



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e
Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

**Análisis de la Precipitación de
Cementita en el Acero Ultrabajo
Carbono POSCO CWA0802**

**Que para obtener el título de:
Ingeniero en Metalurgia y Materiales**

Presenta

Fernando Alberto Flores Dávila

Directores de tesis

Dr. Víctor Manuel López Hirata

Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz





Folio
T-DEySA-093-19

Asunto
Autorización de tema

CDMX, 21 de octubre de 2019

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Pasante
FERNANDO ALBERTO FLORES DÁVILA
PRESENTE

Boleta
2015320323

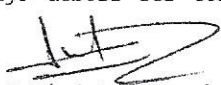
Programa Académico
I. M. M.

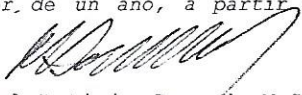
Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza a la **Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz** y al **Dr. Víctor Manuel López Hirata** sean asesores en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Análisis de la precipitación de cementita en el acero ultrabajo carbono POSCO CWA0802"

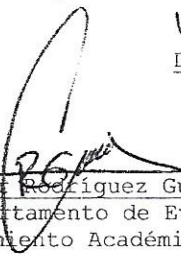
- Resumen.
- Introducción.
- I. Consideraciones teóricas.
- II. Metodología numérica.
- III. Metodología experimental.
- IV. Resultados.
- V. Discusión de resultados.
- Conclusiones.
- Referencias.

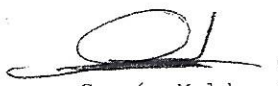
De acuerdo al artículo 28 del Reglamento de Titulación Profesional del Instituto Politécnico Nacional, el trabajo deberá ser concluido en un término no mayor de un año, a partir de esta fecha.


M. en C. José Ortiz Landeros
Presidente de la Academia de
Metalurgia Física


Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz
Directora


Lopez Hirata Victor M.
Dr. Víctor Manuel López Hirata
Director


Ing. Cesar Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.


M. en C. Isaura García Maldonado
Subdirectora Académica

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.
CRG/mlcp





T-DEySA-093-19

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruíz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Asunto

Autorización de Impresión

CDMX, a 15 de noviembre de 2019

Pasante

FERNANDO ALBERTO FLORES DÁVILA
PRESENTE

Boleta

2015320323

Programa Académico

I.M.M.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Análisis de la precipitación de cementita en el acero ultrabajo carbono POSCO CWA0802"

encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el examen profesional y proceder a su impresión según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Lopez Hirata Victor

Dr. Víctor Manuel López Hirata
Presidente

Maribel Leticia Saucedo Muñoz
Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz
Secretaria

Héctor Dorantes Rosales
Dr. Héctor Javier Dorantes Rosales
Vocal 1

Lucia Graciela Díaz Barriga Arceo
M. en C. Lucia Graciela Díaz Barriga Arceo
Vocal 2

Luis Lauro Rosas Morales
Ing. Luis Lauro Rosas Morales
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar
CRG/mlcp





"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

Folio
T-DEySA-093-19

Asunto
Cesión de derechos

CDMX, 15 de noviembre de 2019

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **Fernando Alberto Flores Dávila** estudiante del Programa de: **Ingeniería en Metalurgia y Materiales** con número de Boleta: **2015320323**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz** y el **Dr. Víctor Manuel López Hirata** ceden los derechos del trabajo: **"Análisis de la precipitación de cementita en el acero ultrabajo carbono POSCO CWA0802"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **fernando_floresd@hotmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente

Nombre y Firma del/la
estudiante

Lopez Hirata Victor M,
Víctor Manuel Lopez Hirata

Nombre y Firma
Del/la director(a)

Maribel Leticia Saucedo Muñoz

Nombre y Firma
Del/la director(a)



Agradecimientos

Quiero agradecer a mis padres, Dolores Aleida Dávila Andrade y Elías Alberto Flores Hernández por inculcarme valores, apoyarme, procurarme y educarme a lo largo de mi vida y que, a pesar de los altibajos de la vida, siempre me enseñaron a ser persistente, centrado en mis objetivos y creer en mí.

Agradezco al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, al Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, así como a todos los profesores por la oportunidad de formarme como profesional en esta casa de estudios.

También quiero agradecer a la Dra. Maribel Leticia Saucedo Muñoz y al Dr. Víctor Manuel López Hirata por su apoyo, paciencia y disposición para la realización de este trabajo. A mis compañeros Darío Alberto Sigala, Regina López Rosales, Alfonso Mauricio Trejo Cristerna y a Eduardo Pérez Badillo por su apoyo y orientación durante esta tesis. A mis amigos Bryan Fuentes, Samuel Monroy, Josué Avalos y Raúl Huerta quienes me han brindado su amistad desde hace muchos años.

A los profesores Héctor Javier Dorantes Rosales, Lucía Graciela Díaz Barriga Arceo y Luis Lauro Rosas Morales por sus aportaciones y asesoría en este trabajo.

Dedicatoria

Para mis padres

Contenido

Resumen.....	I
Lista de Figuras.....	II
Lista de Tablas	VI
Introducción.....	1
1. Consideraciones Teóricas	3
1.1 Clasificación de los Aceros	3
1.1.1 Clasificación de los Aceros al Carbono	3
1.1.2 Clasificación de los Aceros Aleados	4
1.2 Efecto de los Elementos Aleantes	5
1.3 Características de los Microconstituyentes Presentes en los Aceros.....	6
1.4 Teoría de Nucleación y Crecimiento en el Estado Sólido	7
1.5 Termodinámica de las Transformaciones de Fase en el Estado Sólido.....	9
1.5.1 Nucleación Homogénea en el Estado Sólido	12
1.5.2 Nucleación Heterogénea en el Estado Sólido.....	17
1.6 Crecimiento de Partículas.....	23
1.6.1 Teoría del Engrosamiento de Partículas	25
1.7 Mecanismo de Endurecimiento por Precipitación.....	28
1.7.1 Importancia de la Curva “ <i>Solvus</i> ”	29
1.7.2 Tratamiento Térmico de Homogeneización	31
1.7.3 Tratamiento Térmico de Envejecido	32
1.8 Programas de Simulación Numérica	36
1.8.1 Thermo Calc®	36
2. Metodología Numérica	38
2.1 Simulación con Software Thermo-Calc®	38
2.2 Simulación Numérica con el Módulo TC- Prisma®	39
3. Metodología Experimental.....	40
3.1 Material de Estudio	41
3.2 Tratamientos Térmicos de Envejecido	41

3.3 Preparación Metalográfica	44
3.4 Caracterización Microestructural	46
3.5 Caracterización Mecánica	47
4. Resultados	49
4.1 Diagrama de Fases Fe-C en Equilibrio.....	49
4.2 Diagrama Pseudobinario Fe-C del Acero POSCO CWA0802.....	50
4.3 Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación del Acero POSCO CWA0802.....	51
4.4 Curva Radio Promedio de Partícula vs. Tiempo	52
4.5 Caracterización Microestructural	55
4.5.1 Microscopía Óptica.	55
4.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido.....	57
4.6 Caracterización Mecánica	59
5. Discusión de Resultados.....	61
5.1 Transformaciones de Fase del Acero POSCO CWA0802.	61
5.2 Cinética de la Precipitación.	61
5.3 Curva Radio Promedio de Partícula vs. Tiempo	63
5.4 Efecto de la Precipitación sobre la Dureza.....	65
Conclusiones.....	67
Referencias.....	68

Resumen

En el presente trabajo se analizó la precipitación y el engrosamiento de la fase cementita en un acero ultrabajo carbono POSCO CWA0802. Con los datos de la composición química de este acero, se calcularon los diagramas de equilibrio y pseudobinario del sistema Fe-C con el programa de simulación numérica Thermo-Calc para conocer las fases presentes. Con el módulo TC-Prisma, de este programa, se obtuvieron los diagramas de radio promedio de cementita en función del tiempo y se determinaron las temperaturas de 550 y 600°C para los tratamientos térmicos de envejecido experimentales. Con estos datos de temperatura y tiempo se calculó el diagrama TTP (Temperatura-Tiempo-Precipitación). Los tratamientos térmicos de envejecido se realizaron a las temperaturas establecidas y con tiempos de 1000, 5000, 10000 y 20000 minutos. Las muestras tratadas se caracterizaron microestructuralmente por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se determinó la microdureza Vickers de cada una de las probetas a las diferentes condiciones de tratamiento térmico. La microestructura obtenida a las temperaturas de 550 y 600°C, a los diferentes tiempos de envejecido, consistió en una matriz de ferrita y partículas de cementita. Para ambas temperaturas, las partículas de cementita engrosaron y disminuyeron en cantidad; estos resultados concuerdan con los diagramas TTP y radio promedio de partícula de cementita en función del tiempo. A 600°C el tamaño de grano de la matriz aumentó de 9.8 μm a 12.5 μm . En cuanto a la dureza, a la temperatura de 550°C se tuvo un incremento significativo de 153.27 HVN a 226.7 HVN a un tiempo de 5000 minutos. La dureza, en las muestras tratadas a 600°C, no presentaron este incremento debido a la cinética de engrosamiento y crecimiento de grano de acuerdo con lo obtenido en el diagrama radio promedio contra tiempo. Queda demostrado que la aplicación de los programas de simulación numérica, en el estudio de las transformaciones de fase, es una herramienta que permite la determinación de temperaturas y tiempos para llevar a cabo los tratamientos térmicos que den como resultado la microestructura deseada y con ello las propiedades mecánicas esperadas en el material.

Lista de Figuras

Figura	Descripción	Página
1	Ejemplos de diferentes categorías de transformaciones de fase difusionales: (a) precipitación, (b) eutectoide, (c) ordenada, (d) masiva, (e) polimórfica.	8
2	Ilustración esquemática de la evolución de un sistema desde el estado de equilibrio metaestable (Estado A), a través de un equilibrio inestable y finalmente al equilibrio estable (Estado B)	10
3	Curva de energía libre vs composición correspondiente a la descomposición espinodal.	11
4	La energía libre (ΔG) de un precipitado como una función del número de átomos que contiene (n).	14
5	Variación de ΔG con r en la nucleación homogénea. Hay una barrera de energía de activación.	15
6	(a) Partícula embebida coherente. (b) Precipitado incoherente (c) Precipitado semicoherente, mostrando dislocaciones interfaciales, (d) Partícula embebida parcialmente coherente, con algunas interfaces coherentes, algunas semicoherentes.	18
7	Nucleación de la fase β en un límite de grano isotrópico.	20
8	El tamaño crítico del núcleo (V^*) para la nucleación en los límites de grano.	21
9	Forma crítica del núcleo para la nucleación en un borde de grano.	21
10	El efecto sobre θ sobre la energía de activación para la nucleación en límites de grano relativo a la nucleación homogénea.	22
11	El tamaño crítico del núcleo puede ser reducido incluso formando una interfaz coherente de baja energía con un grano.	22

Figura	Descripción	Página
12	El efecto del tipo de interfase sobre la morfología de un precipitado creciendo. (A) Interfase semicoherente de baja movilidad. (B) Interfase incoherente de alta movilidad.	24
13	Crecimiento con difusión controlada de un precipitado en forma de placa.	25
14	El origen de la coalescencia de partículas. β con un pequeño radio de curvatura (r_2) posee una alta energía libre que β con un gran radio de curvatura (r_1). La concentración de soluto es por lo tanto más alta fuera de las pequeñas partículas.	27
15	Diagrama esquemático ilustrando cómo el radio de la partícula r^- incrementa con el tiempo a diferentes temperaturas.	28
16	Solubilidad de carbono en hierro alfa.	29
17	Cristal de cementita en contacto con un cristal de ferrita.	30
18	Curva hipotética de la energía libre a 600°C para el sistema ferrita más cementita en función del contenido de carbono en la ferrita.	31
19	Cantidad de precipitado como una función del tiempo en una aleación hierro-carbono (0.018%C) dejada precipitar desde una solución sobresaturada a 76°C.	33
20	Cambio de la dureza durante el tratamiento de envejecimiento. Aleación hierro más 0.015%C, a temperatura de envejecimiento de 90°C.	34
21	Efecto de la temperatura sobre las curvas de envejecimiento durante el endurecimiento por precipitación. Acero con 0.06%C.	35
22	Datos de entradas y salidas del programa Thermo-Calc.	38
23	Diagrama de entradas y salidas del Software Thermo Calc con el módulo TC-Prisma.	39
24	Diagrama de flujo de la metodología experimental.	40
25	Máquina cortadora de hoja rotatoria marca Jcan Wirtz modelo CUTO 20.	42

Figura	Descripción	Página
26	Horno tipo mufla marca Felisa modelo AR-340.	43
27	Distribución de probetas en horno tipo mufla.	43
28	Máquina montadora de muestras Buehler modelo Simplimet II.	44
29	Pulidora marca Struers modelo LaboPol-5.	45
30	Microscopio metalográfico marca Nikon modelo MA200.	46
31	Microscopio Electrónico de Barrido Marca JEOL modelo 6300 SEM.	47
32	Durómetro marca Future Tech modelo F-810.	48
33	Diagrama binario Fe-C en equilibrio.	49
34	Diagrama pseudobinario Fe-Fe ₃ C obtenido con la composición química del material de estudio. La reacción eutectoide no está presente para este sistema.	50
35	Diagrama pseudobinario del Acero POSCO CWA0802 Acercamiento a la zona de estudio.	51
36	Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación del Acero POSCO CWA0802 sobre el límite de grano.	52
37	Curvas radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] para la temperatura de 550°C obtenida por el módulo TC-Prisma.	53
38	Curvas radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] para la temperatura de 600°C obtenida por el módulo TC-Prisma.	54
39	Micrografía obtenida por Microscopía Óptica a 10x del Acero POSCO CWA0802 en condición original.	55
40	Micrográficas obtenidas por MO a 100x del Acero POSCO CWA0802 en condición original y con tratamiento térmico de envejecido de acuerdo con la tabla 4.	56

Figura	Descripción	Página
41	Micrografías obtenidas por MEB a 3000x del Acero POSCO CWA0802 en condición original y con tratamiento de envejecido a 550°C y 600°C por periodos de 1000, 5000, 10000 y 20000 minutos.	58
42	Curvas de radio promedio de partícula vs. tiempo obtenidas experimentalmente.	59
43	Curva de dureza HVN vs. tiempo del material envejecido a 550°C (azul) y 600°C (amarillo).	60
44	Relación microestructura-tiempo de envejecido sobre la curva TTP a 550°C.	61
45	Relación microestructura-tiempo de envejecido sobre la curva TTP a 600°C.	62
46	Comparación de curvas radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] obtenidas experimental y numéricamente mediante TC-Prisma a 550°C.	64
47	Comparación de curvas radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] obtenidas experimental y numéricamente mediante TC-Prisma a 600°C.	64
48	Relación microestructura-dureza sobre la curva de dureza vs. tiempo a 550°C.	66
49	Relación microestructura-dureza sobre la curva de dureza vs. tiempo a 600°C.	66

Lista de Tablas

Tabla	Título	Página
1	Clasificación de los aceros aleados	5
2	Composición química en porcentaje peso del Acero POSCO CWA0802	41
3	Propiedades mecánicas del Acero POSCO CWA0802	41
4	Identificación de muestras envejecidas	42
5	Composición química del reactivo de ataque químico Nital 5%	45
6	Dureza promedio de las muestras del Acero POSCO CWA0802 en condición original y envejecido a 550°C	60
7	Dureza promedio de las muestras del Acero POSCO CWA0802 en condición original y envejecido a 600°C	60

Introducción

Los aceros ultrabajo carbono son aleaciones hierro-carbono con un contenido de carbono de máximo 0.25% en peso. Son empleados para la fabricación de partes de carrocerías, estructuras, refuerzos para neumáticos, entre otros, debido a las excelentes propiedades mecánicas de ductilidad, tenacidad y formabilidad, necesarias para los procesos de conformado de materiales gracias a su microestructura que consiste en prácticamente ferrita. A pesar del extenso conocimiento sobre las aleaciones hierro-carbono y métodos de aceración que el hombre ha obtenido y desarrollado a lo largo del tiempo, en la actualidad se siguen mejorando materiales con una amplia gama de propiedades mecánicas que garanticen la calidad y seguridad de su desempeño a lo largo de su vida útil.

En el campo de los aceros ultrabajo carbono, existen diversos métodos de fabricación y procesamiento que confieren al material propiedades mecánicas específicas. POSCO, una de las compañías acereras más importantes del mundo ha desarrollado estos aceros, con la particularidad de adicionar manganeso y/o silicio que mejoran las propiedades mecánicas requeridas. La microestructura del material que se obtiene por las transformaciones de fase, debido a los ciclos de calentamiento y/o enfriamiento a los que se exponen durante su procesamiento, conllevan un cambio en sus propiedades mecánicas, por lo que es necesario analizar el fenómeno de endurecimiento por precipitación, particularmente de la cementita responsable de la dureza, límite de cedencia, tenacidad y ductilidad.

Como es bien sabido, el endurecimiento por precipitación involucra tres etapas; la primera es la formación de los núcleos de la segunda fase derivadas de la sobresaturación de la matriz, la segunda etapa consiste en el crecimiento de los núcleos de segunda fase que consumen el soluto sobresaturado de la matriz y, por último, la tercera etapa es el engrosamiento de los precipitados, que es un proceso controlado por la difusión. Si deseamos analizar este fenómeno, particularmente en el acero POSCO CWA0802, el uso de los programas de simulación numérica como el software Thermo-Calc, permiten conocer las transformaciones

de fase que ocurren a una composición química y temperatura, con resultados confiables para el diseño de tratamientos térmicos que aseguren las propiedades mecánicas requeridas.

Por todo lo anterior, el objetivo de este trabajo es analizar la precipitación de cementita en un acero ferrítico ultrabajo carbono POSCO CWA0802 con 0.0786%C y 0.974%Mn peso, mediante el análisis experimental y numérico con el software Thermo-Calc y comprender las transformaciones de fase que ocurren durante los tratamientos térmicos de envejecido.

1. Consideraciones Teóricas

1.1 Clasificación de los Aceros

El acero es una aleación hierro-carbono con un contenido de carbono de no más de 2.11% en peso y constituye la más amplia categoría de materiales metálicos comerciales para la fabricación de diversos bienes como automóviles, estructuras de edificios, tornillos e instrumentos quirúrgicos, esto debido a la gran variedad de propiedades mecánicas que se pueden obtener gracias a su condición microestructural, además de ser relativamente económica su producción en grandes cantidades. Debido a que existe una gran variedad de aceros, es común realizar una clasificación de acuerdo con varios aspectos como los métodos de fabricación, tipo de acabado, tipo de microestructura o el tratamiento térmico al que fue sometido, sin embargo, el criterio más utilizado está dado por su composición química, principalmente por el contenido de carbono presente en la aleación.

1.1.1 Clasificación de los Aceros al Carbono

Los aceros al carbono son aleaciones base hierro con contenidos de carbono superiores al 0.05% e inferiores al 2% en peso. Estas aleaciones presentan una mayor resistencia mecánica, elasticidad y dureza que el hierro puro. Dichos aceros se clasifican de acuerdo con el contenido de carbono.

Aceros alto carbono: Su contenido de carbono oscila entre 0.6 y 2% C en peso. Son aleaciones con un valor elevado en dureza, resistencia mecánica y módulo elástico, sin embargo, la ductilidad y tenacidad disminuye en comparación con los aceros medio y bajo carbono. En la práctica es común alear estos aceros con elementos como tungsteno para fabricar herramientas de corte.

Aceros de medio carbono: Entre 0.25 a 0.6% C en peso. Son más resistentes que los aceros de bajo carbono a la vez que su ductilidad es menor. Para mejorar sus propiedades mecánicas

se tratan térmicamente mediante austenización, temple y revenido y se emplean para la manufactura de piezas que requieren alta resistencia mecánica y dureza como engranajes, ejes y tornillería.

Aceros de bajo carbono: Su contenido de carbono oscila entre el 0.03% hasta el 0.25% en peso. Son materiales muy dúctiles y tenaces, se endurecen únicamente por carburización o nitruración y son empleados para la fabricación de carrocerías, tuberías y elementos estructurales.

Aceros ultrabajo carbono: Es la designación para aquellos aceros con un contenido de carbono entre 0.005% y 0.03% en peso. Se utilizan para fabricar componentes de carrocerías de automóviles y estructuras. Es común adicionar elementos como el silicio o el manganeso con el fin de aumentar la formabilidad, resistencia mecánica y tenacidad de la aleación.

Los aceros ultra bajo carbono (ULC) exhiben bajo límite elástico y excelente formabilidad. Estos aceros consisten principalmente en ferrita, que es una fase de solución sólida intersticial de carbono disuelto en hierro alfa, con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo. Para otorgar una mayor resistencia mecánica a estos materiales, es común aplicar un tratamiento termoquímico superficial, por lo general por nitruración o cementación. El resultado final es una combinación de propiedades mecánicas debido a que el núcleo conserva las propiedades iniciales de la ferrita, buena tenacidad y ductilidad, mientras que la superficie, dura y frágil, aporta una mayor resistencia al desgaste y a la fractura por fatiga o por corte. Esta combinación de propiedades permite la fabricación de componentes como pijas, tornillería y engranajes y cadenas.

