



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Morelia
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MORELIA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN METALURGIA

TESIS

**“EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE COLADA
SOBRE LA FORMACIÓN DE AUSTENITA EN
UN ACERO DE BAJO CARBONO.”**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN METALURGIA

PRESENTA:

M.I. ANTONIO OLIVER REYNOSO

ASESOR:

DR. OCTAVIO VÁZQUEZ GÓMEZ

CO-ASESOR:

DR. HÉCTOR JAVIER VERGARA HERNÁNDEZ

MORELIA, MICHOACÁN

ENERO 2020



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Morelia
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Dependencia: Sub. Académica
Sub dependencia: División de Estudios de Posgrado e Investigación
Sección: Posgrado en Ciencias en Metalurgia
Oficio Núm. P.M. 0014/2020

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la ciudad de Morelia, Michoacán, siendo las 12:00 horas del día 24 de enero de 2020, se reunieron los Miembros del Comité Tutorial de Tesis, designados por el Consejo del Posgrado de la Maestría en Ciencias en Metalurgia, para examinar la tesis de grado titulada:

"Efecto de la Estructura de Colada sobre la Formación de Austenita en un Acero de Bajo Carbono"

Presentada por el alumno:

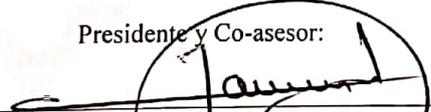
Ing. Antonio Oliver Reynoso, con número de Control M07120682

Aspirante al grado de:

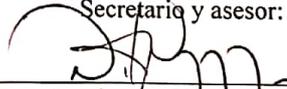
MAESTRO EN CIENCIAS EN METALURGIA

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la comisión manifestaron su aprobación para la impresión final de la tesis, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

Presidente y Co-asesor:


Dr. Héctor Javier Vergara Hernández
Doctorado en Ingeniería
No. de Cédula Profesional 7562512

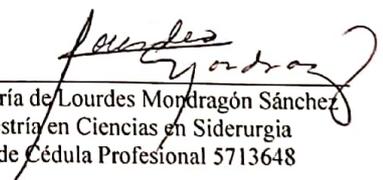
Secretario y asesor:


Dr. Octavio Vázquez Gómez
D. en Ciencia e Ingeniería en Materiales
No. de Cédula Profesional 11168930

Vocal:


Dr. Pedro García González
D. En C. con Esp. en Metalurgia y Materiales
No. de Cédula Profesional 4559101

Vocal suplente:


M.C. María de Lourdes Mondragón Sánchez
Maestría en Ciencias en Siderurgia
No. de Cédula Profesional 5713648



Av. Tecnológico 1500, Col. Lomas de Santiago,
C.P. 58120, Morelia, Michoacán. Tel. (413) 312 15 70,
Exts. 298 y 300, E-mail: posgradometalurgia@itm.morelia.edu.mx
www.tecnm.mx | www.morelia.tecnm.mx





EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Morelia
Subdivisión Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"

Morelia, Michoacán, **24/enero/2020**

DEPENDENCIA: SUB. ACADÉMICA
SECCIÓN: DIV. EST. DE POS E INV.
OFICIO No. DEPI/024/2020

ASUNTO: Autorización de impresión definitiva de tesis

C. ANTONIO OLIVER REYNOSO
EGRESADO DE LA MAESTRÍA EN
CIENCIAS EN METALURGIA
PRESENTE.

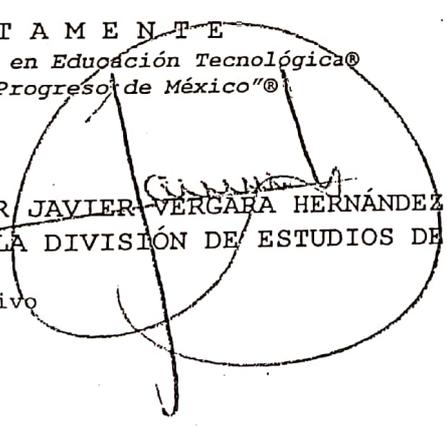
Le comunico que el jurado designado para que obtenga el grado de MAESTRO EN CIENCIAS EN METALURGIA, ha informado a esta División de Estudios de Posgrado e Investigación, su aceptación para la impresión definitiva de su trabajo de tesis, el cual lleva por nombre: **"EFECTO DE LA ESTRUCTURA DE COLADA SOBRE LA FORMACION DE AUSTENITA EN UN ACERO DE BAJO CARBONO"**.

Por lo anterior se le autoriza la impresión de su trabajo, esperando que el logro del mismo sea acorde con sus aspiraciones profesionales.



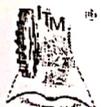
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE MORELIA

A T E N T A M E N T E
Excelencia en Educación Tecnológica®
"Técnica, Progreso de México"®


C. HÉCTOR JAVIER VERGARA HERNÁNDEZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

C.p. Archivo

HJVH/laav



Av. Tecnológico 1500, Col. Lomas de Santiaguito,
C.P. 58120, Morelia, Michoacán. Tel. (443) 312 15 70,
Exts. 316 y 305, E-mail: depi@morelia.tecnm.mx
www.tecnm.mx | www.morelia.tecnm.mx



AGRADECIMIENTOS

A la vida por ponerme de vuelta en mi casa: el Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Morelia en donde he tenido la oportunidad de realizar la Maestría en Ciencias en Metalurgia.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por proporcionarme la beca nacional de estudios de posgrado.

A mi asesor el Dr. Octavio Vázquez Gómez: su extraordinario conocimiento y pasión sobre las Ciencias en Metalurgia sólo se ven superados por su infinito apoyo, paciencia y calidez humana. Mi total gratitud y compromiso en no defraudar los estándares impuestos con su ejemplo.

A mi co-asesor el Dr. Héctor Javier Vergara Hernández, quien en cada segundo del camino ha fungido como un brazo amigo. Su generosidad y apoyo incondicional dignifican el significado de ser profesor.

A mi comité revisor de tesis: el Dr. Pedro Garnica González y la M.C. María de Lourdes Mondragón Sánchez, cuyos valiosos consejos enriquecieron el proyecto de investigación durante la presentación de Seminarios y revisión de tesis.

Al Dr. Bernardo Campillo Illanes de la Universidad Nacional Autónoma de México y al Dr. Edgar López Hernández de la Universidad del Istmo, quienes con su apoyo facilitaron la realización de una investigación en paralelo a mi proyecto de tesis, la cual tuve oportunidad de presentar en el Congreso Internacional MS&T 2019.

Al Posgrado en Ciencias en Metalurgia del Instituto Tecnológico de Morelia y el personal académico que lo conforma, por darme las herramientas necesarias para llevar a cabo mi proyecto de tesis.

A los viejos y nuevos colegas del Instituto Tecnológico de Morelia, los cuales día con día me han favorecido con su entrañable amistad y quienes han hecho de estos dos años una etapa espectacular e inolvidable de mi vida.

Muy especialmente a los cinco pilares de mi vida: Antonio Oliver Gómez, Graciela Reynoso Rojas, Grace Oliver Reynoso, José Luis Morales Calderón y Mauricio Morales Oliver, quienes no han cesado de apoyarme en todas y cada una de las decisiones que he tomado en el camino, a pesar de lo descabelladas o inoportunas que parecieran.

*Este trabajo está dedicado a mis padres,
Sin ellos nada sería posible... ni tendría sentido.
Los amo con todo mi corazón.*

RESUMEN

En la mayoría de los procesos térmicos y termomecánicos aplicados a aleaciones ferrosas se involucra una etapa de austenización debido a la influencia que esta fase tiene sobre las propiedades mecánicas finales. A pesar de ello, en la práctica generalmente se suele pasar por alto los factores que inciden en la formación de austenita, siendo estos la composición química, la rapidez de calentamiento y la microestructura inicial. Debido a ello, en este trabajo se estudió el efecto de la microestructura inicial a través de una comparación entre la microestructura de colada y la microestructura de equilibrio sobre la formación de austenita, observando que en general la microestructura de colada tiende a retrasar las temperaturas críticas de formación de austenita A_{c1s} , A_{c1f} y A_{c3} . De igual manera, se calculó la energía de activación para los aceros con distinta microestructura inicial considerando para ello un abanico de distinta rapidez de calentamiento entre 19 y 50 °C min⁻¹, obteniendo para el acero con microestructura inicial de equilibrio mayores valores de energía de activación en ambas etapas de formación de austenita con respecto al de colada, aludiendo estos resultados al posible efecto de la microsegregación como puentes de nucleación de la nueva fase. Por otro lado, se estudió de manera particular el efecto que tiene el tamaño de grano ferrítico (TGF) inicial sobre la formación de austenita, utilizando aceros que previamente habían sido austenizados, correlacionado el tamaño de grano austenítico (TGA) previo en la re-austenización. Observando que, las temperaturas críticas de formación de austenita permanecen constantes a pesar de la diferencia en TGF inicial, sin embargo, se apreciaron cambios considerables en los mecanismos de transformación a través del análisis de la fracción en volumen, la rapidez y la cinética de transformación. Finalmente, se estudio el efecto del TGA a partir de ciclos de térmicos a distinta temperatura y tiempo de austenización para aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada, observando que el TGA y el subenfriamiento inciden en la temperatura crítica A_{r3} , al recorrerla a temperaturas más altas en el acero con microestructura inicial de equilibrio.

ABSTRACT

In most thermal and thermomechanical processes applied to ferrous alloys an austenization stage is involved due to the influence that this phase has on the final mechanical properties. In spite of this, the factors that affect the austenite formation are usually overlooked, these factors being the chemical composition, the heating rate and the initial microstructure. For this reason, in the present investigation, the effect of the initial microstructure was studied through a comparison between the as cast microstructure and the equilibrium microstructure on the austenite formation, observing that in general the as cast microstructure tends to delay the critical temperatures of austenite formation A_{c1s} , A_{c1f} y A_{c3} . Likewise, the activation energy for steels with different initial microstructure was calculated considering a range of different heating rates between 19 and 50 °C min⁻¹, obtaining higher activation energy values for the steel with initial equilibrium microstructure in both austenite formation stages with respect to the as cast microstructure, alluding to the possible effect of micro-segregation as nucleation bridges for the new phase. Besides, the effect of initial ferritic grain size (FGS) on austenite formation was studied in particular, using steels that had previously been austenized, correlating the austenitic grain size (AGS) prior to re-austenization. Noting that the critical temperatures of austenite formation remain constant despite the difference in initial FGS, however, considerable changes in the transformation mechanisms were appreciated through the volume fraction analysis, the rate and transformation kinetics.

Finally, the AGS effect was studied by thermal cycles at different temperatures and austenization times for steels with initial microstructure: equilibrium and as cast. Observing that the AGS and the undercooling affect the critical temperature A_{r3} , increasing this temperature to higher values for the steel with initial equilibrium microstructure

ÍNDICE

Resumen	i
Abstract.....	ii
Contenido de Figuras.....	iv
Contenido de Tablas	vii
1. Introducción.....	1
1.1 Problemática.....	5
1.2 Justificación	5
1.3 Hipótesis.....	6
1.4 Objetivo General	6
1.5 Objetivos Específicos.....	6
1.6 Alcance.....	7
2. Marco Teórico	10
2.1. Aleaciones Ferrosas	10
2.2 Fases de equilibrio del acero	12
2.3 Estructuras metaestables en el acero.....	14
2.4 Tratamientos Térmicos	16
2.5 Difusión.....	19
2.6 Transformaciones de fase.....	22
3. Antecedentes.....	28
4. Metodología	34
4.1 Procedimiento Experimental.....	34
4.1.1 Material.....	34
4.1.2 Dilatometría Diferencial	37
4.1.3 Caracterización Microestructural.....	41
4.2 Análisis Dilatómetro	43
5. Resultados.....	49
5.1 Material	49
5.3 Energías de activación	66
5.4 Efecto del tamaño de grano ferrítico.....	75
5.5 Efecto del tiempo y temperatura de austenización sobre la desc. de austenita	82
Conclusiones.....	93
Referencias	96
Apéndice A.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema Fe-C. El sistema metastable está dado por las líneas sólidas mientras que el diagrama estable por las líneas discontinuas.	12
Figura 2.2 Análisis de la difusión sustitucional a partir de vacancias en conjunto con la energía de activación requerida para el movimiento atómico.	21
Figura 2.3. Representación del mecanismo de difusión intersticial en una estructura cristalina.	22
Figura 2.4. Diagramas de transformación isotérmica de calentamiento correspondiente a (a) la formación de austenita y (b) de enfriamiento de descomposición de austenita.	25
Figura 2.5. Diagramas de transformación continuo de calentamiento correspondiente a (a) la formación de austenita y (b) de enfriamiento de descomposición de austenita.	26
Figura 4.1. Procedimiento experimental empleado para estudio de la formación y descomposición de austenita en un acero de bajo-carbono considerando el material utilizado, el análisis térmico y la caracterización microestructural.	34
Figura 4.2. Secuencias de pasos realizados para la obtención de las muestras de acero con estructura de colada.	35
Figura 4.3. Secuencia de preparación de probetas para dilatometría a partir del de las muestras de acero con estructura de colada: (a) corte y preparación metalográfica de las secciones de muestra, (b) selección de zonas de solidificación columnar y equiaxial, y (c) montaje de probetas en resina epóxica.	36
Figura 4.4. Esquema de los ciclos térmicos para estudiar el efecto de la temperatura de pre-calentamiento sobre la formación de austenita.	38
Figura 4.5. Esquema de los ciclos térmicos para estudiar el efecto del tiempo y la temperatura de austenización sobre la descomposición de austenita.	39
Figura 4.6. Esquema de los ciclos térmicos para calcular la energía de activación mediante el método de Kissinger.	40
Figura 4.7. Esquema de los ciclos térmicos para calcular el efecto del tamaño de grano ferrítico sobre los mecanismos de formación de austenita en un acero de bajo-carbono.	41
Figura 4.8. Comportamiento típico de una curva dilatométrica con transformación de fase en función de la temperatura, así como la primera derivada de la deformación por dilatación respecto a T	44

Figura 4.9. Representación del diagrama CHT con las curvas de calentamiento sobrepuestas en las líneas de transformación.	44
Figura 4.10. Representación del cálculo de la fracción en volumen mediante el método de la regla de la palanca y el método de regresión lineal por etapas de transformación.	45
Figura 5.1 Microestructuras iniciales del acero de bajo-carbono atacado con Nital 3 durante 8 segundos: (a) estructura de equilibrio y (b) estructura de colada.	50
Figura 5.2 Curvas dilatométricas en función de la temperatura de pre-calentamiento para un acero de bajo carbono con distinto tipo de microestructura inicial: 1) líneas negras (continuas y discontinuas) corresponden al acero con microestructura de equilibrio y 2) líneas rojas (continuas y discontinuas) corresponden al acero con estructura de colada a distinta temperatura de pre-calentamiento (a) 50, (b) 250, (c) 450 y (d) 650 °C.	51
Figura 5.3 Efecto de la temperatura de pre-calentamiento en la diferencia total de las temperaturas de sobrecalentamiento para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.	56
Figura 5.4 Fracción en volumen de austenita total (a)-(b) y rapidez de transformación (c)-(d) para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada a las temperaturas de pre-calentamiento de 50 y 650 °C.	58
Figura 5.5. Fracción en volumen de austenita con línea de regresión a partir de la ecuación JMA, para cada una de las etapas de formación de austenita a las temperaturas de pre-calentamiento de 50 °C (a)-(b) y 650 °C (c)-(d) para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada.	58
Figura 5.6. Microestructuras finales del acero de bajo-carbono atacadas con Nital 3 durante 8 segundos a distinta temperatura de pre-calentamiento: (a) 50 °C-equilibrio, (b) 50 °C-colada, (c) 650 °C-equilibrio y (d) 650 °C-colada.	65
Figura 5.7. Comportamiento dilatométrico de los aceros con distinta microestructura inicial (equilibrio y colada) y rapidez de calentamiento: 19 (a), 30 (b), 40 (c) y 50 (d) °C min ⁻¹	67
Figura 5.8. Diagramas de transformación de calentamiento continuo para los aceros con microestructura inicial de equilibrio (a) y de colada (b) para el intervalo de rapidez de calentamiento entre 19 y 50 °C min ⁻¹	70
Figura 5.9. Curvas de rapidez de formación total de austenita por etapas para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada a distinta rapidez de calentamiento: 19 (a), 30 (b), 40 (c) y 50 (d) °C min ⁻¹	71
Figura 5.10. Energías de activación calculadas mediante el método de Kissinger para las etapas I y II de formación de austenita para los aceros con microestructura inicial de equilibrio (a) y colada (b).	74

Figura 5.11. Microestructuras iniciales del acero de bajo-carbono atacadas con Nital 3 durante 8 segundos con distinto tamaño de grano ferrítico inicial ASTM: TGF-9G (a) y TGF-6G (b). 77

Figura 5.12 Comportamiento dilatométrico a distintos tamaños de grano ferrítico inicial: 9 G (15 μm) y 6 G (40 μm) para el acero con microestructura inicial de equilibrio. 77

Figura 5.13 Fracción en volumen de austenita por etapas con distinto tamaño de grano ferrítico inicial TGF-9G (15 μm) y TGF-6G (40 μm); etapa I (a) y etapa II (b). 79

Figura 5.14 Rapidez de formación total de austenita por etapas para los aceros con distinto tamaño de grano ferrítico inicial: TGF-9G (15 μm) y TGF-6G (40 μm) para el acero con microestructura inicial de equilibrio. 80

Figura 5.15. Microestructuras de los aceros TGF-9G y TGF-6G posterior al ciclo térmico de recalentamiento atacadas con Nital 3 durante 8 segundos. 82

Figura 5.16. Curvas dilatométricas en función del tiempo y la temperatura de austenización para el acero de bajo carbono con microestructura inicial de equilibrio: las líneas negras corresponden a un tiempo de austenización de 5 minutos, mientras que las líneas rojas a un tiempo de 60 minutos. ... 83

Figura 5.17 Curvas dilatométricas en función del tiempo y la temperatura de austenización para el acero de bajo carbono con microestructura inicial de colada: las líneas negras corresponden a un tiempo de austenización de 5 minutos, mientras que las líneas rojas a un tiempo de 60 minutos. ... 84

Figura 5.18. Estimación del tamaño de grano austenítico promedio a distintos tiempos y temperaturas de austenización utilizando la correlación semiempírica reportada por Anelli. 86

Figura 5.19 Grado de sub-enfriamiento para la temperatura de inicio de formación de ferrita A_{r3} en función de la temperatura y tiempo de austenización (a), y el tamaño de grano austenítico (b), para el acero con microestructura inicial de equilibrio. 88

Figura 5.20. Microestructuras finales del acero de bajo-carbono con microestructura inicial de equilibrio atacadas con Nital 3 durante 8 segundos a distinta temperatura y tiempo de austenización: (a) 1050 °C-5 min, (b) 1050°C-60 min, (c) 1150 °C -5 min, (d) 1150°C -60 min, (e) 1250°C-5 min y (e) 1250°C-60min.....90

Figura 5.21. Microestructuras finales del acero de bajo-carbono con microestructura inicial de colada atacadas con Nital 3 durante 8 segundos a distinta temperatura y tiempo de austenización: (a) 1050 °C-5 min, (b) 1050°C-60 min, (c) 1250°C-5 min y (d) 1250°C -60 min.91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Composición química nominal de un acero ER70S-6.	35
Tabla 4.2. Composición química del acero con estructura de colada medida por espectrometría de emisión óptica.	36
Tabla 4.3. Ciclos térmicos para evaluar el efecto de la temperatura de pre-calentamiento en el comportamiento dilatométrico durante la formación de austenita.	38
Tabla 4.4. Ciclos térmicos para evaluar el efecto del tiempo y la temperatura de austenización sobre las etapas de descomposición de austenita, así como la microestructura final del acero.	39
Tabla 4.5. Ciclos térmicos para calcular la energía de activación para un acero de bajo carbono con microestructura inicial en equilibrio y de colada.	40
Tabla 5.1 Temperaturas críticas de transformación en función de la temperatura de pre-calentamiento para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.	55
Tabla 5.2. Temperaturas pico a la máxima rapidez de transformación para cada unas de las etapas de formación de austenita en función del tipo de microestructura y temperatura de pre-calentamiento..60	
Tabla 5.3. Valores de los parámetros cinéticos k y n , para cada unas de las etapas de formación de austenita en función del tipo de microestructura y temperatura de pre-calentamiento.	62
Tabla 5.4. Porcentaje de fases, tamaño de grano ferrítico y microdureza de las probetas de acero con microestructura de equilibrio y de colada en función de la temperatura de precalentamiento.	66
Tabla 5.5 Temperaturas críticas de transformación en función de la temperatura de pre-calentamiento para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.	68
Tabla 5.6. Temperaturas pico a la máxima rapidez de transformación para cada unas de las etapas de formación de austenita en función de la microestructura inicial y de la rapidez de calentamiento. ..	73
Tabla 5.7. Valores del $\ln(T_f^2 / \varphi)$ a las temperaturas de máxima rapidez de formación de austenita por etapas para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada.	73
Tabla 5.8. Temperaturas pico a la máxima rapidez de formación para cada una de las etapas de formación de austenita en función del tamaño de grano ferrítico inicial.	81
Tabla 5.9 Temperaturas críticas de descomposición de austenita en ferrita-perlita en función de la temperatura y tiempo de austenización para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.	89

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

El estudio de las transformaciones de fase en los aceros ha permitido una importante evolución en la industria siderúrgica, tanto en el aspecto mecánico como en la calidad de los productos al mejorar las propiedades mecánicas para nuevas aplicaciones, así como predecir y controlar la microestructura a partir de la teoría cinética. Cabe mencionar, que dichas transformaciones rigen la distribución de las fases presentes en un acero y por ende las propiedades mecánicas finales, por su parte la cinética depende de factores como los parámetros térmicos, la composición química y la microestructura inicial, que en conjunto conforman la ingeniería microestructural.

La ingeniería microestructural ha hecho posible el diseño de rutas de procesamiento para el desarrollo de tratamientos térmicos y así obtener una mayor diversidad de propiedades mecánicas en un mismo acero. En este sentido, los aceros al carbono han evolucionado según su aplicación, como los aceros avanzados de alta resistencia AHSS (Advanced High-Strength Steel) en comparación a los aceros microaleados HSLA (High-Strength Low-Alloy). El cambio ha consistido en diseñar aceros con mejores propiedades mecánicas sin necesidad de recurrir a elementos microaleantes o procesos sofisticados de fabricación que eleven el costo de producción del acero. De tal forma, los aceros AHSS son un ejemplo de la importancia de la ingeniería microestructural al implementar tratamientos térmicos complejos que incide sobre las propiedades mecánicas finales a través de las fases y microestructuras obtenidas. En el caso de los aceros de bajo carbono, estos se emplean como base de los aceros AHSS para aplicaciones de alta especificación, tal es el caso de la industria automotriz, donde se utilizan aceros de doble fase DP (Dual Phase). Este tipo de acero tiene determinados microconstituyentes que permiten al acero ser sometido a altos porcentajes de deformación durante los procesos de conformado mecánico en frío, así como a tener ciertas transformaciones de fase bajo condiciones de deformación. De igual forma, los aceros de bajo carbono se utilizan en otro tipo de industria como en la manufactura de electrodos de soldadura, en la que se diseñan aceros con alta

formabilidad, soldabilidad y resistencia a la fractura, para múltiples procesos de soldadura por arco eléctrico.

Por otro lado, el creciente interés por controlar la formación y distribución de ciertas fases específicas ha propiciado el desarrollo de técnicas de análisis térmico y modelos de transformación que permitan comprender la cinética y los mecanismos que gobiernan la formación y descomposición de una fase [1]–[5]. La dilatometría es una técnica de análisis térmico con la que es posible determinar los coeficientes de dilatación térmica de un material y a partir de su dilatación asociar cambios internos en el material como los fenómenos de precipitación, disolución, así como las temperaturas críticas de transformación asociadas a los cambios alotrópicos que sufre un acero. Por su parte, con los modelos de transformación es posible estimar la cinética de transformación de una fase, tal es el caso del modelo difusivo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [6]–[9]. El modelo JMAK permite estudiar los mecanismos y modos de transformación que ocurren durante la transformación de una fase. A su vez, los mecanismos se dividen en tres tipos: 1) nucleación, asociada a la presencia de los primeros núcleos que se presentan en la fase patrón junto con los aspectos de rapidez y distribución/geometría de los sitios de nucleación; 2) crecimiento, respecto a la nueva fase, la cual considera aspectos como la rapidez de crecimiento y difusión de los elementos de aleación, así como el traslape de los campos de difusión; y 3) pinzamiento, que describe la interacción entre volúmenes transformados adyacentes [10], [11].

Para el tratamiento térmico de los aceros de bajo carbono es común elevar la temperatura hasta la zona de transformación austenítica donde ocurre la formación de una fase que se conoce como austenita, que se caracteriza por su solubilidad de carbono y propiedades mecánicas mínimas que permiten no sólo las transformaciones de fase subsecuentes sino también los procesos de conformado mecánico. A partir de esta zona se controla y realizan la mayor parte de los tratamientos térmicos en las aleaciones ferrosas para aplicaciones especiales. Esto es de particular importancia ya que al iniciar la transformación austenítica ocurren cambios en la estructura cristalina del acero, además de un

incremento en la solubilidad del carbono en austenita, dependiendo principalmente de la temperatura de austenización y la composición química. El control de los parámetros de austenización influye sobre las transformaciones de fase posteriores junto con factores adicionales, como la rapidez de enfriamiento y el tamaño de grano austenítico, modificando los diagramas de transformación isotérmica y continuos[12], [13].

Por otra parte, es importante visualizar el proceso de austenización tanto en su etapa de formación, como en su descomposición. Durante los últimos años se han desarrollado modelos matemáticos aplicados a transformaciones de fase bajo enfriamiento continuo e isotérmica, en una amplia gama de aceros. Sin embargo, la modelación matemática de las transformaciones de fase en calentamiento continuo no ha tenido un desarrollo paralelo a los de enfriamiento y su avance ha sido apreciablemente menor [14]. La formación de austenita en un acero de bajo carbono ocurre a través de un proceso de calentamiento continuo, que contrario a lo que se indica en el diagrama de fases Fe-C, la formación de austenita ocurre por etapas, ya que, al ser un proceso controlado por la difusión de carbono en austenita, se requiere de una extensión de tiempo y temperatura para llevar a cabo la transformación. La composición química, la microestructura inicial y la rapidez de calentamiento controlan la temperatura de inicio, la temperatura de fin, así como la extensión de transformación de cada una de las etapas de formación de austenita, las cuales se indican por las temperaturas críticas $Ac1_s$, $Ac1_f$ y $Ac3$. La primera etapa de transformación ocurre al cruzar la temperatura crítica $Ac1_s$ donde, se lleva a cabo la descomposición de perlita en austenita a partir de la disolución de cementita hasta alcanzar la temperatura crítica, $Ac1_f$, a partir de esta temperatura se inicia la segunda etapa de formación de austenita a partir de la ferrita proeutectoide formada en la etapa anterior, una vez cruzando la temperatura crítica $Ac3$ la única fase presente en el acero es la austenita[1], [15]–[17].

1.1 Problemática

En la industria siderúrgica es habitual que el control de los parámetros de proceso esté enfocado hacia la etapa de descomposición de austenita con la intención de incidir favorablemente sobre las fases subsecuentes y en consecuencia en las propiedades mecánicas. Sin embargo, aquellos aspectos que influyen en la formación de austenita, tales como la difusión a través de la microestructura inicial, rapidez de calentamiento y composición química no suelen ser considerados.

La planeación de producción suele hacer ciertas generalizaciones al englobar múltiples claves o grupos de acero en sus parámetros térmicos, los cuales son procesados bajo las mismas condiciones de rapidez de calentamiento, tiempo y temperatura de austenización. Esto en consecuencia, trae consigo una falta de control microestructural, entre lo que destaca el tamaño de grano austenítico, mismo que incide directamente sobre la descomposición de austenita y, por ende, sobre las propiedades mecánicas del acero. De tal forma, la falta de control de los parámetros de proceso sobre la formación de austenita puede traer como consecuencia una austenización parcial, corrimiento de las temperaturas críticas de transformación o un excesivo crecimiento de grano austenítico, repercutiendo sobre las propiedades mecánicas, además de considerar que los procesos de producción del acero son secuenciales y que alguna falla o error en las etapas de transformación repercutirá directamente sobre el producto final.

1.2 Justificación

Actualmente, la gran mayoría de los procesos de producción de aceros laminados tienen una ruta similar, donde los productos semi-terminados de colada continua son calentados en hornos de recalentamiento hasta una temperatura de austenización, ya sea para conformar el acero durante los procesos de laminación en caliente o llevar a cabo el tratamiento térmico, que en general se efectúa en bandas de transporte de enfriamiento controlado, como es el caso del proceso Stelmor[®]. En tales

procesos del acero se modifican de forma secuencial las propiedades mecánicas del acero, al someterse a diversos ciclos térmicos de calentamiento y enfriamiento donde se rompe la microestructura de colada, y existen proceso de recristalización de los granos ferríticos, ocurriendo también la transformación de fase. Por tal motivo es de crucial importancia comprender y controlar los mecanismos y parámetros de proceso que controlan la formación de austenita, ya que esto incide en la ingeniería microestructural de un acero y en consecuencia sus propiedades mecánicas finales.

1.3 Hipótesis

Se sabe que la formación de austenita está controlada por la composición química, la rapidez de calentamiento y la microestructura inicial de un acero. En cuanto a la microestructura inicial se pueden esperar cambios por el tipo de morfología, distribución y fases presentes. Es por eso, que:

Se espera que, a partir de una microestructura inicial de colada, las temperaturas críticas de formación de austenita se retrasen con respecto a una microestructura de equilibrio en un acero de bajo carbono, además que los mecanismos de formación y descomposición se vean influenciados por la microestructura debido principalmente a la morfología de las fases presentes en el acero de colada.

1.4 Objetivo General

- Estudiar el efecto de la microestructura de equilibrio y colada sobre la formación y descomposición de austenita en un acero de bajo carbono bajo condiciones de calentamiento y enfriamiento continuo.

1.5 Objetivos Específicos

- Determinar el efecto de la temperatura de pre-calentamiento sobre la formación de austenita durante calentamiento continuo para un acero con microestructura inicial de colada y equilibrio.

- Calcular la energía de activación mediante el método de Kissinger para un acero de bajo carbono con microestructura inicial de equilibrio y colada durante calentamiento continuo.
- Determinar el efecto del tamaño de grano ferrítico sobre los mecanismos de formación de austenita.
- Determinar el efecto del tiempo y temperatura de austenización sobre la descomposición de austenita durante enfriamiento continuo para un acero con microestructura inicial de colada y equilibrio.

1.6 Alcance

El presente proyecto tiene como alcance el diseño microestructural de un acero de bajo contenido de carbono empleando en la fabricación de electrodos y varillas de soldadura AWS ER70S-6. Para esto, se consideran como variables de diseño: la microestructura inicial, temperatura de pre-calentamiento, rapidez de calentamiento, tamaño de grano ferrítico y austenítico. El diseño microestructural puede aplicarse a distintas líneas de proceso para el control de la microestructura y propiedades mecánicas finales. Por ejemplo, en los procesos de fabricación del acero, los productos semi-terminados provenientes de colada continua son recalentados, para ser deformados mediante procesos de laminación y además de someterse a tratamientos térmicos a través de procesos de enfriamiento controlados en bandas de transporte. Por otro lado, existen procesos de fabricación de acero en los que el diseño de proceso hace que el control de los parámetros térmicos sea más severo, tal es el caso del Strip Casting a través del proceso TRC (Twin-Roll Casting) [18], [19], con el que se fabrican láminas de acero desde el proceso de colada donde el acero fundido pasa por los rodillos gemelos, deformando el acero hasta alcanzar espesores de reducción hasta de 2 mm. En este proceso, los aceros de bajo-carbono comúnmente tienen una microestructura compuesta por ferrita de borde de grano, ferrita Widmanstätten, perlita y ferrita intragranular. Finalmente, en el diseño microestructural de los aceros de bajo contenido de carbono con aplicación a la fabricación de varillas para electrodos de soldadura, el control de determinadas fases podría permitir que el material de aporte tenga la

resistencia y porcentaje de deformación deseado para su aplicación. En cada caso, el diseño y control microestructural de los parámetros térmicos durante calentamiento y enfriamiento continuo en cada etapa de proceso podría hacer posible la formación de microestructuras particulares y por consiguiente la obtención de las propiedades mecánicas deseadas.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2. Marco Teórico

2.1. Aleaciones Ferrosas

Las aleaciones ferrosas hacen referencia a aquellas soluciones sólidas del hierro con carbono definidas en el sistema Fe-C, las cuales se clasifican en aceros y hierros colados de acuerdo con el porcentaje de carbono presente en la aleación.

