmente regresándolo a un hierro de acuerdo con la reacción 2Cr+Fe₂O₃=Cr₂O₃+2Fe. De la misma manera, la velocidad de difusión del cromo en la aleación a altas temperaturas es lo suficientemente rápida como para mantener la cantidad de Cr que se requiere en la interfase. Para bajas concentraciones de cromo, sin embargo, la actividad de este elemento es muy lenta para prevenir la formación de otros óxidos menos estables que el Cr₂O₃.

Bajo ciertas concentraciones de cromo en hierro, se forma inicialmente Cr₂O₃. Sin embargo, la formación inicial de partículas de Cr₂O₃ agota la matriz de Cr y la presión de oxígeno es lo suficientemente alta, momentáneamente, para permitir la formación de una pequeña cantidad de FeO adyacente a las partículas de Cr₂O₃, ya que el producto de solubilidad (Fe)(O) es temporalmente excedido en la reacción Fe+O=FeO. Sin embargo, en la región donde la subcostra se presenta, la presión de oxígeno es muy baja como para permitir la existencia continua del FeO, como una fase separada, pero es lo suficientemente alta para permitir la formación de FeCr₂O₄, que se explica porque tiene una presión de disociación de oxígeno intermedia entre el FeO y el Cr₂O₃ y por eso puede ser termodinámicamente estable como una subcostra en la aleación Fe-Cr.

El crecimiento de una película por debajo de otra fue discutido por Maak, Gesmondo y Viani, Op.Cit. Su conclusión fue que éste crece en ambas direcciones hacia afuera y hacia adentro desde la superficie de la aleación, de tal manera que la Z10(ξ) es medida a partir de la superficie de la aleación. El espesor de la capa superior se expresa como se indicó en el capítulo IV: $x = 1/2(K_{\Delta o})^{1/2}$ y define una relación de crecimiento normalizada $u = (K_{\Delta o} / D_o)^{1/2}$ donde $K_{\Delta o}$ es la constante de crecimiento parabólica de ΔO. Si se considera que la relación de volumen (Pilling-Bedworth) para ΔO es igual a dos, las proporciones hacia afuera y hacia adentro son iguales ($K_{\Delta o} = 1/2 K_c$).

A medida que la película incrementa su espesor, la difusión decrece. La costra externa estará compuesta de óxido de cromo y de hierro y una zona interna de oxidación Z10 de óxido de silicio. La presencia del Cr₂O₃ en la costra reducirá la solubilidad del oxígeno N_o^o debajo de la costra. Al reducir (N_o^o) decrece el espesor de la Z10, entonces el Si se concentrará en una región más angosta de acuerdo con la ecuación 4.18 como sigue:

$\alpha = \frac{N_{BO}}{N_B^o} = \frac{1}{F(z)}$ y matemáticamente tiene el efecto reductor del parámetro de difusión y que a su vez mueve el sistema cada vez más al límite b) de la figura IV.5 que corresponde al enriquecimiento del silicio. También hace que el valor de N₁ de la ecuación 4.22 disminuya.

El hierro existe en dos fases α-Fe y γFe. Los valores de N_o son similares en cada fase, pero los coeficientes de difusión D_o son mucho más bajos en γ que en α.

VI.5.3 Análisis de la información con microsonda

Respecto a la ecuación 4.2, si el valor de la relación P-B es igual a uno, los volúmenes de óxido y metal son casi iguales y se forma una película protectora, no prosa y adherente típica del óxido de cromo.