1.1.2 Clasificación de los Aceros Aleados

Los aceros aleados son aquellos que exceden los porcentajes que se indican en uno o más de estos elementos: 1.65%Mn, 0.6%Si, 0.6%Cu. El contenido de carbono puede llegar hasta el 1% y todo el contenido de elementos de aleación es de al menos 5%. De acuerdo con la cantidad de elementos aleantes, los aceros se pueden clasificar como se muestra en la tabla 1

Tabla 1. Clasificación de los aceros aleados

Clasificación	Elementos Aleantes (%Peso)
Aceros de baja aleación	Menor que 5
Aceros de mediana aleación	Entre 5 y 10
Aceros de alta aleación	Mayor de 10

Los aceros de baja aleación constituyen un grupo de aceros que muestran mejores propiedades mecánicas superiores a las de los aceros al carbono. Para muchos aceros de baja aleación, la principal función de los elementos aleantes es aumentar la templabilidad con el propósito de optimizar la resistencia y tenacidad después de un tratamiento térmico o termoquímico.

1.2 Efecto de los Elementos Aleantes

Los efectos combinados de los elementos de aleación y el tratamiento térmico producen una enorme variedad de microestructuras y propiedades. Cabe señalar que los efectos de un solo elemento de aleación sobre la práctica o las características se modifican por la influencia de otros elementos. Se debe considerar la interacción de los elementos de aleación.

Carbono (C).

El carbono es el principal elemento de endurecimiento en todos los aceros, El efecto fortalecedor de C en los aceros consiste en el endurecimiento de la solución sólida y en la dispersión de carburos. A medida que aumenta el contenido de C en el acero, aumenta la resistencia mecánica, pero la ductilidad y la tenacidad disminuyen. Los elementos formadores de carburo pueden interactuar con el carbono y formar carburos de aleación y, en consecuencia, la resistencia mecánica y la dureza aumentan.

Manganeso (Mn)

El manganeso (Mn) está presente en prácticamente todos los aceros en cantidades de 0.30% o más, es esencialmente un desoxidante y un desulfurador y afecta favorablemente la

forjabilidad y la soldabilidad [14]. El manganeso es un formador de carburo débil, debido a que solo se disuelve en cementita y forma cementita de aleación en aceros [5]. El manganeso es un formador de austenita como resultado del campo abierto de la fase γ .

Silicio (Si)

El silicio se disuelve completamente en ferrita, cuando el contenido de silicio es inferior al 0,30%, aumentando su resistencia sin disminuir en gran medida la ductilidad. Más allá del 0,40% de Si, se nota una marcada disminución de la ductilidad en los aceros al carbono [4].

Fósforo (P) y azufre (S)

El fósforo se disuelve en ferrita y aumenta la resistencia de los aceros. A medida que aumenta la cantidad de P, la ductilidad y la resistencia al impacto de los aceros disminuyen. El azufre tiene un efecto perjudicial sobre la ductilidad, la tenacidad, la soldabilidad y la calidad de la superficie.

1.3 Características de los Microconstituyentes Presentes en los Aceros.

En los aceros de alto, medio, bajo y ultrabajo carbono, así como en los aceros aleados, la microestructura esencialmente consiste en ferrita, perlita y cementita. Las cualidades mecánicas de cada aleación están en función de la microestructura presente.

La ferrita, al ser una fase blanda y suave, esta confiere ductilidad y tenacidad al material, la perlita, al ser una mezcla de laminillas alternadas de ferrita y cementita, le otorgará al material una mayor resistencia mecánica y, la cementita, al ser una fase dura y frágil, confiere al material una mayor resistencia mecánica y dureza. Los aceros medio y alto carbono pueden ser tratados térmicamente mediante temple y revenido, obteniendo microestructuras que consisten en martensita o bainita.

La martensita es una fase dura y frágil, con un valor muy bajo en tenacidad que se obtiene por una transformación adifusional al enfriar rápidamente un acero desde temperaturas de 900 a 950°C. La bainita se obtiene por un enfriamiento por debajo de la nariz de la curva TTT, es más tenaz que la martensita y la dureza obtenida es mayor que la perlita.

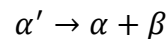
1.4 Teoría de Nucleación y Crecimiento en el Estado Sólido

La palabra *núcleo*, definida por el diccionario inglés de Oxford como “La parte central y más importante de un objeto, movimiento, o grupo, formando la base para su actividad y crecimiento”, fue introducida al lenguaje inglés cercano al siglo XVIII, derivado del latín. En el siglo XIX fue adoptada para describir una pequeña región de una nueva fase que aparece durante una transformación de fase como en la fusión o el enfriamiento [4].

La mayoría de las transformaciones de fase que ocurren en el estado sólido se deben a los movimientos atómicos térmicamente activados que son inducidos por un cambio de temperatura de una aleación con una composición fija [2].

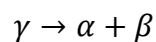
Los diferentes tipos de transformaciones de fase que pueden ocurrir pueden ser divididos en los siguientes grupos: (a) reacciones de precipitación, (b) transformación eutéctide, (c) reacciones de ordenación, (d) transformaciones masivas y (e) cambios polimórficos. Estas reacciones son mostradas en la figura 1.

Las reacciones de precipitación pueden ser expresadas como se muestra a continuación:



Donde α' es una solución sólida sobresaturada metaestable, β es un precipitado estable o metaestable y α es una solución sólida más estable con la misma estructura cristalina que α' , pero con una composición más cercana al equilibrio [5].

Las transformaciones eutéctoides involucran el reemplazo de una fase metaestable (γ) por una mezcla de dos fases más estables ($\alpha+\beta$) y que pueden ser representadas de acuerdo con la siguiente expresión:



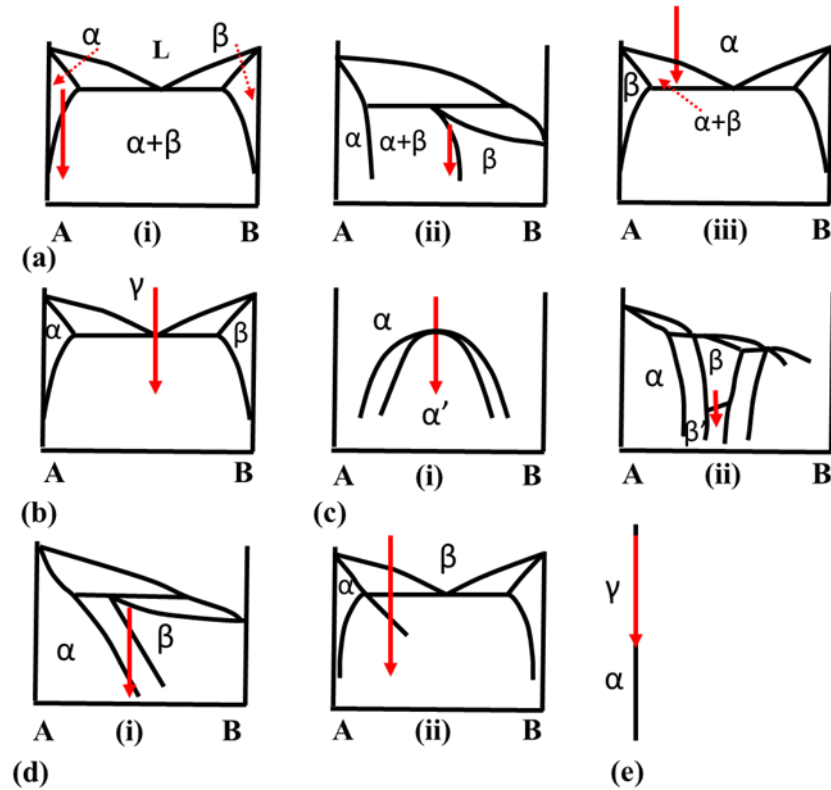
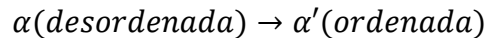


Figura 1. Ejemplos de diferentes categorías de transformaciones de fase difusionales: (a) precipitación, (b) eutectoide, (c) ordenada, (d) masiva, (e) polimórfica.

Tanto la precipitación como las transformaciones eutectoides implican la formación de fases con una composición diferente a la matriz y, por lo tanto, se requiere una difusión de largo alcance. Los tipos de reacción restantes pueden, sin embargo, proceder sin ningún cambio de composición o difusión de largo alcance. En la figura 1 se pueden observar reacciones de ordenación. En este caso la reacción se puede expresar como:



En una transformación masiva la fase original se descompone en una o dos nuevas fases que tienen la misma composición que la fase inicial, pero diferente estructura cristalina [5].



Las reacciones polimórficas ocurren en sistemas de un solo componente cuando diferentes estructuras cristalinas son estables en un cierto rango de temperaturas. El ejemplo más común en la metalurgia es el que se da entre el hierro alfa con estructura cristalina cúbico centrado en el cuerpo (bcc), y el hierro gamma con estructura cristalina cúbico centrado en las caras (fcc). Ambas estructuras cristalinas son estables entre un rango de temperatura de 723°C a 910°C [5].

1.5 Termodinámica de las Transformaciones de Fase en el Estado Sólido

Generalmente se dice que un sistema está en equilibrio cuando sus propiedades termodinámicas no cambian con el tiempo [4]. La figura 2 muestra la energía libre como una función de coordenadas generalizadas que describe la transformación desde el estado A de un sistema al estado B. El signo de las coordenadas es tomado como positivo si estas siguen la dirección del espacio de fase desde el estado original al nuevo estado. En este esquema, A es estado de equilibrio metaestable por lo cual la energía libre tiene un mínimo local. Para tal estado, el sistema es estable a pequeñas fluctuaciones en las coordenadas, pero eventualmente evolucionará (luego de un tiempo extremadamente largo) a un estado más estable. B es un estado de equilibrio estable, que corresponde a un mínimo global en la energía libre. A medida que el sistema hace una transición desde A a B, la energía libre incrementa para un punto donde hay un máximo local. En ese estado de equilibrio inestable, el sistema es inestable a las fluctuaciones en las coordenadas; Por lo tanto, el estado es de corta duración.

Para los estados de equilibrio metaestable y estable, la segunda derivada de la energía libre con respecto a todas las coordenadas deberá ser mayor que cero para estado de equilibrio inestables. Durante la transición entre ambos estados de equilibrio, el sistema evoluciona a través de una serie de estado no equilibrados o inestables en los que las propiedades del sistema cambian continuamente [4][5].

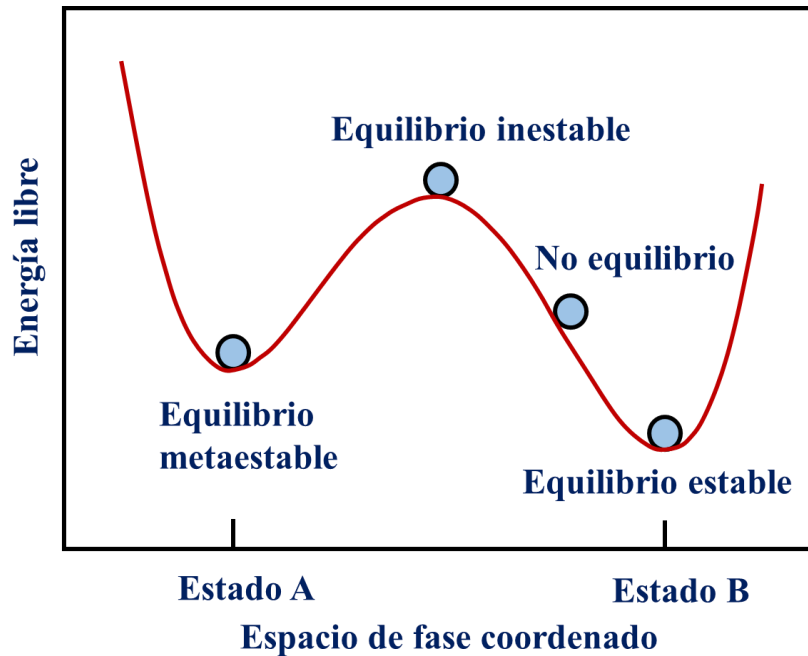


Figura 2. Ilustración esquemática de la evolución de un sistema desde el estado de equilibrio metaestable (Estado A), a través de un equilibrio inestable y finalmente al equilibrio estable (Estado B).

La descomposición de una fase en una o más fases puede ser dividida en tres etapas:

- 1) La formación de un núcleo de la nueva fase.
- 2) El crecimiento de ese núcleo.
- 3) El engrosamiento o coalescencia del precipitado sin cambios en la fracción volumétrica.

La etapa 1 puede ocurrir en una o dos formas: si las pequeñas fluctuaciones de concentración conducen a la disminución en energía libre, la reacción puede proceder espontáneamente por descomposición espinodal, y no hay barrera para la nucleación; o si todas las pequeñas fluctuaciones son inestables y tienden a decaer, se dice que hay una barrera de nucleación. La precipitación por descomposición espinodal es una situación la cual conduce a una distribución homogénea y muy uniforme de partículas de segunda fase coherentes.

En este tipo de sistemas, no hay cambios estructurales involucrados en la transformación, pero los cambios composicionales ocurren y son mostrados en la figura 3 con la curva energía libre vs composición para una fase homogénea la cual es metaestable con respecto a las fases A y B entre composiciones C_A y C_B [4][5].

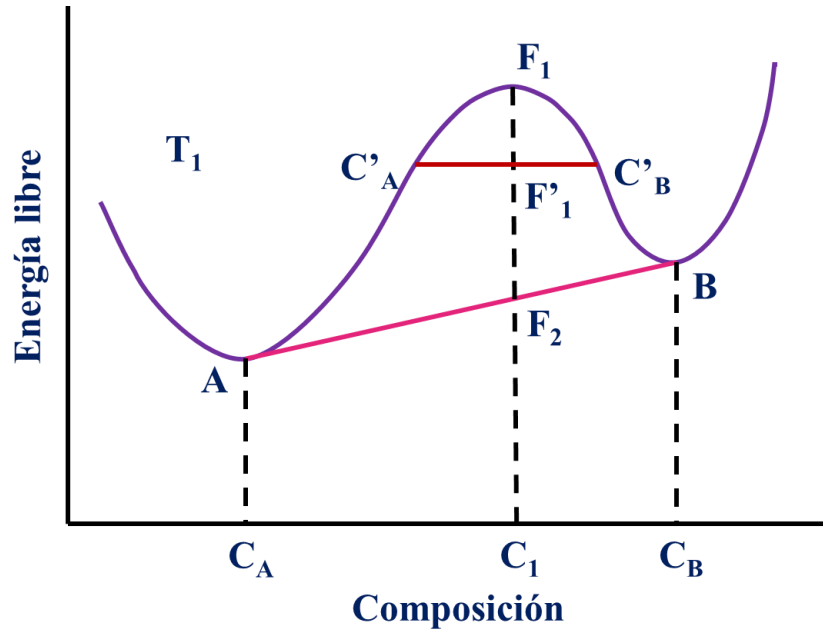


Figura 3. Curva de energía libre vs composición correspondiente a la descomposición espinodal.

Una aleación inicial de composición C_1 y energía libre F_1 descompone en una mezcla de dos fases de composición C_A y C_B y una cantidad de energía libre F_2 . En una etapa cercana en la transformación las composiciones de dos fases separadas, tal vez C'_A y C'_B con una cantidad de energía libre F'_1 , la cual es siempre menor que F_1 , la descomposición procede con un decremento continuo en energía libre y no hay barrera termodinámica para la descomposición de la solución sólida. La descomposición espinodal por consecuencia ocurre simultáneamente a través de la matriz, aunque no hay una etapa precisa en la que aparecen nuevas fases [5].

Considerando las relaciones de energía que determinan la velocidad a la cual la barrera de nucleación es rebasada y por consecuencia la nucleación ocurre de manera exitosa, la nucleación que ocurre completamente al azar y en todo un sistema se dice que es homogéneo.

Usualmente hay regiones donde la nucleación es observada para tomar lugar más rápido. Esas son regiones donde hay desorden atómico, como límites de grano, dislocaciones o inclusiones, donde en esas regiones se tendrá una alta energía libre por átomo serán entonces el primer sitio en convertirse inestable durante la nucleación. La nucleación ocurre preferentemente en estos lugares y se dice que existe un estado adecuado para la nucleación heterogénea [3].

1.5.1 Nucleación Homogénea en el Estado Sólido

Las ideas básicas de la teoría de nucleación fueron originalmente expresadas por Gibbs [1878] es decir, que el trabajo es necesario para explicar la formación de la superficie de una nueva fase [3]. Para tomar un ejemplo específico, se considera la precipitación de β rico en B que consta de n átomos de una solución sólida saturada α rica en A. Para la nucleación de β , los átomos de B dentro de la matriz α deben primero difundirse juntos para formar un pequeño volumen con la composición de β , y luego, si es necesario, los átomos deben reorganizarse en la estructura cristalina de β . Al igual que con la transformación líquido-sólido, se debe crear una interfaz α/β durante el proceso y esto genera una barrera de energía de activación [3].

Si σ es la energía específica de superficie de la interfase α/β , y Δg_c la energía libre química específica de la fase β , el balance de la energía de superficie ($a\sigma n^{2/3}$) y la energía química debido a la transformación en la nueva estructura ($\Delta g_c n V$) es:

$$\Delta G = a\sigma n^{2/3} + \Delta g_c n V \quad (1)$$

Donde V es el volumen atómico, y a dependerá de la forma de la región de β , el cual en el caso más simple es una esfera [3][5].

El cambio de energía libre asociada con el proceso de nucleación tendrá el seguimiento de tres contribuciones:

- 1) A temperaturas en las que la fase β es estable, la creación de un volumen V provocará una disminución de la energía libre de volumen de $V \Delta g_c$.
- 2) Suponiendo, por el momento, que la energía interfacial de α/β es isotrópica, la creación de un área A de interfaz dará aumento a la energía libre superficial $A\sigma$.
- 3) En general, el volumen transformado no encajará perfectamente en el espacio originalmente ocupado por la matriz y esto da lugar a una energía de deformación elástica g_e por unidad de volumen de β (Se ha demostrado que, tanto para inclusiones coherentes como incoherentes, la energía de tensión es proporcional al volumen de la inclusión) por lo que la energía libre del sistema aumentará [3][5].

Sumando todos los términos mencionados, la ecuación del cambio de la energía libre total del sistema se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta G = -V\Delta g_c + A\sigma + Vg_e \quad (2)$$

O bien

$$\Delta G = a\sigma n^{2/3} + (\Delta g_c + g_e)nV \quad (3)$$

La variación en ΔG con n (número de átomos) por lo tanto será de la forma mostrada en la figura 4 y la condición para continuar con el crecimiento del embrión es que el número de átomos que contiene deberá exceder n^* , donde $\frac{d\Delta G}{dn} = 0$ [3][5].

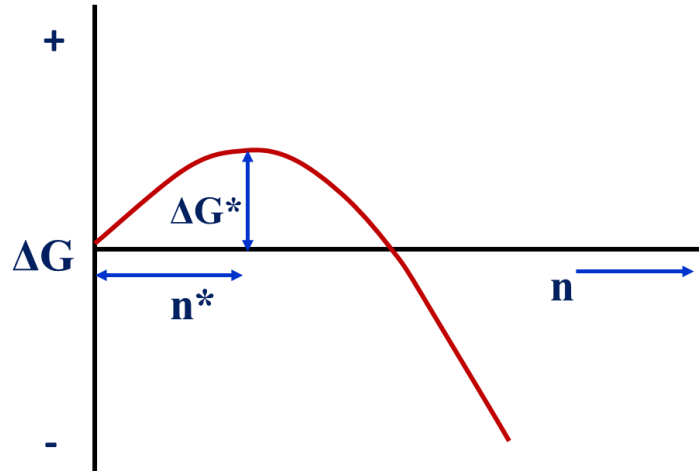


Figura 4. La energía libre (ΔG) de un precipitado como una función del número de átomos que contiene (n).

$$n^* = \left(\frac{2a\sigma}{-3V(\Delta g_c + g_e)} \right)^3 \quad (4)$$

La energía libre crítica, o energía de activación para la nucleación está dada por:

$$\Delta G^* = \left(\frac{1}{3} \right) \sigma n^{*\left(\frac{2}{3}\right)} \quad (5)$$

Para núcleos esféricos de radio r , el área superficial está dada por $4\pi r^2 = an^{\frac{2}{3}}$ ya que $n = 4\pi r^3 / 3V$, puede ser sustituido en las ecuaciones (4) y (5) para obtener:

$$r^* = \frac{2\sigma}{-(\Delta g_c + g_e)} \quad (6)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{(3(\Delta g_c + g_e)^2)} \quad (7)$$

Aparte del término de energía de deformación elástica, la ecuación (2) es muy similar a la derivada en el proceso de nucleación sólido/líquido, y puede tratarse aproximadamente igual para todas las interfaces, pero para la nucleación en sólidos, σ puede variar ampliamente desde valores altos para interfaces incoherentes. Por lo tanto, el término $A\sigma$ en la ecuación debería reemplazarse por una suma de todas las superficies del núcleo $\sum \sigma_i A_i$ [3].

Cualquier núcleo o embrión que pueda formarse por fluctuaciones aleatorias en la matriz crecerá sólo si su radio excede de r^* . Si este es más pequeño que r^* eso puede reducir la energía libre total por redisolución. Δg_c (y por lo tanto r^*) variará con la temperatura [3]. Si se ignora la variación de σ con la orientación de la interfaz y se asume que el núcleo es esférico con un radio de curvatura r , se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta g_c - g_e) + 4\pi r^2\gamma \quad (8)$$

Esto se muestra en función del radio del núcleo. Se toma en cuenta que el efecto de la energía de deformación elástica es reducir la fuerza motriz efectiva para la transformación ($\Delta g_c - g_e$). De hecho, se obtendrían curvas similares para cualquier forma de núcleo en función de su tamaño [5]. Figura 5.