2.1.1 Hierros Colados

Los hierros colados son aleaciones de Fe-C basadas en Fe, que contienen usualmente entre 2.14 y 6.67% en peso de C y elementos de aleación adicionales tales como el manganeso, silicio, fósforo y azufre. Los hierros colados solidifican a temperaturas por debajo del intervalo de solidificación de los aceros, teniendo particular importancia la reacción eutéctica, la cual se presenta a un contenido de ~ 4.3% en peso de C y que forma austenita y cementita/ grafito a una temperatura de 1150 °C. La formación de grafito en los hierros colados es mucho más factible que en los aceros debido a la mayor cantidad de carbono, así como a la presencia de silicio como elemento de aleación [20]. La Figura 2.1 muestra el diagrama de fases Fe-C, en su forma estable y e inestable. El primero se basa en el grafito (estructura cristalina hexagonal, deformada) como una fase estable (líneas punteadas), mientras que el segundo como una metaestable a partir del carburo de hierro, nombrado comúnmente cementita Fe_3C (estructura cristalina ortorrómbica). La importancia del diagrama metastable (líneas continuas) radica que las transformaciones de fase inducidas por tratamientos térmicos aplicados a la práctica en los aceros rara vez conlleva a la formación de grafito, por el contrario, casi de manera invariable se forma cementita. Sin embargo, se debe reconocer que la cementita en las aleaciones Fe-C (a temperaturas y presiones normales) es inestable con respecto a su descomposición en ferrita y grafito, además al realizar un tratamiento de recocido en un espécimen con fases iniciales de ferrita y cementita eventualmente puede conllevar al desarrollo de grafito por el contenido de silicio.

En general, los hierros colados se pueden clasificar según su tipo de fractura, su microestructura y según su aplicación; según su tipo de fractura se clasifican en hierro blanco y gris. El hierro blanco exhibe una superficie de fractura cristalina blanca debido a que la fractura ocurre a lo largo de las placas de cementita debido a la solidificación metaestable (Fe_3C eutéctico), mientras que el hierro gris exhibe una superficie de fractura gris debido a que la fractura ocurre a lo largo de las placas de grafito (hojuelas) y es resultado de una solidificación estable (grafito eutéctica). Desde el punto de vista microestructural los hierros se clasifican por la forma del grafito y su matriz. Por la forma del grafito, se consideran las siguientes: laminar (hojuela), esferoidal (nodular) o grafito compactado (vermicular), mientras que por su matriz se puede clasificar como: ferrítica, perlítica y ferrítica-perlítica [21].

2.1.2 Aceros

Los aceros generalmente se definen como una aleación de hierro y carbono con un contenido de carbono entre una fracción de centésimas de uno por ciento hasta aproximadamente 2% en peso de C. Otros elementos de aleación pueden sumar un total de $\sim 5\%$ en peso en aceros de baja aleación y mayores en aceros de alta aleación, como los aceros para herramienta e inoxidable. Los aceros pueden exhibir una amplia variedad de propiedades dependiendo de la composición, así como de las fases y microconstituyentes presentes, que a su vez dependen del tratamiento térmico [22]. En general los aceros al carbono se pueden subdividir en aceros de bajo, medio, alto y ultra alto-carbono.

Los aceros de bajo-carbono contienen hasta un 0.30% en p. de C, la categoría más grande de esta clase de aceros son los productos planos laminados en condición de relaminado o recocido. El contenido de carbono para estos aceros de alta conformabilidad es muy bajo, menos del 0.10% en p. de C, con hasta 0.4% en p. de Mn. Los usos típicos son láminas de carrocería de automóviles, placa metálica y productos relacionados a la fabricación de alambre, varilla y alambrón. Los aceros de medio-carbono son similares a los aceros de bajo-carbono, excepto que el carbono varía de 0.30 a

0.60% en p. de C y el manganeso de 0.60 a 1.65% en p. Al aumentar el contenido de carbono y manganeso es posible utilizar estos aceros en condiciones de temple y revenido. Las aplicaciones de los aceros de medio-carbono incluyen ejes, coples, cigüeñales, engranajes y piezas forjadas. Los aceros del alto-carbono contienen de 0.60 a 1.00% C con contenidos de manganeso que varían de 0.30 a 0.90%, estos se utilizan como materiales de resorte y alambres de alta resistencia. Los aceros de ultra alto-carbono son aleaciones experimentales que contienen entre 1.25 y 2.0% en p. de C. Estos aceros se procesan termomecánicamente para producir microestructuras que consisten en granos de ferrita equiaxiales y una distribución uniforme de partículas de carburo proeutectoide discontinuo, esférico y fino [21].

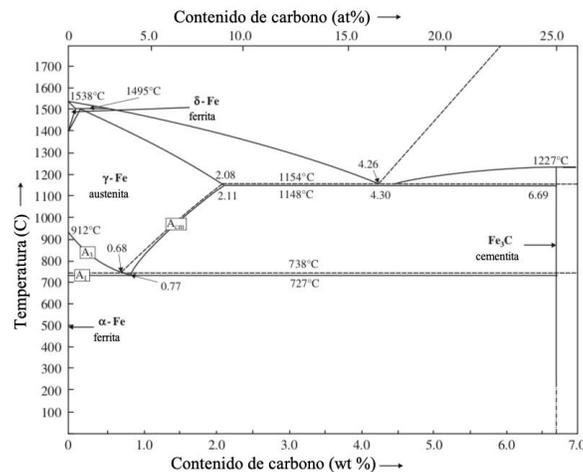


Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema Fe-C. El sistema metastable está dado por las líneas sólidas mientras que el diagrama estable por las líneas discontinuas [23].

2.2 Fases de equilibrio del acero

A partir del diagrama de equilibrio $Fe-Fe_3C$ es posible identificar distintas fases que se forman en función de la temperatura y el contenido de carbono mediante procesos difusivos que estabilizan las estructuras en estado sólido. Los intervalos de temperatura en los que las diversas estructuras del hierro son estables constituyen los límites de solubilidad o líneas de equilibrio entre distintas

reacciones de transformación (eutectoide, eutéctica, entre otras) promoviendo distintas fases con diferentes estructuras, así como microconstituyentes que son la mezcla entre fases o compuestos como el caso de la perlita, la cual es un microconstituyente formado por laminas de ferrita y cementita. A continuación, se presentan las principales características de las de fases de equilibrio en los aceros.

Ferrita

La ferrita es una de las principales fases del acero que existe desde temperatura ambiente hasta 912 °C dependiendo del contenido de carbono con una solubilidad máxima de 0.02 % en p. C a 727 °C. Al ser una fase con un bajo contenido de carbono se caracteriza por ser altamente dúctil y blanda, con una dureza entre 90 y 115 HV. La ferrita se forma durante el enfriamiento de la austenita, iniciando su nucleación al cruzar la temperatura crítica de equilibrio Ac_3 . La ferrita tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC: Body Centered Cubic) con un parámetro de red a temperatura ambiente de 0.286 nm (2.86 Å). Los elementos formadores de carburos tales como el Cr, W, Mo, Ti, etc. elevan los valores de la temperatura eutectoide (Ac_1) y por lo tanto son estabilizadores de la fase ferrítica [24], [25].

Cementita

La cementita es el carburo de hierro de la forma Fe_3C con un contenido estequiométrico de 6.67% en p. de C. Su resistencia a la tracción es de ~ 45 MPa y su dureza de ~ 700 HV, es de color blanco y frágil. La cementita aparece en aquellos aceros que se han enfriado lentamente y es magnética por debajo de 250 °C. En aceros hipoeutectoides se encuentra presente en forma de perlita, mientras que en aceros hipereutectoides se presenta en el límite de grano.

Perlita

La perlita es una fase formada a partir de la transformación eutectoide durante el enfriamiento que se constituye por láminas alternadas de ferrita y cementita. Contiene aproximadamente 0.8% de carbono

en hierro y su dureza es de aproximadamente 190 HV, mientras que su resistencia a la ruptura es de aproximadamente $\sim 920 \text{ MPa}$, con un porcentaje de alargamiento es de $\sim 5\%$. El espaciamiento y la orientación interlaminar de la perlita depende de la temperatura y la rapidez de enfriamiento [24], [26].

Austenita

La austenita es una fase alotrópica de los aceros y los hierros colados que existe entre 912 y 1394 °C, el inicio de su formación ocurre al cruzar la temperatura crítica A_{c1} durante el calentamiento. Tiene una estructura cristalina centrada en las caras (FCC: Face Centered Cubic) y alcanza una máxima solubilidad de carbono de 2.11% a 1148 °C. Se ha mostrado que la austenita repercute directamente en la distribución de las fases subsecuentes a su formación durante las etapas de enfriamiento, y por consiguiente en la obtención de las propiedades mecánicas finales. Los elementos de aleación elementos como el C, Ni, Mn, Co y N son estabilizadores de austenita [27].

2.3 Estructuras metaestables en el acero

Las fases metaestables son aquellas que se encuentran en un estado estable de mayor energía con respecto a su estado inicial. Para estimar este tipo de estructuras usualmente se utilizan los diagramas de transformación isotérmica y de enfriamiento continuo.

Bainita

La bainita es una fase metaestable que se forma durante el enfriamiento desde la zona austenítica a una rapidez de enfriamiento superior a la rapidez crítica de formación de perlita e inferior a la de formación de martensita. La temperatura de inicio de formación de bainita se denomina B_s y usualmente se requiere un enfriamiento no isotérmico para que la transformación de bainita termine. Dependiendo de su morfología la bainita se puede dividir en superior e inferior, la primera se forma por encima de 350 °C, consistiendo en una mezcla de listones de ferrita y carburos dispersos, mientras

que la segunda consiste de placas de ferrita con un arreglo esferoidal de carburos que le permiten incrementar su tenacidad. La bainita tiene valores reportados de esfuerzo máximo a la tensión entre 1000 y 1500 MPa [21], [27], [28].

Martensita

Una de las principales fases metaestables del acero es la martensita, la cual comúnmente es producida tras realizar un tratamiento térmico de temple. Esta fase se forma de manera adifusional mediante esfuerzos cortantes y un plano invariante de deformación, donde el enriquecimiento de carbono en la fase austenítica provoca una sobresaturación de carbono en la ferrita durante el enfriamiento, alterando la estructura cristalina del hierro, pasando de una estructura BCC a tetragonal centrado en el cuerpo (BCT: Body Centered Tetragonal). El inicio de formación de martensita está dado por la temperatura crítica M_s y la cinética de transformación puede describirse por el modelo de Koistinen Marburger [29]. Debido a la sobresaturación de carbono y a la alta tensión interna de la fase, la martensita tiene la característica de ser una fase con alta dureza (~ 500 HV) y resistencia (~ 2000 MPa) en su esfuerzo máximo UTS (Ultimate Tensile Strength) [24], [30].

Ferrita Widmanstätten

Durante la descomposición de austenita la ferrita proeutectoide se forman a lo largo de los límites de grano de la austenita, conociéndose como ferrita de borde de grano. En aquellos casos donde existe un tamaño de grano austenítico grueso, un bajo contenido de carbono y un alto sobreenfriamiento se promueve la formación de ferrita en forma de placa o listón. Conforme la temperatura disminuye, se nuclea ferrita intragranular en forma de listones con una orientación aleatoria denominada Widmanstätten. La ferrita Widmanstätten primaria crece directamente de las superficies de grano austenítico, mientras que la ferrita secundaria Widmanstätten se desarrolla a partir de alotriomorfos de ferrita ya presentes en la microestructura [27].

Ferrita acicular

La ferrita acicular es una fase metaestable que se forma a partir de una alta rapidez de enfriamiento, cuya estructura y orientación está íntimamente relacionada con la austenita. Al inicio de su transformación ocurre un proceso adifusional, creciendo agujas saturadas de carbono del interior al borde de grano, las cuales posteriormente en una etapa difusional rechazan el carbono hacia la austenita residual. Los mecanismos de formación de la ferrita acicular y la bainita son en muchos aspectos similares, sin embargo, sus microestructuras difieren ya que las agujas de bainita crecen como una serie de placas paralelas que surgen de la superficie del grano austenítico, mientras que las placas de ferrita acicular se nuclean intragranularmente a partir de sitios preferentes como inclusiones no metálicas. La ferrita acicular se caracteriza por tener una alta tenacidad, dureza y resistencia a la propagación de grietas [21], [27].

2.4 Tratamientos Térmicos

Los aceros pueden exhibir una amplia variedad de propiedades mecánicas dependiendo de su composición química, así como de las fases y microconstituyentes presentes, los cuales a su vez dependen de los tratamientos térmicos. A continuación se describen los tratamientos térmicos más utilizados en procesamiento de aceros de bajo-carbono.

Normalizado

El tratamiento térmico de normalizado del acero es un tratamiento en el que se realiza un calentamiento a temperatura de austenización seguido de un enfriamiento en aire quieto o ligeramente agitado. Generalmente, la temperatura del normalizado se fija $\sim 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ por encima de la línea crítica superior del diagrama de fases $Fe-Fe_3C$; es decir, por encima de $Ac3$ para aceros hipoeutectoides y por encima de Acm para aceros hipereutectoides. En el normalizado se obtiene una fase austenítica homogénea previa al enfriamiento. El objetivo principal del normalizado es la mejora de la

maquinabilidad, refinamiento de grano, la homogenización y la disminución de esfuerzos residuales [22].

Recocido

El tratamiento térmico de recocido se lleva a cabo a una temperatura de interés y un tiempo de permanencia específico que permita homogenizar de la temperatura de la pieza, seguido de un enfriamiento a baja rapidez (generalmente dentro del horno) generando un ciclo térmico que se asemeja a las condiciones de equilibrio mostradas en el diagrama de fases $Fe-Fe_3C$. El objetivo principal del recocido es disminuir la dureza del acero, facilitar el trabajo en frío, mejorar las propiedades mecánicas y/o eléctricas, y promover la estabilidad dimensional [22].

Recocido subcrítico

El recocido puede dividirse en tres tipos con base en la temperatura a la cual se realiza el calentamiento. En el recocido subcrítico no se austeniza el acero, por lo tanto no se cruza la temperatura crítica de calentamiento $Ac1$. La condición previa del acero se modifica mediante procesos activados térmicamente tales como la recuperación, recristalización, crecimiento de grano y aglomeración de carburos. En aceros hipoeutectoides, el recocido subcrítico puede disminuir la dureza, pero se requieren tiempos de tratamiento excesivamente largos para un ablandamiento sustancial. El tratamiento subcrítico es más efectivo cuando se aplica a aceros endurecidos o trabajados en frío que se recristalizan fácilmente para formar nuevos granos de ferrita [22].

Recocido intercrítico

En el recocido intercrítico la austenita comienza a formarse al cruzar la temperatura crítica de calentamiento $Ac1$. La solubilidad del carbono aumenta abruptamente (casi 1%) cerca de la temperatura $Ac1$. En aceros hipoeutectoides, las fases de equilibrio en la zona intercrítica entre $Ac1$ y $Ac3$ son la ferrita y austenita, y por encima de $Ac3$ la estructura se vuelve completamente

austenítica. Sin embargo, la mezcla de equilibrio entre ferrita y austenita no se logra instantáneamente. En los aceros hipereutectoides, la austenita y cementita coexisten en la zona intercrítica entre A_{c1} y A_{cm} , y la homogeneidad de la austenita depende del tiempo y la temperatura. El grado de homogeneidad en la estructura a la temperatura de austenización es una consideración importante en el desarrollo de las fases y propiedades mecánicas finales [22].

Recocido supercrítico o completo

Es una de las prácticas más comunes, consiste en calentar aceros hipoeutectoides por encima de la temperatura crítica superior A_{c3} para lograr la austenización o recocido completos. Sin embargo, en los aceros hipereutectoides, el recocido tiene lugar por encima de la temperatura A_{c1} , que es la región bifásica entre la austenita y cementita. En general, se utiliza una temperatura de recocido de 50 °C por encima de A_{c3} para aceros hipoeutéticos y de A_{c1} para aceros hipereutectoides [22].

Temple y Revenido

El temple se refiere a un proceso de enfriamiento súbito del acero a una alta rapidez a partir de la temperatura de austenización. La mayoría de los aceros se enfrían para producir una microestructura completamente martensítica. Se considera un temple exitoso aquel que logra transformar la microestructura martensítica en la fracción en volumen deseada, para proveer al acero de la relación de dureza, resistencia mecánica y tenacidad requerida, minimizando la tensión residual, distorsión y grietas. La selección del medio de temple depende de la templabilidad de la aleación, el espesor de la sección y la forma involucrada, así como la rapidez de enfriamiento necesaria para lograr la microestructura deseada. Los medios de temple líquidos más comunes son: agua (puede incluir agua con sal y aditivos cáusticos), aceite y soluciones acuosas de polímeros. Dado que la martensita es una fase de alta dureza y fragilidad, los aceros templados se les aplica un tratamiento térmico posterior

denominado revenido, este tratamiento se realiza por debajo de la temperatura crítica A_{c1} , con la finalidad de disolver carburos, relevar tensiones internas e incrementar la tenacidad del acero.

El revenido es un tratamiento térmico que se aplica de manera posterior al temple con la finalidad de relevar esfuerzos y tensiones residuales internas. Durante este tratamiento suceden diversas etapas en las cuales se lleva a cabo una evolución microestructural, dependiendo de cada etapa puede ocurrir fragilización, endurecimiento o ablandamiento de la microestructura. Las principales etapas del revenido se pueden dividir en: pre-precipitación de carburos de transición, aglomeración y ordenamiento (clustering and ordering) de los átomos de carbono, precipitación-disolución de los carburos de transición, descomposición de la austenita retenida en ferrita y cementita, precipitación de la cementita tipo listón y segregación de las impurezas de los elementos de aleación y finalmente endurecimiento secundario promovido por los elementos de aleación a altas temperaturas [10], [22].

2.5 Difusión

El transporte de masa a partir de la migración de átomos o entidades moleculares es un proceso elemental en los materiales. La difusión es uno de los procesos que controlan la rapidez a la cual ocurren las transformaciones. Comprender el mecanismo de los procesos de difusión en sólidos permite una mayor comprensión de la naturaleza y la densidad de los defectos formados a partir de un determinado arreglo atómico, por ejemplo, vacancias y dislocaciones.

Un sistema se esfuerza por alcanzar un estado de mínima energía para estar en equilibrio. Si la distribución espacial de los componentes de un sistema no corresponde al equilibrio, existe una tendencia a que esto suceda mediante transporte de masa. Generalmente se asume que la energía fuera del equilibrio sea la "fuerza impulsora" para el flujo de masa. El flujo local de un componente es proporcional al gradiente local en energía del componente, esto quiere decir que la difusión en un solo plano expresada por la Primera Ley de Fick, se puede representar como:

$$J = -Ddc/dx \quad (2.1)$$

Donde J es el flux difusional que representa la cantidad material transportado por unidad de tiempo y por unidad de área en una sección perpendicular a la dirección de la difusión (no. de átomos / m²s). La coordenada de posición x denota la dirección a lo largo de la cual tiene lugar la difusión. El signo menos expresa que la difusión del componente considerado tiene lugar en la dirección opuesta del gradiente de energía, reconociendo que la difusión provoca la liberación de energía. El coeficiente de difusión es representado por D , mientras que c expresa una cantidad por unidad de volumen [10], [20].

Para tratar con estados no estacionarios, es decir, para describir la evolución de los perfiles de concentración en función del tiempo y la temperatura, se combina con un balance de materiales, lo que lleva a una segunda ecuación diferencial que muestra una dependencia explícita del tiempo para el perfil de concentración denota por c . Aunque la dependencia de c en x no será lineal en general, el flujo, que es proporcional a dc/dx , puede tomarse como linealmente dependiente de x para los valores de x entre dos ubicaciones x_1 y x_2 a una distancia infinitamente pequeña entre el uno y el otro. Esta variación de la concentración en función del tiempo se representa en la Segunda Ley indicada expresada como:

$$dc/dt = Dd^2c/dx^2 \quad (2.2)$$

Difusión Sustitucional a partir de Vacancias

El mecanismo de difusión a través de una vacancia puede concebirse como el intercambio directo de una vacancia con un átomo en la red. La barrera de energía correspondiente a este intercambio de entre vacancia-átomo es solo una fracción de ello para el intercambio directo de dos átomos en la misma red. La barrera de energía de activación para este proceso se define por la diferencia en la energía potencial del átomo antes de su salto y en su posición a mitad de camino, lo que implica que

la energía de activación de este proceso de migración es representativa de una energía de distorsión: el átomo saltador tiene que abrirse paso entre los átomos adyacentes que deben ser desplazados.

El mecanismo de difusión por vacancias es el dominante para los átomos en metales de un solo elemento (auto-difusión) a temperaturas elevadas y por sustitución para átomos en solución de otros elementos. De acuerdo con este mecanismo, un flujo neto de difusión de átomos disueltos por sustitución en una dirección se asocia con un flujo neto de vacancias en la dirección opuesta. La Figura 2.2 muestra el mecanismo de difusión sustitucional a partir de vacancias, así como la energía de activación requerida para que un átomo pueda moverse a través de la red.

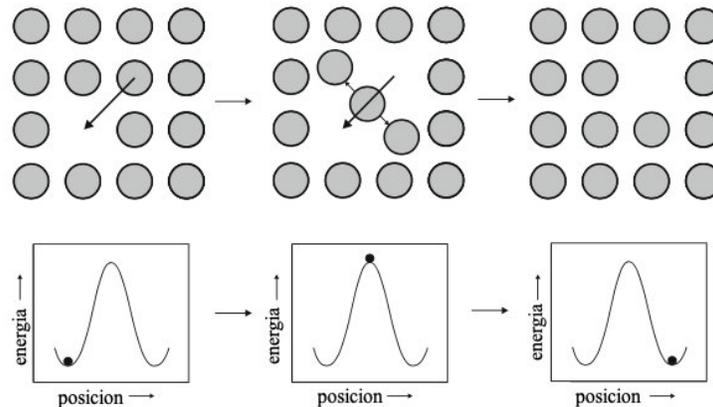


Figura 2.2 Análisis de la difusión sustitucional a partir de vacancias en conjunto con la energía de activación requerida para el movimiento atómico[20].

Difusión Intersticial

Los átomos de soluto como el carbono y el nitrógeno son relativamente pequeños y se disuelven en los sitios de la red intersticial de una red metálica, tal es el caso de los sitios intersticiales octaédricos en un metal como el hierro. La difusión se realiza por la migración de los átomos intersticiales que de manera general se puede presentar en sitios que representan espacios tetraédricos y octaédricos. Los sitios de red disponibles para los átomos intersticiales en movimiento se producen en la subred

de los sitios de red intersticiales, por ejemplo, la sub-red compuesta de todos los intersticios octaédricos en el sistema cúbico centrado en el cuerpo.

En vista de la baja solubilidad de los elementos intersticiales tales como el carbono y el nitrógeno en los intersticios de la red del metal base, el número de vacantes en la sub-red de sitios intersticiales considerados suele ser enorme y, en consecuencia, la posibilidad de que un átomo intersticial pueda saltar a un punto de red vacante vecino es mucho más grande que para un átomo disuelto de manera sustitucional en la estructura cristalina de un metal. La distorsión de la estructura cristalina principal permite que se mueva el átomo intersticial a un sitio vecino vacante en la sub-red de sitios intersticiales de la red principal, por lo tanto, la difusividad de un átomo intersticial es mucho mayor que la de un átomo disuelto por sustitución, porque la posibilidad de que un sitio de red vecino sea una vacante es mucho mayor para el átomo intersticial en su sub-red. En la Figura 2.3 se muestra una representación del movimiento atómico a partir de un espacio intersticial de una estructura cristalina.

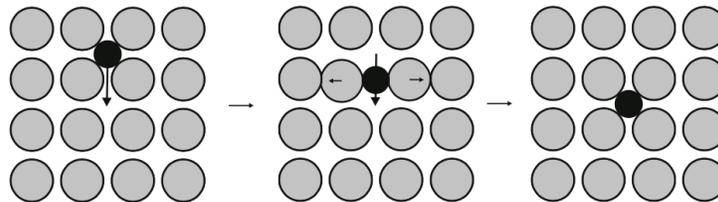


Figura 2.3. Representación del mecanismo de difusión intersticial en una estructura cristalina [20].

2.6 Transformaciones de fase

Las transformaciones de fase son aquellos cambios termodinámicos que se llevan a cabo en un sistema que ocurren cuando se conduce a disminución de su energía libre. El sistema se esfuerza por lograr un equilibrio termodinámico caracterizado por un estado de mínima energía. La diferencia de energía del sistema antes de la transformación de fase y después de la transformación de fase completa

se denomina fuerza motriz. De acuerdo a ello las transformaciones de fase se pueden clasificar según la fuerza que gobierna el fenómeno de transformación como difusionales y adifusionales[10].

Transformaciones de Fase Difusionales

La mayoría de las transformaciones de fase que se producen en estado sólido tienen lugar mediante movimientos atómicos activados térmicamente. Existen transformaciones de fase difusionales causadas por un cambio de temperatura desde una región del diagrama de fase a otro donde también son estables. Estas transformaciones de fase se pueden clasificar: 1) por precipitación, 2) reacción eutectoide, 3) reacción ordenada, 4) transformación masiva y 5) cambio polimórfico.

Transformaciones de Fase Adifusionales

En el tratamiento térmico por temple en aceros, la temperatura baja lo suficientemente rápido desde el campo austenítico y no alcanza el tiempo para que la transformación eutectoide se lleve a cabo mediante difusión controlada, por lo tanto, el acero se transforma en martensita y en algunos casos se logra retener austenita. La forma en que los átomos cambian de posición en esta transformación ha llevado a que se le denomine adifusional, en contraste con las transformaciones controladas por difusión, las cuales son denominadas difusionales. En principio, todos los metales y aleaciones pueden ser sometidas a transformaciones adifusionales, siempre y cuando la rapidez de enfriamiento sea lo suficientemente rápida para evitar la transformación por el movimiento difusivo de los átomos[10].

Diagramas de Transformación de Fase

Conforme lo descrito anteriormente existen tratamientos térmicos que pueden formar fases metaestables, mismas que no se muestran en el diagrama de fases $Fe-C$, para ello se requieren los diagramas de transformación con los cuales es posible relacionar la formación de fases fuera del

equilibrio termodinámico. De manera general, los diagramas de transformación pueden dividirse en isotérmicos y continuos.

Diagramas de Transformación Isotérmica

En un acero, los diagramas que definen la transformación de la austenita en función del tiempo a temperaturas constantes se conocen como diagramas de transformación isotérmica (IT). La zona de transformación se indica a partir de un conjunto de narices o curvas que se asocian al inicio y fin de la transformación de fase. En estos diagramas se fija una temperatura de interés, la cual después de un lapso da inicio a una transformación, hasta alcanzar el lado opuesto de la nariz. Por medio de la regla de la palanca se puede cuantificar el porcentaje de las fases, de esta manera es posible saber cuánto tiempo se requiere para que un acero complete su transformación a una temperatura específica. Los diagramas de transformación isotérmica se pueden dividir en calentamiento o enfriamiento dependiendo de la fase que se esté formando y a la temperatura que se lleve a cabo la transformación [24].

Diagramas de Transformación Isotérmica de Calentamiento

Los diagramas de transformación isotérmica de calentamiento se obtienen a partir del cambio de la elongación de un acero durante una transformación de fase con respecto al tiempo, acoplado al perfil de temperatura del ciclo térmico realizado. Los diagramas de transformación isotérmica de calentamiento son útiles en tratamientos térmicos de corta duración como el calentamiento generado por inducción y/o láser. Es importante considerar que, al mantener una temperatura constante durante la transformación, se produce un elevado sobrecalentamiento para completar la transformación de fase pretendida. Por otro lado, el uso de este tipo de diagramas no es tan usual como es el caso de los diagramas de enfriamiento isotérmico, mismos que se describen a continuación.

Diagramas de Transformación Isotérmica de Enfriamiento

Al igual que el caso anterior, los diagramas de transformación isotérmica de enfriamiento se construyen a partir del perfil de temperatura en conjunto con el delta de la elongación del material durante la transformación de fase con respecto al tiempo. Una vez acoplada esta información se obtiene un diagrama que se rige por la temperatura, tiempo y transformación, de ahí que muchos autores los denominan diagramas TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación). La diferencia principal entre ambos diagramas de transformación isotérmica consiste en que en el de calentamiento los tiempos de inicio de transformación son muy cortos teniendo como mecanismo de transformación gobernante a la difusión, mientras que en los diagramas de transformación isotérmica de enfriamiento, los tiempos de transformación son más largos, teniendo como mecanismo de transformación gobernante la difusión a través de la nucleación o el crecimiento dependiendo de la temperatura a la cual se lleve a cabo la transformación [31]. La Figura 2.4 muestra dos diagramas de transformación isotérmica en donde (a) corresponde a un diagrama de transformación isotérmica de calentamiento de formación de austenita y (b) muestra un diagrama de transformación isotérmica de enfriamiento.

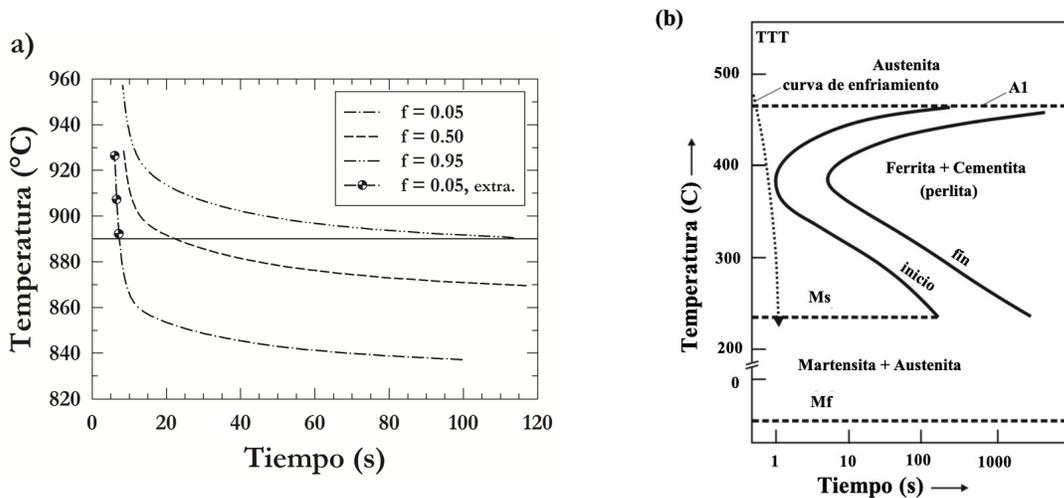


Figura 2.4. Diagramas de transformación isotérmica de calentamiento correspondiente a (a) la formación de austenita y (b) de enfriamiento de descomposición de austenita [20], [32].

Diagramas de Transformación Continua

La gran mayoría de los tratamientos térmicos realizados en el acero se llevan a cabo bajo condiciones de calentamiento o enfriamiento continuo, como resultado de ello se han desarrollado diagramas que representan la formación y descomposición de fases a partir de diversos valores de rapidez de calentamiento o enfriamiento. A este tipo de diagramas se les denomina de calentamiento continuo CHT (Continuous Heating Transformation) y de enfriamiento continuo CCT (Continuous Cooling Transformation). Los diagramas de transformación continua permiten un mayor control microestructural al poder diseñar tratamientos térmicos especiales, los cuales consideran el efecto de la rapidez de calentamiento/enfriamiento sobre las temperaturas críticas de transformación. En la Figura 2.5 se muestra un diagrama CHT (a) y un diagrama CCT (b) de un acero de bajo-carbono.