En nuestro caso los espectrogramas obtenidos muestran claramente el orden Fe-O-Cr-Si en las distintas capas encontradas (ver Fig. VI.8)

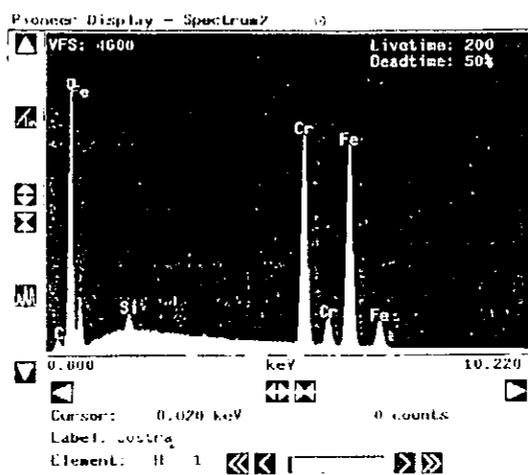


Fig. VI.8 Se aprecia la presencia del Cr y del hierro en el óxido

La oxidación selectiva es favorecida por una gran diferencia en la estabilidad de la oxidación de dos componentes, por un alto porcentaje del constituyente activo o por una muy lenta presión parcial de oxígeno. En nuestro caso creemos que la oxidación encontrada tiene de las tres condiciones al tratarse del dúo hierro-cromo.

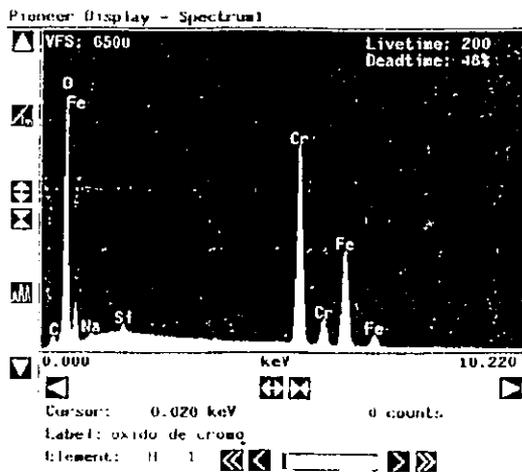
Sin embargo, hay consenso entre los investigadores (capítulo IV), en que el comportamiento parabólico de la oxidación depende solamente de la actividad del oxígeno que se encuentra en la mezcla de gases y que ésta no depende de la presión total del gas o de las presiones parciales de cada uno de los componentes gaseosos.

El párrafo anterior explicaría parte del comportamiento de oxidación en donde hay un alto contenido de cromo; Hagel, Citado en capítulo IV, señala que la forma en la que se oxida el cromo puede ser descrita con una expresión parabólica (ver ecuación 4.40).

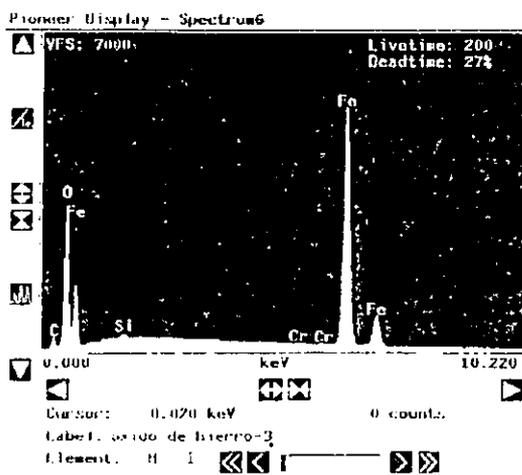
Bajo ciertas concentraciones de cromo en hierro, se forma inicialmente Cr_2O_3 dentro de la estructura de la aleación; sin embargo, la formación inicial de partículas de Cr_2O_3 agota el cromo presente y la presión de oxígeno es lo suficientemente alta, momentáneamente, para permitir la formación de una pequeña cantidad de FeO junto a las partículas de Cr_2O_3 hasta que se forman las subcostras. Cuando disminuye la presión de oxígeno por el

engrosamiento de las subcostras, se interrumpe la formación del FeO; pero ésta es lo suficientemente alta para permitir la formación de FeCr_2O_4 que tiene una presión de disociación de oxígeno intermedia entre el FeO y el Cr_2O_3 .

La figura VI.9 nos muestra los espectros de la primera y tercera formación de constituyentes. De acuerdo al marco teórico que aborda este tema en el capítulo IV podemos decir que primero se formó el óxido de cromo; después apareció la wustita pero en pequeños lugares. Posterior a ello se formó una capa de FeCr_2O_4 hasta llegar a ser una costra más rica en hierro.



