

# **CAPITULO 1.**

## **INTRODUCCION.**

### **1.1.- TRANSFORMACIONES DE FASE.**

Las transformaciones de fase en estado sólido son un tópico central en la metalurgia física, debido a que casi todas las aleaciones industriales son tratadas térmicamente después de que son fabricadas para mejorar sus propiedades. Los tratamientos térmicos cambian la microestructura de las aleaciones, ya sea por procesos de recuperación y recristalización o por algún otro tipo de mecanismo. Dos de los mayores tipos de transformación que son encontrados son: cambios polimórficos y reacciones de precipitación. En un cambio polimórfico, por ejemplo en hierro, cobalto o titanio hay un cambio de estructura cristalina, éste afecta a todos los átomos y cambia la microestructura de la aleación. En reacciones de precipitación, las cuales son cruciales en aleaciones basadas en aluminio, cobre y níquel, el método más empleado para modificar la microestructura es alea con elementos que son solubles en el metal base a altas temperaturas pero que precipiten de la solución sólida a temperaturas más bajas.

En las reacciones polimórficas y de precipitación hay una migración de una interfase entre las dos fases cristalinas, encontrándose dos posibles modos de migración interfásial. En el primero, al que se le llama mecanismo difusivo, los átomos activados térmicamente saltan aleatoriamente a través de la interfase. En el segundo modo, al que se le llama mecanismo de corte, el cristal nuevo se nuclea dentro del cristal base y crece a partir de un movimiento coordinado de todos los átomos en la interfase.

La nucleación es definida como la formación, a través de fluctuaciones térmicas, de partículas pequeñas y estables de una fase nueva. J. Willard Gibbs<sup>1</sup> clasificó los modos fundamentales de transformación que se presentan en un sistema sólido dentro de dos categorías. La primera categoría involucra las transformaciones que se inician por grandes fluctuaciones en la composición pero localizadas en extensión. Estas son usualmente descritas como una reacción de nucleación y crecimiento. La segunda categoría involucra las transformaciones que inician por una pequeña fluctuación en composición sobre grandes distancias, denominada descomposición espinoidal. De la misma manera, J. W. Christian<sup>2</sup> agrupó las reacciones de transformación dentro de dos categorías: transformaciones homogéneas y heterogéneas. Las transformaciones heterogéneas usualmente involucran la partición espacial del sistema dentro de regiones transformadas y sin transformar separadas por una interfase y asociadas con cambios en la estructura cristalina. Las transformaciones homogéneas acontecen uniformemente en toda la matriz y ellas involucran el progresivo incremento en composición desde pequeños hasta grandes valores, característicos

de una condición más estable.

La teoría clásica de nucleación fue formulada por Farkas<sup>3</sup> y Volmer y Weber<sup>4</sup> para los procesos más simples de nucleación, es decir, la condensación de vapor a líquido. Fue después aplicado a otras transformaciones de fases, por ejemplo vapor-sólido (sublimación), líquido-sólido (solidificación) y sólido-sólido (precipitación, alotrópica y recristalización). La teoría clásica de nucleación en sólidos fue primero desarrollada por Becker y Doring<sup>5</sup>. El grado de complejidad es mayor en las transformaciones sólido-sólido por que involucra, además de cambios estructurales, efectos de energía de deformación, la posibilidad de fases metaestables, la existencia de dislocaciones y fronteras de grano, altas energías interfaciales anisotrópicas, estructuras interfaciales complejas, transporte lento de masa y métodos termodinámicos complicados.

La nucleación homogénea es raramente observada en sólidos y líquidos por que presenta una barrera de energía muy alta. La nucleación heterogénea se lleva a cabo en sitios preexistentes de alta energía, tales como defectos en la red, inclusiones, etc, cuya energía libre disponible ayuda a causar una gran reducción de la energía crítica, de activación, para la nucleación<sup>6</sup>.

Toda transformación estructural es conducida, a presión y temperatura constante, por la reducción en la energía libre de Gibbs,  $G$ , desde la estructura original hasta la final. En el esquema de la Fig.1.1 se muestra como la austenita, estructura FCC que se presenta estable en el hierro de 910 a 1390°C, tiene asociada una energía libre  $G_1$  y la ferrita, estructura BCC que se presenta estable de temperatura ambiente a 910°C y de 1390°C hasta la temperatura de fusión (1536°C), una energía libre  $G_2$  cuando se encuentran a temperaturas donde es estable la ferrita. En los aceros, las temperaturas a las cuales son estables la austenita y la ferrita dependen del contenido de carbono según el diagrama hierro-carbono. Para que la austenita pueda transformar a ferrita tiene que vencer una cierta energía de activación ( $\Delta G^*$ ). A pequeños subenfriamientos, es decir, a temperaturas menores a la cual la austenita es estable, la fuerza motriz de la transformación ( $\Delta G$ ) será pequeña y sólo podrá vencer la barrera de energía que presentan algunos sitios heterogéneos de los granos; en tanto que a mayores subenfriamientos la fuerza motriz de la transformación será mayor y podrá reducir las barreras que presentan la mayoría de los sitios disponibles para la nucleación. En la Fig.1.2 se pueden apreciar tres distintos sitios posibles de nucleación heterogénea en un grano austenítico: esquinas, bordes y superficie.

## **1.2.- MODELACION DE LA EVOLUCION MICROESTRUCTURAL EN EL PROCESO DE MANUFACTURA DE LAMINA DE ACERO.**

La tendencia del mercado está encaminada a reducir los costos de los productos de acero, pero éstos deben de conservar las propiedades mecánicas necesarias para su uso, es por esto que ciertas líneas de investigación están dirigidas a optimizar la razón de resistencia a peso del acero, para que de esta manera, los productos tengan igual resistencia pero al llevar un menor peso de material su costo disminuya.

La microestructura final es la responsable de las propiedades mecánicas de los materiales, y en aceros de bajo carbono, aceros con un máximo de 0.25%C, la microestructura está principalmente constituida por granos ferríticos. En la Fig.1.3 se observa que el esfuerzo de cedencia de los aceros de bajo carbono aumenta a medida de que disminuye el tamaño de grano ferrítico<sup>7</sup>; DeArdo<sup>8</sup> comenta que el refinamiento del grano ferrítico es el único mecanismo que incrementa la resistencia y además disminuye la temperatura de transición de fractura dúctil a frágil, por lo tanto se puede concluir que si se quiere mejorar las propiedades mecánicas de los aceros de bajo carbono se tiene que refinar su tamaño de grano ferrítico.

Las propiedades finales de un acero laminado en caliente dependen de la microestructura desarrollada durante el trabajado en el molino de laminación y de la manera en que éste se enfría hasta la temperatura ambiente. C. Sellars y J. Whiteman<sup>9</sup>, L. Leduc<sup>10</sup>, y J. Beynon<sup>11</sup> han modelado la evolución microestructural durante la deformación en caliente, encontrando entre otras cosas, la fracción de material recristalizado en cada pase de laminación, el tamaño de grano austenítico recristalizado, y el crecimiento de grano recristalizado. R. Colás<sup>12</sup> ha desarrollado modelos de diferencias finitas para la evolución térmica de la cinta en todo el proceso de laminación y para el enfriamiento de los rollos en el patio de almacenaje.

En un trabajo previo<sup>13</sup>, la investigación fue dirigida a la transformación de fase de austenita a ferrita que sucede en la cinta durante su paso por la mesa de enfriamiento. En dicha investigación se obtuvo una relación del tamaño de grano ferrítico con la velocidad de enfriamiento, el tamaño de grano austenítico y la composición química, sin embargo por lo extenso que resultó el tema no se realizó experimentación ni se consideraron fenómenos importantes como el traslape de los campos de difusión del carbono. Durante el transcurso de la investigación se observó que era necesario más estudio sobre los procesos cinéticos de nucleación y crecimiento, pero también se apreció una gran factibilidad de llegar a resultados de aplicación industrial, por lo que se decidió continuar con esta investigación para refinar

el modelo, tomando en cuenta la mayoría de las variables posibles, validarlo e incorporar sus resultados a la planta productiva.

En la presente investigación se examina la forma de los núcleos críticos, el tipo de interfases que se presentan, el traslape de los campos de difusión del carbono. Se proponen mecanismos a los procesos de nucleación y crecimiento con los cuales se obtienen relaciones para el cálculo de su velocidad y con ellas se modela la transformación de austenita a ferrita dando resultados para la cinética de transformación y el tamaño de grano ferrítico a enfriamiento continuo. Se realizan una serie de experimentos en laboratorio para medir cuantitativamente algunos datos utilizados en la modelación, también se realizó experimentación en una industria de la localidad para detectar las variables del proceso que afectan la microestructura, se comparan los resultados del modelo con datos experimentales y con regresiones existentes en la literatura y, finalmente, se dan recomendaciones para la aplicación industrial de los resultados obtenidos.

## CAPITULO 2.

### NUCLEACION EN LA CINETICA DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE.

#### 2.1.- INTRODUCCION.

Es bien conocido que la formación de ferrita proeutectoide desde austenita se lleva a cabo por una reacción de nucleación y crecimiento, en la que la ferrita se genera de manera heterogénea sobre los defectos cristalinos que existen en la austenita en el punto de transformación<sup>6,14</sup>. Es también conocido que el refinamiento de la microestructura puede ser obtenido a través de la transformación procurando que la razón de velocidades de nucleación ( $\dot{N}$ ) y crecimiento ( $\dot{G}$ ) sea grande<sup>8</sup>. Es obvio entonces, que el control del tamaño de grano durante la transformación debe incluir consideraciones de  $\dot{N}$  y  $\dot{G}$  y su dependencia con la temperatura, composición química, tamaño de grano austenítico y cantidad de deformación.

Sin embargo, las velocidades de nucleación y crecimiento que se encuentran en la literatura<sup>6,8,14</sup>, todas ellas derivadas de las teorías clásicas, no concuerdan satisfactoriamente con los datos experimentales encontrados<sup>15,16</sup>, lo cual es atribuido a que las velocidades están formuladas en función de parámetros de los cuales no se tiene un conocimiento real de su valor, como energías interfaciales, energías de deformación y la variación de la fuerza motriz para la transformación a medida de que transcurre la reacción<sup>15</sup>. Otros investigadores<sup>16</sup> sugieren que la diferencia encontrada con los datos experimentales se debe a que aún no se tiene un modelo adecuado para la forma de los núcleos.

En este capítulo se realiza una revisión de las variables que afectan la velocidad de nucleación en una transformación de fase en estado sólido. Se inicia el estudio con un análisis termodinámico del equilibrio y después se toman los temas de fuerza motriz para la transformación, velocidad de nucleación clásica, estructuras y energías interfaciales, energía de deformación, pérdida de coherencia, forma de los núcleos y finalmente, se hace una comparación entre la teoría y las observaciones experimentales.

#### 2.2.- EQUILIBRIO TERMODINAMICO.

De las leyes termodinámicas se tiene que un sistema cerrado a temperatura y presión constantes está en equilibrio estable si tiene el valor más bajo posible de la energía libre de Gibbs ( $G=H-TS$ , donde  $H$  es la entalpía,  $T$  la temperatura absoluta y  $S$  la entropía del sistema)<sup>17</sup>, en términos matemáticos:

$$dG=0$$

2.1

Se puede notar de la definición de  $G$ , que el estado con la mayor estabilidad es aquel en donde el compromiso entre baja entalpía y alta entropía se cumple. Entonces, a bajas temperaturas los sólidos son más estables, debido a que tienen el enlace atómico más fuerte y la más baja energía interna (entalpía). Sin embargo a altas temperaturas el término  $-TS$  domina y las fases con más libertad de movimiento atómico, líquidos y gases, son más estables.

La definición de equilibrio dada por la Ec.(2.1) puede ser ilustrada gráficamente. Si fuese posible evaluar la energía libre de un sistema por su configuración, la de equilibrio estable tendría la más baja energía libre. En la Fig.2.1 se observa que varias configuraciones atómicas pueden ser representadas por puntos a lo largo de la abscisa. La configuración  $A$  puede estar en un equilibrio estable y satisfacer la Ec.(2.1), sin embargo, la configuración  $B$ , la cual yace en un valor mínimo de energía libre, también satisface la Ec.(2.1), pero no tiene el valor más bajo posible de  $G$ . Tales configuraciones son llamadas de equilibrio metaestable para distinguirlas de las de equilibrio estable<sup>14,18</sup>. Los estados intermedios para los cuales  $dG \neq 0$  son inestables y sólo se llevan a cabo momentáneamente.

Las transformaciones que den por resultado un decrecimiento de la energía libre de Gibbs son posibles de llevarse a cabo. Entonces un criterio para las transformaciones de fase es:

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad 2.2$$

donde  $G_1$  y  $G_2$  son las energías libres del estado inicial y final respectivamente. La transformación no necesita irse directamente al estado de equilibrio ya que puede pasar a través de una serie de estados metaestables.

La termodinámica clásica no puede decir cuanto tiempo puede durar un sistema en una determinada fase metaestable. Algunos de estos estados pueden durar muy poco tiempo, sin embargo hay otros que pueden estar casi infinitamente. La razón para el fenómeno anterior se puede explicar por medio de la altura de la barrera de potencial (energía de activación) que existe entre la fase metaestable y estable (Fig.2.1), mientras mayor sea la altura de la barrera de potencial la velocidad de transformación será más lenta.

### 2.3.- CAMBIO DE ENERGIA LIBRE POR UNIDAD DE VOLUMEN DURANTE LA TRANSFORMACION.

Para que se lleve a cabo una transformación de fase debe de haber una reducción en la energía libre de Gibbs, este decrecimiento proporciona la fuerza motriz para la transformación y puede ser calculado por distintos métodos termodinámicos.

Una manera muy simple de estimar el cambio de energía libre por unidad de volumen,  $\Delta G_v$ , está dado por<sup>14,18</sup>:

$$\Delta G_v = \frac{L \Delta T}{T_{Ae3}} \quad 23$$

donde  $L$  es el calor latente de transformación,  $\Delta T$  es el subenfriamiento, y  $T_{Ae3}$  es la temperatura de transformación en equilibrio, sin embargo esta fórmula sólo es valida para pequeños subenfriamientos.

En una reacción de precipitación en una aleación binaria  $AB$ , con una composición de la fase  $\alpha$  de  $C_o$  y  $C_\alpha$  del elemento  $B$ , si  $\alpha$  es una solución diluída con  $C_o$  y  $C_\alpha \ll 1$  y si  $\beta$  es una solución diluída del elemento  $A$  en  $B$ , la fuerza motriz para la transformación por mol de precipitado está dada por<sup>15</sup>:

$$\Delta G_{\alpha\beta} = RT \ln (C_o / C_\alpha) \quad 2.4$$

donde  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura. Las composiciones están dadas en fracciones atómicas.

En general  $C_o$  no es cercana a cero y  $C_\beta$  no es casi la unidad, así pues la corrección de la anterior formula es<sup>15</sup>:

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \frac{C_\beta - C_\alpha}{1 - C_\alpha} RT \ln (C_o / C_\alpha) \quad 2.5$$

Para la precipitación de una fase intermetálica tal como  $CuAl_2$  desde una solución sólida rica en aluminio, el efecto de modificar la ecuación anterior es decrecer la fuerza motriz para la transformación hasta un 66%.

Para la precipitación de ferrita ( $\alpha$ ) desde austenita ( $\gamma$ ) en aceros de bajo carbono, la ecuación de la fuerza motriz para la transformación está dada por<sup>15</sup>:

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \frac{C_\gamma - C_\alpha}{C_\gamma} RT \ln \left( \frac{1 - C_0}{1 - C_\gamma} \right) \quad 2.6$$

La fuerza motriz para la transformación de esta reacción aún cuando la aleación haya sido enfriada hasta la región de dos fases,  $\alpha + \gamma$ , por ejemplo cuando la fracción de volumen de  $\alpha$  es alrededor de 0.5, es muy baja comparada con reacciones de precipitación normal. Para un acero justo arriba de la temperatura eutécticoide con  $C_\gamma = 0.8\%$  en peso,  $C_\alpha$  casi cero y una composición inicial de  $C_0 = 0.4\%$  en peso, la fuerza motriz para la nucleación es de 6.5 J/mol, mientras que para la precipitación de la fase rica en el elemento B de una solución sólida de aluminio a un subenfriamiento de 150°C la fuerza motriz para la precipitación de  $\beta$  es de 16000 J/mol.

Finalmente, si la matriz no es una solución sólida diluida, la corrección para este efecto está dado por la siguiente ecuación<sup>15</sup>:

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \frac{C_\beta - C_\alpha}{1 - C_\alpha} \frac{RT}{\epsilon_\alpha} \ln (C_0 / C_\alpha) \quad 2.7$$

donde  $\epsilon_\alpha$  es el factor de no linealidad de Darken<sup>17</sup>.

Para cuantificar el efecto de varios elementos en el cambio de energía libre por unidad de volumen se puede utilizar el método de soluciones regulares propuesto por Hillert y Staffanson<sup>19</sup>, en donde la contribución de cada elemento de aleación es tomada en cuenta con su potencial químico.

Roberts, Lidefelt y Sandberg<sup>20</sup> comentan que para aceros microaleados la fuerza motriz para la transformación ( $\Delta G_v$ ) es muy pequeña debido a que la composición de ambas fases yace a la izquierda del diagrama Fe-C. Entonces se puede esperar que únicamente algunos sitios se activen durante la transformación. Los pequeños valores de  $\Delta G_v$  implican que a bajos subenfriamientos sólo las esquinas y bordes de grano se activan como sitios de nucleación durante la transformación y, dado que el número de tales sitios es limitado, su contribución a la velocidad de nucleación en volumen, y a la velocidad de transformación, es pequeña, a menos que el tamaño de grano sea muy chico.

#### 2.4.- VELOCIDAD DE NUCLEACION.

La idea básica de la teoría de nucleación se centra en que cuando una nueva fase se origina dentro del cristal base, una interfase es formada entre los dos cristales y esta crea un incremento local de energía libre cuando los átomos se reúnen en la nueva estructura. La teoría de este proceso fué originalmente



desarrollado para la condensación de vapor a líquido como se mencionó en el **Cap.1**, para después ser extendida a las transformaciones sólido-sólido.

Christian<sup>2</sup>, Kelly y Nicholson<sup>21</sup> y Russell<sup>22,23</sup> han analizado ampliamente las transformaciones sólido-sólido encontrando que son correctas desde el punto de vista cualitativo. Sin embargo, hay muy pocos datos experimentales que comprueban la teoría y los experimentos que se han hecho de manera reciente, como los de Lange<sup>24</sup>, indican que la teoría clásica de nucleación concuerda correctamente con datos experimentales sólo si algunos parámetros, como sitios posibles de nucleación, toman valores que no son físicamente aceptables o los valores de la energía interfasial son sumamente bajos a cualquier grado de subenfriamiento.

El modelo clásico supone que una nueva fase, que difiere de la fase en estructura y, frecuentemente, en composición, se construye, de átomo en átomo, por transferencia de los que son activados térmicamente para que crucen la interfase. Durante la nucleación, hay un cambio en la energía libre, el cual está dado como un decrecimiento en la energía libre por unidad de volumen, debido a la transferencia de material desde una fase menos estable a una más estable y a un incremento en la energía libre interfasial debido al aumento del área en la interfase entre los dos cristales.

El cambio de energía libre,  $\Delta G$ , cuando se forma una nueva fase de volumen  $V_\alpha$  y de área interfasial  $A_{\alpha\gamma}$ , causando un incremento en la energía de deformación por unidad de volumen de precipitado,  $\Delta G_e$ , que está dado por<sup>6,14-16</sup>:

$$\Delta G = V_\alpha \Delta G_v + A_{\alpha\gamma} \sigma + V_\alpha \Delta G_e \quad 2.8$$

donde  $\sigma_{\alpha\gamma}$  es la energía de la interfase entre los cristales  $\alpha$  y  $\gamma$ ,  $\Delta G_v$  es el cambio de energía libre por unidad de volumen. El primer y tercer miembros de la ecuación anterior pueden ser tratados de manera conjunta ya que ambos dependen del volumen y, como resultado, de la formación del núcleo, el primer término es negativo mientras que el tercero es positivo.

Si la forma del núcleo es esférica, el volumen dependerá del radio  $r$  a la tercera potencia ( $4\pi r^3/3$ ), mientras que el término de área, el cual es positivo y actúa como barrera de energía para la reacción, se incrementa a la segunda potencia del radio ( $4\pi r^2$ ). En la Fig.2.2 se grafica a las contribuciones al cambio de energía libre para un núcleo de forma esférica (nucleación homogénea) y se muestra que para una partícula pequeña el cambio de energía libre es positivo y por lo tanto el núcleo es inestable y tiende a redisolverse en la matriz; únicamente los núcleos que alcancen un radio crítico  $r^*$ , y por lo tanto un cambio de energía crítica  $\Delta G^*$ , llegan a ser metaestables, y si se le adiciona un átomo más ( $r > r^*$ ) pueden crecer con un continuo cambio de energía libre negativo<sup>14,15</sup>.

El tamaño de núcleo crítico  $r^*$  se obtiene resolviendo la Ec.(2.8) para  $[\partial(\Delta G)/\partial r]_{r=r^*} = 0$ ;

$$r^* = -\frac{2\sigma_{\alpha\gamma}}{(\Delta G_v + \Delta G_e)} \quad 2.9$$

El cambio de energía crítica  $\Delta G^*$  para esta nucleación homogénea, se obtiene al sustituir el valor de  $r^*$  de la Ec.(2.9) en la Ec.(2.8):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\gamma}^3}{3(\Delta G_v + \Delta G_e)^2} \quad 2.10$$

La energía de deformación ( $\Delta G_e$ ) se produce cuando el volumen transformado no enbena perfectamente bien dentro del espacio ocupado originalmente por la matriz y es proporcional al volumen del precipitado, ya sea coherente o incoherente<sup>23,25</sup>.

El valor de  $\sigma_{\alpha\gamma}$  puede variar de manera importante desde valores muy bajos para interfaces coherentes hasta valores altos en interfaces incoherentes. Si la forma que presenta el núcleo tiene varios tipos de interfaces, el término de la ecuación que incluye  $\sigma_{\alpha\gamma}$  puede ser remplazado por  $\Sigma A_{\alpha\gamma i} \sigma_{\alpha\gamma i}$  que es la sumatoria sobre todas la superficies del núcleo. En la Ec.(2.8) debe tomarse en cuenta que cuando la nucleación se presenta de manera heterogénea alguna energía interfasial va a ser destruida y su contribución será negativa, lo que reducirá la energía de activación. Los distintos tipos de interfaces se discutirán más ampliamente en la Sec. 2.5.

Cahn<sup>26</sup> mostró que la energía de activación ( $\Delta G^*$ ) para la nucleación heterogénea sobre la frontera de grano, suponiendo que la forma del núcleo es el de un casquete esférico (Fig.2.3), puede ser expresada como:

$$\Delta G^*(het) = \Delta G^*(homo) \cdot \frac{2-3S+S^2}{4} \quad 2.11$$

donde  $S$  es el coseno del ángulo  $\theta$ , definido por  $\text{Cos}(\theta) = \sigma_{\gamma\gamma}/2\sigma_{\alpha\gamma}$ ,  $\sigma_{\gamma\gamma}$  es la tensión o energía interfasial entre los cristales base y  $\sigma_{\alpha\gamma}$  es la tensión interfasial entre el cristal base y la nueva fase. La Fig.2.4 muestra la relación entre  $\Delta G^*(hete.)/\Delta G^*(homo.)$  y el  $\text{Cos}(\theta)$ . Cahn indica que la naturaleza del sitio de nucleación es muy importante y muestra como  $\Delta G^*$ (heterogénea) puede ser reducida fuertemente por la naturaleza de estos sitios.

La velocidad de nucleación es estimada como la probabilidad de que un átomo salte a un núcleo de tamaño crítico de tal manera que al sumársele se convierta en un núcleo estable. En la teoría clásica de nucleación<sup>27</sup> se desarrolló la expresión general para la velocidad de nucleación, en donde aparecen

otros factores probabilísticos.

La velocidad de nucleación desarrollada por la teoría clásica con dependencia del tiempo y la temperatura, apropiada para núcleos críticos que se caractericen por un número finito de áreas las cuales puedan ser descritas de manera analítica y que tengan una energía interfasial constante, puede ser escrita como<sup>28,29</sup>:

$$\dot{N} = ((2Dx_\gamma \sigma^2 N v_\alpha K_\beta) / (a^4 (kTK_z)^2)) \exp(-\frac{K_{\Delta F} \Delta G^*}{kT}) \exp(-\frac{K_\tau \tau}{t}) \quad 2.12$$

donde  $D$  es la difusividad en volumen,  $\sigma$  es la energía interfasial núcleo:matriz (la cual puede ser más que una),  $N$  es el número de sitios atómicos de nucleación por unidad de volumen (o por unidad de área, para la nucleación en la superficie de grano),  $v_\alpha$  es el volumen atómico promedio en el núcleo (fase  $\alpha$ ),  $X_\gamma$  es la fracción atómica de soluto en la matriz,  $K_\beta$  es el factor de velocidad a la cual los átomos se suman al núcleo crítico,  $K_z$  es el factor de no equilibrio de Zeldovich<sup>27</sup> (el cual corrige la velocidad de nucleación tomando en cuenta los núcleos que se disuelven y los que crecen más allá del tamaño crítico),  $K_{\Delta G^*}$  es el factor de la energía de activación  $\Delta G^*$ ,  $a$  es el promedio de los parámetros de red de la matriz y el núcleo,  $\tau$  es el tiempo de incubación y  $t$  es el tiempo de reacción isotérmica.

La energía de activación  $\Delta G^*$  para la nucleación homogénea está dada por la Ec.(2.10), y el tiempo  $\tau$  por la siguiente fórmula<sup>28,29</sup>:

$$\tau = (8kT\sigma a^4) / (v_\alpha^2 (\Delta G_v + \Delta G_e)^2 D X_\gamma) \quad 2.13$$

Cuando  $t \gg \tau$ , la velocidad de nucleación en estado estacionario es la siguiente:

$$\dot{N} = ((2Dx_\gamma \sigma^2 N v_\alpha K_\beta) / (a^4 (kTK_z)^2)) \exp(-\frac{K_{\Delta F} \Delta G^*}{kT}) \quad 2.14$$

Hay muchos problemas para evaluar la anterior ecuación, ya que no se tiene un conocimiento real del valor de parámetros como la energía interfacial ( $\sigma$ ) que juega un papel muy importante en la determinación de la velocidad de nucleación (siendo proporcional a la exponencial de  $\sigma$  al cubo, Ecs.(2.10) y (2.12)), además de las dificultades para calcular la energía de deformación y la manera en que cambia la fuerza motriz para la transformación,  $\Delta G_v$ , a medida que avanza la transformación. Por lo anterior, es difícil predecir cantidades que pueden ser medidas experimentalmente, como la densidad de granos de la nueva fase<sup>15</sup>.

Fine<sup>30</sup> mostró que la velocidad de nucleación resultante desde una distribución de sitios de nucleación puede ser expresada como:

$$\dot{N} = \sum_{j=1}^n \frac{N_j K}{V} \exp\left(-\frac{\Delta G_j^* + Q}{RT}\right) \quad 2.15$$

donde  $j$  se refiere al sitio particular de nucleación,  $N_j/V$  es el número de sitios para la nucleación por unidad de volumen,  $\Delta G_j^*$  es la energía de activación para este tipo de sitio,  $Q$  es la energía de activación para la autodifusión y  $K$  es una constante que involucra la frecuencia de salto de los átomos y el número de átomos en la superficie del embrión.

La dependencia de  $\dot{N}$  con la temperatura predice una curva C en su comportamiento. Cuando  $\Delta T$  se aproxima a cero,  $\Delta G^*$  se aproxima a infinito ( $\Delta G^* \propto 1/\Delta T^2$ ) y por tanto  $\dot{N}$  se aproxima a cero. Cuando  $\Delta T$  es muy grande y  $T$  muy baja, entonces  $\Delta G^*$  se aproxima a cero y  $\dot{N}$  se aproxima al nivel gobernado por  $\exp(-Q/RT)$ . Si  $T$  es baja el valor de  $\exp(-Q/RT)$  es pequeño y  $\dot{N}$  es pequeña. Entonces aunque  $\dot{N}$  es pequeña a muy pequeños y grandes  $\Delta T$ , existe un valor máximo a valores intermedios de  $\Delta T$ .

Cahn<sup>26</sup> supuso que la nucleación se presenta en un material policristalino en cuatro tipos de sitios con frecuencias características. Las designó como: frecuencia de nucleación homogénea por unidad de volumen ( $I_v$ ), frecuencia de nucleación en la superficie de grano por unidad de área ( $I_s$ ), frecuencia de nucleación en borde por unidad de longitud ( $I_l$ ), y frecuencia de nucleación en esquina por esquina ( $I_e$ ). Las frecuencias de nucleación por unidad de volumen para cada tipo de sitio se obtienen como  $\dot{N}_v = I_v$ ,  $\dot{N}_s = S_v I_s$ ,  $\dot{N}_l = L_v I_l$ , y  $\dot{N}_e = C_v I_e$ , donde  $S_v$ ,  $L_v$  y  $C_v$  son respectivamente el área de la superficie, la longitud de borde, y el número de esquinas, todas por unidad de volumen. La velocidad de nucleación total será  $\dot{N} = \dot{N}_v + \dot{N}_s + \dot{N}_l + \dot{N}_e$ .

## 2.5.- ESTRUCTURAS Y ENERGÍAS INTERFASIALES.

En muchas reacciones de precipitación la estructura que se forma no es la de equilibrio, se encuentra frecuentemente que una fase metaestable, caracterizada por un buen arreglo atómico con la matriz y por lo tanto de baja energía interfasial  $\sigma$ , es la que se forma. Cuando una nueva fase cristalina se forma a partir de otra fase, siempre existe una orientación preferencial entre ambas, de tal forma que esta relación será la que minimice la energía interfasial<sup>31</sup>.

### 2.5.1.- Interfases coherentes, semicoherentes e incoherentes.

Una interfase coherente se forma cuando dos cristales embonan perfectamente en el plano de la interfase, Fig.2.5. Esto sólo puede ser llevado a cabo sí, despreciando las especies químicas, el plano interfasial tiene la misma configuración atómica en ambas fases, lo que requiere que los dos cristales estén orientados entre sí de una manera especial.

Un ejemplo de interfase coherente es la que se presenta en las aleaciones Cu-Si, entre la fase hcp rica en silicio ( $\kappa$ ) y la matriz fcc rica en Cu ( $\alpha$ ). Los parámetros de red de estas dos fases son tales que el plano  $(111)_{fcc}$  es idéntico al plano  $(0001)_{hcp}$ . Ambos planos son apilamientos compactos (Fig.2.6) y, en este caso particular, las distancias interatómicas son idénticas. Entonces, cuando dos cristales se juntan a lo largo de sus planos compactos, con las direcciones compactas paralelas, la interfase resultante es completamente coherente. El requerimiento de que los planos y las direcciones compactas sean paralelas produce una relación de orientación entre las dos fases tal que

$$\begin{aligned} (111)_{\alpha} // (0001)_{\kappa} \\ [110]_{\alpha} // [1120]_{\kappa} \end{aligned}$$

En la interfase hay un cambio en la composición química, así que cada átomo que se encuentra en la interfase es en parte rodeado por vecinos extraños. Esto incrementa la energía interfasial y conduce a una contribución de la composición química ( $\sigma_{comp.}$ )

En el caso de interfases  $\alpha$ - $\kappa$  en aleaciones Cu-Si, la energía interfasial se ha estimado tan baja como 1 mJ/m<sup>2</sup>, pero en general, las energías interfaciales coherentes tienen un valor de 200 mJ/m<sup>2</sup> [14]. Cuando la distancia entre los átomos en la interfase no es idéntica se puede mantener la coherencia por deformación de una o de las dos redes, como se ilustra en la Fig.2.7.

La deformación asociada con una interfase coherente eleva la energía total del sistema y, para arreglos atómicos grandes, llega a ser energéticamente más favorable reemplazar la interfase coherente por una semicoherente, en la cual se introducen dislocaciones y se forma un arreglo periódico entre ellas<sup>32,33</sup>, Fig.2.8.

La energía de una interfase semicoherente puede ser considerada como la suma de dos partes, una contribución por la composición química y la otra por la distorsión estructural causada por las dislocaciones. El valor de la energía interfasial para interfases semicoherentes es de 200 a 500 mJ/m<sup>2</sup>[14].

Cuando el plano interfasial tiene una configuración atómica muy diferente en las dos fases adyacentes y no hay posibilidad de buen acople, o cuando las distancias interatómicas difieren más de un 25%, aún cuando las estructuras sean similares, se dice que la interfase es incoherente. En general, las

interfases incoherentes resultan cuando dos cristales aleatoriamente orientados se juntan en algún plano como se muestra en la Fig.2.9. Estas estructuras se caracterizan por tener una alta energía, alrededor de 500 a 1000 mJ/m<sup>2</sup> [14].

