

Sección de Metalurgia

EQUIVALENCIA TIEMPO TEMPERATURA EN LOS TRATAMIENTOS TERMICOS

Por
Horacio Sierra R.
Ingeniero Mecánico
Profesor Departamento de
Tecnología Mecánica

INTRODUCCION

Una gran cantidad de operaciones metalúrgicas requieren la utilización de una secuencia a temperatura constante durante un tiempo más o menos largo. Como resultado de esta secuencia se produce una modificación estructural. Esta modificación estructural implica una variación de propiedades físicas, mecánicas o químicas. Como ilustración tenemos los siguientes fenómenos:

Cambio de fase: Puesta en solución, precipitación, temple Isotérmico, revenido, recocido, etc.

Modificación de superficie: Cementación, nitruración, carburación, etc.

Trabajado en caliente: Forja, laminación, etc.

El estudio de estos fenómenos es en general basado en la evolución de una propiedad física, mecánica o química en función de niveles de temperatura y de la duración de la experiencia. Esto conduce al trazado de diagramas en tres dimensiones, a menudo incómodos al uso. Por ello se trazan diagramas en dos dimensiones (isotérmicos e isocronos) que dan una idea poco clara del fenómeno. Después de muchas observaciones hechas durante 30 años fue posible reunir en un solo parámetro el tiempo y la temperatura y representar así la evolución del fenómeno estudiado en función de un solo parámetro.

Aunque algunos parámetros han sido deducidos empíricamente, todos ellos implícita o explícitamente están fundamentados en las leyes de difusión y en la ley de Arrhenius.

También se consideró en base a la experiencia que una transformación isotérmica al estado sólido tiene una cierta analogía con una reacción química de primer orden, como la siguiente:



Con una velocidad de reacción definida por:

$$V = \frac{-dA}{dt} = \frac{1}{b} \frac{dB}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC}{dt} \quad (2)$$

Con A concentración en A, B concentración en B, etc.

En la hipótesis (1) la reacción sigue la ley cinética diferencial de la forma:

$$V = \frac{-dA}{dt} = K.A^n \quad (3)$$

$n = 1$, si se trata de una reacción de primer orden, la integración da

$$\int_{A_0}^A \frac{dA}{A^n} = \int_0^t K \cdot dt$$

Como $n = 1$, se tiene (4)

$$\ln A_0/A = K \cdot t$$

El estudio de los factores que determinan el valor de la constante de velocidad específica de reacción K muestra que esta es muy sensible a la temperatura y que puede escribirse bajo la forma de:

$$K = B \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Con:

B : Factor aproximadamente independiente de la temperatura.

E_a : energía de activación de la reacción.

R : Constante del gas perfecto.

T : Temperatura en $^{\circ}K$.

Introduciendo la relación (5) en la relación (4) se tiene: (la ley de Arrhenius).

$$\ln A_0/A = B \cdot e^{-E_a/RT} \cdot t \quad (6)$$

Sacando Lg se tiene:

$$\begin{aligned} Lg (\ln A_0/A) &= Lg B + Lg t + Lg (\text{Exp} (-E_a/RT)) \\ &= Lg B + Lg t - E_a/2,3.R.T. \end{aligned} \quad (7)$$

La relación (7), muestra teniendo en cuenta, las hipótesis hechas que el estado de

desarrollo de una reacción de primer orden o por analogía de una transformación isotérmica al estado sólido, serán función de un parámetro teniendo la forma de:

$$P = \text{Lg } B + \text{Lg } t - b.E_a/T$$

$$\text{Con: } b = 1/2, 3.R = 0,2186 \text{ y } R = 0,001987 \text{ Kal/mol. } ^\circ\text{K}$$

Combinando los parámetros (T, t, B, E_a) de tal forma que se obtenga el mismo valor de P , se puede obtener el mismo estado de desarrollo para una reacción de primer orden o por analogía para una transformación isotérmica.

1.4.2 Algunas observaciones

Los parámetros de equivalencia tiempo-temperatura han sido sobre todo desarrollos para los procesos metalúrgicos tales como el revenido después del temple (martensítico) – y la fluencia a alta temperatura.