(a)



(b)

Fig. VI.9. Espectro de los distintos estratos

- a) Primer óxido que se formó
- b) FeCr_2O_4 después de haber generado anillos de wustita en el óxido primario de cromo

VI.5.3.1 Formación de whiskers

En el capítulo IV, Honda, Atake y Saito son referidos en esa tesis por el reporte de oxidación en los aceros SUS430. Indican una rápida ganancia de masa debido a la oxidación y a la formación de whiskers de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Cuando el material fue tratado en una atmósfera con bajo oxígeno y alta presión de vapor de agua. En la figura VI.10 podemos observar que en el proceso que empleamos para trabajar una parte de la experimentación tiene una gran probabilidad de cumplir con lo señalado por Honda y su grupo de investigación.



Fig. VI.10. Crecimiento de whiskers dentro de un sandwich de medias caña de acero

Para explicar el crecimiento de los whiskers, se dificulta que nos imaginemos este mecanismo. Por lo anterior, en el capítulo siguiente nos referiremos a este proceso como una de las necesidades que justificarán otro trabajo de investigación. Podría sugerirse al futuro investigador que tomara en cuenta el hecho de que la difusión del hierro dentro de la wustita genera varios defectos como una serie de vacancias complejas, así como defectos intersticiales. A continuación en la figura VI.11 se muestra el espectro número ocho de este estudio, en donde mostramos la coincidencia con el reporte de Honda ya que aquí también el óxido de hierro fue el que formó el crecimiento filiforme.

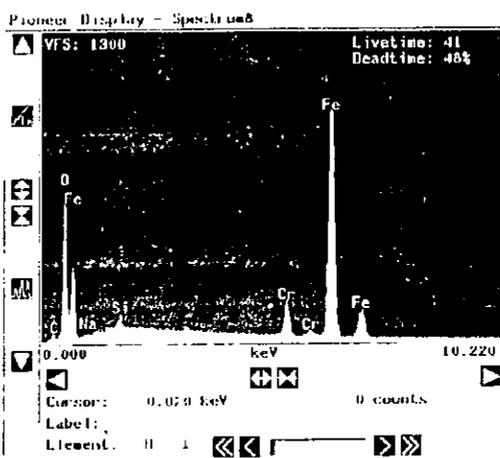


Fig. VI.11. Espectro número ocho en donde se aprecia la presencia del óxido de hierro

VI.5.3.2 Micrografías de los óxidos encontrados

Las figuras siguientes muestran las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido como complemento a los espectros químicos de estas zonas.

En la figura VI.12 observamos el crecimiento filiforme que se dio por debajo de la costra.



Fig. VI.12. Whiskers (cristales filiformes) en el lado derecho de la imagen

La pregunta aquí, fue ¿se trata de whiskers? Inmediatamente después de ésta, antes que nada, nos abocamos a una búsqueda de información y así fue como nos enteramos que Honda, en un acero similar, encontró que con la oxidación se formaron whiskers de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en una atmósfera de bajo oxígeno y alta presión de vapor. Por otro lado, Sasayama (Op. Cit., capítulo IV), reportó el crecimiento de whiskers de alumina sobre acero inoxidable, pero entre 805 y 950°C, los que crecieron siendo whiskers para transformarse finalmente en cristales theta y delta.

Nosotros al respecto formamos estos whiskers en una atmósfera de bajo oxígeno, alta presión de vapor, entre 805 y 950°C y al hacer el análisis químico de éstos, en la figura VI.11 se reporta la presencia de óxido de hierro.

En la figura VI.13 se aprecia que la misma capa donde se encontraron los whiskers es también un conjunto de cristales. Quizás en este caso hay algo parecido a lo que reporta Sasayama, en el sentido de que surgen los whiskers para transformarse finalmente en cristales, lo cual no fue comprobado en este estudio.