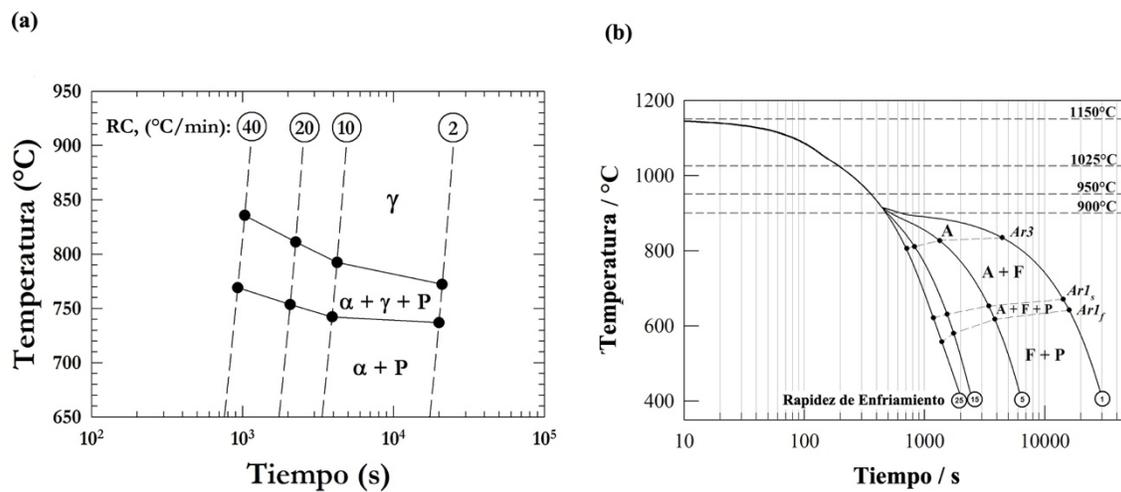


Figura 2.5. Diagramas de transformación continuo de calentamiento correspondiente a (a) la formación de austenita y (b) de enfriamiento de descomposición de austenita [13], [33].

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES

3. Antecedentes

El procesamiento del acero comúnmente está asociado a una etapa de austenización, debido a la influencia que esta fase tiene sobre la formación de fases subsecuentes y por ende sobre las propiedades mecánicas del acero. La formación de austenita requiere calentar el acero por encima de la temperatura crítica de transformación A_{c1} (temperatura eutectoide) en un proceso difusional controlado por la composición química, la rapidez de calentamiento y la microestructura inicial [1], [4], [15], [16], [34]. El efecto de la microestructura inicial se ha analizado con un enfoque hacia la morfología, la distribución y las fases presentes.

Desde el punto de vista las fases presentes se ha reportado que una microestructura inicial de ferrita y perlita la formación de austenita ocurre en dos etapas teniendo primero una etapa de descomposición de perlita a través de la disolución de cementita seguido por la formación de austenita a partir de la ferrita proeutectoide [1], [14], [34], [35]. De igual forma, con una microestructura inicial martensítica la formación de austenita se lleva a cabo en dos etapas, primero a través de la descomposición de martensita en ferrita, cementita y otros carburos, habiendo nucleación de austenita entre las agujas de martensita, y una segunda etapa donde la austenita se forma desde la ferrita en mecanismos controlados por las intercaras; mientras que los aceros con microestructura inicial de ferrita la formación de austenita ocurre en una sola etapa [36]. Por otro lado, el tamaño y distribución de las fases igualmente inciden en la formación de austenita, la perlita gruesa retrasa el inicio de transformación y tiene una menor cinética de transformación con respecto a la perlita fina. Por su parte, el tamaño de grano austenítico previo de un acero incide sobre la cinética de re-austenización, en donde un tamaño de grano fino promueve un incremento en la rapidez de nucleación y crecimiento calculados mediante el modelo cinético de Avrami [37]–[39]. Aspectos morfológicos tales como la deformación de granos producto de un proceso de laminación en el acero inciden en la formación de austenita, ya que se lleva a cabo un proceso competitivo simultáneo entre la recrystalización de los

granos y la formación de la nueva fase, teniendo una alta influencia la rapidez de calentamiento ya que afecta directamente la cinética de formación de austenita [40].

Desde el punto de vista de la rapidez de calentamiento, se ha reportado que a mayor rapidez de calentamiento se tiene un incremento en la temperatura de inicio de formación de austenita A_{c1} , sin embargo el intervalo de temperaturas en el cual se lleva a cabo la transformación disminuye, debido a que a mayor temperatura el coeficiente de difusión del carbono en austenita es mayor, acelerando la transformación de fase. De igual forma la rapidez de calentamiento incide en las etapas de formación de austenita, valores de rapidez de calentamiento superiores a $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ promueven que aceros con una microestructura inicial metaestable (bainita-martensita) transformen a austenita en una sola etapa [1], [33], [36], [37],[41].

Por su parte, se ha estudiado el efecto de la composición química sobre la formación de austenita, existen elementos que funcionan como estabilizadores de determinadas fases que pueden alterar las temperaturas críticas de formación de austenita, acelerar la cinética o modificar los mecanismos de transformación. Se ha reportado que en un acero de medio-carbono el contenido de silicio y la rapidez de calentamiento incrementan las temperaturas críticas de transformación de austenita, causando un retraso en el inicio de formación de austenita. De igual manera, el silicio ocasiona en los aceros de medio-carbono tengan un comportamiento similar a los aceros de bajo-carbono, con una formación de austenita en dos etapas con una doble contracción de la deformación por dilatación de una curva dilatométrica. Por su parte, el manganeso promueve que el inicio de transformación se lleve a cabo a temperaturas más bajas y que la nucleación de la austenita se lleve a cabo en la frontera del límite grano ferrita-ferrita. Mientras que, el carbono es el principal promotor de la formación de austenita, bajando las temperaturas críticas e incrementando la rapidez de nucleación y crecimiento de transformación [3], [42], [43].

Un aspecto primordial en la formación de austenita es el cálculo de la fracción en volumen transformada con respecto al tiempo y temperatura de calentamiento. Se han desarrollado métodos semi-empíricos para determinar la formación de austenita, a través de ensayos de dilatometría correlacionando datos experimentales con modelos matemáticos, así métodos conversionales termodinámicos durante el calentamiento, basados en la deformación por dilatación para calcular la fracción en volumen de austenita transformada en aceros hiper-eutectoides. [2], [3], [37]. De igual forma el estudio de la fracción en volumen de austenita formada se ha realizado a través de métodos conversionales matemáticos, a través de regresiones lineales, tal como el método de la regla de la palanca en aceros hipoeutectoides considerando dos etapas de formación, utilizando la regla de la palanca en cada una de las etapas mencionadas [1], [34], [44],[45].

La fracción en volumen de formación de austenita permite realizar el cálculo de la cinética de transformación. Para ello, se han realizado ensayos de dilatometría a distinta rapidez de calentamiento y se ha obtenido información de las transformaciones que ocurren en estado sólido. A partir de los datos obtenidos del análisis dilatométrico mediante la regla de la palanca para el cálculo de la fracción transformada y el criterio de la segunda derivada se obtiene la deformación por dilatación y las temperaturas críticas de transformación. Por otro lado, para determinar los parámetros cinéticos de formación de austenita, se ha utilizado la ecuación de Avrami (JMAK), la cual se expresa como:

$$1 - X = \exp(-k \cdot t^n) \quad (3.1)$$

donde k y n son los parámetros cinéticos. El parámetro k es una variable que incide con la rapidez de nucleación y crecimiento de austenita, mientras que n se asocia con los sitios y el modo de nucleación [6]–[9].

Se ha reportado que los valores del parámetro n cambia de una etapa de transformación a otra durante la formación de austenita, esto denota que el parámetro n es sensible al cambio en el tipo de

transformación, es decir, al cambio del sitio preferencial y rapidez de nucleación [1], [16], [34]. El efecto de los parámetros cinéticos k y n igualmente ha sido estudiado durante el enfriamiento continuo de aceros de bajo-carbono, observando que un incremento del parámetro k , conforme incrementa la rapidez de enfriamiento, mientras que el parámetro n se mantiene prácticamente constante, lo cual indica que es independiente de la rapidez de enfriamiento [12], [13].

A partir de la fracción en volumen transformada es posible determinar los valores de rapidez de transformación, en donde se ha observado que en un acero de bajo-carbono la rapidez de transformación de austenita presenta dos picos correspondientes a cada una de las etapas de formación de austenita. Para un acero de bajo-carbono se ha observado que la segunda etapa de formación de austenita presenta una temperatura pico T_f superior a la de la primera etapa y que a mayor rapidez de calentamiento se obtienen valores con una mayor magnitud de rapidez de transformación [5,6,11].

Con el máximo valor de rapidez de transformación $(dV_\gamma/dt)_f$ en cada etapa de formación de austenita, es posible realizar el cálculo de la energía de activación mediante la utilización del método de Kissinger [46], [47]. El método de Kissinger en conjunto con la cinética de formación de austenita durante el calentamiento continuo JMA para un caso no isotérmico, permite la formulación de la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{T_f^2}{\phi}\right) = \frac{Q}{RT_f} + \ln\left(\frac{Q}{Rk_0}\right) + \alpha_f \quad (3.2)$$

donde T_f es la temperatura que corresponde al punto máximo en la curva de rapidez de transformación, el parámetro k_0 es el factor pre-exponencial de k , R es la constante universal de los gases, α_f es una constante que depende de la fracción transformada f , Q es la energía de activación asociada con la austenita y ϕ es la rapidez de calentamiento. La energía de activación se obtiene al sacar la pendiente del ajuste de datos obtenidos a distinta rapidez de calentamiento y trazar

una línea recta con los valores de $\ln(T_f^2/\phi)$ en las ordenadas y $1/RT_f$ en las abscisas [5], [36], [46], [47]. Se ha reportado en aceros con fases metaestables en su microestructura inicial valores de energía de activación cercanos a 350 y 500 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la primera y segunda etapa de formación de austenita en rangos de rapidez de calentamiento entre 5 y 30 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, mientras que mayores de rapidez de calentamiento en conjunto con elementos de aleación tales como el titanio, generan valores de energía de activación más alto en cada una de las etapas de formación de austenita [48]–[50].

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4. Metodología

4.1 Procedimiento Experimental

En la Figura 4.1 se presenta el procedimiento experimental empleado para el estudio del efecto de la estructura de colada sobre la formación de austenita en un acero de bajo carbono.

Material	Análisis Térmico	Caracterización Microestructural
<p>Acero de bajo-carbono con estructura de equilibrio</p> <ul style="list-style-type: none"> • Corte y maquinado de probetas para dilatometría. • Preparación de probetas por desbaste y pulido. <p>Acero de bajo carbono con estructura de colada</p> <ul style="list-style-type: none"> • Re-fusión de acero. • Preparación y corte de lingotes. • Rectificado, desbaste y pulido de lingotes. • Macroataque químico. • Identificación y selección de zonas de solidificación. • Corte y maquinado de probetas para dilatometría. • Preparación de probetas por desbaste y pulido. 	<p>Temperatura de pre-calentamiento</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ciclos térmicos a distinta temperatura de pre-calentamiento. <p>Tiempo y temperatura de austenización</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ciclos térmicos a distintas temperaturas y tiempos de austenización. <p>Energía de activación</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ciclos térmicos a distinta rapidez de calentamiento. <p>Tamaño de grano ferrítico</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ciclos térmicos con distintos tamaños de grano ferrítico inicial. <p>Análisis dilatométrico</p> <ul style="list-style-type: none"> • Obtención de temperaturas críticas de transformación. • Construcción de diagramas CHT. • Obtención de fracción en volumen de austenita - regla de la palanca. • Cinética de transformación - modelo JMA. • Energías de activación – método de Kissinger. 	<p>Preparación metalográfica</p> <ul style="list-style-type: none"> • Corte, montaje, desbaste y pulido de probetas antes y después de los ciclos térmicos. <p>Microscopía óptica</p> <ul style="list-style-type: none"> • Identificación y cuantificación de fases presentes. • Análisis de imagen con ImageJ. • Determinación de tamaño de grano ferrítico – intersección. <p>Ensayos de microdureza</p> <ul style="list-style-type: none"> • Selección de carga de indentación. • Ensayos de microdureza Vickers.

Figura 4.1. Procedimiento experimental empleado para estudio de la formación y descomposición de austenita en un acero de bajo-carbono considerando el material utilizado, el análisis térmico y la caracterización microestructural.

4.1.1 Material

Se empleó un acero de bajo carbono con una microestructura de equilibrio compuesta por ferrita y perlita ER70S-6 de acuerdo con la clasificación AWS A5.18 para la fabricación de micro-alambres

de soldadura, proveniente de la planta de Largos Ternium Puebla. En la Tabla 4.1, se muestra la composición química nominal del acero de bajo carbono ER70S-6.

Tabla 4.1. Composición química nominal de un acero ER70S-6.

%C	%Mn	%Si	%Ni	%Cr
0.06-0.15	1.40-1.85	0.80-1.15	0.15	0.15

También se utilizó un acero de bajo carbono con estructura de colada a partir del acero ER70S-6, el cual se sometió a un proceso de re-fusión en un horno de inducción VIP 75 (Inductotherm, Reino Unido) de 20 kg de capacidad. La colada se realizó en lingoteras rectangulares de acero de 15 x 4.5 x 4.5 cm sin pre-calentamiento para favorecer la presencia de las zonas de solidificación: chill, columnar y equiaxial. Posteriormente, los lingotes se seccionaron de forma rectangular con una cortadora automática de cinta modelo SE712 de capacidad de 125 kg (Dake, Estados Unidos) en secciones de 4.5 x 4.5 x 3 cm. Los ángulos de corte se eliminaron en una rectificadora de plancha magnética modelo Delta (Marini & Bossi, Italia). La Figura 4.2 muestra la secuencia de pasos realizados para la obtención de las muestras.

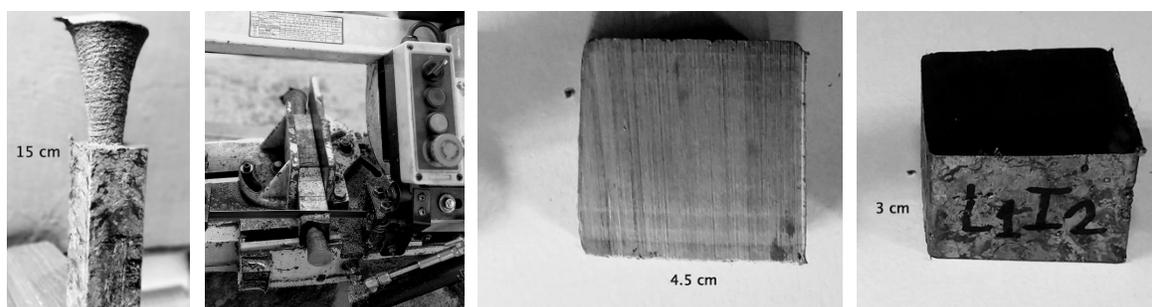


Figura 4.2. Secuencias de pasos realizados para la obtención de las muestras de acero con estructura de colada.

La Tabla 4.2 muestra la composición química del acero con estructura de colada, la cual se analizó por espectrometría de emisión óptica. Por otra parte, las secciones de acero se prepararon por desbaste

con lijas de SiC de gruesa a muy fina, de 400 ($30 \mu\text{m}$) a 2000 ($6.7 \mu\text{m}$) y se pulieron con alúmina de granulometría de $1.0 \mu\text{m}$.

Tabla 4.2. Composición química del acero con estructura de colada medida por espectrometría de emisión óptica.

%C	%Mn	%Si	%Ni	%Cr
0.09	0.70	0.27	0.02	0.12

La superficie de las muestras se atacó con Nital 10 (solución de ácido nítrico en alcohol etílico al 10% en volumen) para revelar a nivel macro las zonas de solidificación. Una vez identificadas las zonas, se seleccionó la zona columnar compuesta por granos no equiaxiales de ferrita Widmanstätten. Esta sección se cortó manualmente (corte con segueta) para realizar el maquinado final de las probetas de dilatometría, La Figura 4.3 muestra la secuencia de preparación de probetas: (a) corte de las secciones de muestra (preparación por técnicas de análisis metalográfico), (b) selección de zonas de solidificación columnar y equiaxial principalmente y (c) montaje de probetas en resina epóxica para evitar la deformación (inclusión de esfuerzos residuales) de la muestra durante el montaje convencional con baquelita.

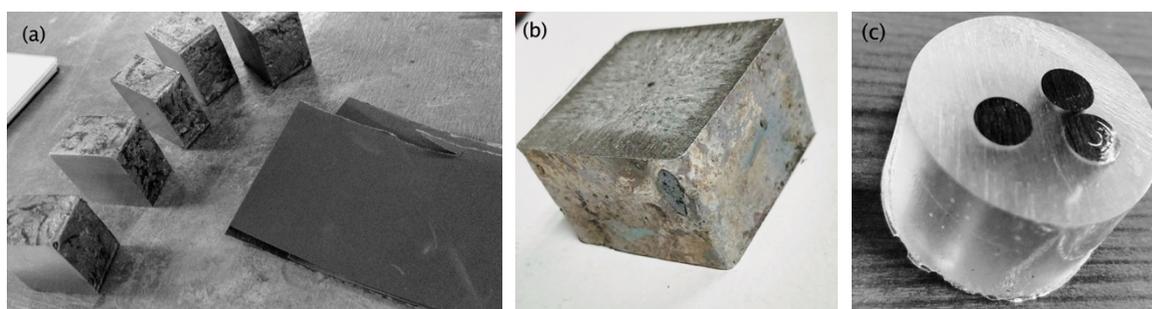


Figura 4.3. Secuencia de preparación de probetas para dilatometría a partir del de las muestras de acero con estructura de colada: (a) corte y preparación metalográfica de las secciones de muestra, (b) selección de zonas de solidificación columnar y equiaxial, y (c) montaje de probetas en resina epóxica.

4.1.2 Dilatometría Diferencial

Para los ensayos de dilatometría se maquinaron probetas cilíndricas de 5 mm de diámetro por 15 mm de longitud a partir de las secciones de acero con microestructura de equilibrio y colada. Las superficies de las probetas se prepararon por desbaste con lijas de SiC de gruesa ($30 \mu\text{m}$) a muy fina ($6.7 \mu\text{m}$) y se pulieron con alúmina de granulometría de $1.0 \mu\text{m}$ en un paño tipo MicroCloth®.

Los ensayos de dilatometría se realizaron en un dilatómetro vertical Linseis L75-V (Linseis, Alemania), diseñando cuatro ciclos térmicos para: 1) estudiar el efecto de la temperatura de pre-calentamiento sobre la formación de austenita, 2) analizar el efecto del tiempo-temperatura de austenización en la descomposición de austenita, 3) determinar la energía de activación durante calentamiento continuo, y 4) evaluar el efecto del tamaño ferrítico en los mecanismos de formación de austenita tanto en los aceros de bajo carbono con microestructura de equilibrio y colada. Los ensayos se realizaron por triplicado en una atmósfera inerte de argón industrial a flujo constante.

Efecto de la Temperatura de Pre-calentamiento sobre la Formación de Austenita

Para estudiar el efecto de la temperatura de pre-calentamiento sobre la formación de austenita se establecieron cuatro temperaturas: 50, 250, 450 y 650 °C a una rapidez de calentamiento constante de 5 °C min^{-1} durante 30 minutos, posteriormente una etapa de calentamiento hasta 1050 °C a una rapidez constante de 19 °C min^{-1} . Por último, una etapa de enfriamiento hasta 50 °C con una rapidez de 25 °C min^{-1} durante 60 minutos. La Figura 4.4 y la Tabla 4.3 muestran el esquema y la matriz experimental de los ciclos térmicos para estudiar el efecto de la temperatura de pre-calentamiento sobre la formación de austenita.

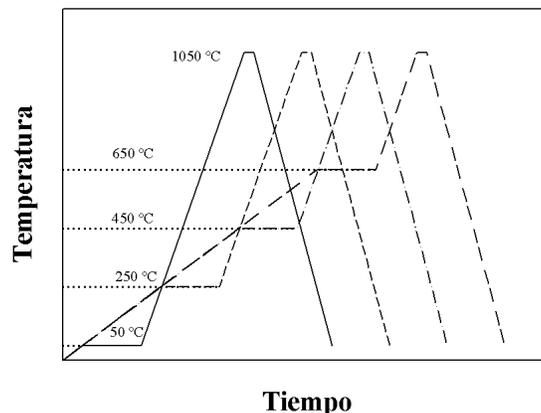


Figura 4.4. Esquema de los ciclos térmicos para estudiar el efecto de la temperatura de pre-calentamiento sobre la formación de austenita.

Tabla 4.3. Ciclos térmicos para evaluar el efecto de la temperatura de pre-calentamiento en el comportamiento dilatométrico durante la formación de austenita.

Prueba	Rampa 1	Rampa 2	Rampa 3
	Pre-calentamiento*	Calentamiento	Enfriamiento
1	50 °C		
2	250 °C	1050 °C a 19 °C min ⁻¹	50 °C a 25 °C min ⁻¹ por 60
3	450 °C	por 5 min	min
4	650 °C		

*Cada una de las temperaturas de pre-calentamiento señaladas en la Tabla 3.3, tuvieron una rapidez de calentamiento de 5 °C min⁻¹ y un tiempo de permanencia de 30 minutos.

Efecto de la Temperatura y el Tiempo de Austenización

Estos ciclos se establecieron a una temperatura de pre-calentamiento de 50 °C, posteriormente se calentaron a una rapidez constante de 19 °C min⁻¹ hasta una temperatura de austenización de: 950, 1050, 1150 y 1250 °C, con tiempos de permanencia de 5, 30 y 60 minutos para cada una de las temperaturas, así como una etapa de enfriamiento a una rapidez de enfriamiento constante de 25 °C min⁻¹ hasta 50 °C. En la Figura 4.5 y la Tabla 4.4 se muestran el esquema y la matriz experimental de

los ciclos térmicos para estudiar el efecto del tiempo y la temperatura de austenización sobre la descomposición de austenita.

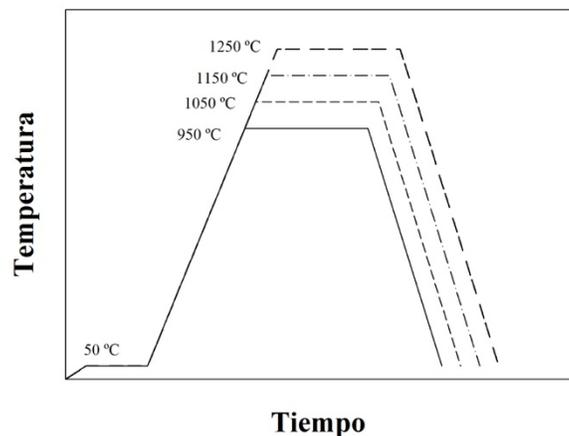


Figura 4.5. Esquema de los ciclos térmicos para estudiar el efecto del tiempo y la temperatura de austenización sobre la descomposición de austenita.

Tabla 4.4. Ciclos térmicos para evaluar el efecto del tiempo y la temperatura de austenización sobre las etapas de descomposición de austenita, así como la microestructura final del acero.

Prueba	Rampa 1	Rampa 2	Rampa 3
	Pre-Calentamiento	Calentamiento*	Enfriamiento
1		950 °C	
2	50 °C a 5 °C min ⁻¹ por 30	1050 °C	50 °C a 25 °C min ⁻¹
3	min	1150 °C	por 60 min
4		1250 °C	

*Cada una de las temperaturas de austenización señaladas en la Tabla 3.4, tuvieron una rapidez de calentamiento de 19°C min⁻¹ y un tiempo de permanencia de 5, 30 y 60 minutos.

Energía de Activación - Calentamiento Continuo

Asimismo, se diseñaron ciclos térmicos para calcular la energía de activación mediante el método de Kissinger a diferente rapidez de calentamiento. Para esto, se empleó una temperatura de

pre-calentamiento de 50 °C y una rapidez de: 19, 30, 40 y 50 °C min⁻¹ hasta alcanzar una temperatura de austenización de 1050 °C con un tiempo de permanencia de 5 minutos, así como una etapa de enfriamiento a una rapidez de enfriamiento constante de 25 °C min⁻¹ hasta 50 °C. La Figura 4.6 y la Tabla 4.5 muestran el esquema y la matriz experimental de los ciclos térmicos diseñados para el cálculo de la energía de activación.

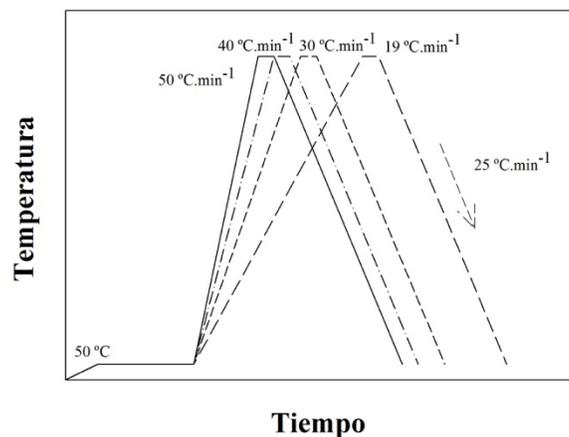


Figura 4.6. Esquema de los ciclos térmicos para calcular la energía de activación mediante el método de Kissinger.

Tabla 4.5. Ciclos térmicos para calcular la energía de activación para un acero de bajo carbono con microestructura inicial en equilibrio y de colada.

Prueba	Rampa 1	Rampa 2	Rampa 3
	Pre - Calentamiento	Calentamiento	Enfriamiento
1		1050 °C a 19 °C min ⁻¹	
2	50 °C a 5 °C min ⁻¹	1050 °C a 30 °C min ⁻¹	50 °C a 25 °C min ⁻¹
3	por 30 min	1050 °C a 40 °C min ⁻¹	por 60 min
4		1050 °C a 50 °C min ⁻¹	

Efecto del Tamaño de Grano Ferrítico

Para obtener muestras de acero con diferente tamaño de grano ferrítico y comprobar su efecto sobre la formación de austenita, se utilizaron las probetas de acero sometidas a los ciclos térmicos de temperatura y tiempo de austenización descritos en la sub-sección 2.2.2. Los ciclos seleccionados fueron: 1) temperatura de austenización a 1250 °C con un tiempo de permanencia de 60 minutos y 2) temperatura de 950 °C con un tiempo de 5 minutos. Posteriormente, cada una de las probetas se calentaron a una temperatura de 1050 °C durante 5 minutos y se enfriaron a 50 °C con una rapidez de enfriamiento constante de 25 °C min⁻¹. La Figura 4.7 muestra los ciclos térmicos realizados para analizar el efecto del tamaño de grano ferrítico sobre la formación de austenita.

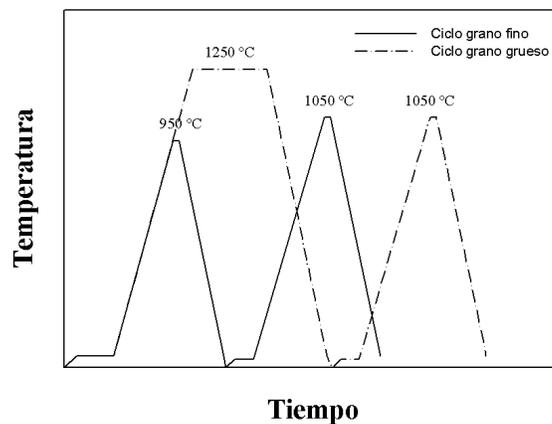


Figura 4.7. Esquema de los ciclos térmicos para calcular el efecto del tamaño de grano ferrítico sobre los mecanismos de formación de austenita en un acero de bajo-carbono.

4.1.3 Caracterización Microestructural

Análisis Metalográfico

Las probetas de acero tanto en su condición de llegada como de post-tratamiento se montaron en resina epóxica y baquelita de acuerdo con la etapa de caracterización: 1) caracterización inicial antes del tratamiento térmico (resina epóxica) y 2) post-tratamiento (baquelita). Para las probetas montadas

en baquelita se utilizó una montadora metalográfica Citopress-1 (Struers, Dinamarca), con la finalidad de manipular la probeta durante los ensayos de microdureza Vickers. Posterior al montaje las probetas se prepararon por técnicas de desbaste grueso ($30\ \mu\text{m}$) a muy fina ($6.7\ \mu\text{m}$) con lijas de SiC y pulido en paño tipo MicroCloth[®] con una suspensión abrasiva de alúmina de granulometría de 0.05, 0.3 y $1.0\ \mu\text{m}$.

Una vez que se pulió la superficie de las probetas, se atacaron con Nital 3 (una solución de ácido nítrico en alcohol etílico al 3% en volumen) durante 10 segundos para revelar la microestructura del acero. Las muestras se inspeccionaron con un microscopio óptico modelo Axio Observer (Zeiss, Alemania). Por último, se realizó un análisis de imagen mediante el paquete de computo libre ImageJ para determinar de forma cuantitativa las fases presentes y el tamaño de grano ferrítico para cada etapa de caracterización. La medición del tamaño de grano ferrítico se llevó a cabo a través del procedimiento de conteo de interceptos, conforme a lo descrito en el estándar internacional ASTM E112-12.

Ensayos de Microdureza Vickers

Las probetas en su condición de llegada y post-tratamiento se sometieron a ensayos de microdureza Vickers, en un microdurómetro modelo VL-101 (Mitutoyo, Japón). Para seleccionar la fuerza de indentación (carga en kilogramos), se realizó un barrido de microdurezas sobre la superficie de las probetas con cada uno de los pesos disponibles en el microdurómetro, desde 50 hasta 1000 g, hasta determinar la fuerza de indentación apropiada para el material, la que se establece una vez que el valor de microdureza se vuelve independiente de la fuerza de indentación, la cual se fijó en 200 g.

Una vez determinada la fuerza de indentación, se realizaron 11 indentaciones por probeta con tiempos de carga y descarga de 15 segundos a una distancia entre huellas de 0.45 mm a lo largo del diámetro

de la probeta. A través de las mediciones se obtuvo el valor promedio y la desviación estándar para relacionar la microdureza con la microestructura en función del ciclo térmico realizado.

4.2 Análisis Dilatómetro

4.2.1. *Temperaturas Críticas de Transformación*

A partir de los datos de dilatometría se construyó la curva dilatómétrica que representa la deformación por dilatación ε_d en función de la temperatura T , de acuerdo con:

$$\varepsilon_d = \frac{\Delta L}{L_o} \quad (4.1)$$

donde ΔL es el desplazamiento longitudinal instantáneo y L_o es la longitud inicial de la probeta. Mediante la construcción de la curva dilatómétrica es posible identificar las zonas de transformación de un material por medio de los cambios de longitud (expansión-contracción), denotando el inicio y fin de una transformación de fase. Asimismo, se emplea el criterio de la primera derivada de ε_d con respecto a la temperatura ($d\varepsilon_d / dT$) para identificar y revelar los puntos máximos y mínimos de la curva, que indican a su vez las temperaturas de inicio y fin de transformación. La Figura 4.8 muestra un esquema característico del comportamiento de las curvas dilatómétricas en función de la temperatura, así como la primera derivada.

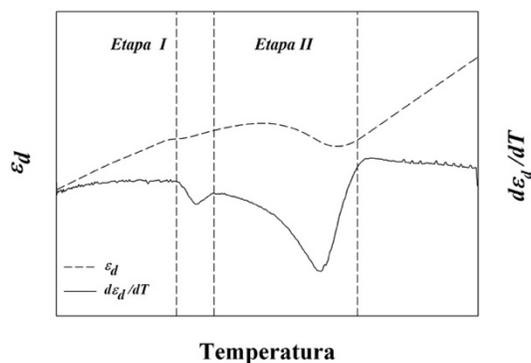


Figura 4.8. Comportamiento típico de una curva dilatométrica con transformación de fase en función de la temperatura, así como la primera derivada de la deformación por dilatación respecto a T .