Si tenemos una transformación con valores de E_{a0}, T_0, B_0 y t_0 , definidos y queremos obtener modificando estos valores una transformación similar, tenemos que el parámetro P debe ser igual tanto en la primera y en la segunda.

$$P_0 = P$$

$$\text{Lg } B + \text{Lg } t - b.E_a/T = \text{Lg } B_0 + \text{Lg } t_0 - b.E_{a0}/T_0 \quad (8)$$

$$\text{Lg } t/t_0 = \text{Lg } B_0/B + b.(E_a/T - E_{a0}/T_0) \text{ con } B_0/B = a \quad (9)$$

Admitiendo que $\text{Lg } a$ y E_a son solo función del desarrollo de la transformación isotérmica considerada (revenido o fluencia por ejemplo), la ecuación (9) está representada por una recta en un diagrama ($\text{Lg } t/t_0, 1/T$), no importando el estado avanzado de la transformación ya que este estado está definido por un valor constante de P . Si consideramos un conjunto de valores de P se obtiene en el diagrama ($\text{Lg } t/t_0, 1/T$) una familia de rectas cuyas características están determinadas por la variación de E_a y $\text{Lg } a$ en función de la evolución de la transformación isotérmica estudiada.

Se pueden presentar tres posibilidades:

a) La energía de activación E_a varía a cada estado de la transformación, mientras que $\text{Lg } a$ es independiente de este factor. En este caso, las rectas tienen una intersección común con el eje $\text{Lg } t/t_0$ en el diagrama ($\text{Lg } t/t_0, 1/T$).

Se tiene entonces:

$$\text{Lg } t/t_0 = \text{Lg } a - b.E_{a0}/T_0 + b.E_a/T$$

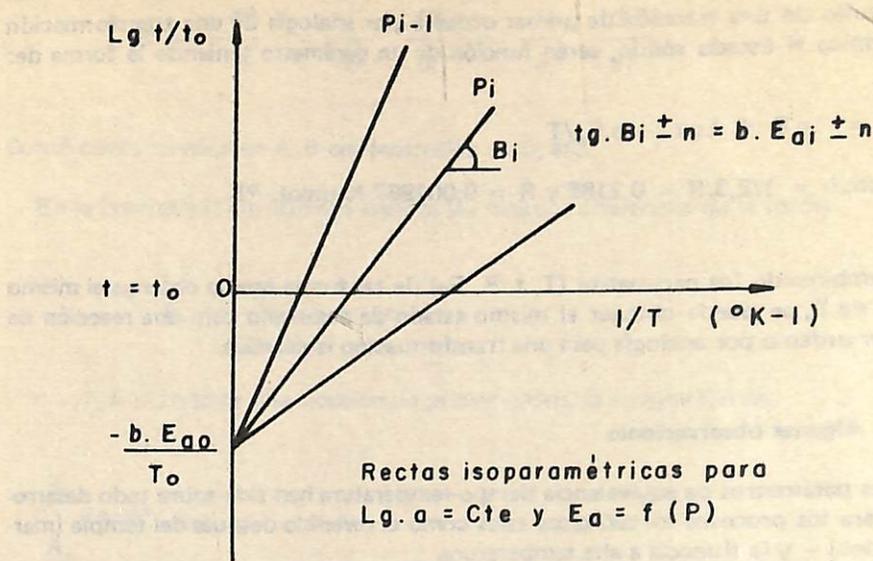


Fig. 1

$$\text{Lg } t/t_0 = -\text{Cte} + b \cdot E_a/T$$

De donde:

$$T \cdot (\text{Lg } t/t_0 + \text{Cte}) = b \cdot E_a$$

El parámetro P se escribe entonces:

$$P = T \cdot (\text{Lg } t/t_0 + \text{Cte}) \quad (10)$$

Puesto que E_a es función del desarrollo de la transformación o del valor que la representa. Este ha sido el parámetro propuesto por HOLLMAN – JAFE para el revenido de aceros templados con estructura martensítica, así como el propuesto por LARSON – MILLER para fluencia de las aleaciones refractorias.

b) La energía de activación es constante en el curso de la transformación, pero Lg.a varía a cada estado de la transformación. Se obtiene en este caso una familia de rectas paralelas, pues la pendiente es igual a: $b \cdot E_a$.