Fig. VI.13. Estructura de cristales, que se formó en el mismo nivel donde se encontraron los whiskers

Es notoria la zona de interfases entre los cristales y los primeros óxidos que se formaron. En la figura VI.14 se aprecia ésta con un color blanco presumiblemente de $(Fe,Cr)_2O_3$ y en la base el primer óxido que se formó fue también un óxido complejo pero más rico en cromo (ver incisos a y b) de la figura VI.15).



Fig. VI.14. Cristales de $\alpha-Fe_2O_3$ sobre la película primaria de Cr_2O_3 y la zona de interfase (de color blanco)

VI.5.3.3 Aplicación de la película con whiskers

Después de hacer una búsqueda de los motivos por los cuales hay interés en estudiar la formación de whiskers sobre la superficie de los aceros, encontramos que hubo coincidencia en que esta búsqueda fue para satisfacer la creciente necesidad de usar estos materiales en los convertidores catalíticos. La experiencia en USA nos dice que estos equipos estarán constituidos de un panel de acero inoxidable ferrítico al alto aluminio (5% máximo), que es difícil de fabricar en estos momentos (1995). Se manufactura éste con una cinta de acero ferrítico cubierta por ambos lados de una película de aluminio comercialmente puro (0.05 mm); después es sometida a un rolado en caliente para que finalmente la transformen en un panel que corresponde al cuerpo del catalizador. Una vez hecha esta operación se realizan varios tratamientos térmicos como sigue:

a) Consolidar la unión de los diferentes estratos, es decir, se crea un gradiente de composición en el material

b) Crecimiento de whiskers como producto de la transformación controlada de la película de aluminio, los whiskers desde luego son de Al_2O_3 (ver figura VI.15).

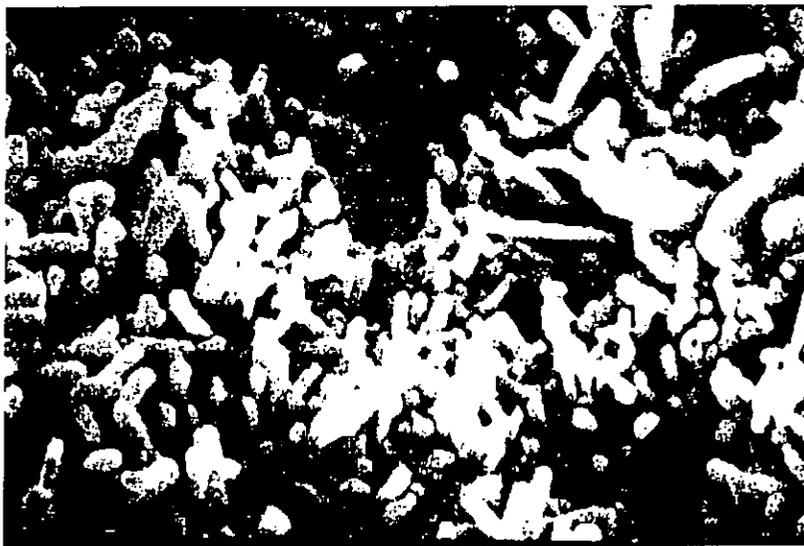


Fig. VI.15. Whiskers de Al_2O_3 que actualmente se usan en los convertidores catalíticos¹⁰

Hasta aquí dejaremos la parte que corresponde a la información. Sin embargo, a pesar de que continuaremos con las conclusiones en el capítulo siguiente, es pertinente hacer notar que el último punto de análisis hace que resalte este tema ya que a la fecha se están realizando esfuerzos muy grandes para generar el crecimiento de whiskers sobre acero inoxidable ferrítico y con este trabajo se encontró cómo obtener esta condición de una manera relativamente fácil, con el inconveniente de que la película poblada por un bosque de whiskers nace por debajo de una costra que impide dar esta técnica como totalmente

¹⁰ Metal Publication 12/94 de Krupp VDM Hochleistungswerkstoffe, Germany.

desarrollada; es decir, se necesita encontrar la manera de obtener este crecimiento filiforme sobre la superficie o evitar al mínimo el crecimiento de la costra.