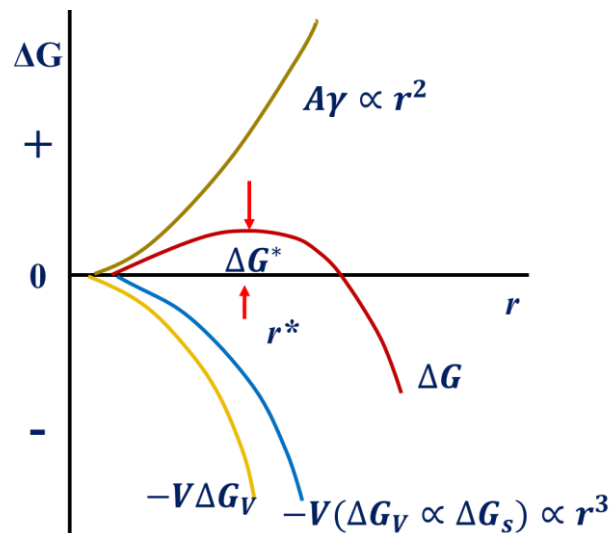


Figura 5. Variación de ΔG con r en la nucleación homogénea. Hay una barrera de energía de activación.

Las ecuaciones (6) y (7) las cuales son ecuaciones muy similares a las expresiones para la solidificación, a excepción del término de la fuerza impulsora química Δg_c se reduce por un término de energía de tensión positiva [3][5]. La concentración de los núcleos con tamaño crítico C^* está dada por:

$$C^* = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (9)$$

Donde C_0 es el número de átomos por unidad de volumen en la fase. Si cada núcleo puede hacerse supercrítico a una velocidad de f por segundo, la velocidad de nucleación homogénea estará dada por:

$$N_{\text{homogénea}} = fC^* \quad (10)$$

f depende de la frecuencia con la que el núcleo pueda recibir un átomo de la matriz. Esto dependerá del área de superficie del núcleo y de la velocidad de difusión. Si la energía de activación para la migración atómica es ΔG_m por átomo, f puede ser escrita como $\omega \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$ donde ω es un factor que incluye la frecuencia de vibración de los átomos y el área del núcleo crítico. La velocidad de nucleación por lo tanto estará dada por:

$$N_{\text{homogénea}} = \omega C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (11)$$

Para evaluar la ecuación en función de la temperatura v y ΔG_m se puede considerar constante, pero ΔG^* será fuertemente dependiente de la temperatura. El factor principal que controla ΔG^* es la fuerza impulsora para la precipitación. El otro término, $\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$, es esencialmente la movilidad atómica. Dado que ΔG_m es constante, esto disminuye rápidamente al disminuir la temperatura. Se ha asumido que la velocidad de nucleación es constante. Sin embargo, en la práctica, la velocidad de nucleación inicialmente será baja, luego aumentará gradualmente, y finalmente disminuirá nuevamente a medida que los

primeros núcleos se formen, comenzando a crecer y, por lo tanto, reduzcan la sobresaturación de la matriz α restante. También se asume que los núcleos son esféricos y tienen la composición y estructura cristalina de la fase β . Sin embargo, en la práctica, la nucleación estará dominada por cualquier núcleo que tenga la barrera de energía de activación mínima ΔG^* .

1.5.2 Nucleación Heterogénea en el Estado Sólido

Si los diversos sitios de nucleación están dispuestos en orden creciente de ΔG_d , ($-A_{\alpha\alpha}\sigma_{\alpha\alpha}$) es decir, la disminución de ΔG^* , la secuencia sería la siguiente:

- Sitios homogéneos
- Vacancias
- Dislocaciones
- Fallas de apilamiento
- Límites de grano y límites de interfase
- Superficies libres

La nucleación deberá siempre ocurrir con mayor rapidez sobre los sitios cercanos al final de esta lista. La velocidad de la nucleación heterogénea es nuevamente proporcional a $\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kt}\right)$ y la magnitud de ΔG^* es menor para la nucleación heterogénea que para la nucleación homogénea debido a la reducción en uno o ambos valores de σ y g_e causadas por la interacción de los defectos y núcleos críticos [3][5][6].

La nucleación en sólidos, como en los líquidos es casi siempre heterogénea. Los sitios de nucleación adecuados son defectos de no equilibrio, es decir, todo lo cual aumenta la energía libre del material. Si la creación de un núcleo provoca la destrucción de un defecto, se liberará cierta energía libre (g_e), lo que reducirá (o incluso eliminará) la barrera de energía de activación [3].

$$\Delta G_{het} = -V(\Delta g_c - g_e) + \Delta\sigma - \Delta G_d \quad (12)$$

La estructura cristalina de la matriz y el precipitado también es considerada, porque de ese factor surgirán estructuras bastante diferentes y, por lo tanto, energías de la interfaz. Hay tres casos importantes para definir que se ilustran en la figura 6 [3].

Nucleación coherente: Esto ocurrirá si la estructura cristalina y los parámetros de red de ambas fases son muy similares. La precipitación de la fase Ni_3Al en Ni es un tipo de estos, las partículas dispersas inician en orientaciones cristalográficas paralelas con la matriz.

Nucleación semicoherente. Surge si las dos fases están relacionadas de tal manera que se pueda construir una interfaz a partir de defectos bien definidos, como dislocaciones de borde.

Nucleación incoherente. Surge si la estructura de las dos fases es tan diferente que la interfaz tiene una estructura similar a la de un límite de grano de ángulo muy alto.

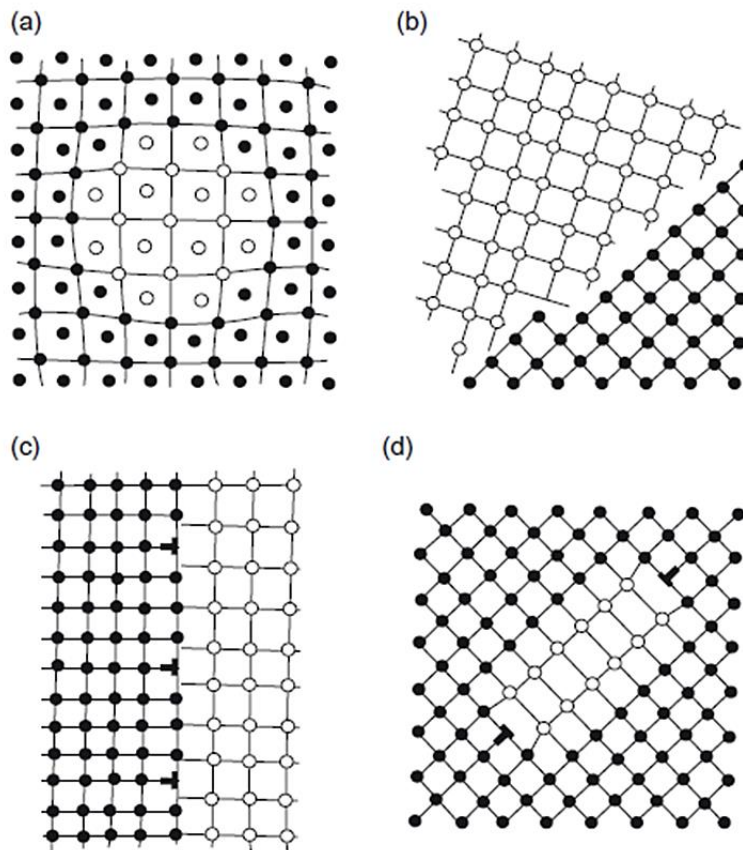


Figura 6. (a) Partícula embebida coherente. (b) Precipitado incoherente (c) Precipitado semicoherente, mostrando dislocaciones interfaciales, (d) Partícula embebida parcialmente coherente, con algunas interfaces coherentes, algunas semicoherentes.

Hay un número limitado de orientaciones fijas entre las dos fases el cual permitirá la nucleación coherente o semicoherente. En la nucleación incoherente, sin embargo, existe una orientación al azar entre las dos fases [3][4][5].

1.5.2.1 Nucleación Heterogénea en los Límites de Grano

Los límites de grano son efectivos en incrementar la velocidad de nucleación, pues, cuando un núcleo de precipitado es formado en un límite, parte del área del límite es eliminada y su energía es disponible de manera efectiva para reducir el término σ en la ecuación (12). La energía de un límite de fase está compuesta de dos partes:

- i) La energía derivada de la estructura de la interfase
- ii) La energía química debido a la diferencia en composición y el orden en ambos lados de la interfase.

El término (ii) conduce a una diferencia entre $\sigma_{\alpha\beta}$ y $\sigma_{\alpha\alpha}$ para una estructura idéntica del límite de grano ($\alpha\alpha$) y el límite de fase ($\alpha\beta$) [3][5]. La figura 7 ilustra la forma de un núcleo de la fase β en un límite de grano de la fase α , el cual por energía de superficie isotrópica está en forma de una lente doblemente esférica. La relación de la energía de superficie específica es:

$$\frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{2\sigma_{\alpha\beta}} = \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) \quad (13)$$

La relación de la energía crítica de formación de un núcleo límite ΔG^*_{het} a la de nucleación homogénea de un núcleo esférico ΔG^*_{homog} está dada por:

$$\frac{\Delta G^*_{het}}{\Delta G^*_{homog}} = 2(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (14)$$

La potencia de un límite dado como un sitio de nucleación depende por lo tanto de $\cos\theta$, sobre la relación $\sigma_{\alpha\alpha}/2\sigma_{\alpha\beta}$.

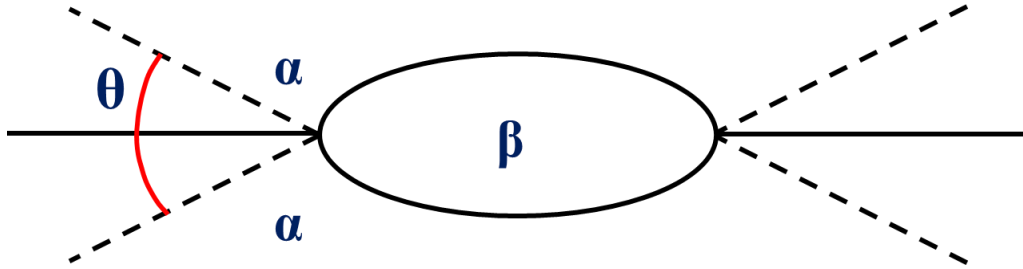


Figura 7. Nucleación de la fase beta en un límite de grano isotrópico.

Ignorando cualquier energía de deformación elástica, la forma del embrión óptima deberá ser tal que minimice la energía libre interfacial total del sistema. La forma óptima para un núcleo incoherente de límite de grano será, por lo tanto, dos casquillos esféricos en contacto como se muestra en la figura 8, con ν dada por:

$$\cos\theta = \sigma_{\alpha\alpha}/2\sigma_{\alpha\beta} \quad (15)$$

(asumiendo $\sigma_{\alpha\beta}$ es isotrópica e igual para ambos granos). El exceso de energía libre asociada con el embrión estará dado por:

$$\Delta G = -V\Delta g_c + A_{\alpha\beta}\sigma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\sigma_{\alpha\alpha} \quad (16)$$

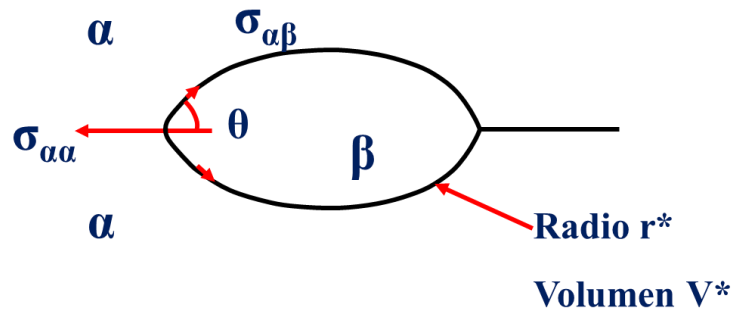


Figura 8. El tamaño crítico del núcleo (V^*) para la nucleación en los límites de grano.

Donde V es el volumen del embrión, $A_{\alpha\beta}$ es el área de la interfase α/β de energía $\sigma_{\alpha\beta}$ creada, y $A_{\alpha\alpha}$ el área del límite de grano α/α de energía $\sigma_{\alpha\alpha}$ destruida durante el proceso. El último término de la ecuación es simplemente ΔG_d en la ecuación (12). Se puede ver que la nucleación del límite del grano es análoga a la solidificación en un sustrato y se aplicarán los mismos resultados [3].

La capacidad de un límite de grano para reducir ΔG^*_{het} , es decir, su potencia como sitio de nucleación, depende de $\cos\theta$, es decir, de la relación $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{2\alpha\beta}$. V^* y ΔG^* se pueden reducir aún más mediante la nucleación en un borde de grano o esquina de grano como se muestra en la figura 9.

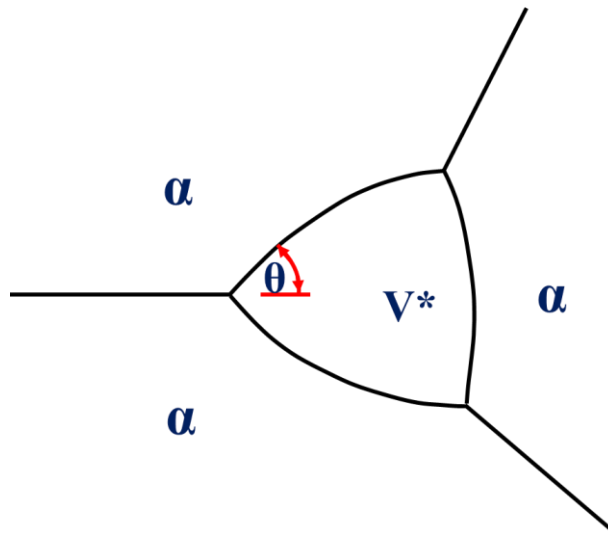


Figura 9. Forma crítica del núcleo para la nucleación en un borde de grano.

Las figuras 9 y 10 muestran cómo $\Delta G_{het}^*/\Delta G_{hom}^*$ depende del $\cos\theta$ de los diversos sitios de nucleación del límite de grano [3]. Los límites de grano con ángulos altos o agudos son particularmente efectivos para precipitados incoherentes con alta $\sigma_{\alpha\beta}$.

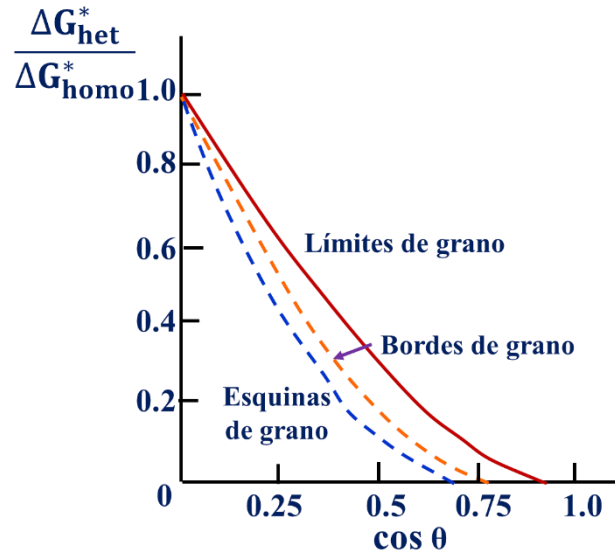


Figura 10. El efecto sobre ϑ sobre la energía de activación para la nucleación en límites de grano relativo a la nucleación homogénea.

Si la matriz y el precipitado tienen la suficiente compatibilidad para permitir la formación de facetas de menor energía, V^* y ΔG^* pueden reducirse aún más como se muestra en la figura 11. El núcleo tendrá entonces una relación de orientación con uno de los granos. Tales núcleos deben esperarse siempre que sea posible, ya que los núcleos más exitosos, es decir, los que se forman más rápidamente, tendrán la barrera de nucleación más pequeña. Figura 11 [3][5].

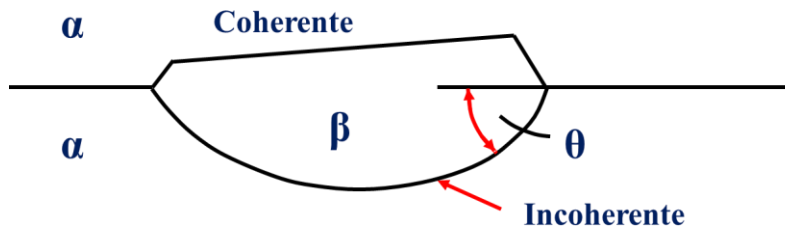


Figura 11. El tamaño crítico del núcleo puede ser reducido incluso formando una interfaz coherente de baja energía con un grano.

Otros defectos planos como las interfaces de inclusión / matriz, fallas de apilamiento y superficies libres pueden comportarse de manera similar a los límites de grano en la reducción de ΔG^* . Sin embargo, se tiene en cuenta que las fallas de apilamiento son sitios mucho menos potentes debido a su menor energía en comparación con los límites de ángulo alto [3].

1.5.2.2 Nucleación Heterogénea sobre Defectos Puntuales

Cuando una aleación endurecida por envejecimiento es templada desde alta temperatura, el exceso de vacancias queda retenido durante el temple. Las vacancias en el templado pueden afectar la velocidad de nucleación de los precipitados en dos formas. La primera, estas pueden incrementar la velocidad de difusión de los átomos de soluto y de este modo aumenta la velocidad de crecimiento de los embriones precipitados. La segunda forma, las vacancias podrían convertirse en una parte integral de los núcleos y de esa manera reducir la barrera de nucleación para la formación de los precipitados [3].

1.6 Crecimiento de Partículas

Los núcleos críticos exitosos son aquellos con la barrera de nucleación más pequeña, es decir, el volumen crítico más pequeño. Cuando una solución sólida sobresaturada es envejecida a una temperatura dentro de un campo bifásico en el cual la difusión atómica es lo bastante alta, aparecen las partículas de la nueva fase en la matriz, las cuales incrementan su tamaño con el tiempo de envejecido.

Después de la nucleación de la nueva fase, las partículas individuales continúan creciendo al absorber los átomos de soluto alrededor de ellas. En consecuencia, el grado de sobresaturación de soluto de la matriz disminuye hasta alcanzar la concentración de equilibrio, es decir, alcanza el límite de solubilidad el cual corresponde a la concentración máxima de soluto en la matriz. En este punto la formación de la segunda fase ha cesado y su fracción volumétrica permanece constante porque las partículas no pueden absorber los átomos lejanos en la matriz. La fuerza motriz para los cambios microestructurales es la disminución de la sobresaturación (energía libre química), sin embargo, después del

agotamiento del soluto en la matriz no hay más fuerza motriz para la precipitación, por lo cual ocurre el proceso de engrosamiento de las partículas.

En ausencia de los efectos de la energía de deformación elástica, la forma del precipitado que satisface este criterio es la que minimiza la energía libre interfacial total. Por lo tanto, los núcleos generalmente estarán delimitados por una combinación de facetas coherentes o semicoherentes e interfaces incoherentes suavemente curvadas. Para que el precipitado crezca, estas interfaces deben migrar y la forma que se desarrolle durante el crecimiento estará determinada por las tasas de migración del soluto relativas [3][5][6].

Cuando las dos fases tienen distintas estructuras cristalinas, las interfaces semicoherentes tienen una movilidad muy baja y se ven obligadas a migrar por un mecanismo de capas. Las interfaces incoherentes por otro lado son altamente móviles. Si hay problemas para mantener un suministro constante de capas, las interfaces incoherentes podrán avanzar más rápido que la interfaz semicoherente y un núcleo con un plano de buena coincidencia debería convertirse en un disco o placa delgada como se muestra en la figura 12 [5].

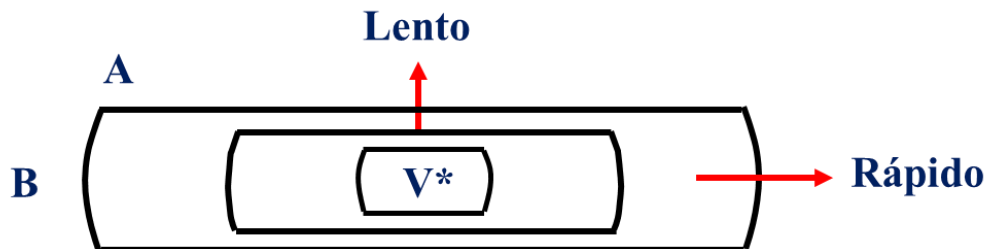


Figura 12. El efecto del tipo de interfase sobre la morfología de un precipitado creciendo. (A) Interfase semicoherente de baja movilidad. (B) Interfase incoherente de alta movilidad.

Es evidente a partir de la discusión anterior que las interfaces planas en sólidos cristalinos generalmente no serán incoherentes. Sin embargo, una situación en la que pueden encontrarse interfaces incoherentes aproximadamente planas es después de la nucleación del límite de grano. Si se forman muchos núcleos incoherentes en un límite de grano, posteriormente podrían crecer juntos para formar una losa de precipitado β como se muestra en la figura 13.