4.2.2. Diagramas de Transformación de Calentamiento Continuo

Por medio de las temperaturas críticas de transformación, obtenidas de las curvas dilatométricas, se construyeron los diagramas de transformación de calentamiento continuo CHT (Continuous Heating Transformation) en función de la rapidez de calentamiento. La Figura 4.9 muestra un esquema del diagrama CHT con las curvas de calentamiento sobrepuesta al diagrama, así como las zonas de transformación.

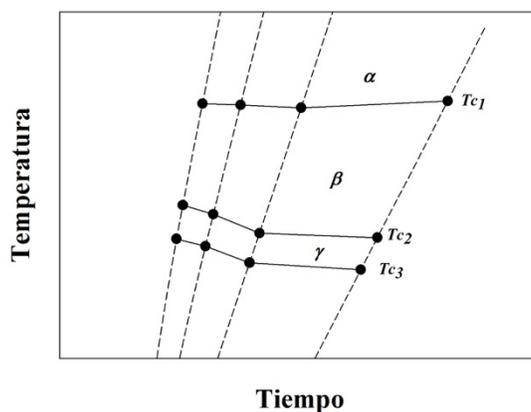


Figura 4.9. Representación del diagrama CHT con las curvas de calentamiento sobrepuestas en las líneas de transformación.

Los diagramas de transformación de calentamiento continuo permiten identificar las fronteras de fase a distinta condición de rapidez de calentamiento, con lo cual es posible observar los cambios en la extensión de las fases conforme se modifican las condiciones de calentamiento.

La representación esquemática mostrada en la Figura 4.9, permite identificar zonas con cambio de fases, así como las distintas temperaturas críticas de transformación a partir de historias térmicas que representan una rapidez de calentamiento en particular.

4.2.3 Fracción en Volumen: Regla de la Palanca

La fracción en volumen de austenita durante calentamiento continuo se calculó mediante la regla de la palanca y del método de regresión lineal en cada una de las etapas de transformación. En la Figura 3.10 se esquematiza el procedimiento utilizado para calcular la fracción en volumen de austenita en un acero de bajo-carbono aplicando la regla de la palanca por etapas.

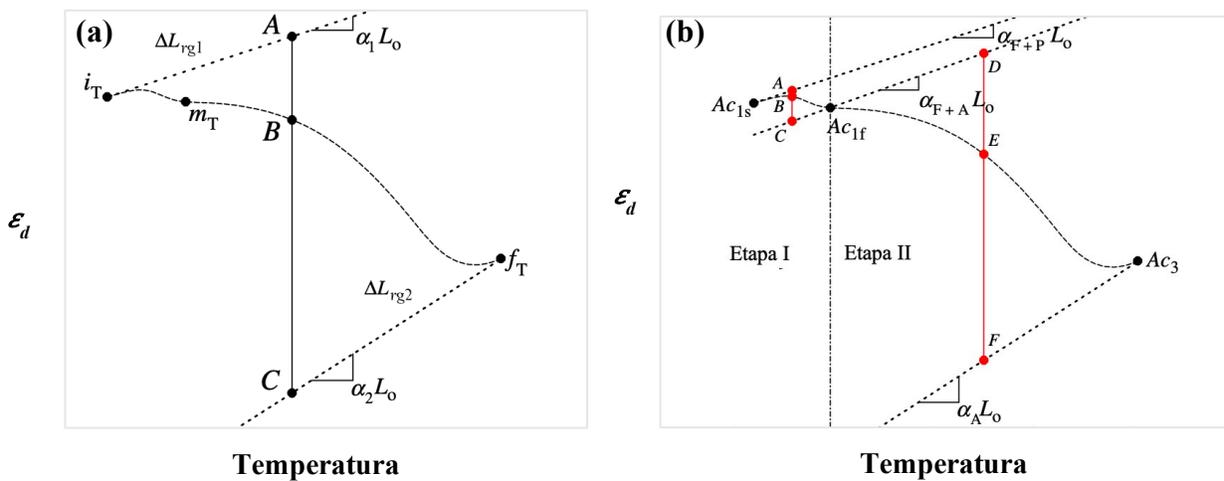


Figura 4.10. Representación del cálculo de la fracción en volumen mediante el método de la regla de la palanca y el método de regresión lineal por etapas de transformación [34].

De la Figura 4.10 se puede observar que la zona de transformación se divide en dos etapas a partir del punto m_T , por lo que la zona comprendida entre m_T y i_T es la etapa de transformación *I* y el segmento entre m_T y f_T es la etapa *II*. La regla de la palanca se puede aplicar considerando la zona de transformación desde i_T hasta f_T , de tal forma que la fracción transformada se calcula a partir del cociente entre el segmento \overline{AB} entre el segmento \overline{BC} [34], conforme lo que se describe en la siguientes expresiones:

$$X^{Et.I}_A = \frac{\overline{AB}}{\overline{AC}} = \frac{\Delta L_{rg1} - \Delta L}{\Delta L_{rg1} - \Delta L_{rg3}}, \quad i_T \leq T \leq m_T \quad (4.2)$$

$$X^{Et.II}_A = \frac{\overline{DE}}{\overline{DF}} = \frac{\Delta L_{rg3} - \Delta L}{\Delta L_{rg3} - \Delta L_{rg2}}, \quad m_T \leq T \leq f_T \quad (4.3)$$

4.2.4 Cinética de Transformación: Modelo JMA

La cinética de transformación se ajusta con el modelo difusivo de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) para estimar los parámetros cinéticos durante calentamiento continuo [6]–[8]

$$f = 1 - \exp(-k^n t^n) \quad (4.4)$$

donde f es la fracción en volumen de la fase, t es el tiempo de transformación, k y n son los parámetros cinéticos. El parámetro cinético k , se asocia con la rapidez de nucleación y n se asocia con los sitios, geometría y rapidez de nucleación.

4.2.5 Energía de Activación-Método de Kissinger

Las energías de activación asociadas a las etapas de transformación se calcularon mediante el método de Kissinger, considerando la temperatura pico en el punto de mayor rapidez de transformación df/dt empleando la ecuación:

$$\ln\left(\frac{T_f^2}{\phi}\right) = \frac{Q}{RT_f^2} + \ln\left(\frac{Q}{Rk_o}\right) + \alpha_f \quad (4.5)$$

En donde, k_o es un factor relacionado con la rapidez de nucleación y crecimiento dependiente del tiempo, α_f es una constante dependiente de la fracción transformada (f_f); Q es la energía de activación asociada con los mecanismos de formación de austenita; ϕ es la rapidez de calentamiento y R es la constante universal de los gases. La energía de activación se puede calcular a partir de la linealización de la ecuación (4.5) a través del término T_f^2 / ϕ con respecto al recíproco de RT_f .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

5. Resultados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos del procedimiento experimental. Para ello, los resultados se dividieron en cuatro secciones de acuerdo con el fenómeno a estudiar: 1) efecto de la temperatura de pre-calentamiento, 2) efecto de la temperatura y tiempo de austenización, 3) energías de activación y 4) efecto del tamaño de grano ferrítico.

5.1 Material

A partir del análisis de imagen se determinó que las probetas con estructura inicial de equilibrio están constituidas principalmente por ferrita y algunos granos de perlita con una fracción en volumen de ferrita de 0.93 ± 0.01 y un tamaño de grano ASTM de 9.5 G, así como una microdureza promedio de 150.66 ± 3.28 HV0.2/15. Por su parte, el acero con estructura de colada también mostró una estructura compuesta por ferrita y perlita con una fracción en volumen de ferrita de 0.93 ± 0.01 muy similar al acero con estructura de equilibrio a pesar de la diferencia en composición química, ver Tabla 4.2. Al contrario del acero con estructura de equilibrio, el acero de colada presentó granos ferríticos no equiaxiales, teniendo una morfología tipo Widmanstätten con granos alargados, producto del alto gradiente térmico durante el proceso de solidificación. Lo mismo ocurrió con los granos de perlita, la cual se formó de manera alargada sobre la matriz ferrítica. Debido a la morfología de la microestructura de colada no se logró reportar el tamaño de grano ferrítico. Asimismo, el acero de colada presentó una microdureza menor al acero con estructura de equilibrio de 134.22 ± 12.28 HV0.2/15. Las Figuras 5.1 (a)-(b) muestran las microestructuras iniciales del acero con microestructura inicial de equilibrio y de colada reveladas con Nital 3 por 8 segundos.

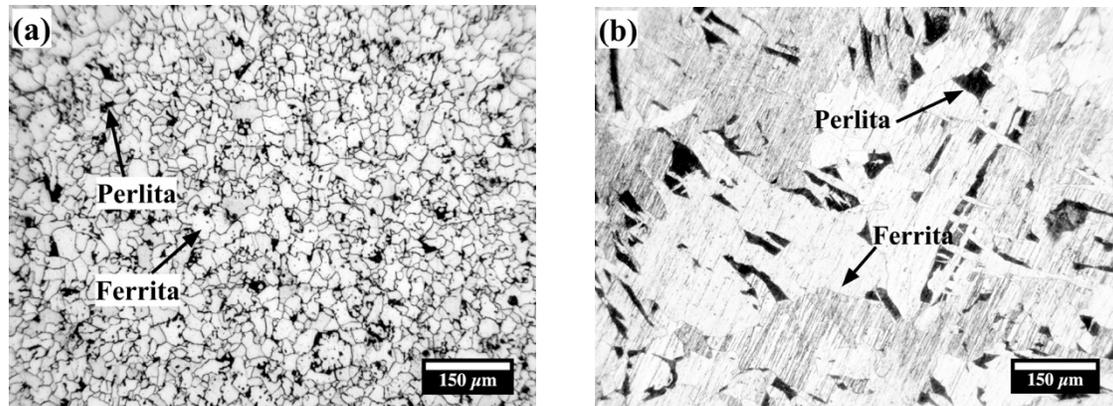


Figura 5.1 Microestructuras iniciales del acero de bajo-carbono atacado con Nital 3 durante 8 segundos: (a) estructura de equilibrio y (b) estructura de colada.

5.2 Efecto de la temperatura de pre-calentamiento y microestructura de colada

Las Figuras 5.2 (a)-(d) muestran el comportamiento dilatométrico de un acero de bajo carbono con microestructura inicial de equilibrio (ferrita + perlita) y con estructura de colada a distinta temperatura de pre-calentamiento. De las figuras se aprecia la deformación por dilatación ε_d y su primera derivada respecto a la temperatura $d\varepsilon_d/dT$ para cada una de las microestructuras iniciales y temperaturas de pre-calentamiento. Se observa que ε_d es directamente proporcional a la temperatura hasta alcanzar la temperatura indicada como $Ac1_s$, donde ocurre una primera contracción del acero, la cual es más evidente sobre la curva de la primera derivada (*líneas continuas*) hasta alcanzar un valor máximo en el punto $Ac1_f$, posteriormente el acero presenta una segunda contracción, la cual se extiende hasta $Ac3$. Este comportamiento es similar en ambas microestructuras, sin embargo, la extensión de la segunda contracción es más suave en el acero con estructura de colada (*líneas continuas rojas*). De acuerdo con la literatura la formación de austenita ocurre en dos etapas: la primera etapa, asociada a la descomposición de perlita a través de la disolución de cementita, la cual sucede entre las temperaturas críticas de transformación $Ac1_s$ y $Ac1_f$, por lo que se definen como las temperaturas de inicio y fin de descomposición de perlita, respectivamente; y la segunda etapa donde

la ferrita pro-eutectoide se transforma en austenita entre las temperaturas críticas de transformación $Ac1_f$ y $Ac3$.

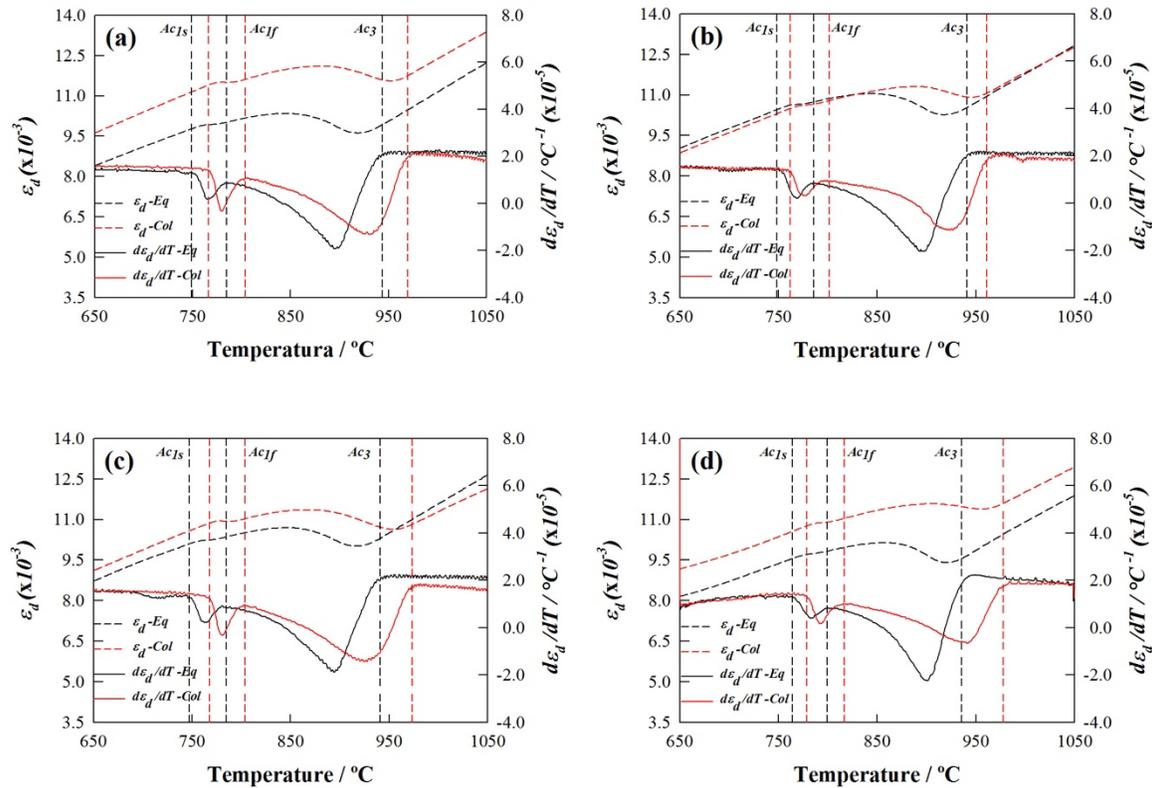


Figura 5.2 Curvas dilatométricas en función de la temperatura de pre-calentamiento para un acero de bajo carbono con distinto tipo de microestructura inicial: 1) líneas negras (continuas y discontinuas) corresponden al acero con microestructura de equilibrio y 2) líneas rojas (continuas y discontinuas) corresponden al acero con estructura de colada a distinta temperatura de pre-calentamiento (a) 50, (b) 250, (c) 450 y (d) 650 °C.

De las Figuras 5.2 (a-d) también es posible apreciar que existen cambios perceptibles en la forma de la curva dilatométrica y su primera derivada del acero con microestructura inicial de equilibrio (*líneas negras*) con respecto a la de colada (*líneas rojas*). Por ejemplo, las etapas de transformación *I* y *II* se retrasan en el acero con microestructura de colada respecto al acero con microestructura de equilibrio en cada una de las temperaturas críticas de transformación (*líneas verticales rojas*), de la misma forma, en la segunda etapa de transformación el acero con estructura de colada sufre una menor

contracción y una extensión aparentemente más suave, lo cual incide sobre la temperatura crítica $Ac3$. Esto se puede explicar, asumiendo que el acero con microestructura de colada requiere una mayor cantidad de energía para formar austenita, al tener que romper los granos no equiaxiales mediante la difusión de los átomos de carbono. De tal forma, que los mecanismos de formación de austenita son distintos para cada uno de los aceros, lo cual se puede analizar a partir de las curvas de rapidez de transformación analizadas posteriormente.

Para el acero con estructura de equilibrio, existe una disminución de la extensión de transformación durante la formación de austenita, ya que la segunda etapa se lleva a cabo en un menor intervalo de temperaturas. Esto se puede apreciar a partir de las diferencias de las temperaturas de sobrecalentamiento $\Delta T_I = Ac1_f - Ac1_s$, $\Delta T_{II} = Ac3 - Ac1_f$ y $\Delta T_T = Ac3 - Ac1_s$. En la Tabla 5.1 se indican cada una las temperaturas críticas promedio de formación de austenita para los aceros de bajo carbono con microestructura inicial de equilibrio y de colada, así como las temperaturas de sobrecalentamiento. A partir de los resultados de la Tabla 5.1, se puede apreciar que el ΔT_{II} disminuye cuando se emplea una temperatura de pre-calentamiento de 650 °C en cada uno de los casos analizados; es decir, en el acero con microestructura de equilibrio el ΔT_{II} disminuye a 136.00 °C, mientras que en el acero de colada disminuye a 156.45 °C. Sin embargo, el efecto en la extensión de transformación ocurre de manera más evidente en el acero con microestructura de equilibrio donde el ΔT_T tiene un valor de 171.53 °C respecto a los valores obtenidos a temperaturas de pre-calentamiento de 50 (194.67), 250 (192.57) y 450 (193.40) °C, mientras que en el acero con microestructura de colada se observa el mismo efecto de manera menos pronunciada, ya que para la temperatura de pre-calentamiento de 650 °C se tiene ΔT_T de 195.30 °C, valor muy similar a los obtenidos para el resto de temperaturas de pre-calentamiento en cualquier condición de microestructura inicial.

Tabla 5.1 Temperaturas críticas de transformación en función de la temperatura de pre-calentamiento para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.

<i>Microestructura inicial de equilibrio</i>						
$\frac{T_p}{^\circ C}$	$\frac{AcI_s}{^\circ C}$	$\frac{AcI_f}{^\circ C}$	$\frac{Ac3}{^\circ C}$	$\frac{\Delta T_I}{^\circ C}$	$\frac{\Delta T_{II}}{^\circ C}$	$\frac{\Delta T_T}{^\circ C}$
50	748.83 ± 6.18	784.77 ± 4.37	943.50 ± 4.13	35.94	158.73	194.67
250	748.50 ± 5.16	785.67 ± 2.60	941.07 ± 6.86	37.17	155.40	192.57
450	747.40 ± 2.84	784.87 ± 2.78	940.80 ± 4.40	37.47	155.93	193.40
650	764.10 ± 2.36	799.63 ± 4.79	935.63 ± 4.17	35.53	136.00	171.53
<i>Microestructura inicial de colada</i>						
$\frac{T_p}{^\circ C}$	$\frac{AcI_s}{^\circ C}$	$\frac{AcI_f}{^\circ C}$	$\frac{Ac3}{^\circ C}$	$\frac{\Delta T_I}{^\circ C}$	$\frac{\Delta T_{II}}{^\circ C}$	$\frac{\Delta T_T}{^\circ C}$
50	766.50 ± 3.11	803.35 ± 1.20	969.75 ± 1.20	36.85	166.40	203.25
250	758.35 ± 5.02	795.90 ± 7.92	961.80 ± 1.41	37.55	165.90	203.45
450	760.30 ± 10.4	796.80 ± 9.62	968.60 ± 7.07	36.50	171.80	208.30
650	778.15 ± 0.77	817.00 ± 0.28	973.45 ± 6.29	38.85	156.45	195.30

Con base en lo anterior, se puede apreciar que no existe un efecto considerable de la temperatura de pre-calentamiento sobre la formación de austenita para las primeras tres condiciones establecidas (50, 250 y 450 °C), ya que tanto la forma de la curva dilatométrica como las temperaturas críticas se mantienen prácticamente constantes en cada uno de los casos. Como se señaló, a una temperatura de pre-calentamiento de 650 °C las temperaturas de formación se desplazan a valores a más altos; por ejemplo, la temperatura AcI_s para ambas condiciones de microestructura se desplaza ligeramente de 747.4 a 764.1 °C al cambiar la temperatura de pre-calentamiento de 450 a 650 °C para el acero con microestructura de equilibrio; y de 760.3 a 778.1 °C al modificar el pre-calentamiento de 450 a 650 °C para el acero de colada, en ambos casos el inicio de la formación de austenita se retrasa. De igual forma, el efecto de la temperatura de pre-calentamiento a 650 °C, se repite en la temperatura AcI_f ,

en la cual se genera un gradiente de temperaturas de aproximadamente 15 °C con respecto a la temperatura $Ac1_f$ con un pre-calentamiento de 50 °C, lo mismo ocurre en el acero con microestructura de colada. Por último, la temperatura $Ac3$ se ve menos influenciada por la temperatura de pre-calentamiento, ya que ambos casos la temperatura se modifica no más de 5 °C, sin embargo, el cambio no tiene una tendencia definida, ya que en el acero con microestructura de equilibrio la temperatura disminuye.

Para corroborar que el efecto de la microestructura inicial sobre la formación de austenita no se atribuye a la variación en composición química entre el acero con microestructura inicial de equilibrio y de colada, se utilizaron las ecuaciones semiempíricas de Andrews y Trzaska [51], [52] como una forma de validar el efecto de la microestructura de colada, comparando las temperaturas de equilibrio y de calentamiento en función de la composición, las ecuaciones utilizadas se indican a continuación:

- **Andrews**

$$\begin{aligned}
 Ae_1 &= 723 - 16.9Ni + 29.1Si + 6.38W - 10.7Mn + 16.9Cr + 290As \\
 Ae_3 &= 910 - 203\sqrt{C} + 44.7Si - 15.2Ni + 31.5Mo + 104V + 13.1W - (30Mn + 11Cr \\
 &\quad + 20Cu - 700P - 400Al - 120As - 400Ti)
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

- **Trzaska**

$$\begin{aligned}
 Ac_1 &= 739 - 22.8C - 6.8Mn + 18.2Si + 11.7Cr - 15Ni - 6.4Mo - 5V - 28Cu \\
 Ac_3 &= 937.3 - 224.5\sqrt{C} - 17Mn + 34Si - 14Ni + 21.6Mo + 41.8V - 20Cu
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Las ecuaciones permiten identificar el efecto puntual que tienen los elementos de aleación sobre las temperaturas críticas de transformación a partir del contenido en porcentaje en peso.

Al utilizar las ecuaciones de Andrews para el acero con estructura inicial de equilibrio, se calcularon las siguientes temperaturas críticas: $Ae_1^{eq} = 731.68$ °C y $Ae_3^{eq} = 856.13$ °C, mientras que para el

acero con microestructura inicial de colada: $Ae_1^{col} = 725.64 \text{ }^\circ\text{C}$ y $Ae_3^{col} = 845.94 \text{ }^\circ\text{C}$. A partir de estos datos es posible observar que, existe una variación de $\sim 6 \text{ }^\circ\text{C}$ en la temperatura crítica Ae_1 y de $\sim 11 \text{ }^\circ\text{C}$ en Ae_3 . Esto indica que las diferencias en las temperaturas críticas entre un acero y otro son pequeñas, y que la composición química del acero con microestructura inicial de equilibrio propicia que la temperatura Ae_3 sea mayor con respecto al de colada, contrario a lo que se observó experimentalmente, ya que al realizar los ensayos de dilatometría, el acero con microestructura inicial de colada tiene una temperatura Ac_3 mayor a la del acero con microestructura de equilibrio, como se indicó en la Tabla 5.1.

Por su parte, la ecuación de Trzaska permite calcular las temperaturas críticas de transformación durante calentamiento continuo; para el acero con microestructura inicial de equilibrio se obtuvieron las siguientes temperaturas: $Ac_1^{eq} = 738.75 \text{ }^\circ\text{C}$ y $Ac_3^{eq} = 879.90 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para el acero con microestructura de colada: $Ac_1^{col} = 736.77 \text{ }^\circ\text{C}$ y $Ac_3^{col} = 866.27 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos resultados muestran un comportamiento similar a los Andrews, la diferencia en la temperatura Ac_1 es muy pequeña apenas de $\sim 2 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para Ac_3 la diferencia es de $\sim 13 \text{ }^\circ\text{C}$. La ecuación de Trzaska, al igual que la de Andrews, muestra que la composición química del acero con microestructura inicial de equilibrio promueve que la temperatura Ac_3 sea mayor con respecto al de colada. Esto demuestra que el efecto observado en las curvas dilatómetricas es propiciado por la microestructura inicial y no por la composición química de los aceros bajo estudio.

La Figura 5.3 muestra el efecto de la temperatura de pre-calentamiento sobre diferencia total de las temperaturas de sobrecalentamiento, para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.

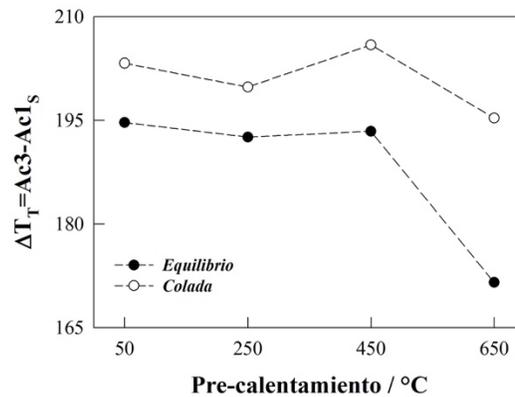


Figura 5.3 Efecto de la temperatura de pre-calentamiento sobre diferencia total de las temperaturas de sobrecalentamiento para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.

De la Figura 5.3, es posible apreciar que el acero con microestructura inicial de colada tiene una mayor magnitud en el valor de ΔT_T a cada una de las temperaturas de pre-calentamiento con respecto al acero con microestructura de equilibrio. De igual manera, se muestra que a la temperatura de pre-calentamiento de 650 °C existe una disminución importante del valor del ΔT_T , lo cual hace referencia que a esa temperatura de pre-calentamiento, el intervalo de temperaturas existente entre el inicio y finalización de formación de austenita disminuye. En general, la temperatura de pre-calentamiento no impacta fuertemente sobre las temperaturas de formación sólo en las temperaturas de sobrecalentamiento, en las cuales se mostró un evidente decaimiento en la extensión de transformación, por lo que es necesario analizar las curvas de rapidez de transformación. Para esto, se requiere calcular la fracción en volumen de austenita formada durante calentamiento continuo para los casos extremos, es decir, para la temperatura de pre-calentamiento de 50 y 650 °C para cada uno de los aceros con su microestructura inicial.

La Figura 5.4 muestra la fracción en volumen de austenita total y la rapidez de transformación para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada para las temperaturas de pre-calentamiento de 50 y 650 °C. De las Figuras 5.4(a) y 5.4(b), se aprecia la fracción en volumen

de austenita total respecto al tiempo de transformación para cada una de las microestructuras iniciales en función de la temperatura de pre-calentamiento. Se observa que a una temperatura de 50 °C (a), la evolución de la fracción de austenita en ambos aceros es prácticamente idéntica durante los primeros 50 s, sin embargo, a partir de este punto la evolución de austenita en el acero de equilibrio (*puntos negros*) se retrasa ligeramente, hasta llegar a un punto de transición aproximadamente a 380 s donde se vuelven a encontrar ambas curvas, posteriormente el acero de colada (*puntos rojos*) tiene un retraso en la segunda etapa de formación de austenita, pero aún así termina su transformación en el mismo tiempo. Aunque los tiempos de transformación son similares, los intervalos de temperaturas en las que se lleva a cabo la transformación no lo son, es decir, en el punto de transición (380 s) la temperatura del acero con microestructura de equilibrio es de 868.7 °C, mientras que en el de colada es 887 °C, una diferencia de ~18 °C. A pesar de que la temperatura en el acero de colada es más alta y por ende el coeficiente de difusión de carbono en hierro D_c^{γ} es mayor, la morfología de grano dificulta el movimiento de los átomos debido al tamaño y forma de grano; en el caso del acero de equilibrio existen granos equiaxiales finos y en el de colada granos no equiaxiales tipo columnar de tamaño no uniforme, ver Figura 5.1. Por su parte, a una temperatura de pre-calentamiento de 650 °C (b), el tiempo de transformación en el acero de equilibrio (*puntos negros*) disminuye ~100 segundos respecto a la temperatura de 50 °C y también con respecto al acero de colada a 650 °C. Por otro lado, la forma de las curvas sigmoides a 650 °C es distinta a las mostradas a 50 °C, ya que la evolución de la fracción de austenita transformada en el acero de colada primero se adelanta hasta que alcanza un tiempo de ~280 s donde la evolución se retrasa de a tal grado que la transformación termina 100 s después en comparación al acero de equilibrio. El retraso en la evolución de austenita ocurre principalmente en la segunda etapa de formación, por lo que es lógico pensar que las diferencias morfológicas de los granos de ferrita pro-eutectoide gobiernan la formación de austenita debido a las trayectorias de difusión de los átomos de carbono en austenita.

Por otro lado, en las Figuras 5.4 (c)-(d) se muestra la rapidez de transformación de austenita en función de la temperatura para los aceros de equilibrio (*puntos negros*) y colada (*puntos rojos*) a las temperaturas de pre-calentamiento de 50 y 650 °C. De las Figuras 5.4 (c)-(d) es posible apreciar dos picos asociados a cada una de las etapas de formación de austenita con un valor de máxima rapidez de transformación a las temperaturas pico T_{f-I} y T_{f-II} . En ambas microestructuras, equilibrio y colada, el cambio en la temperatura de pre-calentamiento de 50 a 650 °C modifica principalmente las temperaturas T_{f-I} , recorriéndolas hacia la derecha, es decir, a temperaturas más altas, sin embargo, para T_{f-II} el efecto es menor, siendo casi imperceptible en el acero de colada donde el incremento de temperaturas es de tan sólo ~ 2 °C.

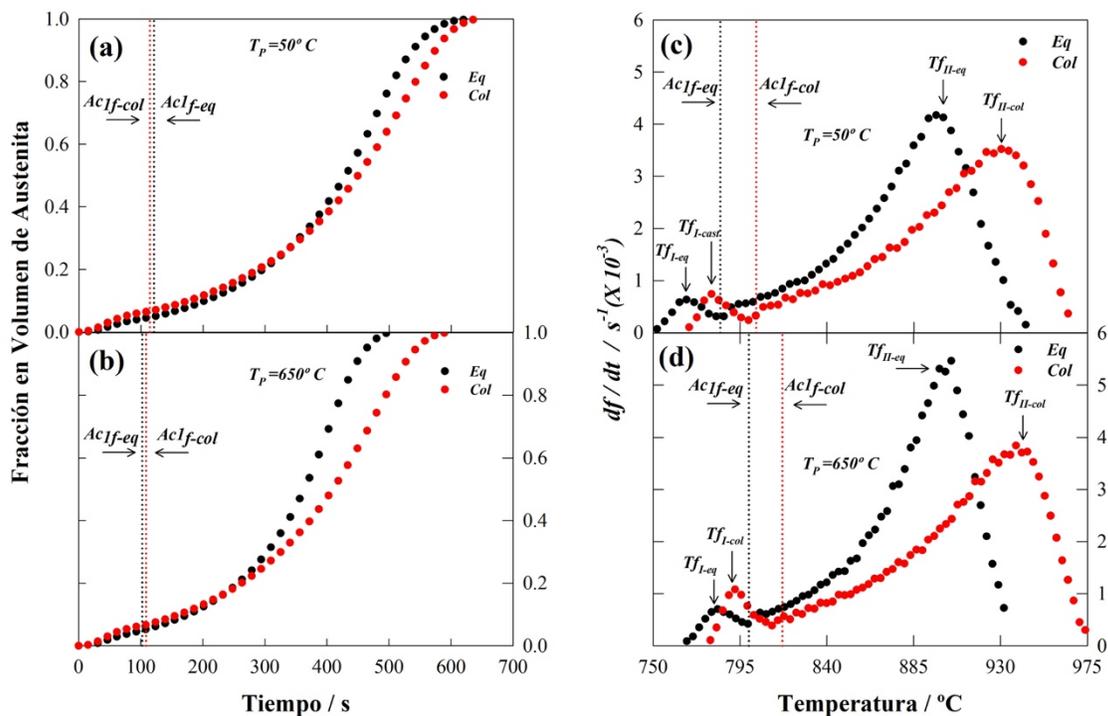


Figura 5.4 Fracción en volumen de austenita total (a)-(b) y rapidez de transformación (c)-(d) para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada a las temperaturas de pre-calentamiento de 50 y 650 °C.