Se tiene entonces:

$$\text{Lg } t/t_0 = \text{Lg.a} + b \cdot E_a \cdot ((1/T) - (1/T_0))$$

$$\text{Lg } t/t_0 - b \cdot E_a \cdot ((1/T) - (1/T_0)) = \text{Lg.a}$$

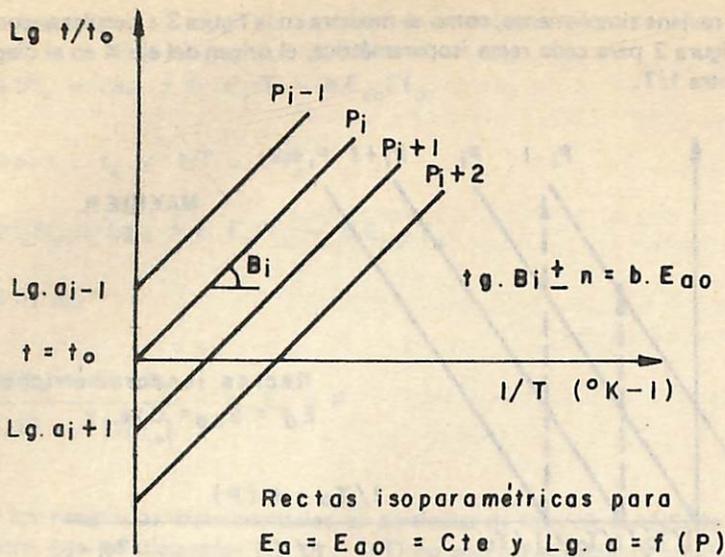


Fig. 2

El parámetro P se escribe pues:

$$P = \text{Lg } t/t_0 - b \cdot E_a \cdot ((1/T) - (1/T_0)) \quad (11)$$

Siendo $\text{Lg. } a$ una función del desarrollo de la transformación o del valor que la representa.

Este parámetro fue propuesto por:

- ORR - SHERBY - DORN para fluencia
- FULLMAN para el crecimiento del grano, la recristalización y el revenido.
- MAYNIER para el crecimiento del grano austenítico, el revenido de los aceros y fenómenos de superficie (cementación, decarburación, oxidación y nitruración).

Modificando un poco la escritura de la ecuación (11) se tiene:

$$P = T_0 = ((1/T) - (1/b \cdot E_a) \cdot (\text{Lg } t/t_0))^{-1} \quad (12)$$

Como $P = \text{Lg. } a$, para el caso particular de $\text{Lg. } a = 0$, tenemos de (11):

$$\text{Lg } t/t_0 = b \cdot E_{a0} \cdot ((1/T) - (1/T_0)) \quad \text{y}$$

$$1/T_0 = (1/T) - (1/b \cdot E_{a0}) \cdot \text{Lg } t/t_0$$

Esto reviene simplemente, como se muestra en la figura 3 a desplazar con relación a la figura 2 para cada recta isoparamétrica, el origen del eje X en el diagrama $Lg t/t_0$ contra $1/T$.

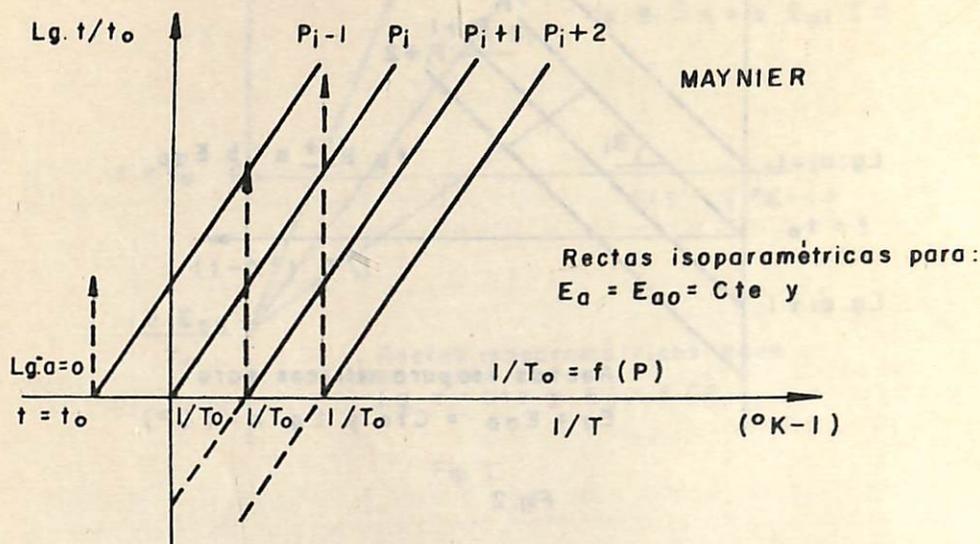


Fig. 3

c) La energía de activación E_a y $Lg a$ varían a cada estado de la transformación isotérmica, en este caso las rectas no son paralelas ni concurren en un punto. Esto conduce, por lo tanto, a buscar un parámetro por medios empíricos. Una de las primeras ideas que surgen es imaginar que estas rectas concurren en un punto localizado fuera del eje ($Lg t/t_0$) como se muestra en la figura 4.