### 2.5.2.- Interfases semicoherentes complejas.

Las interfases semicoherentes consideradas anteriormente han sido observadas en fronteras formadas por planos de bajo índice cuyo patrón de átomos y espaciamento es el mismo. Sin embargo, interfases semicoherentes y aquellas que contienen dislocaciones también se pueden formar entre las fases aún cuando no haya un buen patrón de concordancia. Por ejemplo, se encuentran cristales fcc y bcc frecuentemente con planos compactos paralelos,  $(111)_{fcc}$  y  $(110)_{bcc}$ . Dos variaciones para esta relación son: la relación Nishiyama-Wasserman (N-W):

$$(110)_{bcc} // (111)_{fcc}, [001]_{bcc} // [101]_{fcc}$$

y la relación de Kurdjumov-Sachs (K-S):

$$(110)_{bcc} // (111)_{fcc}, [111]_{bcc} // [011]_{fcc}$$

La única diferencia entre estas dos fases es una rotación en los planos compactos de 5.26°. En la Fig.2.10 se muestra que la concordancia entre las familias de planos  $\{111\}_{fcc}$  y  $\{110\}_{bcc}$  que siguen la relación N-W es muy pobre. Un buen arreglo es restringido a pequeñas áreas en forma de rombos que únicamente ocupan el 8% de la interfase. Una situación similar se presenta con la relación K-S. Entonces se puede concluir que una interfase coherente o semicoherente entre las dos fases es imposible de sostener en grandes áreas, cuando los planos  $\{111\}_{fcc}$  y  $\{110\}_{bcc}$  son paralelos, por lo que tales interfases deben ser incoherentes.

El grado de coherencia puede ser incrementado grandemente si una interfase escalonada de planos  $\{111\}_{fcc} // \{110\}_{bcc}$  es formada. En la Fig.2.11a y 2.11b se muestra la concordancia que puede ser obtenida por la introducción de escalones monoatómicos a lo largo de la interfase<sup>34-36</sup>. El grado de coherencia puede ser incrementado aún más si la deformación que se produce fuera de las áreas coherentes, fuera de los rombos, es concentrada en la vecindad de una dislocación de borde, con un plano extra en la red fcc. Entonces una interfase semicoherente escalonada puede ser formada entre cristales fcc y bcc. Los escalones son rasgos estructurales intrínsecos de las interfases y son conocidos como escalones estructurales<sup>37,38</sup>. La inserción de estos escalones cambian la apariencia macroscópica del plano de la interfase, desde un  $\{111\}_{fcc}$  hasta un plano irracional, lo que concuerda con observaciones experimentales<sup>14</sup>.

### 2.5.3.- Precipitados sobre la frontera de grano.

Una situación especial se presenta cuando una nueva fase se localiza sobre la frontera de grano y es necesario considerar la formación de interfases con dos granos diferentemente orientados. Pueden existir tres posibilidades (Fig.2.12): el precipitado puede tener (i) interfases incoherentes con ambos granos, (ii) una interfase coherente o semicoherente con un grano y una interfase incoherente con el otro, o (iii) tener una interfase coherente o semicoherente con ambos granos. Los dos primeros casos son comúnmente encontrados pero la tercera posibilidad es improbable debido a restricciones cristalográficas, que son impuestas por la coherencia con un grano, la cual hace poco probable una orientación favorable con el otro grano.

La minimización de la energía interfasial conduce a límites semicoherentes (o coherentes) e interfases ligeramente curvadas o incoherentes, pero las tensiones y pares de torsión deben ser balanceados en la intersección entre la frontera y el precipitado.

### 2.6.- ENERGIA DE DEFORMACION.

La formación de interfases coherentes produce deformación y eleva la energía libre del sistema por los campos elásticos de que se generan<sup>39-41</sup>. Si esta energía elástica de deformación se denota como  $\Delta G_e$  la condición de equilibrio es:

$$\Sigma A_{\alpha\gamma i} \sigma_{\alpha\gamma i} + \Delta G_e = \text{mínimo} \quad 2.16$$

El origen de la deformación por las interfases coherentes para un precipitado se puede observar en la Fig.2.13. Si el volumen de la matriz que es encerrado por el círculo en la Fig.2.13a es cortado y los átomos son reemplazados por unos más pequeños, el volumen sufre una deformación. Para producir una interfase totalmente coherente la matriz y el precipitado deben de deformarse por igual y con fuerzas opuestas, como se observa en la Fig.2.13c.

Si los parámetros de red de la matriz y el precipitado, sin deformar, son  $a_\gamma$  y  $a_\alpha$  el parámetro de no deformación  $\delta$  es definido por:

$$\delta = \frac{a_\gamma - a_\alpha}{a_\alpha} \quad 2.17$$

En general, la energía elástica total depende de la forma y las propiedades elásticas de la matriz y el precipitado. Sin embargo, si la matriz es elásticamente isotrópica y ambos, matriz y precipitados, tienen igual módulo elástico, la energía elástica de deformación  $\Delta G_e$  es independiente de la forma del precipitado y, suponiendo una razón de Poisson  $\nu = 1/3$ , es dada por:

$$\Delta G_e = 4\mu\delta^2V \quad 2.18$$

donde  $\mu$  es el módulo de corte de la matriz y  $V$  es el volumen del agujero sin deformar en la matriz. Si el precipitado y la inclusión tienen diferente módulo elástico, la energía elástica de deformación ya no es independiente de la forma y será una esfera si la inclusión es dura o un disco si es suave.

Cuando  $\delta < 5\%$  los efectos de la energía de deformación son menos importantes que la energía interfasial y las formas esféricas minimizan la energía libre total. Para  $\delta > 5\%$ , como en el caso de zonas Al-Cu, el pequeño incremento en energía interfasial causado por la forma de disco es más que compensado por la reducción de la energía de deformación.

Cuando los precipitados son incoherentes con la matriz no hay intento por reacomodo de las redes y los sitios de estas no se conservan a través de la interfase. Bajo estas circunstancias no hay deformación por coherencia. Sin embargo, la deformación puede resultar si el precipitado no cabe en el agujero en donde está situado, Fig.2.14. En este caso el parámetro  $\delta$  no tiene significado y es mejor considerar el parámetro  $\Delta$  definido como:

$$\Delta = \frac{\Delta V}{V} \quad 2.19$$

donde  $V$  es el volumen del agujero sin deformar en la matriz y  $(V-\Delta V)$  es el volumen del precipitado sin deformar. Cuando el agujero de la matriz es restringido a ocupar el mismo volumen que el precipitado se producen campos elásticos de deformación como se muestra en la Fig.2.15. El problema de elasticidad en este caso ha sido resuelto para precipitados esféricos los cuales son descritos por la siguiente ecuación:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad 2.20$$

Nabarro<sup>42</sup> da la energía de deformación elástica para un precipitado homogéneo e incompresible en una



matriz isotrópica como:

$$\Delta G_{\epsilon} = \frac{2}{3} \mu \Delta^2 \cdot V f(c/a) \quad 2.21$$

Entonces la energía elástica de deformación es proporcional al cuadrado del parámetro de volumen  $\Delta^2$ . La función  $f(c/a)$  es un factor que toma en cuenta a la forma y se muestra en la Fig.2.16. Nótese que, para un dado volumen, una esfera ( $c/a=1$ ) tiene la más alta energía de deformación mientras un disco, ( $c/a \rightarrow 0$ ) tiene una muy baja energía de deformación y una forma de aguja ( $c/a \rightarrow \infty$ ) yace entre los dos. Sí se incluye a la anisotropía elástica se encuentra que la misma forma general para  $f(c/a)$  se preserva y únicamente pequeños cambios en los valores exactos son requeridos<sup>43</sup>. Entonces la forma de equilibrio de un precipitado incoherente puede ser un disco con valores de  $c/a$  que balancen el efecto opuesto de energías interfásial y de deformación. Cuando  $\Delta$  es pequeño los efectos interfásiales pueden dominar y el precipitado puede ser ligeramente esférico.

Considerando una placa como precipitado con caras coherentes y bordes incoherentes o semicoherentes, Fig.2.17 puede existir deformación en las caras, resultante de la coherencia de éstas, pero no en los bordes. La deformación se incrementa con el grosor de la placa la cual conduce a más esfuerzos cortantes en las esquinas de la placa. Eventualmente, llega a ser más energéticamente favorable para que las caras se conviertan en semicoherentes. Entonces, los precipitados se comportan en forma incoherente teniendo muy pequeña energía de deformación. Un ejemplo de precipitados que pueden ser coherentes o incoherentes de esta manera son los  $\theta'$  en aleaciones Al-Cu<sup>14</sup>.

## 2.7.- PERDIDA DE COHERENCIA.

Los precipitados con interfases coherentes tienen baja energía interfásial, pero debido a esta coherencia se produce una cierta energía de deformación. De otra manera, si el precipitado no tiene interfases coherentes tendrá una energía interfásial alta pero la energía de deformación asociada a la coherencia no estará presente. Se considerará entonces el estado en el cual se produce la más alta energía total, energía interfásial mas energía de deformación, para un precipitado esférico con un parámetro  $\delta$  y un radio  $r$ .

La energía libre de un cristal conteniendo un precipitado esférico totalmente coherente tiene las siguientes contribuciones (i) la energía de deformación por coherencia dada por la Ec.(2.14), y (ii) una contribución a la energía interfásial debido a la composición química  $\sigma_{\text{comp}}$ . La suma de estos dos términos

está dada por:

$$\Delta G(\text{coherente}) = 4\mu\delta^2 \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + 4\pi r^2 \cdot \sigma_{\text{comp}} \quad 2.22$$

Si el mismo precipitado tiene interfases incoherentes o semicoherentes, que completamente alivien la matriz de deformación, habrá una contribución estructural extra a la energía interfásial  $\sigma_{\text{estr}}$ . La energía total en este caso está dada por:

$$\Delta G(\text{incoherente}) = 4\pi r^2 (\sigma_{\text{comp}} + \sigma_{\text{estr}}) \quad 2.23$$

Para un dado  $\delta$ ,  $\Delta G(\text{coherente})$  y  $\Delta G(\text{incoherente})$  varían con el radio  $r$  como se muestra en la Fig.2.18. Cuando el radio es pequeño, el estado coherente da la más baja energía total, mientras que para precipitados más grandes el estado incoherente o semicoherente es el más favorable (dependiendo de la magnitud de  $\delta$ ). El radio crítico en donde  $\Delta G(\text{coherente}) = \Delta G(\text{incoherente})$  está dado por:

$$r_{\text{crit}} = \frac{3\sigma_{\text{estr}}}{4\mu\delta^2} \quad 2.24$$

Sí un precipitado coherente crece, por ejemplo durante el envejecimiento, perderá coherencia cuando exceda el radio crítico  $r_{\text{crit}}$ . Sin embargo, la pérdida de coherencia requiere la introducción de bucles de dislocaciones alrededor del precipitado y en práctica esto es difícil de llevar a cabo. Consecuentemente, frecuentemente se encuentran precipitados coherentes de tamaños mucho mayores que el  $r_{\text{crit}}$ .

## 2.8.- FORMA DE EQUILIBRIO DE LOS NUCLEOS.

Cuando los núcleos y la matriz tienen diferente estructura cristalina, se encuentra que hay una orientación preferencial entre las fases. Barret<sup>44</sup> da una lista muy completa de orientaciones que se presentan en muchas reacciones. La relación de orientación se presenta en donde se pueda desarrollar un buen acomodo atómico, que es a lo largo de un plano y dirección particular entre dos fases. Ejemplos típicos de estas relaciones de orientación se presentan en los sistemas Al-Ag<sub>2</sub>Al y Cu-Si los cuales muestran un buen acomodo entre los planos (111) fcc y (0001) hcp. El acomodo atómico entre estas estructuras se muestra en la Fig.2.19, donde se puede observar que las dos estructuras tienen arreglos idénticos en el plano que comparten (plano de hábito), permitiendo así coherencia en dos dimensiones. Las dos fases de equilibrio tienen diferente parámetro de red, pero el precipitado metaestable,  $\gamma'$ , tiene

el mismo espaciamiento atómico que la matriz de aluminio en el plano compacto y así muestra una coherencia total y, consecuentemente, muy baja energía para el plano de hábito. Sin embargo, los precipitados se presentan en tres dimensiones y la interfase debe extenderse en todas las orientaciones posibles en el espacio alrededor del cristal; consecuentemente las otras partes de la interfase, por ejemplo los anillos de los cristales en forma de discos, deben tener un acomodo mucho más pobre y una energía interfásial más grande. En otras palabras, la magnitud de  $\sigma$  puede variar rápidamente alrededor del precipitado.

### 2.8.1.- Construcciones de Wulff.

Para considerar el cambio en la energía interfásial en función de la orientación se han construido diagramas de  $\sigma$ . En superficies sólido-vapor la variación de  $\sigma$  en función de un plano cristalográfico roto se puede apreciar en la Fig.2.20, donde la copa indica el plano cristalográfico de menor energía interfásial. También se han construido diagramas de  $\sigma$  en función de la variación de la orientación en tres dimensiones (construcciones de Wulff)<sup>2</sup> para predecir la forma de equilibrio de un cristal aislado, Fig.2.21.

Si se considera el análisis de un diagrama de  $\sigma$  para una nucleación homogénea fcc→fcc cuando la matriz y el precipitado se orientan idénticamente, el parámetro de red es independiente de la composición, y carencia de energía de deformación. Para esta situación un modelo de enlaces rotos de vecinos cercanos ha sido usado para derivar una ecuación para la energía interfásial como una función de la orientación de la frontera en la suposición que ambas fases son soluciones regulares con la misma constante de solución regular<sup>45,46</sup>. De acuerdo con Cahn y Hilliard<sup>47</sup>, estas interfases son difusas a temperaturas finitas. La relación es:

$$\sigma = n_s \Sigma \left[ -\Delta E (x_i - x_\alpha^{\alpha\gamma})^2 Z + \Delta E \cdot \Sigma_j (x_i - x_{i+j})^2 Z_j + kT \left( x_i \ln \frac{x_i}{x_i^{\alpha\gamma}} + (1-x_i) \ln \frac{1-x_i}{1-x_\alpha^{\alpha\gamma}} \right) \right] \quad 2.25$$

donde  $n_s$  es el número de átomos por unidad de área interfásial,  $\Delta E = \epsilon_{AB} - 1/2(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ , las  $\epsilon$ 's son las energías de los enlaces de los vecinos A-A, B-B, A-B,  $x_i$  es la fracción atómica de soluto en el  $i$ ésimo plano paralelo a la interfase,  $x_\alpha^{\alpha\gamma}$  es la fracción atómica de soluto en el intervalo de miscibilidad coherente a la temperatura  $T$ ,  $Z$  es el número de coordinación en volumen,  $k$  es la constante de Boltzman, y  $Z_j$  es el número de coordinación de átomos más cercanos a cada vecino en el  $j$ ésimo plano (también paralelo a la interfase). La evaluación de  $x_i$  se realiza al resolver el siguiente sistema de ecuaciones:

$$2 \cdot \Delta E [x_a^{\alpha\gamma} Z - x_i Z_i - \sum_j (x_{i,j} - X_{i,j}) Z_j] - kT [\ln(\frac{1}{x_i} - 1) - \ln(\frac{1}{x_a^{\alpha\gamma}} - 1)] = 0 \quad 2.26$$

donde  $Z_i$  es número de coordinación del vecino más cercano lateral con el  $i$ ésimo plano. Las Evaluaciones de  $n_s$ ,  $Z_i$ , y  $Z_j$  para un dado plano es llevada a cabo por medio de un método vectorial.

En la Fig.2.22 se aprecia una sección del plano (110) a través del diagrama de  $\sigma$  para interfaces coherentes fcc:fcc en un sistema Cu-Co calculado desde las Ecs.(2.21) y (2.22) a 0° K y la construcción de Wulff se observa también en este diagrama. Nótese que la construcción de Wulff tiene caras en todas las direcciones de la frontera; las caras son las familias de planos {111} y {100}. En la Fig.2.23 se aprecian vistas isométricas de la construcción de Wulff a 0°K,  $0.25T_c$ , y  $0.5T_c$  (donde  $T_c$  es la temperatura crítica de la solución regular del intervalo). Con el incremento de la temperatura una forma esférica se torna más pronunciada, con las caras de planos {100} encogiéndose y desapareciendo más rápidamente que las {111}. Aún cuando la forma del núcleo es una esfera a temperaturas por encima de  $0.5T_c$ , esto no significa que el precipitado fcc está orientado aleatoriamente con respecto a la matriz fcc a esas temperaturas. Mientras la relación de orientación sea  $\{100\}_\alpha // \{100\}_\gamma$ ,  $\langle 100 \rangle_\alpha // \langle 100 \rangle_\gamma$  puede haber una forma esférica de equilibrio a altas temperaturas, ya que el radio del núcleo crítico esférico puede ser más grande para otras relaciones por que la energía interfásial núcleo:matriz puede ser mayor y la energía de activación también será mayor.

### 2.8.2.- Forma crítica de los núcleos durante la nucleación heterogénea.

Las fronteras de grano de ángulo grande han sido reconocidas como el sitio preferencial para la nucleación sólido-sólido<sup>48</sup>. Por algún tiempo este tipo de fronteras fueron consideradas como estructuras no uniformes y entonces su potencial para producir nucleación podía variar sustancialmente con la posición a lo largo de la frontera<sup>49</sup>. Pero aún incorporando la influencia de líneas de dislocaciones el cálculo de la energía de activación ( $\Delta G^*$ ) para la nucleación era un problema muy complicado. Entonces se retomó la suposición de Gibbs<sup>1</sup> de que la frontera presentaba una energía y estructura uniforme.

Lee y Aaronson<sup>50</sup> han analizado la nucleación en fronteras de grano desordenadas, las cuales son inicialmente planas, bajo la condición de que el núcleo crítico exhibe una cara con respecto a únicamente un grano de los dos que forman la matriz, formando sólo una orientación de la interfase con este grano. La Fig.2.24 ilustra un par de diagramas de  $\sigma$  en forma de círculos dibujados alrededor de  $O$  y  $O'$  con un radio proporcional a la energía de la interfase desordenada,  $\sigma_{\alpha\beta}$ , tomada como la misma en ambos

no clásica de nucleación de Cahn y Hilliard<sup>64</sup>, *iii*) la teoría no clásica de Cook y deFontaine<sup>65,66</sup> que incorpora la energía de deformación, resultando que dentro de los intervalos de temperatura estudiados, las tres teorías conducen a resultados casi idénticos, como se muestra en las Figs.2.27 y 2.28, donde buena concordancia fué obtenida entre los valores calculados y medidos de  $\tau$ . Sin embargo, la medición experimental de  $\dot{N}$  es unos cuantos ordenes de magnitud más grande que la calculada. Russell ha notado, que el resultado anterior puede ser explicado con las Ecs.(2.10) y (2.13) y explica que mientras  $\tau$  es proporcional a  $\sigma$ ,  $\Delta G^*$  es proporcional a  $\sigma^3$ . Entonces, un error pequeño en el calculo de  $\sigma$  puede tener poco efecto sobre  $\tau$  pero marcada influencia sobre  $\Delta G^*$  y, por lo tanto, en  $\dot{N}$ .

#### 2.9.1.2.- Nucleación en fronteras de grano.

Usando los métodos de Schwartz<sup>67</sup> y Saltykov<sup>68</sup> bajo circunstancias que los hacen aplicables para la nucleación de alotromorfismos de ferrita sobre la frontera de grano de la austenita, Lange<sup>24</sup> midió la densidad de alotromorfismos por unidad de área sin reaccionar en la frontera de grano austenítico como una función del tiempo de reacción isotérmico a dos o tres temperaturas en aleaciones Fe-C conteniendo 0.13, 0.32, y 0.63 pct. en peso de C. La Fig.2.29 muestra los datos para la aleación con 0.13 %C y la Fig.2.30 presenta la velocidad de nucleación contra el tiempo de reacción obtenido desde las pendientes dibujadas de la Fig.2.29. La nucleación en estado estacionario se observa únicamente en las temperaturas más altas estudiadas. Lange analizó los datos de la cinética en base a la Ec.2.12 utilizando un modelo de dos casquetes esféricos como núcleos para la frontera de grano, el cual no se ajustó a los datos experimentales. Después, introduciendo una interfase plana paralela a la frontera de grano, primero en una y después en los dos casquetes, disminuyó y progresivamente la energía interfásial hasta concordar con los datos experimentales, lo cual redujo el grosor del núcleo hasta un mínimo de 2 ó 3 diámetros atómicos.

En el contexto de una transformación entre dos cristales sólidos, este modelo tiene un significado especial, ya que ambas caras del núcleo en forma de disco tienen baja energía interfásial y una relación de orientación con respecto a ambos granos. Adaptando la velocidad de nucleación a este modelo se tiene que:

$$\dot{N} = (2Dv_a \epsilon^{\frac{1}{2}} N x_p / (a^4 (3kT)^{\frac{1}{2}})) \exp(-4\pi\sigma_e^2 \epsilon / (\Delta F_v^2 kT))$$

donde  $\sigma_e$  es la energía interfasial del anillo del núcleo en forma de disco, Fig.2.31,  $\epsilon = \sigma_{\alpha\gamma}^c + \sigma_{\alpha\gamma}^{cb} - \sigma_{\gamma\gamma}$ ,  $\sigma_{\alpha\gamma}^c$  es la energía de la cara coherente que se encuentra dentro del grano de la matriz,  $\sigma_{\alpha\gamma}^{cb}$  es la energía de la cara coherente la cual es coplanar con la frontera de grano,  $\sigma_{\gamma\gamma}$  es la energía de la frontera de grano de la austenita, se supone que la energía de deformación es cero porque el cambio de volumen asociado con el núcleo puede ser fácilmente absorbido por el volumen libre en la frontera de grano. Tomando  $N$ ,  $\sigma_e$ , y  $\epsilon$  como desconocidos y resolviendo simultáneamente las ecuaciones para los datos tomados para diferentes temperaturas por medio de un método de mínimos cuadrados, se tiene que  $\sigma_e = 9 \text{ mJ/m}^2$  y  $\epsilon = 2.1 \text{ mJ/m}^2$ . Ambos valores parecen ser razonables si existe una total coherencia de la interfase y una pequeña diferencia de concentración de carbono a través de la orilla del núcleo en forma de disco. Sin embargo, los valores de  $N$  fueron del orden de 0.07 a 0.40 por  $\text{cm}^2$ , mientras que experimentalmente el máximo número de alotromorfismos observados en la frontera de grano fué de  $10^3$  a  $10^5$  por  $\text{cm}^2$ . (El número de sitios atómicos de Fe en contacto con una frontera de grano planar es de alrededor de  $2 \times 10^{15}$  por  $\text{cm}^2$ ). La anterior discrepancia fué atribuida al inadecuado modelo del núcleo crítico, el cual se supone de una manera arbitraria que pueda ser el producto de una construcción de Wulff<sup>6</sup>.

Lange<sup>24</sup> menciona en su investigación que una parte de la frontera de grano en donde realizó sus mediciones se encontraba sin reaccionar y la superficie activa que presentaba partículas de la nueva fase es sólo una porción de toda el área que considero como sitio posible de nucleación. Lange también menciona que Parker y Kirkwood realizaron mediciones de cantidad de partículas reaccionando sobre la frontera de grano para un acero Fe-Ni en donde ellos comparan sus datos considerando toda el área disponible para la nucleación y considerando sólo el área activa, encuentran que la densidad de partículas obtenidas tomando en cuenta toda el área posible para la nucleación es del mismo orden de magnitud ( $10^4$ - $10^5$ ) que la encontrada por él y las encontradas considerando sólo el área activa de nucleación aumento de orden de magnitud ( $10^6$ ), lo anterior se observa en la siguiente tabla:

<i>temperatura</i>	<i>694°C</i>	<i>713°C</i>	<i>730°C</i>	<i>745°C</i>
<i>n<sub>max</sub></i>	<i>6x10<sup>4</sup></i>	<i>8x10<sup>4</sup></i>	<i>4.5x10<sup>5</sup></i>	<i>8.4x10<sup>5</sup></i>
<i>F</i>	<i>0.01</i>	<i>0.08</i>	<i>0.30</i>	<i>0.63</i>
<i>n'<sub>max</sub></i>	<i>6.3x10<sup>6</sup></i>	<i>1x10<sup>6</sup></i>	<i>1.5x10<sup>6</sup></i>	<i>1.3x10<sup>6</sup></i>

donde  $n_{max}$  es el máximo número de partículas por unidad de área ( $\text{cm}^2$ ) encontrada,  $F$  es la fracción de la frontera de grano activa y  $n'_{max}$  es el máximo número de partículas encontradas por unidad de área

activa. La explicación que dan Parker y Kirkwood para la diferencia encontrada con respecto a la teoría de nucleación es que se puede deber a dos cosas; a un limitado número de sitios preferenciales de nucleación y a la coalescencia (canibaleo) de partículas, termina diciendo Lange.

## **2.9.2.-COMPARACION CUALITATIVA.**

### **2.9.2.1.- Relaciones de orientación reproducibles.**

La reducción en  $\Delta G^*$  por la presencia de interfases de baja energía, ejercidas por el término  $K_{\Delta G^*}$  en la Ec.(2.12), conduce directamente a hacer que  $\dot{N}$  aparezca más rápido que cuando se suponía un núcleo crítico que se formaba por puras fluctuaciones térmicas, con una relación de orientación de acuerdo con una construcción de Wulff se puede desarrollar el volumen más pequeño y entonces la más pequeña  $\Delta G^*$ .

### **2.9.2.2.- Demostración de la coherencia parcial de interfases irracionalmente orientadas de alotromorfismos sobre fronteras de grano.**

El trabajo de Lange<sup>69</sup> sobre la cinética de nucleación de alotromorfismos mostró que aún en supersaturaciones substanciales, los modelos de núcleos críticos con apreciables áreas de frontera de grano desordenadas son improbables de que permitan una velocidad de nucleación detectable. Esta deducción está en conflicto con la demostración de al menos 10 transformaciones<sup>70-72</sup> diferentes en donde los alotromorfismos están orientados irracionalmente con respecto a uno de los granos de la matriz que forman las caras del grano en el cual son nucleados. Sin embargo, Lange realizó una prueba deliberadamente sobre alotromorfismos proeutectoides  $\alpha$  hcp en una matriz  $\beta$  bcc de una aleación hipoeutectoide Ti-Cr<sup>37</sup> (en donde, la destrucción de la matriz sin transformar por la formación de martensita durante el templado puede ser evitado) y mostró que tanto la orientación irracional (Fig.2.32), como la orientación racional (Fig.2.34) de la interfase de los alotromorfismos en este sistema son parcialmente coherentes. Observaciones frecuentes de interfases de baja energía en ambas caras de los alotromorfismos, por ejemplo de ferrita proeutectoide<sup>73,74</sup>, indican que los resultados de este experimento crítico son probablemente generales.

### 2.9.2.3.- La estructura interfásial de cristales formados durante la transformación masiva.

La estructura de la frontera que forman la fase masiva y la matriz ha sido siempre considerada como desordenada<sup>75</sup>, pero también se propone que estas fronteras deben de ser coherentes durante la nucleación y parcialmente coherentes durante el crecimiento<sup>76</sup>, aún que la evidencia experimental indique otra cosa<sup>75</sup>. El papel de las maclas en producir relaciones de orientación aparentemente aleatorias<sup>77</sup> entre los cristales masivos y los granos de la matriz fue notado más tarde. En la ausencia de maclas, al menos una relación de orientación fue siempre observada invariable entre los cristales  $\epsilon_m$  hcp y la matriz  $\beta$  bcc, siguiendo la nucleación sobre  $\beta$  en la superficie y bordes de grano en una aleación de Al con 26 de pct. at. de Ag<sup>78</sup>. En recientes investigaciones las fronteras  $\epsilon_m:\beta$  en aleaciones casi idénticas se mostró la coherencia de las interfases por medio de MET<sup>79</sup> (Fig.2.34). De los experimentos realizados, y después de observar que el crecimiento de la fase masiva es por escalones<sup>80,81</sup>, se puede suponer que la coherencia parcial probablemente se encuentre de manera general en todas las transformaciones masivas.



## CAPITULO 3.

### CRECIMIENTO EN LA CINETICA DE LAS TRANSFORMACIONES DE FASE.

#### 3.1.- INTRODUCCION.

Los mecanismos atómicos responsables de la velocidad de crecimiento en las transformaciones de fase difusionales han sido estudiados por un largo período de tiempo. Se han propuesto dos tipos de mecanismos: a) migración a través de la interfase y b) crecimiento lateral por escalones en interfases coherentes.

El mecanismo difusivo de la migración consiste en que los átomos activados térmicamente saltan aleatoriamente a través de la interfase. Los mecanismos de crecimiento lateral por escalones han sido observados experimentalmente y su presencia se ha justificado ampliamente<sup>82,83</sup>. Sin embargo, estos mecanismos operan de una manera irregular y se pueden presentar varios simultáneamente<sup>16</sup>. Doherty<sup>15</sup> realizó un análisis donde obtuvo que el crecimiento difusional parabólico se ajusta mejor a los datos experimentales que los modelos propuestos para crecimiento lateral.

En este capítulo se describen ampliamente los mecanismos de crecimiento mencionados, se analizan las relaciones propuestas para los dos tipos de crecimiento, se estudia la importancia de la interfase, se muestran las mediciones experimentales de velocidad de crecimiento y finalmente se hace notar el efecto de los elementos sustitucionales en la cinética de crecimiento.

#### 3.2.- EFECTO DE LA FUERZA MOTRIZ EN LA CINETICA DE CRECIMIENTO.

Sí se considera a dos granos de un metal puro como en la Fig.3.1, para que un átomo sea capaz de saltar desde el grano 1 hacia el grano 2, debe adquirir, por activación térmica, una energía de activación  $\Delta G^a$ , Fig.3.2. Si los átomos vibran con una frecuencia  $\nu_1$  el número de veces por segundo que un átomo tiene esta energía es  $\nu_1 \exp(-\Delta G^a/RT)$ . Si hay en promedio  $n_1$  átomos por unidad de área en una posición favorable para hacer el salto habrá  $n_1 \nu_1 \exp(-\Delta G^a/RT)$  saltos  $m^{-2}s^{-1}$  desde el grano 1. Es posible que no todos estos átomos encuentren un lugar disponible y se adhieran al grano 2. Si la probabilidad de encontrar acomodo en el grano 2 es  $A_2$  el flujo efectivo  $F_{12}$  de átomos desde el grano 1 al 2 será:

$$F_{12} = A_2 n_1 \nu_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{RT}\right) \quad m^{-2}s^{-1} \quad 3.1$$

Entonces también habrá un flujo similar en la dirección contraria, pero si los átomos en el grano 2 tienen

una energía más baja que los átomos del grano 1 por  $\Delta G$ , Fig.3.2, el flujo desde el 2 hacia el 1 será:

$$F_{21} = A_1 n_2 v_2 \exp\left(-\frac{\Delta G^a + \Delta G}{RT}\right) \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad 3.2$$

Cuando  $\Delta G = 0$  los dos granos están en equilibrio y puede no haber movimiento neto de la frontera, las velocidades a las cuales los átomos cruzan la frontera en dirección opuesta debe ser la misma. Igualando las expresiones anteriores tenemos que:

$$A_1 n_2 v_2 = A_2 n_1 v_1 \quad 3.3$$

Para fronteras de ángulo grande es razonable esperar que no habrá problemas de acomodo y así  $A_1 = A_2$ . Suponiendo que la anterior igualdad se mantiene para una fuerza motriz pequeña, con  $\Delta G > 0$  habrá un flujo neto ( $J_{net}$ ) desde el grano 1 hacia el 2 dado por:

$$J_{net} = A_2 n_1 v_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad 3.4$$

Si la frontera se está moviendo con una velocidad  $v$  el flujo debe ser igual  $v/(V_m/N_a)$ , donde  $(V_m/N_a)$  es el volumen atómico. Ahora expandiendo  $\exp(-\Delta G/RT)$  para el caso de  $\Delta G \ll RT$  se obtiene:

$$v = \frac{A_2 n_1 v_1 V_m^2}{N_a RT} \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{RT}\right) \frac{\Delta G}{V_m} \quad 3.5$$

Entonces  $v$  es proporcional a la fuerza motriz para la transformación  $\Delta G/RT$ . La Ec. anterior puede escribirse como<sup>14,15</sup>:

$$v = M \frac{\Delta G}{V_m} \quad 3.6$$

$$M = \frac{A_2 n_1 v_1 V_m^2}{N_a RT} \exp\left(-\frac{\Delta G^a}{RT}\right) \quad 3.7$$

donde  $M$  es la movilidad de la frontera. La relación lineal entre la velocidad de la interfase y la fuerza motriz para la transformación cae si el factor de acomodo no es constante. Esto puede acontecer en interfases coherentes donde hay dificultad para empezar una nueva capa atómica.

La diferencia de energía libre entre dos granos, con la misma composición química, que conduce a los átomos a cruzar la frontera es debida a la curvatura de la frontera de grano y está dada por<sup>14</sup>:

$$\Delta G = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad 3.8$$

donde  $r$  es el radio de curvatura de la frontera y  $\sigma$  es la tensión interfacial.

Esta diferencia de energía libre puede ser considerada como una fuerza que jala la frontera hacia el grano con la más alta energía libre, como se muestra en la Fig.3.3. Si una unidad de área de frontera de grano avanza una distancia  $\delta x$  el número de moles de material que entran al grano  $B$  es  $\delta x/V_m$  y la energía libre está dada por:

$$\Delta G \frac{\delta x}{V_m} \quad 3.9$$

Esto puede ser igualado al trabajo hecho por una fuerza  $F\delta x$  y esta fuerza de arrastre por unidad de área de frontera es:

$$F = \frac{\Delta G}{V_m} \quad 3.10$$

En otras palabras, la fuerza sobre la frontera es simplemente la diferencia de energía libre por unidad de volumen de material.