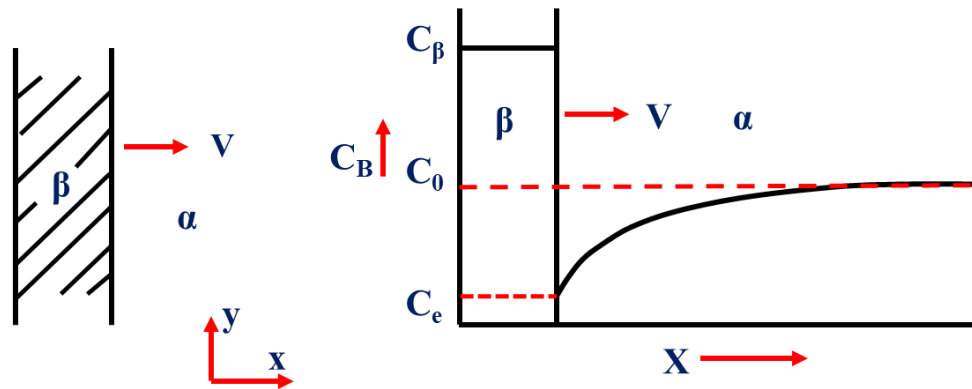


Figura 13. Crecimiento con difusión controlada de un precipitado en forma de placa.

Suponiendo que una losa de precipitado rico en soluto ha crecido desde espesor cero y que la tasa de crecimiento instantánea es v . Dado que la concentración de soluto en el precipitado (C_β) es mayor que en la masa (C_0), la matriz adyacente al precipitado se reducirá en soluto como se muestra en la figura (13). Además, dado que la interfaz es incoherente, el crecimiento controlado por difusión y el equilibrio local en la interfaz pueden suponerse, es decir, la concentración de soluto en la matriz adyacente a la β será el valor de equilibrio C_e . La tasa de crecimiento (v) dependerá del gradiente de concentración en la interfaz dC/dx .

1.6.1 Teoría del Engrosamiento de Partículas

Cuando la precipitación desde soluciones sólidas sobresaturadas está completa, un recocido adicional conduce a un engrosamiento del precipitado impulsado por la energía libre interfacial entre el precipitado y la matriz [5]. En general, cualquier proceso de transformación de fase de primer orden da como resultado una mezcla de dos fases constituida por una segunda fase dispersa en una matriz. Sin embargo, como resultado de la gran área de superficie presente, la mezcla no está inicialmente en equilibrio termodinámico [4][5]. La energía total del sistema de dos fases se puede disminuir a través de un aumento en la escala de tamaño de la segunda fase y por lo tanto una disminución en el área interfacial total. Tal proceso se denomina maduración de Ostwald o engrosamiento de partículas, el cual

es el proceso físico donde la microestructura engrosa y libera su exceso de energía superficial debido a la mayor solubilidad de las partículas pequeñas, ya que esos tienen una mayor proporción de superficie a volumen. Las partículas más grandes, por lo tanto, crecen a expensas de las más pequeñas, y las cinéticas de crecimiento dependen de la etapa de control de la velocidad en el proceso [3]. En consecuencia, el número total de partículas de segunda fase disminuye en el sistema por la reducción de la energía libre interfacial. Experimentalmente, se encuentra que en la gran mayoría de los casos de cinética está controlada por difusión, es decir, la movilidad de la interfase no limita la reacción [3].

La microestructura de una aleación de dos fases es siempre inestable si la energía libre total de la interfaz no es mínima. Por lo tanto, una alta densidad de pequeños precipitados tenderá a volverse gruesa en una menor densidad de partículas más grandes con un área interfacial total más pequeña [5]. Sin embargo, tal engrosamiento a menudo produce una degradación indeseable de propiedades tales como una pérdida de resistencia o la desaparición de los efectos de fijación del límite de grano. Al igual que con el crecimiento del grano, la tasa de engrosamiento aumenta con la temperatura y es especialmente preocupante en el diseño de materiales para aplicaciones de alta temperatura. En cualquier espécimen endurecido por precipitación habrá un rango de tamaños de partículas debido a las diferencias en el tiempo de nucleación y la tasa de crecimiento [5].

Considere dos precipitados esféricos adyacentes con diferentes diámetros como se muestra en la figura 14. Debido al efecto Gibbs-Thomson, la concentración de soluto en la matriz adyacente a una partícula aumentará a medida que disminuye el radio de curvatura. Por lo tanto, habrá gradientes de concentración en la matriz que harán que el soluto difunda en la dirección de las partículas más grandes alejándolas de las más pequeñas, de modo que las partículas pequeñas se encogen y desaparecen mientras que las partículas grandes crecen [5].

El resultado general es que la cantidad total de partículas disminuye y el radio medio (r_0) aumenta con el tiempo. Al asumir que la difusión del volumen es el factor de control de la velocidad, la relación debe obedecer:

$$(\bar{r})^3 - r_0^3 = kt \quad (17)$$

Donde

$$k\alpha D\gamma X_e \quad (18)$$

r_0 es el radio en el tiempo $t=0$, D es el coeficiente de difusión, γ es la energía interfacial y X_e es la solubilidad en el equilibrio de muchas partículas grandes.

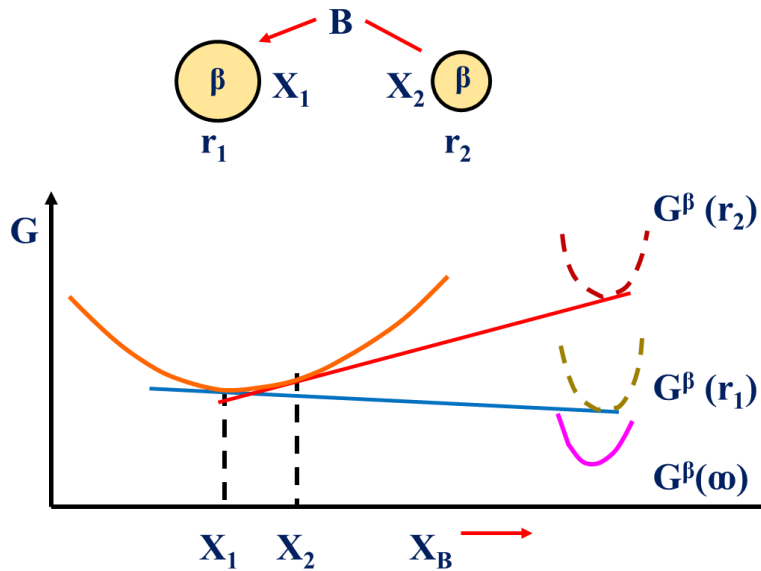


Figura 14. El origen de la coalescencia de partículas. β con un pequeño radio de curvatura (r_2) posee una alta energía libre que β con un gran radio de curvatura (r_1). La concentración de soluto es por lo tanto más alta fuera de las pequeñas partículas.

Como D y X_e aumentan exponencialmente con la temperatura, la velocidad de engrosamiento aumentará rápidamente con el aumento de la temperatura como se ilustra en la figura 15 [3][5].

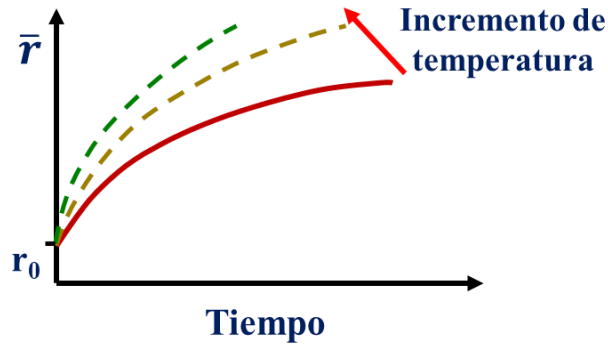


Figura 15. Diagrama esquemático ilustrando cómo el radio de la partícula \bar{r} incrementa con el tiempo a diferentes temperaturas.

En la práctica, la velocidad a la cual las partículas engrosan no sigue una relación lineal r_3-t . Las desviaciones desde esta relación pueden ser causadas por cortos circuitos de difusión como dislocaciones o límites de grano. También la velocidad de engrosamiento puede ser controlada por la interfase. Sin embargo, aparte del caso del control en la interfase, la tasa de engrosamiento debería depender del producto de $D_\gamma X_e$. Por lo tanto, las aleaciones para altas temperaturas cuya resistencia dependerá de una dispersión de precipitados finos, debe tener un valor bajo en al menos uno de los términos, γ , X_e o D [5].

1.7 Mecanismo de Endurecimiento por Precipitación

La ecuación para la concentración de equilibrio de carbono en el hierro cúbico centrado en el cuerpo (bcc) como en una función de la temperatura, no es únicamente típica del sistema hierro carbono [7].

$$C = B e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (19)$$

Se observan relaciones similares para el nitrógeno o el hidrógeno en solución intersticial en el hierro, o para los tres elementos (carbono, hidrógeno y nitrógeno) en solución intersticial en otros metales, provisto que la solubilidad máxima sea aproximadamente inferior al 1% atómico [7].

Esta ley puede emplearse para predecir la solubilidad máxima en las soluciones sólidas sustitucionales. La precisión de la predicción es bastante buena en tanto la solubilidad máxima a temperatura elevada no exceda el 1%, mientras que en los casos donde se exceda el 1%, la ecuación proporciona aún una curva que es una aproximación útil de las relaciones observadas experimentalmente.

Las relaciones de solubilidad mostradas en la figura 16 tienen una gran importancia práctica, pues hacen posible la precipitación o endurecimiento por envejecido de los metales. Este tipo de mecanismo de endurecimiento se emplea con mayor frecuencia en el fortalecimiento de aleaciones no ferrosas como el aluminio y el magnesio, sin embargo, es posible endurecer aleaciones ferrosas con pequeñas cantidades de carbono a través de este mecanismo [7].

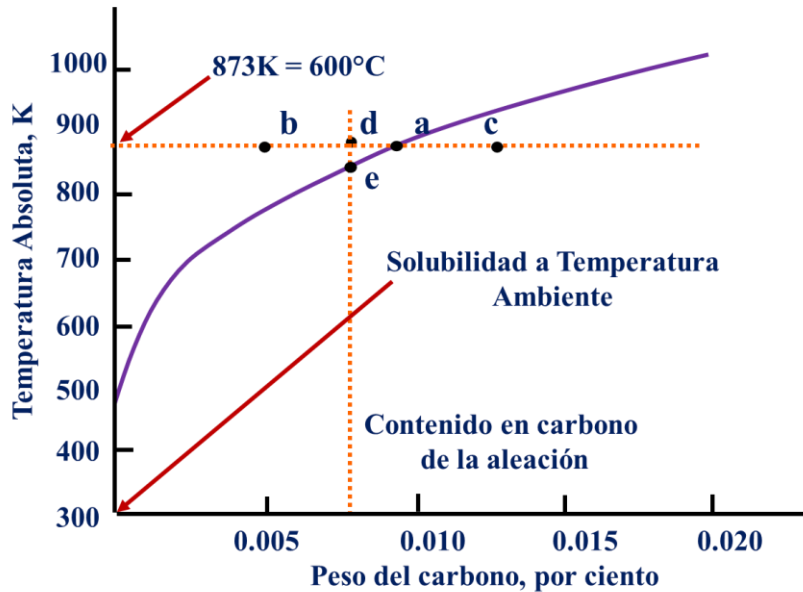


Figura 16. Solubilidad del carbono en hierro alfa.

1.7.1 Importancia de la Curva “Solvus”

La curva mostrada en la figura 16 se conoce como línea de solubilidad o de “solvus”, y para entender su importancia se considera una temperatura específica: 600°C y se asume que a dicha temperatura existe un cristal de ferrita y está en contacto con un cristal de cementita

como se muestra en la figura 17. En un sistema de este tipo es muy posible para los átomos de carbono dejar la solución de ferrita y migrar hacia la cementita. Cuando esto sucede, deben asociarse tres átomos de hierro para cumplir con la relación estequiométrica que conforma la cementita, tres átomos de hierro por cada uno de carbono. Similarmente, cuando un átomo de carbono deja a la cementita para entrar en la solución, se deben disociar tres átomos de hierro del compuesto [7].

En las soluciones muy diluidas, (considerando un contenido de carbono de 0.01%) el efecto sobre la concentración de la solución sólida de la adición o remoción de átomos de solvente (hierro) simultáneamente con el carbono es despreciable, por lo que se puede considerar que los cambios en la concentración se deben únicamente a transferencia de átomos de carbono entre las dos fases.

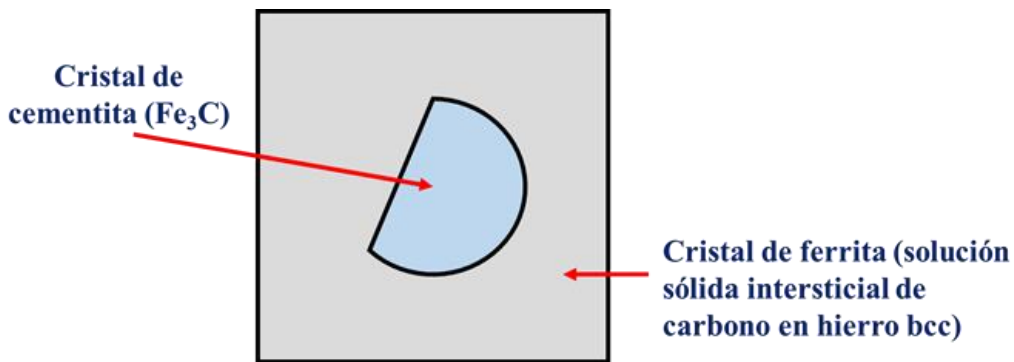


Figura 17. Cristal de cementita en contacto con un cristal de ferrita.

Sin embargo, debe considerarse que según entra el carbono en el carburo de hierro Fe₃C, la última fase crece en volumen, y que la composición de esta fase no cambia. Por otra parte, cuando el carbono entra en la solución sólida (ferrita o hierro bcc), la composición de la última cambia [7].

La figura 18 muestra una gráfica hipotética de la energía libre del sistema considerado anteriormente (ferrita más cementita) como una función de la concentración de carbono en la ferrita. El punto “a” sobre esta curva representa la composición a la cual es mínima la energía libre del sistema, y es también la misma composición que se obtiene en la curva de

solubilidad a 600°C. Así, la ferrita en un agregado de ferrita-cementita buscará la composición de la curva solvus a cualquier temperatura dada [7].

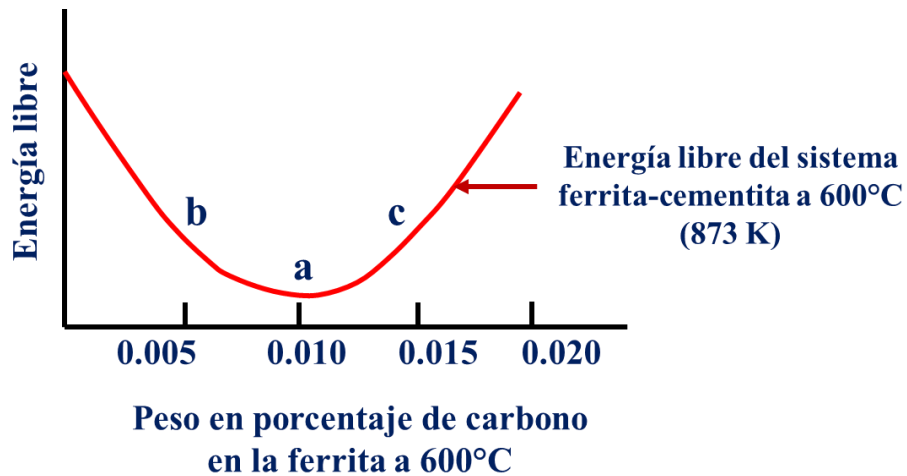


Figura 18. Curva hipotética de la energía libre a 600°C para el sistema ferrita más cementita en función del contenido de carbono en la ferrita.

1.7.2 Tratamiento Térmico de Homogeneización

Considerando una aleación específica diluida de hierro-carbono, con un contenido total de 0.008% C. Si esta aleación está en equilibrio a temperatura ambiente, casi todo el carbono estará en forma de cementita porque la solubilidad del carbono en la ferrita a la temperatura de 25°C es de sólo $2.3 \times 10^{-7}\%$. Suponiendo que la aleación es calentada a 600°C, a esta temperatura la concentración en equilibrio del carbono en la solución sólida es de 0.010%, lo cual es más de la cantidad total de carbono en el metal. La cementita estable a temperatura ambiente deja de serlo a 600°C y se disuelve cediendo sus átomos de carbono a la solución sólida [7].

Debido a que la concentración en equilibrio es mayor que la de la aleación, la cementita debe desaparecer completamente si la aleación se mantiene durante un tiempo suficientemente largo a temperatura elevada. Entonces, la aleación que contenía originalmente ferrita y cementita es convertida a una simple fase (ferrita).

Se debe considerar que la solución sólida no está sobresaturada de carbono al mantener el material a 600°C porque contiene menos cantidad de carbono que la concentración en equilibrio [7]. Por otra parte, no puede disminuir su energía libre y asumir la concentración de equilibrio para una mezcla de ferrita y cementita porque no hay carbono extra para dicho propósito. Al enfriar el material muy rápidamente en un medio refrigerante como lo es el agua, en un proceso conocido como temple, prevendrá una difusión apreciable de los átomos de carbono, de manera que puede suponerse que la aleación recién enfriada no presenta un cambio esencial. La aleación que anteriormente estaba sin saturación de soluto ahora se encuentra en un estado de sobresaturación. El contenido de 0.008% de carbono soluble en el hierro en condiciones de equilibrio está ahora 4000 veces superado ($2.3 \times 10^{-7}\%$) por lo que la aleación se encuentra en una condición de inestabilidad [7].

1.7.3 Tratamiento Térmico de Envejecido

La precipitación de la cementita desde la ferrita sobresaturada ocurre por un proceso de nucleación y crecimiento. Primero es necesario formar los orígenes de los cristales de cementita en un proceso de nucleación. Siguiendo la nucleación, las partículas de cementita crecen de tamaño como resultado de la difusión del carbono desde la ferrita de los alrededores hacia las partículas. Esto se denomina crecimiento [3][7].

No puede iniciar la precipitación de cementita sin la nucleación, pero una vez iniciada, la solución sólida pierde su carbono en dos formas, por el crecimiento de las partículas ya formadas o en la formación de núcleos adicionales [7]. El progreso de la precipitación a una temperatura dada se muestra en la figura 19, en donde la cantidad de precipitado, en el porcentaje máximo, se grafica en función del tiempo. Para la escala del tiempo se utilizan unidades logarítmicas debido a que las relaciones espontáneas de esta naturaleza comienzan rápidamente y terminan con lentitud [7].

Generalmente la precipitación no comienza de inmediato, requiere de un tiempo determinado t_0 antes de ser detectable. Este intervalo de tiempo se le conoce como tiempo de incubación y representa el tiempo necesario para formar núcleos estables visibles. La curva también

muestra que el proceso de precipitación termina muy lentamente, un efecto que debe esperarse en vista de la pérdida continuada de soluto desde la solución [7].

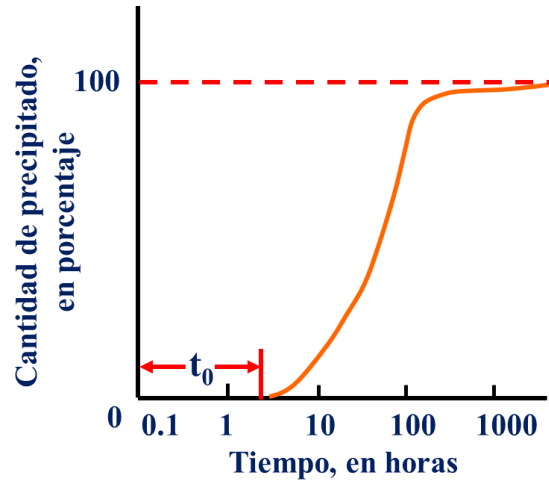


Figura 19. Cantidad de precipitado como una función del tiempo en una aleación hierro-carbono (0.018%C) dejada precipitar desde una solución sobresaturada a 76°C.

La velocidad a la que ocurre la precipitación varía con la temperatura, a temperaturas bajas, la precipitación ocurrirá con mayor lentitud debido a que la velocidad de difusión es muy lenta. La velocidad de reacción es función de la velocidad de difusión. La velocidad de precipitación es muy lenta también a temperaturas por debajo de la línea de solubilidad o “*solvus*”. En este caso, la solución está ligeramente sobresaturada y la disminución de la energía libre resultante de la precipitación es muy pequeña, lo que, en consecuencia, la nucleación es lenta y la precipitación es controlada por la velocidad a la cual se forman los núcleos. Las elevadas velocidades de difusión no tendrían efecto sobre la precipitación sin la formación de los núcleos [7]. El efecto más importante de la precipitación de la segunda fase (cementita) en la matriz (ferrita) es el endurecimiento de esta última.