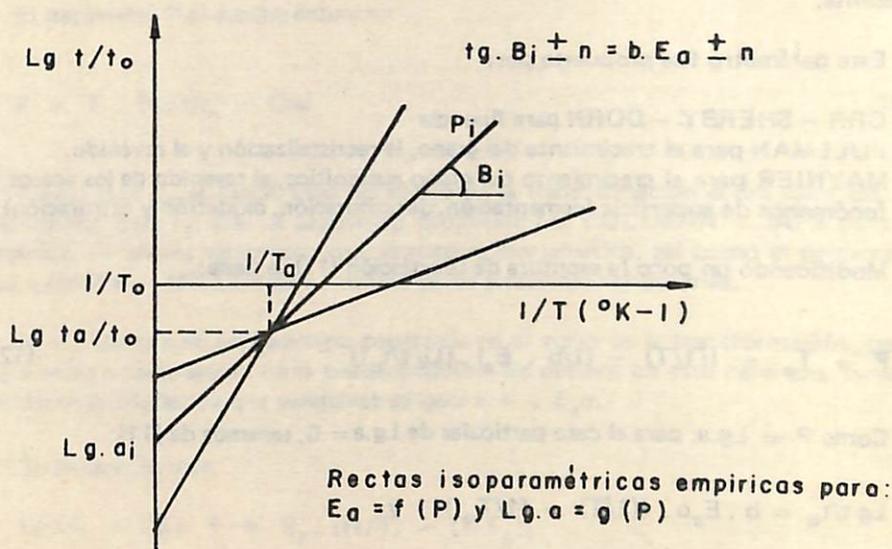


Fig. 4

Se tiene:

$$\text{Lg } t/t_o = \text{Lg}.a + b \cdot E_a/T - b.E_{a0}/T_o \quad (a)$$

$$\text{Para: } t = t_a \text{ y } 1/T = 1/T_a$$

$$\text{Lg } t_a/t_o = \text{Lg}.a + b \cdot E_a/T_a - b.E_{a0}/T_o \quad (b)$$

$$(a) - (b)$$

$$\frac{\text{Lg } t/t_o - \text{Lg } t_a/t_o}{(1/T) - (1/T_a)} = b \cdot E_a = P$$

De los resultados experimentales, en particular de fluencia MANSON-HAFERD encontró que los diagramas ($\text{Lg } t/t_o$, $1/T$) no son perfectamente rectilíneos. Hace intervenir el tiempo en lugar de su inverso y encuentra el siguiente parámetro:

$$\frac{\text{Lg } t/t_o - \text{Lg } t_a/t_o}{T - T_a} = P$$

MANSON-BROWN entiende que el parámetro MANSON-HAFERD en el caso donde los resultados experimentales no se pueden dar por una familia de rectas, determina una familia de curvas, modificando un poco el parámetro.

$$\frac{\text{Lg } t/t_o - \text{Lg } t_a/t_o}{(T - T_a)^r} = P$$

CALCULO DE LA ENERGIA DE ACTIVACION

Los tratamientos isotérmicos (por ejemplo el revenido) se pueden efectuar a diferentes niveles de temperatura (temperatura de sostenimiento). A cada nivel de temperatura se introducen probetas por un cierto tiempo (tiempo de sostenimiento), siendo este tiempo diferente para cada una de las probetas. Sobre cada una de estas probetas se hace la medición de una propiedad que sea función del estado de desarrollo alcanzado en la transformación, por ejemplo la dureza.

A. Métodos Clásicos

Para calcular la energía de activación se tienen dos métodos clásicos.

Para ilustrar el procedimiento seguido, se exponen dichos métodos en el caso

particular de un revenido donde la energía de activación permanece constante en el transcurso de la transformación. En el caso de que la energía de activación sea variable los métodos tiene la misma validez y para calcularla se procede de forma análoga (salvo que no se determina la energía media de activación).