### 3.3.- MODELOS DE CRECIMIENTO DIFUSIONAL.

Algunas fases de baja temperatura requieren la difusión de soluto desde su estructura hacia la matriz dada su menor solubilidad. En una reacción de precipitación, una nueva fase ( $\beta$ ) crece por el enriquecimiento de soluto que proviene de la matriz supersaturada ( $\alpha$ ), la reacción se presenta por la difusión del soluto hacia la fase  $\beta$ . Las dos situaciones anteriores se pueden observar en la Fig.3.4. La composición de la matriz en la interfase es  $C_i$ , la cual se encuentra entre el valor de equilibrio ( $C_\beta$  para la reacción polimórfica,  $C_\alpha$  para la reacción de precipitación) y la composición de la matriz que se encuentra lejos de la nueva fase,  $C_0$ . Para un precipitado esférico ( $\beta$ ) rico en soluto de radio  $r$  y con la composición fuera del precipitado en función de una distancia radial  $R$  y a un tiempo  $t$  desde la nucleación del precipitado, el flujo  $J_R$  a través de una esfera de radio  $R$  está dado por:

$$J_R = -4\pi R^2 D (dC'/dR)_R \quad 3.11$$

donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $C'$  está dada por moles de soluto por unidad de volumen y la

relación entre  $C'$  y la fracción atómica de soluto es:

$$C' = C/V_m \quad 3.12$$

$V_m$  es el volumen de un g-mole de aleación, la cual, para simplificar, se supone independiente de la composición. Entonces la Ec.(3.11) se convierte en:

$$J_R = -4\pi R^2 D (dC/dR)_R / V_m \quad 3.13$$

El volumen del precipitado es  $4\pi r^3/3$ , y el incremento en el número de moles de soluto,  $n$ , en el precipitado es:

$$n = \frac{4}{3} \pi r^3 (C_\beta - C_i) / V_m \quad 3.14$$

$$dn/dr = 4\pi r^2 (C_\beta - C_i) / V_m \quad 3.15$$

El flujo hacia el precipitado,  $dn/dt$  está dado por:

$$dn/dt = 4\pi r^2 (C_\beta - C_i) (dr/dt) / V_m \quad 3.16$$

Este flujo será provisto por la difusión, Ec.(3.13), con  $R=r$ . Si hay una baja supersaturación  $\Omega = (C_0 - C_i)/(C_\beta - C_i)$ , entonces durante el tiempo que tome un átomo de soluto difundir a través de la región agotada de soluto alrededor del precipitado, la distribución de soluto y la velocidad de crecimiento instantánea,  $dr/dt$ , pueden ambas ser consideradas como constantes. Esto significa que el balance de flujos dado por las Ecs.(3.13) y (3.16) dará:

$$\frac{4\pi r^2}{V_m} (C_\beta - C_i) \frac{dr}{dt} = \frac{4\pi R^2 D}{V_m} \frac{dC}{dR} \quad 3.17$$

El cambio de signo en el flujo de la Ec.(3.13) surge debido al flujo negativo en la dirección  $-R$ , el cual es un flujo positivo para el crecimiento del precipitado; reorganizando la Ec.(3.17) conduce a:

$$\frac{dR}{R^2} = \frac{D dC}{r^2 (dr/dt) (C_\beta - C_i)} \quad 3.18$$

La Ec.(3.18) puede ser integrada desde  $R=r$ ,  $C=C_i$ , hasta  $R=\infty$ ,  $C=C_0$ , y esto da:

$$\frac{1}{r} = \frac{D(C_0 - C_i)}{r^2 (C_\beta - C_i) (dx/dt)} \quad 3.19$$

La Ec.(3.19) puede ser rearmplada para dar la velocidad de crecimiento, que es la velocidad de la interfase,  $v$ :

$$v = dx/dt = \frac{D}{r} \frac{(C_0 - C_i)}{(C_\beta - C_i)} \quad 3.20$$

La velocidad de la interfase es también dada por la relación derivada del equilibrio local de soluto ( $C_i - C_\alpha$ ), por el uso de una definición modificada de movilidad, Ec.(3.7). La velocidad es entonces dada por:

$$v = dx/dt = M' \frac{(C_i - C_\alpha)}{(C_\beta - C_i)} \quad 3.21$$

Hay una fuerte relación entre las dos movibilidades,  $M$  Ec.(3.7) y  $M'$ , las cuales pueden ser obtenidas al relacionar el equilibrio local de soluto en la interfase, ( $C_i - C_\alpha$ ), a la energía libre por átomo con  $C_i = C_0$ .

Las dos ecuaciones para la velocidad de crecimiento pueden ser combinadas para determinar el parámetro previo sin definir, la composición de la interfase en la matriz,  $C_i$ :

$$\frac{rM'}{D} = \frac{(C_0 - C_i)}{(C_i - C_\alpha)} \quad 3.22$$

El parámetro adimensional,  $rM'/D$ , es la composición equivalente al número de Nusselt en flujo de calor, determina el valor de  $C_i$ . Con  $rM'/D \gg 1$ , se tiene  $C_i = C_\alpha$ , la condición de equilibrio local dada por Hillert<sup>84</sup>. Esta es la situación normalmente descrita para la cual la difusión controla el crecimiento, debido a que la reacción en la interfase es tan rápida que ningún incremento adicional de movilidad acelera a la reacción. La velocidad de crecimiento es entonces descrita totalmente por la Ec.(3.20) con  $C_i = C_\alpha$ . El extremo opuesto con  $rM'/D \ll 1$ , da  $C_i = C_0$ . Esto surge cuando la difusión es rápida y el transporte de átomos a través de la interfase es lenta, tal que la región agotada de soluto alrededor del precipitado es eliminada. Se tiene entonces la condición usualmente descrita como crecimiento controlado por la interfase. El caso intermedio, donde  $rM'/D \approx 1$  es descrito como control mixto.

### 3.3.1.-Crecimiento controlado por difusión.

Con  $C_i = C_\alpha$ , la Ec.(3.20) se convierte en:

$$rdr = D \frac{(C_0 - C_\alpha)}{(C_\beta - C_\alpha)} dt = D\Omega dt \quad 3.23$$

donde  $\Omega$  es la supersaturación adimensional. La Ec.(3.23) puede ser integrada para dar la relación parabólica esperada para el control por la difusión:

$$r = (2D\Omega t)^{\frac{1}{2}} \quad 3.24$$

#### 3.3.1.1.- Velocidad de crecimiento normal a la frontera de grano.

Un precipitado en la frontera de grano puede crecer a lo largo de la frontera o en forma normal a ella. Suponiendo que el precipitado está rodeado por interfases incoherentes, Zener<sup>85</sup> desarrolló un modelo difusional unidimensional que predice una velocidad de crecimiento parabólica en la dirección normal de la frontera de grano para el crecimiento de ferrita, Fig.3.5, dada por:

$$S = \alpha t^{1/2} \quad 3.25$$

donde  $S$  es la mitad del grosor del precipitado,  $t$  es el tiempo de crecimiento y  $\alpha$  es la constante parabólica dada como:

$$\alpha = \frac{(C_\gamma - C_0)}{(C_\gamma - C_\alpha)^{1/2} (C_0 - C_\alpha)^{1/2}} D^{1/2} \quad 3.26$$

donde  $C_0$  es la composición de carbono original de la matriz,  $C_\gamma$  es la composición de  $\gamma$  en equilibrio con  $\alpha$ ,  $C_\alpha$  es la composición de  $\alpha$  en equilibrio con  $\gamma$ , y  $D$  es el coeficiente de difusión para el carbono en  $\gamma$ .

La dependencia de  $\alpha$ , Ec.(3.26), con la temperatura predice una curva  $C$  en su comportamiento. De los cuatro factores que componen  $\alpha$ , únicamente dos contribuyen en mayor proporción a la dependencia con la temperatura. El primero es  $C_\gamma - C_0$  el cual es controlado por la pendiente  $Ae_3$  del diagrama hierro-carbono, en tanto que el segundo es el coeficiente de difusión. El primer factor se incrementa al decrecer la temperatura, en tanto que el coeficiente de difusión disminuye. De aquí surge el comportamiento en forma de una curva  $C$  con la temperatura.

El crecimiento de los precipitados se detendrá cuando los campos de difusión de estos se traslapen. Lo anterior acontece debido a que se elevará el valor  $C_0$  hasta alcanzar el valor de  $C_\gamma$  y por lo tanto el valor  $\alpha$  disminuirá.

### 3.3.1.2.- Velocidad de crecimiento a lo largo de la frontera de grano.

La cinética de crecimiento longitudinal también ha sido considerada controlada por difusión. Hillert<sup>86</sup> muestra que la velocidad longitudinal  $\dot{G}_1$ , esta dada por:

$$\dot{G}_1 = \frac{(C_\gamma - C_0)}{4r(C_0 - C_\alpha) \text{Sen}\varphi} D \quad 3.27$$

donde  $C_0$ ,  $C_\gamma$ ,  $C_\alpha$  y  $D$  son definidas como en la Ec.(3.26)  $\varphi$  es el complemento del ángulo dihedral  $\theta$ , y  $r$  es el radio de curvatura del precipitado en el área adyacente a la unión con la frontera.

### 3.3.2.-Crecimiento controlado por la interfase.

De la Ec.(3.21) con  $C_i = C_0$ , se obtiene por integración la relación lineal:

$$r = M' \Omega t \quad 3.28$$

Es claro el papel del parámetro  $rM'/D$  en controlar la reacción, cuando  $r \rightarrow 0$  la situación puede tender hacia el control de la interfase ( $rM'/D \ll 1$ ). Esto puede ser únicamente detectable para valores muy pequeños del radio del núcleo crítico,  $r^*$ , Ec.(2.9), debido a que el crecimiento no puede darse hasta que el núcleo crítico haya sido formado por fluctuaciones térmicas. Aún después de la nucleación, los precipitados con el radio crítico tendrán sus condiciones de crecimiento modificadas por efectos interfasiales, con la solubilidad  $C_\alpha$  incrementada por el efecto Gibbs-Thomson. Las únicas condiciones para las cuales este tipo de control de la interfase, o aún control mixto, puede ser esperado con valores muy bajos de movilidad bajo condiciones de crecimiento de interfases coherentes.

Soluciones más generales para el control del crecimiento por difusión en esferas y discos han sido presentadas por Aaron<sup>87</sup> y coautores, incluyendo la solución para el caso general sin las aproximaciones involucradas en la Ec.(3.17). Para una esfera el radio está dado por:

$$r = (\alpha Dt)^{\frac{1}{2}} \quad 3.29$$

El coeficiente adimensional  $\alpha$  es definido por:

$$\Omega = \frac{\alpha}{2} \exp \alpha [\exp(-\alpha) - (\alpha \pi)^{\frac{1}{2}} \operatorname{erf}(\alpha^{\frac{1}{2}})] \quad 3.30$$

La relación aproximada de la Ec.(3.24) es válida para muchas reacciones de precipitación con una supersaturación baja  $\Omega < 0.1$ , para la cual  $\alpha = 2\Omega$ .

Para crecimiento de discos, el grosor de la mitad,  $a_x$ , está dado por:

$$a_x = 2\alpha' (Dt)^{\frac{1}{2}} \quad 3.31$$

$$\Omega = \alpha' \pi^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\alpha'^2}{2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha'}{2}\right) \quad 3.32$$

Para las formas más comunmente encontradas de discos y agujas se encuentran aproximaciones razonables. Ham<sup>88</sup> y Horvay y Cahn<sup>89</sup> han mostrado que la mitad de la longitud,  $a_y$ , y la mitad del grosor,  $a_x$ , son dadas por:

$$a_x = 2(\beta Dt)^{\frac{1}{2}} \quad 3.33$$

$$a_y = 2A(\beta Dt)^{\frac{1}{2}} \quad 3.34$$

Los parámetros de difusión  $\beta$  son obtenidos desde la supersaturación y la razón de forma  $A$  ( $A = a_y/a_x$ ) por ecuaciones complejas de una forma similar a las Ecs.(3.30) y (3.32). La suposición que conduce a las Ecs.(3.33) y (3.34) son que los precipitados fueron formados con una cierta forma, ya sea de un disco o una aguja, y que el crecimiento procede en equilibrio local en todo el precipitado, esto es,  $C_i = C_\alpha$ . El análisis entonces predice que la forma se conserva, esto es, el precipitado crece con un aspecto constante.

### 3.4.-IMPORTANCIA DE LA INTERFASE EN EL PROCESO DE CRECIMIENTO.

Aaronson<sup>73</sup> ha apuntado que para precipitados en forma de agujas Widmanstätten en sistemas como Al-Ag<sub>2</sub>Al, Fig.3.6, las caras circunferenciales del precipitado tiene muy buen acomodo atómico. Esto es porque las posiciones atómicas sobre el plano hexagonal (0001) son las mismas que las de la



familia de planos fcc  $\{111\}$  en la matriz. Para el crecimiento de la fase por transferencia de átomos desde la otra estructura, hay una considerable elevación en la energía, Fig.3.6a,6b. Esta continua con un segundo átomo, Fig.3.6c, y únicamente llega a convertirse en una razonable estructura con tres, cinco o seis átomos sumados, Fig.3.6d,6e. La conclusión obvia de esta idea es que es muy difícil para átomos individuales juntarse en el nuevo precipitado sobre las caras circunferenciales; en otras palabras el coeficiente de acomodación  $A_2$  en las Ecs.(3.5) y (3.6) puede ser cercano a cero, dando una muy baja movilidad  $M$  o  $M'$ . La solución común de este problema es la formación de escalones sobre las caras circunferenciales del precipitado. Los átomos pueden sumarse al codo del escalón el cual es incoherente, así que la interfase se propaga por un movimiento lateral de los escalones. Cuando este modelo fué propuesto por Aaronson había poca evidencia que soportara la sugerencia a pesar de la fuerte necesidad de una explicación de las altas razones de aspecto encontrados, que son del orden de 100 o más. Aaronson argumenta que las altas razones de aspecto de las agujas Widmanstätten son debidas a la necesidad de los escalones a crecer en las partes coherentes de la interfase de los precipitados.

Aaronson supuso que las interfases con escalones siempre muestran un movimiento controlado por la interfase, esto es, los escalones de la interfase pueden ser inhibidos y no crecer a la velocidad esperada para el control por difusión.

El mecanismo de crecimiento por escalones, sobre interfases de buen acomodo atómico, necesita no basarse únicamente en adiciones aleatorias de átomos a la fase que crece, usualmente por adición a los codos. Nicholson y Nutting<sup>90</sup>, y Hren y Thomas<sup>91</sup> mostraron que el crecimiento de precipitados hexagonales tales como  $\text{Ag}_2\text{Al}$  desde una matriz FCC puede darse por deslizamiento de una dislocación  $a/6\langle 112 \rangle$  sobre un plano de hábito  $\{111\}$ , Fig.3.7. El deslizamiento de tal dislocación puede causar dos capas atómicas de la matriz FCC para transformar a una estructura hexagonal, y causar un corte de la estructura de la matriz. Esta idea plantea un problema interesante, debido a que este tipo de transformación cuando se presenta en cobalto y aleaciones cobalto-níquel es aparentemente totalmente martensítica<sup>92</sup>. Sin embargo, en aleaciones diluidas aluminio-plata la precipitación de una fase hexagonal sin difusión no es posible termodinámicamente, debido a que una solución sólida FCC no contiene suficiente plata para una transformación sin difusión.

Evidencia adicional para la transformación de carácter dual, martensítica y difusional, de la transformación FCC a HCP en aleaciones aluminio-plata se presenta en las observaciones sobre la nucleación heterogénea de la fase intermedia  $\gamma'$  sobre una dislocación<sup>93</sup>. Se observó que los precipitados se formaron por el deslizamiento de una dislocación parcial de Shockley, desde la otra parcial la cual junto con la primera hacen una dislocación perfecta en la solución sólida supersaturada antes de la

precipitación, Fig.3.8. Suponiendo que la transformación fuese difusional, esto es, que los precipitados fueran la fase metaestable  $\gamma'$  rica en plata, los autores predicen satisfactoriamente el subenfriamiento requerido para que este tipo de nucleación se lleve a cabo. Es claro que esta reacción tiene al menos las características de corte de una reacción martensítica, mientras que también implica un cambio de composición.

Esta combinación parece aceptable para un caso donde la reacción requiere difusión pero el proceso de movimiento de la interfase puede llevarse por un proceso de corte. El corte por deslizamiento paralelo de dislocaciones en el plano preferencial da el plano invariante de deformación característico de la transformación martensítica<sup>92</sup>.

No obstante, el mecanismo de movimiento de escalones a través de una interfase coherente, la presencia de interfases escalonadas indica que éste es un fenómeno importante y que la movilidad por difusión de estas interfases puede ser controlada por la nucleación y crecimiento de los escalones.

Puede reconocerse, sin embargo, que el crecimiento por escalones de alguna forma puede ser esperado únicamente para interfases coherentes entre fases las cuales tienen diferente estructura u orientación.

### **3.5.- MECANISMO DE CRECIMIENTO POR ESCALONES.**

Cuando el núcleo crítico evoluciona hacia el estado de crecimiento, la introducción de dislocaciones y otros tipos de defectos que compensan la deformación llega a ser energéticamente más favorables. Sin embargo, la presentación de tales defectos se retrasa usualmente hasta que se alcanza un sobrepotencial adicional (energía de deformación) que se acumula a través del crecimiento<sup>82</sup>. Cuando un precipitado ha crecido hasta un tamaño substancial usualmente es rodeado por múltiples y distintas interfases, cuando la matriz y el núcleo tienen diferente estructura cristalina y algunas de estas interfases son incoherentes. Cada área de interfase puede tener diferente estructura y algunas de ellas pueden tener dislocaciones. Tan grande como la diferencia obtenida en la secuencia de apilamiento a través de cada área de la frontera, aún si las dislocaciones están orientadas en planos de deslizamiento con respecto al plano de hábito en el cual ellas están emplazadas, las fronteras pueden estar inmóviles. La razón para esta inmovilidad es que los átomos sustitucionales deben estar colocados en sitios intersticiales para acompañar el cambio en la secuencia de apilamiento a través de las áreas coherentes entre las dislocaciones u otro defecto lineal de compensación. Los intentos de los átomos por ocupar tales posiciones únicamente por

fluctuaciones térmicas serán siempre frustrados por la gran energía de deformación requerida para instalarlos<sup>16</sup>.

La barrera para el crecimiento difusional proviene de las regiones coherentes de la frontera, por la presencia de un cambio significativo en la secuencia de apilamiento, la cual es superada por un crecimiento escalonado<sup>82</sup>. El concepto de crecimiento por escalones fué originado por Gibbs<sup>1</sup> para el crecimiento de cristales a partir de fluidos (vapor y líquidos). Debido a que los salientes de los escalones durante la transformación son parcial o totalmente coherentes<sup>82,83,94-96</sup>, deben formarse entrepasos en los salientes, Fig.3.9, para crear suficiente desorden tal que el cambio en la secuencia de apilamiento pueda ser efectuado sin la formación de intersticiales. El concepto de entrepaso también es inherente a la construcción de escalones de Gibbs y ha sido desarrollado cuantitativamente por muchos investigadores en las transformaciones fluido→cristal<sup>97,98</sup>.

Se han ideado un gran número de mecanismos para la formación de escalones de crecimiento y muchos de estos mecanismos han sido confirmados experimentalmente<sup>82,83</sup>. Sin embargo, todos parecen operar de una manera irregular y en algunas transformaciones más de un mecanismo puede trabajar simultáneamente<sup>99</sup>. Entonces, el espaciamiento entre escalones,  $\lambda$ , no puede ser calculado y ya que la velocidad de crecimiento normal a la interfase de los escalones es inversamente proporcional al espaciamiento entre escalones<sup>100</sup>:

$$\dot{G} = \frac{hV_r}{\lambda} \quad 3.35$$

donde  $h$  es la altura y  $V_r$  es la velocidad lateral del saliente; la cinética de crecimiento por escalones, y su dependencia con la orientación, permanece impredecible. Cuando el crecimiento de escalones es controlado por la formación de entrepasos y movimiento lateral de los salientes<sup>97,98</sup>, la Ec.(3.35) es reemplazada por:

$$\dot{G} = \frac{(h^2V_k)}{(\lambda_r\lambda_k)} \quad 3.36$$

donde se ha supuesto que la altura del entrepaso,  $h$ , es igual que la del saliente,  $\lambda_r$  es el espaciamiento entre los salientes,  $\lambda_k$  es el espaciamiento de entrepasos, y  $V_k$  es la velocidad de un entrepaso a lo largo de una saliente. Los entrepasos no pueden ser apreciados en las interfases de los cristales y son probablemente impredecibles en este tiempo, con este mecanismo se introduce una incertidumbre adicional.

### 3.6.- CONTRIBUCION DE LOS DEFECTOS INTERFASIALES AL CRECIMIENTO.

#### 3.6.1.-Escalones estructurales.

Los escalones estructurales han sido identificados en las transformaciones  $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$ <sup>34,35</sup> y  $\text{bcc} \rightarrow \text{hcp}$ <sup>35,36</sup>, se anticipa una insignificante movilidad a menos que la densidad de entropas sobre todos los escalones estructurales en un dado arreglo sea la misma. La total<sup>35</sup> o parcial<sup>101</sup> coherencia de las salientes asegura este resultado. La sugerencia de migración lateral de escalones estructurales por un mecanismo de corte, que es permitido a través de dislocaciones en los salientes<sup>102</sup>, es negado experimentalmente por encontrar que la cinética de engrosamiento de discos de ferrita en aleaciones Fe-C, es aproximadamente predicha por la Ec.(3.35) y el espaciamiento entre escalones evaluado experimentalmente<sup>103</sup>. Sin embargo, la razón de la medición de la distancia que crecen los escalones al espaciamiento entre ellos<sup>35</sup> es de  $10^3$ , conduciendo esto a que los escalones crecen más que la distancia que hay entre ellos, esta misma discrepancia sucede en la cinética de engrosamiento<sup>104</sup> entre el promedio calculado y el medido.

#### 3.6.2.-Dislocaciones producidas para compensar la deformación.

Cuando el conjunto de dislocaciones que compensan la deformación presente en una interfase coherente entre dos cristales, en los cuales el orden de apilamiento difiere a través de la frontera, la inmovilidad de las regiones coherentes prevendrá el trepado de las dislocaciones por la matriz durante el crecimiento difusional<sup>82</sup>. Sin embargo, en un caso especial de transformaciones FCC/HCP, la separación de una dislocación  $a/2 \langle 110 \rangle$  en un par de parciales de Shockley  $a/6 \langle 112 \rangle$  crea un capa doble de la fase HCP o FCC<sup>105</sup>. Cuando una estructura interfásial de no equilibrio consistente de un número de dislocaciones paralelas de Shockley se presentan en una área de interfase con planos paralelos  $(0001)_{\text{hcp}} // \{111\}_{\text{fcc}}$ , y direcciones  $\langle 1120 \rangle_{\text{hcp}} // \langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ , para preservar la secuencia correcta de apilado las parciales de Shockley deben ser compensadas desde otro escalón como se ilustra en la Fig.3.10<sup>82,94,105</sup>. La configuración resultante suministra un escalón en cada plano de hábito. Sin embargo, aún en salientes de dos distancias interplanares de altura, una evidencia clara de crecimiento anisotrópico fue suministrado durante un estudio con microscopio electrónico de transmisión de HCP  $\gamma$  plata creciendo a altas temperaturas en una aleación Al-15pct en peso de Ag. Cuando la orientación de un escalón se aproxima a  $\langle 110 \rangle_{\text{fcc}}$ , el crecimiento cesa completamente<sup>105</sup>. Esto sugiere que, como en un cristal que crece desde una fase vapor, la migración de un escalón formado por una parcial de Shockley toma lugar por medio

de entrepasos.

Prabhu y Howe<sup>106</sup> han estudiado la formación y movimiento lateral de entrepasos en una aleación Al-Ag con un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución. Ellos identificaron intersecciones de escalones, entrepasos térmicamente activados y orientaciones de entrepasos, así como mecanismos de su formación, mismos que son ilustrados en la Fig.3.11. Sin embargo, se necesita un avance en el microscopio electrónico de transmisión, particularmente para llevar a cabo resolución en tres dimensiones y así identificar los detalles de formación de entrepasos de los distintos mecanismos que se han observado. Lo anterior representa el problema más importante a resolver en el estudio de los mecanismos de crecimiento difusional.

### 3.6.3.- Escalones para el crecimiento.

Por definición, los escalones son defectos superficiales que permiten a los átomos sumarse a los precipitados sin tener que superar una alta energía de activación. Una excepción a la descripción de escalones como defectos extrínsecos es la realización de la transformación difusional FCC/HCP a través de movimientos de parciales de Shockley, donde estas dislocaciones sirven simultáneamente para compensar la deformación y como escalones de crecimiento.

Para escalones de crecimiento que operan en las transformaciones difusionales que involucran un cambio significativo en la estructura cristalina, sus mayores características son las siguientes<sup>82,83</sup>:

1) Muchos mecanismos pueden iniciar el mecanismo de crecimiento por escalones<sup>82,83</sup>. Mas de un mecanismo puede operar simultáneamente<sup>107</sup>.

2) El camino de crecimiento de escalones individuales y el espaciamiento promedio entre escalones adyacentes tiende a ser irregular<sup>36,82,83,95,99,105,107</sup>. La altura de los escalones tiende a ser más grande, usualmente por un margen substancial, que el espaciamiento interplanar, teniendo desde unos cuantos nanómetros hasta varias micras<sup>83,95,103</sup>.

3) Los defectos lineales interfaciales de una terraza siendo invadida por escalones de crecimiento aparentemente no difiere notablemente de una donde los escalones se han extendido<sup>36,95,96,105</sup>.

4) El espaciamiento promedio entre escalones puede variar notablemente con el tiempo isotérmico de reacción<sup>99,103,108</sup>. Tentativamente, este espaciamiento es muy amplio en las caras circunferenciales de los discos durante los primeros estados de crecimiento, y entonces disminuye rápidamente, pasando a través de un mínimo, incrementándose posteriormente de manera lenta<sup>83,108</sup>.

### 3.7.-CINETICA DE CRECIMIENTO.

De los estudios de la cinética de crecimiento con microscopía a altas temperaturas pueden hacerse las siguientes generalizaciones.

1) Cuando se emplean alta resolución en espacio y tiempo, las distancias de crecimiento como una función del tiempo de reacción muestra un patrón irregular de crecimiento, tanto en alotromorfismos y discos, como es esperado por los mecanismos de escalones<sup>103,109,110</sup>, Fig.3.12<sup>103</sup>.

2) La cinética de engrosamiento de discos<sup>103</sup> y alotromorfismos<sup>109</sup> individuales exhibe marcada variación en la cinética de crecimiento, de nuevo en concordancia con la conducta irregular esperada por el mecanismo de escalones.

3) El crecimiento se detiene completa y temporalmente en la ausencia local de escalones cuando la fuerza motriz para el crecimiento disminuye, particularmente durante el engrosamiento de discos, donde el espaciamiento promedio entre escalones es más grande que en las caras circunferenciales de un alotromorfismo, y así el engrosamiento puede ser más rápido si la interfase a la cual se le está midiendo la cinética de crecimiento es desordenada<sup>103,105</sup>, Fig.3.12<sup>103</sup>.

4) Generalmente el patrón de la cinética de engrosamiento de discos es esperada a velocidades más lentas que las predichas para fronteras desordenadas de las caras circunferenciales<sup>32</sup>. Sin embargo, en algunos momentos el engrosamiento toma lugar más rápidamente que la difusión permitida en volumen de fronteras desordenadas<sup>103,105</sup>. Enomoto<sup>111</sup> ha usado un análisis de diferencias finitas para racionalizar tal conducta y establece que esto se presenta como resultado de una razón pequeña entre el espaciamiento de escalones y la altura de estos, distancias cortas de difusión en frente de los salientes y el papel de la difusión en facilitar el crecimiento de escalones. El asegura que este resultado puede ser efectivo para el análisis de un sucesión de escalones de longitud finita, pero no cuando la sucesión fue efectivamente infinita.

### 3.8.-CRECIMIENTO DE INTERFASES ESCALONADAS.

Jones y Trivedi<sup>112,113</sup> han analizado la cinética de crecimiento esperada para una interfase escalonada. Ellos consideraron escalones de altura  $h$  y espaciamiento  $\lambda$ . Si los escalones tienen una velocidad instantánea  $v_s$ , entonces la velocidad de la interfase,  $v_i$  será:

$$v_i = \frac{v_s h}{\lambda} \quad 3.37$$

Jones y Trivedi comenzaron por suponer una velocidad de escalones constante y entonces determinar una solución a la ecuación de difusión que pueda describir el campo de soluto que alimenta de soluto al escalon. Ellos produjeron una relación entre el número adimensional de Peclet,  $p = v_s h / 2D$ , y la supersaturación adimensional,  $\Omega$ , para un escalón aislado. Su solución, para el caso cuando la difusión controla el movimiento del saliente del escalon, es:

$$\Omega = 2p\alpha(p) \quad 3.38$$

La función  $\alpha(p)$  puede ser evaluada numéricamente desde datos suministrados por Jones y Trivedi. Valores típicos de  $p$  son de alrededor de 0.03 a  $\Omega=0.1$ , 0.08 a  $\Omega=0.2$  y 0.24 a  $\Omega=0.4$ . Fue reportado por Jones y Trivedi que el campo de soluto alrededor de un escalón en movimiento tiene una extensión finita, Fig.3.13, y que este campo llega a ser más localizado alrededor de un escalón como la supersaturación se incrementa y la velocidad del escalon se eleve. Un resultado importante de este análisis es que al suministrar escalones con un mayor espaciamento que la extensión de los campos de difusión, cada escalón se mueve independientemente y con una velocidad constante, y así la velocidad de la interfase  $v_i$  es una constante:

$$v_i = \frac{2Dp}{\lambda} \quad 3.39$$

Doherty y Cantor<sup>14</sup> han puesto atención al notable problema surgido por este resultado cuando consideraron la relación de la velocidad esperada para el control difusional de crecimiento de un disco, el cual es obtenido de la Ec.(3.31) como:

$$v_i(\alpha') = \alpha' \left( \frac{D}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.40$$

La dificultad proviene de que la Ec.(3.40) contiene el tiempo en el denominador de la función, la velocidad de la interfase que es controlada por difusión cae estacionariamente con el tiempo, llegando a ser más pequeña que la velocidad predicha por el modelo de escalones de la interfase inhibida. Esto sucede para algún valor constante de espaciamento entre escalones,  $\lambda$ , sin embargo este puede ser grande, asegurando únicamente que tenga un valor finito. Mientras que la interfase escalonada continua creciendo a mayores tiempos, llegando a ser, en un tiempo infinito, infinitamente grande. Aunque el

espaciamiento entre escalones sea fijo y tiempos infinitos de crecimiento no sean reales, la idea de experimentar descrita anteriormente indica una mayor dificultad con el análisis de Jones y Trivedi. Doherty y Cantor fueron incapaces de encontrar algún error en el análisis, pero probaron los resultados con una simulación de los campos de difusión alrededor de un par de escalones. En la simulación se formaron escalones en la matriz supersaturada que crecieran por un flujo de soluto en el saliente del escalón, el cual se supuso que mostraba equilibrio local,  $C_i = C_{\alpha}$ . Al resto de la interfase no se le permitió aceptar soluto. Hubo un inevitable alto flujo hacia el escalón, pero la forma fue mantenida estable por la distribución uniforme del flujo que llegaba a lo largo del saliente del escalón; esto hace implícita la suposición de rápida difusión a lo largo de la interfase incoherente del saliente. Esta es una suposición razonable para un modelo que involucra al crecimiento controlado por difusión de una saliente de escalón individual.

Los resultados de la simulación con diferencias finitas fueron muy diferentes de los obtenidos analíticamente por Jones y Trivedi. Como puede ser esperado, el alto flujo local proveniente de una matriz supersaturada da un alto estado inicial en velocidad de escalones pero esta velocidad cae estacionariamente con el tiempo. Para escalones ampliamente separados el desplazamiento del escalón,  $X_s$ , muestra un exponente del tiempo inicial de 0.76, el cual incrementa hasta 0.88 a tiempos más grandes para supersaturaciones arriba de 0.1, Fig.(3.14). El origen de este decrecimiento en la velocidad del escalón fue atribuido a la tendencia estacionaria de isoconcentraciones del escalón cuando el tiempo se incremento, Fig.3.15. La única condición para la cual una velocidad constante fue obtenida es que hubiese una alta supersaturación,  $\Omega = 0.5$ , y grandes tiempos, y aquí la distribución del soluto fue grandemente asimétrica, Fig.3.15. La asimetría parece ser físicamente razonable debido a que el escalón está creciendo rápidamente y formando las isoconcentraciones en frente del escalón pero dejando un enorme rastro de matriz agotada de soluto detrás de él.

Una diferencia adicional entre el modelo computacional y el resultado analítico fue encontrado cuando el espaciamiento entre escalones  $\lambda$  fue reducido, Fig.3.16. Cuando los tiempos de crecimiento alcanzan valores de  $(\lambda^2/D)$  donde los campos de difusión se encontró que se traslapaban, el exponente del tiempo del desplazamiento del escalon cayó a 0.5, el cual, por la Ec.(3.39) da el mismo exponente para el desplazamiento de la interfase,  $a_s$ . Este es el exponente del tiempo para cuando la difusión controla el crecimiento de la interfase Ec.(3.31). Los resultados de la simulación también muestran que, después del traslape de los campos de difusión de escalones adyacentes, el desplazamiento de la interfase no únicamente tiene el exponente de tiempo correcto sino que también, dentro de un pequeño porcentaje, el desplazamiento tiene el valor correcto para la pendiente de una figura de  $a_s$  contra  $t^{1/2}$ . En tiempos



donde los campos de difusión se han traslapado, la conducta de la interfase fue aceptar soluto en donde quiera. Esto se presenta aparentemente debido a que los campos de difusión alrededor de escalones que interactúan son muy similares a los campos de difusión alrededor de una interfase, la cual puede aceptar soluto en todos los puntos. Parece ser que el modelo computacional está dando resultados razonables mientras que el modelo analítico no. Esta es una situación que necesita ser investigada.