En la figura 20 se muestra una curva de endurecimiento en función del tiempo. Este tipo de curvas se obtiene mediante una serie de probetas calentadas a temperaturas de homogenización, enfriadas en un medio refrigerante, en este caso agua y a continuación llevadas a un horno a temperatura intermedia constante. Conforme pasa el tiempo, las

probetas se van retirando en lapsos programados y se les realiza un ensayo de dureza. La característica más importante de esta curva es el máximo de dureza que se puede obtener. Manteniendo las probetas a tiempos largos a una temperatura dada se les hace perder su dureza. Este efecto se conoce como sobrevejecido. La forma de la curva de envejecido es primordialmente función de la temperatura y la composición del material [3].

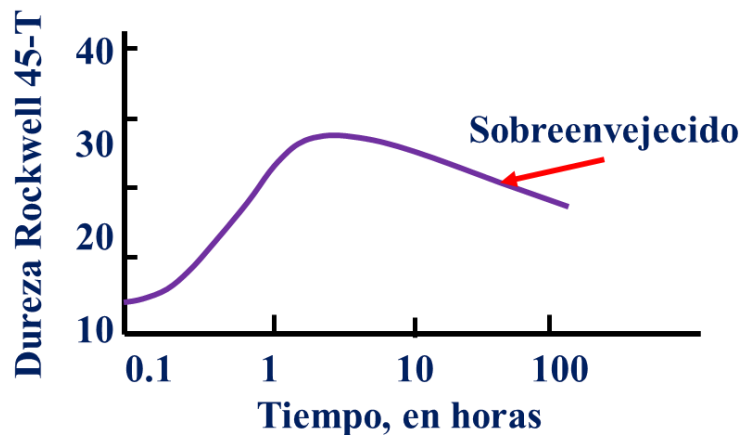


Figura 20. Cambio de la dureza durante el tratamiento de envejecido. Aleación hierro más 0.015%C, a temperatura de envejecido de 90°C.

Considerando la primera variable, en la figura 21 se ilustran tres curvas obtenidas a partir de distintas temperaturas de envejecido. A bajas temperaturas, el movimiento de los átomos es tan lento que la precipitación no es apreciable y el endurecimiento ocurre lentamente, como el caso de la curva marcada como T_1 . Un mayor descenso de la temperatura no permitiría la precipitación y evitaría el endurecimiento. La temperatura marcada como T_2 representa una temperatura óptima de envejecimiento, a la cual ocurre un endurecimiento máximo en un periodo de tiempo razonable. A T_3 el endurecimiento se produciría rápidamente debido a una alta difusión, sin embargo, también se aceleran los efectos de ablandamiento resultando en un valor de dureza menor [7].

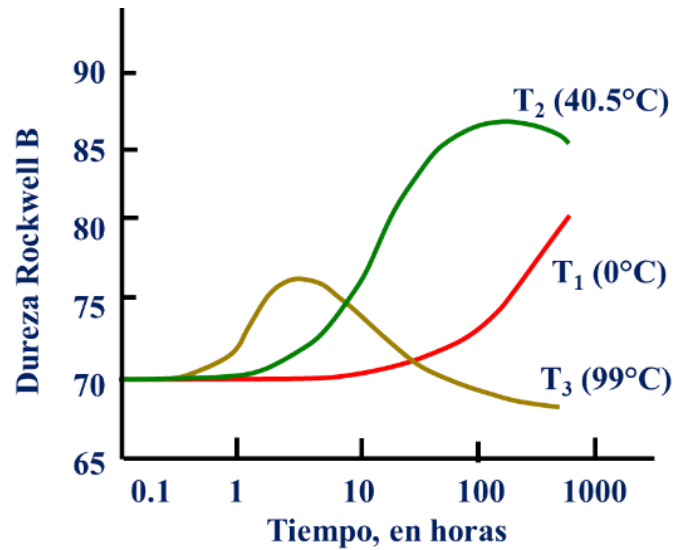


Figura 21. Efecto de la temperatura sobre las curvas de envejecido durante el endurecimiento por precipitación. Acero con 0.06%C.

Considerando el efecto de la composición, para concentraciones pequeñas de soluto, la sobresaturación al momento del proceso de temple sería pequeña y, por lo tanto, la energía libre del sistema sería sólo ligeramente más alta que la de la concentración de equilibrio. Bajo esas condiciones es más difícil la nucleación y el endurecimiento ocurriría lentamente, además de considerar que la dureza máxima que se puede obtener sería muy pequeña debido a que la cantidad de precipitado es pequeña. El caso contrario ocurre con los aceros que contengan más cantidad de carbono, la nucleación ocurre con mayor facilidad, el endurecimiento es mayor a una temperatura dada y el valor de la dureza es mayor, sin embargo, la limitante está en la extensión en la que sea posible disolver soluto en el solvente durante la disolución. Así, observando la figura 16, la máxima solubilidad de carbono en la ferrita ocurre a 723°C, con un contenido de 0.025% de carbono. Las composiciones conteniendo carbono en exceso de 0.025% pueden aún disolver esa cantidad en la ferrita y el resto permanece como cementita. Las aleaciones que contienen más de la cantidad máxima soluble de carbono en la ferrita son capaces de experimentar endurecimiento por precipitación, en tanto, la temperatura no sea elevada a 723°C [7].

1.8 Programas de Simulación Numérica

El desarrollo e innovación que trajo consigo la creación de las computadoras a finales de la década de 1930 y con el auge de estas a principio de la década de 1960, en todos los ámbitos de la vida cotidiana de los seres humanos, logró mejorar el control en los procesos industriales con la automatización de centros de control, y al mismo tiempo, realizar cálculos numéricos matemáticos en solo cuestión de segundos, observándose que en muchas tareas, era superior a la velocidad de procesamiento de información que un ser humano, además que las computadoras no sufren problemas físicos y emocionales, que pueden delimitar la capacidad y la calidad del trabajo de los empleados.

Los softwares son herramientas informáticas que se dedican a tareas específicas para las cuales se desarrollan, basándose principalmente en la programación y cantidad de diferentes cálculos matemáticos que se pueden realizar. Existen varios tipos de software que pueden simular y analizar fenómenos físicos, químicos y matemáticos. En la actualidad, la metalurgia y la ciencia de los materiales se ha apoyado de estas tecnologías, logrando simular y analizar fenómenos, los cuales, por su complejidad matemática, física o química, en la práctica son casi imposibles de realizar o de obtener un buen análisis. Uno de estos fenómenos son las transformaciones de fase, ya que si bien, es un tema con un amplio desarrollo y resultados satisfactorios anteriormente obtenidos, muchos casos requieren de un mayor número de recursos que pueden complicar su desarrollo y afecta la comprensión del tema.

En la actualidad los softwares que se dedican exclusivamente a los fenómenos de transformaciones de fase son muy pocos, uno de los que ha ganado mucha relevancia en los últimos 30 años es el software desarrollado por científicos suizos llamado Thermo-Calc®.

1.8.1 Thermo Calc®

El programa Thermo-Calc es un software que se utiliza para diferentes tipos de cálculos de propiedades termodinámicas, incorpora una interfaz de línea de comandos (*Console Mode*)

así como una interfaz gráfica moderna (*Graphical Mode*), donde se puede elegir libremente el modo de operación apropiado para lo que se desea realizar.

Los cálculos de Thermo-Calc son realizados mediante una base de datos termodinámica de alta calidad desarrolladas por evaluaciones críticas y sistemáticas de diversos datos experimentales y de información teórica. Este programa es un software muy poderoso que realiza cálculos termodinámicos de gran exactitud y se puede emplear de manera simple. Con este software se pueden obtener distintos resultados como calcular diagramas de fases, conocer datos termodinámicos como entalpías, capacidad calorífica y actividades de distintos materiales. Thermo Calc permite realizar cálculos para obtener diagramas pseudobinarios, diagrama TTP (Tiempo-Temperatura-Precipitación) y predecir curvas de radio promedio de partícula de cementita en función del tiempo. Los diagramas que muestra este programa consideran los elementos a analizar variando su composición y los demás datos presentes en la aleación los fija para realizar los cálculos. Esto significa que se realizan cálculos para aleaciones con más de tres elementos y así considerar cómo afectan los otros elementos aleantes dentro de los diagramas de fases. En este trabajo se utilizó este Software para obtener diagramas de este tipo.

2. Metodología Numérica

2.1 Simulación con Software Thermo-Calc®

El análisis realizado mediante el software Thermo-Calc versión 2019 a, mostrado en la figura 22, se efectuó ingresando la composición química del acero ferrítico, llamado en adelante como Acero POSCO CWA0802, tabla 2. La base de datos utilizada fue la *TCFe7/ Fe alloys*, que es la base de datos para aceros.

El proceso que se siguió para la simulación consistió en primero calcular el diagrama de fases en equilibrio del sistema Fe-C mediante el módulo “*Single Point*”. La segunda etapa fue la simulación de los diagramas pseudobinarios, utilizando la composición química del material y contemplando las temperaturas de 550 y 600°C.

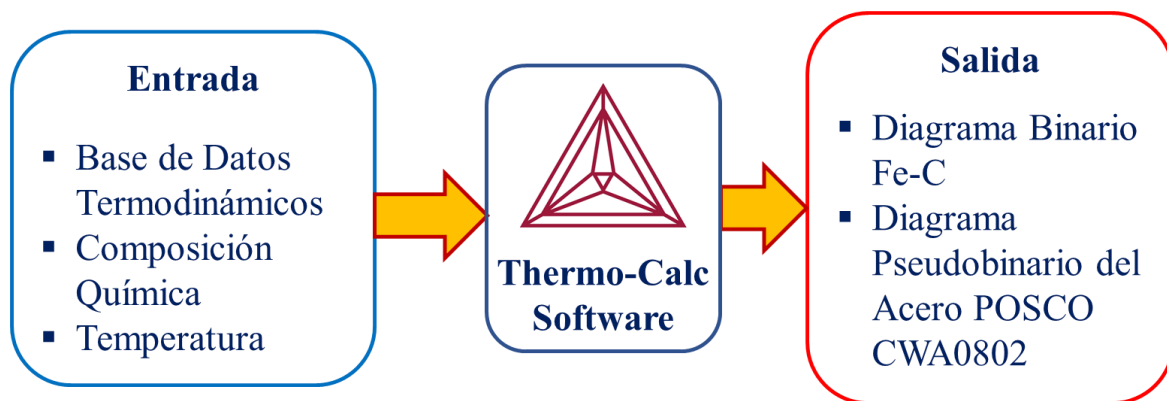


Figura 22. Datos de entradas y salidas del programa Thermo-Calc.

2.2 Simulación Numérica con el Módulo TC- Prisma®

El análisis que se realizó mediante el Software TC-Prisma de igual manera consistió en ingresar la composición química del Acero POSCO CWA0802 y se utilizaron los tiempos que en los que se realizaron los tratamientos térmicos experimentales, (1000, 5000, 10000 y 20000 minutos). Se utilizó la base de datos *Mob2Fe/Fe alloys mobility*, que es la base de datos para el cálculo de diagramas de precipitación. Se estableció a la fase ferrita como la matriz del material, para calcular la cinética de precipitación, el único carburo seleccionado fue la cementita Fe_3C . Se ingresó un valor de energía superficial reportado en la literatura como $\sigma_{\text{Fe}_3\text{C}}: 0.33 \text{ J/m}^2$. La simulación se llevó a cabo en el límite de grano. Figura 23.

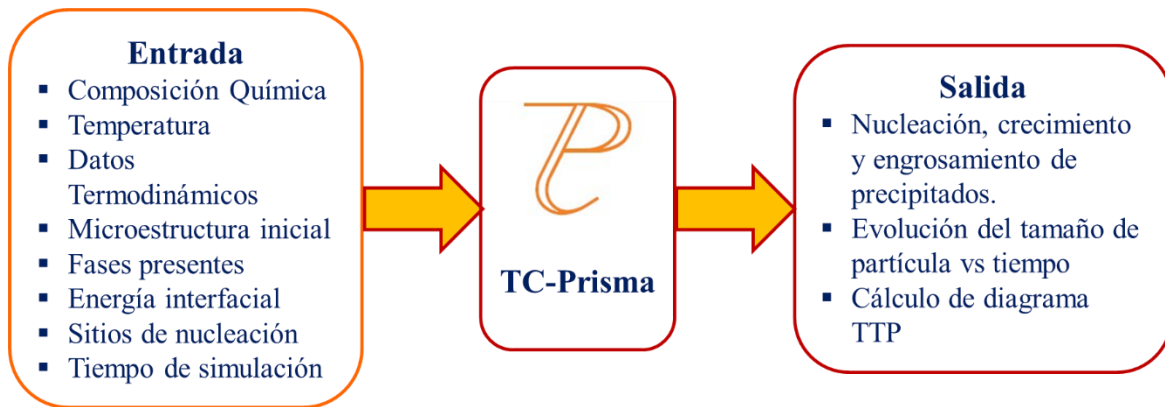


Figura 23. Diagrama de entradas y salidas del Software Thermo Calc con el módulo TC-Prisma.

3. Metodología Experimental

En la figura 24 se presenta el diagrama de flujo de la metodología experimental realizada en este trabajo.

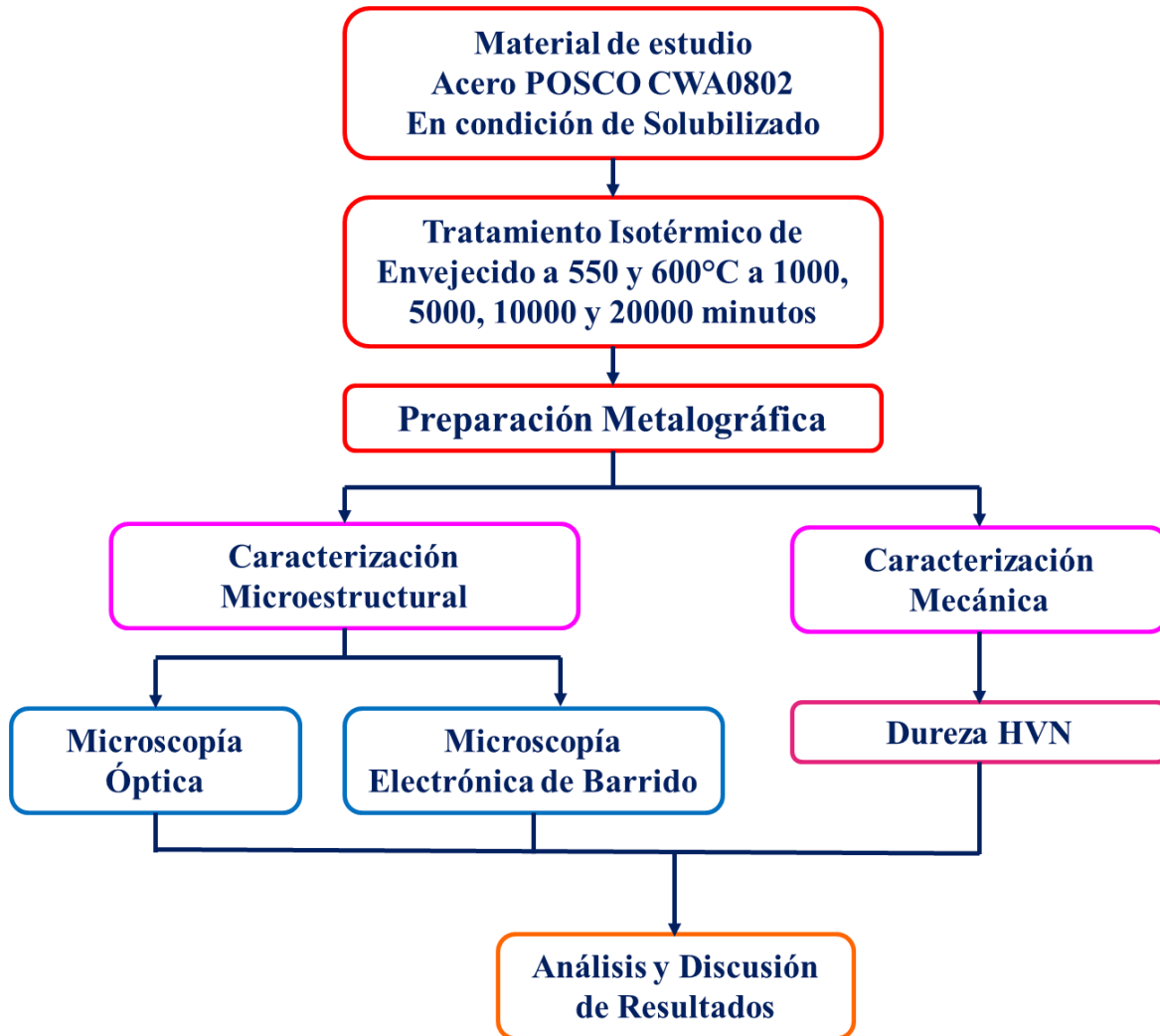


Figura 24. Diagrama de flujo de la metodología experimental.

3.1 Material de Estudio

El material de estudio es un acero con denominación POSCO CWA0802 y su composición química en por ciento peso se presenta en la tabla 2

Tabla 2. Composición química en por ciento peso del Acero POSCO CWA0802

Composición química en por ciento peso (%peso) del Acero POSCO CWA0802				
C	Si	Mn	P	S
0.0786	0.011	0.974	0.0091	0.003

La tabla 3 corresponde a los datos de las propiedades mecánicas dadas por el fabricante.

Tabla 3. Propiedades mecánicas del Acero POSCO CWA0802

Resultados de ensayo de tensión del Acero POSCO CWA0802		
Límite Elástico (MPa)	Resistencia Máxima a la Tensión (MPa)	% Elongación
332	457	32

3.2 Tratamientos Térmicos de Envejecido

Las muestras fueron obtenidas a partir de una placa con dimensiones de 2x24x200 mm. Se cortaron 18 muestras de 2x10x24 mm, utilizando una cortadora marca Jean Wirtz, modelo CUTO 20, mostrada en la figura 25. Para evitar cualquier alteración del material debido al corte, se tuvo la precaución de tener el suficiente refrigerante durante esta etapa.



Figura 25. Cortadora marca Jcan Wirtz modelo CUTO 20.

Los tratamientos térmicos de envejecido se realizaron por duplicado a las temperaturas de 550 y 600°C, por tiempos de 1000, 5000, 10000 y 20000 minutos. En la tabla 4 se tiene la identificación que se dio a cada una de las muestras de acuerdo a las condiciones del tratamiento térmico.

Tabla 4. Identificación de muestras envejecidas

Temperatura de TT (°C)	Tiempo de envejecido (min)			
	1000	5000	10000	20000
	M1 Material en condiciones de recibido			
550	M2	M3	M4	M5
600	M6	M7	M8	M9

La figura 26 corresponde a la mufla marca Felisa modelo AR-340, utilizada para los tratamientos térmicos. La temperatura se monitoreó con un termopar.



Figura 26. Horno tipo mufla marca Felisa modelo AR-340.

En la mufla se introdujeron tres segmentos de material posicionados como se muestra en la figura 27. Al extraer cada segmento de acuerdo con el tiempo establecido, se enfriaron las muestras en un recipiente en agua.

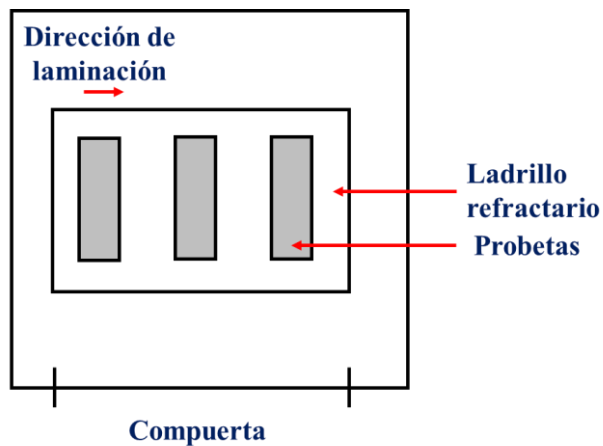


Figura 27. Distribución de probetas en horno tipo mufla.

3.3 Preparación Metalográfica

Después del tratamiento térmico, las muestras fueron preparadas metalográficamente para su caracterización microestructural de acuerdo a la norma ASTM E3. Debido a sus dimensiones fue necesario realizar el montaje de las mismas en baquelita conductora. Se usó una prensa manual marca Buehler modelo Simplimet II, figura 28.



Figura 28. Máquina montadora de muestras Buehler modelo Simplimet II.

Todas las muestras fueron desbastadas utilizando papel abrasivo de carburo de silicio de grados 800, 1000, 1200 y 1500. El pulido se realizó con alúmina de 1 y 0.3 μm , en una pulidora marca Struers modelo LaboPol-5 a 350 rpm. Figura 29.



Figura 29. Pulidora marca Struers modelo LaboPol-5.

Después de pulidas, las muestras fueron lavadas con agua destilada utilizando un limpiador ultrasónico marca Elma modelo Trans-Sonic 460/H para eliminar cualquier residuo de alúmina. El ataque químico se realizó a temperatura ambiente utilizando el reactivo Nital 5, tabla 5. Por seguridad, todas las operaciones de ataque químico se realizaron en una campana de extracción de gases y utilizando guantes de nitrilo.

Tabla 5. Composición química del reactivo de ataque químico Nital 5%

Sustancia	Cantidad
Ácido nítrico	5 ml
Alcohol etílico	95 ml

3.4 Caracterización Microestructural

a) Microscopía Óptica

Para la caracterización microestructural, las muestras fueron observadas en un microscopio óptico marca Nikon modelo eclipse MA200, figura 30. Se tomaron imágenes a 200, 500 y 1000x en campo claro.