Primer Método

Después de obtener la familia de curvas relativas a la dureza Vickers contra el logaritmo del tiempo (t_s) y la dureza Vickers contra el inverso de la temperatura de revenido (T_s) en grados Kelvin, buscamos la energía de activación para niveles de dureza dados, llevando a coordenadas rectangulares ($1/T$ y $\text{Log } t/t_0$), el tiempo y la temperatura correspondientes.

t_0 = unidad de tiempo. En el caso de revenido $t_0 = 1$ h.

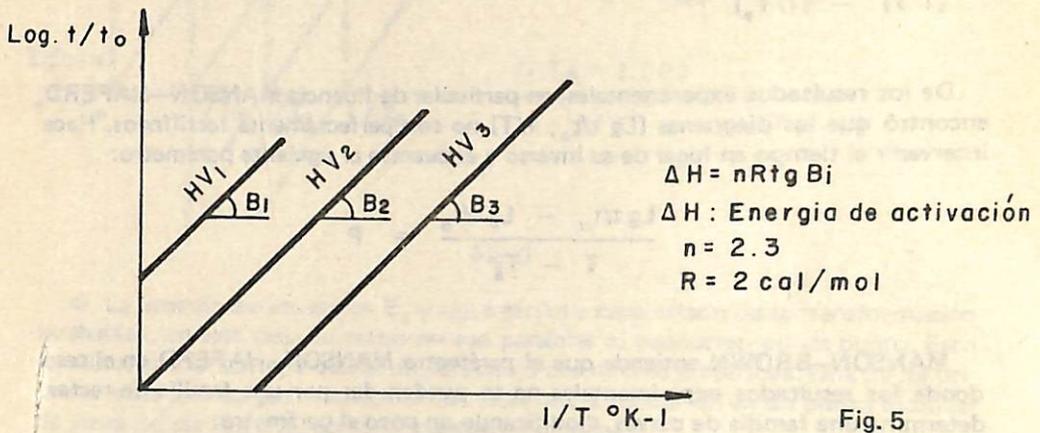


Fig. 5

Segundo Método

Teniendo los gráficos HV Vrs. $1/T_s$ y HV Vrs. $\text{Log } t_s$ se puede sumando las pendientes medias encontrar la energía de activación.

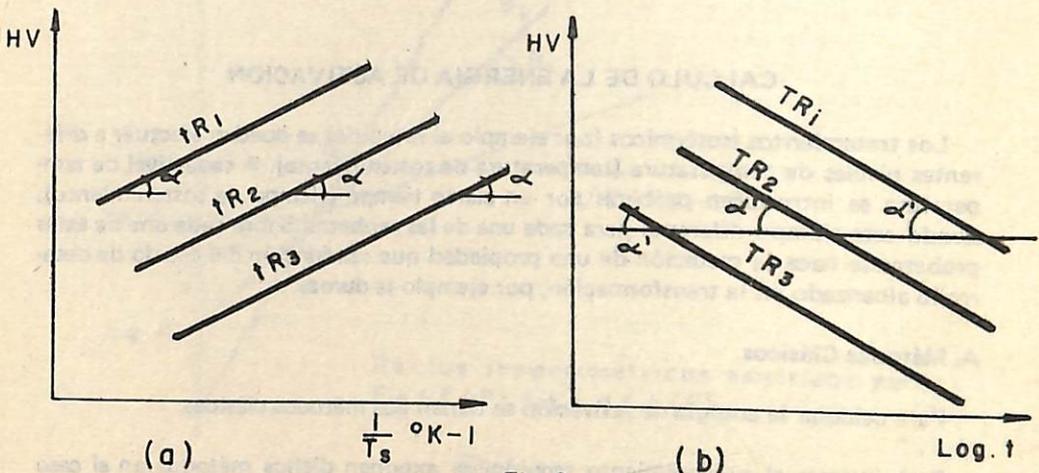


Fig. 6

Con esta energía de activación media hallamos el parámetro propuesto por MAYNIER para las duplas, T_s y t_s .