Insatisfactoria como la teoría de crecimiento de escalones, no existe una teoría efectiva para la formación de escalones. Weatherly<sup>115</sup> ha aplicado la teoría convencional de nucleación a la formación de discos en la superficie de un precipitado, pero las velocidades de nucleación predichas son muy bajas para alguna velocidad razonable de formación de escalones. Esto sucede aún durante el crecimiento inicial, cuando la interfase tiene una supersaturación total de soluto y entonces una alta fuerza motriz para la nucleación.

### **3.9.-OBSERVACIONES EXPERIMENTALES CUANTITATIVAS DE LA VELOCIDAD DE CRECIMIENTO.**

Al igual que en los estudios de la nucleación existe una considerable carencia de datos cuantitativos de la velocidad de crecimiento, a pesar de un gran número de observaciones cualitativas de nuevas fases formadas por procesos difusionales. Sin embargo hay pocas mediciones cuantitativas y estas pueden ser descritas brevemente.

#### **3.9.1.-Velocidades de crecimiento controladas por la interfase, sin cambio en la composición.**

Los mejores datos para este tipo de reacción son probablemente la migración de la frontera de aleaciones de alta pureza. De los trabajos de Aust y Rutter<sup>116</sup> hasta los de Haessner y Hofmann<sup>117</sup> parece que el modelo atómico representado por la Ec.(3.5) describe muy bien el proceso, con energías de activación del orden esperado para la difusión de la frontera. Sin embargo, los experimentos de migración de la frontera de grano son frecuentemente complicados por los efectos de dragado y por el problema de conocimiento de cual es la magnitud de la fuerza motriz. Sin embargo, parece seguro concluir, desde el presente estado de conocimiento, que el modelo básico de movilidad de una frontera incoherente es el adecuado. Las fronteras de ángulo grande y fronteras coherentes muestran baja movilidad.

Hay considerables dificultades en determinar la velocidad de crecimiento en transformaciones de fase polimórficas, debido a que en muchos casos la cinética del proceso es aparentemente controlada por

la nucleación. Un claro ejemplo de esto es suministrado por los numerosos estudios de la transición  $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$  en hierro. Wilson<sup>118</sup> reporta una serie de cunetas a diferentes velocidades de enfriamiento para hierro de alta pureza y aceros dulces. Dos transformaciones que acontecen a altas temperaturas, aproximadamente de 840 y 735°C, son ambas descritas por los autores como resultado de un mecanismo de transformación masiva, el producto, en cada caso, es aparentemente ferrita de la misma composición que la austenita. Los productos de las transformaciones de alta temperatura son descritos como equiaxiales, teniendo una forma poligonal y fue tratada por Wilson como el resultado de la relajación de los esfuerzos del volumen, mientras que el producto de más baja temperatura es descrito como masiva y consistente de pequeños granos con forma irregular.

Plichta<sup>119</sup> comparó las velocidades de crecimiento encontradas en una serie de reacciones masivas en aleaciones binarias de titanio con estudios previos de transformaciones masivas de otros sistemas. El mostró que, para todos los sistemas, la energía de activación fue significativamente menor que la esperada para difusión en volumen. Este resultado fue obtenido usando la Ec.(3.5) de nuevo suministrando evidencia que esta ecuación describe adecuadamente las transformaciones sin difusión que son controladas por la interfase.

### **3.9.2.-Reacciones que involucran difusión del soluto de largo alcance.**

Los datos experimentales disponibles han sido revisados por Aaronson<sup>82</sup> quien reporta que en muchos casos los estudios experimentales muestran buena concordancia con los modelos de crecimiento controlados por difusión. Las investigaciones de Kinsman<sup>120</sup> y Tien<sup>121</sup> de precipitación de fases hexagonales desde una matriz  $\text{fcc}$  en aleaciones Cu-Si de nuevo muestran el caso de no aparente control por la difusión del Si para el crecimiento de fases hexagonales, sino por el control de la interfase que permite que un mecanismo de escalones opere.

Los estudios de crecimiento de precipitados en sistemas Al-Ag realizados por Laird y Aaronson<sup>105</sup>, Ferrante y Doherty<sup>122</sup> y Rajab y Doherty<sup>123</sup> muestran que existe una relación del tipo raíz del tiempo característica del control por difusión, Fig.3.17. Además, las pendientes de las gráficas son cercanas a los valores predichos por Horvay y Cahn<sup>89</sup> para el control de la difusión Ecs.(3.33) y (3.34). Sin embargo, en este y otros experimentos el valor de la razón de aspecto,  $A$ , varía ampliamente con las condiciones de crecimiento del precipitado y en cada caso es mucho más grande que el valor esperado para precipitados con la forma de equilibrio determinada por las energías interfaciales. Ferrante y Doherty postulan que la razón de aspecto se incrementó con la inmovilidad de la reacción de engrosamiento en

los estados tempranos de la reacción, antes que las mediciones mostradas en la Fig.3.17 fueran hechas. Bajo estas condiciones la razón de aspecto pudo incrementarse rápidamente, según argumenta Aaronson.

Los detalles de esta hipótesis son fácilmente dados; la velocidad de engrosamiento debida al control de la difusión está dada por:

$$\frac{da_x}{dt} = \left( \frac{D\beta}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.41$$

$$\frac{da_y}{dt} = A \left( \frac{D\beta}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.42$$

cuando se integran éstas, se obtienen las ecuaciones de crecimiento (3.33) y (3.34) citadas anteriormente.

La velocidad del cambio de la razón de aspecto,  $dA/dt$  es derivada de la definición de  $A$ ,  $A = a_y/a_x$ :

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{a_x} \left( \frac{da_y}{dt} - A \frac{da_x}{dt} \right) \quad 3.43$$

Substituyendo las Ecs.(3.41) y (3.42) dentro de la (3.43) se muestra, como ha sido apuntado por Ham, que con la longitud y el engrosamiento controlados por la difusión desde una razón de aspecto  $A$ , la forma se conservará ( $dA/dt=0$ ). Sin embargo, si la reacción de engrosamiento es inhibida por algún factor  $f$ , con  $f < 1$ , la Ec.(3.41) se convierte en:

$$\frac{da_x}{dt} = f \left( \frac{D\beta}{t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 3.44$$

Entonces, bajo las condiciones de engrosamiento inhibido habrá un incremento de la razón de aspecto, dado por:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{A}{a_x} \left( \frac{D\beta}{t} \right)^{\frac{1}{2}} (1-f) \quad 3.45$$

Ferrante y Doherty<sup>124</sup> mostraron evidencia directa de este efecto observando por medio de microscopia electrónica de transmisión los estados tempranos de precipitación, a tiempos menores a los que aparecen en la Fig.3.17. Las observaciones fueron de un engrosamiento más lento que el predicho,  $f < 1$ , y un valor estacionario ascendente de la razón de aspecto,  $A$ . Rajab y Doherty<sup>123</sup> encontraron que el valor de la razón de aspecto, que se conserva constante para ciertas condiciones de reacción, varía sistemáticamente con la densidad de precipitados. La razón de aspecto cae así como la densidad se incrementa. El argumento que expusieron los autores de esta observación es que la variación de  $A$  fue

debido a la inhibición inicial causada por la falta de escalones para el crecimiento. Sin embargo, cuando los precipitados de diferente plano de hábito se intersectan unos con otros, lo cual acontece rápidamente para una densidad alta de precipitados, la inhibición cesa y los precipitados retienen el valor de  $A$  en el tiempo de intersección.

Bradley, Rigsbee y Aaronson<sup>125</sup> reportan las constantes de crecimiento parabólica ( $\alpha$ ) encontradas en el engrosamiento de alotromorfismos de ferrita proeutectoide medidas a varias temperaturas en aleaciones Fe-C conteniendo 0.11, 0.23 y 0.42% en peso de carbono. Las constantes de crecimiento parabólicas obtenidas de los datos experimentales las comparan con las calculadas por Atkinson, para una forma elipsoidal de los precipitados, encontrando que las mediciones siempre caen por debajo de los calculos, Figs. 3.18. El resultado de una cinética de crecimiento más lenta que la calculada es atribuida a la presencia de interfases parcialmente coherentes que presentan los alotromorfismos, Fig. 3.19.

### **3.9.2.1.- Mediciones experimentales de la razón largo a ancho en aceros al carbono.**

Bradley, Rigsbee y Aaronson<sup>125</sup> observaron que la razón de ancho a largo de precipitados de ferrita proeutectoide, en la superficie de grano, era de 0.33, independientemente del tiempo de la reacción, temperatura y contenido de carbono. Además, la medición del ángulo dihedral  $\theta$  que obtuvieron fue de 50 grados, el cual es más pequeño al que se esperaba, debido a que las mediciones de energías interfaciales relativas hechas por Gjostein<sup>126</sup> en aleaciones Fe-C indicaban un ángulo dihedral promedio de 57.5 grados en un precipitado de ferrita en equilibrio con la matriz de austenita.

Suponiendo que la forma del precipitado sea la unión de dos casquetes esféricos, al ángulo predicho por Gjostein le correspondería una razón de ancho a largo de 0.55, que es un valor significativamente mayor que el observado experimentalmente de 0.33, pero al ángulo observado le correspondería una razón de 0.47. La conclusión a la que llegan estos investigadores es que se mantiene un ángulo dihedral de no equilibrio durante el crecimiento del precipitado.

### **3.10.- CINETICA DE CRECIMIENTO EN ACEROS CON ELEMENTOS SUSTITUCIONALES.**

Los estudios teóricos difusionales<sup>127-132</sup> en el sistema Fe-C-X, donde X es un elemento sustitucional, revelan que si el equilibrio local de la interfase se conserva el carbono y el elemento X son repartidos entre la ferrita y la austenita a altas temperaturas de transformación (modo de crecimiento PLE, Equilibrio Local de Partición). A temperaturas de transformación más bajas, únicamente el carbono

es repartido en ambas fases, mientras que el elemento sustitucional se concentra en la interfase y se mueve con ella causando un dragado (modo de crecimiento **NPLE**, Equilibrio Local de No Partición). Sin embargo, el concepto de paraequilibrio<sup>133-136</sup> (**PARA**) ha sido introducido para describir la cinética en la cual los elementos sustitucionales no se redistribuyen durante la transformación y los átomos de carbono se encuentran en equilibrio en la interfase. La suposición anterior proviene de que, a bajas temperaturas de transformación, el elemento sustitucional no puede tener la movilidad necesaria para moverse con la interfase, como lo encuentra el modo **NPLE**.

## CAPITULO 4.

### MODELOS QUE PREDICEN LA CINETICA DE TRANSFORMACION DE AUSTENITA A FERRITA.

#### 4.1.- INTRODUCCION.

Se han desarrollado diagramas de enfriamiento continuo (CCT)<sup>137-139</sup> para predecir la microestructura final y el porcentaje de cada fase presente, debido a que la mayoría de los procesos termomecánicos se realizan bajo condiciones no isotérmicas. Sin embargo, estos diagramas son válidos únicamente para un tamaño de grano y una historia térmica específica, por lo que deben desarrollarse modelos matemáticos que incorporen transferencia de calor y principios de metalurgia física para caracterizar los cambios continuos de la microestructura durante el calentamiento o enfriamiento.

En la literatura existe una gran cantidad de modelos propuestos para predecir la cinética de transformación bajo condiciones isotérmicas<sup>140-143</sup> o enfriamiento continuo<sup>144,145</sup> basados en los procesos difusionales de nucleación y crecimiento. También se encuentran modelos que son un conjunto de ecuaciones que describen el comportamiento experimental encontrado<sup>146</sup>. En todos los modelos mecanisistas se predice la cinética de transformación modificando ya sea la velocidad de nucleación o la de crecimiento clásicas (Cap.2 y Cap.3), para que estas puedan predecir satisfactoriamente los datos experimentales.

En este capítulo se presentan los modelos empíricos y teóricos que predicen la cinética de transformación de fases bajo condiciones isotérmicas y enfriamiento continuo. Se muestran los modelos que predicen el tamaño de grano ferrítico bajo la condición de austenita recristalizada y deformada y, finalmente, se incluyen algunas regresiones para el cálculo del tamaño de grano ferrítico.

#### 4.2.-FRACCION TRANSFORMADA.

Las transformaciones de fase que se llevan a cabo por los procesos de nucleación y crecimiento presentan una dependencia sigmoideal con respecto al tiempo<sup>147</sup>, Fig.4.1. Las características básicas de la cinética de transformación de fase son las siguientes:

1. Un período inicial de incubación.
2. Seguido por una lenta velocidad de cambio del estado inicial, una aceleración en la velocidad de cambio a estados intermedios y, finalmente, una lenta velocidad de cambio en el estado final. Esto se

ilustra esquemáticamente en la Fig. 1.1b.

La fracción transformada de material se ha calculado utilizando artificios matemáticos como la ecuación de Johnson y Mehl<sup>148</sup>, ecuaciones que se pueden ajustar al comportamiento sigmoideal como la de Avrami<sup>149</sup>, ecuaciones deducidas por Cahn<sup>26</sup> considerando sólo la reacción de nucleación sobre la frontera de grano y la tendencia actual de utilizar análisis numérico para simular el movimiento de la interfase cuando la superficie del grano ha sido saturada<sup>140.144</sup>.

#### 4.2.1.- ECUACION DE JOHNSON Y MEHL.

Cuando los granos se nuclean y crecen pueden chocar unos con otros y entonces el crecimiento a lo largo del área de contacto se detiene y la velocidad de nucleación decrece. Johnson y Mehl<sup>148</sup> utilizaron un artificio para calcular la fracción de material transformado, llamado fracción de volumen extendido  $X_e$ . Este es la suma de los volúmenes de todos los granos nucleados dividido por el volumen total. Suponiendo que los granos nunca paran de crecer y que los nuevos granos se nuclean a la misma velocidad, entonces  $X_e$  puede exceder la unidad. Si la nucleación es distribuida aleatoriamente, entonces la fracción de volumen  $X$  está dada por:

$$X=1-\exp(-X_e) \quad 4.1$$

#### 4.2.2.- ECUACION DE AVRAMI.

Avrami<sup>149</sup> encontró que la fracción transformada de material bajo condiciones isotérmicas y con dependencia del tiempo de la reacción  $t$ , obedece la siguiente ecuación:

$$X=1-\exp(-\lambda t^n) \quad 4.2$$

donde  $\lambda$  depende de la temperatura y está relacionado con la frecuencia de nucleación, la forma de los núcleos y su velocidad de crecimiento y  $n$ , que depende del mecanismo que esté controlando la reacción, puede variar entre 1 y 4. Christian<sup>150</sup> publicó los valores que puede tomar la  $n$  según las condiciones de nucleación, Tabla 4.I.

#### 4.2.3.- LEYES DE LA CINÉTICA DE CAHN.

En las leyes de la cinética derivadas por Cahn<sup>26</sup> sólo se considera que la nueva fase se puede nuclear en la superficie, bordes y esquinas de grano, creciendo con una velocidad radial constante.

##### 4.2.3.1- Nucleación en superficie de grano.

Cahn considera un plano de la frontera  $B$  de una extensión infinita que tiene una velocidad de nucleación específica  $I_s$ . Se considera un plano arbitrario  $A$  paralelo a  $B$  a una distancia  $y$  de  $B$ . Un nódulo que comience a crecer en  $B$  a partir de un tiempo  $\tau$  con una velocidad de crecimiento  $\dot{G}$  tendrá una intersección circular de radio  $R$  con  $A$  al tiempo  $t$ :

$$R = [\dot{G}^2(t-\tau)^2 - y^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{si } \dot{G}(t-\tau) > y \quad 4.3a$$

$$R = 0 \quad \text{si } \dot{G}(t-\tau) < y \quad 4.3b$$

La fracción de área extendida debido a todos los nódulos que se nuclearon entre el tiempo  $\tau$  y  $d\tau$  es

$$dY_s = \pi I_s d\tau [\dot{G}^2(t-\tau)^2 - y^2] \quad \text{si } \dot{G}(t-\tau) > y \quad 4.4$$

y

$$Y_s = \int_0^t dY_s = \pi I_s \int_0^{t-y/\dot{G}} [\dot{G}^2(t-\tau)^2 - y^2] d\tau \quad 4.5$$

haciendo que  $x = y/Gt$

$$Y_s = \pi I_s \dot{G}^2 t^3 \left[ \frac{1-x^3}{3} - x^2(1-x) \right] \quad x < 1 \quad 4.6$$

Si las intersecciones circulares están distribuidas aleatoriamente sobre  $A$ .

$$Y = 1 - e^{-Y_s} \quad 4.7$$

El volumen ocupado por los nódulos originados desde una unidad de área de  $B$  es entonces

$$V_0 = 2 \int_0^{\infty} Y dy = 2 \dot{G} t \int_0^1 1 - e^{-\pi I_s \dot{G}^2 t^3 \left[ \frac{1-x^3}{3} - x^2(1-x) \right]} dx \quad 4.8$$



La fracción de volumen extendido debido al área de la frontera  $S$  por unidad de volumen es:

$$X_e = SV_0 = b_s^{-\frac{1}{3}} f_s(a_s) \quad 4.9$$

donde

$$a_s = (I_s \dot{G}^2)^{\frac{1}{3}} t \quad 4.10a$$

$$b_s = \frac{I_s}{8S^3 \dot{G}} = \frac{\dot{N}_s}{8S^4 \dot{G}} \quad 4.10b$$

$$f_s(a_s) = a_s \int_0^1 1 - e^{-\pi a_s^3 \left[ \frac{1-x^3}{3} - x^2(1-x) \right]} dx \quad 4.10c$$

y si esta área de la frontera se supone distribuida aleatoriamente en el espécimen:

$$X = 1 - \exp \left[ -b_s^{-\frac{1}{3}} f_s(a_s) \right] \quad 4.11$$

$f_s(a_s)$  fue numéricamente evaluada por Cahn usando la regla de Simpson.

#### 4.2.3.2.- Nucleación en bordes de grano.

Considérese una línea de borde  $E$  de una extensión infinita teniendo una velocidad de nucleación específica  $I_e$  y una línea arbitraria  $F$  paralela a  $E$  a una distancia  $r$ . Un nódulo que empieza a crecer a un tiempo  $\tau$  desde  $E$  interceptará a  $F$  sobre una longitud

$$L = 2 [\dot{G}^2 (t-\tau)^2 - r^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{si } \dot{G}(t-\tau) > r \quad 4.12a$$

$$L = 0 \quad \text{si } \dot{G}(t-\tau) < r \quad 4.12b$$

La fracción de longitud extendida al tiempo  $t$  debido a los nódulos que empezaron entre el tiempo  $\tau$  y  $\tau + d\tau$  es

$$dZ_e = 2I_e d\tau [\dot{G}^2 (t-\tau)^2 - r^2]^{\frac{1}{2}} \quad \text{si } \dot{G}(t-\tau) > r \quad 4.13$$

Integrando con respecto a  $t$  y sustituyendo  $x$  para  $r/\dot{G}t$ , se obtiene

$$z_e = I_e \dot{G} t^2 \left[ \sqrt{1-x^2} - x^2 \log \frac{1+\sqrt{1-x^2}}{x} \right] \text{ si } x < 1 \quad 4.14$$

El volumen ocupado por los nodulos originados desde una unidad de longitud de  $E$  es

$$V_e = \int_0^{\infty} 2\pi r z dr = 2\pi \dot{G}^2 t^2 \int_0^1 x (1 - e^{-z_e}) dx \quad 4.15$$

Si una longitud  $L$  por unidad de volumen es distribuida aleatoriamente se obtiene

$$x = 1 - \exp[-b_e^{-1} f_e(a_e)] \quad 4.16$$

donde

$$a_e = \sqrt{I_e \dot{G}} t \quad 4.17a$$

$$b_e = \frac{I_e}{2\pi \dot{G} L} = \frac{\dot{N}_e}{2\pi \dot{G} L^2} \quad 4.17b$$

$$f_e(a_e) = a_e^2 \int_0^1 x \left\{ 1 - e^{-a_e^2 \left[ (1-x^2)^{\frac{1}{2}} - x^2 \log \frac{1+\sqrt{1-x^2}}{x} \right]} \right\} dx \quad 4.17c$$

$f_e(a_e)$  fue evaluada por Cahn usando la regla de Simpson.

#### 4.2.3.3.- Nucleación en esquinas de grano.

Aquí no se presenta el problema de choque entre los nódulos que empiezan desde la misma esquina. El primer núcleo es el único que puede determinar cuanto volumen contribuirá al volumen extendido. Si la velocidad de nucleación por esquina es  $I_c$ , entonces la fracción de esquinas nucleadas entre el tiempo  $t$  y  $t+dt$  es  $e^{-I_c t} dt$ .

La fracción de volumen extendido al tiempo  $t$  es entonces

$$X_e = C \int_0^t \frac{4\pi}{3} \dot{G}^3 (t-\tau)^3 \exp(-I_c \tau) d\tau = b_c^{-3} f_c(a_c) \quad 4.18$$

donde  $C$  es la cantidad de esquinas por unidad de volumen y

$$X=1-\exp[-b_c^{-3}f_c(a_c)] \quad 4.19$$

donde

$$a_c=I_c t \quad 4.20a$$

y

$$f_c(a_c)=a_c^3-3a_c^2+6a_c-6(1-e^{-a_c}) \quad 4.20b$$

La cual es la misma expresión derivada y tabulada por Avrami para un número limitado de sitios de nucleación.

Todas las leyes de cinética pueden ser graficadas como  $\log[\log(1/1-x)]$  contra  $\log(t)$  para dar las curvas maestras características, Figs.4.2 a 4.4, en las cuales dos parámetros son indentificados como factores aditivos de escala. Entonces, en vez de obtener una familia de curvas por Johnson y Mehl, se obtiene una simple curva. Los parámetros de las ecuaciones Jonhson-Mehl-Avrami son relacionados a los parámetros  $a$  y  $b$  de la siguiente manera: Los parámetros  $b$  son equivalentes al factor forma  $\lambda$  de las Jonhson-Mehl-Avrami, dado que ambas pueden ser expresadas como  $\dot{N}D^4/\dot{G}$  veces una constante geométrica,  $D$  es el tamaño de grano y  $\dot{N}$  es la velocidad de nucleación por unidad de volumen (Sec.2.4), en tanto que los parámetros  $a$  son respectivamente proporcionales a  $b_s^{1/3}Y_e$ ,  $b_e^{1/2}Z_e$ , y  $b_cX_e$ . Todas las curvas tienen pendiente 4 cuando  $a$  es pequeña y se aproxima a la ecuación

$$X=1-e^{-\frac{\pi}{3}\dot{N}\dot{G}^3t^4} \quad 4.21$$

La cual es idéntica a la obtenida para sitios aleatorios de nucleación. En la vecindad de  $a=1$ , las curvas cambian de pendiente. Este cambio es debido a un proceso que Cahn llamó saturación de sitios. En el caso de nucleación en esquinas acontece porque hay un número limitado de ellas. En el caso de nucleación en superficie y bordes de grano se presenta porque los sitios no están distribuidos aleatoriamente, pero están en la vecindad de otro sitio de nucleación. Entonces ellos tienen una probabilidad más grande de ser transformados.

Debido a que  $b$  depende del tamaño de grano ( $S, L, y C$ ), para grandes valores de  $b$  los sitios se saturan rápidamente y la nucleación cesa, mientras que para valores pequeños la saturación se lleva a cabo hasta que el espécimen está casi totalmente transformado. Para la reacción de nucleación sobre la superficie de grano la región transformada puede ocupar un grosor de material con la frontera original

en su centro. La ley de velocidad puede entonces ser de la forma:

$$X=1-e^{-2s\dot{g}t} \quad 4.22$$

la cual es una aproximación a la Ec.(4.11). Similarmente, uno puede esperar que la reacción de nucleación en los bordes sea:

$$X=1-e^{-\pi L\dot{g}^2 t^2} \quad 4.23$$

la cual es el límite de la Ec.(4.19) para grandes valores de  $b$ .

Para la nucleación en esquinas la Ec.(4.21) se convierte en

$$X=1-e^{-\frac{4\pi}{3} c\dot{g}^3 t^3} \quad 4.24$$

la cual es esperada para un número limitado de sitios los cuales se nuclean pronto.

#### 4.2.3.4.- Velocidad de la reacción si más de un tipo de sitio es activo.

El problema de choque es considerablemente más complicado cuando más de un tipo de sitio es activo. Hasta que un tipo de sitio comience a saturarse, la ley de la velocidad puede ser aproximada por

$$X=1-e^{-\frac{\pi}{3} N\dot{g}^3 t^4} \quad 4.25$$

donde  $\dot{N}$  es la suma de todos los parámetros  $\dot{N}$  (Secc.2.4).

A partir de consideraciones geométricas se tiene que, cuando la superficie se satura, los bordes y las esquinas se saturan también, a pesar de su velocidad de nucleación. Cuando los bordes se saturan, las esquinas también mientras que en la superficie puede continuar la nucleación. Cuando las esquinas se saturan, los bordes y la superficie pueden continuar nucleando. La saturación de un tipo de sitio limita la nucleación de otro sitio de dimensión más baja.

#### 4.2.4.- MODELOS DE AVANCE DE LA INTERFASE.

La fracción de material transformado se calcula suponiendo una saturación temprana de la superficie de grano y después calculando los campos de difusión producidos por la interfase que se está moviendo en un medio finito. Una solución analítica para las condiciones anteriores no está disponible

en la literatura y, más aún, dado que las condiciones a la frontera varían con el tiempo, es mejor utilizar un método numérico para solucionar la ecuación de difusión en un medio finito. Entonces lo que se utiliza es una aproximación que supone que la interfase permanece momentáneamente estacionaria y se calculan los campos de difusión en la matriz. La velocidad de movimiento de la interfase y, por lo tanto, la fracción transformada de material se calcula haciendo un balance de masa entre la ferrita y la austenita.

En estos modelos se supone que la interfase alcanza instantáneamente las concentraciones de equilibrio de carbono en la ferrita y en la austenita. Algunos investigadores utilizan un coeficiente de difusión del carbono en la austenita en función de la concentración<sup>140,142,144</sup>.

#### 4.3- PRINCIPIO DE ADITIVIDAD PARA ENFRIAMIENTO CONTINUO.

El estudio teórico de la transformación a enfriamiento continuo fue comenzado por Scheil<sup>151</sup>, quien trató de predecir la temperatura del inicio de la transformación desde el período de incubación de la transformación isotérmica. Scheil supuso que los períodos de incubación isotérmicos que preceden a la transformación son aditivos y propuso que el inicio de la transformación en enfriamiento continuo comenzará cuando la suma de las fracciones de los períodos de incubación isotérmicos sean igual a la unidad, es decir

$$\sum \frac{t}{\tau} = 1 \quad 4.26$$

donde  $\tau$  es el período de incubación a una temperatura dada y  $t$  es el tiempo que estuvo el material a esa temperatura.

La regla de aditividad de Scheil ha sido aplicada únicamente para la iniciación de la reacción y se ha mostrado<sup>152</sup> que es válida experimentalmente para la incubación de perlita, ferrita proeutectoide y carburos proeutectoides, dentro de intervalos restringidos de temperatura.

La cinética de transformación a enfriamiento continuo es estudiada en base de transformaciones isotérmicas, porque en este último tipo de transformación la temperatura se mantiene constante y se pueden tratar en forma teórica a las velocidades de nucleación y crecimiento. Sin embargo, una transformación a enfriamiento continuo puede ser considerada como la suma de pequeños intervalos de tiempo isotérmicos a temperaturas sucesivas, Fig.4.5.

Avrami<sup>153</sup> mostró que para el intervalo isocinético, aquel en el que la velocidad de nucleación es proporcional a la velocidad de crecimiento sobre un intervalo de temperatura, la reacción es aditiva.

Cahn<sup>154</sup> comenta que la isocinética es una condición muy especial y no se puede esperar que se presente en muchos sistemas, entonces propone que la reacción sea aditiva cuando la velocidad de transformación sea únicamente una función de la cantidad transformada y la temperatura.

Whittaker<sup>155</sup> utilizó un artificio para conocer el tiempo de recristalización a temperatura constante cuando el proceso es llevado a cabo en enfriamiento continuo. Definió un tiempo compensado por temperatura para la recristalización como:

$$W = t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad 4.27$$

y para enfriamiento continuo:

$$W = \sum_0^t \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \delta t \quad 4.28$$

entonces el valor de  $W$  puede ser convertido a su tiempo equivalente a temperatura constante por medio de la Ec.(4.27), aquí  $Q$  es la energía de activación de la recristalización.

Whittaker manejó la idea de que la rapidez de la transformación disminuye con la temperatura (lo anterior es válido para recristalización) y entonces el tiempo para la transformación a una temperatura alta, que es pequeño, se transformará en un tiempo más grande para una temperatura baja.

Esta misma idea de Whittaker se puede utilizar para hacer una extensión de lo que propuso Scheil, esto es, la aditividad de las fracciones de períodos isotérmicos sólo se puede llevar a cabo en los inicios de la transformación porque la velocidad de nucleación se mantiene constante, pero tan pronto los sitios se vayan consumiendo, la nucleación disminuirá y el tiempo para que transforme una cierta cantidad de material será mayor que en los inicios de la transformación, por lo que no habrá una aditividad lineal de las fracciones de tiempo isotérmicos, más, sin embargo, se puede manejar la aditividad con fracciones de tiempo equivalentes. Sería un tiempo compensado por temperatura y por fracción transformada, que es justamente la regla que propone Cahn<sup>154</sup> para la aditividad.

#### **4.3.1.-MODELO DE ADITIVIDAD PARA LA TRANSFORMACION DE FERRITA PROEUTECTOIDE.**

R.G. Kamat<sup>144</sup> y Coinvestigadores han investigado la validez del principio de aditividad en la transformación de austenita a ferrita proeutectoide en aceros al carbono hipoeutectoides utilizando datos experimentales y modelos matemáticos basados en principios básicos.

La evaluación teórica de la aplicabilidad del principio de aditividad fué realizada desarrollando un modelo matemático que describe el crecimiento de la ferrita, suponiendo control de la difusión de largo alcance. Se consideran dos aproximaciones a la forma del grano de austenita, una planar y una esférica, suponiendo una saturación temprana de la superficie de grano, concentraciones de carbono de equilibrio en la interfase y un coeficiente de difusión del carbono en la austenita dependiente de la concentración. Un método de diferencias finitas fué utilizado, como se ilustra en la Fig.4.6, para resolver la ecuación de difusión en un medio finito. La ecuación en estado estacionario que se utilizó para geometría plana fué:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_{\sigma\gamma} \frac{\partial C}{\partial t}) \quad 4.29$$

donde  $C$  es la concentración de carbono en la fase austenítica  $\gamma$ ,  $x$  es la distancia y  $t$  es el tiempo. La ecuación que es utilizada para geometría esférica fue:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} (D_{\sigma\gamma} \frac{\partial C}{\partial r}) + \frac{2D_{\sigma\gamma}}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \quad 4.30$$

donde  $r$  es la distancia radial. En ambos modelos se tomó en cuenta el traslape de los campos de difusión considerando que en el centro del grano de austenita no había transferencia de masa y, por lo tanto, el contenido de carbono en la matriz se incrementaba a medida de que crece la ferrita. La velocidad de crecimiento de la ferrita fue calculada al aplicar un balance de masa en la interfase.

Estos investigadores utilizaron dilatometría para medir la fracción transformada de un acero 1010 a varias temperaturas isotérmicas, Fig.4.7. En la Fig.4.8 se muestra la metalografía de una saturación temprana para una transformación parcial a 812°C en el mismo acero 1010. En la Fig.4.9 se observa la transformación completa a 803°C y 764°C, así como la transformación parcial obtenida a temperaturas escalonadas de 803°C y 706°C. La concordancia entre la transformación completa y la escalonada es razonable, ya que lo máximo que difieren es de un 10 por ciento en todo el intervalo de transformación. Esto verifica experimentalmente el principio de aditividad en la ferrita proeutectoide, ya que a más bajas temperaturas la cinética es muy similar a la presentada a 764°C.

La Fig.4.10 muestra los resultados experimentales a una transformación isotérmica de 800°C de fracción transformada de ferrita contra el tiempo y se compara con las predicciones del modelo para las geometrías plana y esférica. Ninguno de los modelos concuerda completamente con los resultados experimentales, pero la geometría esférica se aproxima más. La Fig.4.11 muestra el crecimiento de la ferrita y los campos de difusión del carbono a una temperatura isotérmica de 803°C. En la Fig.4.12 se

muestra la predicción del modelo para calcular el engrosamiento de la ferrita contra el tiempo a 803°C y 764°C y el engrosamiento de la ferrita a temperaturas escalonada de 803°C y después templada hasta 706°C. Las velocidades de crecimiento para condiciones isotérmicas y escalonadas se comparan en la Fig.4.13. La velocidad inicial de crecimiento se incrementa significativamente al pasar a 764°C comparada con la de 803°C. Lo anterior es consistente con la suposición de la concentración instantánea de equilibrio de carbono en la interfase ya que a temperaturas más bajas el gradiente es mayor. Sin embargo, este incremento en la velocidad dura poco tiempo (del orden de 3 segundos), después la velocidad de transformación rápidamente toma la cinética isotérmica.