En cuanto al valor de rapidez de transformación, este se incrementa en la segunda etapa de formación indistintamente del tipo de microestructura, como se ha reportado anteriormente en la literatura [34],

[36], sin embargo, la rapidez de transformación es menor en el acero de colada sobre todo en la segunda de formación, pero el valor de T_{f-II} es mayor con respecto al acero de equilibrio, generando una diferencia notable en el coeficiente de difusión, la Tabla 5.2 muestra el compendio de valores respecto a la rapidez de transformación para ambos aceros. En el caso particular del acero de colada, en la primera etapa de formación, con una temperatura de pre-calentamiento de 650 °C, el comportamiento de la rapidez de transformación es contrario a lo observado en la segunda etapa, ya que la rapidez máxima es ligeramente superior a la rapidez del acero de equilibrio debido probablemente a que la rampa de pre-calentamiento promovió una etapa de recocido, en la cual pudo ocurrir la recuperación y recristalización del grano ferrítico de colada, favoreciendo así la formación de austenita en la primera etapa mediante los procesos difusivos involucrados. Por otro lado, como se analizó en las curvas dilatómetricas y temperaturas críticas de formación de austenita, las temperaturas pico son mayores en el acero de colada que en el acero de equilibrio; a la temperatura de pre-calentamiento de 50 °C el acero de colada tiene sus temperaturas pico a 779.3 y 935.1 °C, mientras que en el acero de equilibrio se encuentran en 769.2 y 890.8 °C para T_{f-I} y T_{f-II} , respectivamente. Por su parte, a la temperatura de pre-calentamiento de 650 °C, este fenómeno se repite, teniendo el acero de colada temperaturas pico a 792.5 y 937.1 °C, con respecto a 783.5 y 902.5 °C del acero de equilibrio para T_{f-I} y T_{f-II} , respectivamente. En general, el acero de colada tiene temperaturas de máxima rapidez de transformación más altas, sugiriendo que requiere una mayor cantidad de energía para llevar a cabo la formación de austenita. También se puede observar de la misma tabla, que el coeficiente de difusión de carbono en austenita incrementa a medida que aumenta la temperatura pico para cada una de las etapas de formación de austenita, lo cual conlleva a que el tiempo total de transformación disminuya como se indicó en la Figura 5.4 (b), sobre todo para el acero con microestructura de equilibrio donde el tiempo de transformación se reduce a ~500 s.

Tabla 5.2. Temperaturas pico a la máxima rapidez de transformación para cada una de las etapas de formación de austenita en función del tipo de microestructura y temperatura de pre-calentamiento.

Microestructura Inicial	T_p °C	T_{f-I} °C	$\frac{df}{dt}_{T_{f-I}}$ s^{-1}	$D_C^\gamma _{T_{f-I}}$	T_{f-II} °C	$\frac{df}{dt}_{T_{f-II}}$ s^{-1}	$D_C^\gamma _{T_{f-II}}$
Equilibrio	50	769.2	6.5×10^{-4}	8.3×10^{-9}	890.8	3.7×10^{-3}	4.8×10^{-8}
Colada		779.3	7.3×10^{-4}	1.1×10^{-8}	935.1	3.5×10^{-3}	9.2×10^{-8}
Equilibrio	650	783.5	7.0×10^{-4}	1.0×10^{-8}	902.5	5.3×10^{-3}	5.6×10^{-8}
Colada		792.5	1.0×10^{-3}	1.3×10^{-8}	937.1	3.7×10^{-3}	9.5×10^{-8}

Para comprender a detalle los mecanismos de formación de la austenita durante calentamiento continuo es necesario calcular la cinética de transformación. Para esto, se requirió separar por etapas la fracción en volumen total de austenita mostrada en la Figuras 5.4 (a)-(b). Las Figuras 5.5 (a)-(d) muestran la fracción en volumen de austenita formada por etapas para cada una de las temperaturas de pre-calentamiento en función de la microestructura inicial. A simple vista se observa que las curvas asociadas a la etapa I no siguen un comportamiento completamente sigmoideal, indistintamente de la temperatura de pre-calentamiento, pero presentan la misma tendencia observada en las curvas de fracción total, con la ventaja que son exclusivas de la etapa a analizar y, por consiguiente, la información cinética que pueda obtenerse es únicamente de la etapa, lo mismo ocurre en la etapa II. A partir de separación de datos es posible realizar un ajuste de regresión no-lineal mediante la ecuación (3.1) con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos k y n del modelo difusivo de JMA. Los resultados del ajuste no-lineal (*líneas discontinuas rojas*) se muestran traslapados en las mismas figuras, es posible apreciar que la regresión para ambos aceros, con microestructura inicial de equilibrio y colada, concuerda puntualmente con los datos experimentales hasta los ~ 100 s, independientemente de la temperatura de pre-calentamiento, a partir de este punto se refleja un ligero desajuste al fin de la etapa sobre todo en la fracción del acero con microestructura de equilibrio debido al mecanismo de pinzamiento de partículas durante la formación de austenita, el cual no está definido

claramente. Cabe señalar, que el pinzamiento representa la parte final de la curva sigmoideal y se relaciona con la obstrucción de partículas durante el crecimiento de una nueva fase.

Por su parte, también es posible apreciar el ajuste de la regresión no-lineal en la etapa II donde se observa un desajuste muy evidente tanto en la primera como en la última parte de la curva, siendo mayor en las curvas de fracción del acero con microestructura de colada. Este desfase se debe principalmente a la forma de la curva, la cual no sigue un comportamiento completamente sigmoideal al tratarse de una transformación de dos etapas, sin embargo, los resultados permiten obtener los parámetros cinéticos como una primera aproximación, cuyos valores se indican en la Tabla 5.3, para cada una de las etapas de formación de los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada a las temperaturas de pre-calentamiento de 50 y 650 °C.

La Tabla 5.3, muestra los valores de los parámetros cinéticos k y n , para cada una de las etapas de formación de austenita, recordando que el parámetro k , es un valor asociado a la rapidez de nucleación y crecimiento, mientras que el parámetro n o exponente de crecimiento de Avrami, se asocia a la rapidez y al sitio preferencial de nucleación. Para la etapa I se aprecia que el parámetro cinético k , del acero con microestructura inicial de colada, es mayor en al menos un orden de magnitud en comparación al acero con microestructura de equilibrio, lo cual indica que existe una mayor fuerza motriz para llevar a cabo los mecanismos de nucleación, crecimiento y pinzamiento de los nuevos granos de austenita, que se generan a partir de la descomposición de perlita debido a la micro-segregación de los elementos de aleación en el acero colado. De igual forma, es posible apreciar que la temperatura de pre-calentamiento de 650 °C incide ligeramente sobre el valor del parámetro k , haciendo que disminuyan ligeramente para cada uno de los aceros. Esto sugiere que a una mayor temperatura de pre-calentamiento se promueve la difusión de los elementos de aleación, haciendo que la microestructura sea más homogénea químicamente y por consiguiente la rapidez de transformación disminuya.

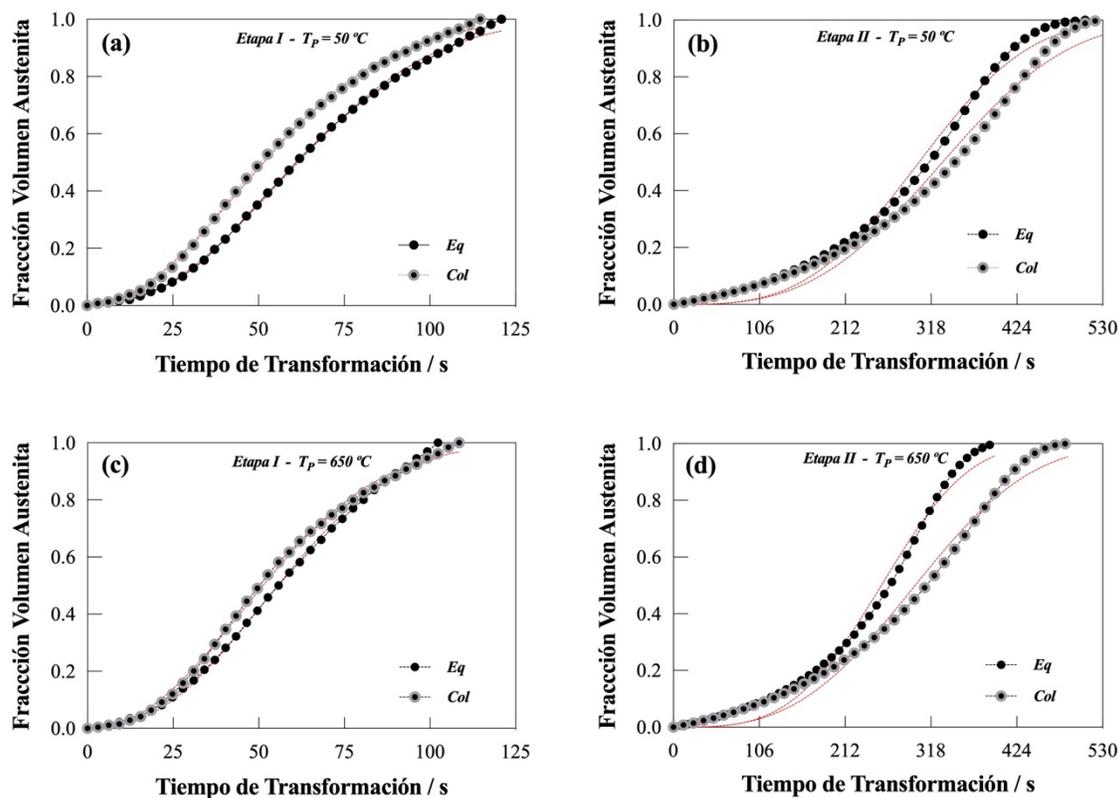


Figura 5.5. Fracción en volumen de austenita con línea de regresión a partir de la ecuación JMA, para cada una de las etapas de formación de austenita a las temperaturas de pre-calentamiento de 50 °C (a)-(b) y 650 °C (c)-(d) para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada.

Tabla 5.3. Valores de los parámetros cinéticos k y n , para cada una de las etapas de formación de austenita en función del tipo de microestructura y temperatura de pre-calentamiento.

Microestructura Inicial	T_p °C	k_I	n_I	R_I^2	k_{II}	n_{II}	R_{II}^2
Equilibrio	50	6.1×10^{-5}	2.264	0.9990	5.6×10^{-9}	3.258	0.9896
Colada		2.4×10^{-4}	2.012	0.9991	1.0×10^{-8}	3.098	0.9850
Equilibrio	650	5.3×10^{-5}	2.355	0.9981	3.0×10^{-9}	3.467	0.9869
Colada		1.5×10^{-4}	2.135	0.9987	2.0×10^{-8}	3.042	0.9855

Por otro lado, el parámetro cinético n para el acero con microestructura inicial de equilibrio (etapa I), presenta valores cercanos a ~ 2.3 , cambiando ligeramente de 2.26 a 2.35 al aumentar la temperatura

de pre-calentamiento. Esto indica que el mecanismo de nucleación se vuelve por así decir menos preferente a nuclear en los bordes de grano al tender hacia valores de 3, que de acuerdo a las reglas de rapidez de nucleación de Cahn [53], [54], esto hace referencia a que el modo de nucleación es del tipo saturación de sitios y que valores de n igual a 3 indican nucleación en los puntos cuádruples de grano (esquinas), n igual a 2 en las uniones triples (bordes) y n igual a 1 a las caras de grano (superficies). En cuanto al acero con microestructura de colada ocurre algo similar, el valor del parámetro n cambia de 2.01 a 2.13, teniendo la misma tendencia que el acero con microestructura de equilibrio, pero con valores de menor magnitud. A pesar de que todas las condiciones estudiadas tienen valores cercanos a 2, es posible apreciar como el acero con microestructura inicial de equilibrio tiene valores ligeramente más altos de n , indicando a que posiblemente se presenten otras disposiciones en los sitios de nucleación.

Por su parte, durante la etapa II de formación de austenita, se puede apreciar que el parámetro k mantiene la misma tendencia que en la etapa I, es decir, los valores son más altos en el acero con microestructura inicial de colada con respecto al de equilibrio, lo cual sugiere una mayor rapidez de transformación. Sin embargo, los valores de k disminuyen notablemente en la etapa II en al menos 4 ordenes de magnitud, principalmente por el tiempo de transformación, el cual se incrementa de 5 veces el tiempo total de transformación de la etapa I. Por otro lado, el valor del parámetro cinético n es muy cercano a 3 para el acero con microestructura inicial de colada, sin importar el valor de la temperatura de pre-calentamiento, pero en el caso del acero con microestructura de equilibrio, el valor de n aumenta ligeramente de 3.2 a 3.4, pero en ambos casos el valor de n se incrementa de ~ 2 a ~ 3 en la segunda etapa; los cambios en el valor de n se atribuyen principalmente a cambios en el modo y en el sitio preferencial de nucleación. Retomando nuevamente las leyes de rapidez de nucleación de Cahn [53] y el tipo de transformación durante la formación de austenita a partir de ferrita pro-eutectoide [14], [30], se puede inferir que el modo de nucleación cambia de saturación de sitios con nucleación en los bordes a saturación de sitios con crecimiento controlado por la intercara sobre

puntos cuádruples (esquinas de grano). A pesar de que los valores de n son mayores a 3 en la etapa II, las leyes de nucleación de Cahn no son completamente exhaustivas en cuanto a la magnitud de este valor, dado que pueden existir factores externos que lo modifiquen tales como la presencia de defectos microestructurales (vacancias, dislocaciones, poros) o químicos (intermetálicos, inclusiones, óxidos).

La Figura 5.6 (a)-(d) muestra las microestructuras finales en función a la temperatura de pre-calentamiento de 50 y 650 °C para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada. En la Tabla 5.4 se indica el porcentaje de fases, el tamaño de grano ferrítico y la microdureza Vickers para cada una de las probetas de acero con distinta microestructura inicial y temperatura de pre-calentamiento: 50, 250, 450 y 650 °C. De las figuras, se puede apreciar que la microestructura final en ambos aceros está compuesta principalmente por granos equiaxiales de ferrita, así como por granos de perlita. En el caso del acero con microestructura inicial de equilibrio, la microestructura prácticamente permanece sin cambios ya que sólo se reduce ligeramente el tamaño de grano ASTM a 8.5 G con respecto al tamaño inicial de 9 G. También se puede observar como la microestructura de colada desaparece después del ciclo térmico, indistintamente de la temperatura de pre-calentamiento aplicada, además de presentar un ligero crecimiento de grano, cambiando de un tamaño ASTM de 8 a 7.5 G, al modificar la temperatura de pre-calentamiento de 50 a 650 °C. Asimismo, se puede observar como el acero de colada, en general, tiene un tamaño de grano ferrítico ligeramente más grande con respecto al acero con microestructura inicial de equilibrio, lo cual incide sobre los valores de microdureza medidos para cada una de las condiciones establecidas; es decir, la microdureza final del acero con microestructura inicial de equilibrio es mayor que la del acero con microestructura de colada, alrededor de ~150 y ~110 HV_{0.2/15}, para cada uno de los aceros, respectivamente. De manera general, no se aprecia un efecto importante de la temperatura de pre-calentamiento sobre la microdureza del acero, habiendo únicamente cambios por el tipo de microestructura inicial, que bien podrían atribuirse a la composición química del acero; en otras

palabras, la composición química del acero de colada presenta una menor cantidad de elementos de aleación, principalmente silicio y manganeso, los cuales se consideran elementos altamente endurecedores de la fase ferrítica, lo cual provoca que la microdureza del acero de colada disminuya en comparación a la de equilibrio.

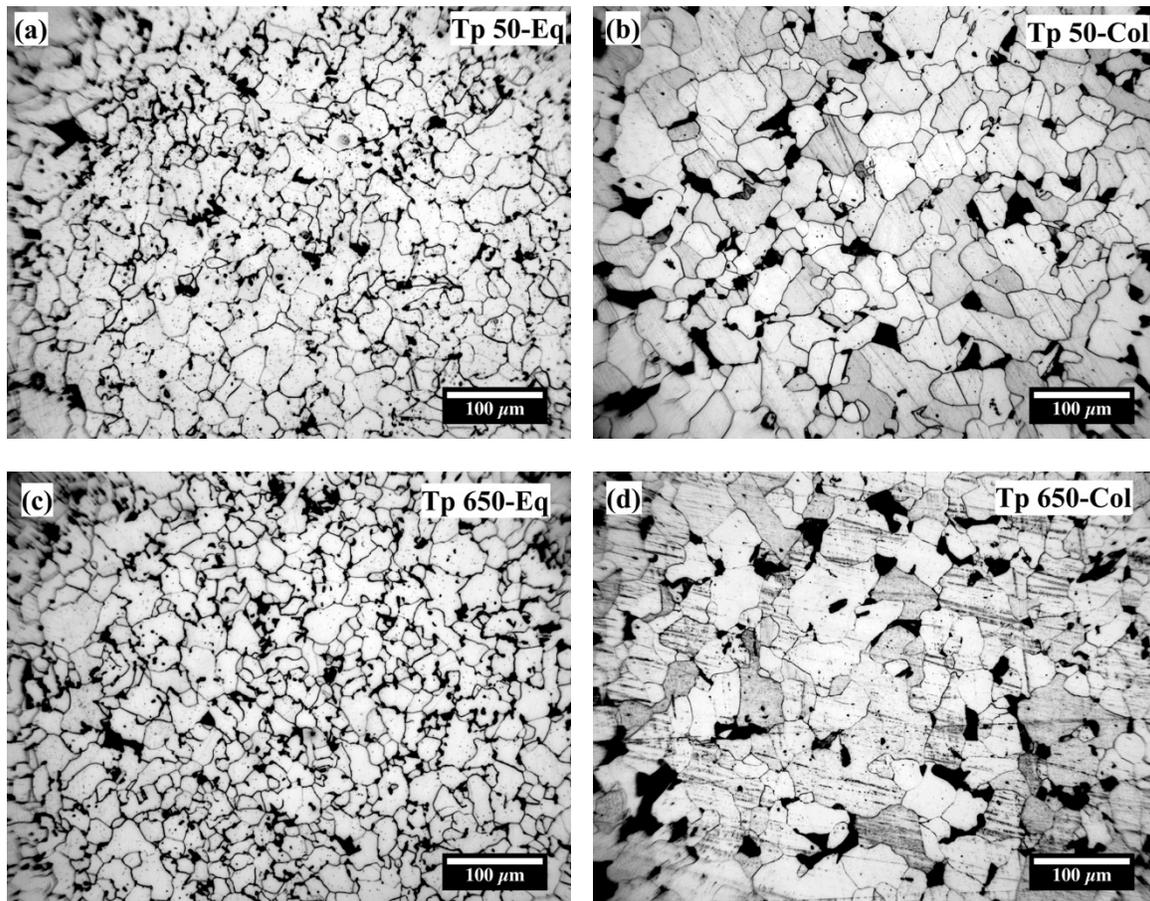


Figura 5.6. Microestructuras finales del acero de bajo-carbono atacadas con Nital 3 durante 8 segundos a distinta temperatura de pre-calentamiento: (a) 50 °C-equilibrio, (b) 50 °C-colada, (c) 650 °C-equilibrio y (d) 650 °C-colada.

Tabla 5.4. Porcentaje de fases, tamaño de grano ferrítico y microdureza de las probetas de acero con microestructura de equilibrio y de colada en función de la temperatura de precalentamiento.

Microestructura Inicial	$\frac{T_p}{^\circ C}$	Porcentaje de Fases		Tamaño	Microdureza HV0.2/15
		Ferrita	Perlita	Grano G	
Equilibrio	50	96.65	3.35	8.5	144.00 ± 9.75
Colada		95.36	4.64	8.0	111.50 ± 4.32
Equilibrio	250	94.83	5.17	8.5	150.00 ± 6.88
Colada		93.25	6.75	8.0	109.81 ± 7.58
Equilibrio	450	95.41	4.39	8.0	147.50 ± 7.25
Colada		93.73	6.27	8.0	123.75 ± 8.36
Equilibrio	650	94.26	5.74	8.5	136.77 ± 7.43
Colada		94.80	5.20	7.5	114.90 ± 4.48

5.3 Energías de activación

Las Figuras 5.7 (a)-(d) muestran el comportamiento dilatométrico de un acero de bajo carbono con microestructura inicial de equilibrio (ferrita + perlita) y estructura de colada con distinta rapidez de calentamiento: 19 (a), 30 (b), 40 (c) y 50 (d) $^\circ C \text{ min}^{-1}$. De las figuras se aprecia la deformación por dilatación ε_d y su primera derivada respecto a la temperatura $d\varepsilon_d/dT$ para cada una de las microestructuras iniciales y su respectiva rapidez de calentamiento. Se observa que el inicio de formación de austenita, indicado por la temperatura AcI_s , se recorre a temperaturas más elevadas conforme se incrementa la rapidez de calentamiento. Para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada, la temperatura de inicio de transformación cambia de 752.10 a 787.8 $^\circ C$ y de 766.50 a 833.50 $^\circ C$, respectivamente, al incrementar la rapidez de calentamiento de 19 a 50 $^\circ C \text{ min}^{-1}$, tal como se indica en la Tabla 5.5. Esto mismo sucede con la temperatura de fin de descomposición de perlita AcI_f en la que también existe un incremento progresivo a medida que aumenta la rapidez

de calentamiento de $19 \text{ a } 50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, para el acero con microestructura inicial de equilibrio esta temperatura pasa de $784.77 \text{ a } 826.80 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que en el de colada de $803.35 \text{ a } 869.20 \text{ }^\circ\text{C}$. Por su parte, en el acero con microestructura inicial de equilibrio la temperatura crítica Ac_3 se mantiene prácticamente sin cambios al permanecer en $943 \text{ }^\circ\text{C}$ a pesar del cambio en la rapidez de calentamiento, mientras que en el acero de colada sigue habiendo un incremento en esta temperatura al pasar de $969.75 \text{ a } 1001.30 \text{ }^\circ\text{C}$.

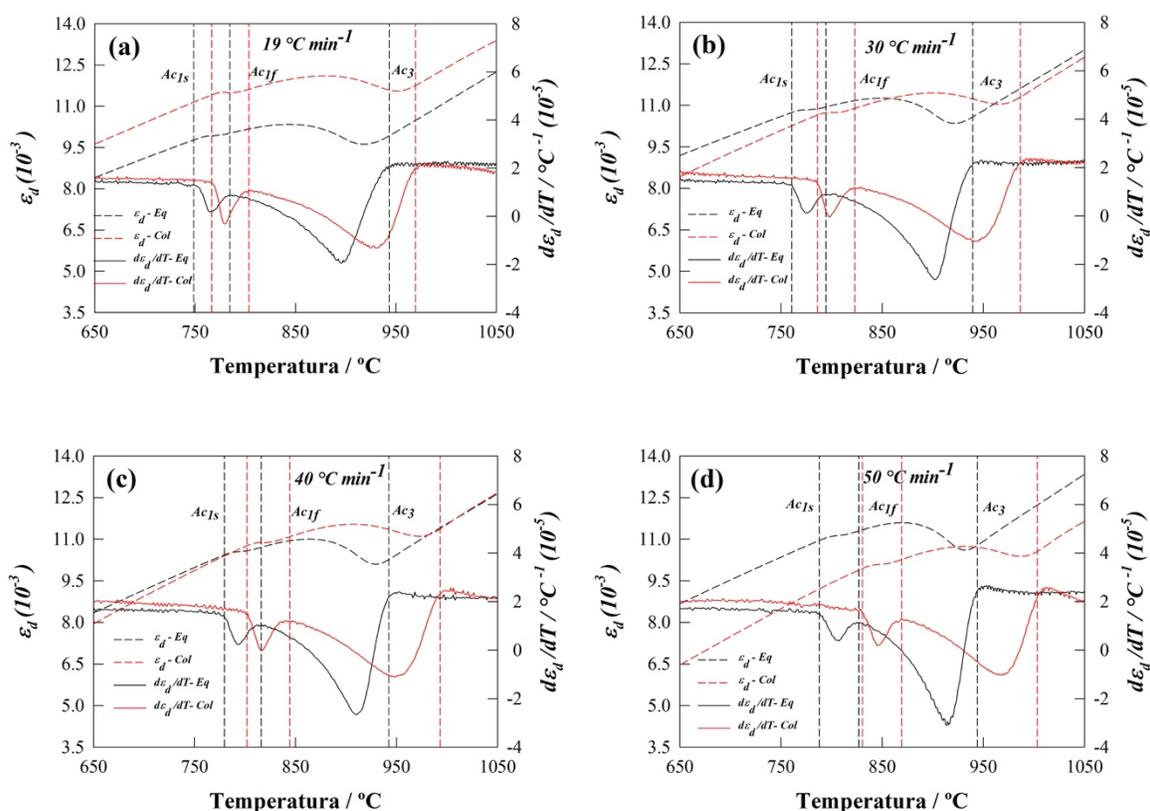


Figura 5.7. Comportamiento dilatométrico de los aceros con distinta microestructura inicial (equilibrio y colada) y rapidez de calentamiento: 19 (a) , 30 (b) , 40 (c) y 50 (d) $^\circ\text{C min}^{-1}$.

El comportamiento de las curvas dilatométricas mostrado en la Figura 5.7 se puede atribuir a la inercia térmica del proceso de calentamiento, lo cual propicia que las temperaturas críticas $Ac1_s$, $Ac1_f$ se recorran a temperaturas más altas a medida que se incrementa la rapidez de calentamiento. De igual

forma, a mayor temperatura, mayor magnitud del coeficiente de difusión de carbono en austenita D_C^{γ} , haciendo que la transformación se lleve a cabo en un intervalo de temperaturas más corto y propiciar que el acero con microestructura de equilibrio mantenga la temperatura $Ac3$ constante. Por su parte, se observa que para el acero con microestructura de colada la temperatura $Ac3$ sigue incrementándose conforme aumenta la rapidez de calentamiento, lo cual se puede deber a la microsegregación generada durante el proceso de solidificación del acero, lo cual dificulta la difusión del carbono en los límites de grano por obstrucción atómica, retrasando así el fin de transformación de ferrita en austenita. En la Tabla 5.5 se indican cada una las temperaturas críticas promedio de formación de austenita, así como las temperaturas de sobrecalentamiento para los aceros de bajo carbono con microestructura inicial de equilibrio y de colada a distinta rapidez de calentamiento.

Tabla 5.5 Temperaturas críticas de transformación en función de la temperatura de pre-calentamiento para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.

<i>Microestructura inicial de equilibrio</i>						
$\frac{T_p}{^{\circ}C}$	$\frac{Ac1_s}{^{\circ}C}$	$\frac{Ac1_f}{^{\circ}C}$	$\frac{Ac3}{^{\circ}C}$	$\frac{\Delta T_I}{^{\circ}C}$	$\frac{\Delta T_{II}}{^{\circ}C}$	$\frac{\Delta T_T}{^{\circ}C}$
19	748.83 ± 6.18	784.77 ± 4.37	943.50 ± 4.13	35.94	158.73	194.67
30	761.25 ± 1.20	796.70 ± 3.25	938.70 ± 0.84	35.45	142.00	177.45
40	778.70 ± 1.60	816.80 ± 0.77	942.94 ± 1.10	38.10	126.14	164.24
50	788.15 ± 2.15	826.80 ± 0.69	943.80 ± 0.45	38.65	117.00	155.65
<i>Microestructura inicial de colada</i>						
$\frac{T_p}{^{\circ}C}$	$\frac{Ac1_s}{^{\circ}C}$	$\frac{Ac1_f}{^{\circ}C}$	$\frac{Ac3}{^{\circ}C}$	$\frac{\Delta T_I}{^{\circ}C}$	$\frac{\Delta T_{II}}{^{\circ}C}$	$\frac{\Delta T_T}{^{\circ}C}$
19	766.50 ± 3.11	803.35 ± 1.20	969.75 ± 1.20	36.85	166.40	203.25
30	789.55 ± 0.80	823.90 ± 1.12	986.30 ± 0.26	34.35	162.40	196.75
40	800.33 ± 0.66	844.97 ± 0.28	992.45 ± 0.91	44.64	147.48	192.12
50	826.50 ± 3.36	867.60 ± 2.35	1001.30 ± 1.3	41.10	133.70	174.80

De la Tabla 5.5 es posible apreciar el comportamiento de los intervalos de temperatura a cada rapidez de calentamiento para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada.

De manera general, es posible apreciar que a medida que se incrementa la rapidez de calentamiento, la diferencia de sobrecalentamiento de la segunda etapa de formación ΔT_{II} y la diferencia total ΔT_T disminuyen. Al incrementar la rapidez de calentamiento de 19 a 50 °C min⁻¹, el ΔT_{II} pasa de 158.73 a 117.00 °C en el acero de equilibrio, mientras que en el de colada cambia de 166.40 a 133.70 °C. Por su parte, el ΔT_T del acero con microestructura inicial de equilibrio disminuye de 194.67 a 155.65 °C, y el de colada de 203.25 a 174.80 °C. Las diferencias de sobrecalentamiento indican que el intervalo de temperaturas en los cuales se lleva a cabo la formación de austenita es menor conforme se incrementa la rapidez de calentamiento debido nuevamente a que el D_C^Z se incrementa a mayores temperaturas, ver Tabla 5.6. Por otra parte, se observa que el acero con microestructura inicial de colada tiene valores más altos de sobrecalentamiento con respecto al de equilibrio, esto indica que para el acero de colada la transformación se lleva a cabo en un mayor intervalo de temperaturas. Una vez determinadas las temperaturas críticas de formación se construyeron los diagramas de transformación de calentamiento continuo (CHT: Continuous Heating Transformation) para el intervalo de rapidez de calentamiento entre 19 y 50 °C min⁻¹. La Figura 5.8 muestra los diagramas CHT para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada.

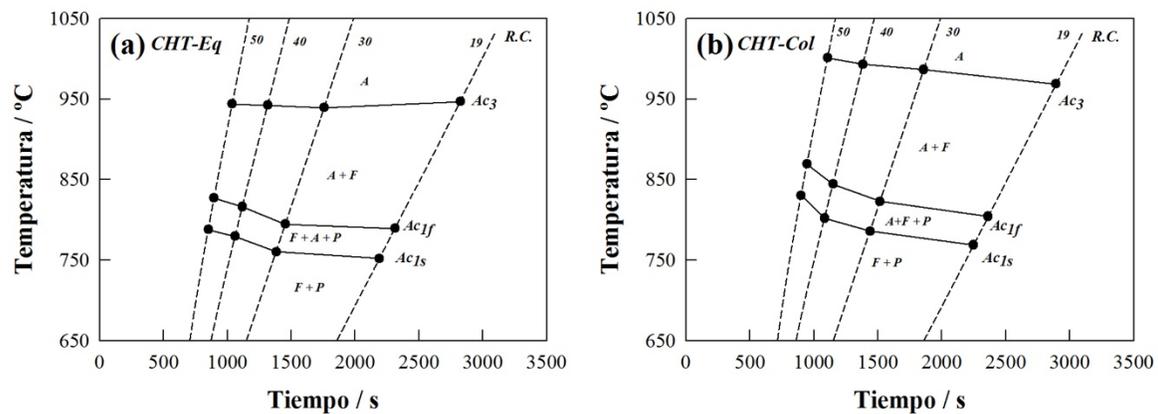


Figura 5.8. Diagramas de transformación de calentamiento continuo para los aceros con microestructura inicial de equilibrio (a) y de colada (b) para el intervalo de rapidez de calentamiento entre 19 y 50 °C min⁻¹.