Una vez encontrado el parámetro podemos graficar la propiedad (dureza en nuestro caso) contra el parámetro $(1/P)$ pudiéndose observar la variación de dicha propiedad con respecto al tiempo y temperatura en un solo gráfico.

$$\text{Con } \frac{1}{P} = \frac{1}{T_s} - \frac{1}{bE_a} \quad \text{Log } t_s/t_o$$

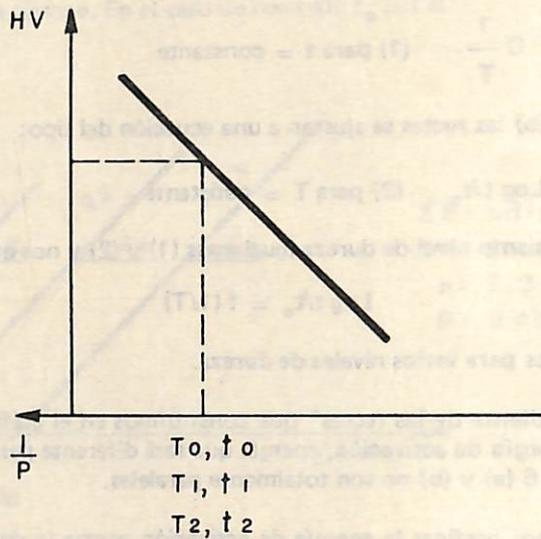


Fig. 8

Una vez determinado el parámetro de equivalencia tiempo-temperatura es posible obtener una gama de ciclos térmicos con temperatura y tiempos diferentes que produzcan el mismo estado de desarrollo. Esto se puede visualizar mejor en la figura 9.

El ciclo térmico T_1, t_1 producirá la misma transformación que el ciclo T_o, t_o ya que en el primer ciclo habrá una difusión mayor que en el segundo ciclo, pero dicha difusión ocurrirá en un tiempo inferior a la que se presenta en el segundo ciclo.

En resumen modificando el tiempo y la temperatura adecuadamente se obtendrá que las transformaciones ocurridas en ambos ciclos son equivalentes o sea:

$$D_1 \cdot t_1 = D_o \cdot t_o$$

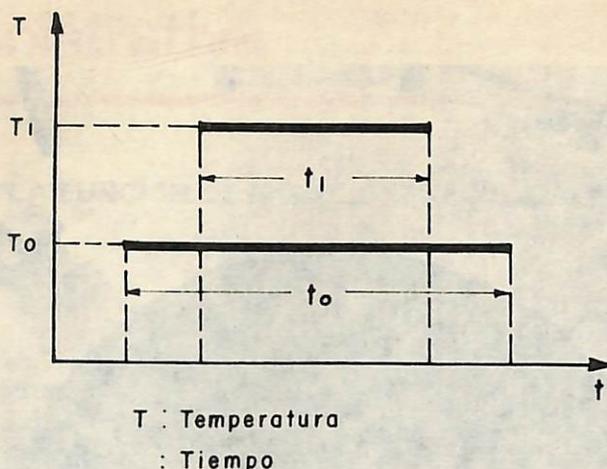


Fig. 9

Siendo $D =$ Difusión y $D > D_0$ y $t_1 < t_0$

El parámetro de equivalencia tiempo temperatura propuesto por Maynier tiene aplicación en los aceros poco aleados y el rango de composición dado por él, es el siguiente:

$$0.1\% < C < 0.5\% , Si < 1\% , M_n < 2\% , N_i < 4\%$$

$$C_r < 3\% , M_o < 1\% , V < 0.2\% C_u < 0.5\%$$

$$0.01\% < A_i < 0.05\% , M_n + N_i + C_r + M_o \leq 5\%$$

Cabe anotar que el parámetro de equivalencia propuesto por Maynier, no es exclusivo para los aceros poco aleados, sino que se puede utilizar en transformaciones isotérmicas de otros materiales como por ejemplo; la ferritización de la matriz de la fundición nodular. Afirmación que hago en base a mis experiencias.

REFERENCIAS

- (1) Ernest Steinhauer. Estudio de la equivalencia tiempo-temperatura durante las transformaciones isotérmicas. Aplicaciones a algunos casos particulares. Escuela Politécnica Federal de Lausana. Agosto 1974. Págs. 1-11.
- (2) Ernest Steinhauer. Influencia de la duración sobre el revenido de los aceros al carbono. Temple al estado martensítico. Escuela Politécnica Federal de Lausana. Mayo 1974. Págs. 1-15.
- (3) Pont, Maynier y Martin. Aplicación de una equivalencia entre el tiempo y la temperatura en el estudio del revenido de los aceros. Revista de Metalurgia. Diciembre 1967. Págs. 1115-1121.