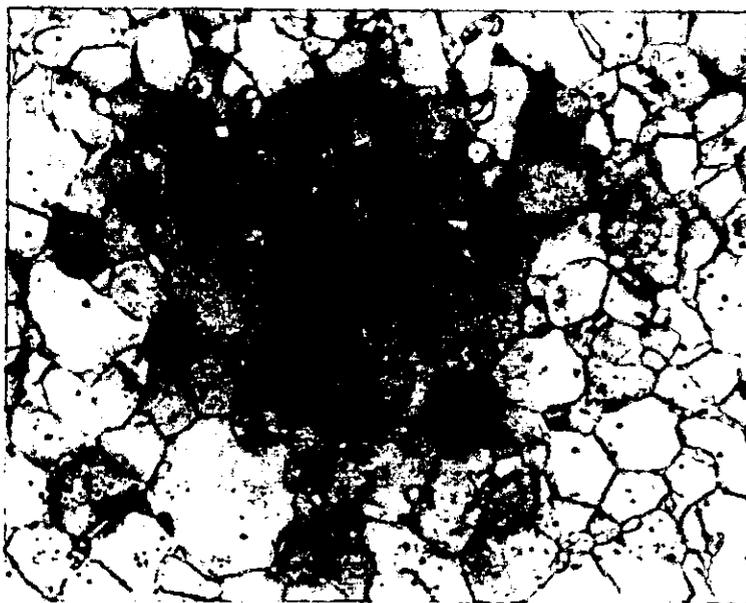
Finalmente, este análisis concluye con la tabla VI.7 que muestra a los aceros AISI430 y sus características cuando trabaja a temperaturas elevadas.

Comportamientos	Tipos AISI de aceros	
Resistencia a elevadas temperaturas en MPa	405	430
A 700°C	110	91
A 820°C	56	35
A 925°C	35	21
Temperatura de operación en °C		
Servicio continuo	700	843
Servicio intermitente	790	900
Resistencia a la termofluencia Kg/mm ² (10,000 hs con 1% de alargamiento)		
A 540	563	591
A 600		345
A 650		155
A700		110

Tabla VI.7. Comparación entre el acero 430 y el 405 donde se aprecia la superioridad de los aceros que nos ocupan¹¹

¹¹ Novo-Nox, "Catálogo Comercial", México (1987)

Conclusiones



CONCLUSIONES EN INOXIDABLES DE JUSULOS

CONCLUSIONES

De igual manera como hemos presentado el marco teórico en los capítulos I al IV y el análisis de la información (capítulo VI), emitiremos las conclusiones.

VII.1 De la estructura y los tratamientos térmicos

- No es posible obtener precisión en la doble fase de los aceros AISI430 cuando el calentamiento se hace en aire. La explicación se tiene en el punto VI.3.1.1
- Los resultados de esta investigación nos permitieron comprobar que los diagramas II.10 y II.11 corresponden de una manera precisa a los resultados que se prevén cuando se planea un tratamiento térmico
- Con la adición de los elementos que promueven la austenización (particularmente C y N), se obtiene la apertura y cambio de posición en las líneas que delimitan la zona $\alpha+\gamma$ del diagrama Fe-Cr-C-N
- Reduciendo la temperatura A_{c3} con los elementos que estabilizan la austenita, los sobreenfriamientos serán menores, de tal forma que es posible manejar las fuerzas que surgen con la transformación de la austenita a una temperatura mayor. El efecto antes explicado incrementa el endurecimiento de la martensita. Sobre las mismas bases, los elementos que incrementan la estabilización de la ferrita son también opuestos hacia el sobreenfriamiento. Con esto, nosotros esperaríamos un menor endurecimiento; sin embargo, hay otros factores que no se comprobaron en este trabajo, ya que los elementos estabilizadores de la ferrita tienden a ser segregados entre la transformación de la austenita, produciendo una buena estabilización de ésta

- La transformación de la austenita es demorada por la difusión de los solutos sustitucionales e intersticiales que son arrastrados por el avance en los límites de la interfase $\alpha+\gamma$

VII.2 De la comparación con los aceros dúplex

El alto Cr de los aceros inoxidables dúplex y la segregación de este elemento en los granos de ferrita los hace frágiles, especialmente cuando son enfriados lentamente entre los 300 y 550°C. Lo anterior se da por la formación de la fase α' y entre 550 y 950°C puede ocurrir una severa fragilización por la aparición de la fase σ .