De los diagramas CHT es posible apreciar que conforme aumenta la rapidez de calentamiento, el tiempo en completar la transformación disminuye. Por ejemplo, al incrementar la rapidez de calentamiento de 19 a 50 °C min⁻¹ el acero con microestructura inicial de equilibrio pasa de un tiempo de 2812 a 1039.5 segundos, mientras que el acero de colada cambia de 2899 a 1108 segundos. De igual forma, se observa que a medida que aumenta la rapidez de calentamiento, la extensión de formación de austenita ΔT_T disminuye, conforme a lo reportado en la Tabla 5.5. Por otra parte, los diagramas CHT delimitan las diversas zonas de transformación por etapas, las cuales se dividen entre cada una de las temperaturas críticas de transformación. Por debajo de la temperatura crítica $Ac1_s$ se encuentra la zona de estabilidad del campo ferrítico compuesta por ferrita y perlita (F+P). Posteriormente, en el intervalo de temperatura entre $Ac1_s$ y $Ac1_f$ se presenta la primera zona de formación de austenita asociada a la descomposición de perlita en austenita, constituida principalmente por ferrita proeutectoide proveniente de la descomposición de perlita, perlita, ferrita y austenita proeutectoide (F+P+A). Por otra parte, al cruzar la temperatura $Ac1_f$, se localiza la zona intercrítica entre las temperaturas $Ac1_f$ y $Ac3$, formada por ferrita y austenita proeutectoide (F+A).

Finalmente, al cruzar la última temperatura crítica Ac_3 se ubica la zona de estabilidad del campo austenítico donde sólo se encuentra la austenita (A).

Por su parte, en las Figuras 5.9 (a)-(d) se muestran las curvas de rapidez de formación de austenita por etapas en función de la temperatura, para los aceros de equilibrio (*puntos negros*) y colada (*puntos blancos*) a distinta rapidez de calentamiento: 19, 30, 40 y 50 °C min⁻¹. Asimismo, en las figuras se indican las temperaturas pico por etapas a la máxima rapidez de transformación T_{f-I} y T_{f-II} .

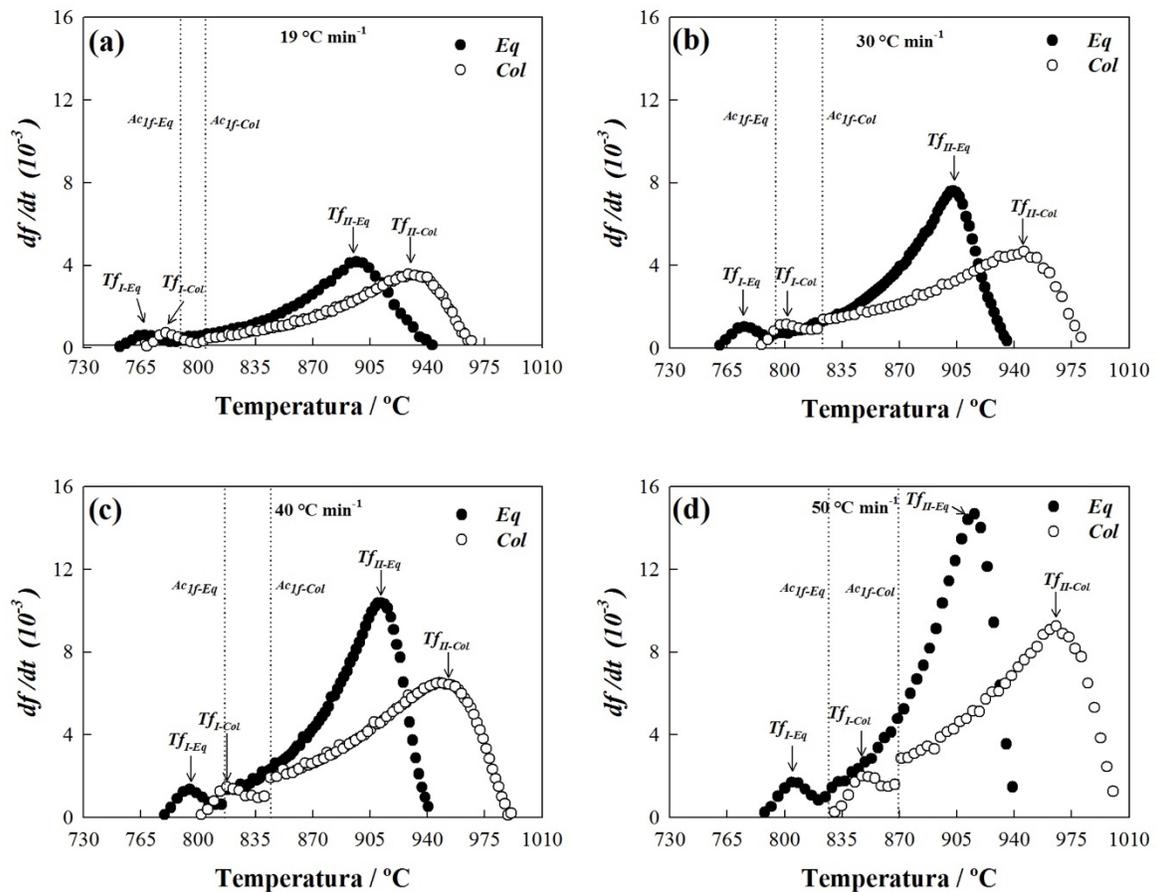


Figura 5.9. Curvas de rapidez de formación total de austenita por etapas para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada a distinta rapidez de calentamiento: 19 (a), 30 (b), 40 (c) y 50 (d) °C min⁻¹

De la Figura 5.9, se puede apreciar como en ambas microestructuras, equilibrio y colada, conforme se incrementa la rapidez de calentamiento, las temperaturas pico se recorren hacia la derecha, es decir,

a temperaturas más altas. De la misma forma, al incrementar la rapidez de calentamiento, se incrementa la rapidez de transformación en ambos aceros respecto a la temperatura pico por etapa debido a la disminución en el tiempo de transformación.

Por otro lado, también se observa que las temperaturas pico T_{f-I} y T_{f-II} para el acero de colada se recorren a temperaturas más altas con respecto al acero de equilibrio, sugiriendo que la transformación se lleva a cabo con una mayor difusividad del carbono en austenita, tal como se indica en los coeficientes de difusión en la Tabla 5.6. Igualmente se puede observar que los valores de rapidez de transformación son muy similares para ambos aceros en la primera etapa de formación de austenita, mientras que en la segunda etapa, el acero con microestructura inicial de equilibrio tiene valores más altos; por ejemplo, la máxima rapidez de transformación de la etapa II a $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ es de $1.4 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ para el acero de equilibrio con respecto a una rapidez de $9.2 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ del acero de colada. Esto se puede deber por la presencia de límites y bordes de grano bien definidos en la microestructura inicial de equilibrio en comparación a los granos no equiaxiales (columnares) de la microestructura de colada. La Tabla 5.6 muestra las temperaturas pico, la máxima rapidez de transformación y el coeficiente de difusión de carbono en austenita por etapas, para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada.

Una vez obtenida la máxima rapidez de formación de austenita por etapas en las temperaturas pico T_{f-I} y T_{f-II} , para cada rapidez de calentamiento en ambos aceros, se calculó la energía de activación utilizando el método de Kissinger y la ecuación (3.2). En la Tabla 5.7 se muestran los valores del $\ln(T_f^2 / \phi)$ por etapas y a distinta rapidez de calentamiento para ambos aceros.

Tabla 5.6. Temperaturas pico a la máxima rapidez de transformación para cada unas de las etapas de formación de austenita en función de la microestructura inicial y de la rapidez de calentamiento.

Microestructura Inicial	$\frac{RC}{^{\circ}C \text{ min}^{-1}}$	T_{f-I} $^{\circ}C$	$\frac{df}{dt}_{T_{f-I}}$ s^{-1}	$D_c^{\gamma} _{T_{f-I}}$	T_{f-II} $^{\circ}C$	$\frac{df}{dt}_{T_{f-II}}$ s^{-1}	$D_c^{\gamma} _{T_{f-II}}$
Equilibrio	19	765.4	6.3×10^{-4}	7.8×10^{-9}	895.6	4.1×10^{-3}	5.2×10^{-8}
Colada		779.3	1.0×10^{-3}	1.1×10^{-8}	931.3	3.4×10^{-3}	8.9×10^{-8}
Equilibrio	30	776.4	1.0×10^{-3}	9.3×10^{-9}	904.8	7.5×10^{-3}	5.8×10^{-8}
Colada		798.3	1.1×10^{-3}	1.5×10^{-8}	940.4	4.5×10^{-3}	9.9×10^{-8}
Equilibrio	40	794.9	1.3×10^{-3}	1.2×10^{-8}	911.0	1.0×10^{-2}	6.3×10^{-8}
Colada		817.4	1.4×10^{-3}	1.9×10^{-8}	948.4	6.5×10^{-3}	1.0×10^{-7}
Equilibrio	50	807.4	1.7×10^{-3}	1.5×10^{-8}	914.8	1.4×10^{-2}	6.6×10^{-8}
Colada		845.9	2.0×10^{-3}	2.9×10^{-8}	965.6	9.2×10^{-3}	1.3×10^{-7}

Tabla 5.7. Valores del $\ln(T_f^2 / \varphi)$ a las temperaturas de máxima rapidez de formación de austenita por etapas para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y colada.

Equilibrio					Colada			
$\frac{RC}{K \cdot s^{-1}}$	$\frac{T_{f-I}}{K}$	$\ln(T_{f-I}^2 / \varphi)$	$\frac{T_{f-II}}{K}$	$\ln(T_{f-II}^2 / \varphi)$	$\frac{T_{f-I}}{K}$	$\ln(T_{f-I}^2 / \varphi)$	$\frac{T_{f-II}}{K}$	$\ln(T_{f-II}^2 / \varphi)$
0.31	1038.55	15.04	1168.75	15.27	1052.45	15.06	1204.45	15.34
0.50	1049.55	14.60	1177.95	14.83	1071.45	14.64	1213.55	14.90
0.66	1068.05	14.35	1184.15	14.55	1090.55	14.39	1221.55	14.62
0.83	1080.55	14.15	1187.95	14.34	1119.05	14.22	1238.75	14.43

De la Tabla 5.7 es posible notar que conforme se incrementa la rapidez de calentamiento, los valores del $\ln(T_f^2 / \varphi)$ disminuyen en ambos aceros, indistintamente de la etapa de formación de austenita.

A partir de datos de la tabla anterior es posible ajustar mediante una regresión lineal los valores del $\ln(T_f^2 / \varphi)$ con respecto a los valores de $1/R \cdot T_f$. La pendiente de esta recta corresponde al valor

de la energía de activación Q para cada una de las etapas. La Figuras 5.10 muestra la energía de activación asociada a la formación de austenita por etapas a distinta rapidez de calentamiento.

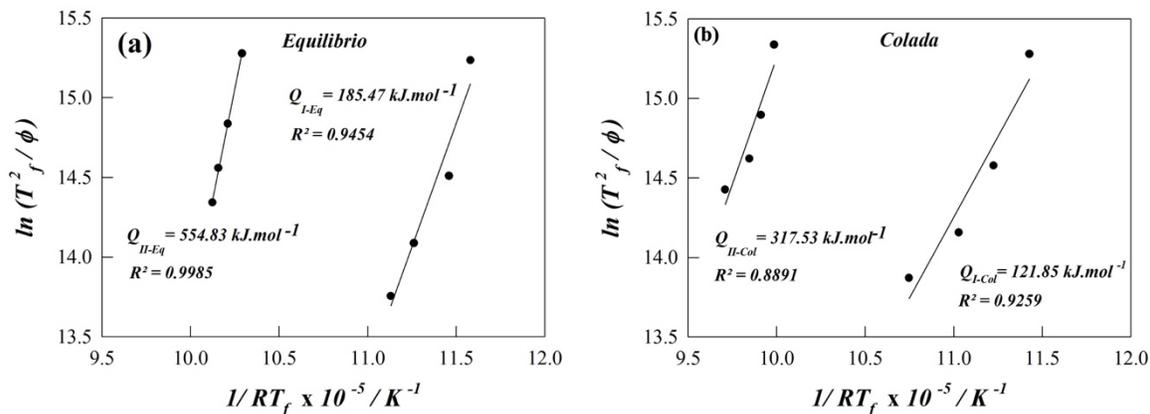


Figura 5.10. Energías de activación calculadas mediante el método de Kissinger para las etapas I y II de formación de austenita para los aceros con microestructura inicial de equilibrio (a) y colada (b).

Las Figuras 5.10 (a)-(b) muestran las energías de activación por etapas y por tipo de microestructura inicial donde es posible observar que los valores de energía de activación de la segunda etapa son mayores con respecto a los de la primera en ambos casos.

En la etapa I, las energías de activación son de 185.47 y 121.85 kJ mol⁻¹ para la microestructura de equilibrio y colada, respectivamente. Estos valores son similares a las energías de activación asociadas a la difusión de carbono en austenita ($Fe-\gamma$), sin embargo, la diferencia entre ambos valores recae en el hecho de que el acero de colada probablemente presenta zonas de segregación por el tipo de solidificación, lo que podría permitir una mayor difusividad del carbono, y por ende una menor energía de activación. Por su parte, en la etapa II, los valores de energía de activación son de 554.83 y 317.53 kJ mol⁻¹ para el acero de equilibrio y colada, respectivamente. En este caso el mecanismo gobernante durante la transformación de fase sigue siendo la difusión de carbono en austenita, sin embargo, los valores son superiores a los valores reportados en la literatura para este tipo de mecanismo y también a los calculados en la etapa I. Este incremento en las energías de

activación está relacionando directamente con la extensión de transformación en la zona intercrítica, la cual se contrae en función de la rapidez de calentamiento en el acero de equilibrio y, por lo tanto, la energía de activación es mayor. Por el contrario, en el acero de colada la extensión de la zona intercrítica se contrae ligeramente, como se observa en el diagrama CHT de la Fig. 5.8 (b), haciendo que la energía de activación sea menor, sin embargo, esto no quiere decir que la rapidez de transformación definida a través del parámetro cinético k sea menor; por ejemplo, en los resultados de la Tabla 5.3, para una temperatura de pre-calentamiento de 50 °C, se observa que el valor de k es mayor para el acero con microestructura de colada que el de equilibrio en la segunda etapa de formación. Asimismo, valores de energía de activación mayores a 200 kJ mol⁻¹ podrían asociarse a una difusión de volumen en lugar de una difusión de borde grano o de superficie libre donde la difusividad es mayor; es decir, una mayor difusividad conlleva a una menor energía de activación.

Cabe señalar, que la energía de activación Q no es completamente constante durante la transformación de una fase [55], por el contrario ésta depende de la fracción en volumen de la nueva fase $Q(f)$, así como de los mecanismos de transformación como la nucleación, crecimiento y pinzamiento [11]. En general, la energía de activación se define a partir de la contribución de la rapidez de nucleación y crecimiento $Q(f) = Q(f)_N + Q(f)_G$. Además, cuando la fracción en volumen es baja la contribución por nucleación es mayor hasta alcanzar la fracción a la máxima rapidez de transformación f_p , donde la rapidez de crecimiento se vuelve el mecanismo controlante hasta concluir la transformación de fase.

5.4 Efecto del tamaño de grano ferrítico

En las Figuras 5.11 (a)-(b) se muestran las microestructuras iniciales del acero con microestructura de equilibrio con distinto tamaño de grano ferrítico: 9 G (15 μm) y 6 G (40 μm). Las microestructuras están compuestas por granos de ferrita y perlita con una distribución en volumen de ferrita de $0.96 \pm$

1.31 y 0.95 ± 0.90 , para el acero con tamaño de grano de 9 y 6 G, respectivamente. En cuanto a la microdureza, el acero con tamaño de grano ferrítico 9G (TGF-9G) tiene una microdureza Vickers de 139.38 ± 7.50 HV0.2/15, mientras que el acero con tamaño de grano 6G (TGF-6G) de 138.88 ± 11.40 HV0.2/15. Cabe señalar, que las microestructuras además de estar compuestas por las fases anteriormente mencionadas presentan granos prácticamente equiaxiales Fig. 5.11 (a). Sin embargo, en la Figura 5.11 (b), la perlita muestra una morfología alargada (en forma de cuña) a lo largo del límite de grano de una ferrita tipo poligonal debido probablemente a la rapidez de enfriamiento y los elementos de aleación, manganeso y silicio, con concentraciones de 1.43 y 0.83 % en peso de cada elemento, respectivamente. Cabe recordar, que las microestructuras iniciales que se presentan en la Fig. 5.11 depende de los parámetros térmicos del ciclo anterior; es decir, de la temperatura y tiempo de austenización, y por ende del tamaño de grano austenítico (TGA), el cual se calculó a partir del modelo semi-empírico de Anelli [56] con los parámetros mencionados, obteniendo un TGA de 33.7 y 381.8 μm , para el acero TGF-9G y TGF-6G, respectivamente. Esta diferencia en el TGA junto con los elementos de aleación propician cambios en las temperaturas críticas de descomposición, haciendo que el diagrama de transformación de enfriamiento continuo se recorra a temperaturas más altas y tiempos más largos, al aumentar el TGA, por lo que al mantener una misma rapidez de enfriamiento de $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, el acero con mayor TGA cruzará una zona de formación de ferrita poligonal, Widmanstätten y/o acicular, de acuerdo a lo reportado por Farrar [57], generando así la morfología descrita en la Fig. 5.11(b).

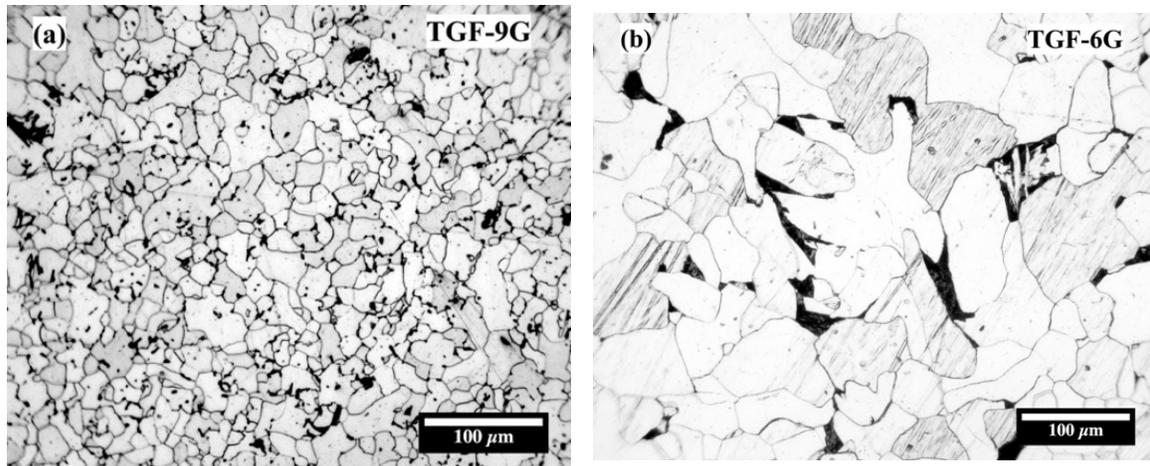


Figura 5.11 Microestructuras iniciales del acero de bajo-carbono atacadas con Nital 3 durante 8 segundos con distinto tamaño de grano ferrítico inicial ASTM: TGF-9G (a) y TGF-6G (b).

Los aceros con distinto tamaño de grano ferrítico inicial se sometieron a ensayos de dilatometría con la finalidad de apreciar los cambios en los mecanismos de formación de austenita para cada una de las condiciones. La Figura 5.12 muestra las curvas dilatométricas del acero de bajo carbono con distinto tamaño de grano ferrítico inicial, en la cual se aprecia la deformación por dilatación ε_d y su primera derivada respecto a la temperatura $d\varepsilon_d/dT$ para cada uno de los aceros con distinto tamaño de grano ferrítico inicial.

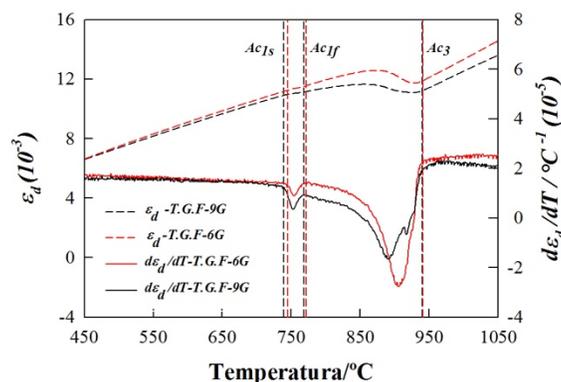


Figura 5.12 Comportamiento dilatométrico a distintos tamaños de grano ferrítico inicial: 9 G (15 μm) y 6 G (40 μm) para el acero con microestructura inicial de equilibrio.

De la Figura 5.12 se aprecia que no existe un cambio significativo en las temperaturas críticas de formación de austenita para los aceros con respecto al tamaño de grano ferrítico inicial. Ambos aceros se comportan de manera similar durante la primera etapa de formación de austenita, sin embargo, existe un cambio en la segunda etapa, el cual se observa en la curva de la primera derivada TGF-9G (*líneas continuas negras*) donde se aprecia una discontinuidad previa a la temperatura $Ac3$. Esto puede indicar un cambio en el mecanismo de formación debido al tamaño de grano, recordando que el acero TGF-9G tiene un tamaño de grano más fino y por ende una mayor cantidad de sitios de nucleación con respecto al acero TGF-6G, por lo que la rapidez de transformación podría ser distinta. Por esto, es conveniente analizar los mecanismos de formación en función a la fracción en volumen, los parámetros cinéticos y la rapidez de transformación. La Figura 5.13 muestra la fracción en volumen de austenita por etapas para los aceros con distinto tamaño de grano ferrítico inicial, así como los parámetros cinéticos obtenidos con el método de Johnson-Mehl-Avrami.

De la Figura 5.13 se aprecia que la fracción en volumen de austenita en la etapa I, del acero TGF-6G, transcurre en un periodo de tiempo menor con respecto al acero TGF-9G, al igual que en la etapa II. Asimismo, se aprecia que la curva del acero TGF-9G en la etapa I no sigue un comportamiento completamente sigmoide, ya que la parte final de la curva muestra un continuo crecimiento, inhibiendo el mecanismo de pinzamiento característico, caso contrario a lo que ocurre en la etapa II, donde la curva muestra un claro pinzamiento. Por otro lado, al acero TGF-6G, muestra un comportamiento típico de la fracción en volumen en ambas etapas, sin embargo, la fracción en volumen en la etapa II se retrasa en los primeros 300 s alcanzando una fracción máxima de ~ 0.18 , punto en el cual se acelera y termina antes que el acero TGF-9G.

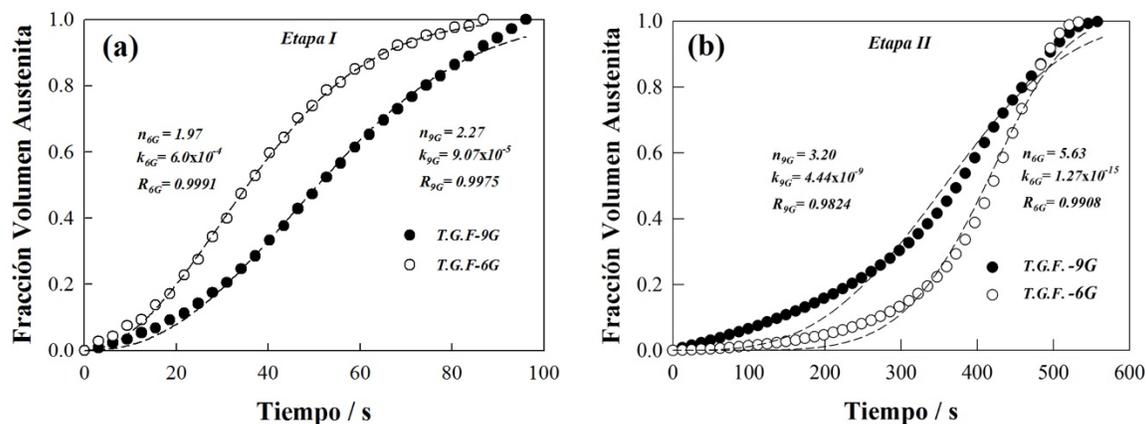


Figura 5.13 Fracción en volumen de austenita por etapas con distinto tamaño de grano ferrítico inicial TGF-9G (15 μm) y TGF-6G (40 μm); etapa I (a) y etapa II (b).

Desde el punto de vista cinético, se observa que el acero TGF-6G tiene un parámetro cinético n de 1.97, mientras que el acero TGF-9G de 2.27 para la etapa I de formación. De acuerdo con las leyes de rapidez de nucleación de Cahn [53], valores de n inferiores a 3 se asocian con un modo de nucleación de saturación de sitios; es decir, se considera que la rapidez de nucleación es igual a cero y que todos los núcleos aparecen al inicio de la transformación. En cuanto a la geometría y sitios de nucleación, las leyes de Cahn indican que valores de $n = 3$ corresponden a puntos cuádruples (esquinas de grano), $n = 2$ a uniones triples (límites de grano) y $n = 1$ a bordes de grano, por lo que se puede inferir que ambos aceros nuclean preferentemente en los límites de grano, teniendo el acero TGF-9G una ligera tendencia a nuclear en las esquinas debido al efecto del tamaño de grano fino. Por otro lado, en la etapa II es posible apreciar que el acero TGF-9G tiene un parámetro n de 3.20, mientras que el acero TGF-6G de 5.63, en este caso el modo de nucleación cambia en ambos aceros y más que un cambio de geometría se refiere a un cambio en la rapidez de nucleación. Con base en leyes de rapidez de Cahn, se espera que valores de $n > 4$ la rapidez de nucleación sea creciente, es decir, un incremento gradual respecto a los núcleos al inicio de la transformación. También para $3 < n < 4$, la rapidez será decreciente en referencia a los núcleos iniciales [53]. En este caso, el acero TGF-6G presenta una rapidez de nucleación creciente durante la transformación de fase, ya que al

inicio de la transformación mantiene una evolución lenta como se observó en la Fig. 5.13 (b), la cual se acelera probablemente por la generación de sitios de nucleación después de los 300 s, haciendo que la transformación termine antes que en el acero TGF-9G, el cual por el valor de n tiene una rapidez de nucleación decreciente. En ambos casos, se considera que la geometría de los sitios de nucleación no cambie respecto a la etapa I, es decir, que se mantengan los sitios preferenciales en los bordes y esquinas de grano. Por último, la rapidez de transformación se analizó a partir de la Figura 5.14, la cual muestra el cambio de la fracción en volumen respecto al tiempo en función de la temperatura para los aceros TGF-6G y TGF-9G.

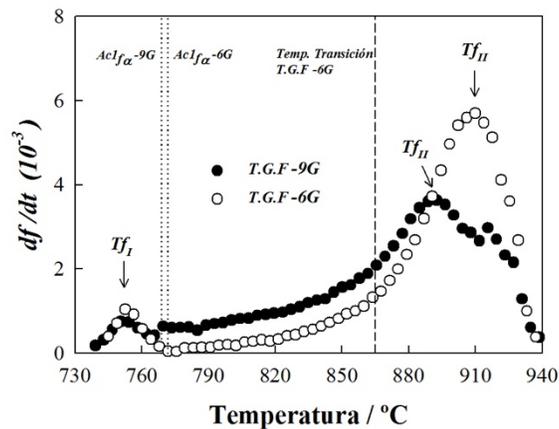


Figura 5.14 Rapidez de formación total de austenita por etapas para los aceros con distinto tamaño de grano ferrítico inicial: TGF-9G (15 μm) y TGF-6G (40 μm) para el acero con microestructura inicial de equilibrio.

La Figura 5.14 muestra el comportamiento de la rapidez de formación de austenita por etapas, de la cual se aprecia que la rapidez de formación de austenita es mayor en la etapa II que en la etapa I en ambos aceros. Además, se observa que el acero TGF-6G tiene valores de máxima rapidez más altos que el acero TGF-9G en ambas etapas. Otra observación recae en el valor de las temperaturas pico T_{f-I} y T_{f-II} ; la temperatura T_{f-I} es muy similar en ambos aceros, sin embargo, la temperatura T_{f-II}^{TGF-6G} se desplaza a temperaturas más altas en el acero TGF-6G debido a la baja rapidez de nucleación que pudiera presentar al inicio de la etapa de acuerdo a los parámetros cinéticos, la cual

se acelera a partir de los ~ 865 °C (*línea vertical discontinua*) hasta alcanzar la temperatura pico T_{f-II}^{TGF-6G} .

Las diferencias en los valores de máxima rapidez de formación, así como en las temperaturas pico se pueden deber a la presencia de múltiples sitios de nucleación en el acero TGF-9G, los cuales facilitan la difusión de carbono en austenita por el área de nucleación de la nueva fase, por lo que la temperatura pico y la máxima rapidez son inferiores en comparación al acero TGF-6G donde se requiere una mayor cantidad de energía para que el carbono difunda debido al tamaño de grano, provocando así que la transformación se lleve a cabo a temperaturas más altas para promover la difusión de carbono en austenita. La Tabla 5.8 muestra las temperaturas pico y la máxima rapidez de formación, así como los coeficientes de difusión de carbono en austenita a las temperaturas pico T_{f-I} y T_{f-II} , para cada tamaño de grano ferrítico inicial.

Tabla 5.8. Temperaturas pico a la máxima rapidez de formación para cada una de las etapas de formación de austenita en función del tamaño de grano ferrítico inicial.

$\frac{d_\alpha}{G}$	$\frac{T_{f-I}}{^\circ C}$	$\frac{df}{dt}_{T_{f-I}}$ s^{-1}	$\frac{T_{f-II}}{^\circ C}$	$\frac{df}{dt}_{T_{f-II}}$ s^{-1}
9G	752.5	7.5×10^{-4}	894.5	3.6×10^{-3}
6G	753.7	1.0×10^{-3}	911.9	5.7×10^{-3}

Por último, en la Figura 5.15 se muestran las microestructuras después del ciclo de recalentamiento del acero con distintos tamaños de grano ferrítico inicial: TGF-9G (a) y TGF-6G (b).

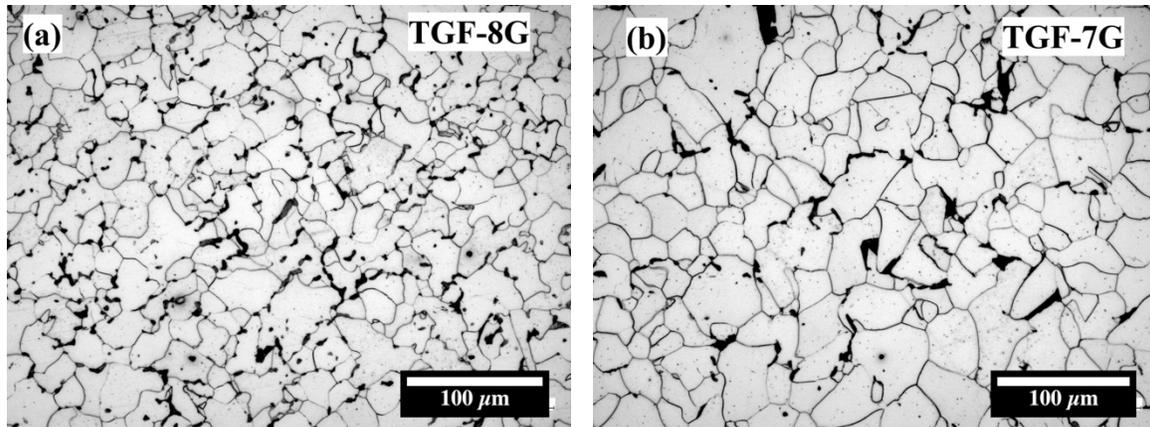


Figura 5.15. Microestructuras de los aceros TGF-9G y TGF-6G posterior al ciclo térmico de recalentamiento atacadas con Nital 3 durante 8 segundos.