Figura 30. Microscopio óptico marca Nikon modelo MA200.

b) Microscopía Electrónica de Barrido

Con el propósito de identificar la morfología y cantidad de precipitados presentes, las muestras también fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido. El microscopio utilizado es marca JEOL modelo 6300, figura 31. Se obtuvieron fotografías de las microestructuras de cada muestra a 1000, 2000 y 3000x. Las condiciones de operación del microscopio fueron:

- Voltaje, 15 kV
- Intensidad de corriente, 220 μ A
- Distancia de trabajo, 15 mm
- Lente condensadora, 1 nA



Figura 31. Microscopio Electrónico de Barrido Marca JEOL modelo 6300 SEM.

3.5 Caracterización Mecánica

La determinación de la dureza de cada una de las muestras se realizó de acuerdo a la norma ASTM E384 en un microdurómetro marca Future Tech modelo F-810, figura 32. La carga utilizada fue de 100 gf con un tiempo de indentación de 10 segundos. Se tomaron diez indentaciones en cada una de las muestras en la sección longitudinal. La metodología seguida fue respetando una separación entre indentaciones de 2 mm, siguiendo una línea recta en la parte central de la muestra, con esto se aseguró certidumbre en los resultados obtenidos debido a la sensibilidad del ensayo.



Figura 32. Durómetro marca Future Tech modelo F-810.

4. Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la simulación numérica realizada con el programa Thermo-Calc y el módulo TC-Prisma, así como los resultados de la caracterización microestructural por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido. También se presentan los resultados de la Microdureza Vickers de todas las muestras.

4.1 Diagrama de Fases Fe-C en Equilibrio.

La figura 33 corresponde al diagrama binario Fe-C en equilibrio obtenido por Thermo-Calc. Las fases presentes, de acuerdo al contenido de carbono presente en el Acero POSCO CWA0802, son ferrita y perlita; a 550°C el contenido de perlita es de 9.6%, y a 600°C es de 9.25%.

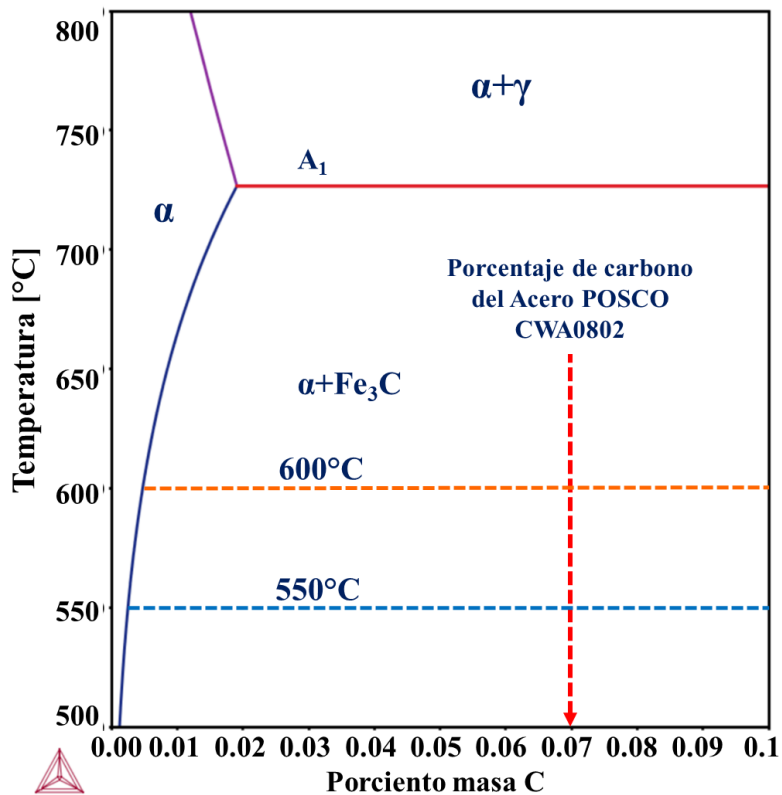


Figura 33. Diagrama binario Fe-C en equilibrio.

4.2 Diagrama Pseudobinario Fe-C del Acero POSCO CWA0802

Con la composición química del material mostrada en la tabla 2, se calculó el diagrama de fases pseudobinario Fe-C del acero POSCO CWA0802, utilizando el software Thermo-Calc, figuras 34 y 35. Debido a la cantidad de manganeso de 0.974% peso, la reacción eutectoide no ocurre y como consecuencia, la línea A_1 no se da y, por lo tanto, se tiene la formación de un campo trifásico compuesto por ferrita, cementita y austenita, figura 34. Como se puede ver, en la figura 35, las fases estables a las temperaturas de 550 y 600°C son ferrita y cementita.

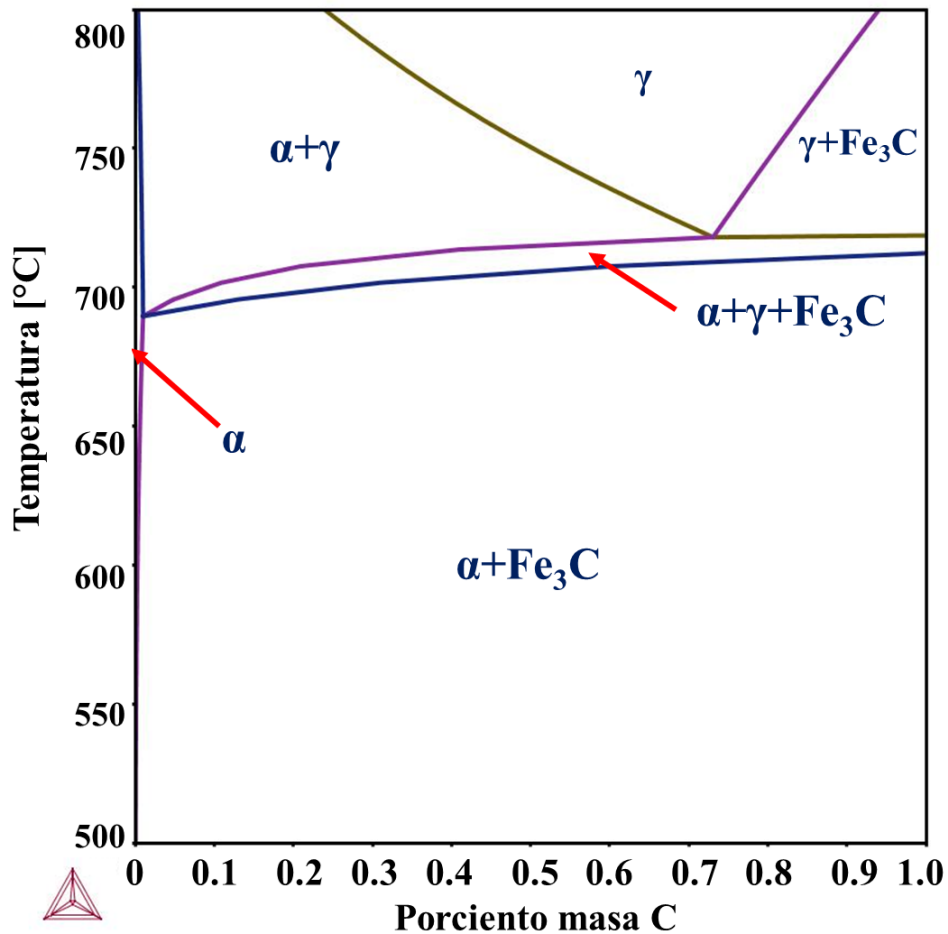


Figura 34. Diagrama pseudobinario Fe-Fe₃C obtenido con la composición química del material de estudio. La reacción eutectoide no está presente para este sistema.

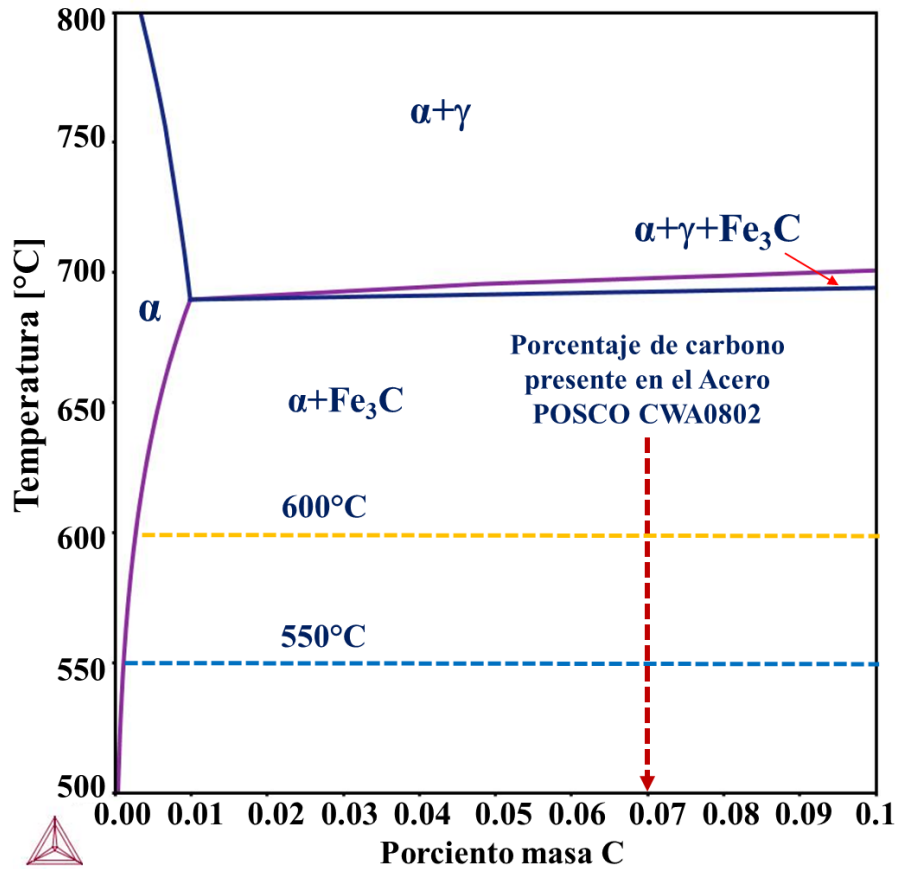


Figura 35. Diagrama pseudobinario del Acero POSCO CWA0802.

Acercamiento a la zona de estudio.

4.3 Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación del Acero POSCO CWA0802

Con el módulo TC-Prisma del programa Thermo-Calc se obtuvo el diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación para la nucleación de cementita sobre los límites de grano, figura 36. El diagrama presenta la curva “C” de inicio para la nucleación sobre límite de grano y la nariz de la curva está localizada a 575 °C. De acuerdo con el diagrama, a la temperatura de

550°C se espera una mayor velocidad de nucleación de partículas de cementita, debido a que la curva está desplazada ligeramente hacia la izquierda en comparación de la temperatura de 600°C; es decir, se requiere menos tiempo para la formación de los primeros núcleos de cementita.

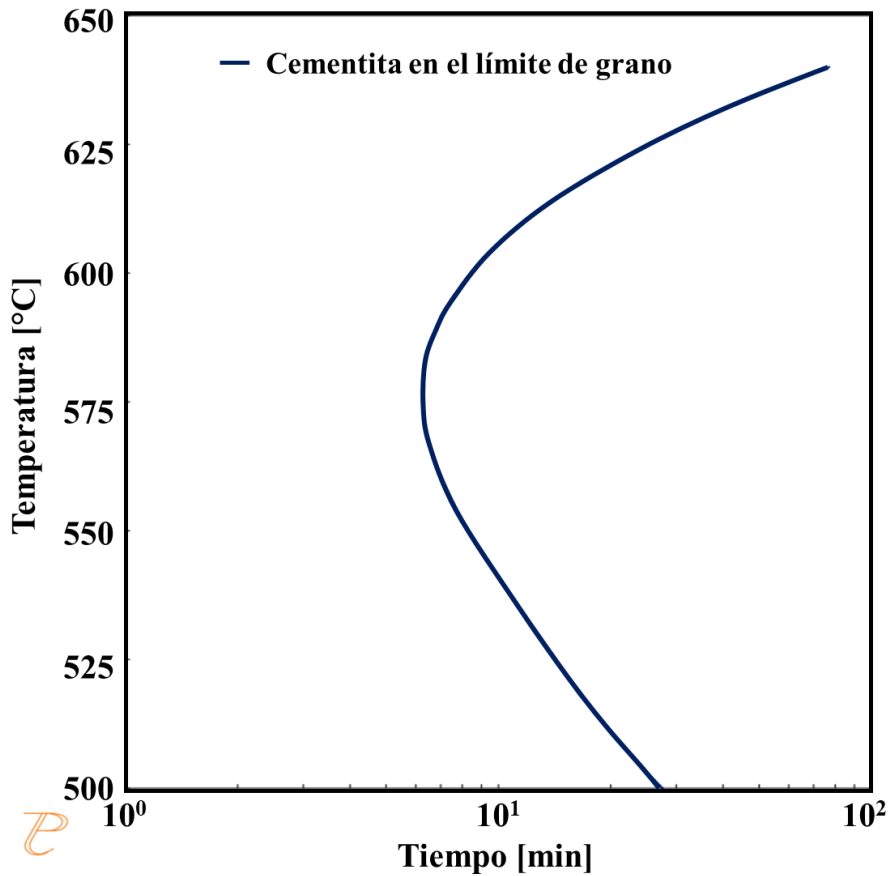


Figura 36. Diagrama Temperatura-Tiempo-Precipitación del Acero POSCO CWA0802 en el límite de grano.

4.4 Curva Radio Promedio de Partícula vs. Tiempo

Con el programa TC-Prisma del software Thermo-Calc y la información obtenida del diagrama pseudobinario se calcularon las curvas de radio promedio de partícula de cementita

vs. Tiempo. Se observa que, a la temperatura de 550°C, figura 37, se obtendrá un tamaño de partícula de cementita menor que a 600°C, figura 38.

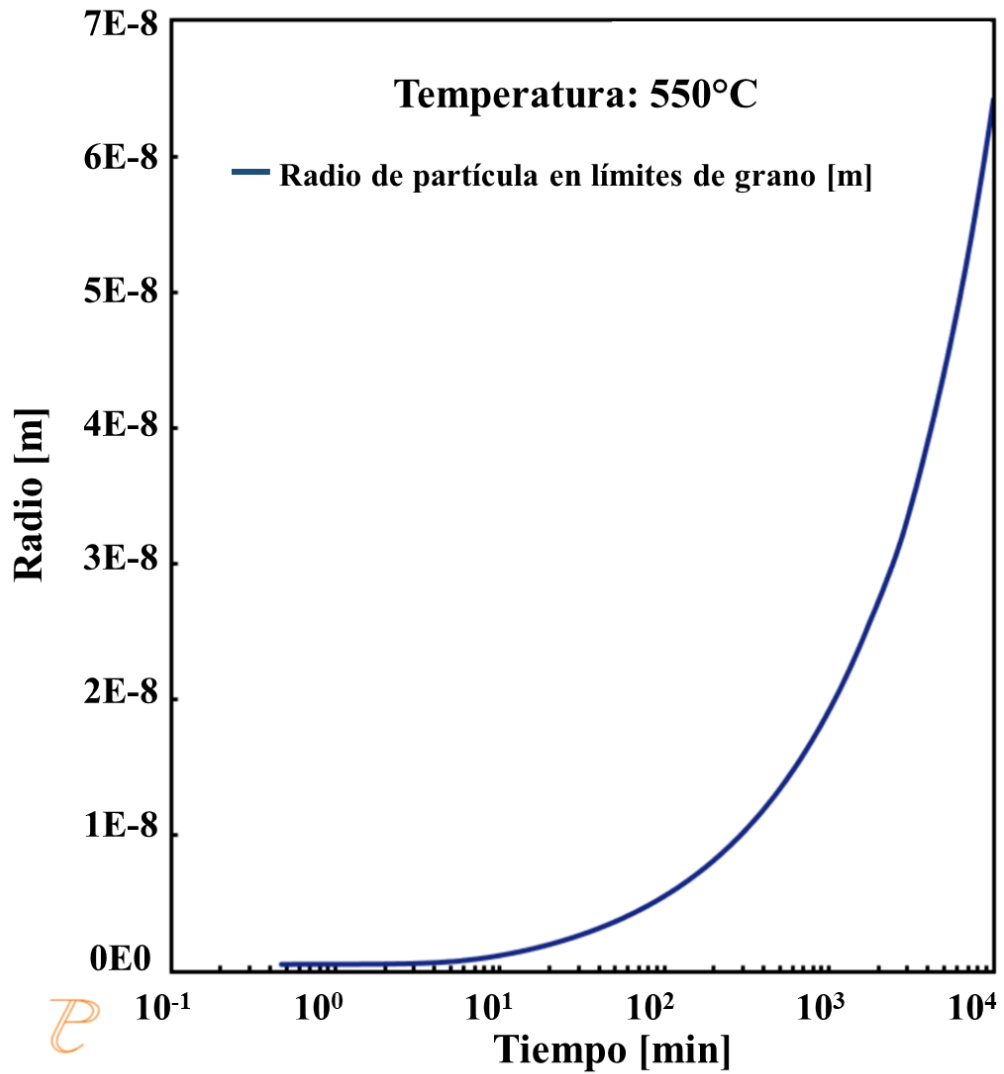


Figura 37. Curva radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] para la temperatura de 550°C, calculada numéricamente por el módulo TC-Prisma.

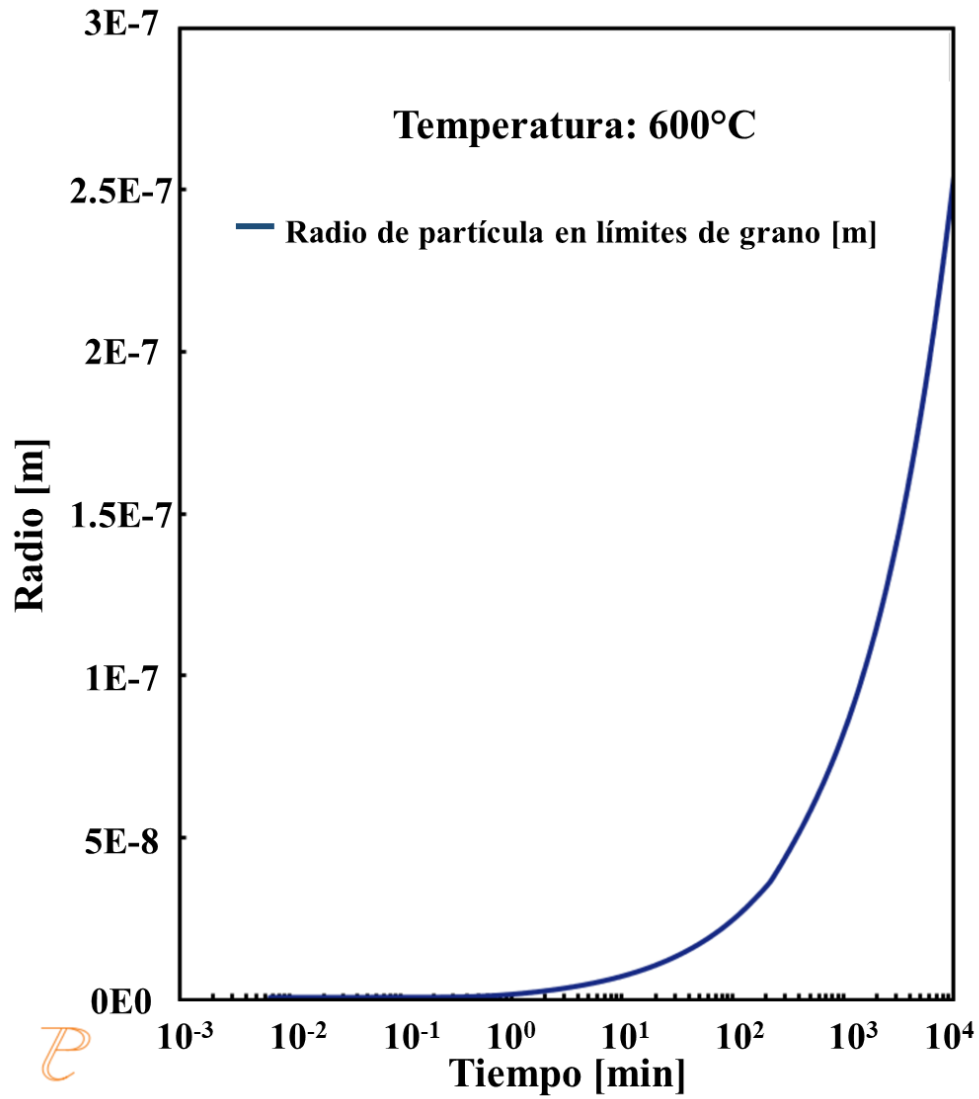


Figura 38. Curva radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] para la temperatura de 600°C, calculada numéricamente por el módulo TC-Prisma.

4.5 Caracterización Microestructural

4.5.1 Microscopía Óptica.

Como resultado de la caracterización microestructural del material en condiciones de recibido, se comprobó que la microestructura corresponde a una matriz ferrítica con tamaño de grano de $9.8\mu\text{m}$ y precipitados pequeños, como se ve en la figura 39 obtenida por microscopía óptica a 200x con la técnica de campo claro.