#### 4.4.- RADIO DE LA FERRITA DURANTE ENFRIAMIENTO CONTINUO.

Umamoto<sup>145</sup> demostró que si la ferrita sigue en su crecimiento un comportamiento parabólico dado por la ley de Zener<sup>85</sup> Secc.3.3.1.1., entonces el cuadrado del radio de la ferrita nucleada a la temperatura  $T_i$  y determinada a la temperatura  $T_n$ , puede ser expresada como:

$$R^2 (T_n, T_1) = \sum_{i=1}^n \alpha^2 (T_i) t_i \quad 4.31$$

donde  $\alpha$  es la constante dada por la Ec.(3.26), y  $t_i$  es el tiempo a la temperatura  $T_i$ .

#### 4.5.- MODELOS QUE PREDICEN DIAGRAMAS TTT.

##### 4.5.1.- MODELO QUE PREDICEN DIAGRAMAS TTT DE FERRITA PROEUTECTOIDE EN ACEROS A PARTIR DE LA TEORIA DIFUSIONAL DE CRECIMIENTO.

Enomoto<sup>140</sup> realizó la simulación de diagramas *TTT* de ferrita proeutectoide en aceros donde la transformación es controlada por la difusión del carbono o un elemento aleante sustitucional en la austenita. El tiempo de incubación del núcleo de ferrita es supuesto como el tiempo de iniciación de la transformación. La fracción transformada de material es calculada resolviendo la ecuación de difusión para un medio finito, para tomar en cuenta el enriquecimiento de soluto en la matriz, considerando que la interfase se mantiene momentáneamente estacionaria. La velocidad de movimiento de la interfase es calculada haciendo un balance de masa de soluto entre la ferrita y la austenita. Además se considera el enriquecimiento de la interfase del elemento sustitucional para cambiar el modo de crecimiento de **PLE**



a **NPLE** (Secc.3.10.) y un coeficiente de difusión del carbono en la austenita en función de su concentración.

En la Fig.4.14 se puede apreciar el diagrama *TTT* para un acero con 0.11 por ciento en peso de carbono y es comparado con la simulación del modelo. El tiempo para la iniciación de la transformación tiende a ser más grande que el predicho para la incubación de la nucleación. Sin embargo, ajustando un parámetro al tiempo de iniciación de la transformación experimental a 800°C la parte restante de la curva se reproduce bien. Las Figs.4.15a y 4.15b muestran los diagramas *TTT* calculados para un acero con 0.22 por ciento de carbono utilizando un modelo de interfase plana y uno de interfase esférica. La transformación se lleva a cabo más rápidamente en el modelo esférico cuando el porcentaje es de alrededor de un 30%. Sin embargo, a un porcentaje de 70%, los dos modelos son similares. La transformación aparece antes cuando se reduce el tamaño de grano austenítico, Fig.4.16.

En la Fig.4.17 se muestra la simulación obtenida para un acero con 0.22% en peso de carbono y 0.22% en peso de manganeso. Las áreas claras y oscuras indican el modo de crecimiento **PLE** y **NPLE** respectivamente. Se puede observar que el modo de crecimiento **NPLE** se presenta alrededor de 710°C, abajo de esta temperatura la transición de los modos de crecimiento acontece a tiempos mayores durante la transformación isotérmica debido al enriquecimiento de carbono en la matriz.

La variación de la concentración de soluto en la interfase y al centro de la austenita en función del tiempo se muestran en las Figs.4.18a y 4.18b. La Fig.4.19 muestra el diagrama *TTT* calculado suponiendo que la condición de crecimiento de paraequilibrio (**PARA**) prevalece en los primeros estados de transformación antes del modo de no partición del manganeso.

Lo mas importante de este modelo es que trata de dar una explicación a las distintas velocidades de transformación observadas a través del intervalo de temperaturas de reacción. Sin embargo, utiliza el tiempo de incubación calculado a partir de la velocidad clásica de nucleación, que predice tiempos mayores para el inicio de la transformación.

#### **4.5.2.- MODELO QUE PREDICE DIAGRAMAS TTT DE Fe, Fe-Ni Y Fe-Cr.**

Wilson<sup>141</sup> presenta un análisis donde establece que la nucleación coherente es la más favorable para llevarse a cabo porque reduce la energía de activación para la nucleación. También analiza la invariabilidad de la temperatura de transformación cuando aumenta la velocidad de enfriamiento, Fig.4.20, en Fe de alta pureza y con cromo, estableciendo que las teorías clásicas de nucleación y crecimiento no pueden predecir este comportamiento. En cambio, muestra que la cinética de la reacción

es controlada por el crecimiento.

Entonces, considerando interfases de baja energía, despreciando la energía de deformación, en esquinas y bordes como sitios posibles de nucleación y, siguiendo el método de Cahn para cinética de transformación, **Secc.4.2.3.**, calcula teóricamente el diagrama *TTT* para Fe puro, Fig.4.21. Sin embargo, el tiempo de incubación calculado es más grande que el observado. Las curvas de la Fig.4.22 son el resultado de aplicar el mismo modelo para aleaciones Fe-Ni y Fe-Cr con un tamaño de grano austenítico de 50  $\mu\text{m}$ .

La contribución más importante de este modelo es confirmar que la teoría clásica de nucleación puede predecir resultados experimentales si las interfases de los núcleos son de de baja energía y se considera una velocidad máxima de transformación para la reacción masiva.

#### **4.6.- MODELOS QUE PREDICEN EL TAMAÑO DE GRANO FERRITICO FORMADO ISOTERMICAMENTE.**

El tamaño de grano ferrítico formado isotérmicamente desde austenita recristalizada y deformada ha sido estudiado experimental y teóricamente. En general, la temperatura de transformación influye en el modo de nucleación, en la morfología y en la microestructura final de la fase precipitada<sup>156,157</sup>.

##### **4.6.1- MODELO PARA AUSTENITA RECRISTALIZADA.**

El diámetro del grano de ferrita  $D_\alpha$  puede ser expresado como el número total de granos nucleados a través de la transformación por unidad de volumen,  $n_v$ , como<sup>158</sup>:

$$D_\alpha = \left( \frac{2}{3n_v} \right)^{\frac{1}{3}} \quad 4.32$$

Umemoto, Tamura y Guo<sup>159</sup> consideran que el problema de obtener la expresión para el tamaño de grano ferrítico es equivalente a expresar  $n_v$ . Entonces consideran tres tipos de sitios de nucleación: homogénea, superficies y bordes de grano, encontrando ecuaciones para el tamaño de grano ferrítico y para la razón de tamaños de granos de austenita y ferrita ( $D_\gamma$  y  $D_\alpha$ ); de tal forma que para nucleación homogénea se obtiene:

$$D_\alpha = 0.974 \left( \frac{\sqrt{I_h}}{\alpha} \right)^{-\frac{2}{5}} \quad 4.33a$$

$$\frac{D_{\gamma}}{D_{\alpha}} = 1.027 \left( \frac{\sqrt{I_h}}{\alpha} \right)^{\frac{2}{3}} D_{\gamma} \quad 4.33b$$

para superficies de grano:

$$D_{\alpha} = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{-\frac{1}{6}} \left( \frac{\sqrt{I_s}}{\alpha} \right)^{-\frac{1}{3}} D_{\gamma}^{\frac{1}{3}} \quad 4.34a$$

$$\frac{D_{\gamma}}{D_{\alpha}} = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{6}} \left( \frac{\sqrt{I_s}}{\alpha} \right)^{\frac{1}{3}} D_{\gamma}^{\frac{2}{3}} \quad 4.34b$$

y para bordes de grano:

$$D_{\alpha} = 0.784 \left( \frac{\sqrt{I_e}}{\alpha} \right)^{-\frac{2}{9}} D_{\gamma}^{\frac{2}{3}} \quad 4.35a$$

$$\frac{D_{\gamma}}{D_{\alpha}} = 1.275 \left( \frac{\sqrt{I_e}}{\alpha} \right)^{\frac{2}{9}} D_{\gamma}^{\frac{1}{3}} \quad 4.35b$$

donde  $I_h$ ,  $I_s$  y  $I_e$  son las velocidades de nucleación homogénea por unidad de volumen, en la frontera de grano por unidad de área y en el borde de grano por unidad de longitud,  $\alpha$  es la constante de crecimiento parabólica dada por la Ec.(3.26).

Umemoto, Tamura y Guo<sup>159</sup> también estudiaron experimentalmente el efecto del tamaño de grano austenítico y la temperatura de transformación isotérmica sobre el tamaño de grano ferrítico final de la transformación para un acero Fe-0.15%C, Figs.4.23 a 4.25, encontrando que la razón  $D_{\gamma}/D_{\alpha}$  fue proporcional a  $D_{\gamma}^{0.42}$ ,  $D_{\gamma}^{0.53}$  y  $D_{\gamma}^{0.7}$  cuando las temperaturas de transformación fueron 700, 680 y 660°C, Figs.4.26 y 4.27. Concluyendo entonces que los sitios dominantes de nucleación fueron superficies de grano y bordes, cuando la transformación se llevó a cabo a 700 °C, y sólo superficies de grano a 660 °C.

#### 4.6.2- MODELO PARA AUSTENITA DEFORMADA.

La deformación de la austenita acelera en forma sustancial la nucleación de ferrita en las fronteras de grano y dentro de los granos<sup>160</sup>. Los distintos tipos de sitios de nucleación observados en una muestra deformada, Fig.4.28, son:

- a) Fronteras de grano.
- b) Maclas de recocido.

- c) Intergranularmente.
- e) Bandas de deformación.

Roberts, Lidfelt y Sandberg<sup>161</sup> proponen que la austenita deformada puede presentar serraciones en su frontera de grano y la nucleación en éstas puede tener asociada una energía de activación que correspondería a esquinas y bordes. Entonces, la superficie de grano presentará una densidad de sitios posibles para nucleación muy grande y la contribución a la velocidad de nucleación en volumen será apreciable. Debido a está misma serración, los núcleos de ferrita se podrán presentar en bultos o racimos sobre la superficie de grano. De esta forma, para un dado grado de subenfriamiento, la transformación se puede acelerar al incrementar la deformación.

Umemoto, Ohtsuka y Tamura<sup>162</sup>, basados en la idea de que la superficie de grano austenítico al ser deformada presenta serraciones o escalones, Fig.4.29, calcularon la longitud de escalones producidos y estimaron el número de granos nucleados en ellos. De esta forma, el número de granos en la superficie está dado por:

$$n_{g.b} = \int_0^{\infty} 2S_{g.b}(p) (I_{g.b}^0 + L(p) I_{g.b}^1) (1 - Y_{g.b}) dt \quad 4.36$$

cuando los granos nuclean en escalones producidos en maclas de recocido:

$$n_{a.t} = \int_0^{\infty} 2S_{a.t}(p) L(p) I_{a.t}^1 (1 - Y_{a.t}) dt \quad 4.37$$

y en dislocaciones:

$$n_i = \int_0^{\infty} \rho(p) I_d (1 - X_t) dt \quad 4.38$$

donde  $p$  es la reducción de laminación,  $S_{g.b}(p)$  es la superficie de grano austenítico por unidad de volumen,  $I_{g.b}^0$  es la velocidad de nucleación por unidad de área de austenita no deformada,  $L(p)$  es la longitud de escalones que fueron producidos por deformación, por unidad de área de austenita y de maclas de recocido,  $I_{g.b}^1$  es la velocidad de nucleación por unidad de longitud de escalones sobre la superficie de grano,  $S_{a.t}(p)$  es el área de las maclas de recocido por unidad de volumen,  $I_{a.t}^1$  es la velocidad de nucleación por unidad de longitud de escalones sobre las fronteras de las maclas de recocido,  $Y_{g.b}$  es la fracción de área transformada en la frontera de grano,  $Y_{a.t}$  es la fracción de maclas de recocido transformadas,  $X_t$  es la fracción de volumen de ferrita transformada,  $\rho(p)$  es la densidad de dislocaciones,

$I_d$  es la velocidad de nucleación por unidad de longitud de las dislocaciones.

El número total de granos de ferrita formados en los tres tipos de sitios está dado por:

$$n_T = n_{g.b} + n_{a.e} + n_i \quad 4.39$$

De ahí se puede concluir que el tamaño de grano formado desde la austenita deformada será el dado por la Ec.(4.32) pero con  $n_T$  sustituyendo a  $n_v$ . En la Fig.4.30 se puede observar el tamaño de grano ferrítico calculado desde austenita trabajada en función de la reducción para varios tamaños de grano austenítico.

#### **4.7.- MODELO QUE PREDICE EL TAMAÑO DE GRANO FERRITICO FORMADO DESDE AUSTENITA RECRISTALIZADA A ENFRIAMIENTO CONTINUO.**

En una investigación previa<sup>13</sup> se realizó un modelo para calcular el tamaño de grano ferrítico a enfriamiento continuo utilizando velocidades de nucleación y crecimiento obtenidas isotérmicamente, ya que se considera que la curva de enfriamiento se puede dividir en segmentos de tiempo isotérmicos, Fig.4.5. Se utilizan las velocidades de nucleación y crecimiento clásicas ajustando en la velocidad de nucleación la cantidad de sitios posibles de nucleación que con ellos se reproduzca el 5% de la fracción transformación del diagrama TTT del acero al que se le calcula el tamaño de grano ferrítico. Se encontró que los sitios posibles de nucleación corresponden a distribuciones de esquinas, bordes y superficie de grano austenítica, que se van activando a medida de que va disminuyendo la temperatura de transformación. Los cálculos de tamaño de grano ferrítico en función de la velocidad de enfriamiento y la composición química del acero se muestran en la Fig.4.31, estos resultados se obtuvieron después de reproducir los diagramas TTT de los aceros AISI 1008, 1019 y 1021, con tamaños de grano austeníticos de 27, 220 y 16  $\mu\text{m}$  respectivamente.

#### **4.8.- RELACIONES EXPERIMENTALES QUE PREDICEN EL TAMAÑO DE GRANO FERRITICO DURANTE EL ENFRIAMIENTO CONTINUO.**

Existen en la literatura una gran cantidad de publicaciones con mediciones experimentales del tamaño de grano ferrítico, mismas que proponen modelos empíricos basados en estas mediciones, sólo

se presentarán aquí algunos de ellos por ser los demás equivalentes.

Sellars<sup>163</sup> ajusta una relación a los datos de Niltawach y Albones<sup>164</sup>, en aceros de bajos residuales C-Mn, encontrando dependencia del tamaño de grano ferrítico final con el tamaño de grano austenítico y la velocidad de enfriamiento:

$$D_{\alpha} = 11.7 + 0.14D_{\gamma} + 37.7R^{-\frac{1}{2}} \quad 4.40$$

donde el tamaño de grano es medido en  $\mu\text{m}$ , la variación del tamaño de grano austenítico ( $D_{\gamma}$ ) es de 20 a  $100\mu\text{m}$ , la velocidad de enfriamiento ( $R$ ) esta dada en  $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$  y su variación es de 3.6 a  $120^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ . Los tamaños de grano predichos por esta ecuación son probablemente más grandes que los esperados en aceros comerciales, pero menores a los observados por Sekine y Murayama<sup>165</sup>, según cita el propio Sellars.

Campbell, Hodgson, Lee y Gibbs<sup>166</sup> proponen la siguiente ecuación para el tamaño de grano ferrítico final en aceros C-Mn calmados con aluminio y silicio:

$$D_{\alpha} = (\beta_0 + \beta_1 C_{eq}) + (\beta_2 + \beta_3 C_{eq}) T^{\frac{1}{2}} + \beta_4 (1 - \exp(-\beta_5 D_{\gamma})) \quad 4.41$$

donde  $C_{eq}$  (carbono equivalente) =  $C + Mn/6$ , con una variación de 0.1 a 0.6,  $T$  es la velocidad de enfriamiento en  $^{\circ}\text{C}/\text{segundo}$ , con una variación de 0.1 a 10,  $D_{\gamma}$  es el tamaño de grano austenítico que varía entre 20 y  $70\mu\text{m}$ . Las constantes están dadas en la Tabla 4.II.

Los autores comentan que esta ecuación muestra los efectos de la composición química sobre la contribución de la velocidad de enfriamiento en el tamaño de grano ferrítico. Pero se ha observado que cuando  $C_{eq}$  es mayor de 0.35, la composición química no tiene efecto sobre la velocidad de enfriamiento ( $\beta_3=0$ ).

Umamoto y Tamura<sup>160</sup> encuentran también una relación experimental para un acero 0.15%C-0.4%Mn, donde el tamaño de grano ferrítico está dado por:

$$D_{\gamma} = 5.7 Cr^{-0.26} D_{\gamma}^{0.46} \quad 4.42$$

donde  $Cr$  es la velocidad de enfriamiento en  $^{\circ}\text{C}/\text{segundo}$ , y  $D_{\gamma}$  es el tamaño de grano austenítico dado en  $\mu\text{m}$ .

#### **4.8.- TENSIONES SUPERFICIALES AUSTENITA-AUSTENITA Y FERRITA-AUSTENITA.**

Sin duda alguna, los datos experimentales más importantes para el cálculo de la cinética de transformación de fase son las tensiones superficiales austenita-austenita ( $\sigma_{\gamma\gamma}$ ) y ferrita-austenita ( $\sigma_{\alpha\gamma}$ ). En la Tabla 4.III se muestra como dichas tensiones son independientes de la temperatura, pero disminuyen cuando aumenta el contenido de carbono<sup>167</sup>.

## **CAPITULO 5**

### **MECANISMOS DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO PROPUESTOS.**

#### **5.1.- INTRODUCCION.**

En la **Secc.2.9** se comentó que la teoría clásica de nucleación no predice satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos, ya sea por que están en función de parámetros cuyos valores no se conocen con precisión o porque no existe un modelo adecuado para describir a los núcleos. En la **Secc.3.9.2** se presentó la evidencia experimental de un crecimiento lateral por escalones, los cuales presentan varios mecanismos en los que pueden operar y presentarse de manera simultánea, además de que los datos experimentales se ajustan mejor a un comportamiento parabólico difusional que a los modelos propuestos para crecimiento lateral.

En la **Secc.4.5** se hizo notar que los modelos propuestos para predecir la cinética de transformación suponen una energía interfasial muy baja para que la teoría clásica de nucleación pueda coincidir con los datos experimentales. Sin embargo, el tiempo predicho para el inicio de la reacción siempre es mayor al encontrado. La velocidad de crecimiento es modificada suponiendo un coeficiente difusión del carbono en función de su concentración, y se cambia el mecanismo de partición entre la ferrita y la austenita de algún elemento sustitucional, pero no se toma en cuenta el carácter de la interfase.

En este capítulo se proponen mecanismos de nucleación y crecimiento que pueden explicar de manera cualitativa y cuantitativa los datos experimentales existentes hasta ahora, en base al análisis hecho sobre datos experimentales, teorías clásicas, simulaciones y modelos propuestos.

#### **5.2.- NUCLEACION EN SUPERFICIES.**

El carbono que se encuentra en solución dentro de la austenita ocupa los sitios octahédricos de la red fcc ocasionando cierta distorsión, de tal manera que, para minimizar esta energía, debe de distribuirse homogéneamente en toda la matriz. En otras palabras, el estado de mínima energía es el de máxima entropía y, por lo tanto, el carbono se distribuye homogéneamente.

Considérese que los hexágonos de la Fig.5.1 representan granos de austenita con un bajo porcentaje de carbono en solución distribuido de manera homogénea y supóngase que las redes de éstos se encuentran orientadas aleatoriamente. A temperaturas en donde la ferrita es más estable que la austenita, el simple salto difusivo de un átomo de hierro, que se encuentre en la frontera de grano,



buscará orientarse con el grano vecino para formar una interfase de baja energía o coherente y los demás átomos se reacomodarán a la estructura bcc de manera instantánea o a la velocidad del sonido siguiendo este tipo de interfase y creciendo rápidamente como si fuera una transformación alotrópica. Pero este reacomodo de la red se verá detenido o retardado por la presencia de átomos de carbono que se encuentran en los sitios octaédricos de la red fcc que impiden el reacomodo a bcc por la energía de distorsión que esto generaría, entonces la fuerza motriz para la transformación expulsa al carbono hasta una cierta concentración, a la que se le llama concentración de equilibrio, y el núcleo comienza a crecer manteniendo la misma concentración bajo condiciones isotérmicas. La magnitud de la fuerza motriz para la transformación dependerá de la temperatura y, por lo tanto, la concentración de equilibrio también.

Entonces, se considerará a la velocidad de nucleación como un evento dado por la probabilidad de que se formen núcleos y que se pueda expulsar carbono hasta una cierta concentración, esto es, la probabilidad de que el carbono que se encuentra en la vecindad de un núcleo pueda ser expulsado hasta una cierta concentración y permita el reacomodo de los átomos de hierro a la estructura bcc y, por lo tanto, el crecimiento de éste.

La probabilidad de que se forme un núcleo es igual a la probabilidad de que un átomo de hierro en la frontera de grano salte difusivamente y está dada por  $\exp(-Q_h/RT)$ , donde  $Q_h$  es la energía de activación para la autodifusión del hierro en austenita en Joules/mol,  $R$  es la constante de los gases, y  $T$  la temperatura absoluta. La cantidad de veces que el hierro salta difusivamente está dada por  $\nu \exp(-Q_h/RT)$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de vibración de los átomos ( $10^{13} \text{ seg}^{-1}$ ) y  $\nu$  representa a la cantidad de intentos que realiza el átomo para dar el salto. La cantidad de núcleos que se pueden formar por unidad de área de superficie es la cantidad de átomos de hierro que se encuentran por unidad de área multiplicada por las veces que realizan el salto y es dada por:

$$n = C \nu \exp\left(-\frac{Q_h}{RT}\right) \quad 5.1$$

donde  $C$  es la cantidad de átomos de Fe en contacto con la frontera de grano de austenita por unidad de área ( $2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ ).

La probabilidad de que el carbono pueda ser expulsado desde la vecindad de un núcleo crítico hasta una cierta concentración esta dada por  $\exp(-\Delta G^*/RT)$ , donde  $\Delta G^*$  es la energía de activación para la expulsión del carbono en Joules/mol.

La velocidad de nucleación será la cantidad de núcleos que pueden existir por la probabilidad de que puedan expulsar el carbono para que continúen creciendo y estará dada por:

$$I = Cv \exp\left(-\frac{Q_b}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad 5.2$$

### 5.3.- VELOCIDAD DE CRECIMIENTO.

Debido a que el carbono está siendo expulsado de una menor a una mayor concentración, por la fuerza motriz para la transformación, se considerará una pendiente o subida de concentración de carbono que va desde  $C_\alpha$  (concentración en la ferrita) hasta  $C_\gamma$  (concentración en la austenita), Fig.5.2, los átomos que están a la izquierda de la interfase (zona  $l$ ) tienen que ser movidos hacia ella y enriquecer a ésta hasta alcanzar y mantener el valor de  $C_\gamma$ , la energía de activación para mover estos átomos es  $\Delta G^*$ , mientras que los átomos que están a la derecha de la interfase (zona  $L$ ) tienen una energía de activación  $Q_c$  igual a la de difusión del carbono en la austenita.

El carbono que se encuentra a la derecha de la interfase tendrá una energía de activación igual a la de difusión  $Q_c$  ya que éste pasará de una mayor a una menor concentración buscando minimizar la distorsión en la red fcc, esta energía de activación se mantiene constante independientemente de la temperatura debido a que está asociada a la entalpía de romper enlaces entre el carbono y el hierro para pasar a otro sitio intersticial, de esta manera se minimiza la distorsión y se aumenta la entropía. La energía de activación  $\Delta G^*$  para expulsar el carbono de la ferrita está asociada a la resistencia que presenta el sistema a disminuir su entropía debido al acumulamiento de carbono en la interfase y debe esperarse que dependa de la temperatura porque la cantidad de carbono que puede ser expulsado aumenta al disminuir ésta, debido al crecimiento de la fuerza motriz para la transformación.

La fuerza motriz para la transformación a altas temperaturas es pequeña y la energía de activación es mayor que la de difusión del carbono  $Q_c < \Delta G^*$ , por lo tanto, el movimiento de la interfase será lento. En la Fig.5.2a se aprecia que los átomos que tienen una energía  $\Delta G^*$  ocupan la zona  $l$ , mientras que los que tienen una energía  $Q_c$  ocupan una zona  $L$  más grande que  $l$  porque se mueven más rápido. A medida de que la temperatura disminuye, la fuerza motriz para la transformación puede ser tal que la energía de activación sea igual que la de difusión  $Q_c \approx \Delta G^*$  y, por lo tanto, la interfase se moverá tan rápido como el carbono difunda, resultando en que la zona  $l$  sea igual a la  $L$ , Fig.5.2b, que es el caso en donde la velocidad de crecimiento es controlada por la difusión del carbono. A temperaturas más bajas la fuerza motriz para la transformación es tan grande que puede compensar la distorsión que produce el carbono

en la ferrita y la interfase se moverá más rápido que lo que el carbono puede difundir, quedando atrapado detrás de la interfase, la zona  $l$  es mayor que la  $L$ , Fig.5.2c, entonces se obtendrá una ferrita con la misma composición química que la austenita, a la que se llama ferrita masiva.

En el caso de que el porcentaje de carbono sea considerable, la distorsión del carbono será difícil de compensar y entonces la interfase se moverá de manera preferencial, haciendo a un lado el exceso de carbono, lo que da origen a las estructuras de ferrita Widmanstätten y bainita. Aquí también se tiene que, si la temperatura de transformación es demasiado baja la fuerza motriz para la transformación puede compensar la distorsión generada dando origen a la estructura de la martensita.

La velocidad de crecimiento se puede deducir tomando lo anterior en cuenta. Siguiendo la metodología de Zener<sup>85</sup> considérese un área interfásica unitaria que avanza una distancia  $dx$ ; el volumen de material  $l dx$  debe ser convertido desde austenita con una concentración  $C_\gamma$ , hasta ferrita con concentración  $C_\alpha$ , de ahí que  $(C_\gamma - C_\alpha) dx$  moles de carbono deben atravesar la interfase hacia la matriz. El flujo de carbono por unidad de área ( $J$ ) en el tiempo  $dt$  estará dado por:

$$J dt = D \frac{\partial C}{\partial x} dt \quad 5.3$$

como el flujo va de menor a mayor concentración, el signo negativo que debería llevar la ecuación se invierte. El coeficiente de difusión estará dado por:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad 5.4$$

donde  $D_0$ , que depende de los sitios posibles hacia donde el carbono puede saltar, de la frecuencia de salto y de la entropía de migración, se puede tomar igual al de difusión de mayor a menor concentración ( $D_0 = 0.15 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$ ).

El gradiente  $\partial C / \partial x$  se puede considerar como  $\Delta C / l$ , donde  $\Delta C = C_\gamma - C_0$ , porque la concentración inicial de la matriz  $C_0$  tiene que ser enriquecida hasta  $C_\gamma$ , y este enriquecimiento es llevado a cabo a través de una distancia  $l$ .

Igualando entonces la masa que tiene que ser transferida al flujo de carbono a través de la interfase se tiene:

$$(C_\gamma - C_\alpha) dx = D \frac{(C_\gamma - C_0)}{l} dt \quad 5.5$$

$$v = D \frac{(C_\gamma - C_\alpha)}{(C_\gamma - C_\alpha)} \frac{1}{l} \quad 5.6$$

donde  $v$  es la velocidad de movimiento de la interfase.

Ahora  $l$  puede ser encontrada utilizando la conservación del soluto, áreas rayadas de la Fig.5.3.

$$(C_0 - C_\alpha) x = \frac{l}{2} (C_\gamma - C_0) + \frac{L}{2} (C_\gamma - C_0) = \frac{(l+L)}{2} (C_\gamma - C_0) \quad 5.7a$$

$$(C_0 - C_\alpha) x = \frac{(l+L)}{2} (C_\gamma - C_0) \quad 5.7b$$

Para encontrar cual es la razón de las distancias  $l$  y  $L$ , se considera que éstas son proporcionales a la velocidad de salto de los átomos. En el área de la distancia  $l$  los átomos están saltando con una razón  $D^{1/2} = [D_0 \exp(-\Delta G^*/RT)]^{1/2}$  cm seg<sup>-1/2</sup> y en el área de la distancia  $L$  los átomos saltan con una razón de  $D^{1/2} = [D_0 \exp(-Q/RT)]^{1/2}$  cm seg<sup>-1/2</sup>.

Entonces

$$\frac{l}{L} = \frac{[D_0 \exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})]^{1/2}}{[D_0 \exp(-\frac{Q}{RT})]^{1/2}} \quad 5.8$$

$$L = \frac{[\exp(-\frac{Q}{RT})]^{1/2}}{[\exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})]^{1/2}} l \quad 5.9$$

ahora sustituyendo la Ec.(5.9) en la (5.7b) se tiene:

$$(C_0 - C_\alpha) x = (1 + \frac{[\exp(-\frac{Q}{RT})]^{1/2}}{[\exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})]^{1/2}}) \frac{l}{2} (C_\gamma - C_0) \quad 5.10$$

despejando para  $l$

$$l = \frac{2(C_0 - C_\alpha)x}{C_\gamma - C_0} \frac{1}{\left(1 + \frac{[\exp(-\frac{Q}{RT})]^{1/2}}{[\exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})]^{1/2}}\right)} \quad 5.11$$

sustituyendo la Ec.(5.11) en (5.6)

$$v = \frac{D(C_\gamma - C_0)^2}{2(C_\gamma - C_\alpha)(C_0 - C_\alpha)x} \left[1 + \frac{[\exp(-\frac{Q}{RT})]^{1/2}}{[\exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})]^{1/2}}\right] = \frac{dx}{dt} \quad 5.12$$

integrando de la distancia 0 a  $S$ , en el tiempo ( $t$ ) que esto se lleva a cabo:

$$\int_0^S x dx = \frac{D(C_\gamma - C_0)^2}{2(C_\gamma - C_\alpha)(C_0 - C_\alpha)} \left[1 + \frac{[\exp(-\frac{Q}{RT})]^{1/2}}{[\exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})]^{1/2}}\right] \int_0^t dt \quad 5.13$$

se tiene que la mitad del grosor de la ferrita es

$$s = \frac{(C_\gamma - C_0)}{(C_\gamma - C_\alpha)^{1/2} (C_0 - C_\alpha)^{1/2}} \left[1 + \frac{[\exp(-\frac{Q}{RT})]^{1/2}}{[\exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})]^{1/2}}\right] D^{1/2} t^{1/2} \quad 5.14$$

que se puede escribir como

$$S = \alpha t^{1/2} \quad 5.15$$

donde

$$\alpha = \frac{C_\gamma - C_0}{(C_\gamma - C_\alpha)^{1/2} (C_0 - C_\alpha)^{1/2}} \left[1 + \frac{[\exp(-\frac{Q}{RT})]^{1/2}}{[\exp(-\frac{\Delta G^*}{RT})]^{1/2}}\right]^{1/2} D^{1/2} \quad 5.16$$

En la siguiente sección se obtendrá con la Ec.(5.16) valores de la constante de crecimiento que son sumamente aproximados a los valores obtenidos experimentalmente por Bradley, Rigsbee y Aaronson<sup>125</sup>.

#### 5.4.- ENERGIA DE ACTIVACION.

Cuando la ferrita se nuclea, el carbono debe ser expulsado (dada la baja solubilidad del carbono en la ferrita) para que el embrión crezca, pero existe una resistencia para que el carbono abandone su sitio, ya que aumenta la energía de distorsión de la red al salirse de su punto de mínima energía, aquí el cambio de entalpía negativo (al pasar la red de fcc a bcc) es el que colabora más a disminuir la energía del sistema y la entropía es la que presenta la elevación de la energía o resistencia al cambio. Entonces la resistencia al cambio, ocasionada al pasar el carbono de una menor a una mayor concentración, es a lo que se llama energía de activación  $\Delta G^*$ . Al ser expulsado el carbono de la ferrita se minimiza la energía de distorsión de la red bcc pero se aumenta la de la red fcc.

La energía de activación que el núcleo debe vencer, o sea, la resistencia que presenta el carbono a ser llevado hasta una concentración  $C_\gamma$  en la austenita, debe ser igual al cambio de energía libre dado por la creación del núcleo, se puede entonces suponer la forma y el tamaño de núcleo que cumpla con ciertas condiciones. Una de ellas es que el tamaño del núcleo sea físicamente aceptable sobre todo el intervalo de temperaturas de transformación, esto implica que a grandes subenfriamientos (el subenfriamiento es la diferencia entre la temperatura del inicio de la transformación isotérmica y una temperatura menor) un núcleo debe de ser más grande que el radio atómico del átomo de hierro mientras que a bajos subenfriamientos su tamaño debe permitir la nucleación y además, la energía de activación que con el núcleo crítico se calcule debe de reproducir los datos experimentales de nucleación y crecimiento mostrados en las Seccs.2.9.1.2 y 3.9.2.

Lo anterior se puede realizar suponiendo un núcleo que permita interfases coherentes o de baja energía interfásial y moviendo el tamaño del núcleo para obtener las energías de activación que reproduzcan los datos experimentales. Pero como se comentó en el Cap.2, no se tiene un conocimiento real del valor de las energías interfásiales por lo que primero se obtienen las energías de activación que cumplan con los datos experimentales y después se propone la forma del núcleo, se varía el tamaño del núcleo y se encuentran las energías interfásiales asociadas a esas energía de activación.

Los valores promedios de los datos experimentales de crecimiento<sup>125</sup> presentados en las Figs.3.18 se comparan con los obtenidos por medio de la Ec.(5.16) en las Figs.5.4, la energía de activación empleada para lograr la buena concordancia entre predicciones y datos se muestra en la Fig.5.5 (los valores de las concentraciones de carbono utilizadas en la Ec.(5.16) fueron tomadas de las siguientes relaciones  $C_\gamma = -4.28 \times 10^{-3}T + 3.8948$  y  $C_\alpha = -1.34 \times 10^{-4}T + 0.12194$ , donde T es la temperatura en centígrados y las concentraciones son dadas en % en peso, las ecuaciones son rectas que describen la

línea  $A_3$  y la línea del final de la transformación de la ferrita al enfriamiento, construidas a partir de los puntos ( $T=910^\circ\text{C}$ ,  $C_\gamma=0.0\%$ ), ( $T=723^\circ\text{C}$ ,  $C_\gamma=0.8\%$ ) y ( $T=723^\circ\text{C}$ ,  $C_\gamma=0.025\%$ ). Se puede observar que la energía de activación se aproxima mucho a la de autodifusión del hierro en austenita ( $Q_c=269$  KJ/mol) a altas temperaturas y después disminuye hasta valores de la difusión del carbono en austenita ( $Q_c=135$  KJ/mol) para temperaturas de alrededor de  $710^\circ\text{C}$ . La curva tiene la forma de S donde a temperaturas mayores a  $840^\circ\text{C}$  tiene concavidad hacia abajo y para temperaturas menores tiene concavidad hacia arriba, a la temperatura donde cambia de concavidad la curva se ha encontrado que empiezan a aparecer estructuras aciculares o masivas según reporta Wilson<sup>118</sup> para aceros dulces.

En la Fig.5.6 se presenta la velocidad de nucleación obtenida con la Ec.(5.2) utilizando la energía de activación anteriormente mencionada, para dos cantidades de sitios posibles de nucleación por  $\text{cm}^2$  ( $2 \times 10^{15}$  y  $2 \times 10^{13}$ ) y, se comparan con datos experimentales<sup>24</sup>. Lange III<sup>24</sup> encuentra de  $10^3$  a  $10^5$  núcleos/ $\text{cm}^2$  en aleaciones Fe-C considerando la inhibición que sufre la superficie de grano como sitio posible de nucleación debido a los campos de difusión de carbono expulsado por los núcleos de ferrita y afirma que no toda la frontera de grano austenítica que él considero como sitio posible de nucleación se encontraba activa, la nucleación se presentaba sólo en algunas porciones de la superficie. Utilizando una densidad de  $2 \times 10^{13}$  sitios de nucleación por  $\text{cm}^2$  nuestra ecuación se ajusta bien a la máxima densidad de partículas encontradas por Lange III. Parker y Kirkwood<sup>24</sup> realizaron mediciones en aleaciones Fe-Ni de la cantidad de partículas por  $\text{cm}^2$  encontrando una densidad de  $10^4$ , que es un valor similar a los encontrados por Lange III, pero también realizaron la consideración de que el sitio posible de nucleación era sólo la porción activa de la superficie y la densidad de partículas tomó valores de  $10^6$  que es el orden de magnitud predicha por nuestra ecuación utilizando una densidad de sitios de  $2 \times 10^{15}$ .

#### 5.4.1.- NUCLEO CRITICO.

Para que se inicie el proceso de transformación debe existir un núcleo de ferrita con un tamaño adecuado para poder ejercer presión sobre el carbono con una magnitud igual a la resistencia que éste ofrece para pasar a una concentración  $C_\gamma$ . El tamaño del núcleo que presenta la misma energía para la transformación que la resistencia que presenta el carbono al cambio de concentración se le llama núcleo crítico.

La nucleación se presenta sobre la superficie de grano buscando presentar interfases de baja energía. En la Fig.5.7 se presenta la forma del núcleo que asegura interfases de baja energía y un balance

de tensiones en todas sus direcciones.

El cambio de energía libre para el núcleo será dado por:

$$\Delta G = V\Delta G_v + A_{\alpha\gamma 1}\sigma_{\alpha\gamma 1} + A_{\alpha\gamma 2}\sigma_{\alpha\gamma 2} + A_{\alpha\gamma 3}\sigma_{\alpha\gamma 3} - A_{\gamma\gamma}\sigma_{\gamma\gamma} + V\Delta G_e \quad 5.17$$

donde  $V$  es el volumen ocupado por el núcleo,  $\Delta G_v$  y  $\Delta G_e$  son respectivamente los cambios de energía libre por unidad de volumen debido a la transformación a ferrita y a la deformación elástica;  $A_{\alpha\gamma 1}$ ,  $A_{\alpha\gamma 2}$  y  $A_{\alpha\gamma 3}$  son las áreas interfaciales austenita-ferrita, mientras que  $A_{\gamma\gamma}$  es el área interfaseal austenita-austenita destruida al formarse el núcleo. La contribución al cambio de energía libre debido a la deformación elástica puede ser despreciada dado que  $\Delta G_e$  es mucho más baja que  $\Delta G_v$ .

La energía de activación puede ser calculada por:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi \frac{\sigma_{\alpha\gamma 3}^3}{\Delta G_v^2} F \quad 5.18$$

donde  $F$  es dada por:

$$F = \frac{(2B\text{sen}\theta + \text{cos}\theta)^3}{[(B + \text{cot}\theta)(2B + \text{cot}\theta) + B^2]^2} \quad 5.19$$

y  $B$ , que es la razón largo a ancho del núcleo, puede ser aproximada utilizando un casquete esférico por:

$$B = \frac{\text{sen}\theta}{1 - \text{cos}\theta} - \frac{\text{cos}\theta}{\text{sen}\theta} \quad 5.20$$

La altura del núcleo crítico  $h^*$  puede ser calculada por :

$$h^* = \frac{2\sigma_{\alpha\gamma 3}}{\Delta G_v} \frac{(2B\text{sen}\theta + \text{cos}\theta)}{[(B + \text{cot}\theta)(2B + \text{cot}\theta) + B^2]} \quad 5.21$$

El balance de tensiones que debe cumplir este núcleo son las siguientes, Fig.5.7b:

$$\sigma_{\gamma\gamma} = \sigma_{\alpha\gamma 2} + \sigma_{\alpha\gamma 3} \text{cos}\theta \quad 5.22$$

$$\sigma_{\alpha\gamma 1} = \sigma_{\alpha\gamma 3} \text{cos}\theta \quad 5.23$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre las tensiones  $\sigma_{\alpha\gamma 2}$  y  $\sigma_{\alpha\gamma 3}$ .

Debido a que se espera que la energía de activación se mantenga constante isotérmicamente, porque el carbono va a seguir siendo expulsado hasta una cierta concentración, entonces el núcleo al ir



creciendo puede ir presentando interfaces de más alta energía, ya que tiene más volumen para compensarlas, y entonces puede llegar el momento en que estas interfaces sean incoherentes y permitan un crecimiento rápido y direccional a partir de alotromorfismos o núcleos ya formados. Lo anterior explica la morfología encontrada en los aceros de bajo carbono que presentan agujas que crecen a partir de los alotromorfismos en la frontera de grano cuando la fracción transformada se aproxima a la de equilibrio, Fig.5.8 <sup>147</sup>. Además al ir creciendo el núcleo y presentar interfaces de más alta energía el ángulo  $\theta$  va ir cambiando hasta tomar su valor de equilibrio termodinámico.

#### 5.4.2.- FUERZA MOTRIZ PARA LA TRANSFORMACION.

El cambio de energía libre por unidad de volumen se vá a calcular mediante la siguiente fórmula<sup>15</sup>;

$$\Delta G_V = -\frac{RT}{V_\alpha} \ln \frac{1-C_0}{1-C_\gamma} \quad 5.24$$

donde  $C_0$  es la concentración atómica de carbono inicial en el acero,  $C_\gamma$  es la concentración atómica de carbono en la austenita y  $V_\alpha$  es el volumen atómico de ferrita.

En la Fig.5.9 se puede observar el cambio de energía libre en función de la temperatura para porcentajes de carbono de 0.13, 0.32 y 0.62.

#### 5.4.3.- TAMAÑO DEL NUCLEO CRITICO.

Al contar con datos experimentales de tensiones austenita-ferrita  $\sigma_{\alpha\gamma3}$  y de austenita-austenita  $\sigma_{\gamma\gamma}$  para aceros con 0.13%C, 0.32%C y 0.62%C para distintas temperaturas, Tabla 4.I, se procedió a calcular el tamaño de núcleo crítico para estos porcentajes de carbono. En la Fig.5.10 se muestran los tamaños de núcleos obtenidos en función de la temperatura que generan las energías de activación obtenidas de la Fig.5.5. Se observa que el tamaño del núcleo tan sólo sufre un corrimiento y disminuye ligeramente al aumentar el porcentaje de carbono.

La metodología de cálculo es la siguiente: se supone el tamaño del núcleo crítico y se calcula el ángulo  $\theta$  en la Ec.(5.21), después se sustituye el valor de  $\theta$  en la Ec.(5.18) para calcular la energía de activación. Sí la energía de activación obtenida para una cierta temperatura es igual a la dada en la Fig.5.5, se considera que la suposición del tamaño del núcleo crítico es válida, si no se supone otro

tamaño hasta que coincida. La Fig.5.11 muestra el valor del ángulo  $\theta$  que reproduce las energías de activación de la Fig.5.5 para los diferentes porcentajes de carbono.

#### **5.4.4.- ENERGÍAS INTERFASIALES COHERENTES.**

Los valores obtenidos de la interfase coherente,  $\sigma_{\alpha\gamma_2}$ , Ec.(5.22), son del orden de  $0.100 \text{ J/m}^2$  que corresponden a un valor ligeramente más bajo que los característicos de esos tipos de interfases ( $0.200 \text{ J/m}^2$ )<sup>14</sup>.

## CAPITULO 6

### MODELACION DE LA TRANSFORMACION DE AUSTENITA A FERRITA.

#### 6.1.- INTRODUCCION.

En este capítulo se modela la transformación de austenita a ferrita utilizando las velocidades de nucleación y crecimiento propuestas en el Cap.5, se realizan también algunas suposiciones y consideraciones para calcular la cinética de transformación y el tamaño de grano ferrítico en función de la velocidad de enfriamiento.

#### 6.2.- CONSIDERACIONES Y SUPOSICIONES.

A continuación se presentan las consideraciones y suposiciones utilizadas para modelar la transformación de austenita a ferrita.

##### 6.2.1.- SITIOS POSIBLES DE NUCLEACION.

En una investigación previa<sup>13</sup> se encontró que el sitio que más contribuye a la transformación heterogénea de austenita a ferrita es la frontera de grano austenítico, por tener la mayor cantidad de sitios posibles para la nucleación, por lo que se consideró que la nucleación sólo se presenta en la frontera de grano. El material se supone homogéneo, donde cualquier punto de la frontera tiene la misma probabilidad de que se inicie la nucleación.

##### 6.2.2.- CAMINO LIBRE MEDIO.

La distancia promedio entre núcleos que se generan al mismo tiempo, es el camino libre medio que habría que recorrer desde un núcleo para encontrar a otro y está dada por;

$$CLM = \frac{1}{\sqrt{I_s \Delta t}} \quad 6.1$$

donde  $I_s$  es la velocidad de nucleación en la superficie de grano dada en núcleos/cm<sup>2</sup> seg ,  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo en segundos que está el material sujeto a la velocidad de nucleación  $I_s$ , y  $CLM$  es el camino libre entre núcleos dado en cm/núcleos.

Para núcleos que se generan en distintos intervalos de tiempo, el camino libre medio es;

$$CLM = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n I_{s_i} \Delta t_i}} \quad 6.2$$

### 6.2.3.- FORMA DE LOS NUCLEOS EN SU ETAPA DE CRECIMIENTO.

La forma geométrica de los núcleos cuando están en la etapa de crecimiento es de un casquete esférico con una razón de radios de 3:1, donde el radio sobre la superficie de grano austenítico es 3 veces el radio hacia el centro<sup>125</sup>, Fig.6.1. No se debe confundir esta forma geométrica con la del núcleo crítico, ya que aquí se considera en un estado de crecimiento.

### 6.2.4.- EXPULSION DE CARBONO.

Los granos de ferrita nucleados comienzan a expulsar carbono que difunde sobre la frontera del grano austenítico y hacia el centro, Fig.6.2. El aumento del porcentaje de carbono en los alrededores del grano de ferrita disminuirá el cambio de energía libre por unidad de volumen ( $\Delta G_v$ ),  $C_o$  tendrá un valor más grande en las vecindades del grano que en superficies lejanas de éste. Por lo anterior, la energía de activación para la nucleación ( $\Delta G^*$ ) será mayor en los alrededores del núcleo dando una velocidad de nucleación ( $I_n$ ) menor, mientras que en superficies lejanas la energía de activación será menor y, consecuentemente, la nucleación mayor.

### 6.2.5.- SIMETRIA ALREDEDOR DEL NUCLEO DE FERRITA.

El carbono difunde en tres dimensiones desde el núcleo de ferrita, sin embargo, considerando simetría alrededor del núcleo se puede tratar este problema de difusión en dos dimensiones; una dimensión es hacia el centro del grano de austenita y la otra sobre la frontera de grano austenítico.

### 6.2.6.- MOVIMIENTO DE LA INTERFASE.

El carbono difunde desde la interfase austenita-ferrita y a la vez esta interfase se mueve avanzando hacia el centro del grano de austenita y sobre su superficie. El problema de difusión planteado

anteriormente, que es una fuente en movimiento, no tiene solución analítica para un medio finito, aunque algunos investigadores<sup>168</sup> presentan aproximaciones a las ecuaciones integro-diferenciales resultantes cuando se plantea este mismo problema en transferencia de calor.

En este trabajo al igual que en otras investigaciones<sup>144,169</sup>, se considerará que la interfase se mantiene estacionaria un cierto intervalo de tiempo, para el cual se calcula la difusión del carbono desde la interfase, después se considera que la interfase avanza y se vuelve a quedar estacionaria un intervalo de tiempo para calcular la difusión nuevamente, Fig.6.3.

#### **6.2.6.1.- METODO NUMERICO PARA EL CALCULO DE DIFUSION.**

Los campos de difusión, cuando la interfase es estacionaria, se calculan por medio de diferencias finitas (método explícito), por que, para una solución analítica, se necesitaría una condición inicial nueva cada vez que se mueva la interfase y trae consigo un modelo matemático más complicado.

#### **6.2.6.2.- CONDICIONES A LA FRONTERA.**

La distancia que el carbono puede difundir es el camino libre medio entre núcleos (*CLM*), pero considerando simetría se puede establecer una condición de flujo neto igual a cero para la mitad de la distancia ( $\partial C/\partial x_{x=CLM/2} = 0$ ) y así trabajar sólo con la mitad de la distancia entre ellos, Fig.6.4.

La forma geométrica de un grano de austenita se muestra en la Fig.6.5. Los núcleos de ferrita se generarán de manera equidistante unos de otros, así que al formarse un núcleo en un sitio del grano de austenita el próximo núcleo de ferrita que se forme dentro del mismo grano estará aproximadamente en el lado opuesto del ya formado. Una manera de observar lo anterior es considerar una superficie plana donde se generan los núcleos de manera equidistante, es decir, con el mismo camino libre medio entre núcleos y después doblar la superficie para formar una esfera o una forma geométrica cerrada. Considerando lo anterior, se puede establecer una condición simétrica de difusión hacia el centro del grano de austenita, es decir,  $\partial C/\partial y_{y=D/2} = 0$ , donde *D* es el tamaño del grano de austenita.

#### **6.2.6.4.- CONDICION INICIAL.**

Cuando se incrementa el tiempo de transformación y nuevos núcleos se forman, el camino libre medio se reduce. En la Fig.6.6a se muestra una vista desde arriba de la superficie de grano austenítico

donde se forman núcleos a una cierta temperatura, el camino libre medio entre núcleos es  $CLM1$ , aquí se está tomando como referencia el núcleo del centro pero este mismo esquema se repite para cualquier núcleo. Conforme aumenta el tiempo de transformación y se forman más núcleos, el camino libre medio entre ellos disminuye a  $CLM2$ , Fig.6.6b.

Al considerar simetría alrededor de un grano de ferrita, para calcular los campos de difusión, se puede ver que ésta es una aproximación, ya que esto sólo se cumple en cuatro direcciones. Sin embargo, al suponer un campo de difusión simétrico, Fig.6.7a, se puede saber también aproximadamente, pero de manera sencilla, cual es la concentración inicial cuando se forman nuevos núcleos, Fig.6.7b. Al formarse nuevos núcleos la distancia de difusión disminuye a  $CLM2$  y la condición inicial de concentración entre el núcleo de referencia y el nuevo se conoce al suponer un campo simétrico, el mismo esquema anterior sucede para cada par de núcleos, uno anteriormente formado y el otro nuevo.

Otra de las suposiciones hechas al mismo problema de campos de difusión es que se considera como simétrica a la condición inicial entre el núcleo anteriormente formado y el nuevo. En la Fig.6.7b se puede observar que el campo de difusión del núcleo anteriormente formado es más grande que el del nuevo grano, sin embargo, se hace esta suposición para, de alguna manera, tomar en cuenta el traslape de los campos de difusión de los otros núcleos, sobre todo cuando se reduce la distancia entre ellos.

Los campos de difusión calculados para un camino libre medio  $CLM1$ , Fig.6.8a, sirve como condición inicial cuando se reduce el camino libre medio a  $CLM2$ , Fig.6.8b.

### 6.2.7.- AREA TRANSFORMADA.

La fracción de área transformada será la suma del área cubierta por los núcleos mas el área cubierta por los campos de difusión del carbono que inhiben la nucleación. El área cubierta por granos nucleados a distinto tiempo será diferente como se muestra en la Fig.6.9.

De la curva de concentración de carbono en función de la distancia, Fig.6.10, se tiene que habrá diferentes energías de activación y, por lo tanto, distintas velocidades de nucleación a través del campo de difusión del carbono. Se tiene entonces diferentes velocidades de nucleación a través de la caída de concentración y, estrictamente, se debería dividir la caída de concentración en segmentos para asignarle a cada uno su respectiva velocidad de nucleación. Sin embargo, lo anterior complica aún más la modelación, por lo que se buscará una distancia  $x^*$  tal que la nucleación sea considerada cero hasta esta distancia y, a partir de ella, la nucleación será considerada la asociada a la concentración inicial  $C_o$ , o del centro del grano, Fig.6.11. La aproximación anterior se puede justificar debido a que la concentración

cae rápidamente y pasa de valores de velocidades de nucleación cercanas a cero hasta velocidades que corresponden a  $C_0$  en un pequeño intervalo de distancia.

La distancia  $x^*$  del campo de difusión, que se sumará al tamaño del núcleo para ser considerada como área transformada, será dada por una razón de energías de activación, esta razón de energías estará dada por la energía debida a la concentración  $C_0$  entre la energía de activación debida a la concentración  $C_x$ . Si se conoce el valor de la concentración para cada  $x$  ( $C_x$ ), entonces la  $x$  asociada a la  $C_x$  que cumpla con la razón de energías será la  $x^*$ . El valor de la razón de energías será aquella que cumpla lo propuesto en la Fig.6.11, que la nucleación para  $x < x^*$  sea próxima a cero y para  $x > x^*$  sea considerada la nucleación asociada a la concentración inicial  $C_0$ .

#### 6.2.7.1.- CONSUMO DEL AREA DISPONIBLE PARA TRANSFORMAR.

El sitio posible de nucleación de la ferrita será la frontera de grano austenítico, que se conoce sabiendo cual es el tamaño de grano austenítico, dada en superficie por unidad de volumen  $S_v$  ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ). Se va a suponer que en un material homogéneo existe la misma probabilidad de que se generen núcleos en cualquier parte de la frontera de grano austenítico ( $S_v$ ) y cuando se consuma un centímetro cuadrado de superficie el resto de los centímetros cuadrados estarán también consumidos.

#### 6.2.8.- TEMPERATURA DEL INICIO DE LA TRANSFORMACION.

Una de las variables importantes a conocer es la temperatura del inicio de la transformación en función de la composición química del acero. La temperatura del inicio de la transformación en función del carbono se encuentra en los diagramas hierro-carbono, pero otro elemento que influye en dicha temperatura es el manganeso ( $Mn$ ). Una parte del manganeso que tienen los aceros está combinada con otro elemento que es el azufre ( $S$ ), que forman sulfuros de manganeso  $MnS$  que evitan la formación de  $FeS$ .

Entonces se tiene que el manganeso en solución colaborará en bajar la temperatura de transformación como si fuera carbono, por lo que se puede trabajar con el como si fuera un cierto porcentaje de carbono. El valor del manganeso como carbono equivalente se obtendrá a partir de los experimentos realizados, **Cap.7.**

Una suposición importante es que, para una dada composición química, se tendrá un cierto porcentaje de ferrita y perlita. El porcentaje de perlita es el mismo tanto en volumen como en área. Por

lo que, conociendo el carbono equivalente se debe modificar el área posible de nucleación de ferrita ya que en el área total se nucleará un cierto porcentaje de ferrita y un cierto porcentaje de perlita.

### 6.2.9.- ENFRIAMIENTO CONTINUO.

Para enfriamiento continuo la curva de temperatura será dividida en segmentos de tiempo isotérmicos a temperaturas decrecientes, Fig.4.5. Al trabajar en enfriamiento continuo se tiene como principal problema el conocer la concentración de carbono en la interfase fuera del equilibrio. Este problema se resuelve analíticamente calculando la distancia que la interfase se mueve y utilizando la conservación del soluto, de esta manera se puede saber cual es la concentración en la interfase conforme la temperatura disminuye.

### 6.3.- METODOLOGIA DE CALCULO.

Para calcular la concentración de carbono en función de la distancia se utilizó la suposición de la interfase cuasi-estacionaria, Fig.6.3, un método numérico explícito en dos dimensiones, condiciones de simetría en la frontera y centro del grano austenítico, Figs.6.4 y 6.5, disminución de la distancia de difusión cuando se generan nuevos núcleos, Figs.6.6 y 6.7, y condición inicial dada por los campos de difusión entre núcleos generados anteriormente, Fig.6.8.

Utilizando el método de diferencias finitas explícito, se dividió la mitad del camino libre medio en 50 nodos y la mitad del tamaño de grano en 50 nodos también, se consideró el nodo 1,1 como la fuente de carbono, es decir, la interfase austenita-ferrita con una concentración  $C_\gamma$  y todos los elementos restantes con una concentración  $C_0$ , Fig.6.12.

El campo de difusión se conoce después de un intervalo de tiempo, al pasar otro intervalo y generarse más núcleos el camino libre medio se reduce y se genera una nueva malla de 50x50 nodos. Los nuevos elementos de la malla no coinciden con los de la malla anterior por ser mas pequeños, pero se interpola los valores que deberán tener. La dimensión de la nueva malla se reduce sobre la frontera de grano austenítico al generarse más núcleos pero en la dirección del centro del grano sigue siendo  $D/2$ .

El ajuste que se hizo para calcular el valor de concentración entre nodo y nodo, para los elementos de la nueva malla, al principio fue lineal y funcionó para velocidades lentas de enfriamiento pero para velocidades más altas se obtenía un valor más elevado de concentración que hacía que algunos nodos se comportaran como fuentes de carbono. La aproximación lineal se presenta esquemáticamente



en la Fig.6.13a.

La aproximación lineal para altas velocidades de enfriamiento, mostrada en la Fig.6.13b, no funcionó y se procedió a ajustar otro tipo de caída entre nodo y nodo. Se le ajustó una caída exponencial como se muestra en la Fig.6.14. El ajuste exponencial funcionó igualmente bien para bajas y altas velocidades, o sea para distancias grandes y pequeñas entre nodos. Con el tipo de ajuste anterior se evitó el tener que darle muchos más nodos a la malla para que la solución convergiera y se ahorró tiempo de computo.

La forma geométrica de los núcleos son casquetes esféricos, Fig.6.1, que cubrirán un área circular  $\pi r^2$  sobre la superficie de grano austenítico. La velocidad de crecimiento sobre la superficie de grano austenítico es  $3\alpha$ , donde  $\alpha$  es la constante de crecimiento parabólica dada por la Ec.(5.16). Para el crecimiento en la superficie de grano  $C_o$  será la concentración en el nodo 50,1, para el crecimiento hacia el centro del grano  $C_o$  será la concentración del nodo 1,50 y  $C_\gamma$  será la concentración del nodo 1,1.

El radio del casquete esférico se obtendrá como  $r=3\alpha t^{1/2}$ , Ec.(5.15), donde  $t$  es el intervalo de tiempo que se da para la difusión isotérmica, ya que la curva de enfriamiento es dividida en segmentos isotérmicos.

El área total transformada será la suma de todas las áreas de los núcleos generados mas su campo de difusión. Debido a que unos granos se generan primero que otros, los nucleados al principio ocupan un área mayor.

Para calcular el radio de los núcleos de ferrita en enfriamiento continuo se utilizó la relación deducida por Umemoto<sup>145</sup>, Ec.(4.15).

La cantidad de granos nucleados por  $\text{cm}^3$  estará dada por:

$$Granos = \sum_{i=1}^n I_{S_i} S_v (1 - Areat) \Delta t_i \quad 6.3$$

donde;  $I_i$  es la velocidad de nucleación por unidad de área que depende de la temperatura,  $S_v$  es la superficie de grano austenítico por unidad de volumen ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ),  $1 - Areat$  es la fracción de área sin transformar,  $Areat$  es el área transformada (la suma de las áreas de los núcleos mas los campos de difusión), y  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo que está el material isotérmicamente a cada temperatura, aunque este intervalo puede aún ser dividido para dar más precisión a la cantidad de granos formados.

El tamaño de grano promedio se obtendrá calculando el diámetro de tantas esferas, considerando todas iguales, como granos se hayan nucleado en un centímetro cúbico. Entonces, igualando volumen,

se tiene que;

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \text{Granos}=1 \quad 6.4$$

$$r=\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi \text{Granos}}} \quad 6.5$$

$$D=2r \quad 6.6$$

donde  $r$  es el radio de las esferas en cm y  $D$  es el tamaño de grano promedio.

Para calcular el tamaño de grano ferrítico en aceros efervescentes se considera que la ferrita crece sobre los dos granos austeníticos que comparten la frontera en donde se nucleó, a este tipo de crecimiento se llamará frontera móvil. En el acero calmado con aluminio y silicio se considera que la ferrita crece preferencialmente sólo sobre un grano austenítico, por las partículas de nitruros de aluminio que ejercen un dragado a la frontera de grano, Fig.6.15, a este tipo de crecimiento se llamará frontera inmóvil.

## **CAPITULO 7**

### **EXPERIMENTACION EN LABORATORIO Y PLANTA.**

#### **7.1.- INTRODUCCION.**

En la revisión bibliográfica se estableció que los parámetros más importantes de los que depende el tamaño de grano ferrítico en aceros de bajo carbono son:

- i)* tamaño de grano austenítico.
- ii)* composición química.
- iii)* velocidad de enfriamiento.
- iv)* deformación.

En el **Cap. 5** se presentó el modelo propuesto para predecir la dependencia de los parámetros mencionados anteriormente, exceptuando a la deformación, con el tamaño de grano ferrítico. Se realizaron una serie de experimentos variando el tamaño de grano austenítico, composición química y velocidad de enfriamiento para comparar las predicciones del modelo con los datos experimentales. El equipo y procedimiento empleado en el laboratorio para realizar estos experimentos se describen en este capítulo.

También se realizó experimentación en planta para determinar los parámetros del proceso de laminación en caliente de acero que afectan el tamaño de grano ferrítico final y comparar las mediciones obtenidas con las predicciones del modelo.

#### **7.2.- PREPARACION DEL MATERIAL DE LABORATORIO.**

Se obtuvieron ocho placas de acero para realizar la investigación con las siguientes dimensiones cada una 100x 25x 2.5 cm. Había un par de placas por cada composición química, Tabla 7.I. Las placas fueron cortadas con sierra para obtener muestras rectangulares del centro y un extremo con las siguientes dimensiones 25x 2.5x 2.5 cm. A cada una de las muestras se les realizaron ocho perforaciones de un centímetro de profundidad con una broca de 1.6 mm (1/16") de diámetro en una de sus caras. Las perforaciones se realizaron a 1,2,3,4,6,8,12 y 15 cm a partir de un extremo de la muestra.

#### **7.3.- MEDICION DE LA TEMPERATURA.**

La captura de temperaturas se realizó mediante el uso de termopares, la fuerza electromotriz

producida por la diferencia de temperaturas entre la unión soldada y el lugar de conexión (punta fría) fue enviada a una computadora a través de una interfase en donde, con un programa computacional, se generaron archivos de temperatura, tiempo e información referente a la prueba realizada.

### **7.3.1.- SISTEMA DE CAPTURA.**

El sistema de captura consiste en una tarjeta, Fig.7.1, capaz de registrar el voltaje alimentado por hasta 16 canales, mismo que es transformado a señales digitales para su procesamiento por la computadora. Se contó con 8 interfases, Fig.7.2, especialmente diseñadas para convertir la fuerza electromotriz producida por termopares tipo *K* (cromel-alumel) a señales en el intervalo comprendido entre 0 y 5 volts, mismo que es alimentado a la tarjeta instalada en la computadora.

La tarjeta fue configurada siguiendo las instrucciones del fabricante<sup>170,171</sup>. El canal lógico interno asignado a la tarjeta fue el siete, puesto que la computadora empleada tenía ya instalados otros seis dispositivos. En el diagrama de la tarjeta, Fig.7.1, se pueden apreciar las posiciones W1 y W4, mismas que fueron configuradas para que la lectura de voltaje se restringiera de 0 a 10 volts.

### **7.3.2.- PROGRAMA COMPUTACIONAL DE CAPTURA DE DATOS.**

La captura de datos se realiza por medio de un programa al que se debe alimentar información relacionada con la prueba, como son su identificación, el número de canales a utilizar y la ubicación de los mismos en la muestra. La frecuencia de captura, así como otras acciones a ejecutar durante la toma de datos, se maneja por medio de teclas de control, los datos recopilados son grabados en el disco duro bajo diferentes archivos con el fin de realizar su análisis posterior. El programa grafica a un mismo tiempo la evolución térmica de hasta tres termopares y despliega el tiempo transcurrido y las últimas temperaturas capturadas.

El programa genera un archivo con el nombre de la prueba y extensión ".Cal", al que se le graba la información relativa al calentamiento. Al momento de presionar las teclas "Ctrl" y "F1", en forma simultánea, el programa cerrará el archivo de calentamiento, reinicializará el tiempo a cero y procederá a registrar la nueva información recopilada en otro archivo del mismo nombre, pero con extensión ".Enf". El término de la prueba es identificada por el programa mediante la combinación de teclas "Alt" y "F1", mismas que al presionarse en forma simultánea ocasionan el cierre del archivo de enfriamiento. El programa solicita que se escriba un resumen de la prueba al fin de la misma, mismo que es grabado,

junto con otro tipo de información, en un archivo con extensión ".Inf".

### 7.3.2.1.- ANALISIS DE LA TRANSFORMACION DE FASE.

Las curvas de enfriamiento y calentamiento se analizan mediante la derivación numérica de los datos correspondientes, tanto la primera ( $dT/dt$ ), como la segunda derivada ( $d^2T/dt^2$ ) temporal se obtienen mediante el ajuste sucesivo de parábolas de un número non de puntos. De esta forma, la temperatura  $T$  a un tiempo  $t$  se calcula por:

$$T=a+bt+ct^2 \quad 7.1$$

donde a, b, y c son los coeficientes de ajuste de la parábola. Los valores de la primera derivada;

$$\frac{dT}{dt}=b+2ct \quad 7.2$$

y de la segunda

$$\frac{d^2T}{dt^2}=2c \quad 7.3$$

se evalúan al tiempo correspondiente al punto intermedio de la parábola.

### 7.3.3.- CALIBRACION DE TEMPERATURAS.

Las primeras tomas de datos indicaron la necesidad de calibrar la información recopilada con respecto a las temperaturas reales convertidas a partir de la fuerza electromotriz del termopar tipo K según la fórmula;

$$T=a_0+a_1v+a_2v^2+a_3v^3+\dots+a_8v^8 \quad 7.4$$

donde  $T$  es la temperatura,  $v$  la fuerza electromotriz (milivolts) y el valor de las  $a$ 's se muestra en la Tabla 7.II, la temperatura calculada por medio de la Ec.(7.4) ha de ser compensada por la temperatura de la punta fría. La relación es válida para el intervalo de temperaturas de 200 a 1200°C. Al realizar la calibración del sistema se tiene que el error de la medición proviene únicamente de la conversión de señal analógica a digital y es del valor de  $\pm 0.7^\circ\text{C}$ .

#### **7.3.4.- COMPUTADORA.**

La computadora utilizada fué una 386 DX compatible con procesador y coprocesador matemático, monitor VGA color, 4 MB de memoria RAM y disco duro de 340 MB.

#### **7.4.- MUFLAS.**

Se utilizaron dos muflas con volúmenes de 12,500 y 2,000 cm<sup>3</sup> que calientan por medio de resistencias eléctricas y pueden alcanzar una temperatura máxima de 1200°C, con control de temperatura de  $\pm 5$  °C. Ambas muflas son programables y se les puede dar instrucciones de rampas de calentamiento y enfriamiento.

#### **7.5.- RECIPIENTE PARA INMERSION DE MUESTRAS.**

Las muestras fueron enfriadas de manera direccional introduciendo uno de sus extremos en un recipiente de forma rectangular de 18000 cm<sup>3</sup> de volumen, llenando hasta una altura de 2 cm (1200 cm<sup>3</sup> de agua).

#### **7.6.- PROCEDIMIENTO DE EXPERIMENTACION EN EL LABORATORIO.**

Las puntas de los termopares tipo *K* fueron introducidos en las perforaciones de las muestras, Fig.7.3, y conectados su otro extremo a las interfases, mismas que se conectaron a la tarjeta de la computadora, Fig.7.4. La prueba de calentamiento se inicializaba al introducir la muestra a la mufla de mayor volúmen, Fig.7.5, que se encontraba a la temperatura deseada de austenitización y permanecía ahí un determinado tiempo, (en la Fig.7.6 se muestra la instalación completa del equipo utilizado). Posteriormente, se sacaba la muestra de la mufla y se introducía un extremo en el recipiente con agua, Fig.7.7, generándose con esto un enfriamiento direccional y por lo tanto distintas velocidades de enfriamiento a través de la muestra.

Este mismo procedimiento se repitió para muestras de distinta composición química, variando la temperatura de austenitización y el tiempo de permanencia en la mufla. En la Tabla 7.III se muestran las pruebas realizadas, especificándose la composición química de la muestra, la temperatura y el tiempo de austenitización.

La simulación del posible crecimiento de grano ferrítico en el enrollado de la lámina, se efectuó por medio de dos pruebas en las que las muestras, después de haber sido enfriadas de manera direccional por un cierto tiempo, fueron introducidas a la mufla de menor volumen que se encontraba a una temperatura menor a la de austenitización, se mantenía encendida la mufla un intervalo de tiempo y posteriormente se apagaba dejando la puerta abierta para el enfriamiento lento de las muestras.

Las curvas de calentamiento y enfriamiento para todas las pruebas se muestran en el **Apéndice A**.

## **7.7.- EXPERIMENTACION EN PLANTA.**

Se realizaron una serie de mediciones del tamaño de grano ferrítico variando los parámetros del proceso que afectan la microestructura final de la lámina, estos parámetros son la temperatura de acabado y la de enrollado. Con muestras tomadas de la cola de la lámina se pudo obtener variación en las temperaturas de acabado y, con la cantidad de válvulas de agua abiertas en la mesa de enfriamiento, Fig.7.8, se controló la temperatura de enrollado.

### **7.7.1.- TAMAÑO DE GRANO FERRITICO EN EL ROLLO DE LAMINA.**

Primeramente se realizó una medición del tamaño de grano ferrítico en muestras tomadas de distintas posiciones de un sólo rollo de lámina. Las muestras fueron tomadas de hojas cortadas en la punta y cola de la lámina a las siguientes distancias a partir de la punta: 3,6,96,99 y 102 m. Se tomaron muestras del centro y un extremo de cada una de las hojas cortadas.

Después se midió el tamaño de grano ferrítico para dos rollos mas de la misma composición y calibre, pero sólo se tomaron muestras de algunas posiciones en el rollo. Lo mismo se realizó para cuatro rollos mas, de otra composición química y calibre.

En la Tabla 7.IV se muestran las composiciones químicas de los aceros a los cuales se les tomaron muestras y con los que se experimentó en planta. La Tabla 7.V muestra el ancho, calibre y el número de secuencia de los aceros a los que se les midió el tamaño de grano ferrítico.

### **7.7.2.- VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO.**

Las velocidades de enfriamiento fueron calculadas como la diferencia de temperaturas en la

lámina al salir del último castillo de laminación y al llegar al enrollador, entre el tiempo que tardó en realizar este recorrido sobre la mesa de enfriamiento.

#### **7.7.2.1.- TEMPERATURAS DE ACABADO Y ENROLLADO.**

La temperatura de acabado, es decir, la temperatura de la lámina a la salida del último castillo de laminación, y la de enrollado, que son tomadas con pirómetro óptico y capturadas por el sistema PLC del proceso, se muestran en la Tabla 7.VI para las secuencias con que se experimentó. Las temperaturas de acabado y de enrollado fueron tomadas de la cola de estas láminas.

#### **7.7.2.2.- TIEMPO QUE TARDA LA LAMINA EN ATRAVESAR LA MESA DE ENFRIAMIENTO.**

El tiempo que tarda la lámina en recorrer desde el último castillo hasta el enrollador se calculó con la distancia entre ellos<sup>172</sup>, y un factor que relaciona la velocidad de giro de los rodillos con la velocidad lineal de la lámina<sup>173</sup>. Las velocidades de giro de los rodillos, para las secuencias a las que se les midió el tamaño de grano ferrítico que son capturadas por el sistema PLC, se muestran en la Tabla 7.VII, y los diámetros de los rodillos se muestran en la Tabla 7.VIII.

#### **7.7.3.- MESA DE ENFRIAMIENTO.**

La mesa de enfriamiento está compuesta por 32 cabezales superiores y 34 cabezales inferiores, controlados por 6 válvulas los superiores y 3 los inferiores<sup>172</sup>, Fig.7.8. La primera válvula controla 11 cabezales, la segunda, tercera y cuarta válvula controlan dos cabezales cada una, la quinta controla sólo un cabezal, la sexta controla catorce, la séptima controla doce, la octava ocho y la novena válvula controla catorce cabezales.

#### **7.7.4.- PRUEBAS REALIZADAS ABRIENDO Y CERRANDO VALVULAS DE AGUA.**

Se realizaron una serie de pruebas abriendo y cerrando válvulas que controlan los cabezales superiores e inferiores para aceros de dos calibres. Las válvulas se agruparon en tres bancos superiores y tres bancos inferiores, el primer banco superior agrupó a la primer válvula, el segundo banco superior agrupó a la segunda, tercera, cuarta y quinta válvula, el tercer banco superior a la sexta, el primer banco



inferior a la séptima, el segundo banco inferior a la octava y el tercer banco inferior agrupó a la novena válvula. Las pruebas se realizaron haciendo combinaciones de bancos abiertos y cerrados para aceros de un calibre de 2.16 y 3 mm. En la Tabla 7.IX se muestran las combinaciones de bancos abiertos y cerrados en las pruebas realizadas.

#### **7.7.5.- MUESTRAS DE LAS LAMINAS DE PRUEBA.**

Los rollos de prueba se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente en el patio de almacenaje y después se cortaron hojas sólo a una distancia de 102 m de la punta de la lámina, es decir, a 3 m de la punta del rollo. De las hojas se obtuvieron sólo muestras del centro.

#### **7.8.- METALOGRAFIA.**

Se llevo a cabo metalografía óptica con las muestras utilizadas en las pruebas de laboratorio y con las tomadas de planta. Las muestras de laboratorio fueron cortadas con disco a las distancias a las cuales se les introdujo los termopares, se obtuvieron pequeñas muestras de las zonas adyacentes a las puntas de los termopares que después fueron montadas, lijadas y pulidas hasta un acabado espejo con alumina de  $0.3 \mu\text{m}$ . Las muestras fueron atacadas con nital al 2% por 10 segundos para observar fronteras de grano ferrítico, y por sólo 4 segundos para observar fronteras de grano austenítico, es decir la transformación parcial de ferrita, bainita y martensita.

Para revelar con mayor definición las fronteras de grano se atacaba la muestra y se volvía a pulir en varias ocasiones.

#### **7.9.- METALOGRAFIA CUANTITATIVA.**

El tamaño de grano fué determinado trazando líneas horizontales y verticales sobre una fotografía de la microestructura a una determinada cantidad de aumentos obtenida con una escala objeto, la intercepción lineal fué definida como la media geométrica de las dos mediciones.

## **CAPITULO 8**

### **RESULTADOS**

#### **8.1.- INTRODUCCION.**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en laboratorio, planta y los generados por el modelo, realizándose una comparación entre ellos.

Los resultados de experimentación en laboratorio que se presentan incluyen la temperatura de inicio de la transformación de austenita a ferrita a diferentes velocidades de enfriamiento, el efecto de los diferentes elementos de aleación en la temperatura del inicio de la transformación, carbono equivalente en función de la temperatura y el tamaño de grano ferrítico en función de la composición química, grano austenítico y velocidad de enfriamiento.

Entre los resultados obtenidos en planta se encuentran el tamaño de grano ferrítico en distintas posiciones en el rollo de acero y el efecto de las temperaturas de acabado y enrollado en el tamaño de grano ferrítico final de la lámina.

Los resultados del modelo que se presentan incluyen datos cinéticos, como la fracción de área cubierta por los núcleos de ferrita, la fracción de área inhibida para la nucleación por el traslape de los campos de difusión del carbono, la cantidad y distribución de granos de ferrita generados hasta el final de la nucleación en función de la composición química del acero, tamaño de grano austenítico y la velocidad de enfriamiento. Finalmente se presentan los tamaños de granos ferríticos calculados a partir de los datos cinéticos y se comparan con los datos experimentales de laboratorio y planta.

#### **8.2.- TEMPERATURAS DEL INICIO DE LA TRANSFORMACION.**

Las temperaturas encontradas como de inicio de la transformación para los diferentes aceros en función de la velocidad de enfriamiento se muestran en la Tabla 8.I, se aprecia que para el intervalo de variación de la velocidad no se afecta a la temperatura de inicio de la transformación ferrítica en ningún acero, mientras que en la perlítica el acero *D* baja 5 °C del canal 5 al 4 (velocidad instantánea de -0.7 a -1.7 °C/s). El análisis realizado consistió en graficar la derivada de la temperatura con respecto al tiempo contra la temperatura, figuras del **Apéndice B**, el punto del inicio de la transformación se localiza justo antes de que la derivada se dispare hacia valores más positivos a temperatura casi constante.

En velocidades de enfriamiento lentas, es decir, en los canales 7, 6 y 5 se pueden observar dos picos pronunciados, el que se presenta a mayor temperatura corresponde a la transformación de austenita

a ferrita y el de menor temperatura caracteriza a la transformación de austenita a perlita para la prueba JCM\_16, mientras que para las pruebas JCM\_01 y JCM\_03 el pico de menor temperatura lo asociaremos con la formación de carburos. A mayores velocidades (canales menores) el pico de menor temperatura desaparece y aparecen en su lugar otros de menor intensidad a temperaturas más bajas que pueden también caracterizar a la formación de carburos, prueba JCM\_03 y JCM\_16. En el canal 6 de la prueba JCM\_01 se aprecia el pico de menor temperatura con poca intensidad, y en los canales menores desaparece éste pero no resultan otros a más bajas temperaturas.

### 8.3.- CARBONO EQUIVALENTE.

Con las temperaturas de transformación encontradas para el termopar de más baja velocidad de enfriamiento se utilizó la siguiente relación  $C_E = -4.28 \times 10^{-3}T + 3.8948$ , donde T es la temperatura en centígrados, para determinar que porcentaje de carbono en peso le correspondería a esas temperaturas. La ecuación presentada es una recta que describe la línea A<sub>3</sub> construida a partir de los puntos (T=910°C, C<sub>γ</sub>=0.0%) y (T=723°C, C<sub>γ</sub>=0.8%). A continuación se muestran los resultados encontrados:

<i>Acero</i>	<i>Temperatura de transformación °C.</i>	<i>Carbono Equivalente % en peso.</i>
<i>A</i>	<i>877</i>	<i>0.14%</i>
<i>B</i>	<i>877</i>	<i>0.14%</i>
<i>C</i>	<i>800</i>	<i>0.47%</i>
<i>D</i>	<i>775</i>	<i>0.57%</i>

### 8.4.- EFECTO DE LOS ELEMENTOS DE ALEACION EN LA TEMPERATURA DEL INICIO DE LA TRANSFORMACION.

El manganeso (Mn) en solución como elemento austenizador será el responsable de bajar la temperatura de transformación del acero, pero el porcentaje total de manganeso no está en solución sino que un porcentaje se encuentra combinándose con azufre (S) para formar el sulfuro de manganeso (MnS) y evitar, de este modo, la formación del sulfuro de hierro (FeS) que es una fase de bajo punto de fusión e incompresible a las temperaturas de laminación, lo que genera grietas en el acero laminado. Cuando

hay más manganeso presente que la cantidad requerida para formar  $MnS$ , el exceso se disuelve en la austenita.

Si se supone una razón de  $7Mn$  por  $1S$  para la formación de  $MnS$ , se obtiene el siguiente porcentaje de  $Mn$  en solución para los tres siguientes aceros:

<i>Acero</i>	<i>Mn en solución</i>
<i>B</i>	0.014%
<i>C</i>	0.34%
<i>D</i>	0.595%

Por lo anterior, la equivalencia del porcentaje de manganeso en solución a porcentaje de carbono es el siguiente;

<i>Acero</i>	<i>%C</i>	<i>Equivalencia del %Mn en solución a %C.</i>	<i>Carbono Equivalente.</i>
<i>B</i>	0.04	0.10	0.14%
<i>C</i>	0.10	0.37	0.47%
<i>D</i>	0.177	0.393	0.57%

Se tiene entonces que el porcentaje de  $Mn$  en solución debe ser multiplicado o dividido por un factor para lograr su equivalencia a porcentaje de carbono. Se encontró que el factor de equivalencia depende de la temperatura de la manera siguiente:

<i>Temperatura</i>	<i>Equivalencia del %Mn en %C</i>
877°C (1150 K)	$\%C = 7.15x(\%Mn)$
800°C (1073 K)	$\%C = 1.09x(\%Mn)$
775°C (1048 K)	$\%C = 0.66x(\%Mn)$

El factor de equivalencia fue graficado contra la temperatura, y se le ajustó bastante bien una caída exponencial, Fig.8.1. La ecuación obtenida fué la siguiente;

$$\%C = 7.1686 \times 10^{12} e^{\frac{-31841.68}{T}} \times (\%Mn)$$

8.1

Aunque el acero *C* contiene elementos como el silicio (*Si*) y el aluminio (*Al*) que son elementos estabilizadores de la ferrita y elevan el inicio de la transformación, el factor de equivalencia no se aprecia afectado por estos elementos, debido probablemente a que el porcentaje que se encuentra en solución es pequeño, ya que gran parte de su porcentaje se encuentra formando  $SiO_2$ ,  $AlN$  y  $Al_2O_3$ , por lo que el elemento que más afecta a la temperatura del inicio de la transformación es el manganeso en solución sólida.

El acero *A* no entra en la fórmula obtenida debido a que existe más porcentaje de *Mn* del necesario para combinarse con azufre y, muy probablemente, éste se combine con el poco carbono existente para formar  $Mn_3C$  y el resto si esté en solución.

### 8.5.- TAMAÑO DE GRANO AUSTENITICO.

Los aceros de muy bajo carbono no son templables y por lo tanto no se pudo obtener el tamaño de grano austenítico que tienen previo a la transformación ferrítica. Sin embargo, debido a que todos los aceros laminados en caliente tienen similar historia térmica y mecánica hasta el molino reversible, que es de donde se obtuvieron las placas para experimentar, es de esperarse que los aceros efervescentes tengan un tamaño de grano austenítico similar independientemente del porcentaje de carbono.

El tamaño de grano austenítico promedio para los aceros no templables se tomó de  $120 \mu m$ , que fue el encontrado en muestras del centro de la placa en el acero *C*, prueba JCM\_12 de la sección Grano Austenítico del **Apéndice C**. La microestructura que se observa es una transformación parcial de ferrita y bainita, la ferrita (área blanca) limita el grano austenítico y la bainita (área gris) se encuentra en el centro de éste.

En el acero *C* se obtuvo un tamaño de grano austenítico promedio de  $138 \mu m$  para muestras de un extremo, pruebas JCM\_13 y 14, y un tamaño de  $156 \mu m$  en la prueba JCM\_11 para la muestra que un lado fué cortada con soplete. Para el acero *D*, que es un acero calmado con silicio y aluminio, sólo se realizó la prueba JCM\_16 y el tamaño de grano austenítico promedio obtenido fué de  $23 \mu m$ , las microestructuras correspondientes se observan en la sección Grano Austenítico del **Apéndice C**. El error obtenido en las mediciones utilizando la técnica de la media geométrica de las intercepciones lineales fue de un 10%.

## 8.6.- VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.

Para propósitos de la modelación se utilizó una velocidad de enfriamiento promedio calculada como la diferencia de temperaturas entre el punto del inicio de la transformación a ferrita y el inicio de la transformación a perlita, entre el tiempo transcurrido para alcanzar esta diferencia.

En la Tabla 8.II se muestran las distintas velocidades de enfriamiento promedio a que estuvieron sujetas las muestras en las diferentes pruebas realizadas en el laboratorio.

## 8.7.- TAMAÑO DE GRANO FERRITICO Y MICROESTRUCTURAS ENCONTRADAS EN LAS PRUEBAS DE LABORATORIO.

En la Fig.8.2 se muestra el tamaño de grano ferrítico promedio en función de la velocidad de enfriamiento encontrado para el acero *A* en la prueba JCM\_03, el error en las mediciones del tamaño de grano fue de un 10% para todas las pruebas. Las estructuras se muestran en la sección Prueba JCM\_03 del Apéndice C, se puede observar que la microestructura correspondiente es de ferrita poligonal para toda velocidad de enfriamiento.

Los tamaños de grano ferrítico promedio en función de la velocidad de enfriamiento encontrados para el acero *B* en las pruebas JCM\_01, JCM\_09 y JCM\_10 se muestran en la Fig.8.3. Las microestructuras obtenidas se muestran en la sección Prueba JCM\_01 del Apéndice C, se observa ferrita poligonal hasta una velocidad de enfriamiento de 23.8 °C/s y para velocidades más grandes una ligera mezcla de ferrita poligonal y ferrita masiva o acicular.

En el acero *C* se obtuvo ferrita poligonal y perlita para velocidades de enfriamiento lentas, en la prueba JCM\_11 se obtuvo un tamaño de grano promedio de 32.8  $\mu\text{m}$  para una velocidad de enfriamiento de 0.7 °C/s, mientras que para la prueba JCM\_13 se obtuvo un tamaño de 32.7  $\mu\text{m}$  para una velocidad de 0.6 °C/s. Para mayores velocidades se obtuvieron mezclas de estructuras (alotromorfismos, ferrita widmanstätten, perlita, bainita y martensita), las microestructuras se presentan en la sección Prueba JCM\_11 del Apéndice C.

En el acero *D* se obtuvieron mezclas de ferrita y perlita para velocidades de enfriamiento menores a 12 °C/s, los tamaños de grano ferrítico promedios obtenidos se muestran en la Fig.8.4 y las microestructuras en la sección Prueba JCM\_16 .

En las pruebas JCM\_04 y JCM\_06 se austenitizó a una temperatura a la cual la transformación de ferrita a austenita no fue completa y se obtuvo una mezcla de tamaños de granos ferrítico con un

tamaño promedio de  $26.5 \mu\text{m}$ . En las pruebas JCM\_05 y JCM\_07 se austenitizó a la misma temperatura de las pruebas anteriores y, adicionalmente, después del enfriamiento se les dió un tratamiento de recocido para poder observar un posible crecimiento de grano ferrítico, para esto se tomó una muestra del mismo canal que en las pruebas anteriores, pero no se observó crecimiento de grano. Las microestructuras correspondientes se presentan en la sección Crecimiento de Grano del **Apéndice C**.

## **8.8.- EXPERIMENTACION EN PLANTA.**

Los resultados encontrados en la experimentación en planta se muestran a continuación.

### **8.8.1.- TAMAÑO DE GRANO FERRITICO EN PUNTA Y COLA DE UN ROLLO DE ACERO.**

En la Fig.8.5 se presenta el tamaño de grano ferrítico promedio encontrado para una secuencia de acero 1131 (Tabla 7.IV) en función de la longitud de la lámina y de su posición (muestras tomadas del centro y un extremo de la lámina), el error en las mediciones del tamaño de grano fue de un 10% para todas las pruebas. La Fig.8.6 muestra el tamaño de grano ferrítico promedio para diferentes secuencias del acero 1131 en función de la longitud de la lámina para muestras tomadas del centro.

La Fig.8.7 presenta el tamaño de grano ferrítico promedio encontrado para diferentes secuencias del acero 1171 en función de la longitud de la lámina para muestras tomadas del centro.

En la sección Grano Ferrítico en el Rollo del **Apéndice C** se presentan las microestructuras encontradas para los aceros 1131 y 1171 en muestras del centro de la lámina, se observa que éstas consisten en ferrita masiva y perlita.

### **8.8.2.- VELOCIDADES DE ENFRIAMIENTO.**

En el **Cap.7** se indicó que las temperaturas de acabado y enrollado se utilizarían para calcular la velocidad de enfriamiento promedio de la lamina en el proceso. En la Tabla 8.III se muestran las velocidades de enfriamiento calculadas para las diferentes secuencias con que se experimentó abriendo y cerrando cabezales de la mesa de enfriamiento.

### **8.8.3.- TAMAÑO DE GRANO FERRITICO OBTENIDO EN LA EXPERIMENTACIÓN EN LA MESA DE ENFRIAMIENTO.**

En la Fig.8.8 se presentan los valores de tamaño de grano ferrítico promedio obtenidos para las secuencias con las que se experimentó en función de la velocidad de enfriamiento presentada en la Tabla 8.III, el error en las mediciones del tamaño de grano fue de un 10%.

Las microestructuras encontradas para las pruebas realizadas en la mesa de enfriamiento se presentan en la sección Experimentación en Planta del **Apéndice C**. La microestructura del acero 1081 a una velocidad de enfriamiento de 5.6 °C/s muestra una mezcla de granos ferríticos equiaxiales grandes y pequeños que son característicos de crecimiento de grano, la temperatura de enrollado fue alta y por lo tanto la velocidad de enfriamiento fue baja. Las microestructuras del acero 1081 a más altas velocidades de enfriamiento muestran granos ferríticos equiaxiales pequeños, aunque se alcanza a percibir una ligera mezcla de tamaños, y la microestructura del acero 6076 presenta ferrita equiaxial a una velocidad de 21.8 °C/s y ferrita masiva a 26.2 °C/s, también mostrando una ligera mezcla de tamaños de grano.

### **8.9.- RESULTADOS DE LA MODELACION.**

Los mecanismos de nucleación y crecimiento propuestos se utilizaron para calcular la cinética de transformación y posteriormente el tamaño de grano ferrítico promedio. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

#### **8.9.1.- CONCENTRACION DE CARBONO QUE INHIBE LA NUCLEACION.**

El cálculo de la distancia a la que se inhibe la nucleación en la frontera de grano austenítico, dada la expulsión de carbono de la ferrita, consideró una razón de energías de activación, esta razón consiste en la energía de activación que presenta la concentración inicial de carbono entre la que presenta un punto del campo de difusión que se encuentra alrededor de la ferrita. Con esta razón se obtiene una distancia hasta la cual se considera que está inhibida la frontera de grano austenítica por la presencia de carbono y, a más distancia, la nucleación se presenta como si la concentración de carbono fuese la concentración inicial. El valor de esta razón de energías es de esperarse que tenga valores próximos a uno, pues la presencia de más carbono que el de la concentración inicial elevará la energía de activación y hará más



difícil la nucleación.

El valor obtenido de la razón de energías de activación se presenta en la Ec.(8.2). La Fig.8.9 muestra la razón de energías contra la velocidad de enfriamiento y se aprecia que, efectivamente, este valor de razón de energías es muy próximo a uno para velocidades lentas de enfriamiento y para velocidades mayores este valor decrece.

$$\frac{\Delta G^*_{c_0}}{\Delta G^*_{c_x}} = 1 - \exp\left(-1.789757 \left(\frac{1}{V}\right)^{0.497659}\right) \quad 8.2$$

### 8.9.2.- CINETICA DE TRANSFORMACION.

La Fig. 8.10 muestra la fracción de área cubierta por los núcleos y la fracción de área inhibida para la nucleación por la suma del área cubierta por los núcleos más los campos de difusión del carbono para el acero A, con un tamaño de grano austenítico de 120  $\mu\text{m}$  y una velocidad de enfriamiento de 1  $^{\circ}\text{C/s}$ .

Se puede observar que a esta velocidad de enfriamiento, de 1  $^{\circ}\text{C/s}$ , la saturación del área posible para la nucleación se llevó a cabo en 3.5 segundos, siendo responsable de esto los campos de difusión del carbono y no el área cubierta por los núcleos.

Las Figs. 8.11 a 8.13 muestran también el área inhibida para la nucleación para el mismo acero A pero para velocidades de enfriamiento de 10, 20 y 30  $^{\circ}\text{C/s}$ , las distribuciones de los núcleos para todas las velocidades anteriores se observan en las Figs.8.14 a 8.17.

Para una velocidad de 10  $^{\circ}\text{C/s}$ , el área disponible para la nucleación se inhibe a los 5 segundos, mientras que para velocidades mayores la fracción de área inhibida va disminuyendo y también el tiempo de la transformación. A medida que aumenta la velocidad de enfriamiento la distribución de los núcleos va ampliándose, siendo la mayoría núcleos grandes a velocidades lentas, después la mayoría abarca núcleos grandes y medianos, finalmente a velocidades rápidas la mayoría abarca núcleos medianos y pequeños.

### 8.9.2.- TAMAÑO DE GRANO FERRITICO.

En la Fig.8.18 se presenta el tamaño de grano ferrítico promedio calculado por el modelo en función de la velocidad de enfriamiento para el acero A con un tamaño de grano austenítico de 120  $\mu\text{m}$

y se compara con los datos experimentales. La Fig.8.19 presenta los resultados obtenidos para el acero *B* suponiendo un tamaño de grano austenítico de 55  $\mu\text{m}$ . La Fig. 8.20 presenta los resultados para el acero *D* con un tamaño de grano austenítico de 23  $\mu\text{m}$ .

Para el acero *C*, en el cual se obtuvo ferrita y perlita sólo para velocidades de enfriamiento lentas se obtuvieron los siguientes resultados;

<i>T.G.A.P</i>	<i>Vel. de Enf.</i>	<i>T.G.F. Modelo.</i>	<i>T.G.F.P.Exp.</i>
157	0.7	33.6	32.8
138	0.6	30.1	32.7

*T.G.A.P.* (Tamaño de grano austenítico promedio en  $\mu\text{m}$ ), *T.G.F.* (Tamaño de grano ferrítico en  $\mu\text{m}$ ), y la velocidad de enfriamiento en  $^{\circ}\text{C/s}$ .

En la Fig.8.21 se presentan los tamaños de grano ferrítico calculados en función de la velocidad de enfriamiento para un acero 1081 a dos diferentes tamaños de grano austeníticos, 40 y 25  $\mu\text{m}$ , y se comparan con los datos experimentales obtenidos en planta. Se puede observar que la mayoría de estos datos se ubican en la zona cubierta por los dos tamaños de grano austenítico mencionados anteriormente, excepto los de más baja velocidad de enfriamiento que tienen un valor promedio mayor al calculado por el modelo.

## **CAPITULO 9**

### **DISCUSION**

#### **9.1.- INTRODUCCION.**

En este capítulo se discuten los diferentes aspectos que comprende este trabajo de tesis, desde los mecanismos propuestos de nucleación y crecimiento hasta los resultados de la modelación aplicados al proceso de elaboración de lámina de acero.

El significado físico de la energía de activación para la nucleación y el crecimiento es ampliamente discutido por la importancia que éste tiene para formular las relaciones utilizadas. El concepto clásico de interfase austenita-ferrita es revisado y discutido, ya que es modificado por un enriquecimiento gradual de carbono que resulta de la interpretación física dada a la energía de activación para el movimiento de la interfase.

Las suposiciones como sitios posibles de nucleación, interfase cuasi-estacionaria, geometría de los campos de difusión de carbono y distancia inhibida para la nucleación por los campos de difusión, son discutidas por el efecto que éstas tienen sobre los resultados cinéticos obtenidos.

Los tamaños de grano ferríticos calculados por el modelo y los datos obtenidos experimentalmente son discutidos. Se comparan y discuten las predicciones de tamaño de grano ferrítico del modelo con algunas regresiones existentes en la literatura. Finalmente se discuten las temperaturas de acabado y enrollado del proceso de manufactura de lámina de acero, que son con las que se controla la microestructura y por lo tanto las propiedades mecánicas finales.

#### **9.2.- ENERGIA DE ACTIVACION PARA LA NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE LA FERRITA.**

La mayoría de las transformaciones de fase se llevan a cabo por mecanismos difusivos. Existen transformaciones en donde la difusión va de una mayor a una menor concentración y en otras la difusión ocurre hacia las zonas de alta concentración, pero siempre presentándose desde las regiones de alto potencial químico hacia las de bajo. La difusión de una mayor a una menor concentración es la más común, se le conoce como Ley de Fick, pero hay que recordar que es sólo un caso de la de potenciales químicos<sup>6,14</sup>.

En los procesos difusivos, donde es válida la ley de Fick, se ha establecido experimentalmente que la energía de activación para la difusión de intersticiales es independiente de la temperatura y se le

relaciona mecanísticamente con la entalpía necesaria para romper enlaces y pasar hacia un sitio vacante<sup>6,14</sup>. En los procesos difusivos donde no es válida la ley de Fick, por ejemplo formación de grafito, se encuentra que la difusión del carbono tiene una energía de activación que depende de la temperatura<sup>174</sup>.

Todo lo anterior es sólo para recordar que cuando se genera la ferrita el carbono primeramente tiene que difundir desde una concentración inicial  $C_0$  hasta enriquecer la interfase con una concentración mayor  $C_\gamma$  y luego difundir hacia el interior de la austenita que presenta la misma concentración inicial  $C_0$ . Entonces se propone que el carbono está siendo expulsado por la ferrita y éste presenta una cierta resistencia al cambio que es la energía de activación del proceso, una vez que la interfase se enriquece con carbono hasta la concentración que la ferrita puede expulsar a una dada temperatura, el carbono difunde hacia el interior de la austenita de acuerdo a la ley de Fick.

Mecanísticamente, la energía de activación se debe a que el carbono está distribuido homogéneamente en la matriz de austenita, de tal manera que la distribución de esfuerzos generados por él en toda la red es mínima; al tratar de crecer la ferrita enriqueciendo de carbono una cierta área, se generan esfuerzos de repulsión para el movimiento del carbono que trata de enriquecer la interfase. Lo anterior simplemente significa que la austenita al estar en un estado de equilibrio metaestable se reusa al cambio presentando una cierta energía de activación.

La energía de activación empleada para lograr buena concordancia entre las velocidades de nucleación y crecimiento propuestas y los datos experimentales de la literatura se muestra en la Fig.5.5. Se puede observar que esta energía se aproxima mucho a la de autodifusión del hierro en austenita ( $Q_c=269$  KJ/mol) a una temperatura de 900°C y después disminuye hasta valores de la difusión del carbono en austenita ( $Q_c=135$  KJ/mol) para temperaturas de alrededor de 710°C.

La capacidad de la ferrita para expulsar carbono hasta  $C_\gamma$  está dada por el cambio de energía libre por unidad de volumen ( $\Delta G_v$ ) que tiene la transformación y este cambio depende de la temperatura. Por lo tanto es físicamente razonable que la energía de activación para la expulsión del carbono dependa de la temperatura.

### 9.3.- NUCLEO CRITICO.

La fuerza motriz para la transformación que es necesaria para vencer la resistencia que opone el carbono a pasar de una concentración  $C_0$  a una concentración mayor  $C_\gamma$  es proporcionada por la temperatura, esta fuerza de transformación es la diferencia de energía libre que tienen las dos estructuras a una dada temperatura por unidad de volumen. Por lo anterior, la magnitud de la fuerza motriz para la

transformación dependerá del volumen de material que esté con posibilidades para realizar este cambio de estructura, pero adicionalmente se crearán interfases y deformación entre las dos estructuras elevando la energía del sistema.

Entonces, para que se inicie el proceso de transformación debe de existir un núcleo de ferrita generado con interfases de baja energía y baja deformación y con un tamaño adecuado para poder ejercer una fuerza de presión sobre el carbono de igual magnitud a la resistencia que éste ofrece para pasar a una concentración  $C_\gamma$ . El sistema pasará por un estado de equilibrio cuando se forme un núcleo de ferrita con la misma energía total de transformación que la resistencia que opone el carbono al cambio. Si el núcleo logra superar esta resistencia expulsando al carbono y por lo tanto creciendo, la transformación se realizará moviéndose la interfase que expulsa al carbono hasta que toda la austenita alcanza la concentración que la ferrita puede expulsar, una vez que toda la austenita alcanza la concentración  $C_\gamma$  se llega a otro estado de equilibrio y la transformación se detiene.

### 9.3.1.- FORMA Y TAMAÑO DEL NUCLEO CRITICO.

La forma del núcleo crítico en la frontera de grano es el de un cono truncado, similar a un casquete esférico, siendo el ancho proporcional a la altura y presentando una interfase de baja energía sobre la superficie austenítica de grano, Fig.5.7. El tamaño del núcleo crítico que resulto dar la energía de activación necesaria para reproducir los datos experimentales de velocidades de nucleación y crecimiento depende de la temperatura de transformación, encontrándose entre dos y tres diámetros atómicos del hierro para todo el intervalo de temperatura de transformación y siendo casi independiente de la concentración inicial de carbono, Fig 5.10.

Lange<sup>24</sup> utiliza las mediciones de la velocidad de nucleación en aleaciones Fe-C de alta pureza y supone que la forma de sus núcleos es de cilindros circulares que presentan interfases de baja energía en las tapas del cilindro. El encuentra que los núcleos críticos debieron haber tenido un tamaño de tres diámetros atómicos de hierro, de manera independiente de la temperatura y de la concentración de carbono, para que la velocidad de nucleación clásica reproduzca los datos experimentales. Sin embargo, obtiene que la cantidad de sitios posibles para la nucleación es de 0.07 a 0.40 por  $\text{cm}^2$  mientras que la cantidad de núcleos que observó en la frontera de grano fue de  $10^3$  a  $10^5$  por  $\text{cm}^2$ .