La Figura 5.15 muestra las microestructuras de los aceros tratados donde el acero TGF-9G pasa de un tamaño ASTM de 9 a 8G (engrosamiento de grano) y el acero TGF-6G de 6 a 7G (refinamiento de grano), de tal forma, que al pasar por un ciclo de recalentamiento, el tamaño de grano ferrítico se homogeniza a un tamaño entre 7 y 8G debido a que las condiciones de enfriamiento así como la temperatura de austenización son las mismas para ambos aceros.

5.5 Efecto del tiempo y temperatura de austenización sobre la descomposición de austenita

En las Figs. 5.16 (a)-(c) se muestran las curvas dilatómetricas de enfriamiento continuo a distinta temperatura y tiempo de austenización para el acero con microestructura inicial de equilibrio.

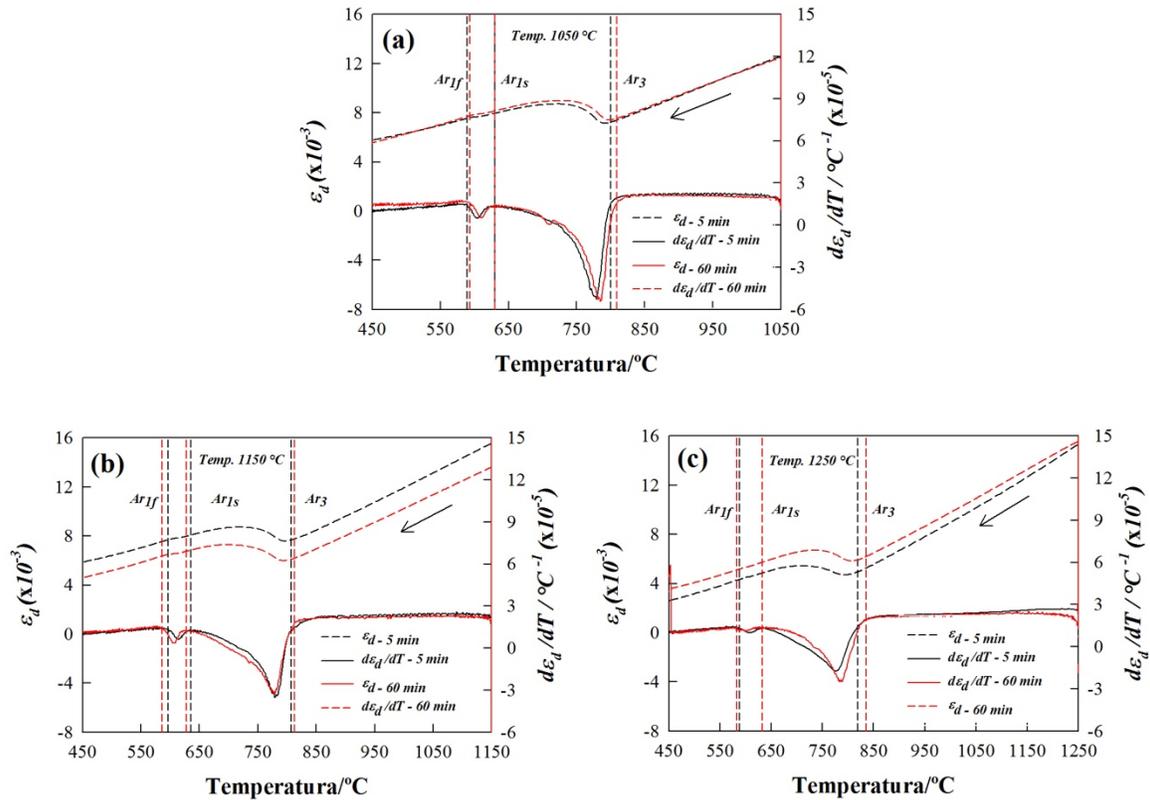


Figura 5.16. Curvas dilatométricas en función del tiempo y la temperatura de austenización para el acero de bajo carbono con microestructura inicial de equilibrio: las líneas negras corresponden a un tiempo de austenización de 5 minutos, mientras que las líneas rojas a un tiempo de 60 minutos.

A partir de las Figuras 5.16 (a-d) se observa un comportamiento muy similar a las curvas dilatométricas de calentamiento continuo, ya que se muestran dos etapas de transformación o descomposición de austenita, indistintamente del tiempo de austenización a distinta temperatura. En este caso la primera etapa, comprendida entre las temperaturas Ar_3 y Ar_{1s} , corresponde a la etapa de formación de ferrita pro-eutectoide sobre los bordes de grano de austenita (primera contracción de la primera derivada-líneas continuas), después de este punto se aprecia una segunda etapa de transformación (segunda contracción de la primera derivada-líneas continuas) entre las temperaturas Ar_{1s} y Ar_{1f} donde inicia el proceso cooperativo de formación de perlita, el cual involucra la separación simultánea de ferrita y cementita para dar paso a la creación de colonias de perlita

orientadas espacialmente en forma laminar. Durante el enfriamiento las temperaturas críticas de descomposición toman otro significado, la temperatura Ar_3 ahora se considera como la temperatura de inicio de formación de ferrita pro-eutectoide, mientras que Ar_{1s} y Ar_{1f} son las temperaturas de inicio y fin de formación de perlita. Por otro lado, al analizar la temperatura de austenización se observa que a medida a que la temperatura aumenta, las temperaturas de descomposición se recorren de manera gradual a valores más altos, lo mismo ocurre al incrementar el tiempo de austenización, acusando un mayor efecto cuando se emplea la temperatura de austenización de 1250 °C. Por otra parte, en las Figuras. 5.17 (a)-(b) se muestran las curvas dilatométricas de enfriamiento continuo a distinta temperatura y tiempo de austenización para el acero con microestructura inicial de colada.

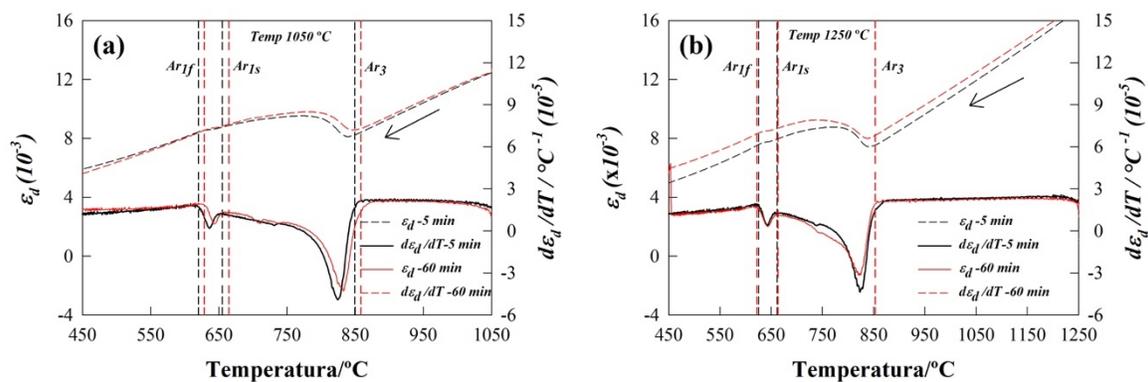


Figura 5.17 Curvas dilatométricas en función del tiempo y la temperatura de austenización para el acero de bajo carbono con microestructura inicial de colada: las líneas negras corresponden a un tiempo de austenización de 5 minutos, mientras que las líneas rojas a un tiempo de 60 minutos.

En este caso solamente se observan las curvas correspondientes a la temperatura de austenización de 1050 y 1250 °C debido a que el efecto de la temperatura y tiempo de austenización sobre las temperaturas de descomposición es menos evidente que en el acero con microestructura de equilibrio. Sin embargo, las temperaturas de descomposición Ar_3 , Ar_{1s} y Ar_{1f} son mayores a las temperaturas del acero con microestructura de equilibrio. En la Tabla 5.9 se indican las temperaturas de

descomposición de austenita en función de tiempo y temperatura de austenización, así como de la microestructura inicial.

Al estudiar el efecto del tiempo y la temperatura de austenización sobre las temperaturas de descomposición, es necesario comprender su influencia en el tamaño de grano austenítico. Se sabe, que el tamaño de grano austenítico incide directamente sobre la cinética de transformación y de forma indirecta sobre las temperaturas de descomposición, así como las propiedades mecánicas finales de un acero [58]. La determinación del tamaño de grano austenítico requiere de procedimientos adicionales como el de carburización u oxidación, reportados en el estándar ASTM E-112 [59]. Sin embargo, para fines prácticos de análisis se puede estimar el tamaño de grano austenítico de forma semiempírica, a partir del modelo de crecimiento de grano reportado por Anelli [56], el cual permite calcular la evolución de crecimiento del grano austenítico bajo condiciones de calentamiento continuo e isotérmicas durante un período de tiempo específico a partir de las siguientes expresiones:

$$d_{\gamma_{i+1}} = k_1 (t^* + \Delta t)^{k_2} \exp\left(-\frac{Q_o}{R \cdot T^{i+1}}\right) \quad (5.3)$$

$$t^* = \left[\frac{d_{\gamma_i}}{k_1 \exp\left(\frac{-Q_o}{R \cdot T^{i+1}}\right)} \right]^{\frac{1}{k_2}} \quad (5.4)$$

Donde T es la temperatura en K, R es la constante universal de los gases, d_γ es el tamaño de grano austenítico promedio en μm , Q_o es la energía de activación, k_1 y k_2 son coeficientes constantes empíricos para un acero de bajo-carbono grado soldadura, Δt es el intervalo de tiempo isotérmico, t^* es el tiempo ficticio que se requiere para estimar el tamaño de grano de d_{γ_i} a una temperatura T^{i+1} . La forma de las expresiones (5.3) y (5.4) siguen un arreglo tipo Arrhenius con el cual es posible correlacionar el crecimiento de grano austenítico en un acero de bajo carbono a partir de la historia

térmica de calentamiento continuo. Al ser una ecuación del tipo exponencial se puede esperar que, a mayor temperatura de calentamiento, mayor será el valor del tamaño de grano, este efecto puede también observarse bajo condiciones isotérmicas donde el efecto del tiempo de permanencia favorece el crecimiento del grano austenítico a diferencia que el comportamiento es potencial; es decir, que a medida que aumenta el tiempo, la tasa de crecimiento será menor.

La Figura 5.18 muestra el comportamiento del diámetro del grano austenítico promedio en función del tiempo y la temperatura de austenización, considerando condiciones combinadas de calentamiento continuo e isotérmicas de acuerdo con las historias térmicas empleadas en las pruebas de dilatometría.

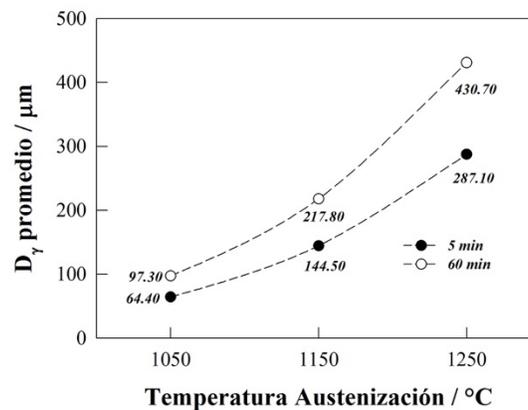


Figura 5.18. Estimación del tamaño de grano austenítico promedio a distintos tiempos y temperaturas de austenización utilizando la correlación semiempírica reportada por Anelli [56].

De la Figura 5.18 es posible apreciar el comportamiento secuencial del tamaño de grano austenítico en función del tiempo y la temperatura de austenización. Se observa que el diámetro promedio mantiene una forma exponencial respecto a la temperatura, contemplando un tiempo de austenización de 5 minutos, en el cual el diámetro promedio cambia de 64.40 a 287.10 μm, esto prevalece al emplear un tiempo de 60 minutos donde el diámetro pasa de 97.30 a 430.70 μm. Estos valores se relacionan de manera directa con el comportamiento de las temperaturas de descomposición indicadas en la Tabla 5.9, donde a mayor tiempo y temperatura de austenización, se obtiene un mayor valor en la

temperatura crítica de inicio de transformación Ar_3 en el acero con microestructura inicial de equilibrio.

El comportamiento observado en la Tabla 5.9 de la temperatura Ar_3 depende del tamaño de grano austenítico y del subenfriamiento definido como la diferencia de temperaturas entre la temperatura de equilibrio Ae_3 y la temperatura de inicio de transformación Ar_3 ($\Delta T_{sub} = Ae_3 - Ar_3$), ver Tabla 5.9, la cual promueve la descomposición de austenita. Esto se puede explicar a partir de la rapidez de nucleación, la cual es menor al interior que en el límite de grano. Además, de que la presencia de precipitados intragranulares depende del tamaño de grano; es decir, en un tamaño de grano fino de austenita, la ferrita que se forma en los límites de grano aumenta rápidamente la concentración de carbono al interior debido a la baja solubilidad del carbono en ferrita, aumentando el subenfriamiento requerido para iniciar la transformación, dificultando la formación de ferrita. Por otro lado, al incrementar la temperatura de austenización, se promueve un menor subenfriamiento debido a que el grano austenítico es mayor, inhibiendo así la saturación de carbono al interior del grano, lo mismo ocurre al aumentar el tiempo de austenización; es decir, un mayor tiempo de austenización conlleva a un menor subenfriamiento, de ahí el comportamiento de la temperatura Ar_3 . En las Figura 5.19 (a)-(b), se muestra el comportamiento del subenfriamiento respecto al tiempo y temperatura de austenización (a), así como la influencia del tamaño de grano austenítico sobre el subenfriamiento (b) para el acero con microestructura inicial de equilibrio. Este tipo observación concuerda con resultados reportados en la literatura en cuanto el efecto del tamaño de grano austenítico sobre el subenfriamiento en aceros con bajo contenido de carbono [12], [60].

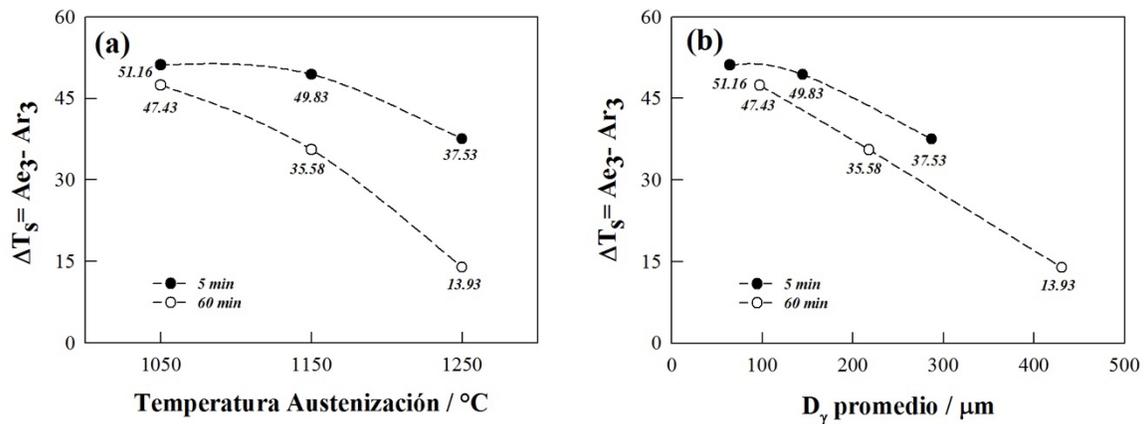


Figura 5.19 Grado de subenfriamiento para la temperatura de inicio de formación de ferrita A_{r3} en función de la temperatura y tiempo de austenización (a), y el tamaño de grano austenítico (b), para el acero con microestructura inicial de equilibrio.

Por otra parte, en los aceros con microestructura inicial de colada no existen variaciones significativas en las temperaturas críticas de transformación, además de que el sentido del subenfriamiento sugiere un sobrecalentamiento; es decir, que no requiere energía adicional para iniciar la formación de ferrita, comportándose como si se tratara de un enfriamiento al equilibrio, situación que no puede ocurrir debido a las condiciones de enfriamiento propuestas, dejando como opción el almacenamiento de energía dentro de la estructura de colada provocada por la segregación durante el proceso de solidificación.

Tabla 5.9 Temperaturas críticas de descomposición de austenita en ferrita-perlita en función de la temperatura y tiempo de austenización para los aceros con microestructura inicial de equilibrio y de colada.

<i>Microestructura inicial de equilibrio.</i>								
T_{γ} °C	t_{γ} min	d_{γ} μm	$Ar3$ °C	ArI_s °C	ArI_f °C	$\Delta T_s = Ae_3^{eq} - Ar3$ °C	$\Delta T_{fmi} = T_{\gamma} - Ar3$ °C	
1050	5	64.40	804.97 ± 4.22	630.73 ± 3.07	592.93 ± 3.70	51.16	245.03	
	60	97.30	812.45 ± 5.30	630.95 ± 1.34	592.30 ± 1.27	43.68	237.75	
1150	5	144.50	806.70 ± 4.74	636.00 ± 0.42	594.75 ± 1.91	49.43	343.30	
	60	217.80	820.55 ± 2.55	631.65 ± 5.59	588.00 ± 2.55	35.58	329.45	
1250	5	287.10	820.00 ± 1.98	636.00 ± 4.81	588.30 ± 0.71	36.13	430.00	
	60	430.70	842.20 ± 7.63	630.70 ± 2.52	584.73 ± 1.50	13.93	407.80	
<i>Microestructura inicial de colada.</i>								
T_{γ} °C	t_{γ} min	d_{γ} μm	$Ar3$ °C	ArI_s °C	ArI_f °C	$\Delta T_s = Ae3 - Ar3$ °C	$\Delta T_{fmi} = T_{\gamma} - Ar3$ °C	
1050	5	64.40	853.00 ± 4.53	654.30 ± 5.80	621.50 ± 4.95	-7.06	197.00	
	60	97.30	859.90 ± 1.70	668.65 ± 4.74	635.65 ± 9.26	-13.95	190.10	
1250	5	287.10	858.75 ± 6.29	669.60 ± 10.61	633.95 ± 11.95	-12.81	391.25	
	60	430.70	852.50 ± 1.56	661.65 ± 2.47	621.00 ± 1.84	-6.56	397.50	

La Figura 5.20 muestra las microestructuras finales del acero con microestructura inicial de equilibrio a distinta condición de tiempo y de temperatura de austenización: 1050 °C-5 min (a), 1050 °C-60 min (b), 1150 °C-5 min (c), 1150 °C-60 min (d), 1250-5 min (e) y 1250 °C-60 min (f).

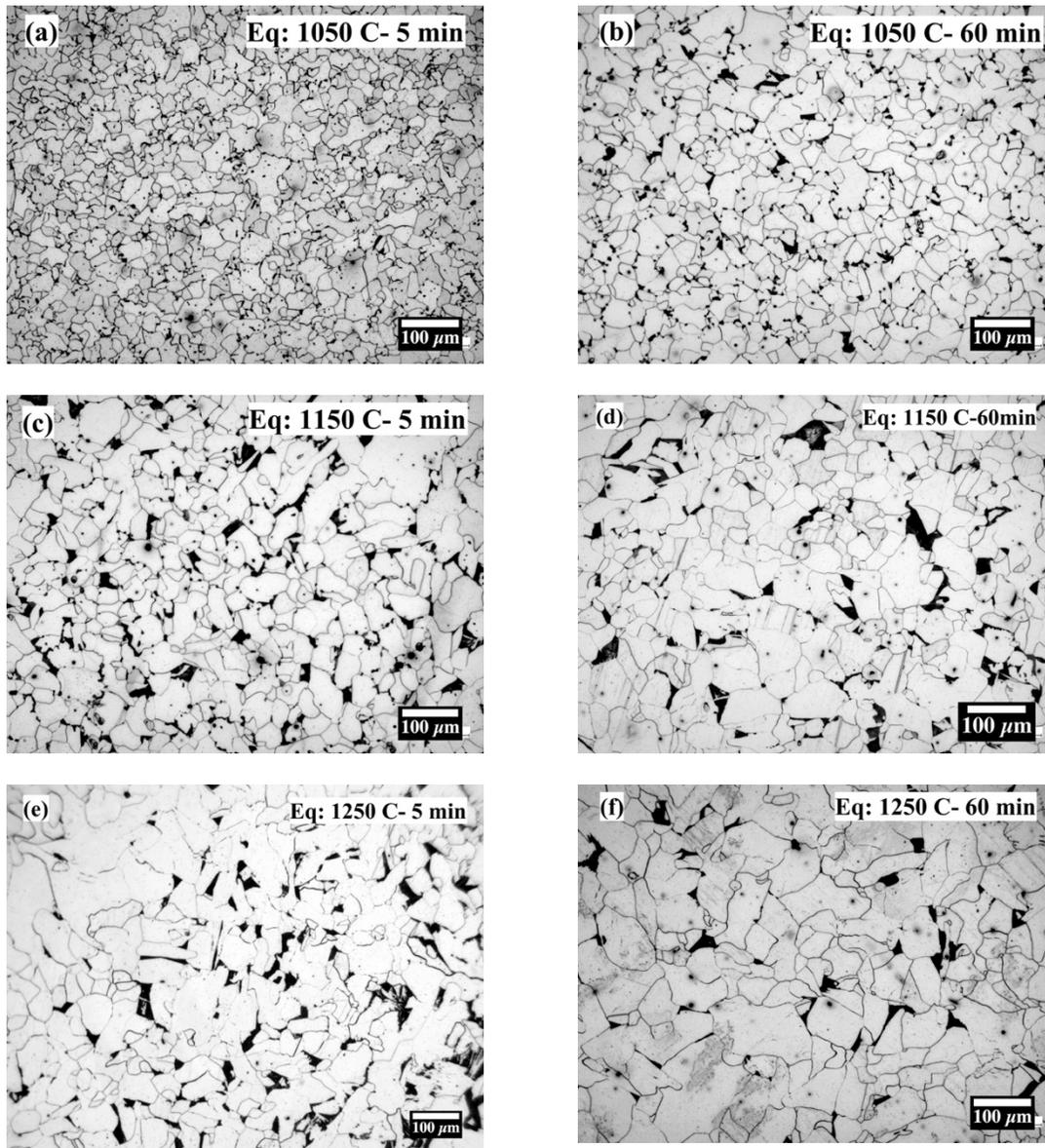


Figura 5.20. Microestructuras finales del acero de bajo-carbono con microestructura inicial de equilibrio atacadas con Nital 3 durante 8 segundos a distinta temperatura y tiempo de austenización: (a) 1050°C-5 min, (b) 1050°C-60 min, (c) 1150 °C -5 min, (d) 1150 °C -60 min, (e) 1250°C-5 min y (e) 1250°C -60min.

La Figura 5.21 muestra las microestructuras finales del acero de colada a las siguientes condiciones: 1050 °C-5 min (a), 1050 °C-60 min (b), 1250-5 min (c) y 1250 °C-60 min (d).

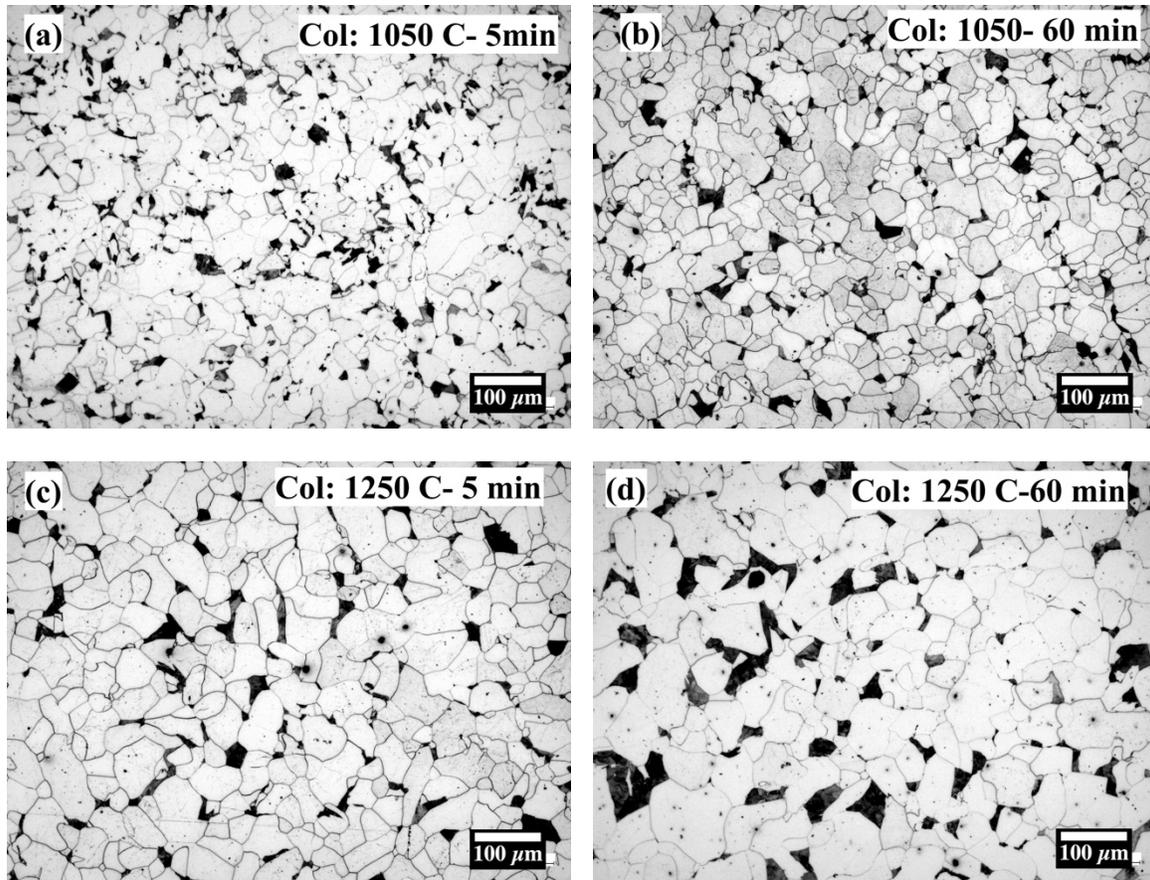


Figura 5.21. Microestructuras finales del acero de bajo-carbono con microestructura inicial de colada atacadas con Nital 3 durante 8 segundos a distinta temperatura y tiempo de austenización: (a) 1050 °C-5 min, (b) 1050°C-60 min, (c) 1250°C-5 min y (d) 1250°C -60 min.

De la Figura 5.20, es posible apreciar la evolución del tamaño de grano del acero de equilibrio a las distintas condiciones de calentamiento y tiempo de permanencia. Se aprecia que conforme el TGA aumenta (ver d_λ en Tabla 5.9) incrementa el tamaño de grano ferrítico. Por ejemplo, a una condición de 1050 °C -5 min se tiene un tamaño de grano ferrítico de 8.5 G, mientras que a 1050 °C-60 min se tiene un tamaño de 8 G. Este incremento en el tamaño de grano ferrítico sigue la misma tendencia paulatina con decrementos de 0.5 G por condición térmica hasta la microestructura a 1250 °C-60 min

(f) con un tamaño de 6 G. Por otro lado, en la Figura 5.21 correspondiente al acero con microestructura inicial de colada, el cambio en el tamaño de grano ferrítico es menos evidente, pasando de 7.5 G para la condición de calentamiento de 1050 °C -5 min a 6G a 1250 °C-60 min, sin embargo los cambios más evidentes se reflejan en los granos de perlita, así como en el porcentaje en volumen total, ya que a una condición de 1050 °C-5 min, el porcentaje de perlita es de 5.90%, el cual incrementa de manera directamente proporcional a la temperatura y tiempo de austenización, pasando a un porcentaje en volumen de perlita de 6.70, 8.20 y 12.50% después de los ciclos térmicos de 1050 °C-60 min, 1250 °C-5 min y 1250 °C-60 min, respectivamente. El aumento en el porcentaje en volumen de perlita se puede explicar debido al crecimiento del tamaño de grano austenítico, el cual promueve una mayor fuerza motriz térmica y proporciona una mayor ventana de tiempo para la transformación, es decir, a pesar de que el ciclo de enfriamiento es el mismo para todos los aceros, las curvas de transformación de enfriamiento continuo (CCT) son distintas debido al tamaño de grano austenítico.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se presentan las siguientes conclusiones:

1. Las curvas dilatométricas de los aceros de equilibrio y colada indican que a la temperatura de pre-calentamiento de 650 °C, las temperaturas críticas $Ac1_s$ y $Ac1_f$ se retrasan en ambos aceros, mientras que la temperatura $Ac3$ ocurre a una temperatura más baja en el acero de equilibrio y ligeramente más alta en el de colada. De igual manera, la temperatura de pre-calentamiento de 650 °C disminuye la extensión de transformación, evidenciada a través de los gradientes de sobrecalentamiento.
2. El acero con microestructura inicial de colada tiene temperaturas de transformación más altas con respecto al de equilibrio, debido a que la forma de los granos del acero de colada dificulta la difusión del carbono en austenita.
3. Las curvas de fracción en volumen y de rapidez de transformación muestran que el acero de equilibrio transforma en un intervalo de tiempo menor de manera indistinta de la temperatura de pre-calentamiento. Mientras que, el acero de colada tiene temperaturas pico Tf_I y Tf_{II} más altas que el acero con microestructura inicial de equilibrio de manera indistinta de la temperatura de pre-calentamiento.
4. La rapidez de calentamiento incide en las temperaturas críticas de formación de austenita $Ac1_s$ y $Ac1_f$ mientras que en el acero con microestructura inicial de equilibrio la temperatura $Ac3$ permanece constante. Por su parte, el acero de colada, la temperatura $Ac3$ se sigue recorriendo a temperaturas más altas conforme incrementa la rapidez de calentamiento debido a que la extensión de transformación es mayor.
5. La presencia de zonas de segregación de elementos de aleación, aunado al coeficiente de difusión de carbono en austenita al cual ocurre la transformación, provocan que el acero con

microestructura inicial de colada tenga una mayor difusividad del carbono y por ende, una menor energía de activación que el acero con microestructura inicial de equilibrio.

6. Los ensayos de dilatometría realizados con distinto tamaño de grano ferrítico inicial muestran que no existen cambios en las temperaturas críticas de formación de austenita, sin embargo, se aprecian cambios en los mecanismos de formación al observar distintos valores en la rapidez y cinética de transformación; el parámetro cinético n indica que el acero TGF-6G en su segunda etapa de formación de austenita. puede presentar una rapidez de nucleación creciente mientras que el TGF-9G una decreciente.
7. En el estudio de la descomposición de austenita a partir de diversos tiempos y temperaturas de austenización, se observa que, para un acero con microestructura inicial de equilibrio, conforme aumenta el TGA y disminuye el subenfriamiento, la temperatura crítica de inicio de formación de ferrita A_{r3} es mayor.
8. En los aceros con microestructura inicial de colada, no se aprecia un efecto directo del tiempo y temperatura de austenización sobre las temperaturas críticas de descomposición de austenita, al tener internamente una alta cantidad de energía producto del proceso de colada.