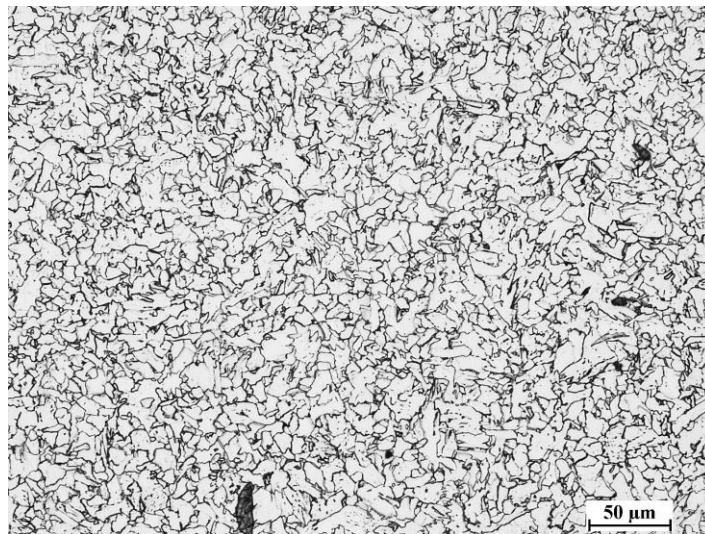


Figura 39. Microestructura del Acero POSCO CWA0802 en condición de recibido obtenida por MO a 200x, campo claro.

La figura 40 corresponde a las microestructuras obtenidas del material original y después del tratamiento térmico de envejecido a 550 y 600°C a los diferentes tiempos de tratamiento. Como se puede ver, para ambas temperaturas, la cantidad de precipitados aumenta conforme aumenta el tiempo de envejecido y debido al engrosamiento, se aprecia un aumento en tamaño y disminución en cantidad que es mayor a 600°C. Se determinó el tamaño de grano para ambas temperaturas y todas las muestras tratadas, teniendo como resultado que el tamaño de grano a 600°C y 20000 minutos fue de $12.5\mu\text{m}$, mientras que a 550°C para el mismo tiempo el tamaño fue de $9.9\mu\text{m}$.

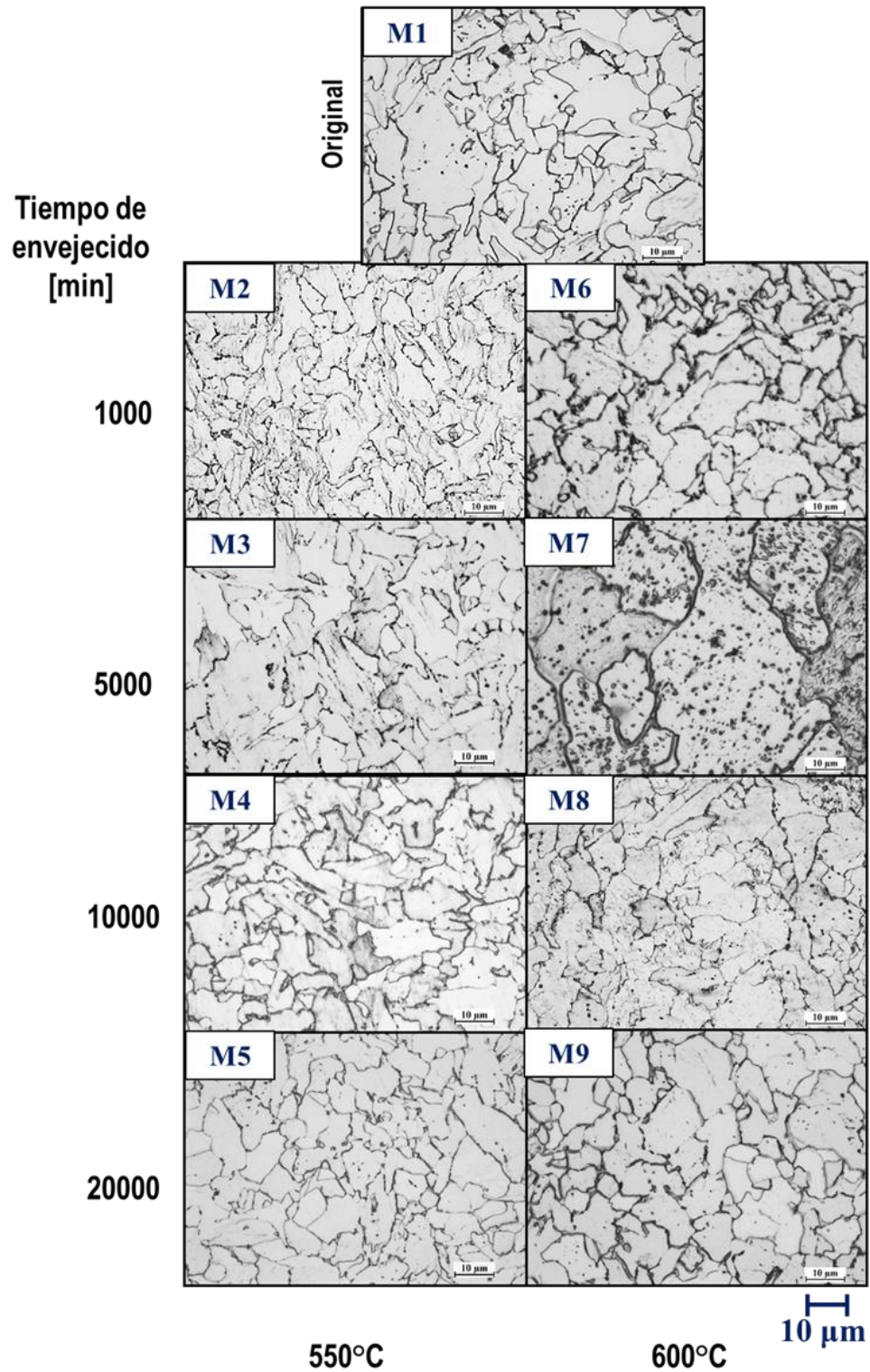


Figura 40. Micrografías obtenidas por MO a 100x del Acero POSCO CWA0802 en condición original y con tratamiento térmico de envejecido de acuerdo con la tabla 4.

4.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Con el fin de apreciar mejor el tamaño, forma y distribución de los precipitados obtenidos y comparar los resultados obtenidos con Thermo-Calc, las muestras fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido con los parámetros expuestos en el desarrollo experimental. En la figura 41 se tienen imágenes tomadas a 3000 aumentos e identificadas de acuerdo con la tabla 4. Se ve claramente que en el material original se tienen pequeños y muy pocos precipitados distribuidos en el límite de grano. En las muestras con tratamiento térmico de envejecido se observa que, conforme aumenta el tiempo de envejecimiento, los precipitados crecen y engrosan a expensas de las partículas de menor tamaño; en consecuencia, en periodos largos se obtendrá una menor cantidad de precipitados, pero con un tamaño mayor que en lapsos más cortos.

Con respecto a la diferencia de temperaturas de tratamientos, a 550°C se obtiene un tamaño de partícula menor que a 600°C a los diferentes tiempos de tratamiento. Algo más que se pudo observar por microscopía electrónica de barrido fue que la cantidad de precipitados aumentó para ambas temperaturas a los tiempos de 1000 y 5000 minutos y fue mayor a 550°C. A los tiempos de 10000 y 20000 minutos la cantidad disminuyó debido a los procesos de engrosamiento de partículas, y como se puede ver en las imágenes, el tamaño de precipitados es mayor a 600°C. Se realizó la medición del tamaño de los precipitados de todas las muestras y se construyó la curva experimental de radio promedio de partícula de cementita en función del tiempo de envejecido, mostrada en la figura 42.

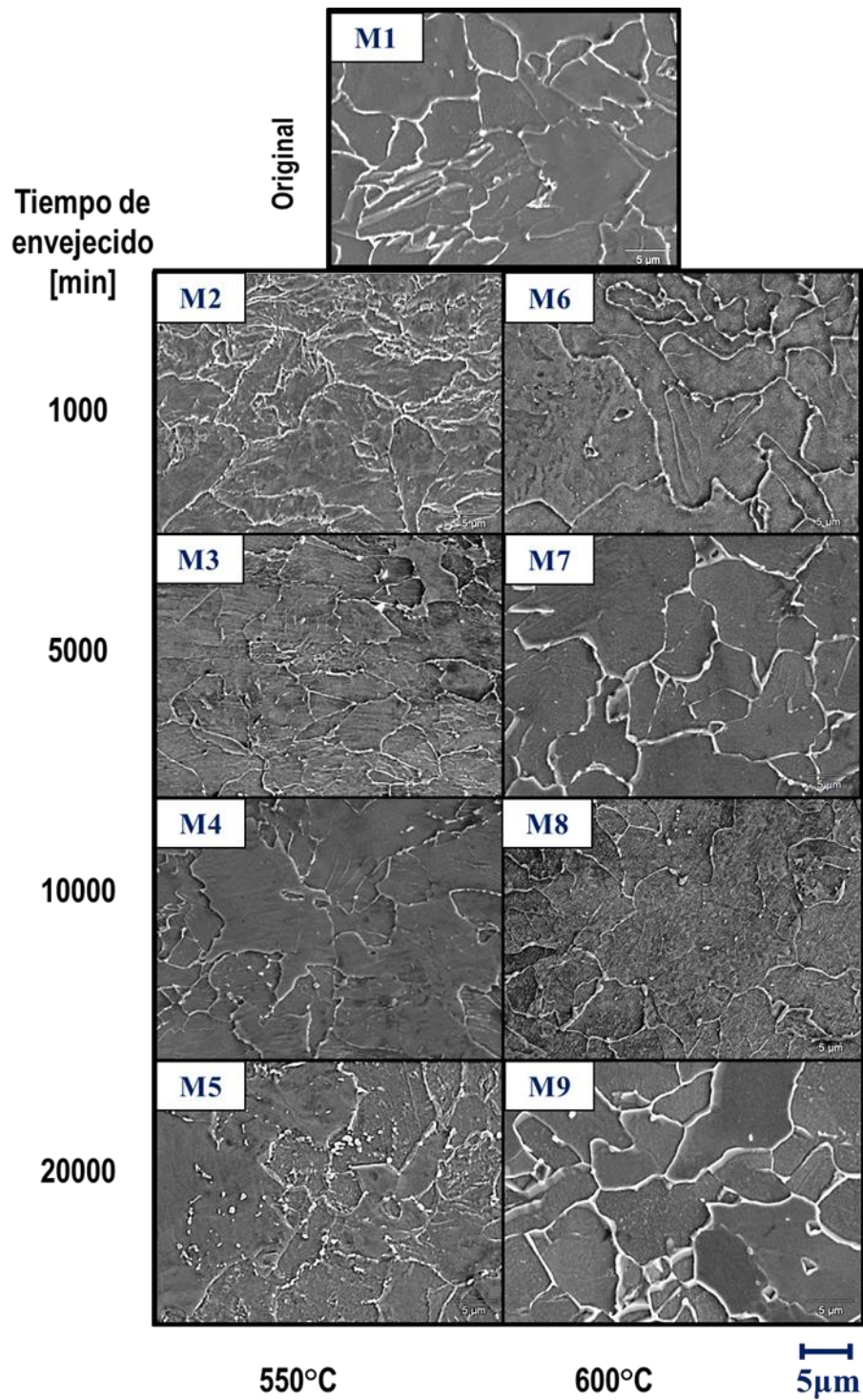


Figura 41. Micrografías obtenidas por MEB a 3000x del Acero POSCO CWA0802 en condición original y con tratamiento de envejecido a 550°C y 600°C por periodos de 1000, 5000, 10000 y 20000 minutos.

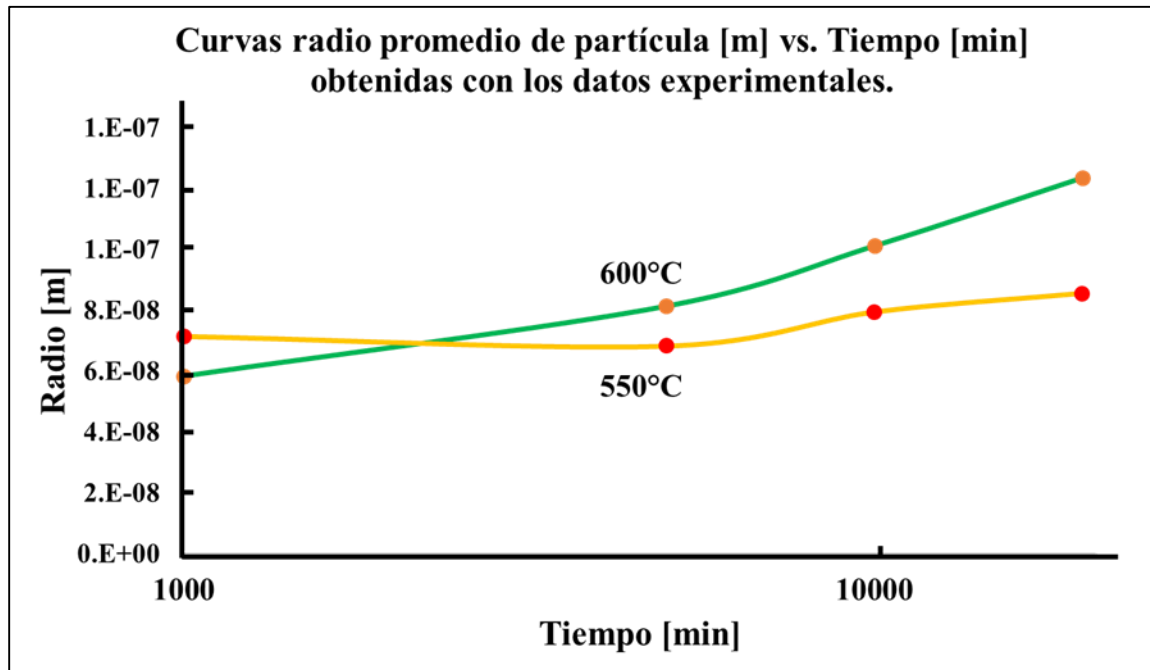


Figura 42. Curvas de radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] obtenidas experimentalmente.

4.6 Caracterización Mecánica

a) Microdureza Vickers

Se determinó la Microdureza Vickers en todas las muestras del Acero POSCO CWA0802. En la tabla 6 se presentan los resultados promedio obtenidos del ensayo de Microdureza Vickers y la figura 43 corresponde a las gráficas de dureza vs. Tiempo para el material con tratamiento de envejecido a 550°C y 600°C. En la gráfica se observa que a 550°C se presenta un endurecimiento por precipitación de 153.27 a 226.9 HVN, posteriormente presentó un sobre-envejecido y una subsecuente caída de dureza, por último, la dureza disminuyó ligeramente. Mientras que a 600°C no existe un incremento de dureza, de hecho, se presenta un decremento ligero con el tiempo de envejecido.

Tabla 6. Dureza promedio de las muestras del Acero POSCO CWA0802 en condición original y envejecidas a 550°C

Promedio de Microdureza Vickers					
	550°C				
	M1	M2	M3	M4	M5
HVN _{Prom}	153.27	226.97	226.5	154.6	151.69

Tabla 7. Dureza promedio de las muestras del Acero POSCO CWA0802 en condición original y envejecidas a 600°C

Promedio de Microdureza Vickers					
	600°C				
	M1	M6	M7	M8	M9
HVN _{Prom}	153.27	155.13	151.52	146.4	139.18

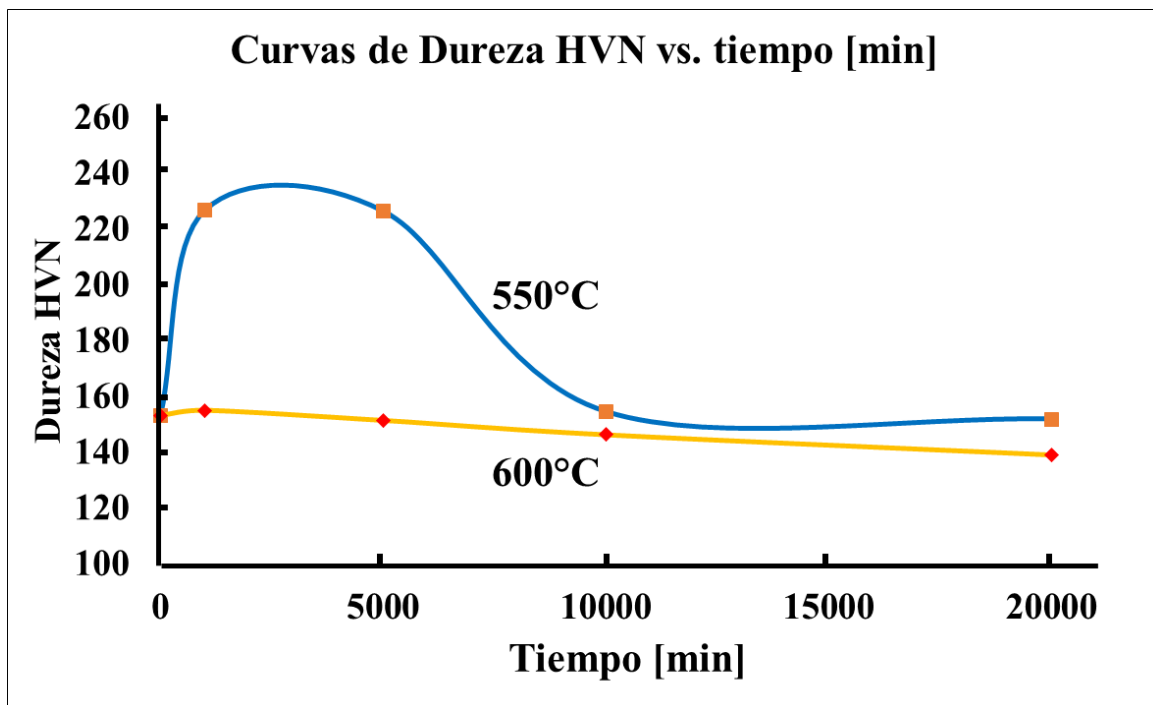


Figura 43. Curva de dureza HVN vs. tiempo del Acero POSCO CWA0802 en condición original y envejecido a 550°C (azul) y 600°C (amarillo).

5. Discusión de Resultados

5.1 Transformaciones de Fase del Acero POSCO CWA0802.

De los resultados mostrados en las figuras 34 y 35, que corresponden al diagrama pseudobinario Fe-C, como se sabe, el manganeso es un elemento conocido como un elemento gammágeno, es decir, que estabiliza la austenita, desplazando las líneas A_1 y A_3 a menor temperatura, es decir, las líneas bajan. Esto también explica porque la reacción eutectoide no ocurrió, formando así un campo trifásico compuesto por ferrita, austenita y cementita, desplazando la reacción eutectoide ligeramente hacia la izquierda, pasando de un valor de 0.8 a 0.73%C en peso, con una temperatura de 723 a 716°C.

5.2 Cinética de la Precipitación.

Con la figura 44, Temperatura vs. tiempo de envejecido a 550°C, y que muestra las microestructuras del material, se complementan con la figura 36.

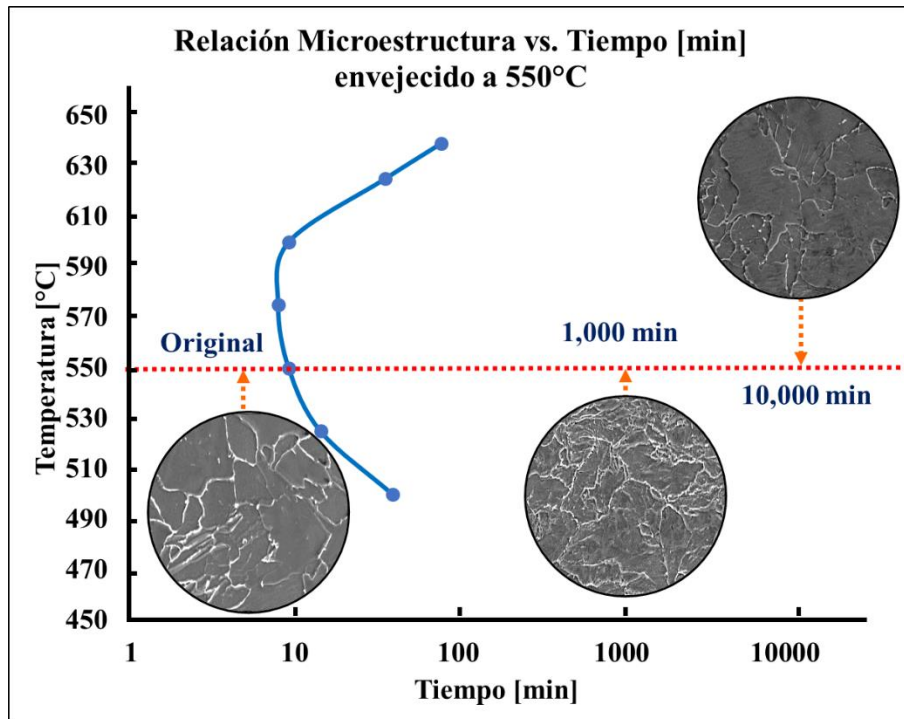


Figura 44. Relación microestructura-tiempo de envejecido sobre la curva TTP a 550°C.

En esta figura se muestra la curva C, a un tiempo de 10 minutos, la formación de los primeros núcleos ocurre debido a que la curva presenta un ligero desplazamiento hacia la izquierda por debajo de la nariz (575°C), y esto se puede ver en las microestructuras. A 600°C , el tiempo para la nucleación es mayor, aproximadamente de 12 minutos, como se ve en la figura 45, lo que significa una cinética de precipitación más lenta en comparación con la temperatura de 550°C .

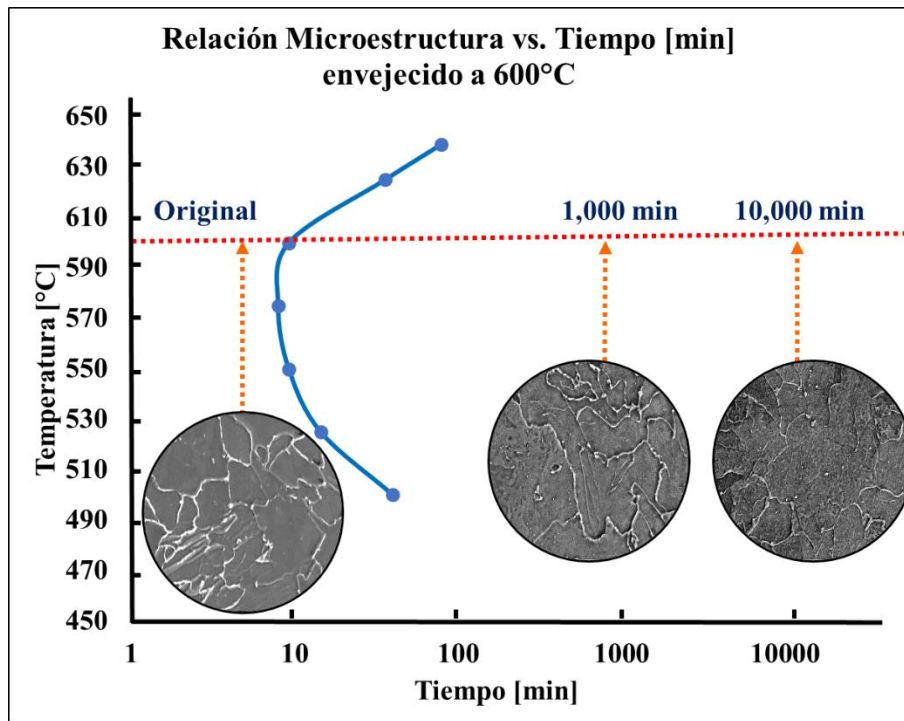


Figura 45. Relación microestructura-tiempo de envejecido sobre la curva TTP a 600°C .

En ambos casos, se obtuvo que la nucleación y crecimiento de precipitados de cementita se dio principalmente en los límites de grano, y a medida que incrementa el tiempo de envejecido, estos engrosan y disminuyen en cantidad. A 550°C en los primeros 1000 minutos de tratamiento el tamaño de partícula es menor que a 600°C al mismo periodo.

5.3 Curva Radio Promedio de Partícula vs. Tiempo

Las figuras 46 y 47 corresponden a las curvas de radio promedio de partícula de cementita en función del tiempo obtenidas con el módulo TC-Prisma y de forma experimental para 550 y 600°C respectivamente. Las curvas calculadas numéricamente se obtuvieron con la composición química reportada en la tabla 2, el tamaño de grano de la matriz, y valores de energía interfacial entre un rango de 0.2 y 0.345 J/m², reportados en literatura [21]. Las curvas calculadas numéricamente parten de un tiempo inicial 1 hasta 10000 minutos, y, las curvas obtenidas con los datos experimentales inician desde 1000 a 10000 minutos. Y como era de esperar, el radio de partícula aumenta a medida que incrementa el tiempo de envejecido para ambas temperaturas. Esto comprueba que los programas de simulación numérica son una herramienta muy útil para conocer las primeras etapas de nucleación aún a tiempos muy cortos a partir de 1 minuto. Las curvas experimentales para ambas temperaturas de estudio muestran una discrepancia con lo calculado; esto se puede explicar debido a la apreciación visual y las técnicas de caracterización utilizadas. A 550°C, a 10000 minutos, el tamaño de partícula de cementita obtenido por experimentación fue de 8x10⁻⁸m, y numéricamente, 6x10⁻⁸m. En la figura 47, correspondiente a los tratamientos de envejecido a 600°C, se obtuvo un tamaño de partícula a 10000 minutos calculado por el módulo TC-Prisma de 2.47x10⁻⁷m, y experimentalmente, de 1.01x10⁻⁷m. El análisis anterior concuerda con lo visto en las curvas TTP calculadas y experimentalmente de las figuras 44 y 45.

Si se continuara con el estudio de la precipitación a tiempos más largos, se esperaría que la discrepancia entre los valores calculados numéricamente y los obtenidos experimentalmente fuera menor.

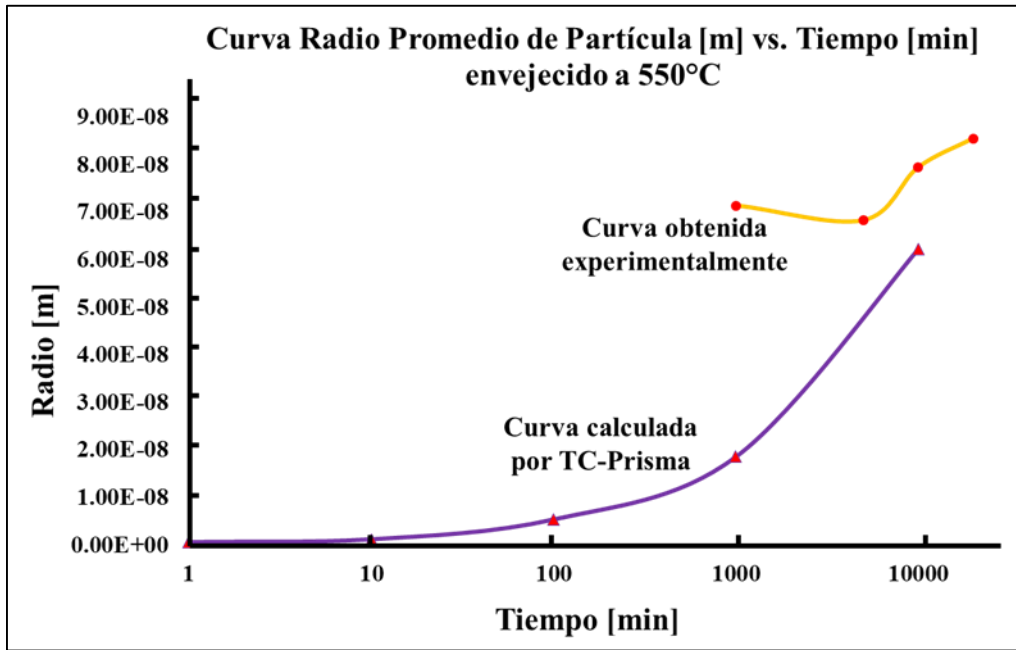


Figura 46. Comparación de curvas radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] obtenidas experimental y numéricamente mediante TC-Prisma a 550°C.

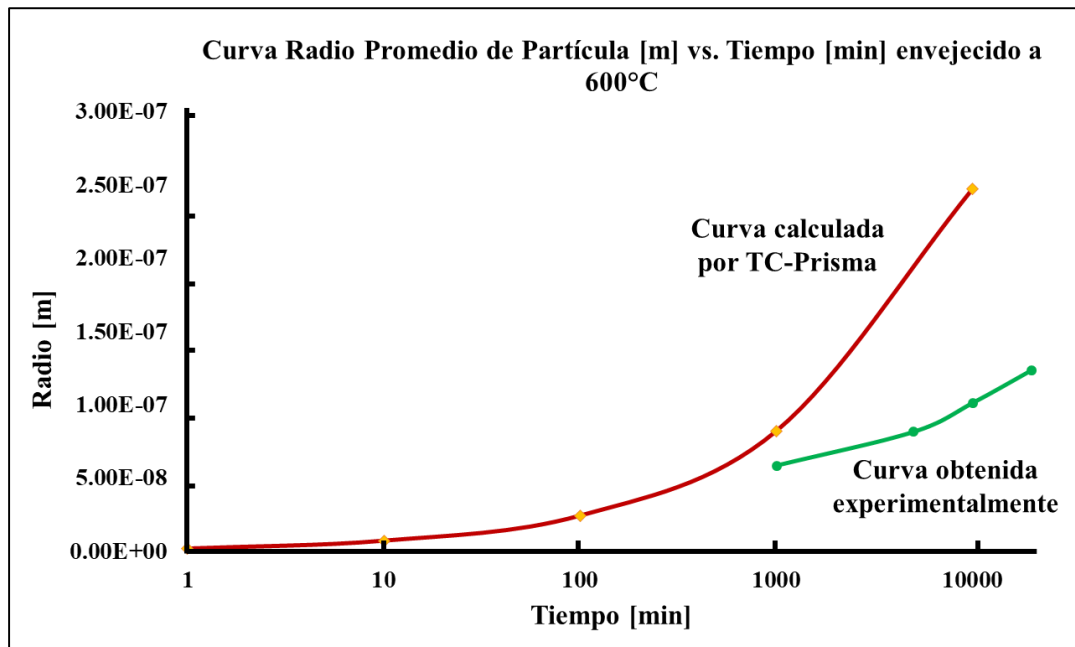


Figura 47. Comparación de curvas radio promedio de partícula [m] vs. tiempo [min] obtenidas experimental y numéricamente mediante TC-Prisma a 600°C.

5.4 Efecto de la Precipitación sobre la Dureza

El análisis por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido permitió identificar la morfología y el tamaño de las fases presentes en el acero POSCO CWA0802 que son ferrita y cementita.

Los resultados obtenidos de la prueba de microdureza Vickers indican que, en general, conforme aumenta el tiempo de envejecido, el valor de la dureza disminuye debido a los procesos de engrosamiento de precipitados de cementita. En las figuras 48 y 49 se observa la curva de dureza para de los ciclos de tratamiento térmico a 550 y 600°C respectivamente con las micrografías de cada muestra relacionadas con el tiempo de envejecido. A 550°C, se obtuvo un aumento significativo en la dureza en un tiempo 0 a 5000 minutos, pasando de la dureza del material original de 153 HVN a 227 HVN. Este aumento se debe a que existe una mayor cantidad de precipitados con un tamaño promedio de partícula pequeño dispersos en la matriz, que tiene como consecuencia, el efecto del mecanismo de endurecimiento por precipitación de la aleación. Después de 5000 minutos se observa una caída del valor de la dureza, pasando de 227 HVN a 152 HVN a los 20000 minutos, figura 48. La figura 49 corresponde a la curva de dureza de las muestras envejecidas a 600°C. En dicha curva no se observa un incremento significativo en el valor de la dureza, debido a que la velocidad de difusión de soluto es mayor y como consecuencia, el engrosamiento de partículas es más rápido, resultando en la formación de partículas de cementita de mayor tamaño y en menor cantidad, por lo que el efecto del mecanismo de endurecimiento por precipitación no ocurre. Además, a dicha temperatura, el tamaño de grano de la matriz ferrítica aumentó, pasando de un valor inicial de 9.8 μm a 12.5 μm . Esta serie de factores influyen en la caída del valor de la dureza del material, de 155 a 139 HVN.

Debido a lo anterior se puede deducir que, al término de los tratamientos de envejecido el material sufrió de un decremento en las propiedades mecánicas como el límite de cedencia, dureza, el módulo elástico y de resistencia máxima a la tensión, pero en cambio ha incrementado su valor en tenacidad y ductilidad.

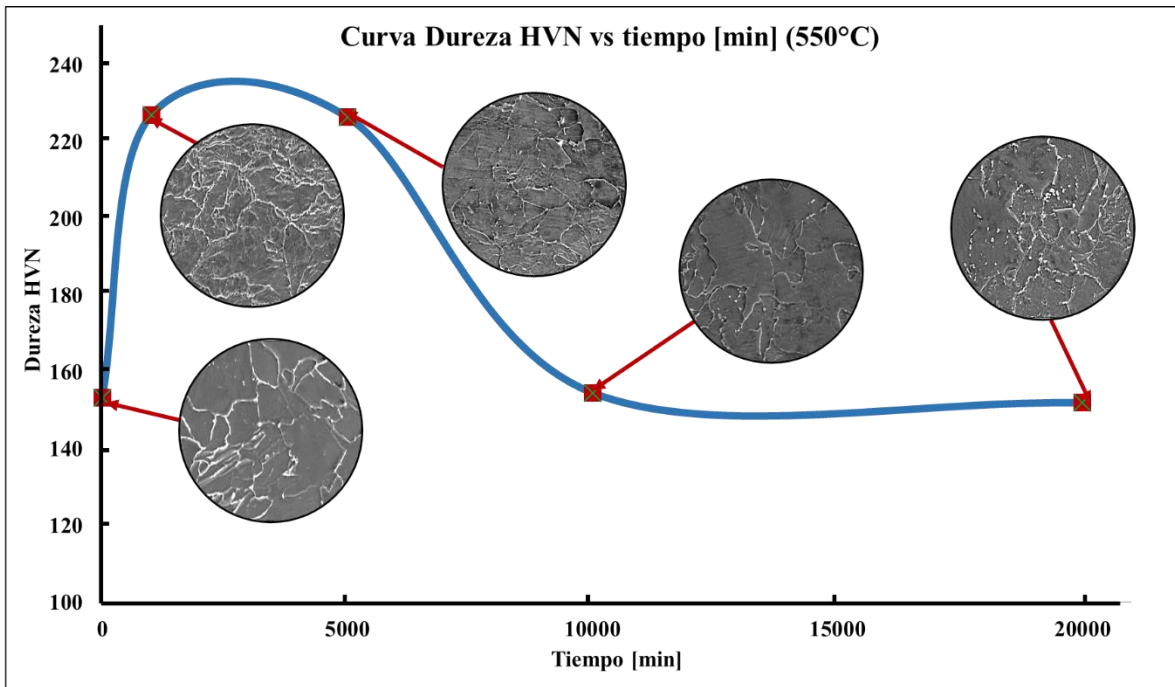


Figura 48. Relación microestructura-dureza sobre la curva de dureza vs. tiempo a 550°C.

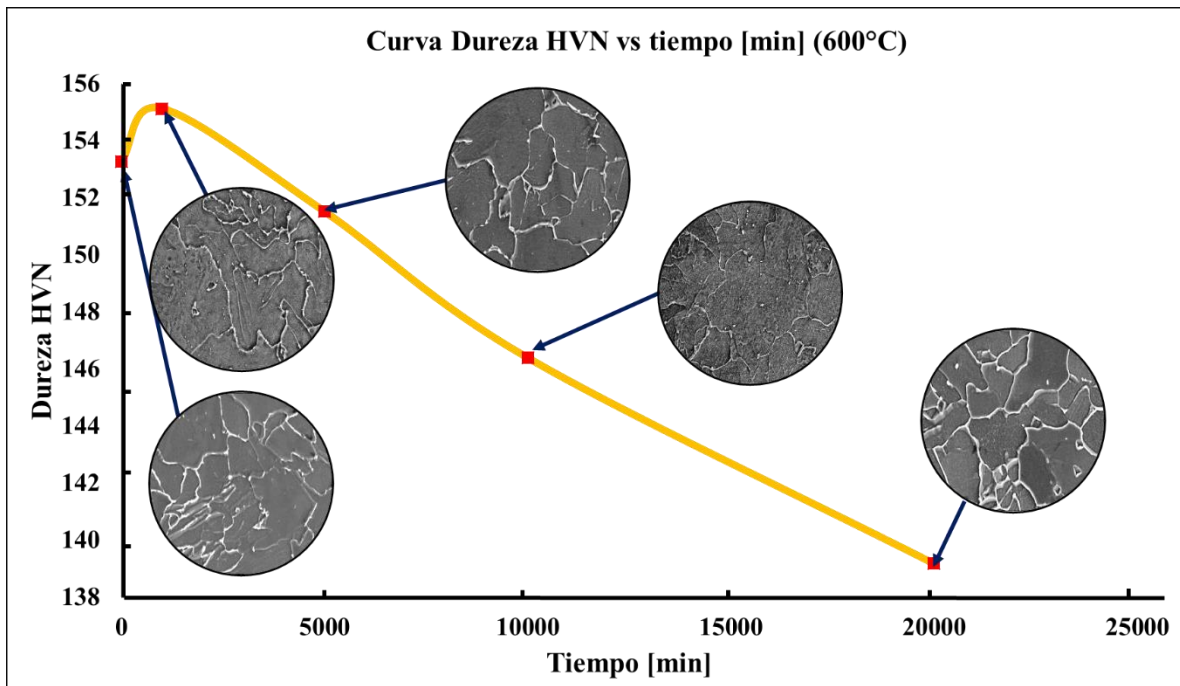


Figura 49 Relación microestructura-dureza sobre la curva de dureza vs. tiempo a 600°C.

Conclusiones

De acuerdo con el objetivo planteado y al análisis de los resultados obtenidos se tienen las siguientes conclusiones:

1. La simulación numérica realizada por Thermo-Calc y el diagrama de fases pseudobinario del sistema Fe-C calculado para el acero POSCO CWA0802 reporta que las fases en equilibrio presentes en la aleación son hierro alfa, α -Fe y cementita Fe_3C .
2. De acuerdo a la curva TTP calculada por TC-Prisma, se concluye que la cinética de precipitación a 550°C es mayor que a 600°C .
3. El engrosamiento de las partículas de cementita fue mayor a 600°C con un tamaño de 1.01×10^{-7} m y tiempo de envejecido de 10000 minutos, aunado al crecimiento del tamaño de grano de la matriz ferrítica, de acuerdo a los datos obtenidos por Thermo-Calc y experimentalmente. A 550°C el tamaño de partícula para el mismo tiempo fue de 7.93×10^{-8} m.
4. La máxima dureza alcanzada fue de 226.97 HVN a 550°C a un tiempo de 5000 minutos como consecuencia de la cantidad y tamaño de los precipitados.

Referencias

1. **Wilson, Martin John.** *Precipitation Hardening.* Oxford : British Library, 1926.
2. **Hill, Robert E. Reed.** *Principios de Metalurgia Física.* Florida : Compañía Editorial Continental, 1967. págs. 295-315.
3. **David A. Porter, Kenneth E. Esaterling, Mohamed Y. Sherif.** *Phase Transformations in Metals and Alloys.* FL, Boca Raton : CRC Press, 2009.
4. **K.F. Kelton, A. L. Greer.** *Nucleation in Condensed Matter.* Netherlands : Elsevier, 2010.
5. **Günter Gottstein, Lasar S. Shvindlerman.** *Grain Boundary Migration in Metals.* s.l. : CRC Press, 2010.
6. **D.H. Shin, Y. S. Kim, E.J. Lavernia.** *Formation of fine cementite precipitates by static annealing of equal channel angular pressed low carbon steels.* s.l. : Department of Metallurgy and Materials Science, 2001.
7. **Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé.** *Ciencia e Ingeniería de los Materiales.* Cuarta. s.l. : Thompson Internacional, 2004. págs. 357-387.
8. **L. Ratke, P.W. Voorhees.** *Growth and Coarsening.* Illinois : Springer, 1940.
9. **International, ASM.** *Metals Handbook.* s.l. : ASM International, 2004. Vol. 1. Properties and Selection of Iron and Steel and High Performance Alloys.
10. **Standard, ASTM.** *E384. Standard Test method for Microindentation Hardness of Materials.* 2005.
11. **International, ASTM.** *E112. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.* s.l. : ASTM International, 1996.
12. —. *E140. Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Cickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness.* West Conshohocken : ASTM International, 2005.
13. **Fujita, Nobuhiro.** *Modelling Carbide Precipitation in Alloy Steels.* Cambridge : Department of Materials Science and Metallurgy of University of Cambridge, 2000.
14. **Hans Berns, Werner Theisen.** *Ferrous Materials.* s.l. : Springer, 2008. págs. 3-58.

15. **Barreiro, José Apraiz.** *Tratamientos Térmicos de los Aceros.* Madrid : Gráficas Nuevas, 1949. págs. 345-363.
16. **Hans Berns, Werner Theisen.** *Ferrous Materials.* London : Springer, 2008.
17. **Voorhees, P.W.** *The Thoery of Ostwald Ripening.* s.l. : Northwestern University, 1984.
18. **Baldan, A.** *Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base alloys.* s.l. : Department of Metallurgical and Materials Engineering.
19. **E. Kozescnik, H. K. D. H. Bhadesia.** *Influence os Silicon on Cementite Precipitation in Steels.* s.l. : Institute of Materials Science, Welding and Forming and Christian Doppler Laboratory, 2008. Vol. 24.
20. **S. Berbenni, V. Favier, X. Lemoine, M. Berveiller.** *A micromechanical approach to model the bake hardening effect for low carbon steels.* Florange : Scripta Materialia, 2004.
21. **B.Soenen, A.K. De, S. Vandeputte, B.C. De Cooman.** *Competition between grain boundary segregation and Cottrell atmosphere formation during static strain aging in ultra low carbon bake hardening steels.* s.l. : Scripta Materialia, 2004.
22. **B. Sonderegger, E. Kozeshnik.** *Generalized Nearest Neighbor Broken Bond Analysis of Randomly Oriented Coherent Interfaces in Multicomponent FCC and BCC Structures.* s.l. : Acta Materialia, 2009.