La inconsistencia que presenta la velocidad de nucleación clásica al predecir que existen menos sitios posibles de nucleación que la cantidad de núcleos observados, cuando fue ajustada para que concordara con los datos experimentales, es argumentada por Aaronson<sup>16</sup> como debida a la discrepancia

que existe del modelo de núcleo crítico, que fué realizado de manera arbitraria, con una construcción de Wulff<sup>4,16,27</sup>.

La forma y el tamaño de los núcleos presentados por Lange son similares a los encontrados en esta investigación, pero con la velocidad de nucleación aquí deducida se encuentran, para la temperatura a la cual Lange experimentó (800 a 825°C), valores de  $10^6$  núcleos por  $\text{cm}^2$ , Fig.5.6, considerando una cantidad de sitios posibles de nucleación de  $2 \times 10^{15}$  por  $\text{cm}^2$ , que son la cantidad de átomos de Fe en contacto con una frontera de grano planar de austenita.

### 9.3.2.- ENERGÍAS INTERFASIALES QUE FORMAN EL NUCLEO CRITICO.

La nucleación se presenta en las fronteras de grano austeníticas porque es ahí donde las estructuras pueden acomodarse en planos preferenciales para crear interfases de baja energía<sup>14</sup>. El valor de la energía interfasial ferrita-austenita ( $\sigma_{\alpha\gamma 2}$ ), Fig.5.7, que se obtuvo con el tamaño del núcleo que reproduce los datos experimentales de crecimiento fue de  $0.100 \text{ J/m}^2$ , que son valores un poco más bajos que los encontrados en interfases coherentes<sup>14</sup>, mientras que Lange encontró valores mucho más pequeños,  $0.009 \text{ J/m}^2$ , para sus interfases de baja energía. Los valores de las energías interfaciales austenita-austenita ( $\sigma_{\gamma\gamma}$ ) y ferrita-austenita ( $\sigma_{\alpha\gamma 3}$ ) que fueron utilizados en el modelo se obtuvieron de la literatura, Tabla 4.III, estas energías tienen valores altos, características de las interfases incoherentes.

Con los valores de las energías interfaciales utilizadas y el ángulo encontrado entre las tensiones  $\sigma_{\alpha\gamma 2}$  y  $\sigma_{\alpha\gamma 3}$ , Fig.5.11, se puede utilizar el modelo de núcleo de un casquete esférico, que satisface una construcción de Wulff, y se obtienen energías de activación similares al del núcleo presente. Por lo tanto, no importa tanto la forma del núcleo sino los valores de energías interfaciales y el tamaño del núcleo, ya que para estos tamaños tan pequeños los valores de volumen ocupado y área generada por el núcleo son muy parecidos.

### 9.3.3.- ANGULO ENTRE TENSIONES.

El ángulo encontrado entre las tensiones  $\sigma_{\alpha\gamma 2}$  y  $\sigma_{\alpha\gamma 3}$  para los núcleos críticos es muy pequeño y crece ligeramente a medida de que disminuye la temperatura, de 1 a 9 grados, Fig.5.11, con estos ángulos se obtienen núcleos que ocupan una gran cantidad de área sobre la frontera de grano y su ancho es mucho mayor que su altura. Bradley, Rigsbee y Aaronson<sup>125</sup> observaron aleaciones Fe-C con

microscopía electrónica, encontraron que los alotromorfismos tenían una razón de ancho a largo de 3 a 1, y la medición del ángulo entre tensiones que obtuvieron fue de 50 grados. Gjostein<sup>126</sup> realizó mediciones de tensiones interfaciales relativas entre ferrita y austenita en equilibrio y obtuvo que el ángulo entre tensiones debería de ser de 57.5 grados.

Con lo anterior se puede concluir que existe un ángulo de no equilibrio entre tensiones durante el crecimiento de la ferrita, lo cual es congruente con la afirmación hecha de que el crecimiento de la ferrita se realizó como un proceso de no equilibrio.

#### **9.4.- ESCALONES EN LA INTERFASE AUSTENITA-FERRITA.**

Se ha encontrado con microscopía electrónica de transmisión que las interfases de la mayoría de los sistemas están formadas por escalones<sup>15,16,103,125</sup>, de tal forma que las interfases se mueven por movimiento lateral de los escalones. Muchos investigadores<sup>15,16,112,113</sup> están tratando de explicar el mecanismo de generación de los escalones para poder obtener una relación que describa el movimiento de la interfase, pero hasta ahora los modelos propuestos no describen correctamente los datos experimentales encontrados. Sin embargo, encuentran que los datos se ajustan mejor a modelos convencionales de difusión<sup>125</sup>.

En este trabajo, al dar la interpretación física de que la ferrita expulsa el carbono para enriquecer la interfase, se ha podido obtener una relación para la velocidad de crecimiento que se ajusta bastante bien a los datos experimentales encontrados por varios investigadores<sup>103,125</sup>. Por otra parte, después de haberse encontrado que los núcleos críticos presentan interfases de alta energía  $\sigma_{\alpha\gamma 1}$  y  $\sigma_{\alpha\gamma 3}$ , en las zonas donde se observan los escalones, se puede proponer que los escalones no se forman para minimizar la energía interfaseal sino que es la forma en que la ferrita puede crecer debido a la interacción entre los campos de distorsión de los átomos que están siendo expulsados. Con lo anterior también se explica el porque es tan variada la forma en que se presentan los escalones en las interfases y que los investigadores que están trabajando en esta área no puedan caracterizarlos con un sólo mecanismo<sup>16</sup>.

#### **9.5. - VELOCIDADES DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO.**

En los **Caps.2 y 3** se comentó ampliamente que las teorías de nucleación y crecimiento clásicas no predicen correctamente los datos experimentales, de ahí que en el **Cap.5**, en base a la interpretación de que el sistema en equilibrio metaestable (austenita) presenta resistencia al cambio, se hayan propuesto

nuevos mecanismos para estas dos velocidades, encontrándose que las relaciones obtenidas concuerdan satisfactoriamente con los datos experimentales de la literatura.

Aparte de que las relaciones de velocidad de nucleación y crecimiento describen adecuadamente los datos experimentales, éstas también son congruentes con los parámetros físicos involucrados como tamaño y forma del núcleo crítico, energías interfasiales, sitios posibles de nucleación y control del crecimiento por la interfase en función de la temperatura, concordando en todo con las mediciones experimentales realizadas.

Entre lo más importante encontrado es que los dos procesos son controlados por la misma energía de activación, es decir, si un grano se nuclea es porque puede crecer y, con éste concepto, se pudo resolver otro factor importante que es la partición y no partición de elementos sustitucionales (manganeso) en la interfase austenita-ferrita en función de la temperatura, ver **Secc.9.7.1**.

#### **9.5.1- VELOCIDAD DE CRECIMIENTO.**

La velocidad de crecimiento presentada en esta investigación fué deducida siguiendo la metodología de Zener<sup>85</sup>, la diferencia que existe entre ambas es la introducción de una subida de concentración desde  $C_\alpha$  hasta  $C_\gamma$ , Fig.5.2, surgida del concepto de que el carbono esta siendo expulsado por su baja solubilidad en la ferrita, y que la razón de las distancias  $l$  y  $L$  es proporcional a la velocidad de salto de los átomos.

Con la energía de activación encontrada para la expulsión del carbono en función de la temperatura, se tiene que la interfase se moverá lentamente en altas temperaturas y al disminuir está su movilidad aumentará. Lo anterior concuerda con los datos experimentales<sup>103,125</sup> y se puede establecer que este fenómeno esta relacionado con la fuerza motriz para la transformación, que depende de la temperatura, y no con el concepto de partición de elementos sustitucionales en la interfase austenita-ferrita, ya que como afirma Bradley<sup>125</sup>, en este caso no se tiene elementos aleantes y aún así se muestra este efecto.

#### **9.5.2.- VELOCIDAD DE NUCLEACION.**

La diferencia entre la velocidad de nucleación propuesta y la velocidad de nucleación clásica consiste en que la expuesta en este trabajo supone que el carbono presenta una cierta energía de activación para ser expulsado, pero una vez que éste emigra permite la suma de átomos de Fe a la nueva estructura



bcc y por lo tanto la generación de un núcleo estable, mientras que en la teoría clásica<sup>15</sup> sólo se considera la suma aleatoria de los átomos de Fe al núcleo.

La dependencia temporal de la velocidad de nucleación será debida al consumo de los sitios posibles de nucleación, es decir, al área cubierta por los núcleos cuando estos crezcan y, a la inhibición de la frontera de grano por el carbono expulsado de los núcleos.

En la velocidad propuesta no existe período de incubación, dicho período está asociado al tiempo que tarda la transformación en comenzar, pero ese período está relacionado con el tiempo que tardan los núcleos en crecer y aparecer de manera observable. Lo anterior se puede explicar de la siguiente manera: en altas temperaturas de transformación los campos de difusión del carbono cubren rápidamente la superficie de grano austenítica, inhibiendo la formación de más núcleos, y dado que el crecimiento de los pocos embriones generados es lento, esto da una apariencia de un tiempo en el cual la transformación no ha comenzado.

Se ha observado que no toda la frontera de grano austenítica es susceptible para que se presente nucleación<sup>24</sup>, debido a que no en toda la superficie existe la posibilidad de que se presente una interfase de baja energía, ya que las relaciones cristalográficas no pueden llevarse a cabo, es por esto que considerando únicamente  $2 \times 10^{13}$  sitios de nucleación por  $\text{cm}^2$  nuestra velocidad se ajusta bastante bien a los datos encontrados por Lange III, ya que él realizó sus mediciones considerando una área donde había porciones de frontera de grano en las cuales la nucleación no se presentaba. Por otra parte, si la cantidad de sitios posibles de nucleación por unidad de área, átomos de Fe en austenita por  $\text{cm}^2$ , es tomada considerando homogeneidad de la superficie de grano ( $2 \times 10^{15}$ ), la velocidad propuesta predice satisfactoriamente los datos de Parker y Kirkwood, ya que ellos consideraron para sus mediciones sólo el área activa de nucleación.

## **9.6.- MODELACION.**

En el **Cap.5** se justificaron ampliamente las suposiciones realizadas para la modelación, en esta sección solamente se discute la manera en que estas suposiciones afectaron los resultados obtenidos.

### **9.6.1.- SITIOS POSIBLES DE NUCLEACION.**

En una investigación previa<sup>13</sup> los sitios posibles de nucleación se ajustaron, en la velocidad de nucleación clásica, para que coincidiese el 5% de la fracción transformada con la del diagrama TTT del

acero en cuestión, de esta manera se obtuvieron como sitios posibles de nucleación distribuciones de esquinas, de bordes y frontera de grano austenítica, que se activaban a medida de que disminuía la temperatura. En esa investigación el efecto de inhibir a la frontera de grano austenítica como sitio potencial de nucleación por los campos de difusión del carbono no fue considerada, así pues este efecto fue reemplazado por las distribuciones de esquinas y bordes a altas temperaturas de transformación (pocos sitios de nucleación), mientras que a bajas temperaturas, donde la difusión del carbono es lenta, el sitio predominante fue la superficie de grano. Por lo anterior en esta investigación sólo se considera como sitio posible de nucleación a la frontera de grano austenítico.

### **9.6.2.- MOVIMIENTO DE LA INTERFASE.**

El hecho de que la interfase austenita-ferrita se mueva mientras que de ella esté difundiendo carbono y, que este tipo de problema no tenga solución analítica para un medio finito, orilló a recurrir a aproximaciones como la de interfase cuasi-estacionaria que involucra la introducción de errores de cálculo por el método numérico utilizado. El problema de difusión que se presenta en tres dimensiones fue reducido a dos y se utilizó un mallado de 50x50 nodos, se probó con una mayor cantidad (70x70) pero los resultados no se vieron significativamente modificados mientras que el tiempo de cálculo fue mayor. Al tratar de resolver este problema en tres dimensiones la cantidad de nodos fue reducido a una malla de 20x20x20, por las limitaciones de memoria en la computadora y, el tiempo de cálculo y el error en las predicciones aumentaron.

### **9.6.3.- GEOMETRÍA UTILIZADA PARA LOS CAMPOS DE DIFUSION.**

Cuando se generan pocos núcleos el camino libre medio entre ellos es grande y se puede considerar, para tiempos cortos de difusión, que el campo del carbono alrededor de un núcleo es circular. A medida de que se generan más núcleos o pasa un mayor tiempo de difusión los campos se distorsionarán haciéndose más extensos en las direcciones en las cuales no se encuentran núcleos, Fig.9.1.

La geometría circular utilizada fue seleccionada para evaluar de manera sencilla la interacción de los campos de difusión entre núcleos y obtener la concentración inicial de carbono cuando se forman nuevos núcleos. Esta geometría no es la ideal y trajo problemas al calcular la fracción de área transformada cuando se generan muchos núcleos, más tarde se extenderá esto (Secc.9.6.1), pero resultó ser la mejor aproximación obtenida por el momento.

#### **9.6.4.- RAZON DE ENERGIAS DE ACTIVACION.**

En la Ec.(8.2) se presenta la razón de energías de activación que da la distancia que, a partir de los núcleos de ferrita, los campos de carbono inhiben a la superficie de grano como sitio posible de nucleación. En la Fig.8.9 se aprecia que la razón de energías decrece a medida de que aumenta la velocidad de enfriamiento, la explicación del porque suceda lo anterior es la siguiente; si se grafica la concentración de carbono contra la distancia de difusión para diferentes velocidades de enfriamiento, se tiene que para una misma distancia se formaran rectas con una mayor pendiente a medida de que aumenta la velocidad de enfriamiento, Fig.9.2, (lo anterior se debe a que a medida de que aumenta la velocidad de enfriamiento el tiempo para la difusión del carbono es menor en cada grado isotérmico de temperatura y la distancia propuesta de difusión se alcanza hasta menores temperaturas donde la concentración  $C_\gamma$  es mayor) y, para que se conserve la misma proporción entre la distancia considerada como inhibida y la no inhibida en todas estas rectas, la concentración de carbono se eleva para velocidades de enfriamiento mayores, elevándose también con esto la energía de activación y, por lo tanto, decrece la razón de energías.

#### **9.6.5.- SATURACION DE LA SUPERFICIE DE GRANO DISPONIBLE PARA LA NUCLEACION.**

Entre las suposiciones importantes realizadas se consideró que si el material es homogéneo al consumirse un  $\text{cm}^2$  de superficie de grano, toda el área disponible (en  $\text{cm}^2$ ) en un  $\text{cm}^3$  de volumen será consumida. Además se consideró que, dada una cierta composición química, se tendrá un cierto porcentaje de perlita y ferrita, el porcentaje de perlita será el mismo tanto en volumen como en superficie<sup>176</sup>, lo que hará que el porcentaje de superficie disponible para la nucleación de ferrita dependa de la composición química. La anterior consideración resultó tener un marcado efecto en el cálculo del tamaño de grano ferrítico en función de la composición química, Figs.8.19 y 8.20.

#### **9.7.- CINETICA DE LA TRANSFORMACION.**

En la cinética de la transformación se puede observar claramente hasta donde pueden tener validez algunas de las suposiciones hechas.

### 9.7.1.- FRACCION TRANSFORMADA DE AREA.

La fracción transformada de área que es calculada por el modelo disminuye su valor a medida de que aumenta la velocidad de enfriamiento, teniéndose una transformación completa, es decir 1 para velocidades menores a 10 °C/s, Figs.8.10 y 8.11, y disminuyendo a 0.6 y 0.45 cuando la velocidad de enfriamiento se eleva a 20 °C/s y 30 °C/s, Figs.8.12 y 8.13. Todo esto se debe a que la geometría utilizada va dejando de ser la adecuada para altas velocidades de enfriamiento, ya que a medida de que aumenta la velocidad de enfriamiento existe una gran variedad de tamaños de núcleos, Figs.8.15 a 8.17, y, como se observa en la Fig.9.3, esto trae una gran cantidad de área sin transformar porque la interacción entre círculos grandes y pequeños, que representan los campos de difusión de los núcleos, dejan muchos huecos entre ellos. La solución del problema anterior se puede llevar a cabo con el uso de una geometría más adecuada. Adicionalmente se observa que la aparición de núcleos tiene características de autosimilitud, Fig.9.3, por el algoritmo probabilístico utilizado en el modelo, lo que hace a este tipo de fenómeno de nucleación y crecimiento posea características fractales<sup>175</sup>.

### 9.7.2.- FRACCION TRANSFORMADA DE VOLUMEN.

Algunos investigadores<sup>140,142,144</sup> han podido reproducir diagramas de transformación isotérmica (TTT) para aceros de bajo carbono, suponiendo una saturación temprana de la frontera de grano austenítica y considerando sólo el crecimiento de la interfase, sin embargo presentan el problema de que tienen que adicionarle a su diagrama un tiempo que depende de la temperatura al cual llaman período de incubación. En dichos trabajos no se toma en cuenta la cantidad de partículas formadas y ponen la energía de activación para la difusión del carbono en función de la concentración de carbono.

Las consideraciones hechas para reproducir los diagramas TTT concuerdan ampliamente con los datos obtenidos en este trabajo, aunque el significado físico de estos factores sea diferente. Con la velocidad de nucleación aquí propuesta se tiene una generación instantánea de núcleos que expulsan carbono e inhiben la nucleación sobre la superficie de grano, después sólo hay crecimiento de los núcleos que cubren la frontera de grano en un cierto tiempo al cual ellos llaman período de incubación, mientras que el significado que la teoría clásica de nucleación le da a dicho período es el de un cierto tiempo que tiene que pasar para que se presente la nucleación. Otra diferencia en el significado físico de los fenómenos que acontecen en la transformación es que en esta investigación se encontró que la interfase tiene una cierta energía de activación para su movimiento, que depende de la temperatura, reflejándose

en la concentración de carbono que la ferrita puede expulsar, en tanto que en otros trabajos<sup>140</sup> se supone una cierta energía de activación para la difusión del carbono en función de la concentración.

## **9.8.- DATOS ENCONTRADOS EN LA EXPERIMENTACION.**

A continuación se discuten los significados físicos de algunos de los datos encontrados en la experimentación y otros se comparan con los encontrados en otras investigaciones.

### **9.8.1.- EQUIVALENCIA DEL MANGANESO A CARBONO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.**

Se ha tratado ampliamente<sup>127-136</sup> el efecto de partición y no partición del manganeso en la interfase austenita-ferrita y se han propuesto mecanismos para explicarlos y justificar el cambio en la velocidad de movimiento de la interfase en función de la temperatura. En la Secc. 9.5.1 se discutió que es la temperatura la causante de este cambio en la velocidad de crecimiento dado que en una aleación Fe-C sucede este mismo fenómeno y no hay elementos sustitucionales como el manganeso en la aleación. Entonces la relación que se obtuvo para la equivalencia del porcentaje de manganeso en solución a porcentaje de carbono, Ec.(8.1), da una medida cuantitativa del efecto que tiene el manganeso como si fuese carbono en función de la temperatura.

La energía de activación para la nucleación y para el movimiento de la interfase es la misma y, al detectarse la temperatura del inicio de la transformación, se está detectando el efecto de la suma del carbono y el manganeso como si fuese una concentración inicial de carbono.

### **9.8.2.- TAMAÑO DE GRANO AUSTENITICO.**

El acero C (Tabla 7.I) resultó tener un tamaño de grano austenítico entre  $120 \pm 12 \mu\text{m}$  para el centro de la placa y  $138 \pm 13 \mu\text{m}$  para un extremo, siendo estos resultados muy semejantes a los predichos por Sellars<sup>163</sup> para el proceso de laminación en un molino de placa.

### **9.8.3.- REFINACION DEL GRANO AUSTENITICO SOLO POR TRABAJADO MECANICO.**

A pesar de que a las muestras del acero *C* se les dieron diferentes tratamientos de austenitización no se logró refinar el tamaño de grano austenítico, pruebas JCM\_12, JCM\_13 y JCM\_14. Lo anterior también sucedió con el acero *B* que se le dio diferente tratamiento térmico, JCM\_01 y JCM\_09 y los datos de tamaño de grano ferrítico obtenidos son muy similares.

### **9.8.4.- DESAPARICION DEL PICO DE TRANSFORMACION DE MAS BAJA TEMPERATURA.**

En las gráficas del **Apéndice B** se detectó la desaparición del pico de transformación de más baja temperatura (que es asociado a formación de carburos para las pruebas JCM\_01 y JCM\_03 y, a la formación de perlita para la prueba JCM\_16) a medida de que aumentaba la velocidad de enfriamiento. En la prueba JCM\_01 desaparece el pico de más baja temperatura cuando la velocidad de enfriamiento se incrementa y a más bajas temperaturas no se detectó la presencia de algún otro pico observándose únicamente que el tipo de ferrita obtenida fué acicular o masiva. En la **Secc.5.3** se comentó que a medida que disminuye la temperatura la fuerza motriz para la transformación ( $\Delta G_v$ ) será capaz de absorber la distorsión generada en la ferrita por el carbono y entonces la interfase se moverá más rápido dejando carbono atrapado detrás de ella, con lo anterior se puede justificar la desaparición de los carburos, dando lugar a una ferrita sobresaturada (masiva o acicular, **Apéndice C**) con la misma composición química que la austenita. En la prueba JCM\_03 desaparece el pico de menor temperatura para velocidades altas de enfriamiento pero aparecen a más bajas temperaturas otros picos de menor intensidad que pueden relacionarse también con la formación de carburos, el dato que puede servir para asegurar la afirmación anterior es que el tipo de ferrita encontrada fue poligonal, **Apéndice C**, a diferencia de la masiva en donde el carbono queda atrapado. En la prueba JCM\_16 desaparece el pico de alta intensidad asociado a la formación de perlita, al aumentar la velocidad de enfriamiento y, aparecen en su lugar una gran cantidad de picos de menor intensidad a temperaturas similares, las cuales las podemos relacionar con la formación de zonas más pequeñas de perlita, según se observa en la microestructura del **Apéndice C**, y la formación de bainita y carburos a velocidades más altas de enfriamiento.

La explicación dada para la desaparición de la fase perlítica quedando el carbono atrapado atrás de la interfase se puede extender para la transformación martensítica y la explicación para cuando desaparece la fase perlítica y aparición de carburos se puede extender para la transformación bainítica.

## **9.9.- COMPARACION ENTRE PREDICCIONES DEL MODELO Y LOS DATOS EXPERIMENTALES.**

En base a los mecanismos de nucleación y crecimiento propuestos en el **Cap.5** y las consideraciones geométricas de los campos de difusión del carbono discutidas en la **Secc. 9.6**, es posible calcular el tamaño de grano ferrítico en función de la composición química del acero, el tamaño de grano austenítico y la velocidad de enfriamiento. En las Figs.8.18 y 8.19 se comparan las predicciones del modelo con los datos experimentales de los aceros *A* y *B* y, en la **Secc.8.9.2** se comparan las predicciones y mediciones para el acero *C*, observándose buena concordancia entre ellos.

En el acero *B*, con un tamaño de grano austenítico de 55  $\mu\text{m}$  y una velocidad de enfriamiento superior a los 25  $^{\circ}\text{C/s}$ , los resultados del modelo sufren una desviación con respecto a los datos experimentales prediciendo valores más grandes a los encontrados, Fig.8.19. La explicación de esto es debido a que para velocidades rápidas de enfriamiento la cinética calculada por el modelo no consume toda el área disponible para la nucleación, por el problema geométrico mencionado en la **Secc.9.5.3.** y, por lo tanto, se generan menos núcleos de los que en realidad deberían formarse, dando con esto un tamaño de grano más grande.

Sin embargo, se encuentra que para el mismo acero *B* con un tamaño de grano austenítico de 120  $\mu\text{m}$  el modelo no sufre desviación con los datos experimentales para velocidades mayores a los 25  $^{\circ}\text{C/s}$ , siendo esto debido a que al tener un grano austenítico más grande la superficie de área por unidad de volumen disponible para la nucleación es menor y el error introducido por el área no consumida tiene un menor efecto en la cantidad de núcleos generados que el de un grano austenítico más pequeño con una área por unidad de volumen mayor.

### **9.9.1.- DRAGADO DE LAS PARTICULAS DE NITRURO DE ALUMINIO.**

En el acero *D*, que es calmado con aluminio y silicio, se espera que las partículas de nitruro de aluminio ejerzan un dragado sobre la frontera de grano, de tal manera que su movilidad se vea reducida y el crecimiento del embrión se de preferencialmente hacia el centro del grano austenítico de donde se nucleó. Para considerar de manera sencilla lo anterior se manejaron dos posibilidades en la modelación; frontera completamente móvil e inmóvil. Se obtuvo que ninguna de las dos posibilidades predicen correctamente los datos experimentales encontrados, Fig.8.20, ya que las partículas no detienen completamente el desplazamiento de la frontera, sin embargo, los datos experimentales se encuentran

equidistantes a las dos posibilidades manejadas habiendo una máxima diferencia de  $4 \mu\text{m}$  con respecto a los cálculos del modelo.

Es de esperarse que en aceros calmados con aluminio, que tengan una temperatura más alta de inicio de la transformación, las mediciones experimentales de tamaño de grano se aproximen más al calculo de frontera completamente móvil ya que habrá la suficiente energía para poder desplazar la frontera y, para los que tengan una temperatura de inicio de la transformación menor, las mediciones se aproximen al cálculo de frontera completamente inmóvil.

### 9.9.2.- TAMAÑO DE GRANO FERRITICO EN PLANTA.

En la experimentación en planta se encontró que todas las microestructuras estan formadas por una mezcla de tamaños de grano ferríticos, ver **Apéndice C**, lo cual se puede atribuir a que la temperatura de acabado, temperatura a la salida del último castillo de laminación (Tabla 7.VI), es menor que la temperatura encontrada como de inicio de la transformación para el acero *B* (Tabla 8.I), el cual tiene una composición química similar al acero probado de planta (1081) y, entonces se estaba laminando en la zona bifásica austenita + ferrita.

Se encontró que la mayoría de los datos obtenidos en planta se encuentran entre las franjas limitadas por dos tamaños de granos austeníticos,  $25$  y  $40 \mu\text{m}$ , Fig.8.21, que es el tamaño que debe de tener el acero a la salida del último castillo de laminación. Otros investigadores<sup>146</sup> reportan que el tamaño de grano austenítico predicho para la salida del sexto castillo de laminación esta entre  $40$  y  $60 \mu\text{m}$ .

Para temperaturas de enrollado inferiores a  $710^{\circ}\text{C}$  se aprecia una mezcla de tamaños de granos ferríticos en las microestructuras, observandose poca diferencia entre los tamaños de los granos y, considerando su tamaño promedio las mediciones realizadas concuerdan con las predicciones del modelo. Sin embargo, para temperaturas de enrollado de  $740$  a  $750^{\circ}\text{C}$ , las mediciones obtenidos del tamaño de grano ferrítico promedio no coinciden con las predicciones del modelo, debiéndose esto a que para estas temperaturas de enrollado se observó crecimiento de grano, **Apéndice C**, en las microestructuras se aprecia una mezcla de dos tamaños de grano, el grano grande tiene un tamaño promedio de  $50 \mu\text{m}$  y el pequeño de  $15 \mu\text{m}$ . Se puede observar que el tamaño de  $15 \mu\text{m}$  si concuerda con las predicciones del modelo, Fig.8.21.



## 9.10.- COMPARACION DEL MODELO CON REGRESIONES DE ALGUNOS INVESTIGADORES.

En la Fig.9.4 se presenta una comparación entre los resultados del modelo y las regresiones de Sellars<sup>163</sup> y de Umemoto<sup>160</sup> para un acero carbono-manganeso (0.17%C-0.71%Mn) con un tamaño de grano austenítico de 23  $\mu\text{m}$ . Se puede apreciar que los resultados del modelo son muy semejantes a las predicciones de estos investigadores a pesar de que la regresión de Sellars fué extrapolada en la velocidad de enfriamiento y la de Umemoto en el tamaño de grano austenítico. La composición química del acero que se comparó corresponde a la del acero *D* pero sin ser calmado con aluminio y silicio.

En la Fig.9.5 se comparan las predicciones del modelo para el acero *D* con una regresión de Campbell y Hodgson<sup>166,177</sup> obtenida para aceros calmados con aluminio y silicio, donde se aprecia que la consideración de frontera completamente inmóvil se ajusta bastante bien para velocidades altas de enfriamiento pero a bajas velocidades existe una gran diferencia con respecto a las predicciones de estos investigadores.

La diferencia que existe en las predicciones para velocidades lentas de enfriamiento es debida a que la transformación sucede a temperaturas más altas, permitiendo con esto el desplazamiento de la frontera a pesar del dragado de las partículas de nitruro de aluminio, mientras que la gran congruencia que se presenta para velocidades altas, aún mayor que la encontrada con los experimentos realizados en laboratorio, se debe a que para generar la regresión se utilizaron aceros de alto porcentaje de manganeso<sup>166,176</sup>, que le dan al acero una temperatura de transformación más baja, lo que no permite el movimiento de la frontera cuando la velocidad de enfriamiento aumenta y hace que la consideración de frontera inmóvil sea adecuada. Entonces, a pesar de que en la regresión se utilizaron los porcentajes de carbono y manganeso del acero *D*, que entran en el intervalo de carbono equivalente (que ellos definieron) donde es válida la regresión, ésta arroja resultados de tamaños de grano ferríticos de aceros de alto porcentaje de manganeso (con una temperatura de transformación baja) donde es válida la suposición de interfase inmóvil para altas velocidades de enfriamiento. Con la discusión anterior se deja ver la posibilidad de utilizar el modelo con la suposición de frontera inmóvil para predecir el tamaño de grano ferrítico de aceros con alto manganeso.

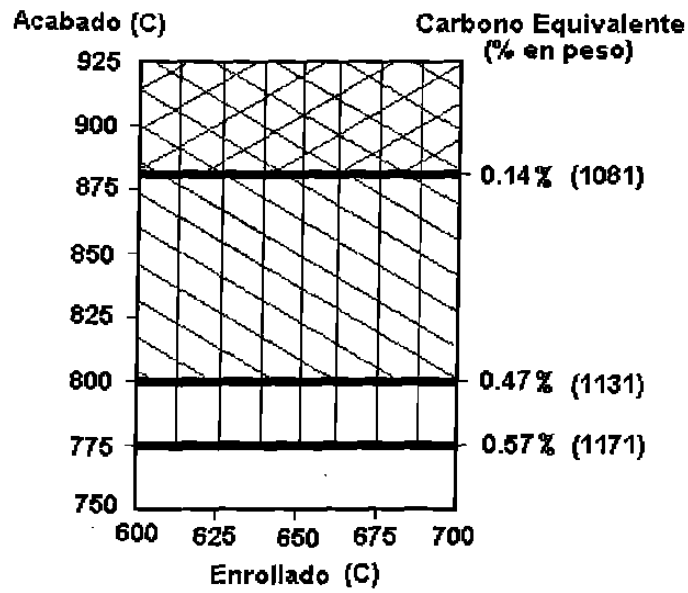
## 9.11.- CONTROL DE LA MICROESTRUCTURA EN EL PROCESO DE MANUFACTURA DE LAMINA DE ACERO.

La manera en que se controla la microestructura final en el proceso de laminación es por medio de las temperaturas de acabado y de enrollado, con una temperatura de acabado suficientemente alta se evita que, durante la reducción del material, se lleve a cabo la transformación de austenita a ferrita ya, que la deformación del acero en un estado bifásico trae consigo heterogeneidad en las propiedades mecánicas por que la microestructura estará formada por una mezcla de tamaños de grano ferríticos. Con una temperatura de enrollado lo suficientemente baja se controla que el grano ferrítico sea pequeño y al mismo tiempo se evita que el calor que se abriga en el rollo produzca que el grano crezca.

En una empresa que produce productos planos se tienen diferentes procesos a los que es llevada la lámina, que dependen del uso que se le vaya a dar y de las especificaciones del cliente, estas prácticas traen consigo diferentes temperaturas de enrollado a la que es sujeta la cinta. Si se hace referencia sólo a aquellos procesos en donde se realiza el acabado en caliente de la lámina se tiene en una empresa de la localidad que la temperatura de acabado para aceros efervescentes de bajo carbono está entre 800 y 940 °C y la de enrollado entre 500 y 730 °C.

La investigación realizada permite establecer con mayor precisión las temperaturas de acabado y de enrollado para los procesos en donde se realiza el acabado en caliente de la cinta. La temperatura de acabado, hasta la cual se puede laminar sin que se presente el cambio de fase estará dada por las temperaturas del inicio de la transformación, Tabla 8.I, que dependen de la composición química del acero. La temperatura de enrollado se puede recomendar que sea lo suficientemente baja para que permita el refinamiento del grano y evite su crecimiento, pero, dado que a velocidades de enfriamiento mayores a 15 °C/s, el refinamiento extra que se puede lograr es muy pequeño, Fig.8.21, se pueden recomendar temperaturas de enrollado de hasta 680°C, Tablas 7.VI y 8.III, ya que con ellas se obtiene un tamaño de grano pequeño 11-13  $\mu\text{m}$  (9-9.5 ASTM), al evitar su crecimiento.

En la siguiente tabla se sugieren las temperaturas de acabado y enrollado para obtener las condiciones óptimas (ferrita uniforme equiaxial y carburos dispersos) en función de la composición química del acero.



Zonas para obtener condiciones óptimas de microestructura