REFERENCIAS

- [1] F. L. G. Oliveira, M. S. Andrade, and A. B. Cota, “Kinetics of austenite formation during continuous heating in a low carbon steel,” *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 3, pp. 256–261, 2007.
- [2] S. J. Lee, K. D. Clarke, and C. Van Tyne, “An On-Heating Dilation Conversional Model for Austenite Formation in Hypoeutectoid Steels,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 12, pp. 2224–2235, 2010.
- [3] S. J. Lee and K. D. Clarke, “A conversional model for austenite formation in hypereutectoid steels,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 12, pp. 3027–3031, 2010.
- [4] B. Pawłowski, “Determination of critical points of hypoeutectoid steels,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 57, no. 4, pp. 957–962, 2012.
- [5] B. Rivolta, R. Gerosa, and F. Tavasci, “The dilatometric technique for studying sigma phase precipitation kinetics in F55 steel grade,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 132, no. 2, pp. 869–877, 2018.
- [6] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. I General Theory,” vol. 1103, 1939.
- [7] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei,” *J. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, 1940.
- [8] M. Avrami, “Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 2, pp. 177–184, 1941.
- [9] A. Kolmogorof, “Zur Statistik der Kristallisationsvorgänge in Metallen,” *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat.*, vol. 1, no. 3, pp. 355–359, 1937.
- [10] E. & S. M. Porter, David. Kenneth, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 2nd Editio. Springer-Science+Business Media, B.Y., 1992.
- [11] F. Liu, S. J. Song, F. Sommer, and E. J. Mittemeijer, “Evaluation of the maximum transformation rate for analyzing solid-state phase transformation kinetics,” *Acta Mater.*, vol. 57, no. 20, pp. 6176–6190, 2009.
- [12] M. Militzer, R. Pandi, and E. B. Hawbolt, “Ferrite nucleation and growth during continuous cooling,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 27, no. 6, pp. 1547–1556, Jun. 1996.
- [13] O. Vázquez-Gómez, E. López-Martínez, A. I. Gallegos-Pérez, H. Santoyo-Avilés, and H. J. Vergara-Hernández, “Kinetic Study of the Austenite Decomposition During Continuous Cooling in a Welding Steel,” *Miner. Met. Mater. Soc. 2017*, no. Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress, pp. 749–760, 2017.
- [14] F. García-Caballero, C. Capdevila, D. S. Martín, and C. García-De Andrés, “Austenización de aceros con microestructuras diferentes,” *Rev. Metal.*, vol. 40, no. 3, pp. 214–218, 2004.
- [15] B. Pawłowski, “Critical points of hypoeutectoid steel – prediction of pearlite dissolution finish temperature Ac1f,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 49, no. 2, pp. 331–337, 2011.
- [16] B. Pawłowski, “Dilatometric examination of continuously heated austenite formation in hypoeutectoid steels,” *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 54, no. 2, pp. 185–193, 2012.
- [17] J. Zhao, J. Hun, Y. Woo, Z. Jiang, and C. Soo, “Materials Science & Engineering A Enhancing mechanical properties of a low-carbon microalloyed cast steel by controlled heat treatment,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 559, pp. 427–435, 2013.
- [18] K. Hirata, O. Umezawa, and K. Nagai, “Microstructure of Cast Strip in 0.1 mass % C Steels Containing Phosphorus ND (thickness direction) RD (casting direction),” vol. 43, no. 3, pp. 305–310, 2002.
- [19] S. Ge, M. Isac, R. Ian, and L. Guthrie, “Progress in Strip Casting Technologies for Steel ; Technical Developments,” vol. 53, no. 5, pp. 729–742, 2013.

- [20] E. J. (Ma. P. I. for M. R. Mittemeijer, *Fundamental of Materials Science*. Stuttgart: Springer International Publishing, 2010.
- [21] R. Steiner *et al.*, *ASM Handbook*, no. v. 1. ASM International, 1990.
- [22] A. S. M. I. H. Committee, *ASM handbook: Heat treating*. ASM International, 1991.
- [23] A. S. for Metals, A. S. M. H. Committee, and ASM, *Metals Handbook. Vol. 8: Mechanical Testing*, no. v. 8. ASM International, 1985.
- [24] G. Krauss, *Steels. Processing, Structure, and Performance*. 2015.
- [25] S. G. S. Raman and K. A. Padmanabhan, "Influence of martensite formation and grain size on room temperature low cycle fatigue behaviour of AISI 304LN austenitic stainless steel," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 10, no. 7, pp. 614–620, 1994.
- [26] J. D. Verhoeven, *Fundamentos de Metalurgia Física*. Ames, Iowa: Limusa, 1987.
- [27] H. Bhadeshia and R. Honeycombe, *Steels. Microstructure and Properties*. Elsevier, 2006.
- [28] H. Bhadeshia and J. W. Christian, "Bainite in Steels," *Metall. Trans.*, vol. 21A, no. 767, pp. 2–9, 1990.
- [29] D. P. Koistinen and R. E. Marburger, "A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels," *Acta Metall.*, vol. 7, no. 1, pp. 59–60, 1959.
- [30] J. W. CHRISTIAN, "CHAPTER 21 - Characteristics of Martensitic Transformations," in *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, J. W. CHRISTIAN, Ed. Oxford: Pergamon, 2002, pp. 961–991.
- [31] U. R. Lenel, "TTT curves for the formation of austenite," *Scr. Metall.*, vol. 17, no. 4, pp. 471–474, 1983.
- [32] O. Vázquez-Gómez, "Efecto de la rapidez de calentamiento sobre la austenización del hierro dúctil," UNAM, 2014.
- [33] O. Vázquez-Gómez, J. A. Barrera-Godínez, and H. J. Vergara-Hernández, "Kinetic study of austenite formation during continuous heating of unalloyed ductile iron," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 27–31, 2015.
- [34] O. Vázquez-Gómez, A. I. Gallegos-Pérez, E. López-Martínez, H. J. Vergara-Hernández, and J. A. Barrera-Godínez, "Criteria for the dilatometric analysis to determine the transformation kinetics during continuous heating," *J. Therm. Anal. Calorim.*, no. 7449, pp. 24–40, 2018.
- [35] D. San Martín, P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo, and C. García-de-Andrés, "In situ study of austenite formation by dilatometry in a low carbon microalloyed steel," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 10, pp. 926–929, 2008.
- [36] E. López-Martínez, O. Vázquez-Gómez, H. J. Vergara-Hernández, and B. Campillo, "Effect of initial microstructure on austenite formation kinetics in high-strength experimental microalloyed steels," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 22, no. 12, pp. 1304–1312, 2015.
- [37] D. San Martín, T. Cock, A. García-Junceda, F. Caballero, C. Capdevila, and C. de Andrés, "Effect of heating rate on reaustenitisation of low carbon niobium microalloyed steel," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 266–272, 2008.
- [38] E. Ben, F. Hadi, G. Nanesa, and M. Jahazi, "Influence of initial microstructure and grain size on transformation of bainite to austenite in large size forgings," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 0123456789, 2018.
- [39] A. Roósz, Z. Gácsi, and E. G. Fuchs, "Isothermal formation of austenite in eutectoid plain carbon steel," *Acta Metall.*, vol. 31, no. 4, pp. 509–517, 1983.
- [40] M. Ollat, V. Massardier, D. Fabregue, E. Buscarlet, and F. Keovilay, "Modeling of the Recrystallization and Austenite Formation Overlapping in Cold-Rolled Dual-Phase Steels During Intercritical Treatments," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 48, no. 10, pp. 4486–4499.
- [41] M. UMEMOTO, K. HORIUCHI, and I. TAMURA, "Transformation Kinetics of Bainite during Isothermal Holding and Continuous Cooling," *Tetsu-to-Hagane*, vol. 68, no. 3, pp. 461–470, 1982.
- [42] C. I. Garcia and A. J. Deardo, "Formation of austenite in 1.5 pct Mn steels," *Metall. Trans. A*,

- vol. 12, no. 3, pp. 521–530, Mar. 1981.
- [43] A. I. G. Pérez, O. V. Gómez, J. J. L. Soria, H. J. V. Hernández, and E. L. Martínez, *Effect of Silicon Content on the Dilatometric Behavior of a Medium-Carbon Steel*. Springer International Publishing, 2019.
- [44] R. Ranjan, S. B. Singh, R. Ranjan, and S. B. Singh, “Formation of austenite in steels during heating : analysis of dilatation data,” vol. 0836, 2019.
- [45] M. Hunkel, H. Surm, and M. Steinbacher, “Dilatometry,” vol. 6, pp. 103–129, 2018.
- [46] H. E. Kissinger, “Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, 1957.
- [47] H. E. Kissinger, “Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 57, no. 4, p. 217, 1956.
- [48] M. Chang and H. Yu, “Kinetics of bainite-to-austenite transformation during continuous reheating in low carbon microalloyed steel,” *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 427–432, May 2013.
- [49] R. Kapoor and I. Batra, “On the α' to γ transformation in maraging (grade 350), PH 13-8 Mo and 17-4 PH steels,” *Mater. Sci. Eng. A-structural Mater. Prop. Microstruct. Process. - MATER SCI ENG A-STRUCT MATER*, vol. 371, pp. 324–334, 2004.
- [50] L. De Carvalho, M. Andrade, R. Lesley, F. Souza, and A. Padilha, “A Dilatometric Study of the Phase Transformations in 300 and 350 Maraging Steels During Continuous Heating Rates,” *Mater. Res.*, vol. 16, pp. 740–744, 2013.
- [51] A. Gorni, “Steel Forming and Heat Treating Handbook.” 2015.
- [52] J. Trzaska, “Calculation of Critical Temperatures by Empirical Formulae,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 61, 2016.
- [53] J. W. Cahn, “The kinetics of grain boundary nucleated reactions,” *Acta Metall.*, vol. 4, no. 5, pp. 449–459, 1956.
- [54] P. R. Howell, “The Pearlite Reaction in Steels Mechanisms and Crystallography: Part I. From H. C. Sorby to R. F. Mehl,” *Mater. Charact.*, vol. 40, no. 4, pp. 227–260, 1998.
- [55] F. Liu, C. Yang, G. Yang, and Y. Zhou, “Additivity rule, isothermal and non-isothermal transformations on the basis of an analytical transformation model,” *Acta Mater.*, vol. 55, no. 15, pp. 5255–5267, 2007.
- [56] E. Anelli, “Application of Mathematical Modelling to Hot Rolling and Controlled Cooling of Wire Rods and Bars,” *ISIJ Int.*, vol. 32, no. 3, pp. 440–449, 1992.
- [57] R. A. Farrar and Z. Zhang, “Experimental verification of the continuous-cooling transformation diagram produced by the dilatometry-metallography method,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 12, no. 20, pp. 1606–1611, Jan. 1993.
- [58] C. de Andrés, F. Caballero, C. Capdevila, and L. F. Álvarez, “Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels,” *Mater. Charact.*, vol. 48, pp. 101–111, 2002.
- [59] A. International, “ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size,” pp. 1–27, 2013.
- [60] K. Banerjee, M. Militzer, M. Perez, and X. Wang, “Nonisothermal Austenite Grain Growth Kinetics in a Microalloyed X80 Linepipe Steel,” vol. 41, no. December, 2010.

APÉNDICE A

PARTICIPACIÓN EN CONGRESO
INTERNACIONAL

A.1 Participación en Congreso Internacional

Participación en el simposium “Applications of Modern Characterization Techniques to Ferrous Alloys and Steel Products” organizado por Materials Science & Technology en Portland, USA el 02 de Octubre de 2019.

Contributed Papers from Materials Science and Technology 2019 (MS&T19)
September 29–October 3, 2019, Oregon Convention Center, Portland, Oregon, USA
Copyright © 2019 MS&T19®
DOI 10.7449/2019/MST_2019_575_582

ANALYSIS OF HARDENING MECHANISMS IN A LOW-CARBON STEEL BY MICROSCOPY-SPECTROSCOPY AND NANOINDENTATION TECHNIQUES

A. Oliver-Reynoso¹, O. Vázquez-Gómez^{1,2}, A.I. Gallegos-Pérez¹, B. Campillo^{3,4}, E. López-Martínez⁵, H.J. Vergara-Hernández¹

¹ Tecnológico Nacional de México/I.T. Morelia, Av. Tecnológico 1500, Lomas de Santiaguito, Morelia 58820, Michoacán, México.

² Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Av. Insurgentes 1582, Crédito Constructor, Ciudad de México 03940, México.

³ Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Av. Universidad 3000, Cd. Universitaria, Ciudad de México 04510, México.

⁴ Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Físicas, Av. Universidad 1001, Chimalpa, Cuernavaca 62209, Morelos, México.

⁵ Universidad del Istmo, Ciudad Universitaria S/N, Barrio Santa Cruz 4ta Sección, Santo Domingo Tehuantepec 70760, Oaxaca, México.

Keywords: Solid-Solution Hardening, Nanoindentation, Spectroscopy.

Abstract

The influence of the hardening mechanisms by solid-solution and grain size on the ferrite nanohardness was analyzed in a low-carbon steel. A low-carbon steel alloyed was used to determine the effect of the composition on the ferrite nanohardness. The surface of each specimen was polished by vibration with colloidal silica suspension to obtain stress-free surfaces with minimal residual strain. The specimens were analyzed by nanoindentation, acquiring load-displacement curves, nanohardness and residual footprints by Scanning Probe Microscopy. Subsequently, an analysis by Scanning Electron Microscopy was performed using an integrated EPMA with EDS to determine the composition and elemental distribution in the ferrite grains. The nanohardness was classified according to the indentation zone: center or edge, correlating the nanohardness with the hardening mechanisms and composition.

Introduction

The alloying elements lead to extensive alterations in the mechanical properties of the steel during high temperature diffusional transformations such as austenitization. The interactions among alloying elements cause hardening or brittleness as result of being incorporated into crystal structure and depends on the phase affinity to promote the formation of new phases or precipitates; i.e. α -former, γ -former or carbides, respectively. The addition of silicon and manganese produces distortion of the lattice when occupying substitutional positions, causing stress fields that increase the hardness steel, mechanism known as hardening by solid-solution [1]. Steels containing Si and Mn possess a certain concentration of these elements at the grain boundary, since these tend to cluster in preferential sites such as dislocations, grain boundaries and other lattice imperfections [2-3]. The hardening effect by solid-solution can be

corroborated by measurements of hardness in the extension of individual grains on the matrix through the nanoindentation test. This technique is used to continuously measure the strength and depth of penetration in the steel during indentation at the nanometer scale [4]. Likewise, the changes in chemical composition as a function to the proximity of the grain edges are obtained from measurements on the ferritic matrix by means of X-ray Spectroscopy quantifying the weight percentage of the alloying elements. Therefore, the aim of this work is to analyze the effect of alloying elements on the hardening mechanism by solid-solution in low-carbon steels by means of spectroscopy and nanoindentation techniques.

Experimental Procedure

Materials

An analysis between two low-carbon steels with different composition was made. The unalloyed steel was sectioned in two specimens, each one received a different normalizing heat treatment, with temperatures of 950 and 1250° C and soaking times of 45 and 120 minutes, respectively. The alloyed steel was obtained during the wire rod manufacturing process. In Table I, the chemical compositions for both steels are indicated. Additionally, cylindrical specimens of 5 mm in diameter and 10 mm in length were machined from the samples. The contact surface of each of the specimens was prepared by grinding with SiC sandpapers, from coarse to extra fine according to the norm JIS (Japanese Industrial Standards) and polished with a colloidal silica suspension at 50% of volume with tri-distilled water to obtain rugosity-free surfaces with minimal residual strain.

Table I. Chemical compositions of unalloyed and alloyed low-carbon steels, % wt.

Steel	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo
Unalloyed	0.060	0.380	0.010	-	-	-
Alloyed	0.069	1.444	0.854	0.012	0.003	0.010

From the machined specimens, nanohardness measurements were made with a TI 750 nanoindenter (Hysitron, United States) with a Berkovich type tip calibrated with a standard sample of fused silica. A maximum force of 8000 μN was established using a triangular-type force function and an application time of 50 seconds. Once the test conditions were established, 8 measurements were made on the inner surface of the specimen with a distance between footprints of 600 μm .

Finally, microanalyses were performed by X-ray Energy Dispersion Spectroscopy in specific zones with a Scanning Electron Microscope JSM-5910LV (JEOL, Japan) acquiring images through a Backscattered Electron Image detector. The specific sections were selected with the intention of determining the chemical composition at the grain boundaries with respect of the grain center, and therefore determine a solid-solution hardening mechanism. The sample preparation was the same used for the nanoindentation analysis.

Results and Discussion

Microstructure

Figure 1 shows the phases distribution composed of ferrite and pearlite of the unalloyed (a)-(b) and alloyed (c) low-carbon steels. Ferrite and pearlite volume fraction, and ASTM grain size are indicated in Table II, which were calculated using ImageJ an open source software.

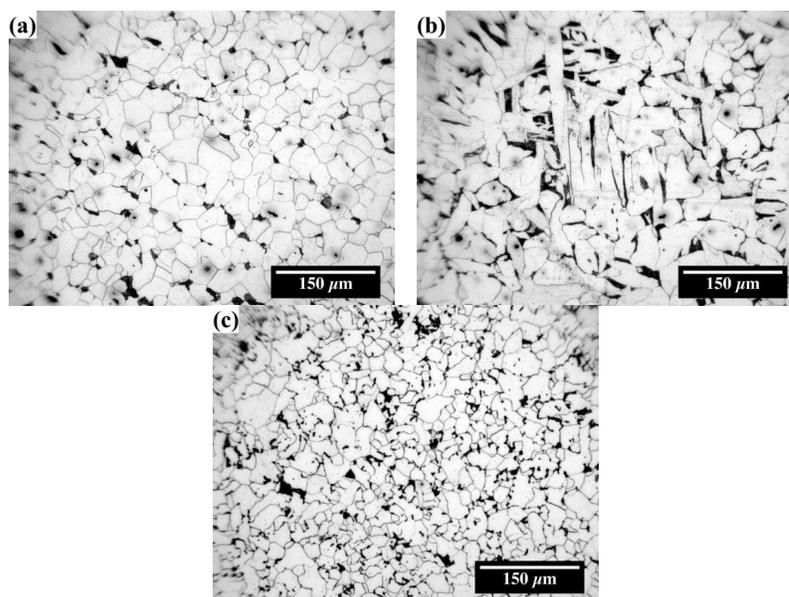


Figure 1. Microstructures of low-carbon steel specimens composed of ferrite and pearlite at 200X: (a) unalloyed heat treated at 950 °C for 45 minutes, (b) unalloyed heat treated at 1250 °C for 90 minutes and (c) alloyed.

Table II. Ferrite and pearlite volume fraction of the low-carbon steel specimens.

Low-Carbon Steel	Volume Fraction (% vol.)		Grain Size
	Ferrite	Pearlite	G
Unalloyed H.T. 950 °C - 45 min	0.96	0.03	8.0
Unalloyed H.T. 1250 °C - 90 min	0.96	0.03	6.0
Alloyed	0.92	0.08	9.0

Nanohardness

Figure 2 indicates the nanohardness measurements for the specimens mentioned in the experimental procedure, the black squares correspond to the values of the alloyed low-carbon steel, while the white and black dots correspond to the unalloyed low-carbon steel heated at 950 and 1050 °C respectively, the dashed lines are the average values of each one of the specimens. It is possible to relation the nanohardness

of the specimen according to the amount of ferrite and pearlite present in the steel, in which low values close to 3 GPa are commonly regarded to the ferritic phase [5].

It is possible to appreciate that there are slight variations in the nanohardness reported in each of the specimens, due to existing barriers that inhibit the free deformation during the loading and unloading cycles of the indenter, such as: corners, edges and grain faces [6](e.g. ferrite-ferrite, ferrite-pearlite and pearlite-pearlite interfaces). Similarly, it is possible to appreciate that the volume fraction of ferrite is predominant in both steels, so it is expected that these values are repeated more frequently.

The difference between the values obtained for unalloyed steels is mainly due to the increase in grain size, that is, from 8 to 6 μm by changing the austenitization temperature from 950 to 1250 $^{\circ}\text{C}$, as shown in Table II. As in micrometric scale measurements, an increase in grain size decreases steel hardness, this occurs similarly in nanohardness measurements, presenting a difference of 0.3 GPa when increasing from 20 to 40 μm .

This difference is mainly attributed to the fact that the free strain area increases with the expansion of grain boundaries that act as barriers in the strain direction causing local strain hardening during indentation. Hence, values close to 4 GPa correspond to nanoindentations made in the grain boundaries where hardening mechanism can occur in the ferrite grains such as solid-solution in which an increase in nanohardness is seen due to the concentration effect alloying elements on the grain border.

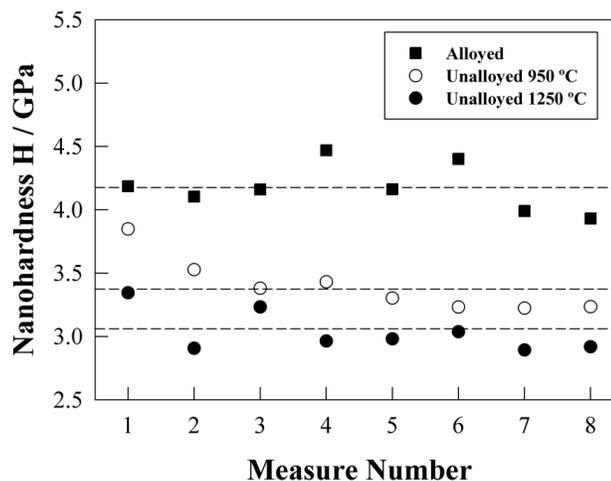


Figure 2. Measures of nanohardness for low-carbon steel specimens.

Moreover, the force-displacement curves were obtained for each steel: alloyed (black squares), unalloyed treated at 950 (white dots) and 1250 $^{\circ}\text{C}$ (black dots). From the figure it is observed that when the maximum force is applied unalloyed steels present a similar total displacement with a difference of 18 nm; a total displacement of 260 and 278 nm for the treated steel at 950 and 1250 $^{\circ}\text{C}$, respectively, this behavior is attributed to the grain size. For this reason, it is considered that the effect of grain size is not a significant variable since the measured nanohardness are practically the same for both conditions, and for that matter these values are not indicated in the Figure 4. In contrast, the alloyed steel presented a total displacement

of 215 nm, less than the unalloyed steel due to the solid-solution hardening that occurs by the alloying elements. In order to obtain a graphic representation of the indentations made in the steels, comparing the effect of the composition, Figure 4 (a)-(b) shows the indentation footprints for the unalloyed treated steel at 1250 °C (a) and alloyed steel (b).

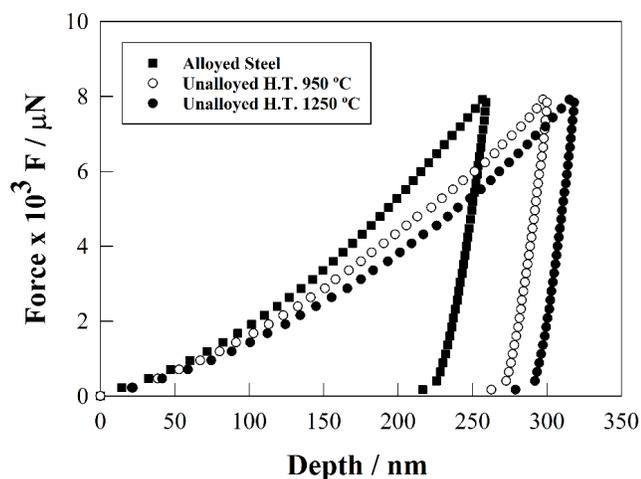


Figure 3. Force-displacement curves at 8000 μN constant maximum force: alloyed, unalloyed treated at 950 and 1250 °C low-carbon steels.

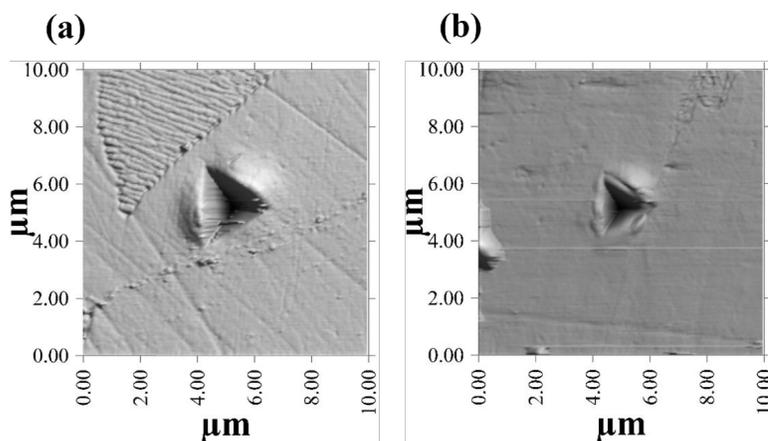


Figure 4. Indentation footprint generated on the surface of (a) unalloyed and (b) alloyed low-carbon steels.

It is observed that the figures correspond to the nanoindentation footprints on the ferrite matrix for both steels. The image selection was carried out based on the nanoindentation values close to the average for each steel in order to compare the extension of the footprint. In the unalloyed steel is observed a greater extension and plastic strain of the footprint, meanwhile in the alloyed steel a footprint of smaller extension

and plastic deformation due to substitutional solid-solution hardening mainly by the content of silicon and manganese. The images were obtained before and after each test, to identify the presence of precipitates or inclusions near the indentation area that could modify the nanohardness measurements.

In order to analyze the hardening effect by solid-solution in the grain boundaries, a microanalysis was carried out using XEDS. Figures 5 and 6 display micrographs at 1500X obtained through scanning electron microscopy of the unalloyed and alloyed low carbon steels respectively, which exhibit two punctual measurements identified as 1 and 2, and its respective X-ray diffractograms. The first measurement is taken specifically at the grain boundary, while the second is taken at the grain center. The diffractograms indicate the presence of manganese at the center and grain boundary for the unalloyed steel. Figure 6 displays the existence of silicon and manganese for the alloyed steel, in both center and grain boundaries.

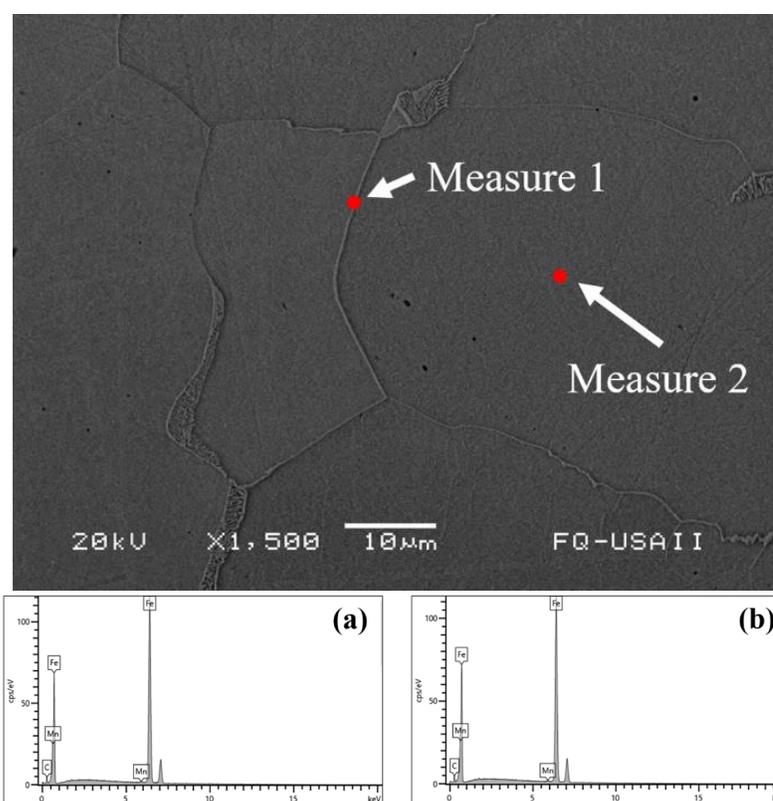


Figure 5. XEDS punctual measurements on the ferritic matrix of unalloyed low-carbon steel acquired by scanning electron microscopy, diffractograms from the punctual measurements at: (a) measure 1 (grain boundary) and (b) measure 2 (grain center).

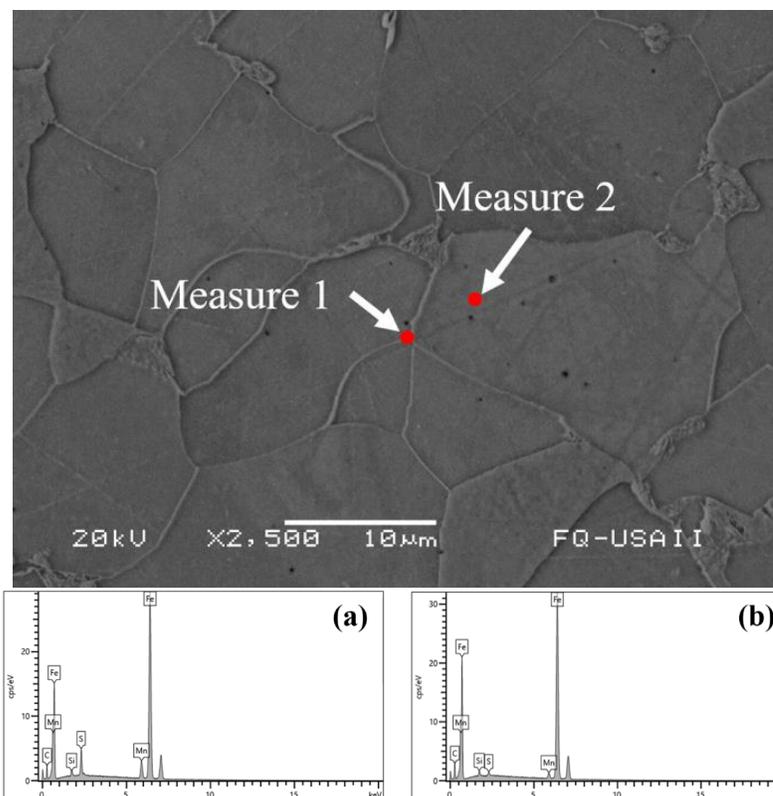


Figure 6. XEDS punctual measurements on the ferritic matrix of alloyed low-carbon steel acquired by scanning electron microscopy, diffractograms from the punctual measurements at: (a) measure 1 (grain boundary) and (b) measure 2 (grain center).

The concentration in weight percent of each alloying element is indicated in Table III. It is observed that the unalloyed low-carbon steel maintains its concentration both at the center and grain boundary, while the alloyed has a significant concentration gradient, in which Mn is enriched at the edges. It is possible to consider that the high nanohardness values for the alloyed steel can be attributed to a hardening effect by solid solution since the diffusion of the alloying elements is promoted in these zones. Similarly, there are certain diffusion mechanisms, where small changes in concentration occur through punctual defects like vacancies, dislocations and grain boundaries, that promote a greater presence of alloying elements.

Table III. Elemental analysis on the ferritic matrix measured by XEDS for the unalloyed and alloyed low-carbon steels: (a) measure 1 (grain boundary) and (b) measure 2 (grain center).

Unalloyed Low-Carbon Steel				Alloyed Low-Carbon Steel			
Grain Boundary		Grain Center		Grain Boundary		Grain Center	
Mn	Si	Mn	Si	Mn	Si	Mn	Si
0.3	0.0	0.5	0.0	6.3	0.7	2.2	0.7

Conclusions

A comparison of two low-carbon steels was made, an unalloyed with two heat treatments, and an alloyed. The results obtained from the nanohardness tests presented the effect of chemical composition in solid-solution hardening. This was validated through microanalysis by XEDS, in which the alloyed steel had a higher concentration of manganese in the grain boundaries than in the center, where the atoms of the solute entered the ferrite lattice, acting as a hardening element of steel.

Acknowledgments

The authors would like to thank the National Council for Science and Technology (CONACYT) for the use of equipment acquired with support for projects No.235780, 271878 and 282357 of the National Laboratory SEDEAM. A. Oliver-Reynoso (CVU 553059) also would like to thank CONACYT for his scholarship.

References

- [1] D. A. Porter, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Third Edit. 2009.
- [2] G. E. Dieter, *Mechanical metallurgy*. McGraw-Hill, 1986.
- [3] G. R. Speich, V. A. Demarest, and R. L. Miller, "Formation of Austenite During Intercritical Annealing of Dual-Phase Steels," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 12, no. 8, pp. 1419–1428, 1981.
- [4] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*. Springer, 2011.
- [5] E. López-Martínez, O. Vázquez-Gómez, H. J. Vergara-Hernández, S. Serna, and B. Campillo, "Mechanical characterization of the welding of two experimental HSLA steels by microhardness and nanoindentation tests," *Met. Mater. Int.*, vol. 22, no. 6, pp. 987–994, 2016.
- [6] O. Vázquez-Gómez, E. López-Martínez, A. I. Gallegos-Pérez, H. Santoyo-Avilés, H. J. Vergara-Hernández, and B. Campillo, "Kinetic Study of the Austenite Decomposition During Continuous Cooling in a Welding Steel," in *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress*, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 749–760.