La manera tradicional de trabajar los aceros inoxidables en caliente también propicia la aparición de la fase σ (deberían trabajar los aceros dúplex en lingote en su fase ferrita y al final de esta etapa descubrir la doble fase teniendo cuidado de que los granos de ferrita no crezcan).

VII.3 De la influencia en las propiedades mecánicas

- Hubo una relación proporcional entre la fracción de volumen de martensita y el comportamiento mecánico de los aceros de doble fase; es decir, la resistencia se incrementó y la capacidad de estiramiento cada vez fue menor
- La influencia de la doble fase en el comportamiento mecánico fue más importante en σ_u y muy breve en $\sigma_{y0.2}$
- La fracción de volumen de la martensita repercute más en la deformación homogénea que en la deformación elástica
- Los tratamientos térmicos señalados en este trabajo atentan contra la tenacidad de los materiales sujetos a prueba

VII.4 De la oxidación selectiva

- La oxidación selectiva sucede cuando se tiene una gran diferencia en la estabilidad de los óxidos, lo cual no sólo depende de la diferencia en su energía libre estándar de formación, sino también de la actividad de los constituyentes, contenido de los agentes de aleación y presión parcial de oxígeno
- En el caso de la formación exclusiva de Cr_2O_3 la condición de volumen es que la fracción mol de Cr para el compuesto Cr_2O_3 es menor que uno ($N_{\text{Cr}} < N_1$) y la presión de oxígeno sobre la aleación P_{O_2} será mayor que la presión de disociación del Cr_2O_3 , P_{O_2} ($P_{\text{O}_2} > P_{\text{O}_2}$).

Ncr tiende a cero cerca de la base de la costra. En un acero inoxidable ferrítico el cromo se oxida sin desplazamiento produciendo una capa interna (con aproximadamente 20% de peso de Cr). Si su distribución es normal, se formará una capa cristalina $Fe_{3-3x}Cr_{3x}O_4$ ($x < 0.67$). Cuando $x = 0.22$ la presión de disociación con respecto al Fe y el Cr puede ser encontrada por medio de las ecuaciones 4.26, 4.29 y 4.31

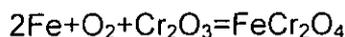
- En la wustita el oxígeno es monoatómico con el hierro, por lo que la reducción en la solubilidad de oxígeno de esta red no comparada con la de la magnetita se obtendrá con las ecuaciones 4.34 y 4.36
- El vapor de agua facilitó la oxidación del hierro al igual que la alta presión de oxígeno en su etapa inicial, y sin embargo el vapor de agua no afecta la continuación de la oxidación después de esta primera etapa. La concentración de Fe_2O_3 observa un comportamiento lineal conforme sucede el tiempo de oxidación; en cambio, el Cr_2O_3 es independiente del mismo tiempo.

El crecimiento de la película se debe a los fuertes campos generados por difusión de electrones del metal hacia los átomos de oxígeno absorbidos en la superficie, la cual comienza a estar saturada de iones y de esta manera se establece un fuerte campo eléctrico, el cual es lo suficientemente fuerte para empujar los cationes móviles a través de la película de óxido sin el beneficio de una activación térmica

- Al sustituir la fracción atómica del oxígeno $N_o = KP_o^{1/2}$ en la ecuación 4.22 se puede anticipar que con un 10% de Cr el valor de N_1 concuerda con los experimentos reportados en este trabajo

VII.5 De la formación de whiskers

- La wustita y óxido crómico pueden combinarse para formar cristales crómicos:



- Los aceros que tienen más de 14% de cromo favorecen la oxidación selectiva del Cr y estabilizan una costra base de este elemento con respecto a la expansión de la misma
- Con referencia a los reportes de la literatura consultada en base al crecimiento de cristales de alumina se encontró similitud en el rango de temperatura para la formación cristalina que se indica en este trabajo "arriba de 1000°C los whiskers no crecen; pero entre 850 y 950°C sí lo hacen"
- Se necesita justificar con otro trabajo de investigación el hecho de que la difusión del hierro dentro de la wustita genera varios defectos como una serie

de vacancias complejas, así como de defectos intersticiales. Lo anterior es porque el Fe_2O_3 fue el que formó el crecimiento de whiskers

- Finalmente, con este trabajo se muestra una alternativa de mucho menor costo para generar una población de whiskers sobre la superficie de los aceros inoxidables ferríticos que superan el procedimiento actual con menos etapas de tratamiento térmico y el manejo de atmósferas distintas (argón-vacío con aire)

Algoritmos para obtener los valores correspondientes al exponente de endurecimiento por deformación y los parámetros que se involucran con éste

- 1.- Calcular esfuerzos ingenieriles: (tantos como número de experimentos)

$$S(i) = P(i) / A_o(i)$$

Donde:

A_o = Área Inicial
 P = Carga Aplicada.

- 2.- Calcular deformaciones ingenieriles: (tantas como número de experimentos)

$$e(i) = Ext(i) / L_o$$

donde:

Ext = Extensiones
 L_o = Longitud Inicial.

- 3.- Calcular esfuerzos reales: (tantos como número de experimentos)

$$\sigma(i) = S(i) (1 + e(i))$$

- 4.- Calcular deformaciones reales: (tantos como número de experimentos haya)

$$\varepsilon(i) = \ln(1 + e(i))$$

- 5.- Obtener $y(i) = \log \sigma(i)$ (tantos como número de experimentos)

- 6.- Obtener $y^2(i)$ (tantos como número de experimentos)

- 7.- Obtener $x(i) = \log \varepsilon(i)$, (tantos como número de experimentos)

- 8.- Obtener $x^2(i)$, (tantos como número de experimentos)

- 9.- Obtener $xy(i) = x(i) * y(i)$, (tantos como número de experimentos)

- 10.- Calcular $\sum y = y_1 + y_2 + \dots + y_N$, donde N = número de experimentos

- 11.- Calcular $\sum x = x_1 + x_2 + \dots + x_N$, donde N = número de experimentos

- 12.- Calcular $\sum y^2 = y_1^2 + y_2^2 + \dots + y_N^2$, donde N = número de experimentos

- 13.- Calcular $\sum x^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2$, donde N = número de experimentos

- 14.- Calcular $\sum xy = xy_1 + xy_2 + \dots + xy_N$, donde N = número de experimentos

15.- Obtener la media de x :

$$\bar{x} = \sum x / N; \text{ donde } N = \text{número de experimentos}$$

16.- Obtener la media de y :

$$\bar{y} = \sum y / N; \text{ donde } N = \text{número de experimentos.}$$

17.- Calcular $S1 = (\sum x \sum y) / N$; donde N = número de experimentos

18.- Calcular $S2 = \sum xy - S1$.

19.- Calcular $S3 = (\sum x^2) / N$; donde N = número de experimentos.

20.- Obtener $Sxx = \sum x^2 - S3$

21.- Obtener el Exponente de endurecimiento por deformación.

$$n = S2 / Sxx$$

22.- Obtener $S6 = S5 * \bar{x}$

23.- Obtener el valor $b = y - (n * x)$

24.- Obtener el valor k

25.- Calcular $S8 = S5 * S2$

26.- Obtener $Syy = \sum y^2 - ((\sum y)^2 / N)$; donde N = número de experimentos

27.- Obtener $Sy^2 = (Syy - S8) / (N-2)$; donde N = número de experimentos

28.- Obtener la varianza de n: $Sn^2 = Sy^2 / Sxx$

29.- Calcular la desviación estándar de n: $Sn = (Sn^2)^{1/2}$

30.- Calcular la varianza de b:

$$Sb^2 = Sy^2 [(1 / N) + (\bar{x}^2 / Sxx)]$$

31.- Obtener desviación estándar de b: