

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica



ACEROS BAINÍTICOS AVANZADOS : MECANISMOS
DE TRANSFORMACIÓN Y PROPIEDADES
MECÁNICAS

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan Cornide Arce

Bajo la dirección del doctor

Francisca García Caballero
Carlos García Mateo

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA**

**ACEROS BAINÍTICOS AVANZADOS: MECANISMOS DE
TRANSFORMACIÓN Y PROPIEDADES MECÁNICAS.**

Trabajo de tesis de
JUAN CORNIDE ARCE

Directores:

Dra. Dña. Francisca García Caballero

Investigadora Científica del C.S.I.C.

Dr. Don. Carlos García Mateo

Científico Titular del C.S.I.C.



**DEPARTAMENTO DE METALURGIA FÍSICA
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Madrid, Noviembre de 2012

La presente Memoria constituye la Tesis Doctoral de D. Juan Cornide Arce, presentada en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo Materialia del Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), bajo la dirección de la Dra. Dña. Francisca García Caballero, Investigadora Científica del CSIC, y del Dr. D. Carlos García Mateo, Científico Titular del CSIC.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Dña. Francisca García Caballero y al Dr. D. Carlos García Mateo, por su apoyo, sus enseñanzas y su disposición constante.

Agradezco al Dr. Manuel Carsí Cebrián, Director del CENIM, por poner a mi disposición todos los recursos necesarios para la realización de este proyecto y al Ministerio de Economía y Competitividad el apoyo en forma de beca predoctoral FPI (BES-2008-005569).

Quiero expresar mi gratitud al Prof. D. Carlos García de Andrés por las facilidades que me ha brindado en mi formación, al Dr. D. Carlos Capdevila por sus múltiples enseñanzas, especialmente en EBSD, al Dr. D. David San Martín por sus consejos y ayuda, y a D. Jesús Chao por su alegría y curiosidad que han sido muy motivantes.

Agradezco a D. Javier Vara y a D. Nacho Ruiz la preparación de los ensayos y probetas necesarias para la ejecución de este trabajo y su simpatía en el día a día.

Expreso también mi gratitud al Dr. D. Víctor López y a Dña. M^a Jesús Bartolomé su inestimable ayuda en metalografía. A la Prof. Dña. Paloma Adeva Ramos, por poner a mi disposición los equipos del laboratorio de Microscopía Electrónica, a D. Alfonso García Delgado por su ayuda, que tantas veces he necesitado y a título póstumo a Pablo González Aparicio, un profesional como pocos he conocido.

Quiero agradecer también a D. José González Calbet, director del Centro Nacional de Microscopía Electrónica, por permitirme el disfrute de las instalaciones, y muy especialmente al Dr. D. Esteban Urones Garrote por su paciencia infinita y su pericia excepcional.

Agradezco el apoyo del Programa RFCS (*Research Fund for Coal and Steel*), que ha permitido la financiación del estudio *Novel nanostructured bainitic steel grades to answer the need for high performance steel components* (RFS-PR-07001). Así como a la compañía Swiss Steel AG, por permitirme la publicación de los resultados derivados de los estudios llevados a cabo conjuntamente.

Muchas gracias a Dr. Dña. Luisa Fernanda Álvarez, a D. José Marcelo Hernán y a D. Isaac Toda por su simpatía y apoyo durante estos años, con los cuales es muy grato trabajar, también me acuerdo de Andrea García Junceda y a Tommy De Cock con quienes compartí sus últimos meses de tesis y el principio de mis andanzas por el CENIM. Por supuesto a las chicas del grupo: Gemma, Lucía, María y Carola que han traído un montón de alegría y cuyas múltiples preguntas me han servido para mantener frescos los conocimientos adquiridos durante el doctorado.

Quiero expresar mi gratitud al Prof. Tadashi Furuhashi y al Dr. Goro Miyamoto por su increíble acogida en Sendai, por sus enseñanzas en microscopía de transmisión y sus sabios consejos sobre la teoría de la transformación bainítica. También agradezco al Dr. Michael K. Miller que me diera la posibilidad de aprender 3D-Atom Probe.

A todos mis amigos con quienes he reído y he sufrido. A los de toda la vida: Manuel, Nico, Rodrigo, Guille, Fede (los frikis), Pablo, Guio, Woody, Tañi, Fon, Cris, Rocío, Rebeca, Carlos. Los que no he tenido la suerte de conocer antes: María-peque, Alberto, Laurencia, Manu, Miri. A los crisoleros con quienes he compartido los mejores años de

la juventud: Nathalie, Pau, Police, Isato, Caro l, Mery, Guiller, Lauri, C osi, Ana, Ñaño, Hector, Guille, Toper, Beto, Helen, Diegu ito, Sierra. A los que hem os llevado a cabo nuestras tesis más o menos a la par y que nos desesperábamos por las mismas cosas en los mismos momentos: Tomás, Gallego, Ainhoa, Gontxa, Martiña.

Gracias a mi familia y alleg ados: especialmente a mis tíos (Marisa y Pedro) y a mis primas (Almudena, Idoia y Clara) por su constante preocupación e interés. A Tatayo, a Maruja y López, que cuando cenábamos junto con mis padres estaban inculcándome el amor por la ciencia. A Vanesa, por su comprensión y por ser así. Y por último y más importante, a mis padres y mi hermano por su paciencia y apoyo incondicional durante los años de carrera y de tesis, gracias al cual siempre me he sentido arropado.

El autor.

RESUMEN

Tras varias décadas de controversia, en la actualidad se acepta que la transformación bainítica es una transformación displaciva, donde la nueva fase se forma con una correspondencia directa con la red cristalina de la fase de la que proviene, y por una deformación de plano invariante con una componente de cizalla. Sin embargo, todavía existe una gran discusión sobre si la ferrita bainítica crece sobresaturada en C, cómo afirma la teoría adifusional; o por el contrario, la ferrita bainítica crece bajo condiciones de para equilibrio, cómo afirma la teoría difusional. Con el fin de elucidar los mecanismos que controlan la transformación bainítica, en este trabajo se ha determinado mediante tomografía de sonda atómica, y en un amplio rango de temperaturas, la distribución de soluto a ambos lados de la interfaz ferrita/austenita durante la transformación bainítica tanto en ausencia como en presencia de precipitación de cementita. De forma complementaria y usando la microscopía electrónica de transmisión se ha estudiado el papel que juegan los procesos secundarios de acomodación plástica en la austenita y precipitación de carburos en la mencionada distribución de C.

Los resultados han confirmado que, independientemente de la temperatura de transformación, la velocidad de reacción o la presencia o ausencia de cementita, la ferrita bainítica crece sobresaturada en carbono. A medida que la temperatura de transformación aumenta, se facilita la difusión del carbono y todos aquellos procesos secundarios que tienen lugar durante la reacción, los cuales contribuyen a la descarburación de la ferrita.

El conocimiento fundamental de los diferentes procesos que tienen lugar durante la transformación bainítica y la caracterización por las técnicas más avanzadas de estas microestructuras, ha evidenciado la complejidad de esta transformación, demostrando que pequeñas variaciones en las condiciones del procesamiento del acero dan lugar a diferencias significativas en la microestructura y sus propiedades mecánicas. En este trabajo de Tesis se han estudiado los parámetros microestructurales que controlan la ductilidad y la tenacidad de nuevos aceros bainíticos, poniendo especial atención en el efecto TRIP (*Transformation Induced by Plasticity*) de la austenita, la morfología de la bainita y el bandeo martensítico.

ÍNDICE.

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	La industria siderúrgica del siglo XXI	1
1.2	Nuevos retos del sector del automóvil	2
1.3	Aceros Avanzados de Alta Resistencia	4
1.4	Nuevos Aceros Bainíticos Libres de Carburos	6
1.5	La transformación bainítica en aceros	8
1.5.1	Controversia sobre la naturaleza de la transformación bainítica	13
	<i>El fenómeno de reacción incompleta</i>	15
	<i>Sobresaturación de carbono en la ferrita</i>	17
1.5.2	Deformación de cizalla asociada a la transformación bainítica	21
1.5.3	Características de la intercara ferrita bainítica/austenita	24
1.5.4	Aspectos cristalográficos de la transformación bainítica	28
2	OBJETIVOS	35
3	PUBLICACIONES Y ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS	39
3.1	Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the examination of plastic accommodation in nanocrystalline bainitic steels	41
3.2	New experimental evidence of the diffusionless transformation nature of bainite	49
3.3	Distribution of dislocations in nanostructured bainite	55
3.4	Temperature dependence of carbon supersaturation of ferrite in bainitic steels	61
3.5	Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels	65
3.6	Toughness deterioration in advanced high strength bainitic steels	73
3.7	An assessment of the contributing factors to the nanoscale structural refinement of advanced bainitic steels	83
3.8	Tensile behaviour of a nanocrystalline bainitic steel containing 3 wt% silicon	89
4	DISCUSIÓN INTEGRADORA	97
4.1	Nuevas evidencias experimentales del carácter adifusional de la transformación bainítica	97
	<i>Materiales y técnicas experimentales usados para el estudio fundamental de la transformación bainítica</i>	98

	- <i>Difracción de Rayos X</i>	101
	- <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	103
	- <i>Tomografía de sonda atómica de 3D</i>	107
4.1.1	Distribución de soluto durante la transformación bainítica	112
4.1.2	Procesos secundarios que tienen lugar durante la reacción bainítica.	119
	<i>Acomodación plástica de la austenita y atrapamiento de carbono</i>	120
	<i>Procesos de precipitación durante la transformación bainítica.</i>	129
4.2	Parámetros microestructurales que controlan las propiedades de nuevos aceros bainíticos	134
	<i>Materiales y técnicas experimentales empleadas para el estudio de la relación microestructura-propiedades de nuevos aceros bainíticos</i>	139
	- <i>Determinación del grado de bandeado en microestructuras bainíticas.</i>	142
	- <i>Caracterización microestructural y morfológica de bainita mediante difracción de electrones retrodispersados</i>	144
	- <i>Ensayos mecánicos de microestructuras bainíticas</i>	148
4.2.1	Influencia de la morfología de la bainita en la tenacidad de aceros de baja aleación enfriados en continuo.	148
4.2.2	Influencia del bandeado microestructural en las propiedades de tenacidad de aceros bainíticos libres de carburos.	154
4.2.3	Parámetros microestructurales que controlan la ductilidad de aceros bainíticos nanoestructurados	159
5	CONCLUSIONES	169
6	BIBLIOGRAFÍA	173

1- INTRODUCCIÓN

1.1- La industria siderúrgica del siglo XXI.

El acero a día de hoy sigue siendo con diferencia, el más utilizado de entre los materiales metálicos y el más universal en sus aplicaciones. El éxito del acero se debe a su impresionante versatilidad y a su bajo coste, lo que hace de él un material sofisticado y de gran aplicación. Como ejemplo del carácter atemporal y continuamente innovador del uso del acero, hay que destacar que hace 10 años no existían el 50 % de los aceros que están presentes actualmente en el mercado. La chapa de acero empleada hoy en día en la industria del automóvil pertenece a calidades que hace un lustro no se hallaban en el mercado, tiene una mayor resistencia mecánica, es más fina, presenta un grado más alto de conformabilidad y una mejor resistencia a la corrosión. Estas características permiten fabricar vehículos más sostenibles, seguros, eficientes energéticamente y menos contaminantes.

Aunque los efectos de la crisis económica han repercutido negativamente en la tasa de empleo de la industria siderúrgica española, este sector constituye un motor económico imprescindible para el país. En el segundo trimestre de 2008, el número de ocupados en la industria del metal alcanzó la cifra de 1.219.380 personas [1], lo que representaba aproximadamente el 5,3 % de la población activa en ese momento [2]. En 2008 el sector siderúrgico español alcanzó una facturación de 15.000 millones de euros, con un porcentaje de valor añadido bruto industrial del 14,5 %. Las exportaciones nacionales de acero en dicho año alcanzaron un valor de 9.248.678 toneladas, de las cuales 6.115.505 toneladas tuvieron como destino países de la Unión Europea, 3.133.173 toneladas fueron a parar a terceros países y 404.843 toneladas acabaron en mercados del resto de Europa. En la Fig. 1 se representa la producción de acero de España en comparación al resto de los países de la Unión Europea y con respecto al mercado global, según datos actualizados para el año 2010. Es importante destacar que España no solo ocupa el tercer puesto en producción a nivel europeo, sino que esto la sitúa como decimocuarto productor mundial con una aportación del 1,1 % a la producción total de acero y aunque la producción de acero dejó de ser hace tiempo el indicador económico más relevante, éste sigue siendo un indicador industrial de gran importancia.

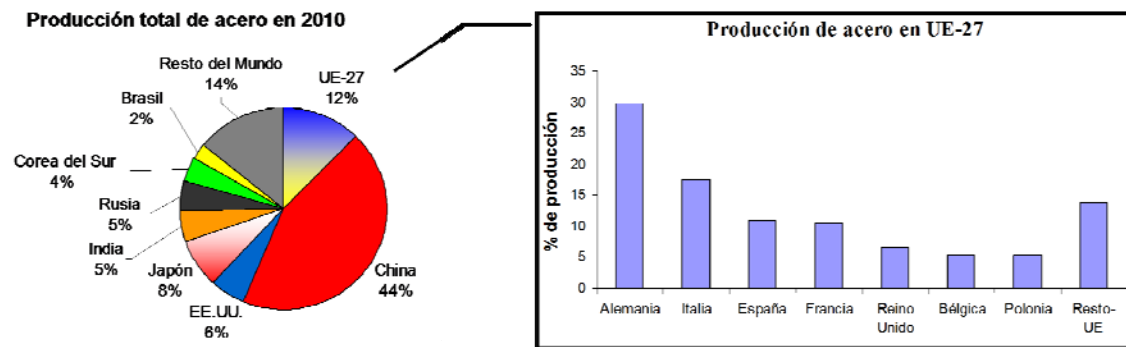


Fig. 1- Producción de acero de la Unión Europea y con respecto al mercado global en el año 2010 [3].

1.2- Nuevos retos del sector del automóvil.

Teniendo en cuenta un probable escenario global en el que se produzca un aumento de la demanda energética y un incremento en el precio de combustibles fósiles, el futuro del sector de la automoción pasa ineludiblemente por la eficiencia en el consumo, el desarrollo de vehículos híbridos, el uso de baterías eléctricas y el empleo de pilas de combustible. En este sentido, la industria del automóvil ha centrado sus esfuerzos en la reducción del peso del vehículo como clave para la disminución del consumo de combustible, para aquellos modelos que emplean motor de combustión y como primer paso para el incremento de la autonomía y tamaño de los vehículos de motor híbrido o eléctrico. Se sabe que el consumo energético en un coche eléctrico se debe principalmente al peso del vehículo. Por tanto, si éste es más pesado requerirá una batería mayor, la cual cuesta más e invierte más tiempo en la carga y asimismo, provocaría el aumento de la demanda de nuevas y costosas infraestructuras de alto voltaje, adecuadas para la recarga de dichas baterías.

Ante estos retos y de cara al futuro, en 2007 se crea el programa *Vehículo de Acero del Futuro* (FSV- *Future Steel Vehicle*) [4], en el marco de la *Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de Bali*. FSV es un programa global que persigue desarrollar diseños de estructura de acero que reduzcan el peso del vehículo en un 35 % y sus emisiones a lo largo de su ciclo de vida hasta un 70 %. El uso de aceros avanzados de alta resistencia combinados con sistemas de propulsión eléctrica permitirá reducir el peso, las emisiones y mejorar la seguridad sin comprometer el coste del vehículo. Se prevé que los nuevos diseños propuestos en el programa FSV sean introducidos en el sector entre 2015-2020.

De lo que no cabe duda, es que la selección de los materiales apropiados para la fabricación del automóvil resulta primordial en términos del peso del vehículo. En el pasado, se han llevado a cabo cambios innovadores y radicales en el uso de materiales estructurales para vehículos, tales como el uso de aleaciones ligeras de aluminio o el uso masivo de fibra de carbono, fibra de vidrio (GF – *Glass Fiber*) o materiales compuestos (SMC – *Sheet Molding Composite*), con el fin de alcanzar grandes reducciones en peso. La Fig. 2 ilustra el gasto extra que habría que asumir para la sustitución de los materiales que forman parte de los vehículos actuales por otros materiales avanzados. Dichos materiales, por ahora tienen un uso menor dentro de la automoción, pero se espera que vayan teniendo cada vez una aplicabilidad más amplia conforme se desarrollen los procesos de fabricación y su producción no implique un sobre coste excesivo.

Sin embargo, el acero es un material muy apropiado para la fabricación de partes estructurales y relacionadas con la seguridad pasiva del vehículo, aquellas que implican absorción de energía. La robustez, resistencia a la fatiga, la conformabilidad y el precio inclinan la balanza del lado del acero, y además, en la actualidad los aceros avanzados de alta resistencia aportan un nuevo y contundente argumento, y es que una carrocería realizada con aceros de alta resistencia básicamente pesa lo mismo que una equivalente realizada en aluminio. De esta forma, la industria puede aprovechar la oportunidad de emplear la tecnología disponible y alcanzar los objetivos medioambientales dentro del plazo estipulado y a un coste razonable.

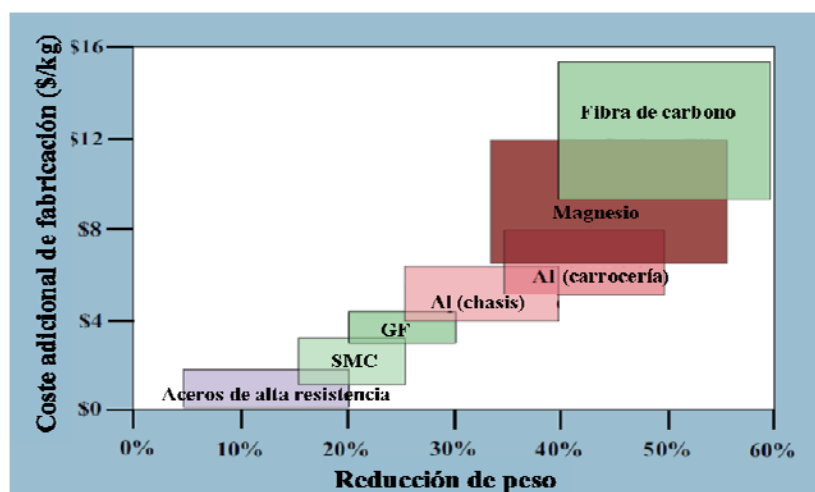


Fig. 2- Sobre coste en el proceso de fabricación del automóvil frente a la reducción en peso alcanzada por el uso de nuevos materiales.

1.3- Aceros Avanzados de Alta Resistencia.

Los aceros que tradicionalmente se han usado en el sector del automóvil se definen como de alta resistencia (HSS - *High Strength Steels*), poseen límites elásticos ($R_{p0,2}$) comprendidos entre 210 y 550 MPa y una resistencia máxima a la tracción (R_m) de entre 270 y 700 MPa. Sin embargo, el programa FSV ha permitido desarrollar aceros avanzados de alta resistencia (AHSS - *Advanced High Strength Steels*) con $R_{p0,2}$ mayores de 550 MPa y con R_m de 700 MPa. La Fig. 3 muestra el valor de R_m de aceros avanzados de ultra-alta resistencia [5], entre los que se incluyen los aceros con austenita retenida o de plasticidad inducida por transformación (TRIP - *Transformation Induced Plasticity*), aceros austeníticos con un contenido alto en manganeso (en adelante Mn) o de plasticidad inducida por maclado (TWIP - *Twinning Induced Plasticity*), aceros duales (DP - *Dual Phase*), y de matriz compleja (CP - *Complex Phase*) y aceros martensíticos (MART), en comparación con las propiedades de aceros convencionales como los aceros libres de intersticiales de baja y alta resistencia (IF - *Interstitial Free*; IF-HS - *Interstitial Free with High Strength*), aceros dulces (MILD), aceros endurecidos por recocido (BH - *Baked Hardening*), aceros al carbono y manganeso (CMn) y aceros microaleados (HSLA - *High Strength Low Alloyed*).

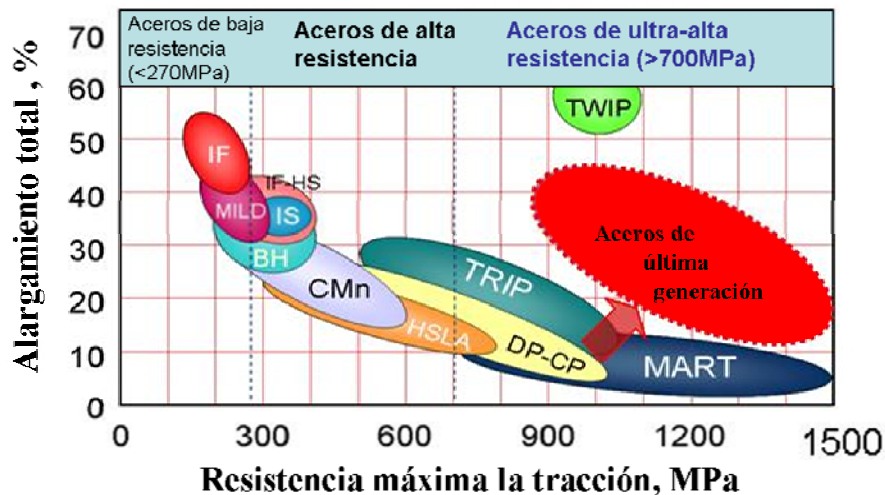


Fig. 3- Propiedades de resistencia máxima a la tracción (R_m) y alargamiento total de aceros avanzados de ultra-alta resistencia en comparación con las propiedades de aceros convencionales de baja y alta resistencia [5].

La principal diferencia entre los aceros convencionales HSS y los nuevos aceros AHSS es su microestructura. Los HSS son monofásicos con una estructura ferrítica, mientras

que los AHSS presentan dos o más fases y pueden contener ferrita, martensita, bainita, y/o austenita retenida en cantidades suficientes para dar lugar a múltiples combinaciones de propiedades mecánicas. Algunos tipos de AHSS tienen una alta capacidad de endurecimiento por deformación dando como resultado unas propiedades óptimas de resistencia y ductilidad nunca antes alcanzadas en aceros convencionales.

Los aceros duales DP, y multifásicos, CP y TRIP, forman parte de la primera generación de aceros AHSS. Son aceros con composiciones químicas muy simples (Fe-C-Mn-Si/Al) cuyas excelentes propiedades mecánicas y de conformabilidad se deben a configuraciones microestructurales específicas que se obtienen mediante recocido continuo del producto laminado en frío o directamente mediante laminación en caliente [6].

La segunda generación de aceros AHSS la constituyen los aceros austeníticos TWIP [7]. Son aceros bajos en carbono (en adelante C) con un contenido de Mn en el rango de 17 al 24 % en peso, y presentan una capacidad de alargamiento excepcional que puede, por ejemplo, alcanzar el 50 % para una resistencia mecánica de 1000 MPa como muestra la Fig. 3.

En la actualidad, una nueva generación de aceros AHSS con microestructuras complejas, mezcla de martensita, bainita y/o austenita retenida que permiten un endurecimiento por transformación, están en desarrollo. Se trata de los aceros martensíticos obtenidos mediante un tratamiento de temple y distribución de C (Q&P - *Quenching and Partitioning*) [8] y los aceros bainíticos libres de carburos (CFB - *Carbide-Free Bainite*) [9]. Estos nuevos aceros AHSS presentan valores de R_m del orden de 1200-1500 MPa y alargamientos del 15 %.

Por último, los aceros bainíticos nanoestructurados de alto contenido en C y silicio (en adelante Si) representan una nueva generación de aceros con alta R_m (1,7-2,2 GPa) y tenacidades excepcionalmente altas [10]. Su alto contenido en C (0,6-1 % en peso) impide su uso como chapa de automóvil, pero sus excelentes propiedades y su estructura nanoescala han despertado un gran interés tecnológico. Las excelentes propiedades de este material se deben principalmente a la formación de placas de ferrita bainítica de pequeño espesor, 20-40 nm. Esta nanoestructura se ha obtenido mediante la descomposición de la austenita a temperaturas anormalmente bajas (150-350 °C). A tales temperaturas la difusión del hierro (en adelante Fe) es inconcebible durante los procesos de transformación bainítica. En este sentido, esta microestructura y su

caracterización a nivel atómico han supuesto una aportación científica de relevancia en la discusión sobre los mecanismos que controlan la transformación bainítica [11].

1.4- Nuevos Aceros Bainíticos Libres de Carburos.

En la práctica, los aceros bainíticos convencionales de alta resistencia no han dado resultados tan satisfactorios como los aceros de temple y revenido, debido a los efectos perjudiciales que produce en la tenacidad del acero la presencia de partículas groseras de cementita en la microestructura bainítica. Sin embargo, la precipitación de cementita durante la transformación bainítica puede evitarse aleando el acero con Si en cantidades de un 1,5 % en peso [12] aproximadamente. El Si presenta muy baja solubilidad en la cementita y retrasa su precipitación en la austenita residual tras la formación de bainita. El C que se expulsa como consecuencia de la formación de la ferrita bainítica, enriquecerá la austenita residual produciéndose así su estabilización hasta la temperatura ambiente. Como se observa en la Fig. 4, el resultado es una microestructura formada por placas muy finas de ferrita bainítica (α_b) separadas por regiones de austenita (γ) enriquecidas en C [13,14].

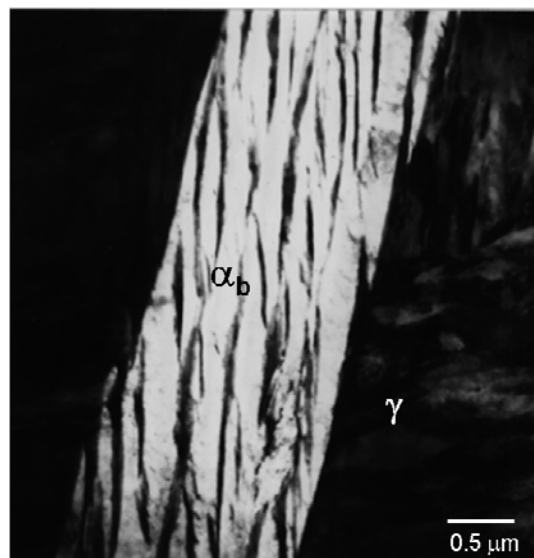


Fig. 4- Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una pluma de bainita libre de carburos, donde α_b es ferrita bainítica y γ es austenita retenida.

Una microestructura de estas características permite alcanzar una combinación óptima de propiedades de resistencia y ductilidad, superando incluso las obtenidas en los aceros AHSS de primera generación, con un coste de aleación inferior a los aceros TWIP [15]. La resistencia de estas nuevas microestructuras procede, principalmente, del tamaño ultrafino de las placas de ferrita bainítica, con un espesor de $\sim 0,1 \mu\text{m}$. Este espesor determina el recorrido libre medio de las dislocaciones y, por tanto, el tamaño de grano efectivo de la microestructura. Por otro lado, las láminas de austenita, al tratarse de una fase dúctil y encontrarse dispersas entre las placas de ferrita bainítica, juegan un papel fundamental en las propiedades de ductilidad del acero [16]. Son, además, mecánicamente estables debido a su alto contenido en C, permitiendo así alcanzar valores significativos de alargamiento mediante un aumento progresivo del endurecimiento por trabajado del material. Esto se debe a que la austenita transforma a martensita bajo la acción de la deformación plástica, mediante el efecto de plasticidad inducida por transformación o efecto TRIP.

Sin embargo, la microestructura de bainita libre de carburos no satisface en algunas ocasiones todas sus expectativas. Ello se debe a la inestabilidad de la austenita cuando se presenta en la microestructura en forma de grandes bloques atrapados entre las plumas de bainita [16]. Estos bloques de austenita, bajo la influencia de pequeñas tensiones, tienden a transformarse en martensita de alto contenido en C que producen un efecto fragilizador en la microestructura [17]. Por el contrario, y como ya se ha mencionado, las regiones delgadas de austenita que quedan atrapadas entre las placas de ferrita de las plumas de bainita, son mucho más estables no sólo por su alta concentración en C, sino además por el constreñimiento que ejercen las propias placas de ferrita bainítica, pudiendo incluso inhibir la transformación martensítica. Por tanto, el éxito de estas microestructuras pasa por la reducción de la cantidad de austenita retenida en forma de bloque, así como en el aumento de la estabilidad térmica y mecánica de las láminas de austenita.

Recientemente, mediante el uso de modelos basados en la teoría displaciva de la reacción bainítica, se han diseñado diversos aceros bainíticos libres de carburos [9], que pueden ser empleados con éxito para chapa de automóvil laminada en caliente. Estos aceros presentan una excelente combinación de resistencia-ductilidad, aunque todavía se deben evaluar otras propiedades de uso, tales como conformabilidad y su soldabilidad [18]. Sin embargo, los avances y éxitos parciales logrados hasta la fecha han sentado las

bases del futuro diseño de aceros bainíticos libres de carburos, lo cual ha sido posible gracias al desarrollo de teorías sobre los mecanismos que controlan la transformación bainítica, el estudio de los diferentes procesos que tienen lugar durante la transformación y la caracterización microestructural mediante el empleo de técnicas de resolución atómica.

1.5- La transformación bainítica en aceros.

El diagrama temperatura-tiempo-transformación (TTT) de la mayoría de los aceros presenta un rango de temperaturas intermedias en el que la austenita no transforma ni a perlita, ni a martensita. En su lugar se forma una microestructura compuesta por placas o láminas de ferrita y una segunda fase que puede ser cementita, austenita o martensita, dependiendo de la composición química del acero y la temperatura de transformación. Este constituyente de transformación intermedia es comúnmente conocido como bainita. Davenport y Bain [19] descubrieron esta microestructura cuando estudiaban la descomposición isotérmica de la austenita. La bainita también se puede obtener a partir de tratamientos anisotérmicos a velocidades intermedias, demasiado rápidas para formar perlita y muy lentas para producir martensita. La bainita es un constituyente en forma de pluma cuyos detalles microestructurales sólo se pueden resolver mediante microscopía electrónica, ver la Fig. 5 [20]. Una pluma de bainita (fase oscura en la micrografía óptica de la Fig. 5.a) está formada por diferentes placas o láminas de ferrita bainítica, como revelan en detalle las correspondientes imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (en adelante TEM, del inglés *Transmission Electron Mycroscopy*) de las Fig. 5.b y Fig. 5.c. Las placas o láminas de ferrita bainítica que conforman una pluma de bainita, también denominadas subunidades, comparten una misma orientación cristalográfica con respecto a la fase austenita de la que provienen [21].

Para discriminar entre la morfología de placa o lámina de las subunidades de ferrita se requiere de una caracterización tridimensional de la microestructura. Como se ilustra en las imágenes de microscopía de haz de iones focalizados (FIB - *Focused Ion Beam*) de la Fig. 6, la subunidad de ferrita con forma de lámina (*lath-like* en la literatura inglesa) se representa como un paralelepípedo recto con las dos dimensiones menores iguales [22], mientras que la ferrita con forma de placa (*plate-like* en la literatura inglesa) se

representa geométricamente cómo un paralelepípedo recto con las dos dimensiones mayores iguales. Esta última, se forma principalmente a partir de austenita con un alto límite elástico, a bajas temperaturas de transformación y en aceros con un contenido alto en C [23].

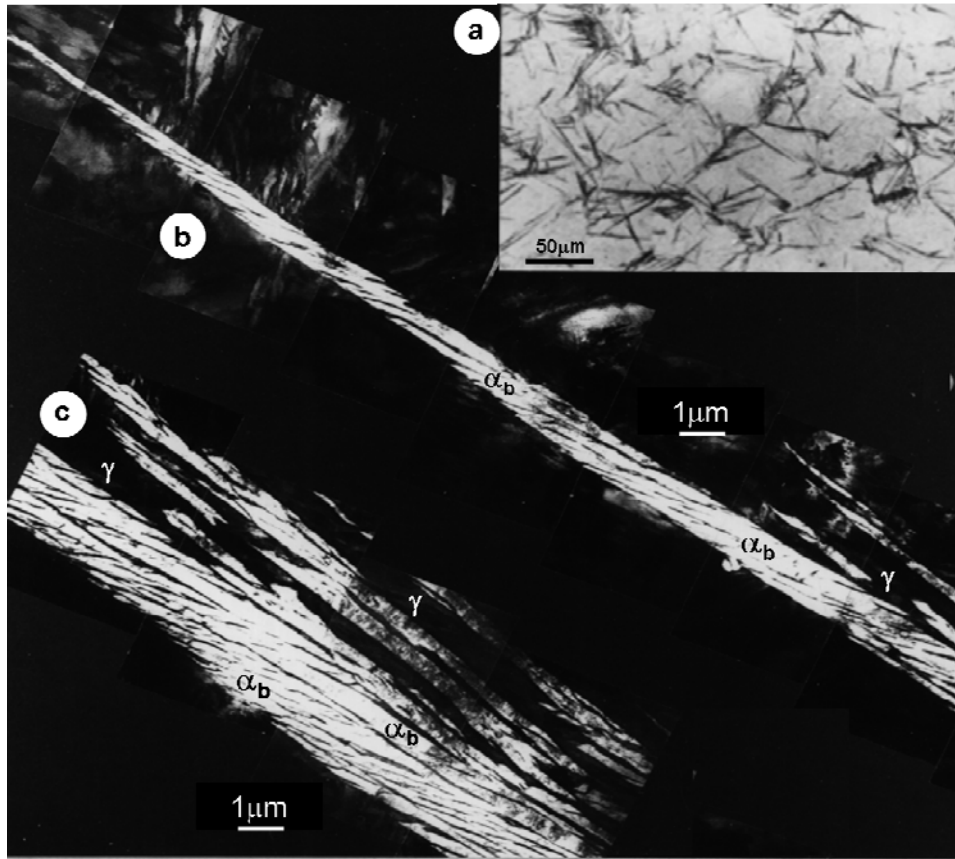


Fig. 5- Microestructura bainítica en un acero con un contenido medio en C y un alto contenido en Si (Fe-0,43C-2Si-3Mn % en peso): (a) micrografía óptica que muestra las plumas de bainita a pocos aumentos en una matriz de martensita; (b) y (c) imágenes de microscopía electrónica de transmisión de campo claro mostrando una pluma de bainita formada por ferrita bainítica (α_b) y austenita (γ) [20].

Por otro lado, dependiendo de la temperatura de transformación y atendiendo a la naturaleza de las segundas fases que conforman junto con la ferrita las plumas bainíticas, podemos distinguir dos morfologías diferentes de bainita, bainita superior y bainita inferior [24]. Cuando las subunidades de ferrita bainítica contienen precipitados de cementita en su interior, la bainita se denominada bainita inferior. Si por el contrario, la cementita precipita entre las placas o lajas de ferrita, y el interior de las mismas está libre de carburos, la microestructura bainítica se denomina bainita superior.

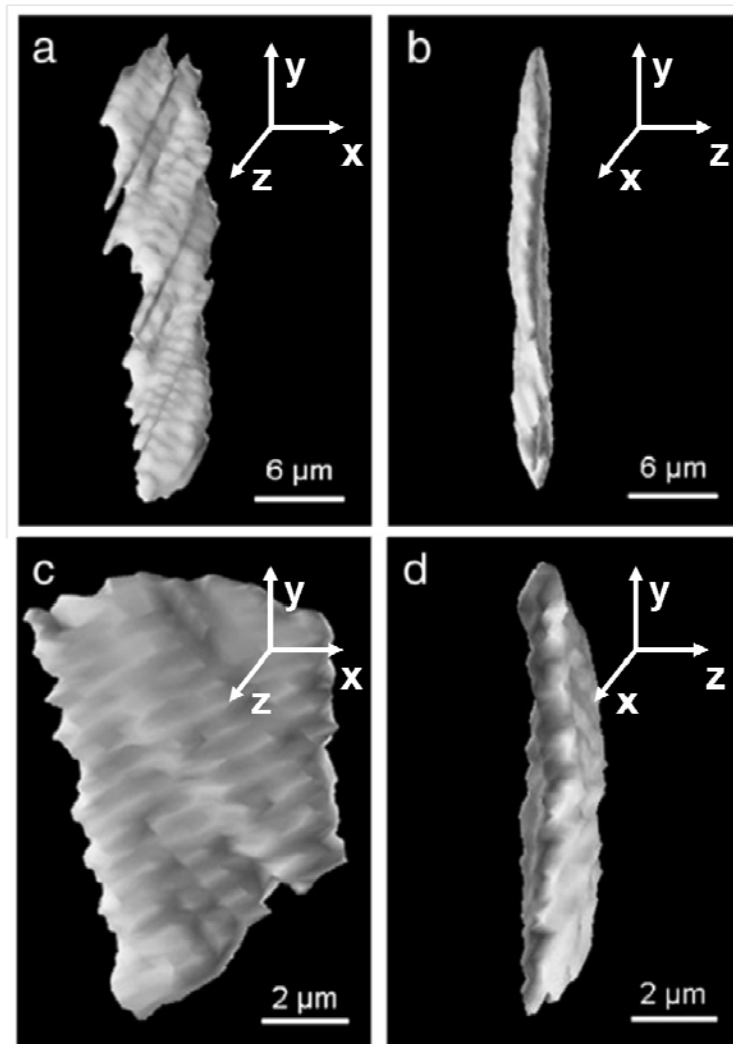


Fig. 6- Imágenes de microscopía de haz de iones focalizados (FIB - *Focused Ion Beam*) que ilustran la reconstrucción en 3D de ferrita bainítica: (a) y (b) en forma de laja; y (c) y (d) en forma de placa [22].

La bainita superior se forma a mayores temperaturas que la bainita inferior, sin embargo ambas morfologías conllevan procesos similares de transformación. En ambos casos, la reacción se inicia con la nucleación de las placas de ferrita bainítica en las fronteras de grano austenítico, y su crecimiento es controlado por un mecanismo displacivo de transformación, de tal manera que durante la reacción el movimiento individual de los átomos de Fe que conforman la red cristalina es inferior a un espaciado interatómico. Este tipo de transformación está acompañada por una deformación de cizalla, muy similar a la observada durante la transformación martensítica [25].

Sin embargo, la bainita superior e inferior se forma a temperaturas relativamente altas, comparadas con las de formación de martensita, por lo que la austenita, cuyo $R_{p0.2}$

disminuye cuando la temperatura de formación aumenta, es capaz de acomodar plásticamente dicha deformación asociada a la transformación [26]. El incremento local en la densidad de dislocaciones causado por la relajación plástica de la austenita, bloquea el movimiento de la intercara de transformación y detiene así, el crecimiento de las placas de ferrita bainítica, de tal forma que el tamaño alcanzado por cada subunidad es mucho menor que el del grano austenítico previo. La imagen de microscopía electrónica de transmisión de campo claro de la Fig. 7 ilustra la alta densidad de dislocaciones presente en la ferrita bainítica cerca a la intercara ferrita/austenita.

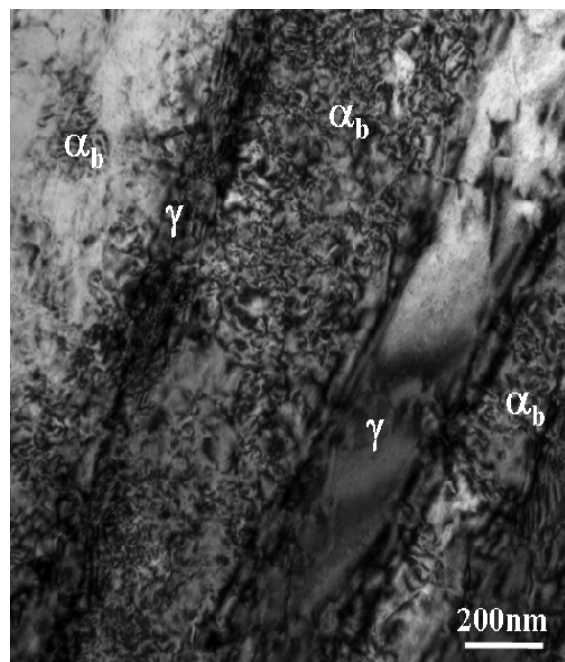


Fig. 7- Imagen de microscopía electrónica de transmisión en campo claro mostrando intensa maraña de dislocaciones en la intercara ferrita/austenita en una microestructura bainítica; α_b es ferrita bainítica y γ es austenita retenida.

Al igual que en la martensita, la ferrita bainítica crece sobresaturada en C, sin embargo debido a la alta movilidad del C y a las temperaturas de formación de estas microestructuras, el C es capaz de difundir a la austenita de alrededor y posteriormente precipitar entre las subunidades de ferrita. La microestructura resultante se denomina bainita superior y está formada por placas de ferrita bainítica separadas por partículas de cementita. La micrografía de la Fig. 8.a muestra un ejemplo de bainita superior formada a 500°C en un acero con un contenido medio en C y bajo contenido en Si (Fe-0,3C-0,2Si-1,2Mn % en peso).

Si el acero presenta en su composición una cantidad suficiente de elementos inhibidores de la formación de cementita (como Si o aluminio, Al), entonces es posible suprimir la precipitación de carburos en austenita durante la transformación, de tal forma que se obtendría una microestructura de bainita superior compuesta de ferrita bainítica y austenita retenida, la anteriormente definida como bainita libre de carburos. La bainita libre de carburos puede contener martensita, si la austenita residual transforma durante el enfriamiento a temperatura ambiente. La micrografía de la Fig. 8.b muestra un ejemplo de morfología de bainita libre de carburos formada a 300°C en un acero Fe-1C-1,5Si-2Mn % en peso. Otros ejemplos de esta microestructura han sido mostrados en las Figs. 4, 5 y 7.

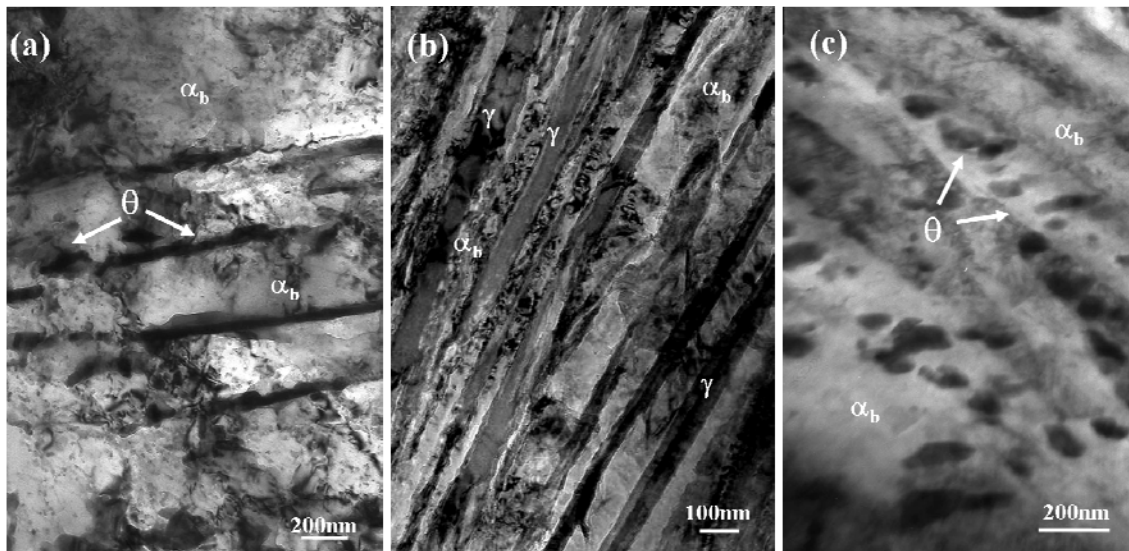


Fig. 8- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión en campo claro mostrando detalles microestructurales de diferentes morfologías de bainita: (a) bainita superior formada a 500 °C en un acero Fe-0,3C-0,2Si-1,2Mn % en peso; (b) bainita libre de carburos formada a 300 °C en un acero Fe-1C-1,5Si-2Mn % en peso; (c) bainita inferior formada a 375 °C en un acero Fe-0,3C-0,2Si-1,2Mn % en peso.

A temperaturas próximas a la temperatura de transformación martensítica (M_s), se reduce la movilidad del C de tal forma que no todo es capaz de difundir a la austenita, produciéndose la precipitación de carburos dentro y entre las placas de ferrita bainítica. La micrografía electrónica de la Fig. 8.c muestra la microestructura formada a 375°C en un acero Fe-0,3C-0,2Si-1,2Mn % en peso, denominada bainita inferior y formada por placas de ferrita bainítica con cementita entre las placas y en su interior.

1.5.1- Controversia sobre la naturaleza de la transformación bainítica.

Es importante mencionar que no toda la comunidad científica está de acuerdo con la descripción anterior de la transformación bainítica. Durante décadas ha habido un profundo debate [27- 31] sobre el carácter displacivo [32,20] o reconstructivo [33,34] de la transformación. El esquema de la Fig. 9 ilustra las diferencias en la red cristalina asociadas a ambos mecanismos de transformación.

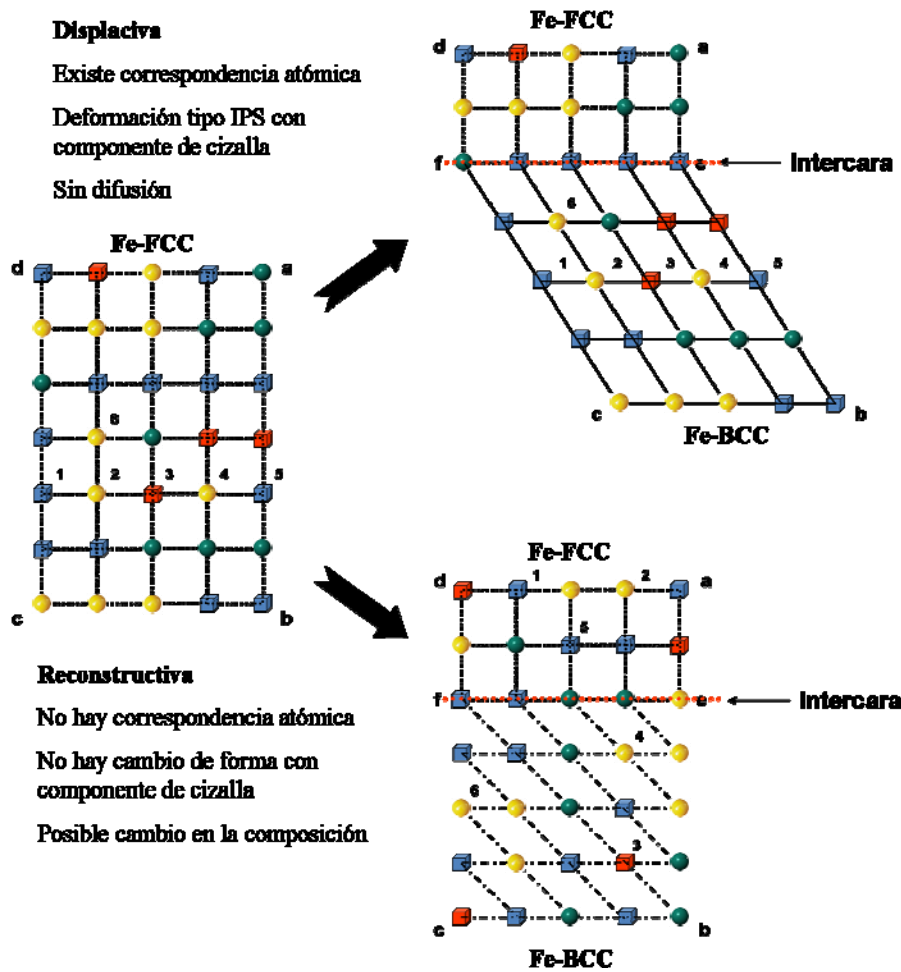


Fig. 9- Esquema de los cambios que tienen lugar en la red cristalina durante transformaciones reconstructivas y displacivas [35].

La teoría reconstructiva de la transformación bainítica considera que las placas de ferrita bainítica se forman por el movimiento de átomos activados térmicamente y crecen mediante la migración lateral de terrazas o repisas de crecimiento en las caras frontales de una intercara completa o parcialmente coherente [36,37]. De acuerdo con este mecanismo, se requiere de movimientos atómicos de largo alcance y por tanto la

transformación estará controlada por procesos de difusión de elementos sustitucionales. En este sentido, la ferrita bainítica crece bajo condiciones de equilibrio local y la composición en C de la austenita al final de la transformación corresponde al definido por la línea teórica de separación entre las regiones de transformación $\gamma/(\alpha+\gamma)$, también conocida como línea Ae_3 , del diagrama de equilibrio de la Fig. 10.

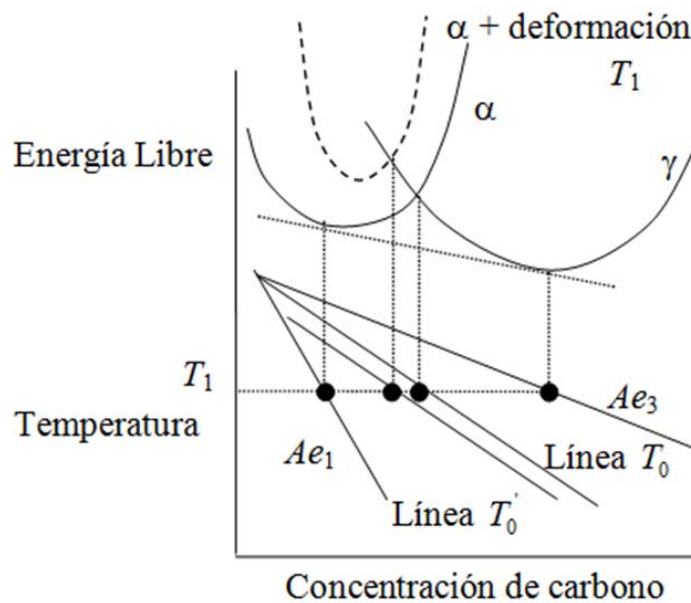


Fig. 10- Determinación termodinámica de las líneas de solubilidad del diagrama Fe-C: Ae_1 indica la composición de la ferrita en equilibrio con la austenita, que corresponde a la línea teórica de separación entre las regiones $\alpha(\gamma+\alpha)$; Ae_3 indica la composición de la austenita en equilibrio con la ferrita, es decir, la línea teórica de separación entre las regiones $(\gamma+\alpha)/\gamma$; T_0 y T'_0 indican la composición de austenita para la cual la energía libre de Gibbs de la austenita y de la ferrita presentan el mismo valor ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$). La línea T'_0 considera la energía de deformación asociada a la transformación bainítica en el cálculo de energía libre de Gibbs de la ferrita.

Por otro lado, la teoría displaciva considera que la transformación tiene lugar por el movimiento coordinado de los átomos a través de la intercara. Las posiciones de átomos vecinos más próximos no se modifican durante la transformación, produciéndose una correspondencia entre la red cristalina de ambas fases, y macroscópicamente, un cambio de forma identificado como una deformación de plano invariante (IPS - *Invariant Plane Strain*) con una componente de cizalla. La intercara migra a través del movimiento de dislocaciones de tal forma que no requiere de procesos de difusión. En este sentido, la ferrita crece con la misma composición de elementos sustitucionales que la austenita de la que proviene y sobresaturada en C. Los procesos de difusión de C, no inhibidos a las

temperaturas de transformación bainítica, provocan la descarburación de la ferrita y el correspondiente enriquecimiento de la austenita adyacente. A medida que la transformación avanza, la austenita se enriquece progresivamente, hasta que su contenido en C alcanza el valor dado por la línea de transformación T_o , por encima de la cual la transformación de austenita a ferrita de la misma composición no es termodinámicamente posible, ver Fig. 10 y la transformación se detiene. A este fenómeno se le denomina reacción incompleta, ya que la transformación concluye antes de que la austenita alcance el equilibrio.

El fenómeno de reacción incompleta.

El fenómeno de reacción incompleta se define como el cese temporal de la formación de ferrita bainítica antes de que se alcance la fracción de fase transformada que indica la regla de la palanca en ausencia de precipitación de carburos [38]. La transformación se detiene incluso cuando disponemos de austenita por transformar con un contenido en C inferior a la indicada por el equilibrio, la línea Ae_3 , pero próximo al valor dado por las curvas T_o o T'_o del diagrama de la Fig. 10. Para una temperatura dada, ambas curvas, T_o y T'_o representan el contenido en C de la austenita para el que la energía libre de Gibbs de la austenita y de la ferrita, de la misma composición química tiene el mismo valor ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$). Por otro lado, la curva T'_o considera la energía de deformación asociada a la transformación bainítica (400 J mol^{-1}) [25] en el cálculo de energía libre de Gibbs de la ferrita (Fig. 10), desplazando la condición de $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0$ a concentraciones de C menores que los valores dados por la curva T_o , en ausencia de la energía de deformación. Como ya se ha anticipado, por encima de dicho contenido en C, la transformación adifusional de austenita a ferrita de la misma composición conllevaría un aumento de la energía libre de Gibbs del sistema ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} > 0$) como ilustra el diagrama de la Fig. 10, lo cual no es termodinámicamente posible.

En este sentido, la determinación del contenido de C de la austenita al final de la transformación bainítica y en ausencia de precipitación en aceros aleados con elementos inhibidores de la formación de cementita (como Si o Al), ha sido tradicionalmente una de los métodos más usados para validar experimentalmente, aunque de forma indirecta, el carácter adifusional del crecimiento de la ferrita bainítica. Chang y Bhadeshia [39] determinaron mediante análisis de difracción de rayos X el contenido en C de la

austenita al final de la transformación bainítica en ocho aceros con composiciones químicas diferentes y en el rango de aleación Fe-(0,1-0,3) C-(1,6-2,1) Si-(2-2,2) Mn-(0-2) Cr-(0-2) Ni % en peso. En la Fig. 11 se comparan los resultados obtenidos frente al contenido en C de la austenita de acuerdo a las líneas teóricas Ae_3 , T_o y T'_o .

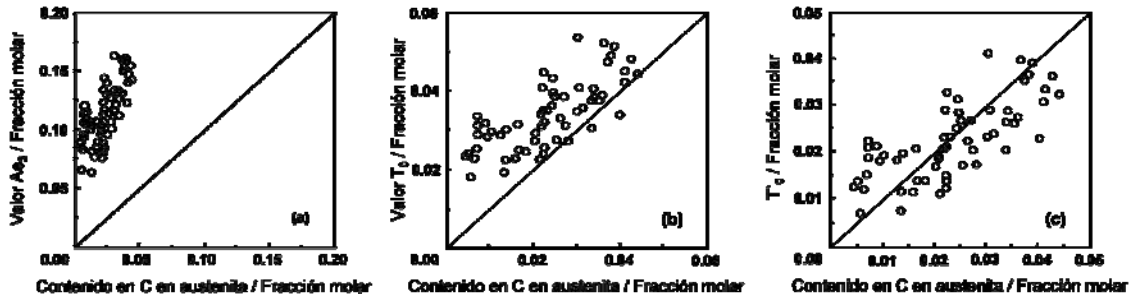


Fig. 11- Concentración de C en austenita determinada mediante análisis de difracción de rayos X en diferentes aceros transformados a bainita. Valores experimentales son comparados con los límites termodinámicos (a) Ae_3 , (b) T_o y (c) T'_o .

Los resultados muestran que el contenido en C de la austenita al final de la transformación bainítica siempre es inferior al valor indicado por el equilibrio, algo más próximos a los valores de la línea T_o y en gran acuerdo con los de la línea T'_o (Fig. 11.c). Estos resultados de distribución de C al final de la transformación confirman el fenómeno de reacción incompleta como una consecuencia indirecta del carácter adifusional del crecimiento de la ferrita en la reacción bainítica.

Sin embargo, Aaronson y colaboradores [40] explicaron el cese temporal de formación de ferrita durante la transformación bainítica mediante fenómenos de arrastre de soluto a través de la intercara y el solapamiento de gradientes de difusión de C entre placas de ferrita muy próximas. Una alta segregación de átomos de Mn, Cr y Mo podría dificultar el avance de la intercara ferrita/austenita y así retardar la cinética de crecimiento de la ferrita durante la reacción.

Bhadeshia y Waugh [41] estudiaron mediante microscopía de campo iónico (FIM - *Field Ion Microscopy*) y análisis de sonda atómica de 1D (1D *Atom Probe*) la intercara ferrita/austenita en un acero con un contenido medio en C y alto en Si (Fe-0,4C-2Si % en peso) transformado a bainita a 350 °C. Las imágenes de la Fig. 12 muestran la distribución de soluto (Fe, Si y C) a través de la intercara ferrita/austenita. La ausencia de distribución de elementos sustitucionales (Fe y Si) o segregación de soluto en las proximidades de la intercara en las Fig. 12.a y 12.b descarta cualquier evidencia de

procesos de transformación reconstructivos o fenómenos de arrastre de soluto que pudieran controlar el avance de la transformación bainítica. Los resultados en Fig. 12.c confirman que sólo el C es capaz de difundir durante la transformación bainítica, pero estos resultados no permiten confirmar la sobresaturación en C de la ferrita durante su crecimiento.

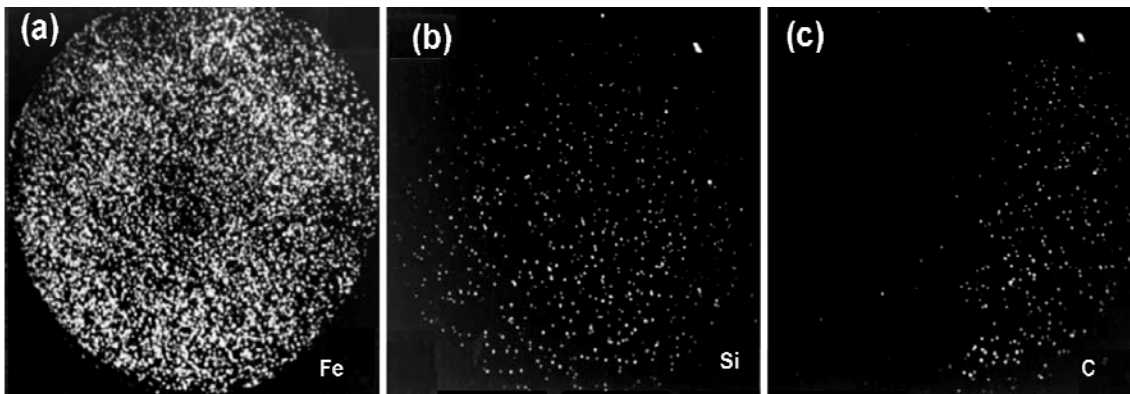


Fig. 12- Imágenes de iones evaporados obtenida mediante sonda atómica mostrando la distribución de átomos de (a) Fe, (b) Si y (c) C a través de la intercara ferrita/austenita durante la transformación bainítica a 350°C de un acero Fe-0,4C-2Si % en peso.

El trabajo de Bhadeshia y Waugh [41] representa un hito importante en el estudio de la transformación bainítica, porque demuestra sin lugar a dudas que la transformación tiene lugar sin provocar desplazamiento de los átomos sustitucionales de la red cristalina. La comprobación definitiva del carácter displacivo de la transformación se produjo unos años después cuando Swallow y Bhadeshia [26], caracterizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) el relieve generado sobre una superficie pulida durante la transformación bainítica, determinando así la deformación de cizalla asociada a la transformación.

Sobresaturación de carbono en la ferrita.

Una vez confirmado el carácter displacivo de la transformación, el debate sobre la transformación deriva hacia el papel que juega el C en los procesos de crecimiento de la ferrita bainítica, ya que una transformación displaciva no siempre implica la ausencia de procesos de difusión de intersticiales. Un claro ejemplo, es la transformación Widmanstätten, donde la nueva fase se forma con una correspondencia directa con la

red cristalina de la fase de la que proviene, y por una deformación de plano invariante (IPS) con una componente de cizalla [42-44].

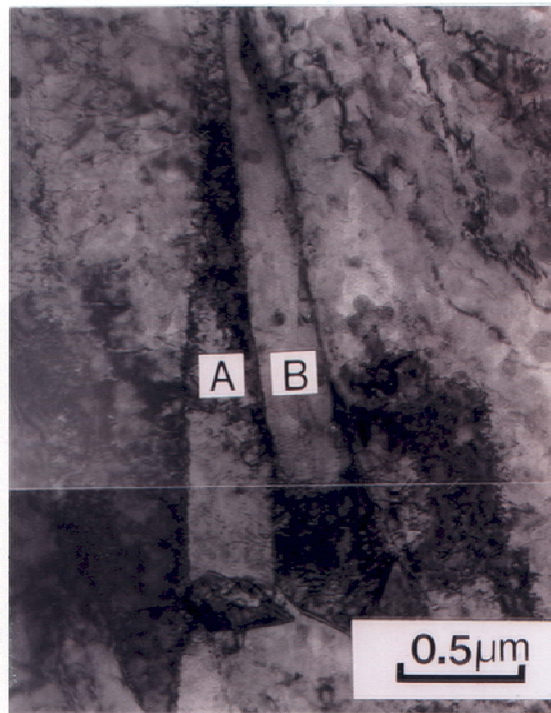


Fig. 13- Imagen de microscopía electrónica de transmisión en campo claro mostrando las dos placas de ferrita que conforman la ferrita Widmanstätten [45].

No obstante, la ferrita Widmanstätten transforma a temperaturas próximas a Ae_3 donde el subenfriamiento, y por tanto la fuerza motriz para la transformación, no es suficiente para soportar la energía asociada a la formación de una única placa. De esta forma, y con el fin de reducir la energía de deformación necesaria para su formación, se produce el crecimiento simultáneo y cooperativo de dos placas adyacentes cuya variantes cristalográficas les permiten acomodar mutuamente la deformación de forma de ambas placas, como se muestra en la Fig. 13 [45]. Por otra parte, el crecimiento tiene lugar en condiciones de paraequilibrio, es decir, sin redistribución de átomos sustitucionales, aunque permitiéndose la difusión de átomos intersticiales [46]. Asimismo, el avance de la intercara y el ritmo de crecimiento de la transformación son controlados por la difusión de C en la ferrita. Hay autores [47] que describen la transformación bainítica de forma análoga a la transforma Widmanstätten, ignorando las pruebas experimentales que confirman el fenómeno de reacción incompleta en la transformación bainítica.

Para poder verificar si existe alguna diferencia entre los procesos que controlan el crecimiento de ferrita Widmanstätten y ferrita bainítica es necesario comprobar si el

crecimiento de la ferrita bainítica está controlado por procesos de difusión de C, o por el contrario crece sobresaturada en C, lo que denota su carácter adifusional.

Mediante una sonda atómica de 1D Stark *et al.* [48] determinaron la composición de diferentes placas de ferrita y austenita de un acero Fe-0,3C-2,2Si-2,8Mn-0,5Mo % en peso, transformado a diferentes temperaturas (370-410°C). Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1- Análisis de sonda atómica 1D de la aleación Fe-0,3C-2,2Si-2,8Mn-0,5Mo % en peso, con una microestructura de ferrita bainítica y austenita.

C°	Min.	Fase	C, at. %	Mo, at. %	Si, at. %	Mn, at. %
410	30	γ	1,10 ± 0,15	0,71 ± 0,12	7,00 ± 0,40	1,90 ± 0,20
410	30	γ	1,40 ± 0,08	0,30 ± 0,04	4,10 ± 0,15	3,00 ± 0,13
410	30	γ	2,30 ± 0,17	0,56 ± 0,08	4,50 ± 0,24	3,10 ± 0,20
410	30	γ	1,20 ± 0,10	0,27 ± 0,05	3,90 ± 0,20	2,60 ± 0,14
410	30	γ	2,00 ± 0,12	0,41 ± 0,05	3,80 ± 0,16	3,00 ± 0,14
410	30	α	0,72 ± 0,05	0,41 ± 0,04	4,90 ± 0,08	2,50 ± 0,10
385	210	γ	2,80 ± 0,19	0,41 ± 0,07	3,80 ± 0,22	2,10 ± 0,17
385	210	γ	2,90 ± 0,54	1,00 ± 0,33	6,70 ± 0,80	2,80 ± 0,53
385	210	γ	4,90 ± 0,60	0,70 ± 0,23	4,70 ± 0,58	3,80 ± 0,54
385	210	α	0,87 ± 0,11	0,39 ± 0,07	4,20 ± 0,23	2,30 ± 0,17
385	210	α	0,08 ± 0,06	0,32 ± 0,12	4,70 ± 0,43	2,90 ± 0,34
385	210	α	0,30 ± 0,05	0,40 ± 0,06	3,80 ± 0,17	3,40 ± 0,16
375	180	γ	2,20 ± 0,07	0,20 ± 0,05	3,40 ± 0,20	2,80 ± 0,20
375	180	γ	2,10 ± 0,30	0,30 ± 0,13	3,80 ± 0,40	2,60 ± 0,36
375	180	α	0,10 ± 0,10	0,50 ± 0,15	3,90 ± 0,40	2,20 ± 0,30
370	30	γ	2,40 ± 0,60	0,64 ± 0,32	6,10 ± 1,00	3,00 ± 0,70
370	30	α	0,64 ± 0,15	0,46 ± 0,13	4,70 ± 0,40	2,20 ± 0,30
370	30	α	0,67 ± 0,11	0,83 ± 0,12	6,00 ± 0,33	2,60 ± 0,22
370	30	α	0,98 ± 0,12	0,66 ± 0,10	6,00 ± 0,30	3,30 ± 0,21

El microanálisis a nivel atómico de microestructuras bainíticas demostraba la ausencia de distribución de elementos sustitucionales como Mo, Si y Mn durante la transformación, confirmando el trabajo de Bhadeshia y Waugh [41]. Asimismo, las medidas de C en austenita permitieron validar el fenómeno de reacción incompleta (línea T'_{α}) con una técnica de microanálisis alternativa a la difracción de rayos X. Por otro lado, un alto contenido de C en la ferrita (0,08-0,98 % en peso), mucho más alto del que indica el paraequilibrio (~0,03 % en peso), fue detectado a todas las temperaturas

de transformación, demostrando cierta sobresaturación de C en la ferrita y especialmente significativa a 370 y 410 °C. Sin embargo, la baja capacidad de evaporación y el limitado campo de análisis de los equipos de tomografía de sonda atómica de los años 80, impidieron precisar si el exceso de C en la ferrita detectado correspondía a C en solución sólida o si por el contrario estaba atrapado en defectos.

Zhang y Kelly [49] también observaron sobresaturación de C en la ferrita a partir de medidas del parámetro de red de la ferrita mediante patrones de Kikuchi de difracción de haz convergente en microscopía electrónica de transmisión. La Fig. 14 muestra un patrón típico de Kikuchi de ferrita bainítica. El círculo en el esquema correspondiente de la Fig. 14.b muestra uno de los triángulos seleccionados para la determinación del parámetro de red. Los índices de las líneas más oscuras del esquema definen los planos cristalográficos. La alta densidad de dislocaciones en la ferrita dificultó la obtención de patrones Kikuchi suficientemente nítidos, pero se pudo determinar un contenido de C de 0,23 % en peso en la ferrita bainítica de un acero Fe-0,4C-1,7Si-1Mn-0,5Mo-1,5Cr en % en peso, transformado a 310°C.

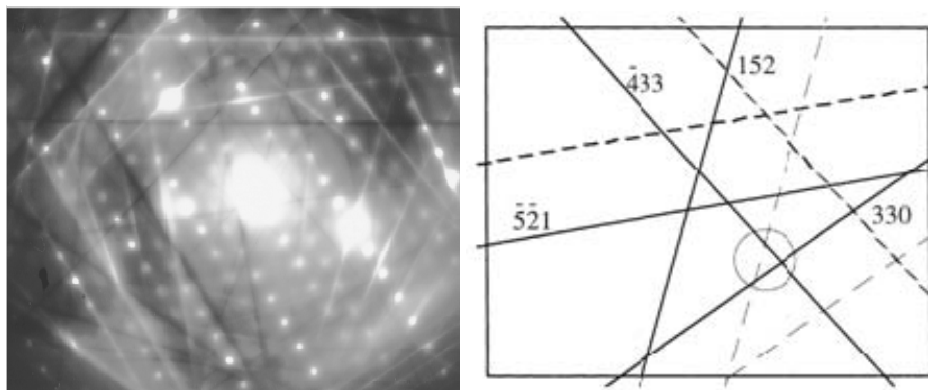


Fig. 14- Patrón de Kikuchi de difracción de haz convergente en microscopía electrónica de transmisión de ferrita bainítica en un acero Fe-0,4C-1,7Si-1Mn-0,5Mo-1,5Cr en % en peso, transformado a 310°C [49].

Desde el descubrimiento de la bainita [19] la gran dificultad para determinar el contenido en C de la ferrita bainítica libre de dislocaciones o de cualquier otro defecto microestructural ha provocado que se mantuviera durante varias décadas la controversia sobre los mecanismos que controlan el crecimiento de las placas de ferrita bainítica. Sin embargo, el desarrollo de técnicas avanzadas de microanálisis y el diseño de aleaciones modelo nos brindan nuevas oportunidades para determinar los mecanismos de

transformación de uno de los productos de descomposición más complejos de la austenita en aceros.

1.5.2- Deformación de cizalla asociada a la transformación bainítica.

Para poder transformar Fe con una red cúbica centrada en las caras (Fe-FCC, austenita) en una red cúbica centrada en el cuerpo (Fe-BCC, ferrita) sin procesos de difusión es necesario deformar la red FCC mediante una contracción del 20 % en el eje z y una dilatación del 12 % a lo largo de los ejes x e y; es lo que se conoce como deformación de Bain [50]. La Fig. 15 muestra un esquema de las relaciones cristalográficas entre la austenita y la martensita. Sin embargo, la deformación de Bain no da lugar a una deformación de plano invariante como se observa macroscópicamente [51-53], es necesario aplicar una deformación de red invariante, que puede ser un deslizamiento o maclado, con el fin de modificar el cambio de forma en una deformación de plano invariante sin alterar la estructura, como se esquematiza en la Fig. 16 [54].

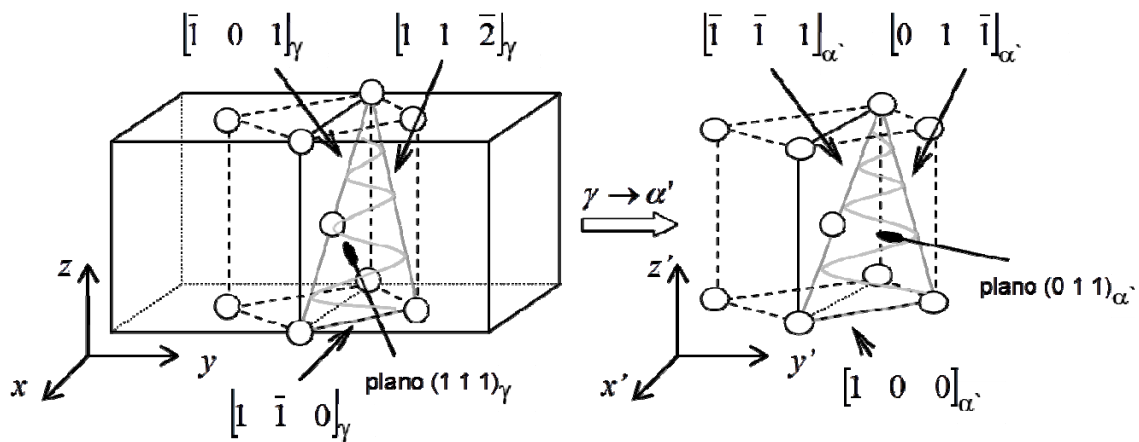


Fig. 15- Correspondencia cristalina entre austenita y martensita resultante de la deformación de Bain asociada a la transformación martensítica. γ se refiere a la austenita y α' corresponde a martensita [54].

La formación de una placa de martensita sobre una superficie inicialmente pulida produce un relieve superficial, característica de una deformación de plano invariante, constituida por una componente de cizalla y una dilatación normal al plano de hábito. Del mismo modo que en la transformación martensítica, la formación de placas de

ferrita bainítica en una matriz pulida de austenita da lugar a una elevación de la superficie, observable y medible mediante AFM, cómo muestran las imágenes de la Fig. 17 realizadas por Peet y Bhadeshia [55] en un acero Fe-0,8C-1,6Si-2Mn-1,3Cr % en peso transformado a 200 °C.

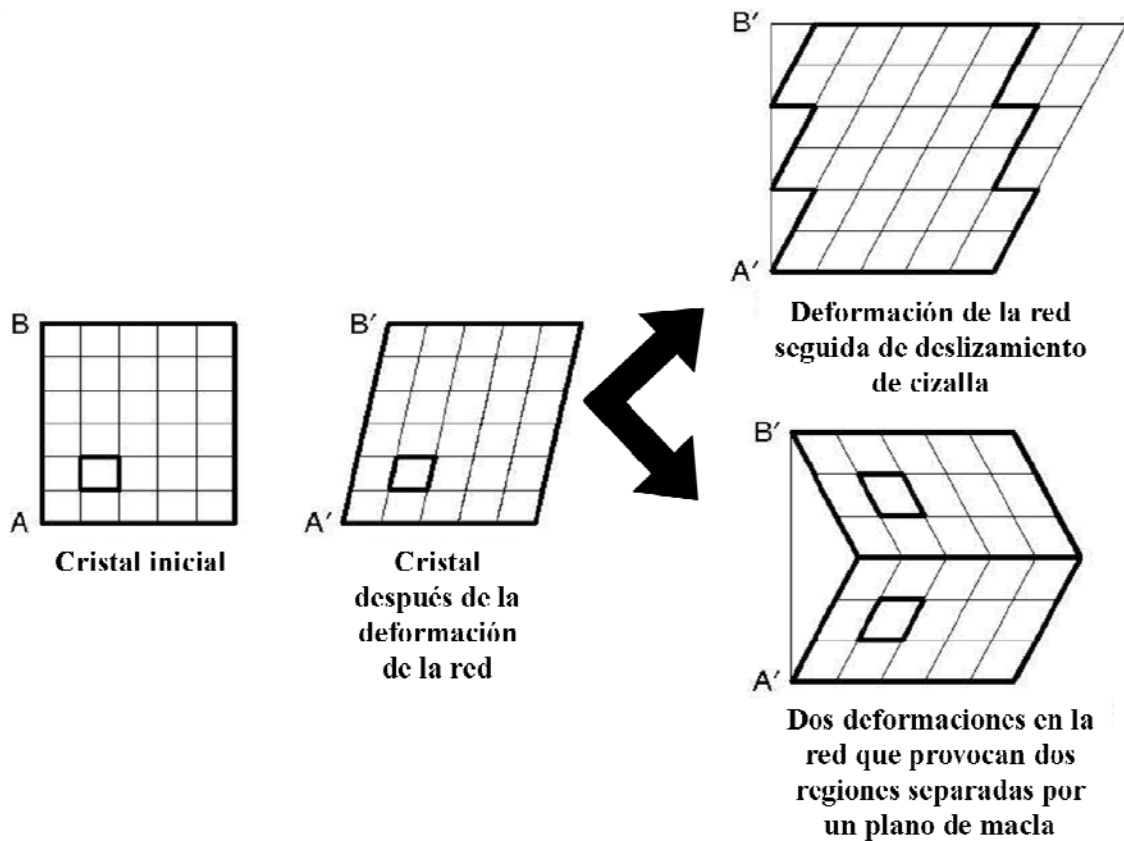


Fig. 16- Esquema de deformación de plano invariante resultante de una deformación de cizalla y posterior deformación de red invariante, que puede ser un deslizamiento o maclado, necesario para corregir el cambio de forma en una deformación de plano invariante sin alterar la estructura [55].

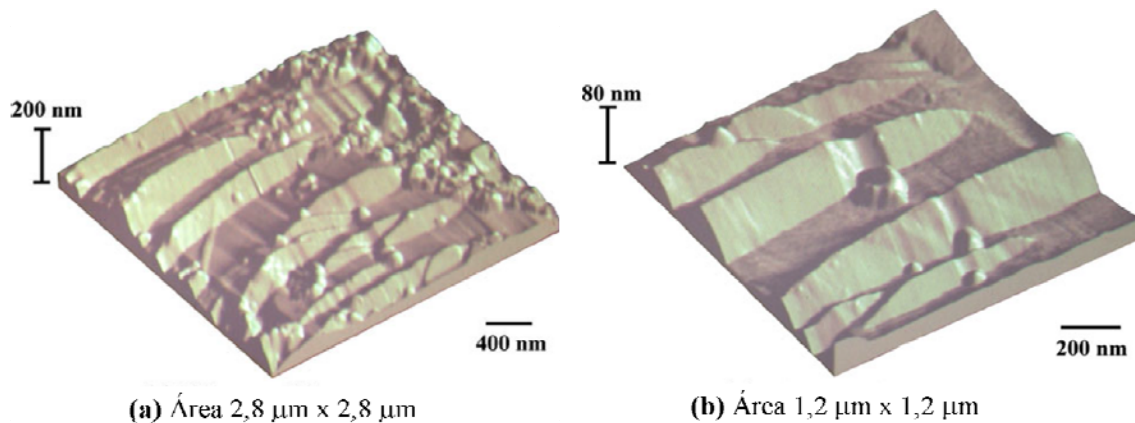


Fig. 17- Imágenes de microscopía de fuerza atómica mediante método de contacto ilustrando el relieve superficial asociado a la formación de placas de ferrita bainítica en una matriz pulida de austenita [55].

Swallow y Bhadeshia [26] determinaron la componente de cizalla de la deformación asociada a la transformación bainítica en un acero Fe-0,2C-2Si-2Mn-1Ni % en peso transformado a 350 °C. Para ello emplearon perfiles topográficos de la intercara ferrita/austenita, como el mostrado en la Fig. 18.a, correspondientes al relieve superficial derivado de la formación de bainita. La componente de cizalla de la deformación observada presentaba valores aparentes comprendidos entre 0,18-0,26, muy próximos a los valores de cizalla que predice la teoría cristalográfica fenomenológica de la transformación martensítica (0,22-0,24) [56,57], pero más altos que el valor 0,13 determinado mediante microscopía óptica [58,59] y por tanto correspondiente a la deformación de forma promedio del cambio de forma de toda una pluma bainítica, no de subunidades individuales de ferrita, no distinguibles mediante dicha técnica.

A diferencia del relieve superficial característico de la transformación martensítica, que se muestra en el esquema de la Fig. 18.b, y que se conoce como de '*single-tilt*' porque muestra una única inclinación [60], el relieve superficial derivado de la formación de bainita (Fig. 18.a) muestra un perfil topográfico de la austenita no horizontal, sino inclinado en las proximidades a la intercara, y mucho más irregular que el observado en la ferrita. Estas diferencias evidencian la acomodación de la deformación de forma asociada a la transformación bainítica mediante deformación plástica en la austenita. En la micrografía electrónica de transmisión mostrada en la Fig. 7 la acomodación plástica

de la deformación es también evidente por la existencia de una alta densidad de dislocaciones cerca de la intercara.

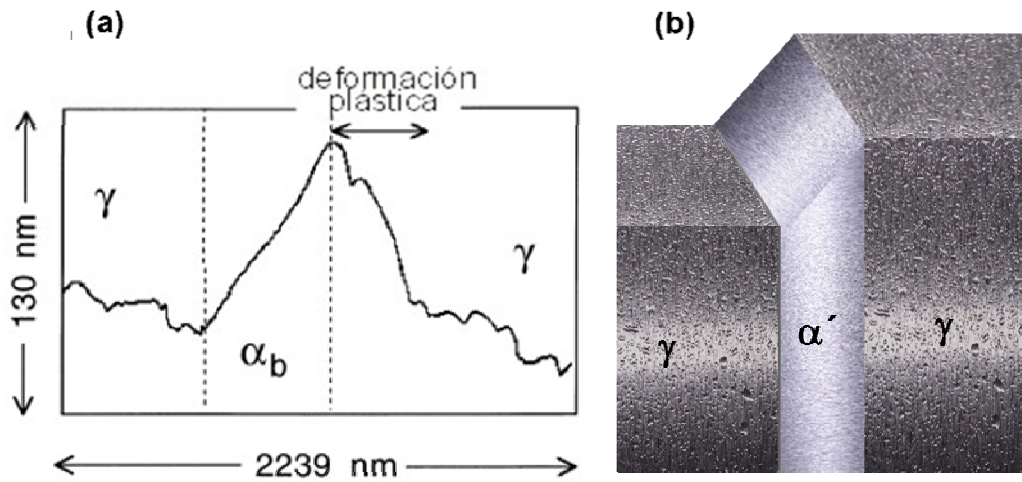


Fig. 18- (a) Perfil topográfico de la intercara ferrita/austenita correspondiente al relieve superficial derivado de la formación de bainita [26]; (b) representación esquemática del relieve superficial característico de la transformación martensítica [60]. γ es austenita, α_b es ferrita bainítica y α' es martensita.

Todos estos resultados indican que la austenita residual a las temperaturas de formación bainítica no es lo suficientemente resistente como para acomodar elásticamente la deformación de forma asociada a la transformación, perdiéndose la termoelasticidad característica de la martensita. En el caso de transformaciones no termoelásticas, la deformación plástica produce la inmovilización de la interfase, de forma que el crecimiento de la subunidad de ferrita avanza sólo hasta un cierto límite.

1.5.3- Características de la intercara ferrita bainítica/austenita.

La caracterización de la estructura atómica de la intercara ferrita/austenita en la microestructura bainítica puede aportar información importante en términos de los mecanismos que controlan la transformación. Así, en microestructuras martensíticas formadas por procesos adifusionales y displacivos, la intercara es deslizante (tipo *glissile*). Este tipo de intercaras migran a través del deslizamiento de dislocaciones dando lugar a la fase producto por una deformación por cizalla [61]. Se trata de un

movimiento ordenado y poco sensible a cambios de temperatura por lo que se denomina intercaras de migración atómica. Sandvik y Wayman [62] fueron los primeros en caracterizar la intercara martensita/austenita en una aleación Fe-20Ni-5Mn % en peso, mediante microscopía electrónica de transmisión. Observaron dislocaciones helicoidales puras, las cuales deslizan en el plano de hábito, es decir en los planos compactos paralelos $(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$.

Más recientemente, Moritani *et al.* [63] caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM del inglés, *High Resolution Transmission Electron Mycroscopy*) la intercara de martensita/austenita en el mismo tipo de aleaciones y comprobaron que la cara frontal de una laja de martensita con el borde a lo largo de las direcciones $[-101]_\gamma \parallel [-1-11]_\alpha$ contiene escalones monoatómicos regularmente espaciados con terrazas $(111)_\gamma \parallel (011)_\alpha$, como ilustra la imagen de la Fig. 19.a. Estos escalones pueden considerarse dislocaciones de transformación. Igualmente, la Fig. 19.b muestra dislocaciones de acomodación con vector de Burgers contenido en los planos compactos paralelos en la intercara a lo largo de las direcciones $[-110]_\gamma \parallel [-100]_\alpha$. Se observa una dislocación en el borde de la laja de martensita por cada tres capas de planos compactos paralelos.

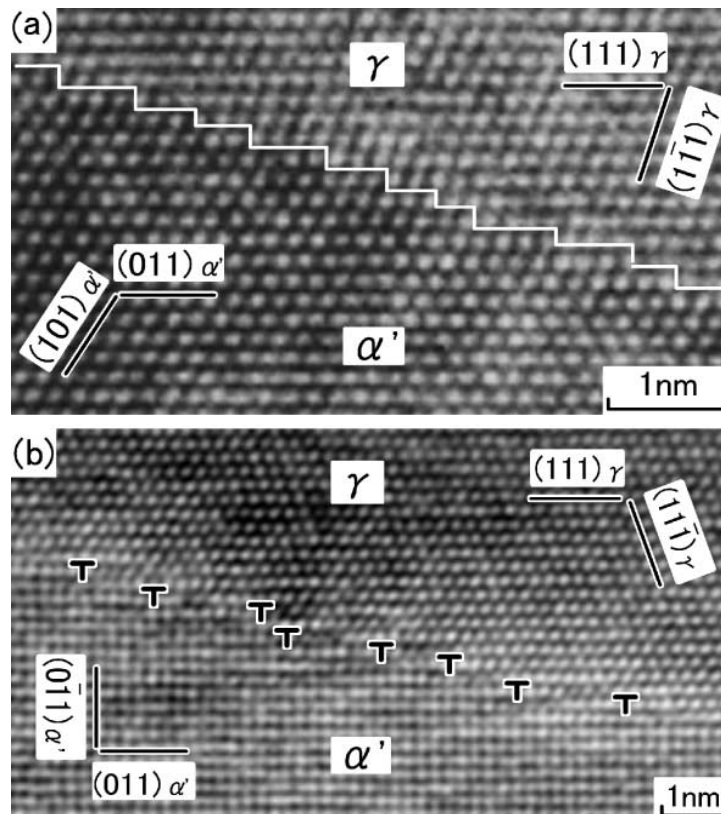


Fig. 19- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de la intercara martensita/austenita a lo largo de las direcciones: (a) $[-101]_{\gamma} \parallel [-1-11]_{\alpha'}$ y (b) $[-110]_{\gamma} \parallel [-100]_{\alpha'}$ [63].

Asimismo, Moritani *et al.* [63] caracterizaron la intercara ferrita bainítica/austenita en un acero Fe-0,6C-2Si-1Mn % en peso, con una microestructura bainítica formada a 450 °C. La Fig. 20 muestra la estructura atómica de la cara frontal de ferrita bainítica. La Fig. 20.a muestra el plano de hábito formado por escalones monoatómicos, equivalentes a las dislocaciones de transformación observadas en la intercara martensita/austenita (Fig. 19.a). De igual forma, la Fig. 20.b confirma la presencia de dislocaciones helicoidales puras de acomodación en los planos $(111)_{\gamma} \parallel (011)_{\alpha'}$, similares a las observadas en la martensita (Fig. 19.b). Estos resultados mostraron claramente que la estructura de la intercara ferrita bainítica/austenita es similar a la intercara martensita/austenita.

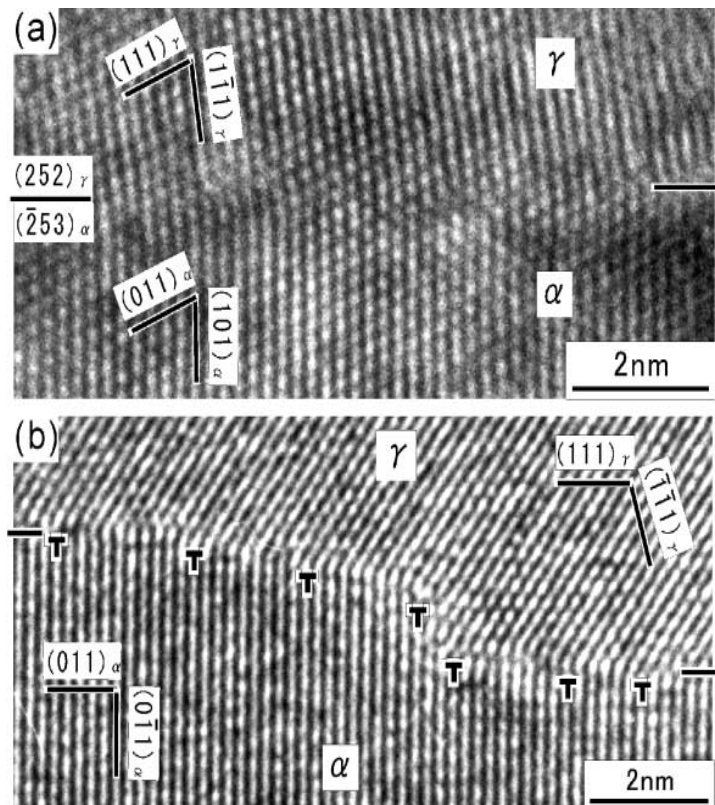


Fig. 20- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de la intercara ferrita bainítica/austenita a lo largo de las direcciones: (a) $[-101]_{\gamma} \parallel [-1-11]_{\alpha}$ y (b) $[-110]_{\gamma} \parallel [-100]_{\alpha}$ [63].

Sin embargo, Rigsbee y Aaronson [64] investigaron la intercara ferrita bainítica/austenita en un acero Fe-0,6C-2Si % en peso transformado a temperaturas entre 450-475°C mediante imágenes de microscopía electrónica de transmisión de campo oscuro por haz débil (WBDF - *Weak Beam Dark Field*) y observaron una estructura de intercara no deslizante (tipo *sessile*), característica de transformaciones reconstructivas, cuya migración se produce por saltos aleatorios de átomos individuales a través de la intercara. El avance de este tipo de intercaras requiere de una energía de activación térmica que permita a los átomos saltar la barrera entre las posiciones atómicas correspondientes a las dos fases.

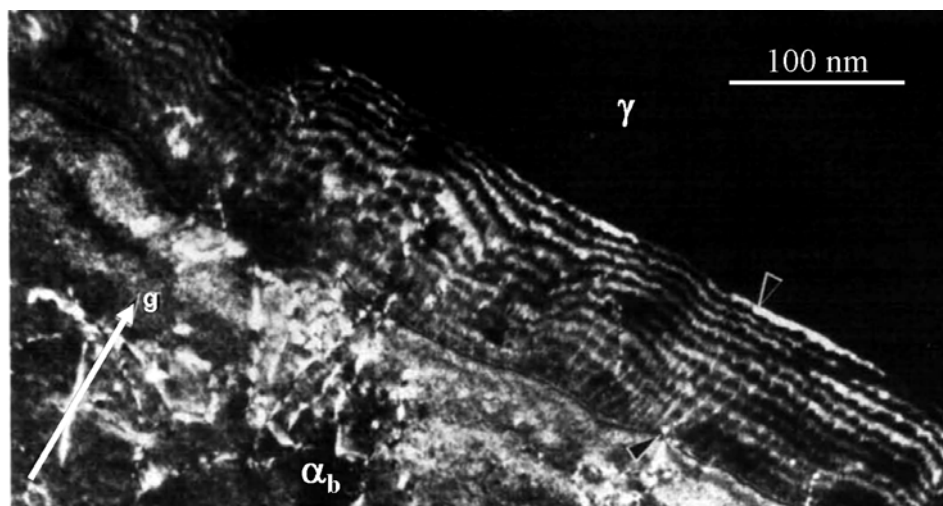


Fig. 21- Micrografía de transmisión de campo oscuro por haz débil mostrando dislocaciones de acomodación en la intercara ferrita bainítica/austenita y la estructura de terrazas o repisas de crecimiento; empleándose como vector de difracción $\bar{g} = \langle 110 \rangle$ cuya desviación de la condición de Bragg corresponde a $|s| \approx 0,015 \text{ \AA}^{-1}$ [64].

La pregunta que surge entonces es si es posible observar ambos tipos de dislocaciones de acomodación, deslizantes (tipo *glissile*) y no deslizantes (tipo *sessile*), en la intercara ferrita bainítica/austenita. Si una vez concluido el crecimiento de ferrita bainítica, tienen lugar procesos difusionales y de relajación de tensiones, sería posible observar un cambio en la estructura de la intercara, de deslizante metaestable a no deslizante de equilibrio [20,65,66]. Procesos de difusión de corto alcance y la alta densidad de dislocaciones en las proximidades de la intercara, que facilitan en gran medida dichos procesos de difusión, podrían acelerar la cinética de relajación de tensiones propiciando una transición en la estructura de la intercara durante la reacción bainítica.

1.5.4- Aspectos cristalográficos de la transformación bainítica.

En una transformación de tipo displacivo, la red cristalina de la fase madre y la fase producto han de ajustarse a una determinada estructura para mantener la correspondencia atómica, dando lugar a determinadas relaciones de orientación de planos y direcciones compactos paralelos, o aproximadamente paralelos, entre ambas redes cristalinas [67]. En concreto, el plano de hábito de la martensita con morfología de laja en aceros con un contenido bajo en C se define en general como próximo a

$\{111\}_\gamma$, mientras que la relación de orientación de la martensita (α') la austenita (γ) puede variar en función de la composición y las condiciones de transformación entre las siguientes relaciones de orientación:

Kurdjumov-Sachs (K-S):	$(111)_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$	$[1-10]_\gamma \parallel [1-11]_{\alpha'}$
Nishiyama-Wassermann (N-W):	$(111)_\gamma \parallel (011)_{\alpha'}$	$[-211]_\gamma \parallel [0-11]_{\alpha'}$
Greninger-Troiano (G-T):	$(111)_\gamma$ a 1° de $(011)_{\alpha'}$	$[1-10]_\gamma$ a $2,5^\circ$ de $[1-11]_{\alpha'}$

En cuanto a la relación de orientación entre ferrita bainítica y austenita, la mayoría de los autores muestran una relación de orientación K-S [68-70], N-W [32], $1,9^\circ$ desviada de K-S [71] o $1,5^\circ$ desviada de N-W [72]. La Fig. 22 muestra un esquema de la disposición de los átomos en la austenita y la ferrita bainítica cuando se cumplen las relaciones de orientación K-S y N-W.

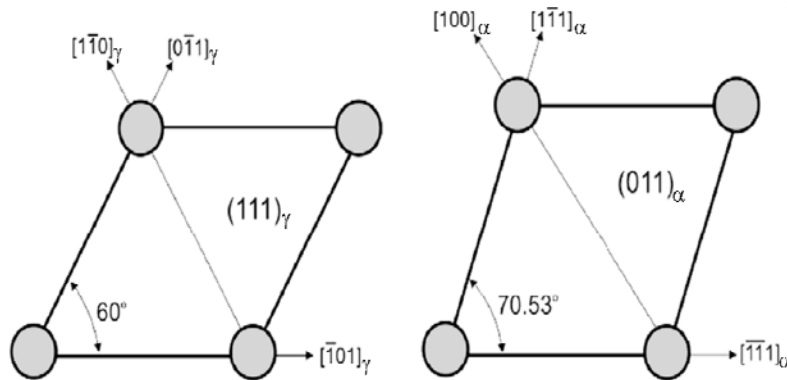


Fig. 22- Esquema de disposición de los átomos en el plano $(111)_\gamma$ y en el plano $(011)_\alpha$. En el esquema los átomos han sido deliberadamente reducidos de tamaño. De hecho, son lo suficientemente grandes como para tocarse entre sí en las direcciones compactas de empaquetamiento $[0-11]_\gamma$, $[-101]_\gamma$, $[1-10]_\gamma$ y $[1-11]_\alpha$, $[-1-11]_\alpha$. Si la disposición de átomos en la dirección $[-101]_\gamma$ es paralela a la dirección $[-1-11]_\alpha$ corresponde a la relación de orientación K-S, mientras que si la dirección $[100]_\alpha$ es paralela a la dirección $[1-10]_\gamma$ obedece a la relación de orientación N-W [60].

Estas relaciones de orientación de la martensita y la bainita se determinaron mediante el uso de patrones de difracción de un área seleccionada en microscopía electrónica de transmisión en muestras con austenita retenida. Recientemente, Miyamoto *et al.* [73] han desarrollado un nuevo método para determinar la relación de orientación de la martensita y la ferrita bainítica con la austenita mediante análisis de difracción de electrones retrodispersados (EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*). La Fig. 23 muestra un ejemplo de la determinación mediante EBSD de la relación de orientación

entre una laja de martensita formada a partir de una frontera de grano, y dos granos de austenita [74]. La proyección estereográfica de la Fig. 23.c muestra que la martensita presenta una relación de orientación próxima a K-S y N-W con respecto a los granos de austenita. Esto implica que las fronteras de granos que cumplan dichas relaciones de orientación con dos granos de austenita a la vez, actúan como lugares preferentes de nucleación en la transformación martensítica.

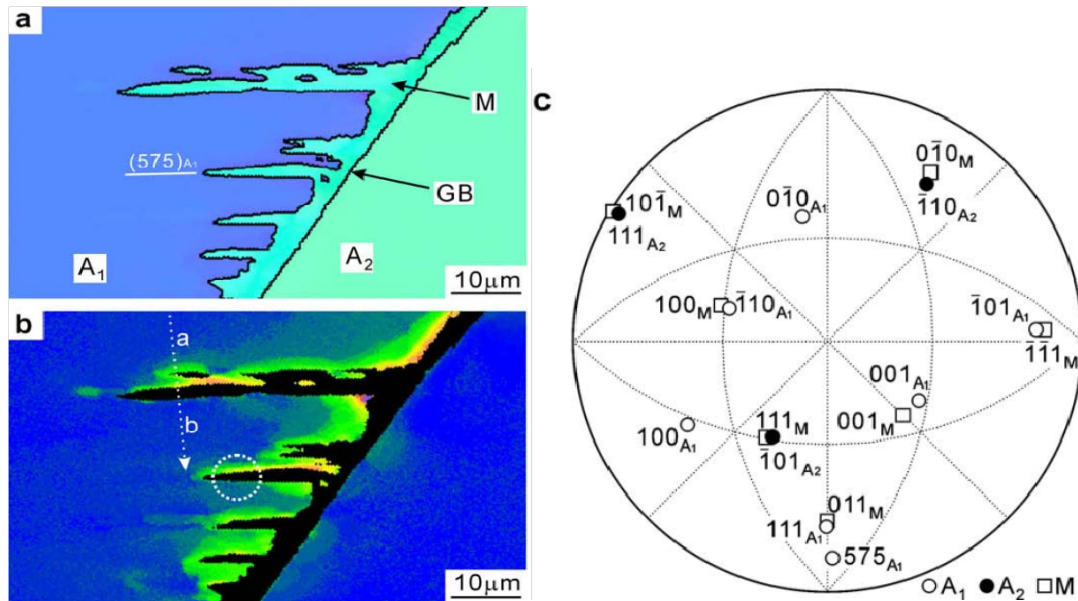


Fig. 23- (a) Mapa de orientación de martensita (en la figura, M) y austenita (representada como A), donde GB corresponde a la frontera de grano; (b) mapa de desorientación de austenita; (c) proyección estereográfica mostrando las relaciones de orientación en (a) y (b) [74].

Furuhara *et al.* [75] emplearon también la técnica de EBSD para caracterizar la subestructura de la bainita superior en aceros Fe-9Ni-C % en peso, con diferentes contenidos en C (0,15-0,5 % en peso) y transformados a diferentes temperaturas (450-350 °C). De forma similar a la martensita con morfología de laja, la bainita superior está formada por una subestructura de paquetes que contienen subunidades de ferrita con el mismo plano de hábito pero formadas con diferentes variantes cristalográficas [76]. A su vez, los paquetes se dividen en bloques que contienen lajas de ferrita formadas con una misma variante cristalográfica de K-S [76]. La Tabla 2 describe todas las posibles variantes cristalográficas que cumplen una relación de orientación K-S entre ferrita bainítica y austenita.

Tabla 2- Relaciones entre variantes cristalográficas que cumplen una relación de orientación K-S entre ferrita bainítica y austenita, donde Vn representa cada una de las variantes.

Vn	Planos paralelos	Direcciones paralelas	Rotación a partir de la variante 1
1		$[-1\ 0\ 1]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	Ninguna
2		$[-1\ 0\ 1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,58\ -0,58\ 0,58] / 60,0^{\circ}$ o $[0,00\ -0,71\ -0,71] / 70,5^{\circ}$
3	$(1\ 1\ 1)_{\gamma} \parallel (0\ 1\ 1)_{\alpha}$	$[0\ 0\ 1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,00\ -0,71\ -0,71] / 60,0^{\circ}$
4		$[0\ 1-1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,00\ 0,71\ 0,71] / 10,5^{\circ}$
5		$[1-1\ 0]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[0,00\ 0,71\ 0,71] / 60,0^{\circ}$
6		$[1-1\ 0]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,00\ -0,71\ -0,71] / 49,5^{\circ}$
7		$[1\ 0-1]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[-0,58\ -0,58\ 0,58] / 49,5^{\circ}$
8		$[1\ 0-1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,58\ -0,58\ 0,58] / 10,5^{\circ}$
9	$(1-1\ 1)_{\gamma} \parallel (0\ 1\ 1)_{\alpha}$	$[-1-1\ 0]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[-0,19\ 0,77\ 0,61] / 50,5^{\circ}$
10		$[-1-1\ 0]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[-0,49\ -0,46\ 0,74] / 50,5^{\circ}$
11		$[0\ 1\ 1]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[0,35\ -0,93\ -0,07] / 14,9$
12		$[0\ 1\ 1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,36\ -0,71\ 0,60] / 57,2$
13		$[0-1\ 1]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[0,93\ 0,35\ 0,07] / 14,9^{\circ}$
14		$[0-1\ 1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,74\ 0,46\ -0,49] / 50,5^{\circ}$
15	$(-1\ 1\ 1)_{\gamma} \parallel (0\ 1\ 1)_{\alpha}$	$[-1\ 0-1]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[-0,25\ -0,63\ -0,74] / 57,2^{\circ}$
16		$[-1\ 0-1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,66\ 0,66\ 0,36] / 20,6^{\circ}$
17		$[1\ 1\ 0]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[-0,66\ 0,36\ -0,66] / 51,7^{\circ}$
18		$[1\ 1\ 0]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[-0,30\ -0,63\ -0,72] / 47,1^{\circ}$
19		$[-1\ 1\ 0]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[-0,61\ 0,19\ -0,77] / 50,5$
20		$[-1\ 1\ 0]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[-0,36\ -0,60\ -0,71] / 57,2^{\circ}$
21	$(1\ 1-1)_{\gamma} \parallel (0\ 1\ 1)_{\alpha}$	$[0-1-1]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[0,96\ 0,00\ -0,30] / 20,6^{\circ}$
22		$[0-1-1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[-0,72\ 0,30\ -0,63] / 47,1^{\circ}$
23		$[1\ 0\ 1]_{\gamma} \parallel [-1-1\ 1]_{\alpha}$	$[-0,74\ -0,25\ 0,63] / 57,2^{\circ}$
24		$[1\ 0\ 1]_{\gamma} \parallel [-1\ 1-1]_{\alpha}$	$[0,91\ -0,41\ 0,00] / 21,1^{\circ}$

Sin embargo, dependiendo del contenido en C y de la temperatura de transformación, Furuahara *et al.* [75] observaron tres tipos diferentes de subestructura como ilustra el esquema de la Fig. 24: tipo A, bainita formada por paquetes con láminas con un mismo plano de hábito, pero sólo dos variantes cristalográficas con una pequeña desorientación de alrededor de 10° entre ellas, que denominaron subbloques; tipo B, bainita formada por paquetes que a su vez están divididos en bloques con orientaciones muy diferentes entre ellos, y cada bloque a su vez contiene subbloques; y tipo C bainita formada por paquetes que a su vez contienen bloques incluyendo las seis posibles variantes cristalográficas que satisfacen la relación de planos compactos paralelos, y cada bloque contiene láminas formadas con una única variante cristalográfica.

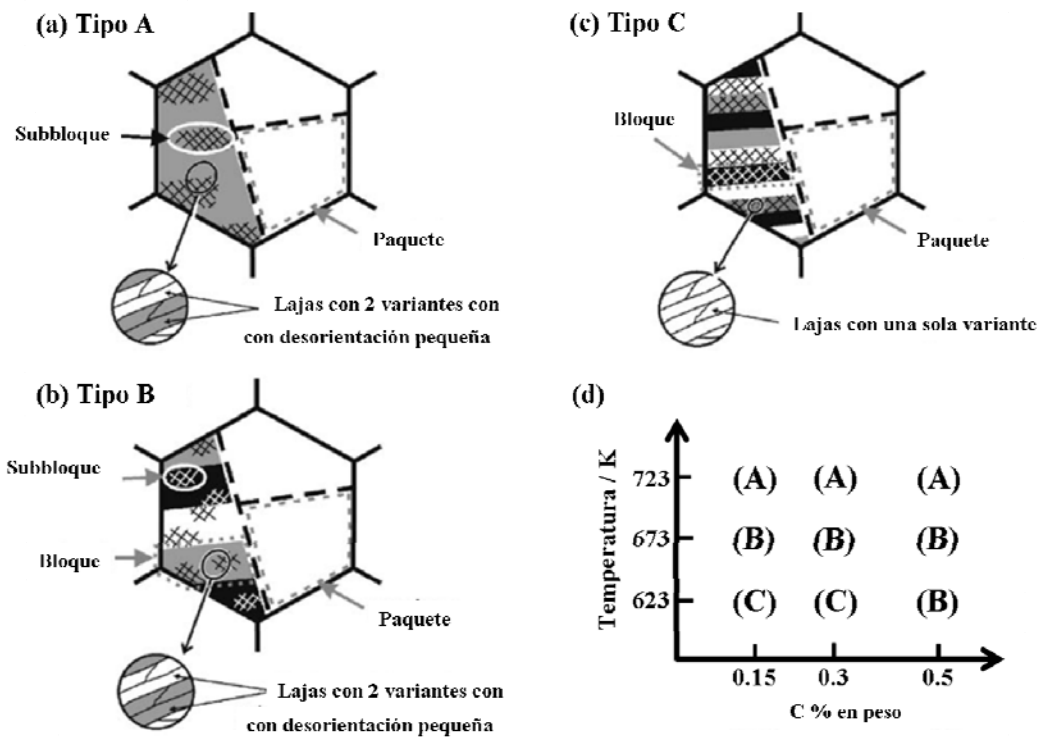


Fig. 24- Esquema de las características cristalográficas de la subestructura de bainita en aceros Fe-9Ni-C % en peso [75].

La formación de una lámina de ferrita bainítica con una variante cristalográfica determinada viene establecida termodinámicamente por la reducción de la energía interfacial y la energía asociada a la deformación. Furuhashi *et al.* [77] determinaron las variantes de selección para la nucleación intergranular de bainita en un acero Fe-9Ni-0,15C % en peso transformado a diferentes temperaturas. A temperaturas altas de transformación y baja fuerza motriz, las posibles variantes cristalográficas de la ferrita bainítica están estrictamente restringidas a dos reglas, ambas favorables a reducir la energía interfacial: minimizar la desorientación de la relación K-S con respecto a la austenita, y eliminar la mayor superficie de frontera de grano posible mediante la nucleación de ferrita. A medida que la temperatura se reduce y se incrementa la fuerza motriz de la transformación, otras variantes cristalográficas más secundarias, que contribuyen en mayor medida a la autoacomodación de la deformación asociada a la transformación, adquieren mayor importancia.

Los mapas de desorientación de la Fig. 25 muestran la identificación de las variantes cristalográficas de diferentes láminas de ferrita bainítica, formadas a diferentes temperaturas en un acero Fe-9Ni-0,15C % en peso. El paquete bainítico formado a

450°C (Fig. 25.a) consiste de lajas de ferrita con dos variantes cristalográficas específicos, V1 y V4 de la Tabla 2, desorientados alrededor de 10°. Por otro lado, a 400°C y 350°C (Fig. 25.b) el paquete bainítico está formado por bloques delimitados por fronteras de alto ángulo (líneas gruesas en el mapa de orientación). Los bloques de la bainita formada a 400 °C a su vez consisten de subbloques, mientras que los bloques de la bainita formada a 350 °C contienen lajas de ferrita con una única variante.

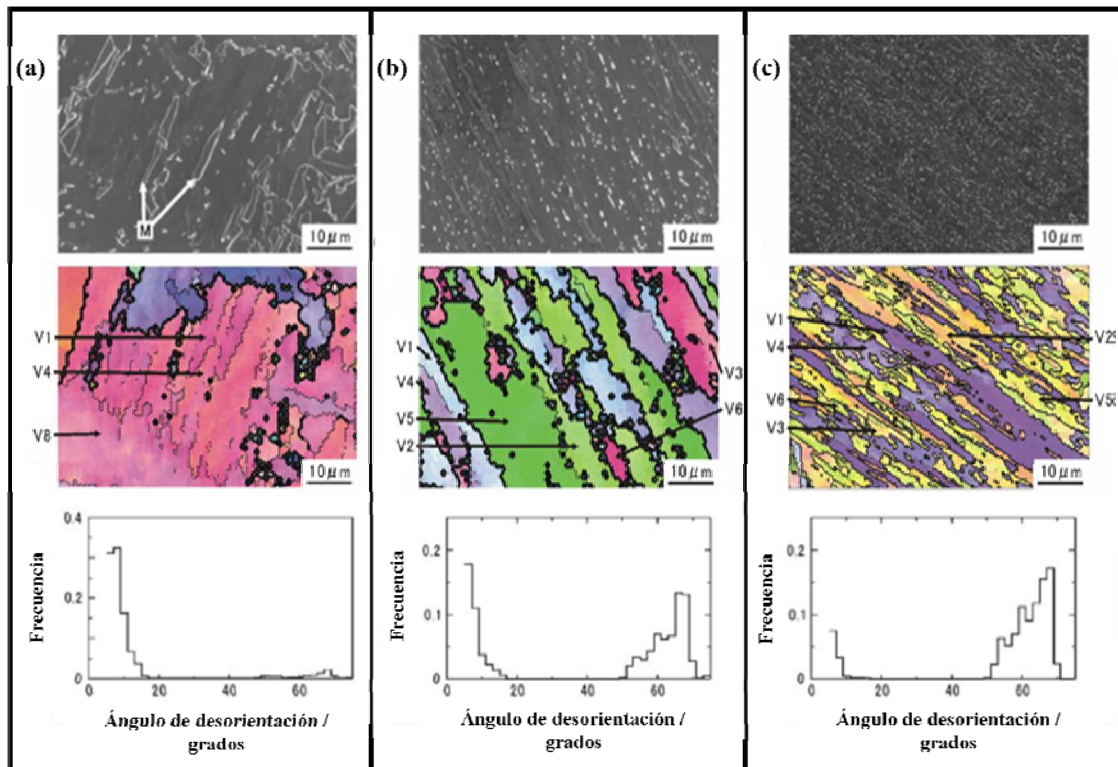


Fig. 25- Imágenes de microscopía electrónica de barrido, correspondientes mapas de orientación y distribución de ángulos de desorientación de las fronteras presentes en un paquete de bainita formada a diferentes temperaturas: (a) 450 °C, (b) 400 °C y (c) 350 °C en un acero Fe-9Ni-0,15C % en peso [75]. Las líneas delgadas en los mapas de orientación corresponden a fronteras de bajo ángulo (5-15° de desorientación), mientras que las líneas más gruesas corresponden a fronteras de alto ángulo (>15° de desorientación).

Cuando comparamos la distribución de ángulos de desorientación de las fronteras formadas a diferentes temperaturas (Fig. 25) se observa que, a medida que disminuye la temperatura de transformación, la fracción de fronteras de bajo ángulo con aproximadamente 10° de desorientación, que corresponde a los subbloques, disminuye y la fracción de fronteras de ángulo alto aumenta. Por otro lado, a las temperaturas más bajas de transformación, 350 y 400 °C, se observan fronteras con una rotación de 70,5°

alrededor del eje $\langle 011 \rangle_{\alpha}$ (fronteras V1-V2, V3-V4 y V5-V6) relacionadas con la presencia de maclas.

Sin lugar a dudas, estas características cristalográficas son la clave para la explicación al comportamiento mecánico de aceros bainíticos. Las fronteras de paquete y bloque de bainita, al tratarse de fronteras de ángulo alto, juegan un papel fundamental en la propagación de grietas de clivaje y en el control de la tenacidad de estas microestructuras [78]. En este sentido, y con el fin de estudiar la relación microestructura-propiedades de estos aceros, la caracterización mediante EBSD de microestructuras bainíticas, complejas por su subestructura cristalina y morfológica, ha adquirido una gran importancia en los últimos años.

2- OBJETIVOS.

Hoy en día se acepta que la transformación bainítica es una transformación displaciva, donde la nueva fase se forma con una correspondencia directa con la red cristalina de la fase de la que proviene, y por una deformación de plano invariante con una componente de cizalla. Sin embargo, todavía existe una gran discusión sobre el papel que juega el C en los procesos de crecimiento de la ferrita bainítica. La discusión no es trivial si tenemos en cuenta que una transformación displaciva no siempre implica la ausencia de procesos de difusión de intersticiales. Un claro ejemplo, es la transformación Widmanstätten, la cual muestra un relieve superficial asociado a la formación de una placa de ferrita, mientras que su crecimiento está controlado por la velocidad a la cual el C puede difundir a través de la interfase.

De esta forma, el debate actual sobre la transformación bainítica se centra en si la ferrita bainítica crece sobresaturada en C, cómo afirma la teoría adifusional, y los procesos de difusión de C, no inhibidos a las temperaturas de transformación bainítica, provocan la descarburación de la ferrita y el correspondiente enriquecimiento de la austenita adyacente; o por el contrario, la ferrita bainítica crece bajo condiciones de paraequilibrio, cómo afirma la teoría difusional, y su crecimiento está controlado por la velocidad a la cual el C puede difundir a través de la interfase, de forma análoga a la transformación Widmanstätten, con la única diferencia que durante la reacción bainítica se produce la precipitación de carburos delante de la interfase.

Para distinguir ambas teorías es necesario medir el contenido de C de una placa de ferrita recién formada y comprobar si corresponde al paraequilibrio (~ 0.03 % en peso) o por el contrario se encuentra sobresaturada en C. Debido a la muy alta difusividad del C, en la mayoría de las aleaciones es imposible determinar experimentalmente el contenido de C inicial de la ferrita bainítica. El tiempo necesario para que el C difunda a la austenita puede ser extremadamente corto a las temperaturas de transformación bainítica (menos de 1 s a 400 °C en una aleación Fe-0,3C % en peso).

El contenido de C en la placa de ferrita recién formada puede determinarse indirectamente mediante el análisis de la concentración de C en la austenita al final de la reacción bainítica. Las concentraciones de C de la austenita residual que validan el fenómeno de reacción incompleta, es decir la curva T_o , confirman que la bainita se forma sobresaturada en C. La reacción bainítica cesa cuando el contenido de C en la austenita alcanza el valor para el cual un crecimiento adifusional de ferrita es

termodinámicamente imposible. Por el contrario, la detección de un contenido en C en la austenita correspondiente al valor del paraequilibrio (curva Ae_3) al final de la transformación confirmaría que el crecimiento de la ferrita bainítica es controlado por la difusión del C a través de la intercara.

Sin embargo, una cinética lenta de transformación puede ser una ventaja para determinar el contenido de C en la ferrita bainítica a medida que avanza la reacción. La velocidad a la que se forma bainita se ralentiza drásticamente a temperaturas bajas de transformación. En este sentido, **uno de los objetivos de este trabajo es analizar mediante análisis de difracción de rayos X y tomografía de sonda atómica la distribución de C a ambos lados de la intercara ferrita/austenita durante la transformación bainítica de un acero con un alto contenido en C que transforma a temperaturas anormalmente bajas (125-350 °C) y que requiere de tiempos extremadamente largos de transformación (6 días para completar la transformación a 200 °C)**. Aunque, el análisis de difracción de rayos X no siempre es una técnica adecuada para monitorizar la descarburación progresiva de las placas de ferrita a medida que transcurre la transformación bainita, ya que proporciona un valor promedio del C en la ferrita y todas aquellas regiones enriquecidas en C, tales como dislocaciones y límites de grano, siempre será un valor de referencia para los resultados de tomografía de sonda atómica.

Por otro lado, con el fin de investigar la influencia de la velocidad de reacción en los mecanismos de formación bainítica. La sobresaturación de C en la ferrita será medida mediante tomografía de sonda atómica en aceros con diferente contenido en C (0,3 y 1 % en peso) y Si (0,25 y 1,5 % en peso) que transforman en diferente rango de temperatura en presencia o en ausencia de precipitación de cementita, dependiendo del contenido en Si y la temperatura de transformación. Estos resultados aportarán nuevas evidencias experimentales que nos permitan elucidar el papel que juega el C, y así determinar los mecanismos que controlan la transformación bainítica para un amplio rango de temperaturas (200-525 °C), en ausencia y presencia de precipitación de cementita.

La alta densidad de defectos (dislocaciones y maclas) característica de este tipo de microestructuras desempeña un papel fundamental en la distribución de C a ambos lados de la intercara ferrita/austenita durante la transformación bainítica. La presencia de dislocaciones cerca de la intercara es intrínseca a la formación de bainita y se espera

que la segregación de C en las dislocaciones dificulte la descarburación de la red ferrítica, modificando así los procesos que controlan la transformación.

En este sentido, uno de los objetivos de este trabajo de tesis es estudiar los procesos de acomodación plástica que sufre la austenita durante la transformación bainítica mediante el uso complementario de la microscopía electrónica de transmisión y la tomografía de sonda atómica. Para ello se determinará la densidad de dislocaciones en este tipo de microestructuras, se caracterizarán las maclas de acomodación en la intercara ferrita/austenita y se determinará el contenido en C atrapado en estos defectos asociados a la transformación. De forma análoga, los procesos de precipitación de carburos durante la reacción bainítica contribuyen a la descarburación de la ferrita sobresaturada en C. Así, en la formación de la bainita inferior la cementita nuclea y crece en la ferrita sobresaturada en C mediante un proceso idéntico al revenido de la martensita. **En este trabajo de tesis, también se ha determinado la composición de los carburos formados durante la transformación bainítica a diferentes temperaturas en aceros con un amplio rango de composiciones.** Todos estos resultados de caracterización a escala atómica contribuirán a entender los procesos secundarios que tienen lugar durante la reacción bainítica (acomodación plástica de la austenita y precipitación de carburos) y que contribuyen de forma significativa a la descarburación de la ferrita y por tanto a los mecanismos de formación de la misma.

Todo este conocimiento fundamental de los diferentes procesos que acontecen durante la transformación bainítica y la caracterización avanzada de estas microestructuras contribuyen en gran medida al diseño y desarrollo de aceros bainíticos de altas prestaciones. Es evidente que la transformación bainítica es una reacción compleja, lo que hace posible que pequeñas variaciones en las condiciones de los tratamientos térmicos y/o termomecánicos produzcan diferencias significativas en la microestructura y sus propiedades mecánicas. La clasificación de las diferentes morfologías bainíticas, más allá de la denominación clásica de bainita superior e inferior, y sus particularidades como la alta densidad de dislocaciones o la distribución heterogénea del C en la austenita retenida, hacen que no sea siempre evidente la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas de nuevos aceros bainíticos. **Valorar qué parámetros controlan la ductilidad y la tenacidad de nuevos aceros bainíticos, poniendo especial atención en el efecto TRIP (transformación de la austenita**

inducida por plasticidad), la morfología de la bainita y el bandeado martensítico, debido a problemas de segregación química de Mn durante la fabricación del acero, es también el objetivo de este trabajo de tesis.

3- ARTÍCULOS INDEXADOS Y ESTUDIOS COMPLEMENTARIOS.

A continuación se adjuntan los artículos indexados y englobados en este trabajo de tesis, así como el estudio complementario presentado.

3.1- F.G. Caballero, H.W. Yen, M.K. Miller, J.R. Yang, **J. Cornide** y C. Garcia-Mateo, “*Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the examination of plastic accommodation in nanocrystalline bainitic steels*”, *Acta Materialia* 59 (2011) 6117–6123 (**FI=3.781**).

3.2- F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo y **J. Cornide**, “*New experimental evidence of the diffusionless transformation nature of bainite*”, *Journal of Alloys and Compound* (2012) doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.130 (**FI=2.134**).

3.3- **J. Cornide**, G. Miyamoto, F.G. Caballero, T. Furuhashi, M.K. Miller y C. Garcia-Mateo, “*Distribution of dislocations in nanostructured bainite*”, *Solid State Phenomena* 172-174 (2011) 117-122 (estudio complementario presentado en congreso PTM2010).

3.4- F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, **J. Cornide** y M.J. Santofimia, “*Temperature dependence of carbon supersaturation of ferrite in bainitic steels*”, *Scripta Materialia* 67 (2012) 846–849 (**FI=2.699**).

3.5- F.G. Caballero, H. Roelofs, St. Hasler, C. Capdevila, J. Chao, **J. Cornide** y C. Garcia-Mateo, “*Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled carbide-free bainitic steels*”, *Materials Science and Technology* 28 (2012) 95-102 (**FI=0.705**).

3.6- F.G. Caballero, J. Chao, **J. Cornide**, C. Garcia-Mateo, M.J. Santofimia y C. Capdevila, “*Toughness Deterioration in Advanced High Strength Bainitic Steels*” *Materials Science and Engineering A* 525 (2009) 87–95 (**FI=1.901**).

3.7- **J. Cornide**, C. Garcia-Mateo, C. Capdevila y F.G. Caballero, “*An assessment of the contributing factors to the nanoscale structural refinement of advanced bainitic*

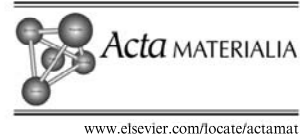
steels” Journal of Alloys and Compounds (2011) doi:10.1016/j.jallcom.2011.11.066
(**FI=2.134**).

3.8- C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, T. Sourmail, M. Kuntz, **J. Cornide**, V. Smanio, R. Elvira, “*Tensile behaviour of a nanocrystalline bainitic steel containing 3 wt% silicon*”, Materials Science and Engineering A 549 (2012) 185-192 (**FI=2.003**).

3.1- Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the examination of plastic accommodation in nanocrystalline bainitic steels.



Available online at www.sciencedirect.com
ScienceDirect
Acta Materialia 59 (2011) 6117–6123



Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the examination of plastic accommodation in nanocrystalline bainitic steels

F.G. Caballero^{a,*}, Hung-Wei Yen^b, M.K. Miller^c, Jer-Ren Yang^b,
J. Cornide^a, C. Garcia-Mateo^a

^a Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Avda Gregorio del Amo 8, Madrid E-28040, Spain

^b Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University, 1 Roosevelt Rd., Sec. 4, Taipei 10617, Taiwan

^c Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Materials Science and Technology Division, Oak Ridge, TN 37831-6136, USA

Received 26 April 2011; received in revised form 13 June 2011; accepted 16 June 2011
Available online 13 July 2011

Abstract

A displacive transformation involves the motion of a glissile interface. As in work hardening, its motion can be halted by defects such as dislocations, stacking faults or twins in the austenite. The defects are created when the shape deformation accompanying bainite growth is accommodated by plastic relaxation of the surrounding austenite. The growing plate stops when it collides with the austenite grain boundary. Because transformation from strong austenite leads to fine plates, alloys can be designed such that the bainite transformation is suppressed to low temperatures (125–350 °C), leading to a nanoscale bainitic microstructure. Complementary high-resolution transmission electron microscopy and atom probe tomography have provided new experimental evidence on the accommodation of transformation strain, a subject critically relevant to understanding the atomic mechanisms controlling bainitic ferrite growth.
© 2011 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Steels; Bainite; Transmission electron microscopy; Three-dimensional atom probe

1. Introduction

A new generation of steels are now under development, known as NANOBAIN, which, on transformation at low temperatures (125–350 °C), lead to nanoscale microstructures [1] consisting of nanoscale (20–60 nm) crystals of bainitic ferrite (α) and retained austenite (γ). Plastic relaxation in the austenite adjacent to the bainitic ferrite may control the final size of the bainitic ferrite plates [2]. The defects generated in this process resist the advance of the bainitic ferrite–austenite interface, the defect density being highest for the lower transformation temperature [3]. The plastic relaxation of the shape change was previously

examined using in situ, hot-stage transmission electron microscopy (TEM) and pre-polished samples of austenite transforming to bainite. Observations revealed that the growth of bainite is accompanied by the formation of dislocations in and around the bainite [4]. Direct observations of the austenite/bainitic ferrite interface proved qualitatively that the bainitic ferrite contained a higher dislocation density than that of the retained austenite [5]. Dislocation tangles were observed to be associated with the austenite/bainitic ferrite interfaces. The retained austenite was also found to have multiple planar faults/twins, often with one dominant fault plane [5]. When the fault plane was approximately normal to the foil plane, the faults were observed to terminate at slip steps in the austenite/bainitic ferrite interface, indicative of slip accommodation on $\{111\}_\gamma$ planes during displacive transformation [5]. Sandvik and Nevalainen [6] observed that the austenite

* Corresponding author. Tel.: +34 91553 89 00; fax: +34 91 534 74 25.
E-mail address: fgc@cenim.csic.es (F.G. Caballero).

adjacent to the bainitic ferrite contains fine twins, which divide the austenite into small blocks. The twin density was highest in the austenite between parallel, closely spaced bainitic ferrite plates, and increased with decreasing transformation temperature.

In this work, the plastic relaxation of the shape deformation accompanying low-temperature bainite was examined by high-resolution TEM (HR-TEM) and atom probe tomography (APT). The results have provided new experimental evidence on the accommodation of transformation strain accompanying bainitic ferrite growth.

2. Experimental procedure

The chemical compositions of the steels studied are given in Table 1. The alloys were supplied after casting, rolling and a homogenization heat treatment at 1200 °C for 48 h. Specimens were austenitized and then isothermally transformed at 200 °C or 300 °C for different times, before quenching in water. Details on the processing, heat treatments and preliminary microstructural characterization of these steels are reported elsewhere [1,7].

TEM specimens were sliced from 3-mm-diameter rods of the heat-treated material, mechanically thinned to 0.06 mm, and then twin-jet electropolished to perforation using a mixture of 5% perchloric acid, 25% glycerol and 70% ethanol at 10 °C at 45 V. The samples were examined on a Philips Tecnai F30 field emission gun transmission electron microscope operated at 300 keV.

APT specimens were cut from the heat-treated material and electropolished by the standard double layer and micropolishing methods [8]. APT analyses were performed in the ORNL local electrode atom probe (LEAP), which was operated in voltage pulsed mode with a specimen temperature of 60 K, a pulse repetition rate of 200 kHz, and a pulse fraction of 0.2. The amount of carbon segregated on defect features, i.e. dislocations (linear features) and twins (planar features), was estimated from APT using concentration profiles in a selected volume including the defect feature, or proximity histograms across that feature. Error bars for APT data represent the statistical scatter in the composition profiles.

Table 1
Chemical composition of nanocrystalline bainitic steels.

Steel	C	Si	Mn	Mo	Cr	V
<i>NB1</i>						
wt.%	1.0	1.5	1.9	0.3	1.3	0.1
at.%	4.3	2.8	1.8	0.1	1.3	0.1
<i>NB2</i>						
wt.%	0.8	2.0	1.5	0.3	1.3	0.1
at.%	3.5	3.8	1.4	0.1	1.3	0.1
<i>NB3</i>						
wt.%	0.8	1.6	2.0	0.3	1.3	0.1
at.%	3.5	3.0	1.9	0.1	1.3	0.1

3. Results and discussion

The microstructure of the steels studied consists of 20–60-nm-thick plates of bainitic ferrite and 20–40% austenite, depending on the transformation temperature [1,7]. Retained austenite is enriched in carbon to 5–12 at.% C, depending on its morphology and size. Nanoscale austenite films that were entrapped between neighboring subunits of bainitic ferrite have a higher carbon content than the sub-micron blocks of residual austenite located between the sheaves of bainite [9]. A TEM image of the microstructure formed at 200 °C for 5 days in NB1 steel, where the two different austenite morphologies are visible, is shown in Fig. 1a. In addition, a high level of carbon (~0.5 at.%), well above that expected from para-equilibrium with austenite (~0.12 at.%), was determined in solid solution in bainitic ferrite using X-ray diffraction analysis [10]. This super-saturation was attributed to the trapping of carbon at the dislocations in the bainitic ferrite [1].

The shape deformation associated with a displacive transformation of austenite in steel can be described as an invariant plane strain with a relatively large shear component. Christian [11] demonstrated, that when the shape strain is elastically accommodated, the strain energy scales with the plate aspect ratio (thickness/length). This is why all the displacive transformation products in steel, such as Widmanstätten ferrite, bainitic ferrite and martensite, occur in the form of thin plates.

The need to minimize strain energy dictates a thin plate, but this also leads to a minimization of the volume of transformation per plate. Therefore, a plate will tend to adopt the largest aspect ratio consistent with the available free energy change driving the transformation. In ideal circumstances, where the transformation interface remains glissile throughout, and where there is no friction opposing the motion of the interface, thermoelastic equilibrium occurs [12]. The aspect ratio of the plate adjusts so that the strain energy is equal to the driving force.

The thermoelastic equilibrium has been widely demonstrated for martensite [12], but it has not been straightforward for bainite. One reason for this is that bainite grows in the form of sheaves, which are groups of connected platelets that grow in parallel formations. The spacing between the platelets is to a large extent controlled by the carbon diffusion field associated with each platelet [2], and therefore the increase in platelet thickness is restricted by the diffusion fields and by the presence of adjacent platelets (i.e. soft and hard impingement effects).

A further complication is that the bainite transformation occurs at higher temperatures than that of martensite, where the austenite is mechanically weaker. The shape deformation therefore causes plastic deformation, and the resulting debris from the dislocations eventually blocks the transformation interface, which loses coherence. Dislocation debris associated with the austenite/bainitic ferrite interfaces is evident in Fig. 1b (see arrow). Consequently, platelets of bainitic ferrite are arrested in their growth, even

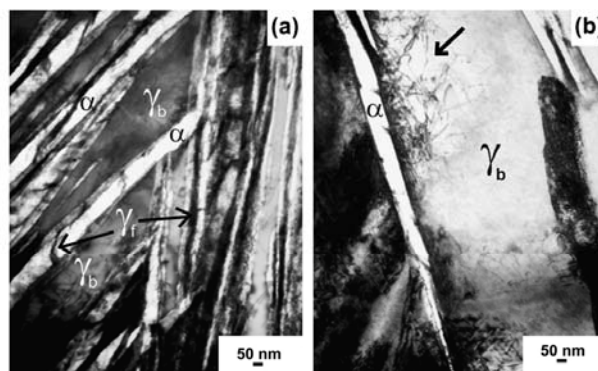


Fig. 1. TEM images of NB1 steel transformed at 200 °C for (a) 5 days and (b) 4 days. α is bainitic ferrite, γ_b is a submicron block of austenite located between the sheaves of bainite, and γ_f is nanoscale film of austenite entrapped between neighboring subunits of bainitic ferrite. Arrow in (b) indicates dislocation debris associated with the austenite/bainitic ferrite interface.

when their size is much smaller than the austenite grain size. In this scenario, the plates are expected to become thicker at high temperatures, because the yield strength of the austenite will then be lower.

3.1. Dislocation structure in nanocrystalline bainitic steels

This dislocation structure of bainite is often attributed to the shear transformation mechanism. However, such a mechanism would not lead to dislocations in the bainitic ferrite if the shape deformation were elastically accommodated. As mentioned above, thermoelasticity in martensite and shape memory alloys depends on the elastic accommodation of the shape deformation, and the movement of any interfaces must occur without the creation of defects. It is only if the shape deformation is accompanied by plastic relaxation that the dislocations associated with this plastic strain are inherited by the product phase.

The average dislocation densities in the bainitic ferrite and austenite phases of these microstructures were determined by TEM in NB1 steel transformed at 300 °C for 3 days, and were found to be $(5.1 \pm 2.7) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ and $(1.8 \pm 0.2) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, respectively [13]. These values are higher than those reported for conventional bainite ($1.7\text{--}4.0 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$) [14] and, in general terms, similar to those measured for martensitic microstructures [15]. A progressive increase in the dislocation density in bainitic ferrite was also observed as the austenite/bainitic ferrite interface is approached [13]. This increase is related to the plastic deformation occurring in the surrounding austenite that accommodates the transformation strain as growth progresses, and the following inheritance of those dislocations by the expansion of the growing bainitic ferrite plate [13].

Complementary APT results reveal carbon trapping at dislocations in the vicinity of a bainitic ferrite–austenite interface, as shown in Fig. 2. The distribution of the

carbon atoms in the analysis volume is not uniform, and carbon-rich and carbon-depleted regions are clearly distinguishable. The carbon-enriched region at the top right of the atom map (Fig. 2a) represents austenite, and the low-carbon regions indicate the bainitic ferrite phase. Finally, the linear features with significant levels of carbon are dislocations in the vicinity of a bainitic ferrite–austenite interface. The 10 at.% C isoconcentration surface shown in Fig. 2b outlines the carbon-enriched region around a dislocation. It is evident from the proximity histograms across the dislocation in Fig. 2c that dislocations only trap the carbon atoms, as originally suggested by Kalish and Cohen [16]. As a result of the large distortion caused by the supersaturated carbon in the ferrite lattice, there is an attraction between carbon atoms and the stress fields of the dislocations [17]. Carbon tends to diffuse to sites close to dislocations in order to reduce its chemical potential.

The average carbon level of the Cottrell atmosphere in Fig. 2 was estimated to be $14.0 \pm 2.2 \text{ at.}\% \text{ C}$. This value is higher than the prediction of Cocharadt et al. [18] of a saturation carbon concentration of 6–7 at.% in the region of one Burgers vector around the core. Wilde et al. [19] also observed a maximum carbon concentration within a dislocation atmosphere of 8 at.% C from an atom-probe analysis of a quenched and room-temperature-aged Fe–C alloy. The average carbon levels of different Cottrell atmospheres detected by APT in NB1 steel are listed in Table 2. The range of APT values for the amount of carbon trapped at dislocations is remarkable. Carbon content values ranged from 5.8 to 14.0 at.%, without an apparent correlation with the transformation time.

Cottrell and Bilby [17] developed the theory of segregation of carbon atoms to form atmospheres around dislocations to describe yielding and strain aging phenomena in low-carbon steel. It was shown that the relief of stresses

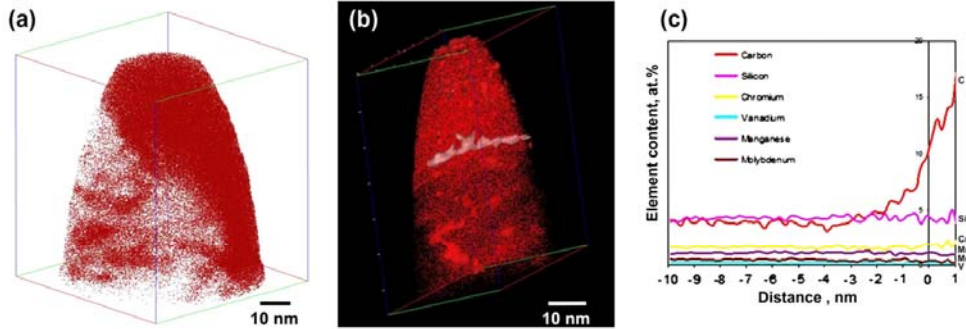


Fig. 2. (a) Carbon atom map, (b) carbon isoconcentration surfaces at 10 at.% C superimposed with the carbon atom map, and (c) proximity histograms across (b) a dislocation in the vicinity of the bainitic ferrite/austenite interface in bainitic ferrite after transformation at 200 °C for 6 days in NBI steel.

Table 2

Average carbon level of the Cottrell atmosphere and in solid solution in bainitic ferrite (at.%) measured by APT in NBI steel.

Isothermal heat treatment	Carbon in Cottrell atmosphere	Carbon in solid solution in bainitic ferrite
200 °C 2 days	7.4 ± 0.1	1.4 ± 1.6 ^a
		1.3 ± 0.4 (1.4 ± 0.1) ^b
200 °C 4 days	7.4 ± 2.6	0.5 ± 1.0
		1.1 ± 0.4
		1.0 ± 1.3
		0.9 ± 1.4
		1.1 ± 1.3 (0.9 ± 0.2)
200 °C 6 days	14.0 ± 2.2	0.7 ± 1.1
		0.6 ± 0.5
		1.0 ± 0.8
		(0.8 ± 0.2)
200 °C 10 days	5.8 ± 3.0 13.4 ± 0.8	0.4 ± 0.9
		1.1 ± 1.5 0.2 ± 0.5 (0.6 ± 0.5)

^a Error bars representing the statistical scatter in the APT composition profiles due to the number of ions in each slice of the selected volume of analysis.

^b Values in parentheses are mean values of the APT measurements listed inside the same cell. Their corresponding error bars are standard deviations of the mean value representing the dispersion of a collection of APT measurements.

around a dislocation by foreign atoms in solid solution can cause an equilibrium atmosphere to form. A carbon atom in solution in iron interacts with a dislocation and diffuses to it. The total area that can supply carbon atoms to a dislocation in the interval of time from t to $t + \Delta t$ is

$$S = V_{\text{dis}} \frac{\Delta t}{r^{1/3}} \quad (1)$$

where $V_{\text{dis}} = 2(\pi/2)^{1/3}(AD/kT)^{2/3}$, D is the diffusion coefficient of carbon, k the Boltzmann constant, T the absolute

temperature, and A is a parameter defining the magnitude of the interaction between the dislocation and the carbon atom [17]. They neglected the effects of the saturation of dislocations and the variation in carbon concentration during aging, and calculated the degree of the atmosphere formation by

$$\frac{N(t)}{N_{s0}} = \frac{3}{2} n_0 \lambda V_{\text{dis}} t^{2/3} \quad (2)$$

where $N(t)$ is the number of carbon atoms diffusing to dislocations in a unit volume, N_{s0} is the initial dislocation density, n_0 the initial concentration of carbon in solid solution, and λ is the slip distance of the dislocation.

More recently, Zhao et al. [20] described the formation of Cottrell atmospheres in an ultra-low-carbon steel, assuming that the segregation rate of carbon atoms to dislocations is proportional to the local concentration of the active carbon atoms $n(t)$ and the density of the unpinned dislocations $L(t)$:

$$\frac{dN(t)}{dt} = L(t)n(t)V_{\text{dis}} \frac{1}{r^{1/3}} \quad (3)$$

The evolution of the carbon content in solid solution in bainitic ferrite was determined by APT during transformation at 200 °C in NBI steel [21]. Results indicated that, as the formation of bainitic ferrite progresses, the supersaturated bainitic ferrite is gradually decarburized (Table 2). The density of the dislocations as a function of transformation time has not been determined in bainitic microstructures, but it is reasonable to assume that it will increase as bainitic ferrite grows. Based on this theory, the trend of the segregation of carbon atoms to dislocations reported in Table 2 as a function of time may not be so obvious.

Energy calculations in dislocation theory are often made in the approximation of a dislocation line tension. The dislocation is considered to be a smooth flexible string with a line tension. The self-energy of a segment of dislocation line depends on its interaction with the other portions of the line, and hence depends on the dislocation configuration

such that the effective line tension is difficult to define with much accuracy. Hirth and Lothe [22] provided explicit expressions for the elastic energy of any configuration made up of straight segments and developed line tensions appropriate for the various cases from the more general theory. Their theory reflected the fact that a dislocation segment interacts with all other segments of a dislocation in a complex configuration. Qualitatively, the stress field of a given dislocation is largely cancelled out by the stress fields of the remainder of the complex array of dislocations outside a region, approximately cylindrical with a radius of the interdislocation spacing bounding the dislocation. Consistent with the line-tension concept, Pereloma et al. [23] found by APT that the extent of solute segregation to a dislocation depends on its position relative to other defects. Their results indicated that the sizes of the atmospheres are larger, and the maximum levels of carbon are higher on dislocations located far apart compared with those in tangles or array arrangements. This observation suggested that, taking all other conditions to be the same in bainitic ferrite, the extent and level of carbon segregation is dependent on the overall carbon content and the amount of solute available in the local vicinity. If the dislocation atmosphere can consume the solute from a larger volume, the atmosphere is larger, more homogeneous and has a higher carbon content. In addition, the carbon concentration in the atmosphere will depend on the type of dislocation. Cocharadt et al. [18] pointed out that the atmosphere around a screw dislocation can bind more than twice the number of carbon atoms associated with an edge atmosphere. This is because segregation takes place all around a screw dislocation, but only “below” the slip plane of an edge dislocation. Unfortunately, it is not possible to determine the type of dislocation observed by APT, as only the shape of, and the solute levels at, the observed atmosphere are revealed by this technique.

Baird [24] pointed out that the binding energy of interstitial atoms to dislocations is higher than the binding energies of cementite precipitates. Kalish and Cohen [16] proposed a dislocation-trapping model, in which carbon prefers to be located at dislocations rather than in ϵ -carbide or cementite precipitates. In addition, Cocharadt et al. [18]

stated that the maximum interaction energy at a distance of one Burgers vector from both edge and screw dislocations is 0.75 eV, whereas the binding energy of carbon in cementite is only 0.5 eV [24]. This suggests that, within a distance of one Burgers vector, carbon atoms are more stable in a dislocation atmosphere than in cementite.

Extensive TEM examination of these nanocrystalline steels failed to reveal carbide particles inside the bainitic ferrite [1]. This is indeed an interesting observation as, at these temperatures, steels with such high carbon levels (Table 1) would transform to a lower bainitic microstructure. The difference between upper and lower bainite comes from competition between the rate at which carbides can precipitate from bainitic ferrite and the rate at which carbon is partitioned from supersaturated bainitic ferrite into austenite [25]. The precipitation of cementite from lower bainite can occur at temperatures <125 °C in time periods that are too short to allow any substitutional diffusion of iron atoms. The long-range diffusion of carbon atoms is, of course, necessary but, because carbon resides in interstitial solution, it can be very mobile at temperatures as low as –60 °C [26]. It is believed that the solute segregation to defects observed in these steels plays an important role in carbon redistribution during bainite transformation. Segregation to dislocations is expected to bind and hence prevent or hinder the carbon atoms from diffusing out of the ferrite lattice and from precipitating within the bainitic ferrite [10]. This explains the high level of carbon that exists in the bainitic ferrite after transformation in nanocrystalline steels [21].

3.2. Accommodation twinning in nanocrystalline bainitic steels

Plastic relaxation of the shape change occurring in the adjacent austenite can also take the form of accommodation twinning [2], so called in order to distinguish these mechanical twins from the transformation twins observed in martensite due to the lattice invariant strain [27]. Accommodation twinning is apparent in TEM images of NB2 steel transformed at 200 °C for 10 days, shown in Fig. 3. The bright-field TEM image in Fig. 3b illustrates

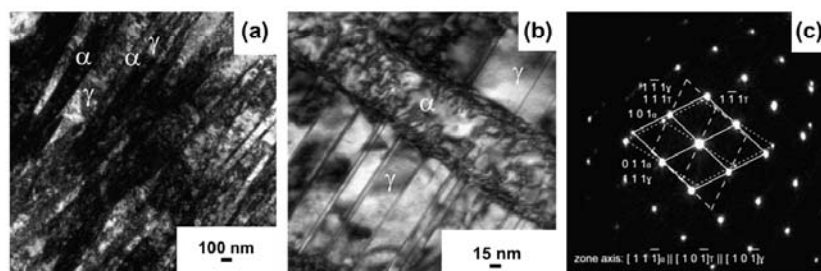


Fig. 3. TEM images of NB2 steel transformed at 200 °C for 10 days: (a) general microstructure; (b) nanoscale twins in retained austenite; (c) corresponding diffraction pattern. α is bainitic ferrite, and γ is austenite.

the austenite in contact with a bainitic ferrite plate exhibiting, apart from dislocations debris associated with the austenite/bainitic ferrite interface, extensive twinning in austenite. These twins are lenticular in shape, with a thickness of $\sim 2\text{--}10\text{ nm}$. The corresponding diffraction pattern of Fig. 3c confirms that the bainitic ferrite obeys the Kurdjumov–Sachs (K–S) orientation relationship with the austenite and inheriting twins from austenite. Zhang and Kelly [28] obtained similar results for a nanocrystalline bainitic steel (0.8C–1.6Si–2.0Mn–1.0Al–0.2Mo–1.0Cr–1.5Co–0.002P in wt.%) using a convergent beam Kikuchi line diffraction technique. Nanoscale twinned austenite was also observed on NB3 steel after isothermal transformation at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 days and tempering at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min. [29]. The trace of the twinning was displaced by an angle of $9\text{--}12^\circ$ after crossing the austenite/bainitic ferrite interface, verifying that pre-existing twins caused by

the shape strain of the bainitic transformation were displaced by the shape strain of another plate of transforming bainitic ferrite [30].

A HR-TEM image of a nanoscale twin formed at the austenite/bainitic ferrite interface holding nearly the K–S orientation relationship is shown in Fig. 4a. HR-TEM images of mechanical twins often contain Moiré fringes parallel to the twinning plane, because it is often embedded in the austenite matrix due to its lenticular shape. The lattice shear from $\{111\}_\gamma$ to $\{101\}_\alpha$ with a shear angle of 10.5° is identified at the interface in the HR-TEM image shown in Fig. 4a. The schematic shown in Fig. 4b illustrates that the lattice deformation results in a 10.5° displacement from austenite to ferrite under the K–S orientation relationship. This angle is comparable with that observed for twinning at the interface. Moreover, Fig. 4a and b shows the twinning shear to be identified as a

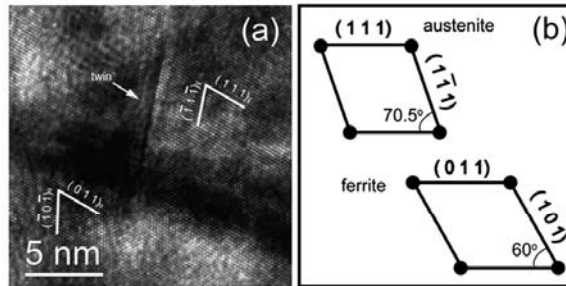


Fig. 4. (a) HR-TEM image of a nanoscale twin at the austenite/bainitic ferrite interface in NB2 steel transformed at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 days; (b) schematic of the lattice correspondence of austenite in $[101]$ projection and bainitic ferrite in $[111]$ projection.

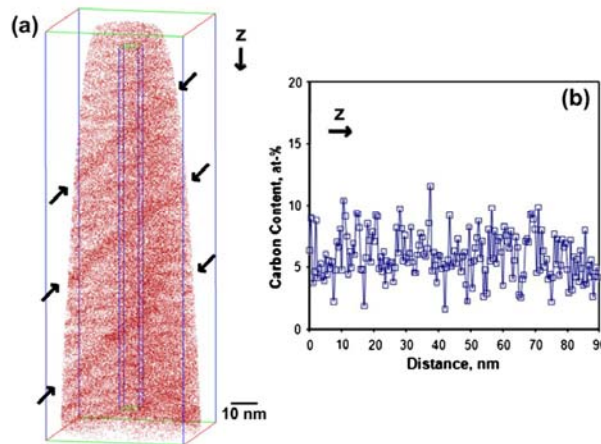


Fig. 5. (a) Carbon atom map and (b) z concentration profile showing carbon segregation about nanoscale twins (see arrows) in retained austenite after transformation at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 days in NB1 steel.

$\{1\bar{1}1\}\{121\}$ mode. It was suggested that these defects are indicative of slip accommodation on $\{111\}_\gamma$ planes [5]. Kang et al. also found $\{1\bar{1}1\}_\gamma$ defects during bainite transformation by in situ TEM observations using a specimen heating holder [31].

It is known that impurities such as phosphorus, calcium and silicon can segregate to incoherent twin boundaries with a high free volume [32–34]. The concentration profile in Fig. 5 shows a very fine-scale modulation in the carbon atom map of a sample transformed at 200 °C for 2 days. These carbon-enriched planes (see arrows), whose thickness compares well with that of the twins illustrated in Fig. 3b, were identified as twin boundaries in retained austenite. Their average carbon content was estimated to be 9.6 ± 0.8 at.%. Timokhina et al. [35] also observed segregation of carbon to twins (6.5 ± 0.5 at.%) in retained austenite using APT in a TRIP steel after bake-hardening treatment. The formation of nanoscale twins requires a significant amount of carbon in austenite together with large shape strains. These requirements and the observed crystallographic features are consistent with a displacive transformation mechanism for bainite [5].

4. Conclusions

The plastic relaxation of the austenite accompanying bainite transformation at abnormally low temperatures was examined by TEM and APT in a new generation of nanocrystalline steels. High-resolution examination of these microstructures revealed dislocation debris associated with the austenite/bainitic ferrite interface and nanoscale twins in the austenite in contact with bainitic ferrite plates. They are related to the plastic deformation occurring in the surrounding austenite to accommodate the transformation strain as bainitic ferrite growth progresses. In addition, APT revealed that a substantial quantity of carbon was trapped at dislocations and twins. Carbon trapping at defects prevents the decarburization of supersaturated bainitic ferrite and, to some extent, alters the carbide precipitation sequence during low-temperature bainite formation.

Acknowledgements

The APT research was supported by ORNL's Shared Research Equipment (SHaRE) User Facility, which is sponsored by the Office of Basic Energy Sciences, US Department of Energy. The authors gratefully acknowledge the support of the Research Fund for Coal and Steel and the Spanish Ministry of Science and Innovation for funding this research under the Contracts RFSR-CT-2008-00022 and MAT2007-63873, respectively. J. Cornide

also acknowledges the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support in the form of a PhD research grant (FPI).

References

- [1] Caballero FG, Bhadeshia HKDH. *Curr Opin Solid State Mater* 2004;8:251.
- [2] Chang LC, Bhadeshia HKDH. *Mater Sci Technol* 1995;11:105.
- [3] Fonddekar MK, Rao AM, Mallik AK. *Metall Trans* 1970;1:885.
- [4] Nemoto M. *High voltage electron microscopy*. New York: Academic Press; 1974.
- [5] Bhadeshia HKDH, Edmonds DV. *Metall Trans* 1979;10:895.
- [6] Sandvik BPJ, Nevalainen HP. *Met Technol* 1981;15:213.
- [7] Garcia-Mateo C, Caballero FG. *ISIJ Int* 2005;45:1736.
- [8] Miller MK. *Atom probe tomography*. New York: Kluwer Academic/Plenum Press; 2000.
- [9] Caballero FG, Miller MK, Clarke AJ, Garcia-Mateo C. *Scripta Mater* 2010;63:442.
- [10] Caballero FG, Miller MK, Babu SS, Garcia-Mateo C. *Acta Mater* 2007;55:381.
- [11] Christian JW. *Acta Metall* 1958;6:377.
- [12] Kurdyumov GV, Khandros LG. *Dokl Akad Nauk SSSR* 1949;66:211.
- [13] Cornide J, Miyamoto G, Caballero FG, Furuhashi T, Miller MK, Garcia-Mateo C. *Solid State Phenom* 2011;172:174:117.
- [14] Smith GM. *The Microstructure and Yielding Behaviour of Some Ti Steels*. PhD Thesis, Cambridge: University of Cambridge; 1984.
- [15] Morito S, Nishikawa J, Maki T. *ISIJ Int* 2003;43:1475.
- [16] Kalish D, Cohen M. *Mater Sci Eng* 1970;6:156.
- [17] Cottrell AH, Bilby BA. *Proc Phys Soc* 1949;62A:49.
- [18] Coehardt A, Schoeck G, Wiedersich H. *Acta Metall* 1955;3:533.
- [19] Wilde J, Cerezo A, Smith GDW. *Scripta Mater* 2000;43:39.
- [20] Zhao JZ, De AK, De Cooman BC. *Mater Lett* 2000;44:374.
- [21] Caballero FG, Miller MK, Garcia-Mateo C. *Acta Mater* 2010;58:2338.
- [22] Hirth JP, Lothe J. *Theory of dislocations*. New York: McGraw-Hill; 1968.
- [23] Pereloma EV, Timokhina IB, Jonas JJ, Miller MK. *Acta Mater* 2006;54:4539.
- [24] Baird JD. *Iron Steel* 1963;36:326.
- [25] Takahashi M, Bhadeshia HKDH. *Mater Sci Technol* 1990;6:592.
- [26] Winchell PG, Cohen M. *Trans ASM* 1962;55:347.
- [27] Bhadeshia HKDH, Edmonds DV. *A direct analysis of twinning in a low-alloy martensite*. In: *Phase transformations*. London: The Institute of Metallurgists; 1979.
- [28] Zhang MX, Kelly PM. *Mater Sci Eng A* 2006;438:272.
- [29] Chen CY, Yen HW, Yang JR. *Nanostructure investigation on a tempered super bainitic steel*. In: *The 1st international symposium on steel science*. Kyoto: ISIJ; 2007.
- [30] Sandvik BPJ. *Metall Trans* 1982;13:777.
- [31] Kang MK, Zhang MX, Zhu M. *Acta Mater* 2006;54:2121.
- [32] Ogura T, McMahon CJ, Feng HC, Vitek V. *Acta Metall* 1978;26:1317.
- [33] Ogura T, Watanabe T, Karashima S, Masumoto T. *Acta Metall* 1987;35:1807.
- [34] Swiatnicki W, Lartigue-Korinek S, Laval JY. *Acta Metall Mater* 1995;43:795.
- [35] Timokhina IB, Pereloma EV, Ringer SP, Zheng RK, Hodgson PD. *ISIJ Int* 2010;50:574.

3.2- New experimental evidence of the diffusionless transformation nature of bainite.

GModel
JALCOM-26025; No. of Pages 5

ARTICLE IN PRESS

Journal of Alloys and Compounds xxx (2012) xxx–xxx





ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jallcom

New experimental evidence of the diffusionless transformation nature of bainite

F.G. Caballero^{a,*}, M.K. Miller^b, C. Garcia-Mateo^a, J. Cornide^a

^a Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC); Avda Gregorio del Amo, 8, Madrid, E-28040, Spain
^b Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Materials Science and Technology Division, Oak Ridge, TN 37831-6136, USA

ARTICLE INFO

Article history:
Received 25 August 2011
Received in revised form 16 February 2012
Accepted 21 February 2012
Available online xxx

Keywords:
Nanostructured materials
Phase transformation
Atom probe tomography

ABSTRACT

Since the discovery of bainite, research over many decades has revealed a substantial amount of information about the mechanism of the bainite transformation in steels. Elements of the theory are now routinely being used in many parts of the world in the design of novel alloys and in the interpretation of a variety of experimental data. However, current experimental and theoretical understanding is limiting technological progress. The purpose of this atom probe tomography study was to track atom distributions during the bainite reaction in a nanocrystalline steel. The results are providing new experimental evidence on subjects critically relevant to the understanding of the atomic mechanisms controlling bainitic ferrite formation, such as the incomplete transformation phenomenon, the carbon supersaturation of ferrite, and the plastic accommodation of the surrounding austenite.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

A new generation of ultrahigh-strength bainitic steels has awakened great interest in the technical and scientific community [1–20]. The excellent properties achieved are mainly a consequence of the slow formation of nanoscale ferrite plates at low temperatures. These temperatures are so low that iron diffusion during transformation is inconceivable [1]. In that sense, the microstructure and its characterization at an atomic level represent a scientific milestone [21,22].

Since bainite forms in the temperature range dividing the reconstructive ferrite/pearlite reactions and the displacive martensitic reaction, there was a natural desire to relate bainite to one or other of these phases, which has led to much discussion concerning the mechanism of its formation. After much debate, two primary opposing viewpoints have formally evolved. The ledge-wise or reconstructive theory [23,24] states that bainite is a product of a reconstructive transformation (i.e., the majority of the phase transformations that occur in the solid state take place by thermally activated atom movements) and grows by the migration of growth ledges on the broad faces of the interface. The shear or displacive theory [25,26] states that bainitic ferrite forms by shear and that the transformation is essentially martensitic in nature (i.e., the individual atom movements are less than one interatomic spacing) and proceeds by the formation of sub-units.

The traditional criterion for distinguishing between the rival theories of the bainite transformation is whether the newly

2. Material and methods

The actual chemical composition of the studied steel, known as NanoBain, was Fe–0.98 wt% C–1.46% Si–1.89% Mn–1.26% Cr–0.26% Mo–0.09% V (Fe–4.34 at.% C–2.76% Si–1.82% Mn–1.28% Cr–0.146% Mo–0.09% V). Specimens were austenitized and then isothermally transformed at 200 °C and 300 °C for different times before

0925-8388/\$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.130

Please cite this article in press as: F.G. Caballero, et al., J. Alloys Compd. (2012), doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.130

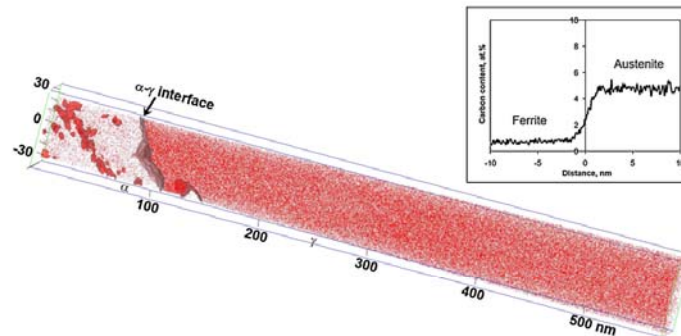


Fig. 1. Carbon concentration surfaces at 2 at.% C superimposed with the carbon atom map, and proximity histogram across ferrite–austenite interface in sample transformed at 200 °C for 240 h. The dimensions of the analysed volume are 71 nm × 70 nm × 660 nm. α is ferrite and γ is austenite.

quenching into water. Details on the processing, heat treatments, and preliminary microstructural characterization of these steels are reported elsewhere [1,2].

Quantitative X-ray diffraction (XRD) analysis was used to determine the volume fraction of retained austenite. After grinding and final polishing with 1 μ m diamond paste, the samples were etched to obtain an undeformed surface. A Siemens D 5000 X-ray diffractometer using unfiltered Cu K_{α} radiation, at a scanning speed (2 h) $<0.3 \text{ min}^{-1}$, and operating at 40 kV and 30 mA, was used. The bainitic ferrite and retained austenite carbon contents were calculated from the lattice parameters obtained from their corresponding diffraction peaks [30].

Transmission electron microscopy (TEM) specimens were sliced from 3-mm-diameter rods of the heat treated material, mechanically thinned to 0.06 mm, and then twin-jet electropolished to perforation using a mixture of 5% perchloric acid, 25% glycerol, and 70% ethanol at 10 °C at 45 V. The samples were examined on a Philips Tecnai F30 field emission gun TEM (FEG TEM) operated at 300 keV.

APT specimens were cut from the heat treated material and electropolished by the standard double layer and micropolishing methods [31]. APT analyses were performed in the Oak Ridge National Laboratory (ORNL) local electrode atom probe (LEAP), which was operated in voltage pulsed mode with a specimen temperature of 60 K, a pulse repetition rate of 200 kHz, and a pulse fraction of 0.2. An example of APT data for the carbon distribution across an austenite–ferrite interface for a transformation temperature of 200 °C is shown in Fig. 1. The concentration of carbon in ferrite and/or austenite was estimated from concentration profiles or proximity histograms, Fig. 1, in a selected volume encompassing only ferrite and austenite regions. Error bars for APT data represent the mean value representing the distribution of a collection of APT measurements.

3. Results and discussion

The presence of retained austenite in nanostructured bainitic steels and the slower progress of the overall bainite reaction allow a more thorough study of features critically relevant to understanding the atomic mechanisms controlling bainitic ferrite growth, such as the incomplete transformation phenomenon, the carbon supersaturation of ferrite, and the plastic accommodation of the surrounding austenite.

3.1. The incomplete transformation phenomenon at abnormally low temperatures

The incomplete reaction phenomenon has been an important issue for the definition of bainite transformation mechanisms. According to Aaronson and co-workers [32], the currently most promising theories involve the cessation of growth induced by the coupled-solute drag effect, accentuated by the overlap of carbon diffusion fields associated with nearby ferrite crystals. However, Bhadeshia and Edmonds [26] explained this phenomenon as a manifestation of the formation of essentially supersaturated bainitic ferrite so that the original bainitic ferrite retains much of the carbon content of the parent austenite. The partitioning of carbon into the

residual austenite occurs immediately after formation. In this case, the bainite reaction is expected to cease as soon as the austenite carbon content reaches the T_0 curve. The T_0 curve is the locus of all points, on a temperature versus carbon concentration plot, where austenite and ferrite of the same chemical composition have the same free energy when taking into account the stored energy of the ferrite due to the displacive mechanism of the transformation (400 J/mol) [28].

The T_0 curve was validated in NanoBain steel that transforms to bainite at abnormally low temperatures (200 and 300 °C), temperatures at which the iron and substitutional atoms are not expected to diffuse during bainite transformation [1]. The carbon content of the austenite measured by APT and XRD at the termination of phase transformation for NanoBain steel is shown in Fig. 2. The calculated values for T_0 and para-equilibrium Ae_3' phase boundaries are also plotted. The measured carbon concentrations in austenite lie closer to the T_0 value boundaries and far from the para-equilibrium phase boundaries (Ae_3' line). The large uncertainty of the APT measurements in Fig. 2 is a consequence of the existence of non-uniform distributions of carbon in austenite [33]. The austenite films entrapped between neighbouring sub-units of bainitic ferrite have a higher carbon content than the blocks of residual austenite located between the sheaves of bainite. Moreover, nanosized

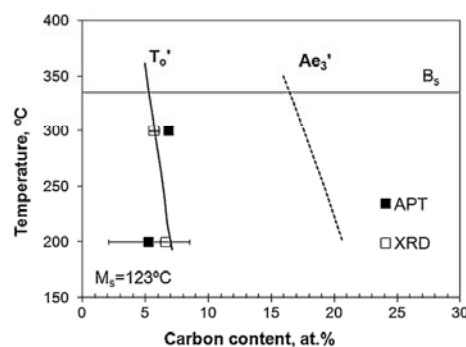


Fig. 2. Calculated phase boundaries together with APT and XRD data representing the carbon concentration of the austenite which is left untransformed after cessation of the carbide-free bainite reaction for NanoBain steel.

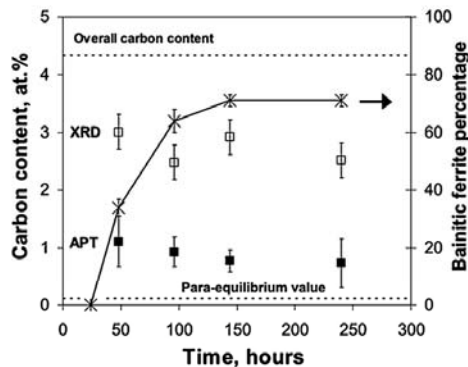


Fig. 3. Evolution of carbon content in ferrite as carbide-free bainite transformation progresses at 200°C in NanoBain steel.

austenite films can accumulate higher amounts of carbon (up to 10 at.%) during bainite formation [33].

Besides the normal differences between APT and XRD analysis, the results are consistent with a mechanism whereby excess carbon partitions into austenite soon after bainitic ferrite formation. Therefore, the reaction is said to be incomplete, as transformation stops before the phases achieve their equilibrium compositions.

3.2. Carbon supersaturation of bainitic ferrite

Slow reaction rates can be advantageous for determining the carbon content of the bainitic ferrite during growth [34]. These data are important to understand the partitioning of carbon between parent austenite and bainitic products and to thereby distinguish between a reconstructive or displacive reaction mechanism. The evolution of the carbon content in bainitic ferrite, as determined from XRD analysis and APT, as bainite transformation progresses at 200°C in NanoBain steel, is shown in Fig. 3. Both XRD and APT values proved the presence of a high level of carbon in bainitic ferrite, which was well above that expected from para-equilibrium with austenite (0.12 at.% C). APT estimates are from selected volumes of bainitic ferrite that did not contain any carbon-enriched regions, such as dislocations and boundaries, whereas the higher XRD estimates are average estimates of larger volumes of bainitic ferrite that include such carbon-enriched regions. The difference

between XRD and APT analysis was attributed to the trapping of carbon at the dislocations in the bainitic ferrite, as observed in APT data [21].

What is remarkable is that, for the first time, it has proved possible by using these novel alloys, to directly measure the carbon supersaturation of bainitic ferrite and the partitioning of carbon into the residual austenite as the transformation progressed (Fig. 3). Thus, it was claimed that the new APT results provided clear evidence of carbon supersaturation in bainitic ferrite at the early stage of transformation, and it is believed putting beyond question, that the bainite transformation is essentially displacive in nature.

Apart from carbon partitioning from supersaturated bainitic ferrite to austenite, other competing reactions, such as carbon segregation to dislocations and twins, were reported to be activated during carbide-free bainite formation at low temperature [21]. Carbon segregation to defects has become an important issue with respect to the stabilization of austenite [35] since it is expected to prevent or hinder the carbon atoms from diffusing out of the ferrite lattice. Extensive TEM examination of nanostructured bainite (Fig. 4) failed to reveal carbide particles inside the bainitic ferrite [1,36]. This is indeed an interesting observation, as at these temperatures, steel with such high carbon levels might be expected to transform to a lower bainitic microstructure.

3.3. Microstructural observations of plastic accommodation in austenite

The relatively high defect density associated with bainitic ferrite can be attributed to a shape change accompanying the transformation, which is accommodated at least partially by plastic relaxation [37]. Then, the resulting dislocation debris introduced into the austenite can be inherited by any bainite that forms subsequently [25]. Dislocation debris is clearly evident in the bainitic microstructure shown in Fig. 4b. The dislocation density in bainitic ferrite and austenite of NanoBain steel transformed at 300°C was determined by TEM to be $5.1 \pm 2.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ and $1.8 \pm 0.2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$, respectively [38]. Local dislocation density quantification was also performed for different bainitic ferrite plates in the same steel. Results are presented in Fig. 5, as a function of the distance from the central axis of the corresponding bainitic ferrite plate to the closest austenite/ferrite interface. Different data series correspond to various bainitic ferrite plates (P1–P3) observed in different dark field TEM images, as in the example shown elsewhere [38].

Results indicate that some bainitic ferrite plates exhibited a progressive increase in the dislocation density as the interface is approached. Dislocations in the central region of these three bainitic ferrite plates could indicate a lattice-invariant deformation

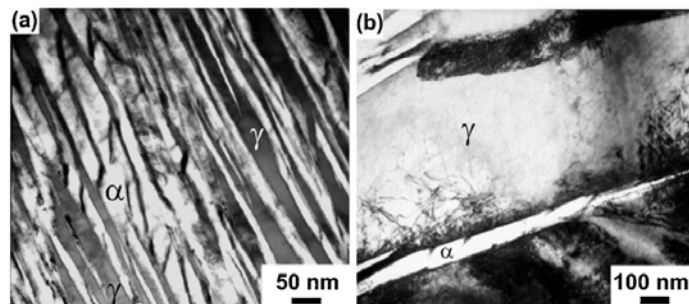


Fig. 4. (a and b) Transmission electron micrographs of microstructure obtained at 200°C after 6 days in NanoBain steel. α is bainitic ferrite and γ is retained austenite.

Please cite this article in press as: F.G. Caballero, et al., J. Alloys Compd. (2012), doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.130

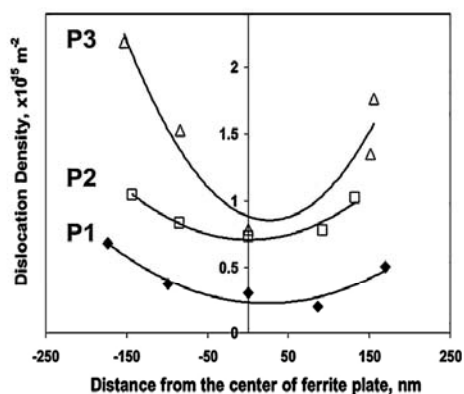


Fig. 5. Non-homogeneous distribution of dislocation densities within different bainitic ferrite plates (P1–P3) as a function of the distance from the central axis of the corresponding ferrite plate to the closest austenite/ferrite interface.

at the earlier stage of bainite growth. The higher dislocation density at the vicinity of the austenite/ferrite interface can be related to the plastic deformation occurring in the surrounding austenite to accommodate the transformation strain as growth progresses and the inheritance of these dislocations by the expansion of the growing bainitic ferrite plate. A few bainitic ferrite plates with a homogeneous dislocation density distribution and an average dislocation density value of $5.1 \pm 2.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ were also observed. It is reasonable to assume that bainitic ferrite plates exhibiting different dislocation density distribution are formed at different stages of transformation. Bainitic ferrite in the early stage transforms from austenite that is free of dislocations, whereas bainitic ferrite transformed in the later stage inherits a higher density of dislocations from austenite.

With regard to the possibility of the inheritance of dislocations by the bainitic ferrite from the retained austenite, the following explanation is considered. Retained austenite and bainitic ferrite usually bear the K–S or/and N–W orientation relationship, in which the $\{110\}_{\text{bcc}}$ slip planes in bcc ferrite and the $\{111\}$ slip planes in fcc retained austenite are parallel, and their mismatch is very small [39], which is favourable for the movement of dislocations from austenite into the growing bainitic ferrite across their interface. To experimentally verify these considerations, it is necessary that both the bainitic ferrite and austenite appear at the same time in a dark field image by selecting their overlapping spots, such as the $\{110\}_{\text{bcc}}$ and $\{111\}_{\text{fcc}}$ spots. In addition, it is also important that the observation should be under approximate two-beam conditions so as to obtain a good dislocation image. Under these conditions, only the $\{110\}_{\text{bcc}}$ and $\{111\}_{\text{fcc}}$ spot rows appear in the selected area diffraction pattern and the intensity of overlapping spots is the highest. This investigation is under progress.

4. Conclusions

Microstructure characterization at the atomic scale of a new generation of carbide-free bainitic steels that slowly transform to bainite at abnormally low temperatures has provided experimental evidence on carbon partitioning during the bainite reaction and the plastic relaxation of the shape change accompanying the transformation, subjects critically relevant to understanding the atomic mechanisms controlling bainite transformation. Results provide

strong confirmation that bainite transformation is essentially displacive in nature.

Acknowledgements

Atom probe tomography research is supported by ORNL's Shared Research Equipment (SHaRE) User Facility, which is sponsored by the Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy. The authors gratefully acknowledge the support of the Spanish Ministry of Science and Innovation for funding this research under the contracts MAT2010-15330. J. Cornide also acknowledges the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support in the form of a Ph.D. research grant (FPI).

References

- [1] F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, Very strong bainite, *Curr. Opin. Solid State Mater.* 8 (2004) 251–257.
- [2] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, Ultra-high-strength bainitic steels, *ISIJ Int.* 45 (2005) 1736–1740.
- [3] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, The role of retained austenite on tensile properties of steels with bainitic microstructures, *Mater. Trans.* 46 (2005) 1839–1846.
- [4] F.C. Zhang, P.M. Kelly, Crystallography of carbide-free bainite in a hard bainitic steel, *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006) 272–275.
- [5] S. Kundu, K. Hase, H.K.D.H. Bhadeshia, Crystallographic texture of stress-affected bainite, *Proc. Roy. Soc. A* 463 (2007) 2309–2328.
- [6] K. Hase, C. Garcia-Mateo, H.K.D.H. Bhadeshia, Bainite formation influenced by large stress, *Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 1499–1505.
- [7] A.A. Shirzadi, H. Abreu, L. Pockock, D. Klobcar, P.J. Withers, H.K.D.H. Bhadeshia, Bainite orientation in plastically deformed austenite, *Int. J. Mater. Res.* 100 (2009) 40–45.
- [8] H.J. Stone, M.J. Peet, H.K.D.H. Bhadeshia, P.J. Withers, S.S. Babu, E.D. Specht, Synchrotron X-ray studies of austenite and bainitic ferrite, *Proc. Roy. Soc. A* 464 (2008) 1009–1027.
- [9] H.S. Hasan, M. Peet, H.K.D.H. Bhadeshia, S. Wood, E. Watson, Temperature cycling and the rate of the bainite transformation, *Mater. Sci. Technol.* 26 (2010) 453–456.
- [10] F.C. Zhang, T.S. Wang, P. Zhang, C.L. Zheng, B. Lv, M. Zhang, Y.Z. Zhang, A novel method for the development of a low-temperature bainitic microstructure in the surface layer of low-carbon steel, *Scripta Mater.* 59 (2008) 294–296.
- [11] T.S. Wang, J. Yang, C.J. Shang, X.Y. Li, B. Lv, M. Zhang, F.C. Zhang, Sliding friction surface microstructure and wear resistance of SSiCr steel with low-temperature austempering treatment, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4036–4040.
- [12] M. Kundu, S. Ganguly, S. Datta, P.P. Chattopadhyay, Simulating time-temperature-transformation diagram of steel using artificial neural network, *Mater. Manuf. Process.* 24 (2009) 169–173.
- [13] H. Beladi, I.B. Timokhina, S. Mukherjee, P.D. Hodgson, Refinement of microstructure in steels through thermomechanical processing, *Adv. Mater. Res.* 97–101 (2010) 2163–2166.
- [14] M.N. Yoozbashi, S. Yazdani, Mechanical properties of nanostructured, low temperature bainitic steel designed using a thermodynamic model, *Mater. Sci. Eng.* 527 (2010) 3200–3205.
- [15] K. Putatunda, A. Deokar, G. Bingi, Mechanical properties of a medium carbon low alloy steel processed by two step austempering process, *Mater. Sci. Forum* 638–642 (2010) 3453–3458.
- [16] G. Papadimitriou, G. Fourlaris, A TEM investigation of the stepped bainite reaction in silicon steels, *J. Phys. IV (C5) 7* (1997) 131–136.
- [17] S. Curtze, M. Kundu, V.-T. Kuokkala, S. Datta, P.P. Chattopadhyay, Dynamic properties of new generation high-strength steels for armoring applications, *Exp. Mech.* 4 (2008) 2051–2057.
- [18] X. Liu, H. Lan, L. Du, W. Liu, High performance low cost steels with ultrafine grained and multi-phased microstructure, *Sci. China Ser. E Technol. Sci.* 52 (2009) 2245–2254.
- [19] C. Menapace, I. Lonardelli, M. Tait, A. Molinari, Nanostructured/ultrafine multi-phase steel with enhanced ductility obtained by mechanical alloying and spark plasma sintering of powders, *Mater. Sci. Eng. A* 517 (2009) 1–7.
- [20] J. Chakraborty, D. Bhattacharjee, I. Manna, Development of ultrafine bainite + martensite duplex microstructure in SAE 52100 bearing steel by prior cold deformation, *Scripta Mater.* 61 (2009) 604–607.
- [21] F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu, C. Garcia-Mateo, Atomic scale observations of bainite transformation in a high carbon high silicon steel, *Acta Mater.* 55 (2007) 381–390.
- [22] F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, C. Capdevila, S.S. Babu, Redistribution of alloying elements during tempering of a nanocrystalline steel, *Acta Mater.* 56 (2008) 188–199.
- [23] H.I. Aaronson, Proeutectoid ferrite and cementite reactions, in: F. Zackary, I. Aaronson (Eds.), *The Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience, New York, 1962, pp. 387–546.
- [24] H.I. Aaronson, *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, The Institute of Metals, London, 1969, pp. 270–281.

Please cite this article in press as: F.G. Caballero, et al., J. Alloys Compd. (2012), doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.130

- [25] H.K.D.H. Bhadeshia, J.W. Christian, The bainite transformation in steels, *Metall. Trans.* 21A (1990) 767–797.
- [26] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, The mechanism of bainite formation in steels, *Acta Metall.* 28 (1980) 1265–1273.
- [27] P.G. Winchell, M. Cohen, The strength of martensite, *Trans. ASM* 55 (1962) 347–361.
- [28] H.K.D.H. Bhadeshia, A rationalisation of shear transformations in steels, *Acta Metall.* 29 (1981) 1117–1130.
- [29] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, Development of hard bainite, *ISIJ Int.* 43 (2003) 1238–1243.
- [30] C. Garcia-Mateo, M. Peet, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, Tempering of hard mixture of bainitic ferrite and austenite, *Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 814–818.
- [31] M.K. Miller, *Atom Probe Tomography*, Kluwer Academic/Plenum Press, New York, 2000.
- [32] H.I. Aaronson, W.T. Reynolds Jr., G.R. Purdy, The incomplete transformation phenomenon in steel, *Metall. Mater. Trans.* 37A (2006) 1731–1746.
- [33] F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, M.J. Santofimia, M.K. Miller, C. Garcia de Andrés, New experimental evidence on the incomplete transformation phenomenon in steel, *Acta Mater.* 57 (2009) 8–17.
- [34] F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, Carbon supersaturation of ferrite in a nanocrystalline bainitic steel, *Acta Mater.* 58 (2010) 2338–2343.
- [35] T.D. Bigg, D.K. Matlock, J.G. Speer, D.V. Edmonds, Dynamics of the quenching and partitioning (Q&P) process, *Solid State Phenom.* 172–174 (2011) 827–832.
- [36] P.D. Hodgson, I.B. Timokhina, H. Beladi, I. Sabirov, E.V. Pereloma, Nanostructural engineering of steel, in: *SimPro'08*, Ranchi, India, 2008, pp. 223–236.
- [37] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, The bainite transformation in a silicon steel, *Metall. Trans.* 10A (1979) 895–907.
- [38] J. Cornide, G. Miyamoto, F.G. Caballero, T. Furuhashi, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, Distribution of dislocations in nanostructured bainite, *Solid State Phenom.* 172–174 (2011) 117–122.
- [39] P.M. Kelly, M.X. Zhang, Edge-to-edge matching – a new approach to the morphology and crystallography of precipitates, *Mater. Forum* 23 (1999) 41–62.

Please cite this article in press as: F.G. Caballero, et al., *J. Alloys Compd.* (2012), doi:10.1016/j.jallcom.2012.02.130

3.3- Distribution of dislocations in nanostructured bainite.

Solid State Phenomena, Vols. 172-174 (2011) pp 117-122
Online available since 2011-Jun-30 at www.scientific.net
© (2011) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.117



Distribution of dislocations in nanostructured bainite

J. Cornide^{1,a}, G. Miyamoto^{2,b}, F.G. Caballero^{1,c}, T. Furuhashi^{2,d}, M.K. Miller^{3,e}
and C. Garcia-Mateo^{1,f}

¹ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Avda Gregorio del Amo, 8; Madrid, E-28040, Spain

² Institute for Materials Research, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan

³ Oak Ridge National Laboratory (ORNL), Materials Science and Technology Division, Oak Ridge, TN 37831-6136, USA

^ajca@cenim.csic.es, ^bmiyamoto@imr.tohoku.ac.jp, ^cfgc@cenim.csic.es,
^dfuruhashi@imr.tohoku.ac.jp, ^emillermk@ornl.gov, ^fcgm@cenim.csic.es

Keywords: Dislocation density; Transmission electron microscopy; Atom-probe tomography; Bainite; Steel

Abstract: The dislocation density in ferrite and austenite of a bainitic microstructure obtained by transformation at very low temperature (300 °C) has been determined using transmission electron microscopy. Observations revealed that bainitic ferrite plates consist of two distinctive regions with different substructures. A central region in the ferrite plate is observed with dislocations that may result from lattice-invariant deformation at the earlier stage of bainite growth. As plastic deformation occurs in the surrounding austenite to accommodate the transformation strain as growth progresses, the Ferrite/Austenite interface has also a very distinctive dislocation profile. In addition, atom-probe tomography suggested that dislocation tangles observed in the vicinity of the ferrite/austenite interface might trap higher amount of carbon than single dislocations inside the bainitic ferrite plate.

Introduction

The relatively high dislocation density associated with bainitic ferrite (α) is often attributed, at least partially, to the accommodation of the shape deformation accompanying the displacive transformation by plastic relaxation. Then the resulting dislocation debris introduced into the austenite (γ) can be inherited by any bainite that forms subsequently [1]. Plastic relaxation may also follow in the bainite itself, as the yield stresses of both ferrite and austenite decrease with increasing transformation temperature.

Plastic relaxation of the shape change has been observed experimentally, when prepolished samples of austenite are transformed to bainite, the adjacent austenite surface does not remain planar but, instead, exhibits curvature, which is characteristic of slip deformation [2]. Observations of the transformation using hot-stage transmission electron microscopy (TEM) revealed that the growth of bainite is accompanied by the formation of dislocations in and around the bainite [3]. Direct observations of the austenite/ferrite interface also provide evidence of plastic accommodation in both phases [4]. Sandvik and Nevalainen [5] demonstrated that the austenite adjacent to the bainitic ferrite undergoes twinning deformation and that the density of twins increases as the transformation temperature decreases. It is known that impurities such as phosphorus, calcium and silicon, can segregate to incoherent twin boundaries that have high free volumes [6-8]. Atom probe tomography (APT), revealed that a substantial quantity of carbon was trapped at dislocations in the vicinity of the ferrite/austenite interface [9].

Similar accommodation dislocations, with pure-screw characters on $(111)_\gamma || (011)_\alpha$, were observed in lath-shaped bainitic ferrite in Fe-0.6C-2Si-1Mn and lath martensite in Fe-20Ni-5.5Mn. However, the glide planes of those dislocations still need to be identified [10]. On the other hand, the characteristic of plastic accommodation in bainitic transformation is not fully understood. In this

All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of TTP, www.ttp.net. (ID: 161.111.90.236-01/07/11,15:39:55)



work, the distribution of dislocations in ferrite and austenite of a bainitic microstructure obtained by transformation at very low temperature (300 °C) has been examined using TEM. Additionally, carbon segregation at dislocations within bainitic ferrite is determined by APT. The complementary use of both techniques will reveal fundamental aspects of the mechanism of bainite transformation in advanced steels.

Materials and Experimental Procedure

Homogenized specimens of the studied steel, Fe-0.98 wt % C-1.46% Si-1.89% Mn-1.26% Cr-0.26% Mo-0.09% V, were austenitized for 15 min at 1000 °C, and then isothermally transformed at 300 °C for 3 days before quenching into water.

TEM specimens were electropolished with a twin-jet electropolisher at -5 °C in a mixture of 5% perchloric acid, 15% glycerol and 80% ethanol at 40 V until perforation occurred. Thin foils were examined in a Philips CM300 TEM at an operating voltage of 300 kV. The local dislocation densities (ρ) in bainitic ferrite and surrounding austenite were measured on dark-field TEM micrographs by an adapted line-intersection analysis [11] and applying the following equation,

$$\rho = 2N/Lt \quad (1)$$

where N is the number of intersections with dislocations made by drawing lines of length L on TEM images and parallel to the interfaces and t is the foil thickness determined by the convergent beam electron diffraction (CBED) method [12]. The dislocation density in bainitic ferrite was measured by exciting the reciprocal vector 002_{α} or 004_{α} , single vectors that makes all the perfect dislocations in the bcc structure visible. In the face-centered cubic (fcc) structure, it was impossible to observe all of the dislocations with just one reciprocal vector. As an alternative, four reciprocal vectors (220_{γ} , -220_{γ} , 200_{γ} and 020_{γ}) were used to observe all of the perfect dislocations in austenite. The summation of dislocation densities measured from the four images of the same area was three times the true dislocation density for dislocations having screw component and four times the true dislocation density for perfect edge dislocations in a fcc crystal. Therefore, the true dislocation density in austenite was estimated as one-third to one-quarter of a sum of the dislocation densities for those four diffracting conditions [13,14].

APT specimens were electropolished using the standard double layer and micropolishing methods. Atom probe analyses were performed in the voltage-pulse mode in an Imago Scientific Instruments local electrode atom probe (LEAP® 2017) operated with a specimen temperature of 60 K, a pulse repetition rate of 200 kHz, and a pulse fraction of 0.2.

Results and discussion

TEM images of the studied microstructure consisting of nano-scale plates of bainitic ferrite, separated by carbon-enriched regions of retained austenite, are shown elsewhere [15]. The volume percentage of the austenite was determined to be 47 ± 3 %. The retained austenite is sufficiently enriched with carbon, 1.33 ± 0.12 wt.% according to X-ray diffraction (XRD) analysis, to remain stable during cooling to ambient temperature, thereby avoiding transformation to martensite. Likewise, XRD analysis indicated that the carbon concentration in the bainitic ferrite (0.16 ± 0.04 wt.%) was much higher than that expected from the equilibrium thermodynamics between austenite and ferrite (0.03 wt.% C) [15]. This super-saturation was attributed to the trapping of carbon at the dislocations in the bainitic ferrite. More details on the characterization of this initial microstructure are summarized elsewhere [9].

The TEM micrographs in Fig. 1 show dislocation debris in both the bainitic ferrite and the surrounding austenite. Local dislocation density quantification was performed in eight different bainitic ferrite plates, as those illustrated in Fig. 1.b, along the intercept lines parallel to the closest austenite/ferrite interface at multiple distances from the interface (five measurements per ferrite

plate). Results are represented in Fig. 2 as a function of the distance from the central axis of the corresponding ferrite plate to the closest austenite/ferrite interface. Different data series correspond to various bainitic ferrite plates (1, 2, 3,...) observed in different dark field images (TEM micrograph number 067, 129,...) as shown in Fig. 1.b.

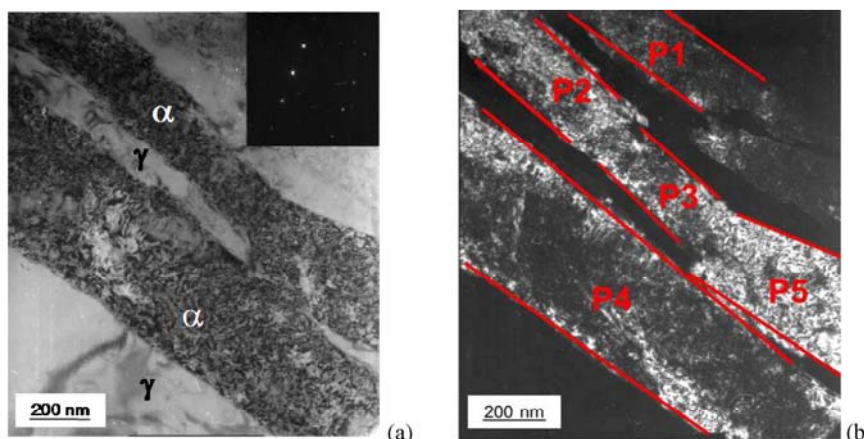


Figure 1.- TEM (a) bright- and (b) dark-field images reveal dislocation debris in bainitic ferrite and retained austenite. Red lines indicate interface positions. P# indicates the analysed bainitic ferrite plates in this micrograph.

Results on the local distribution of dislocations indicate that 5 out of 8 bainitic ferrite plates show an homogeneous dislocation density distribution (Fig. 2.a) with an average values of dislocation density of $(0.51 \pm 0.27) \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$. This value is lower than those measured by other authors for bainitic and martensitic microstructures as listed in Table 1 [13,16-18]. The observed difference must be due to the measurement technique used. For instance, XRD measurement [16,17] includes the effects of low angle boundaries because such boundary can be thought as array of dislocations. However, 3 of the 8 bainitic ferrite plates exhibit a progressive increase in the dislocation density as the interface is approached. Dislocations in the central region of these three ferrite plates result from the lattice-invariant deformation at the earlier stage of bainite growth. The higher dislocation density at the vicinity of the austenite/ferrite interface is related to the plastic deformation occurring in the surrounding austenite to accommodate the transformation strain as growth progresses and the following inheritance of those dislocations by the expansion of the growing bainitic ferrite plate. Additionally, carbon segregation at dislocations within the bainitic ferrite was determined by APT. The 5 at. % C isoconcentration surface in Fig. 3 outlines the carbon-enriched region around a single dislocation in ferrite. It is evident from the proximity histograms across the dislocation in bainitic ferrite in this figure that dislocations only trap the carbon atoms, as originally suggested by Kalish and Cohen [19]. The average carbon level of the Cottrell atmosphere was estimated to be 7.4 ± 2.6 at.% C. This value is in good agreement with former experimental evidence of carbon trapped at dislocations estimated to be 7.4 ± 0.1 at.% C [9]. Wilde et al. [20] also observed a maximum carbon concentration within a dislocation atmosphere of 8 at. % C of a quenched and room temperature aged Fe-C alloy.

Table 1.- Average dislocation density values in bainitic and martensitic microstructures reported in this work and in the literature.

Phase/Microstructure	Dislocation density [m^{-2}]	Temperature	Technique	Reference
Retained Austenite	$(0.18 \pm 0.02) \times 10^{15}$	300 °C	TEM	Present work
Bainitic Ferrite	$(0.51 \pm 0.27) \times 10^{15}$	300 °C	TEM	Present work
	$(4.50 \pm 1.71) \times 10^{15}$	200 °C		Ref [16]
	$(3.97 \pm 1.63) \times 10^{15}$	200 °C		Ref [16]
	$(3.24 \pm 1.49) \times 10^{15}$	250 °C		Ref [16]
	$(3.24 \pm 1.49) \times 10^{15}$	250 °C		Ref [16]
	$(2.15 \pm 1.22) \times 10^{15}$	300 °C		Ref [16]
Bainite	$(1.55 \pm 1.03) \times 10^{15}$	300 °C	XRD	Ref [16]
	$(1.07 \pm 0.15) \times 10^{16}$	250 °C		Ref [17]
	$(7.43 \pm 1.12) \times 10^{15}$	300 °C		Ref [17]
	$(4.11 \pm 0.71) \times 10^{15}$	350 °C		Ref [17]
	$(3.29 \pm 0.58) \times 10^{15}$	375 °C		Ref [17]
	3.01×10^{15}	300 °C		
Martensite	4.11×10^{15}	357 °C	TEM	Ref [13]
	7.46×10^{15}	200 °C		
	7.40×10^{15}	300 °C	Empirical Model	Ref [18]
Bainite+Martensite	3.77×10^{15}	400 °C		

Moreover, APT results in Fig. 3 reveal the presence of carbon-enriched regions randomly dispersed throughout the ferrite matrix. These clusters have a maximum carbon content of ~16 at.%, much higher than that detected in dislocations, but with too low chromium and manganese contents (less than 2 at.%) to be identified as carbide particles. These features resemble those carbon clusters with a modulated structure consisting of alternating carbon-rich and carbon-poor bands reported for Fe-Ni-C martensite after natural aging [21,22].

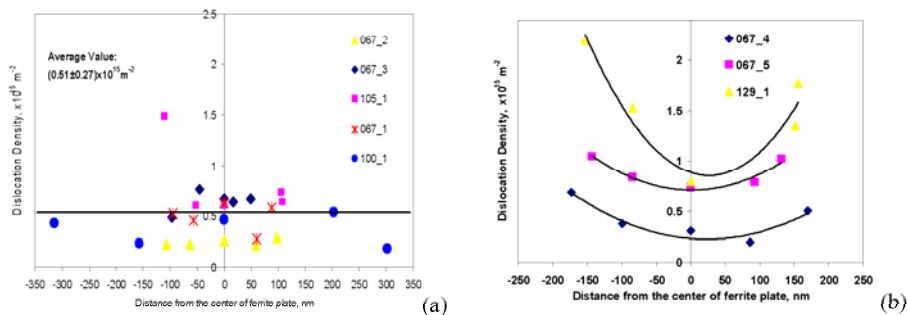


Figure2- (a) Homogeneous and (b) non-homogeneous distribution of dislocation density within 8 different bainitic ferrite plates as a function of the distance from the central axis of the corresponding ferrite plate to the closest austenite/ferrite interface. The data series name in both graphs indicates the TEM micrograph number and an individual bainitic ferrite plate.

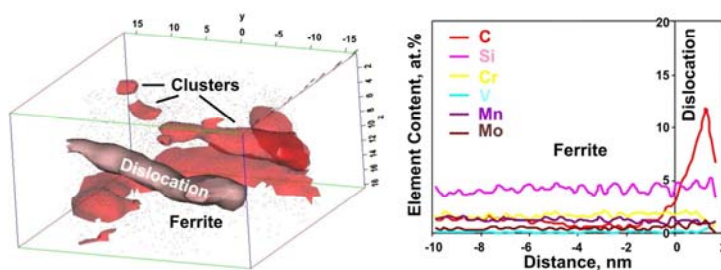


Figure 3.- Carbon isoconcentration surfaces at 5 at. % C superimposed with the carbon atom map, and proximity histograms across a single dislocation in bainitic ferrite.

Pereloma et al. [23] found that the extent of solute segregation to a dislocation depends on its position relative to other defects. The analysed volume in Fig. 4 encompasses a central carbon-enriched (10.4 ± 0.6 at. % C) austenite film bounded by 2 bainitic ferrite plates (<3 at. % C) and dislocation tangles in the vicinity of a ferrite-austenite interface at the bottom of the volume and a carbon-enriched (~ 15 at.% C) cluster at the top of the volume. The lateral extent of the Cottrell atmosphere in the vicinity of a dislocation was estimated to be of ~ 5 nm. The average carbon level of the Cottrell atmosphere in this example was estimated to be 13.4 ± 0.8 at. % C. APT results suggested that dislocation tangles observed in the vicinity of the ferrite/austenite interface might trap higher amount of carbon than single dislocations inside the bainitic ferrite plate.

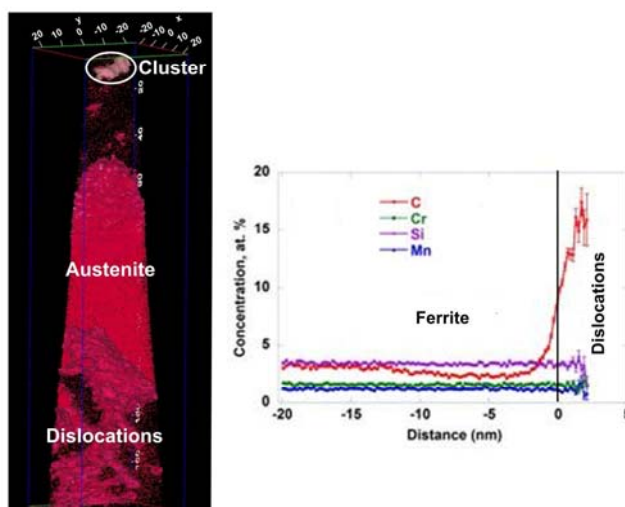


Figure 4.- Carbon isoconcentration surfaces at 8 at. % C superimposed with the carbon atom map, and proximity histogram across a dislocation network in the vicinity of the ferrite/austenite interface in bainitic ferrite.

Conclusions

Experimental results on the distribution of dislocation density in the bainitic ferrite plate as a function of the distance to the closest austenite/ferrite interface revealed in some plates a progressive increase in the dislocation density as the interface is approached. Dislocations in the central region of the ferrite plate result from the lattice-invariant deformation at the earlier stage of

bainite growth, whereas the higher dislocation density in bainitic ferrite at the vicinity of the austenite/ferrite interface is related to the plastic deformation occurring in the surrounding austenite to accommodate the transformation strain as growth progresses and the inheritance of dislocations by the freshly formed bainitic ferrite. In addition, atom-probe tomography suggests that dislocation tangles observed in the vicinity of the ferrite/austenite interface might trap higher amount of carbon than single dislocations inside the bainitic ferrite plate.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the support of the Research Fund for Coal and Steel and the Spanish Ministry of Science and Innovation for funding this research under the contracts RFSR-CT-2008-00022 and MAT2007 – 63873, respectively. J. Cornide also acknowledges the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support in the form of a PhD research grant (FPI). Research at the Oak Ridge National Laboratory SHaRE User Facility was sponsored by the Scientific User Facilities Division, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy.

References

- [1] H.K.D.H. Bhadeshia and J.W. Christian: *Metall. Trans.* Vol. 21A (1990), p. 767
- [2] G.R. Srinivasan and C.M. Wayman: *Acta Metall.* Vol. 16 (1968), p. 621
- [3] M. Nemoto: *High Voltage Electron Microscopy* (Academic Press, USA 1974).
- [4] H.K.D.H. Bhadeshia and D.V. Edmonds: *Metall. Trans.* Vol. 10A (1979), p. 895
- [5] B.P.J. Sandvik and H.P. Nevalainen: *Met. Technol.* Vol. 15 (1981), p. 213
- [6] T. Ogura, C.J. McMahon, H.C. Feng and V. Vitek: *Acta Metall.* Vol. 26 (1978), p. 1317
- [7] T. Ogura, T. Watanabe, S. Karashima and T. Masumoto: *Acta Metall.* Vol. 35 (1987), p. 1807
- [8] W. Swiatnicki, S. Lartigue-Korinek and J.Y. Laval: *Acta Metall. Mater.* Vol. 43 (1995), p. 795
- [9] F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu and C. Garcia-Mateo: *Acta Mater.* Vol. 55 (2007), p. 381
- [10] T. Moritani, N. Miyajima, T. Furuhashi and T. Maki: *Scripta Mater.* Vol. 47 (2002), p. 193
- [11] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley and M.J. Whelan: *Electron Microscopy of Thin Crystals* (Krieger Publishing, USA 1977).
- [12] D.B. Williams and C.B. Carter: *Transmission: Electron Microscopy* (Penum Publishing, USA 1996).
- [13] S. Morito, J. Nishikawa and T. Maki: *ISIJ Int.* Vol. 43 (2003), p. 1475
- [14] A. Shibata, S. Morito, T. Furuhashi and T. Maki: *Acta Mater.* Vol. 57 (2009), p. 483
- [15] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero and H.K.D.H. Bhadeshia: *ISIJ Int.* Vol. 43 (2003), p. 1238
- [16] C. Garcia-Mateo and F.G. Caballero: *ISIJ Int.* Vol. 45 (2005), p. 1736
- [17] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, C. Capdevila and C. Garcia de Andres: *Scripta Mater.* Vol. 61 (2009), p. 855
- [18] M. Takahashi and H.K.D.H. Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.* Vol. 6 (1990), p. 592
- [19] D. Kalish and M. Cohen: *Mater. Sci. Eng.* Vol. 6A (1970), p. 156
- [20] J. Wilde, A. Cerezo and G.D.W. Smith: *Scripta Mater.* Vol. 43 (2000), p. 39
- [21] M.K. Miller, P.A. Beaven and G.D.W. Smith: *Metall. Mater. Trans.* Vol. 12A (1981), p. 1187
- [22] K.A. Taylor, L. Chang, G.B. Olson, G.D.W. Smith, M. Cohen and J.B. Van der Sande: *Metall. Mater. Trans.* Vol. 20A (1989), p. 2717
- [23] E.V. Pereloma, I.B. Timokhina, J.J. Jonas and M.K. Miller: *Acta Mater.* Vol. 54 (2006), p. 4539

3.4- Temperature dependence of carbon supersaturation of ferrite in bainitic steels.

Author's personal copy



Available online at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

Scripta Materialia 67 (2012) 846–849



www.elsevier.com/locate/scriptamat

Temperature dependence of carbon supersaturation of ferrite in bainitic steels

F.G. Caballero,^{a,*} M.K. Miller,^b C. Garcia-Mateo,^a J. Cornide^a and M.J. Santofimia^c

^aDepartment of Physical Metallurgy, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC),
Avda. Gregorio del Amo, 8, E-28040 Madrid, Spain

^bOak Ridge National Laboratory (ORNL), Materials Science and Technology Division, P.O. Box 2008, Oak Ridge,
TN 37831-6139, USA

^cDepartment of Materials Science and Engineering, Delft University of Technology, Mekelweg 2, 2628 CD Delft,
The Netherlands

Received 18 July 2012; revised 3 August 2012; accepted 3 August 2012
Available online 15 August 2012

The carbon supersaturation of bainitic ferrite was investigated by means of atom probe tomography in three steels with different carbon and silicon contents, to elucidate the effect of transformation temperature and the reaction velocity on the mechanisms controlling bainite formation with and without the interference of cementite precipitation. Results indicated no difference in the growth mechanism over the temperature range investigated. These results provide new evidence that the bainite transformation is essentially martensitic in nature.

© 2012 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Steels; Bainite; Solid state phase transformation; Atom probe tomography (APT)

After decades of debate [1] on the mechanism underlying the formation of bainite, two primary opposing viewpoints have formally evolved. The shear or displacive theory [2,3] states that bainitic ferrite forms by shear and that the transformation is essentially martensitic in nature (i.e. the individual atom movements are less than one interatomic spacing) and proceeds by the formation of sub-units. The ledge-wise or reconstructive theory [4,5] states that bainite is a product of a reconstructive transformation (i.e. the majority of the phase transformations that occur in the solid state take place by thermally activated atom movements) and grows by the migration of growth ledges on the broad faces of the interface.

Today it is accepted that bainite grows via a displacive mechanism [6,7], i.e. as plate-shaped transformation products exhibiting an invariant plane-strain surface relief effect. However, there is still much discussion on the diffusion or diffusionless nature of bainite. When it is stated that ferrite grows by a displacive mechanism, it does not imply that it is also diffusionless. For instance, Widmanstätten ferrite forms via displacive, but diffusional, growth mechanism [8].

Therefore, two different explanations about the growth nature of bainitic ferrite in steels are discussed: the diffusionless hypothesis, which states that bainitic ferrite grows without any diffusion of carbon, and carbon supersaturation is subsequently relieved by partitioning to austenite, and/or through carbide precipitation; and the diffusional hypothesis, which states that bainitic ferrite growth is controlled by carbon diffusion, and is not distinctly different in character from Widmanstätten ferrite, with carbide precipitation at the austenite/ferrite boundaries [6,7].

The traditional criterion for distinguishing between the two bainite transformation theories is whether the newly formed bainitic ferrite has the para-equilibrium (PE) carbon content or if it is supersaturated in carbon. However, in most alloys, it is impossible to experimentally estimate the initial carbon content of bainitic ferrite since the time taken for any carbon to diffuse into austenite can be extremely short. Carbon resides on interstitial sites in the crystal lattice because its atomic size is sufficiently small relative to that of iron and it can be very mobile even at low temperatures [9].

Recently, the extremely slow transformation kinetics of a nanocrystalline bainitic steel transforming at abnormally low temperatures (200 °C) was exploited to obtain

* Corresponding author. E-mail: fgc@cenim.csic.es

experimental measurements which demonstrated that bainitic ferrite grows with a high supersaturation of carbon [10]. Results indicated that iron and substitutional atoms, such as Mn, Cr and Si, do not diffuse during the bainite transformation, but the partitioning of carbon into the residual austenite occurs immediately after formation [10]. The bainite reaction ceases well before the austenite carbon content reaches PE. All these results were explained in terms of the diffusionless growth of bainite sub-units. In addition, atom probe tomography (APT) revealed the presence of a high level of carbon in bainitic ferrite, which was well above that expected from PE with austenite once the reaction proceeds to completion [11].

The relatively slow reaction rate of bainite has been traditionally used as an argument for the diffusional hypothesis because it seemed likely that a growth process, which is martensitic in nature, should be very rapid for trapping carbon in the growing ferrite [12]. In the present work, the carbon content of the bainitic ferrite was analyzed by APT in bainitic steels transformed over a wide range of temperatures (200–525 °C) to elucidate the role of reaction rate and diffusion in the formation of bainite with and without cementite precipitation.

Three steels with different carbon and silicon contents were selected to evaluate the effect of transformation temperature on carbon supersaturation of ferrite in bainitic steels with and without the interference of cementite precipitation during bainite formation. The bainite transformation temperature range of the steel is mainly a consequence of the carbon content, whereas the inhibition of cementite precipitation during bainite reaction is controlled by the addition of ~1.5 wt.% Si, which retards the precipitation of cementite from austenite because of its low solubility in the cementite crystal structure. The chemical composition of the studied steels is given in Table 1. Details about the manufacturing processes can be found elsewhere [13–15].

Cylindrical dilatometric test pieces [16] were austenitized (at 1200 °C for 60 s for MC-LSi steel, at 925 °C for 300 s for MC-HSi steel and at 1000 °C for 900 s for HC-HSi steel) and then isothermally transformed at temperatures ranging from 200 to 525 °C for different times before quenching. Prior austenite grain size (PAGS) was revealed by means of a thermal etching technique [17] and measured by the linear intercept method to be $39 \pm 14 \mu\text{m}$ in MC-LSi steel, $12 \pm 5 \mu\text{m}$ in MC-HSi steel and $49 \pm 3 \mu\text{m}$ in HC-HSi steel.

The martensite start temperatures (M_s) listed in Table 2 were estimated by dilatometry. Conventional metallographic examination by light optical microscopy (LOM) and scanning electron microscopy (SEM) were used to determine the bainite start temperatures (B_s) that are shown in Table 2. Transmission electron microscopy (TEM) using a JEOLJEM-2010 was used to examine the carbide distribution, inter-lath and intra-lath, in the bainitic microstructure, and to identify the different morphologies of bainite, upper and lower bainite, respectively. The observation of both inter- and intra-lath carbide distributions in the same bainitic microstructure enabled the transition temperatures (LB_s) from upper to lower bainite listed in Table 2 to be determined.

APT specimens were cut from bulk material and electropolished with the standard double-layer and micro-polishing methods [18]. Atom probe analyses were performed in the Oak Ridge National Laboratory (ORNL) local electrode atom probes (Cameca Instruments LEAP 2017 and LEAP 4000X HR). The local electrode atom probes were operated in voltage-pulse mode with a specimen temperature of 60 K, a pulse repetition rate of 200 kHz and a pulse fraction of 0.2.

Overall transformation kinetics data reported elsewhere [19,20] are presented in Figure 1. These data focus only on the start and finish reaction times to allow for an easier comparison; the start time corresponds to the first stage at which bainite could be detected (estimated fraction 0.01) and the finish time is when the fraction ceases to change. As expected, the time-temperature-transformation (TTT) bainitic curves shown in Figure 1 are shifted to lower temperatures and longer times as the content of carbon is increased in the steel. In addition, alloying elements such Mn, and to lesser extent Cr, decrease the temperature range in which ferrite can form [21].

Examples of TEM images for the different products of transformation identified in the studied steels are shown in Figure 2. The difference in carbide distribution, intra-lath and inter-lath, respectively, makes the classical nomenclature of upper and lower bainite useful, both in describing the microstructural appearance and in classifying the overall reaction mechanism. Upper bainitic ferrite (α) itself is free from precipitates, as illustrated in Figure 2a. In contrast, lower bainitic microstructure with cementite inside the ferrite laths is shown in Figure 2b. Mixed microstructures of upper and lower bainite can be observed defining the lower bainite start temperature (Table 2). This is because the carbon enrichment of the austenite caused by upper bainite transformation can result in the subsequent formation of lower bainite [22].

Silicon additions can avoid the precipitation of cementite between the laths of bainitic ferrite (i.e. upper bainite is carbide-free in high Si steels). A typical carbide-free bainitic microstructure is displayed in Figure 2c, where it is possible to observe the sub-units of bainitic ferrite with retained austenite (γ) among them. However, Si does not have a significant effect on the precipitation of cementite inside the ferrite laths. Thus, the formation of lower bainite is not inhibited in the MC-HSi steel at temperatures ranging from 325 to 375 °C (see LB_s in Table 2).

Remarkably, the image shown in Figure 2c failed to reveal carbide particles inside the bainitic ferrite after transformation at 300 °C in the HC-HSi steel, leading to the doubtful hypothesis that upper bainite was formed at this extremely low temperature. After an extensive TEM examination, just a few 20 nm wide and 175 nm long cementite (θ) particles were observed in a thicker bainitic ferrite lath (see also Fig. 2e). The presence of cementite as the lower bainite carbide in the HC-HSi steel was confirmed by APT after isothermal transformation at 200 and 300 °C [11].

TEM examination also revealed that the growth of bainite is accompanied by the formation of dislocations in and around the bainitic ferrite (see Fig. 2a, d and f).

Table 1. Chemical composition of studied steels, wt.%. The balance is Fe.

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V
MC-LSi (at.%)	0.30 (1.38)	0.25 (0.49)	1.22 (1.22)	0.10 (0.09)	0.14 (0.15)	0.03 (0.02)	
MC-HSi (at.%)	0.29 (1.32)	1.48 (2.87)	2.06 (2.04)		0.43 (0.45)	0.27 (0.15)	
HC-HSi (at.%)	0.98 (4.34)	1.46 (2.76)	1.89 (1.82)		1.26 (1.28)	0.26 (0.14)	0.09 (0.09)

Table 2. Experimental critical transformation temperatures.

Steel	B _S , °C	LB _S , °C	M _S , °C
MC-LSi	525 ± 12	450 ± 12	342 ± 2
MC-HSi	450 ± 12	400 ± 12	299 ± 8
HC-HSi	335 ± 12	335 ± 12	123 ± 4

B_S bainite start, LB_S lower bainite start and M_S martensite start temperatures.

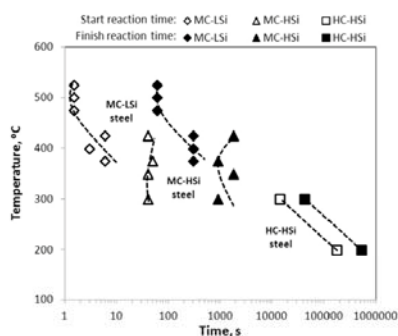


Figure 1. Start and finish bainite reaction times as a function of transformation temperature. The start time corresponds to the first stage at which bainite could be detected (estimated fraction 0.01), whereas the finish time is when the bainite fraction ceases to change.

As bainitic transformation takes place at a temperature at which the shape change cannot be accommodated elastically, the plastic deformation that is driven by the shape change causes the accumulation of dislocations, which increase in number as the transformation temperature decreases [23,24].

The carbon contents in ferrite, as determined from APT, after transformation at different temperatures in the three studied steels, are shown in Figure 3. The APT values are estimated using concentration profiles in selected volumes of ferrite that did not contain any carbon-enriched regions, such as cementite particles, dislocations and boundaries. Examples of 3-D carbon atom maps showing the carbon distribution in bainitic ferrite regions in contact with austenite or cementite are reported elsewhere [10,11,25]. These APT results reveal the presence of a significant amount of carbon in bainitic ferrite, which was well above that expected from PE phase boundaries, in microstructures transformed below 350 °C. Results suggest that bainitic ferrite forms as a supersaturated solution of carbon, in spite of the fact that slow reaction rates had been determined at these temperatures (Fig. 1).

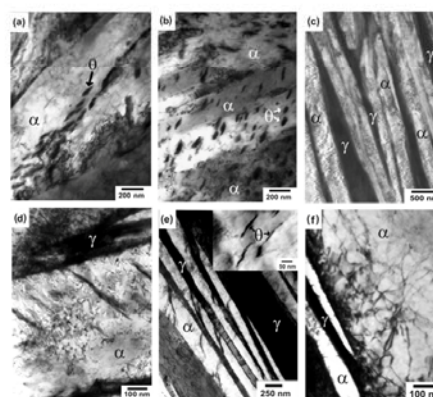


Figure 2. TEM images of (a) upper bainite (i.e. bainitic ferrite and inter-lath cementite particles) obtained at 500 °C for 180 s in the MC-LSi steel; (b) lower bainite (i.e. bainitic ferrite and intra-lath cementite particles) obtained at 375 °C for 180 s in the MC-LSi steel; (c) carbide-free bainite consisting of laths of bainitic ferrite separated by films of retained austenite obtained at 425 °C for 1800 s in the MC-HSi steel; (d) dislocation debris in microstructure formed at 425 °C for 1800 s in the MC-HSi steel; (e) bainitic microstructure containing bainitic ferrite, retained austenite and intra-lath cementite particles (see detail) obtained at 300 °C for 28,800 s in the HC-HSi steel; (f) dislocation debris in microstructure formed at 200 °C for 345,600 s in the MC-HSi steel; α is bainitic ferrite, γ is retained austenite, and θ is cementite.

The explanation is that a sheaf of bainite consists of several sub-units and the experimental reaction rate applies to the whole bainite constituent, whereas it is proposed that each sub-unit grows with a velocity high enough to trap the carbon of the parent austenite. The rate of sub-units formed was measured using hot-stage photoemission electron microscopy to be $75 \mu\text{m s}^{-1}$ [26], which is many orders of magnitude larger than that calculated assuming PE at the transformation front ($0.083 \mu\text{m s}^{-1}$) [27]. Therefore, sub-unit growth occurs at a rate much faster than expected from carbon diffusion-controlled growth. The average lengthening rate of a sheaf must be then smaller than that of a sub-unit because of the delay between successive sub-units.

The examination of experimental data from materials treated at 525 °C down to 200 °C in Figure 3 did not show any abrupt change of the carbon content in bainitic ferrite that could indicate a difference in bainite growth mechanism between high and low temperatures. In addition, there is no essential difference in the observed results between steels that transform to bainite with and without the interference of cementite precipitation. This observation lends strong support to the opinion that the bainitic

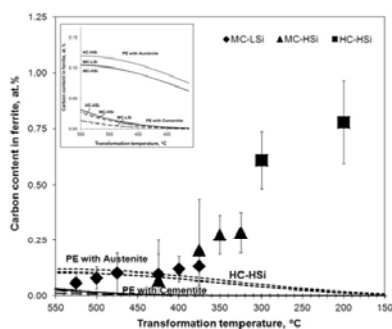


Figure 3. Carbon content in bainitic ferrite as a function of transformation temperature. The para-equilibrium (PE) phase boundary between ferrite and austenite, and ferrite and cementite were calculated for the studied steels (dashed lines-graph has been enlarged to show more clearly calculated PE values) using commercially available software in combination with the SGSOL-SGTE Solution Database 3.0.

ferrite grows supersaturated with carbon independent of the transformation temperature and the overall reaction rate.

In summary, significant amounts of carbon in bainitic ferrite, which was well above that expected from PE phase boundaries, were clearly observed in microstructures transformed below 350 °C, confirming that bainitic ferrite forms as a supersaturated solution of carbon in spite of the slow reaction rates that had been determined at these temperatures. As the transformation temperature is increased, carbon diffusion is enhanced, providing an opportunity for the decarburization of the supersaturated ferrite soon after the growth event. The excess carbon may then partition into the residual austenite or precipitate in the ferrite in the form of carbides or carbon clusters. Results did not show any discontinuity on the carbon content in bainitic ferrite that could indicate a difference in bainite growth mechanism between high and low temperatures. This investigation provides strong evidence that the bainite transformation is essentially martensitic in nature.

Research was supported by ORNL's Shared Research Equipment (ShRE) User Facility, which is sponsored by the Office of Basic Energy Sciences, Scientific User Facilities Division, US Department of Energy. The authors also gratefully acknowledge the support of the Research Fund for Coal and Steel and the Spanish Ministry of Science and Innovation for funding this research under the contracts RFSR-CT-2008-00022 and MAT2010-15330, respectively. J.C. also acknowledges the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support in the form of a PhD research grant (FPI).

- [1] M. Hillert, *Scripta Mater.* **47** (2002) 137.
- [2] H.K.D.H. Bhadeshia, J.W. Christian, *Metall. Trans. A* **21** (1990) 767.
- [3] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, *Acta Metall.* **28** (1980) 1265.
- [4] H.I. Aaronson, The proeutectoid ferrite and the proeutectoid cementite reactions, in: V.F. Zackary, H.I. Aaronson (Eds.), *The Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience, New York, 1962.
- [5] H.I. Aaronson, *The Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids*, Institute of Metals, London, 1969.
- [6] M. Hillert, *Scripta Mater.* **47** (2002) 175.
- [7] A. Borgenstam, M. Hillert, J. Agren, *Acta Mater.* **57** (2009) 3242.
- [8] H.K.D.H. Bhadeshia, *Prog. Mater. Sci.* **29** (1985) 321.
- [9] P.G. Winchell, M. Cohen, *Trans. ASM* **55** (1962) 347.
- [10] M.K. Miller, F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, *Acta Mater.* **58** (2010) 2338.
- [11] F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu, C. Garcia-Mateo, *Acta Mater.* **55** (2007) 381.
- [12] T. Ko, S.A. Cottrell, *J. Iron Steel Inst.* **172** (1952) 307.
- [13] M.J. Santofimia, F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, C. Garcia de Andrés, *Mater. Trans. JIM* **45** (2004) 3272.
- [14] M.J. Santofimia, F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, J. Chao, C. Garcia de Andrés, *Mater. Design* **30** (2009) 2077.
- [15] F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **8** (2004) 251.
- [16] C. Garcia de Andres, F.G. Caballero, C. Capdevila, L.F. Alvarez, *Mater. Charact.* **46** (2001) 389.
- [17] C. Garcia de Andres, M.J. Bartolome, C. Capdevila, D. San Martin, F.G. Caballero, V. Lopez, *Mater. Charact.* **46** (2001) 389.
- [18] M. Miller, *Atom Probe Tomography*, Kluwer Academic/Plenum Press, New York, 2000.
- [19] M.J. Santofimia, F.G. Caballero, C. Capdevila, C. Garcia-Mateo, C. Garcia de Andres, *Mater. Trans. JIM* **47** (2006) 1492.
- [20] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, *ISIJ Int.* **43** (2003) 1821.
- [21] F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, *Mater. Sci. Technol.* **26** (2010) 889.
- [22] M. Takahashi, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* **6** (1990) 592.
- [23] D.V. Edmonds, H.K.D.H. Bhadeshia, *Metall. Trans. A* **10** (1979) 895.
- [24] B.P.J. Sandvik, *Metall. Trans. A* **13** (1982) 777.
- [25] F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, M.J. Santofimia, M.K. Miller, C. Garcia de Andres, *Acta Mater.* **57** (2009) 8.
- [26] H.K.D.H. Bhadeshia, Kinetics, solute-drag and mechanism of the bainite reaction in steels, in: A.R. Marder, J.I. Goldstein (Eds.), *Proceedings of an International Conference on Phase Transformations in Ferrous Alloys*, AIME, Philadelphia, 1984.
- [27] A. Ali, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* **5** (1989) 398.

3.5- Influence of bainite morphology on impact toughness.

Influence of bainite morphology on impact toughness of continuously cooled cementite free bainitic steels

F. G. Caballero*¹, H. Roelofs², St. Hasler², C. Capdevila¹, J. Chao¹, J. Cornide¹ and C. Garcia-Mateo¹

The influence of bainite morphology on the impact toughness behaviour of continuously cooled cementite free low carbon bainitic steels has been examined. In these steels, bainitic microstructures formed mainly by lath-like upper bainite, consisting of thin and long parallel ferrite laths, were shown to exhibit higher impact toughness values than those with a granular bainite, consisting of equiaxed ferrite structure and discrete island of martensite/austenite constituent. Results suggest that the mechanism of brittle fracture of cementite free bainitic steels involves the nucleation of microcracks in martensite/austenite islands but is controlled by the bainite packet size.

Keywords: EBSD, Electron microscopy, Light microscopy, X-ray diffraction, Bainite, Steel

Introduction

The well known difference in carbide distribution between bainite formed at high and low temperatures, namely interlath and intralath respectively, appears to exist in a majority of steels and makes the classical nomenclature of upper and lower bainite useful, both in describing the microstructural appearance and in classifying the overall reaction mechanism. In the upper bainite, the carbides precipitate from the carbon enriched residual austenite. The upper bainitic ferrite itself is free from precipitates. The precipitation of carbides in the upper bainite is a secondary process, not essential to the mechanism of formation of bainitic ferrite, except where any precipitation from austenite will deplete its carbon content, thereby promoting further transformation. In contrast, there are many observations that reveal that lower bainitic cementite nucleates and grows within supersaturated ferrite in a process identical to the tempering of martensite.¹ The slower diffusion associated with the reduced transformation temperature provides an opportunity for some of the carbon to precipitate in the supersaturated bainitic ferrite. A fine dispersion of plate-like carbides is then found inside the ferrite plates, with a single crystallographic variant within a given ferrite plate, although it is possible to observe more than one variant of carbide precipitation in a lower bainite subunit.^{1,2}

In the literature, other categorisation schemes for the description of bainite have been proposed.³⁻⁷ These

additional classifications can be useful in describing the form of the microstructure, but the mechanisms of all the bainitic transformations are the same among all the morphologies. Ohmori and co-workers^{3,4} claimed that in view of the crystallographic definition of bainite, the classification of bainite should be based on ferrite morphology but not cementite dispersion, i.e. the shape of ferrite is lath- or plate-like. They proposed a broader classification of bainitic type microstructures for low carbon and alloy carbon steels, where cementite is not associated with intermediate temperature austenite transformation. Following the description of Ohmori *et al.*, the ferrite of the upper bainite in low carbon steels will always have a lath-like morphology, but bainite may be carbide free (type I), with austenite retained between laths, or has the cementite particles in the shapes of layers between ferrite laths (type II) or has fine platelets lying parallel to a specific ferrite plane in the interior (type III). As for martensite, bainite would change its morphology from lath- to plate-like, increasing the carbon content.

Bramfitt and Speer⁵ proposed a new classification system encompassing both isothermally transformed and continuously cooled bainitic microstructures. The bainite morphologies are classified as B1, B2 or B3, depending respectively on whether the lath of ferrite is associated with:

- (i) intralath precipitates
- (ii) interlath particles/films
- (iii) discrete regions of retained austenite and/or secondary transformation product (e.g. martensite or pearlite).

Krauss and Thompson⁶ qualified the Bramfitt Speer bainite classification system as the most compressive proposal to date for bainite morphologies, but they also showed that this system does not describe all of the ferritic microstructures observed in continuously cooled low

¹Department of Physical Metallurgy, Spanish National Center for Metallurgical Research (CENIM-CSIC), Avda Gregorio del Amo, 8, Madrid E-28040, Spain

²R&D, Swiss Steel AG, Emmenweidstr. 90, Emmenbrücke CH-6020, Switzerland

*Corresponding author, email fgc@cenim.csic.es

carbon steels. For instance, granular bainite, consisting of dispersed retained austenite or martensite/austenite (M/A) constituent with a granular or equiaxed morphology in a featureless matrix which may retain the prior austenite grain boundary structure, is incorporated into the Bramfit-Speer classification system by including a category of bainite consisting of lath-like ferrite with a discrete island constituent (B3). However, it is difficult to see how secondary phases can assume equiaxed morphologies in a matrix of lath-like ferrite.

More recently, Zajac *et al.*⁷ provide a unified terminology, which may be applied for both low carbon and high carbon bainite. In this new classification, bainite is divided into three main groups depending on the ferrite morphology and the type and distribution of second phases:

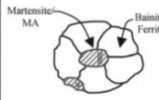
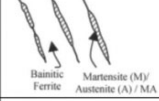
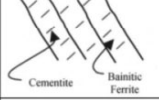
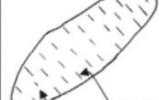
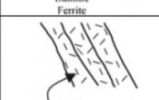
- (i) granular bainite with irregular ferrite
- (ii) upper bainite with lath-like ferrite and the second phases on lath boundaries
- (iii) lower bainite, lath-like or plate-like, with cementite within the ferrite plates or laths.

The microstructure of low carbon high strength steels, composed of bainitic ferrite with M/A constituent, is called cementite free bainite in the classification of Ohmori *et al.*^{4,5} This bainite is, however, similar to the granular bainite at the microscale. The upper bainite, which does not contain carbides but the M/A constituent, is called degenerated upper bainite by Zajac *et al.*⁷ The lower bainite having cementite forming within the ferrite crystal is divided into two groups, which have either lath morphology, typical for low carbon steels, or plate morphology, typical for lower bainite in steels with higher carbon levels.

It is important to remark that the granular bainite microstructure under the optical and scanning electron microscopes is observed as granular shaped coarse ferrite plates with islands of retained austenite and martensite. However, the granular shaped coarse ferrite plates do not really exist. In fact, they are sheaves of bainitic ferrite with very thin regions of austenite between the subunits because of the low carbon concentration of the steels involved.⁸ The definition of granular bainite given by Zajac *et al.*⁷ is based on microstructural observations, including optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM), which are not of sufficient resolution to reveal the fine structure within the granular bainite.

The precipitation of cementite during bainitic transformation can be suppressed in low carbon steel using controlled rolling followed by multistage cooling processes⁴ and alloying the steel with silicon (>1%), which is a well known carbide inhibitor in steels.⁹ The carbon that is rejected from the bainitic ferrite enriches the residual austenite, thereby stabilising (partially or totally) it down to ambient temperature. The resulting microstructure consists of bainitic ferrite and M/A constituent. In the present paper, the authors will refer to this microstructure as cementite free bainite.

Silicon can avoid the precipitation of cementite between the plates of bainitic ferrite, but it is ineffective in retarding the precipitation of cementite from ferrite plates at low temperature condition.⁹ Therefore, the formation of lower bainite is not inhibited in these steels. Following the classification of Zajac *et al.*⁷ only granular bainite and degenerated upper bainite morphologies can be considered as a cementite free bainitic microstructure in these steels. These morphologies will be referred to as granular bainite and cementite free lath-like upper bainite, as shown in Fig. 1.

Bainite	Morphology	Bainite description
Granular bainite	Irregular ferrite with M/A.	
Cementite-free lath-like upper bainite	Lath-like ferrite with M/A on lath boundaries.	
Lath-like lower bainite	Lath-like ferrite with cementite inside the ferrite laths	
Plate-like lower bainite	Plate-like ferrite with cementite inside the ferrite plates	
Lath-martensite	Tempered lath martensite	

1 Morphological classification used in present work based on categorisation scheme of Zajac *et al.*⁷ and microstructural observations, including optical microscopy and SEM, which are not of sufficient resolution to reveal fine structure within granular bainite

It is clear that the term bainite describes a variety of different complex microstructures that offer diverse combinations of strength and toughness. In industrial practice, commercial bainitic steel grades with small variation in the diameter of the finished product, and thereby the cooling rate, may exhibit significant differences on toughness values that conventional microstructural characterisation, as used for quality control, is not able to explain. In the present work, two commercial steels were sampled from the hot rolling mill, and different continuously cooled bainitic microstructures were quantitatively analysed using SEM and electron back scatter diffraction (EBSD) techniques to investigate the relationship between the morphology and the impact toughness of bainite.

Experimental

Two commercial low carbon bainitic steels with different strength levels were chosen for microstructural investigations. The steels were conventionally hot rolled (wire rods with diameters ranging from 13 to 17 mm) by applying different cooling procedures after the last rolling pass at ~1100°C. The cooling rate between 800 and 500°C was varied from 1.5 to 2.5°C s⁻¹. Before measuring the tensile properties and the impact strength, the samples were tempered for 1 h at 300°C to simulate industrial tempering of the bars in the bundles. Negligible change in the bainitic microstructure is expected after tempering for 1 h at 300°C.¹⁰ Steel 1 is a C-Mn-Si-Cr steel¹¹ with a tensile strength level of ~1200 MPa, whereas steel 2 is

Table 1 Chemical composition of studied steels/wt-%

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Ti	B/ppm	N/ppm	S
Steel 1	0.15	1.19	1.50	0.08	1.19	0.311	76	0.003
Steel 2	0.07	0.21	1.86	0.10	0.11	0.024	0.04	0.08	15	99	0.007

a microalloyed C Mn B type of steel^{12,13} with a much lower tensile strength level of ~ 800 MPa. The chemical composition of the studied steels is shown in Table 1. Steel 2 with the lower impact strength after hot rolling was chosen for further tests simulating more elevated cooling rates. For this purpose, $10 \times 10 \times 80$ mm samples were re-austenitised (910°C) in a Gleeble machine. The samples were cooled at fixed cooling rates of 3 and 9°C s^{-1} respectively. The influence of the prior austenite grain size on the morphology of bainite was also investigated. For this purpose, austenitisation at 1200°C and subsequent cooling at 9°C s^{-1} were performed in one of the studied samples. Table 2 lists the investigated steel samples and the corresponding process conditions.

Tensile specimens with a section of 8 mm diameter and a gauge length of 40 mm ($B8 \times 40$) were tested at room temperature according to the standard DIN EN ISO 6892-1:2009 (method B, stress rate controlled). The impact energies were measured on Charpy V notched (10×10 mm) samples at room temperature using a 300 J Charpy testing machine. Only in the case of the 13 mm wire rod, smaller samples of 9×9 mm were taken. The specimens were tested in accordance with the standard DIN EN10045-1:1990. The impact strength values in J cm^{-2} were used for comparison. Fractography was carried on the Charpy impact toughness specimens using a Hitachi S2100 operating at 15 kV. The size of facets in the cleavage region has been estimated by standard quantitative metallographic method on fractographs at a magnification of $\times 500 \times 1000$.

The specimens were ground and polished using standardised techniques for metallographic examination. A 2% nital etching solution was used to reveal the microstructure by light optical microscopy. For more detailed microstructural characterisation, SEM was carried out on a JEOL JSM-6500F field emission scanning electron microscope operating at 7 kV. The volume fraction and the size of the M/A constituent were estimated by a standard quantitative metallographic method on SEM images at a magnification of $\times 1500 \times 2000$.

Quantitative X-ray analysis was applied to determine the fraction of retained austenite. After grinding and final polishing using $1 \mu\text{m}$ diamond paste, the samples were etched to obtain an undeformed surface. They were then step scanned in a Siemens D5000 X-ray diffractometer using unfiltered $\text{Cu } K_\alpha$ radiation. The scanning speed (2θ) was $<0.3^\circ \text{ min}^{-1}$. The machine was operated at 40 kV and 30 mA. The retained austenite content was calculated from the integrated intensities of (200), (220)

and (311) austenite peaks and those of (002), (112) and (022) planes of ferrite. Using three peaks from each phase avoids biasing the results due to any crystallographic texture in the samples. The carbon concentration in the austenite was estimated using the lattice parameter of the retained austenite.¹⁴

The EBSD patterns were collected at various locations on sections carefully polished with 50 nm colloidal silica suspension in the final stage of metallography preparation. The EBSD patterns were generated at an acceleration voltage of 20 kV and collected using a Channel 5 detector from HKL Technology. The indexation of the Kikuchi lines and the determination of the orientations were performed with software also developed by HKL Technology. The results were represented by means of inverse pole figure maps, which give the orientation of a macroscopic direction with respect to a specific crystal direction. The crystallographic packet size d_b was determined as the mean distance between the high angle boundaries ($>15^\circ$) that a cleavage crack would find during its propagation. It has been measured from the misorientation maps. For each scanned zone, two lines were traced from the corners to the opposite corners of the area, and a third line was traced parallel to the minor side of the rectangular area in such a way that the three lines intersect in one point. For each sample, three rectangular zones including ~ 400 bainite packets were scanned using the EBSD technique.

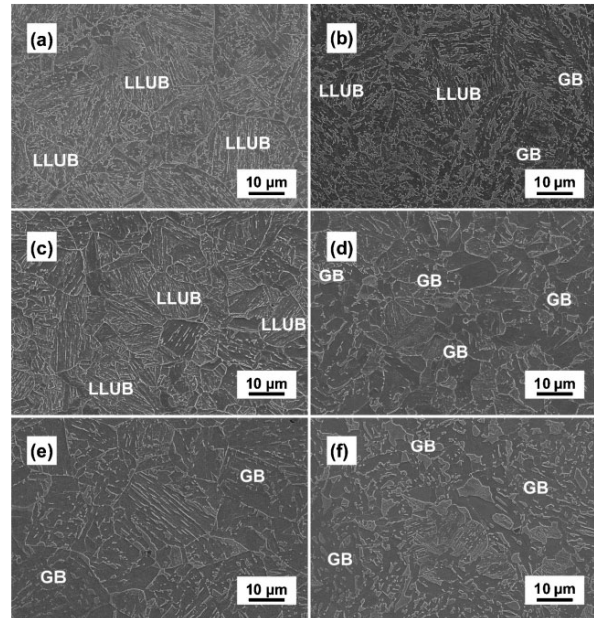
Results and discussion

Figure 2 illustrates the SEM images of all the studied samples. Quantitative experimental data of these microstructures are presented in Table 3. All samples have a microstructure consisting of mainly cementite free bainitic ferrite and M/A constituent. Two different morphologies of bainite have been identified by SEM depending on the cooling rate and the prior austenite grain size in the samples: cementite free lath-like upper bainite (consisting of thin and long parallel ferrite laths) and granular bainite (revealed as equiaxed ferrite structure and discrete island of M/A constituent).

The SEM images clearly show the differences in morphology of bainite among the investigated samples. The steel 1-2.5 sample shows thin, long and slender well defined laths (Fig. 2a), typical of high strength high toughness bainitic steels; meanwhile, the nature of bainite in the steel 1-2 sample seems to be coarser (Fig. 2b), leading to lower strength and toughness values, as shown

Table 2 Cooling rate used during hot rolling simulation of studied samples

Sample	Treatment	Cooling rate/ $^\circ\text{C s}^{-1}$
Steel 1-2.5	Hot rolling and tempering at 300°C for 1 h	2.5
Steel 1-2	Hot rolling and tempering at 300°C for 1 h	2
Steel 2-9	Gleeble simulation/ 910°C	9
Steel 2-3	Gleeble simulation/ 910°C	3
Steel 2-1.5	Hot rolling and tempering at 300°C for 1 h	1.5
Steel 2-1200.9	Gleeble simulation/ 1200°C	9



a steel 1-2-5; b steel 1-2; c steel 2-9; d steel 2-3; e steel 2-1-5; f steel 2-1200-9

2 Scanning electron micrographs of continuously cooled bainitic samples (LLUB: lath-like upper bainite; GB: granular bainite)

in Table 4. Moreover, the bainitic microstructure in the steel 1-2 sample exhibits a distribution of M/A constituent in the bainitic ferrite matrix as equiaxed M/A grains, instead of very thin films between subunits within a given sheaf of bainite.

On the other hand, increasing the prior austenite grain size and decreasing the cooling rate in steel 2 enhance the formation of granular bainite at the expense of lath-like upper bainite, as Fig. 2c-f suggests. It is also observed that the lower the cooling rate, the coarser the M/A grains inside the granular bainite. Table 5 summarises different morphologies of bainite observed in all the studied samples.

Granular bainite is supposed to occur only in steels that have been cooled continuously. It cannot be produced by isothermal transformation.¹⁵ The extent of transformation to granular bainite is found to depend on the undercooling below the bainite start temperature.¹⁶ This is a reflection of the fact that the microstructure, like lath-like bainite, exhibits an incomplete reaction phenomenon.¹⁷ The

evidence indicates that granular bainite is not different from lath-like bainite in its transformation mechanism. The differences between both morphologies of bainite are mainly a consequence of the slow continuous cooling transformation that permits extensive transformation to bainite during gradual cooling to room temperature.¹⁷

A characteristic feature of granular bainite is the lack of carbides in the microstructure. The carbon that is partitioned from the bainitic ferrite stabilises the residual austenite, so that the final microstructure contains both retained austenite and some high carbon martensite. Consistent with observations on lath-like upper bainite, there is no redistribution of substitutional solutes during the formation of granular bainite.^{18,19}

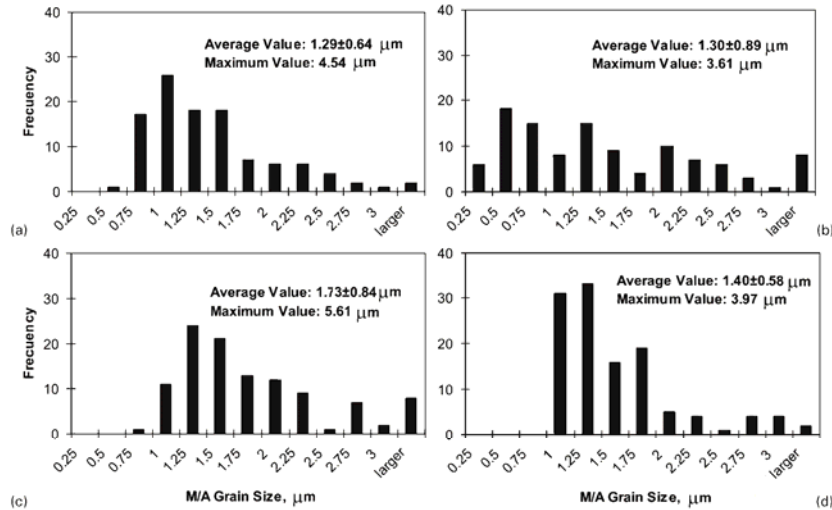
The impact toughness values achieved in cementite free bainitic microstructures are generally attributed to the amount of martensite V_M .²⁰⁻²² In principle, the presence of a very hard phase, such as martensite, in a bainitic microstructure, would deteriorate the toughness, as it has been extensively reported.²⁰⁻²² However, Chatterjee and

Table 3 Quantitative data on microstructure and hardness*

Sample/heat treatment	V_B	V_M	V_r	x_r /wt-%	Hardness, HV30
Steel 1-2-5	0.84±0.03	0.10±0.02	0.06±0.01	0.97±0.03	394±4
Steel 1-2	0.82±0.03	0.12±0.02	0.06±0.01	0.88±0.03	364±3
Steel 2-9	0.87±0.04	0.12±0.03	0.01‡±0.01	0.51‡±0.03	302±14
Steel 2-3	0.93±0.04	0.05±0.03	0.02‡±0.01	0.48‡±0.03	254±10
Steel 2-1-5	0.90±0.03	0.08±0.02	0.02‡±0.01	0.75‡±0.03	257±9
Steel 2-1200-9	0.89±0.04	0.09±0.03	0.02‡±0.01	0.48‡±0.03	247±5

* V_B : volume fraction of bainitic ferrite; V_M : volume fraction of martensite; V_r : volume fraction of retained austenite; x_r : carbon content in austenite. Hardness values are averaged over 10 tests.

‡Unreliable austenite lattice parameter measurements due to the low volume fraction of austenite detected in the microstructure (‡).



a steel 1-2; b steel 2-3; c steel 2-1-5; d steel 2-1200-9
3 Size distribution of equiaxed M/A grains present in granular bainite of continuously cooled bainitic samples

Bhadeshia²³ proposed and showed experimentally that the load transfer into the hard martensite becomes similarly difficult as the scale of the martensite decreases in a relatively soft matrix. In other words, the martensite will not crack easily if its size is reduced below some critical value typically $\sim 10 \mu\text{m}$. Naturally, workhardening comes into this scenario so that sufficient load should eventually be transferred into the martensite to cause fracture. However, the stage at which this occurs ought to be delayed when the martensite is fine.

The results in Table 3 suggest that the amount of martensite in the microstructure does not fully explain the toughness behaviour of the studied samples (Table 4). For instance, steel 2-3 sample with a martensite content of 0.05 ± 0.03 in the bainitic microstructure reaches a lower impact toughness value (121 J cm^{-2}) than steel 2-9 sample (208 J cm^{-2}) with a martensite content of 0.12 ± 0.03 . The size distribution of the M/A constituent (films and grains) was also quantitatively determined in the studied samples. Table 5 lists the mean values of the size of the M/A films present in lath-like upper bainite and equiaxed M/A grains in granular bainite. The films of M/A constituents present in lath-like upper bainite are remarkably small ($\sim 0.13 \mu\text{m}$) in comparison to the M/A grains in granular bainite ($\sim 1.5 \mu\text{m}$). In the case of a granular bainitic microstructure, differences in M/A grain size might affect the impact toughness. Figure 3 illustrates the size distribution of the equiaxed M/A grains in microstructures with granular bainite morphology in different samples. Comparing these data with the impact strength values in Table 4, there is some indication that the presence of coarse equiaxed martensite islands with a diameter of $4-6 \mu\text{m}$ might cause brittle behaviour in these bainitic microstructures.

In addition to the coarse M/A grains, fracture may be controlled by microstructural features such as bainite packet.^{24, 26} Bainite is a microstructure made up of packets of parallel plates in the so called morphological packet. The good toughness of this microstructure is

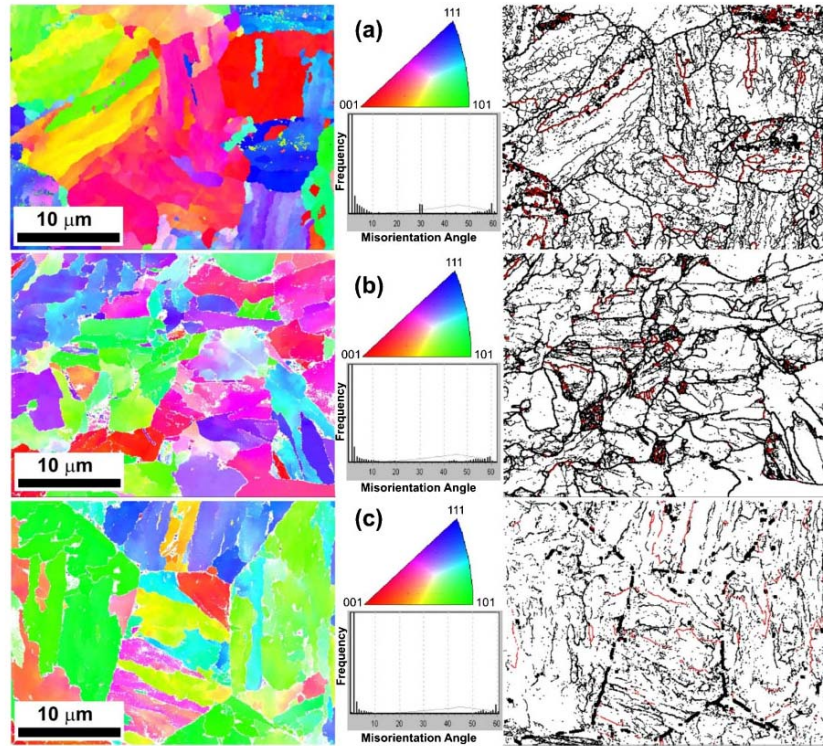
related to the high density of the high angle boundaries that these microstructures usually present.²⁷ This kind of boundary acts as obstacles to cleavage propagation, forcing the cleavage crack to change the microscopic plane of propagation in order to accommodate the new local crystallography.²⁸ Low angle boundaries are not effective obstacles and, consequently, seem to have no influence on the toughness of steels. For this reason, from the point of view of the fracture micromechanism, it is more convenient to use the concept of a crystallographic packet,²⁷ which is defined as the continuous set of ferrite plates with a crystallographic misorientation lower than a certain angle (15° here), instead of the previously defined concept of a morphological packet.

Figure 4 illustrates the differences in the type of grain boundaries (low or high angles) and the grain boundary misorientation between lath-like upper bainite (Fig. 4a) and granular bainite (Fig. 4b and c). It is clear from the misorientation map that the effective crystallographic packet, i.e. the continuous set of ferrite plates with a crystallographic misorientation lower than a certain angle in lath-like upper bainite, is finer than in granular bainite. Table 6 lists the crystallographic packet size d_B determined from misorientation maps (see three examples in Fig. 4) as the mean distance between high angle boundaries ($>15^\circ$) that a cleavage crack would find

Table 4 Tensile properties and Charpy impact test results at room temperature

Sample	R_m/MPa	$A_2/\%$	ISO-V/J cm^{-2}
Steel 1-2-5	1191/1212	14.6/14.6	178*
Steel 1-2	1152/1159	14.6/15.3	75*
Steel 2-9	208*
Steel 2-3	121*
Steel 2-1-5	740	20	39*
Steel 2-1200-9	68*

*Measured value of the investigated sample.



4 Orientation imaging map, misorientation map (tolerance angle of 15°) and corresponding misorientation frequency graph of a lath-like upper bainite in steel 1-9 sample and granular bainite in b steel 2-3 sample and c steel 2-1-5 sample

during its propagation. Results confirm that granular bainite exhibits coarser bainite crystallographic packets (about 7–15 μm) when compared with lath-like upper bainite (about 4–7 μm).

Subsuming these results, a combination of M/A size distribution and bainite packet size gives an explanation for the found differences in Charpy impact strength. Granular bainite contains discrete island of M/A constituent and forms a relatively large effective grain size. These conditions limit the reachable level of impact strength. In contrast, lath-like upper bainite contains small M/A films, and the bainite morphology consists of small effective grains with a high interior dislocation density.

The SEM images of the fracture surface of steel 1-2-5 and steel 1-2 impact specimens tested at room temperature are shown in Figs. 5 and 6 respectively. Three

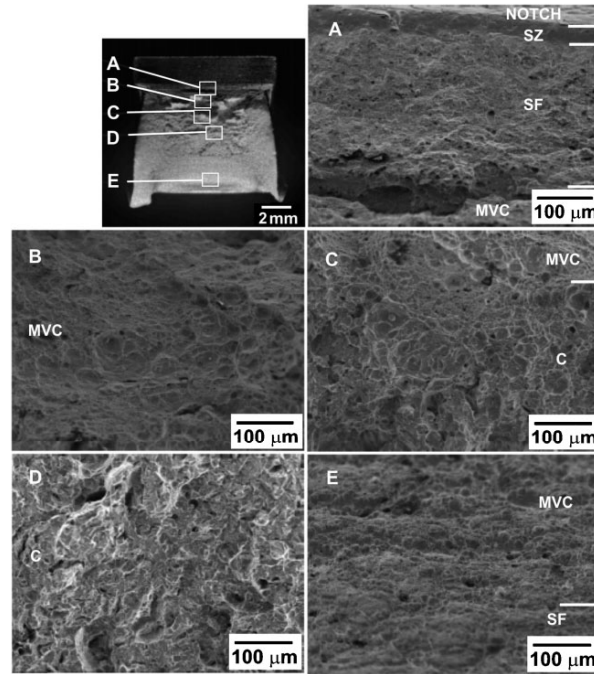
regions are visible below the stretched zone: shear fracture (SF) region measured to be 70% in steel 1-2-5 and 10% in steel 1-2; microvoid coalescence (MVC) region and cleavage (C) region. Although it was possible to identify the fracture initiation site by tracing river lines to an origin on low magnification micrographs (Figs. 5 and 6), the initiation site itself was usually featureless. The identification of the crack nucleation sites in these microstructures is currently under investigation, but it is believed that hard M/A grains are most susceptible for microcrack nucleation.^{22,29} Ritchie *et al.*³⁰ provided indirect evidence that hard particles other than cementite can initiate cracks in bainitic steels.

The size of transgranular facets measured on the SEM images (see an example in Fig. 5C) of the cleavage region of all the tested bainitic samples is listed in Table 6. The

Table 5 Quantitative data on M/A grain size distribution

Sample	Morphology of bainite	M/A grain size (shape of M/A)/μm	Maximum M/A grain size/μm
Steel 1-2-5	Mainly LLUB	0.13±0.04 (thin films in LLUB)	0.18
Steel 1-2	Mixture of GB and LLUB	1.29±0.64 (equiaxed grains in GB)	4.54
Steel 2-9	Mainly LLUB	0.12±0.03 (thin films in LLUB)	0.18
Steel 2-3	Mainly GB	1.30±0.89 (equiaxed grains in GB)	3.61
Steel 2-1-5	Mainly GB	1.73±0.84 (equiaxed grains in GB)	5.61
Steel 2-1200-9	Mainly GB	1.40±0.58 (equiaxed grains in GB)	3.97

*LLUB: lath-like upper bainite; GB: granular bainite.



5 Fractographs of steel 1-2-5 impact specimen at room temperature (SZ: stretched zone; SF: shear fracture; MVC: microvoid coalescence; C: cleavage)

increase in the facet size detected on microstructures with granular bainite morphology must be closely related to the increase in the bainite packet size d_B measured by EBSD analysis. In general, the measured facet size has been found to be larger than the corresponding bainite packet size, except for the sample steel 2-1200-9, where both values are very similar. The d_B value is known to be related to the unit crack path or region in which the crack propagates almost in a straight line and corresponds to the distance between two neighbouring high angle boundaries.^{24,31} Morris *et al.*³² clearly illustrated that relationship in as quenched a 9Ni steel using profile SEM fractographs of cleavage fracture. The steel is cleaved along {100} planes that cross many laths within the packet, meanwhile, the crack branches at packet boundaries where the orientation of the {100} planes changes.

Therefore, the brittle fracture of both continuously cooled cementite free low carbon bainitic steels is

governed by the extension of fast microcracks across low angle bainitic ferrite boundaries. Hard brittle phases such as M/A grains are essential, because they permit the crack nucleus to form. The brittle fracture stress will then depend on two quantities: the size of the microcrack, which corresponds to the M/A grain dimensions, and the resistance to growth that the microcrack experiences when it attempts to cross the boundary. The microstructural feature whose boundaries resist microcrack extension in the studied steels has been found to be the bainite packets.

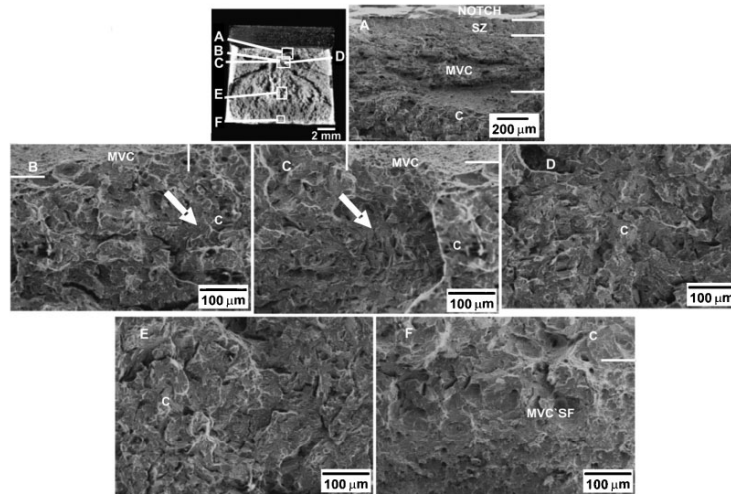
Conclusions

Microstructural characterisation and impact toughness evaluation of different continuously cooled cementite free low carbon bainitic steels have demonstrated that bainitic microstructures formed mainly by lath-like upper bainite, consisting of thin and long parallel

Table 6 Quantitative data on bainitic ferrite crystallographic packet size d_B and size of facets in cleavage region of impact specimens*

Sample	Morphology of bainite	$d_B/\mu\text{m}$	Size of facets/ μm
Steel 1-2-5	Mainly LLUB	4.3 ± 0.5	9 ± 1
Steel 1-2	Mixture of GB and LLUB	6.3 ± 0.3	13 ± 6
Steel 2-9	Mainly LLUB	7.0 ± 1.7	13 ± 6
Steel 2-3	Mainly GB	7.3 ± 0.8	11 ± 4
Steel 2-1-5	Mainly GB	13.8 ± 2.0	28 ± 5
Steel 2-1200-9	Mainly GB	15.2 ± 2.2	13 ± 5

*LLUB: lath-like upper bainite; GB: granular bainite.



6 Fractographs of steel 1-2 impact specimen at room temperature (SZ: stretched zone; SF: shear fracture; MVC: microvoid coalescence; C: cleavage): arrows identify fracture initiation site

ferrite laths, exhibit higher impact toughness values than those with a granular bainite morphology revealed by the SEM as equiaxed ferrite structure and discrete island of M/A constituent. Granular bainite shows evidence of low resistance to crack propagation during cleavage fracture because of its larger crystallographic packet size. Moreover, the stress concentration associated with coarse M/A grains is considered as a possible factor contributing to the premature crack nucleation.

Acknowledgement

J. Cornide acknowledges the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support in the form of a PhD research grant (FPI grant under the project no. MAT2007-63873).

References

1. H. K. D. H. Bhadeshia: *Acta Metall.*, 1980, **28**, 1103–1114.
2. L. C. Chang: *Mater. Sci. Eng. A*, 2004, **A368**, 175–182.
3. Y. Ohmori, H. Ohtani and T. Kunitake: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 1971, **11**, 250–259.
4. H. Ohtani, S. Okaguchi, Y. Fujishiro and Y. Ohmori: *Metall. Trans. A*, 1990, **21A**, 877–888.
5. B. L. Bramfitt and J. G. Speer: *Metall. Trans. A*, 1990, **21A**, 817–829.
6. G. Krauss and S. W. Thomson: *ISIJ Int.*, 1995, **35**, 937–945.
7. S. Zajac, J. Komenda, P. Morris, P. Dierickx, S. Matera and F. Penalba Diaz: 'Quantitative structure–property relationship for complex bainitic microstructures', Technical Steel Research report no. EUR 21245EN, European Commission, Luxembourg, 2005.
8. B. Josefsson and H. O. Andren: Proc. 35th International Field Emission Symposium, IFES 88, Oak Ridge, TN, M. K. Miller, ed., *J. de Phys.* 49–C6, (1988), pp. 18–22.
9. E. Kozeschnik and H. K. D. H. Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, 2008, **24**, 343–347.
10. F. G. Caballero, H. K. D. H. Bhadeshia, K. J. A. Mawella, D. G. Jones and P. Brown: *Mater. Sci. Technol.*, 2001, **17**, 517–522.
11. H. Roelofs, U. Urlau, M. Lembke and G. Olschewski: in 'Future trends in steel development, processing technologies and

- applications', (ed. B. Fuchsbaier and H.-J. Wieland), 205–211; 2008, Düsseldorf, Verlag Stahleisen GmbH.
12. S. Waengler: *Freiberg. Forschungsh.*, B, 2009, **B344**, pp. 1–198.
13. R. Kuziak, S. Zajac, R. Kawalla, S. Waengler, K. Stercken, J. Noack, M. Safi, R. Jakubczak, R. Urlau, S. Hasler and L. Chabbi: 'Cold heading quality low-carbon ultra-high-strength bainitic steels', Technical Steel Research report no. EUR 24191, Research Fund for Coal and Steel, European Commission, Luxembourg, 2010.
14. D. J. Dyson and B. Holmes: *J. Iron Steel Inst.*, 1970, **208**, 469–474.
15. L. J. Habraken: *Rev. Metall.*, 1956, **53**, 930–944.
16. L. J. Habraken and M. Economopoulos: 'Transformation and hardenability in steels'; 1967, Ann Arbor, MI, Climax Molybdenum.
17. H. K. D. H. Bhadeshia: 'Bainite in steels', 2nd edn; 2001, London, IoM Communications.
18. T. A. L. Azevedo and E. Galvao-da-Silva: *Ser. Metall.*, 1978, **12**, 113–117.
19. F. G. Caballero, M. K. Miller, S. S. Babu and C. Garcia-Mateo: *Acta Mater.*, 2007, **55**, 381–390.
20. H. K. D. H. Bhadeshia and D. V. Edmonds: *Met. Sci.*, 1983, **17**, 411–419.
21. H. K. D. H. Bhadeshia and D. V. Edmonds: *Met. Sci.*, 1983, **17**, 420–425.
22. F. G. Caballero, J. Chao, J. Cornide, C. Garcia-Mateo, M. J. Santofimia and C. Capdevila: *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, **A52**, 587–595.
23. S. Chatterjee and H. K. D. H. Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, 2006, **22**, 645–649.
24. P. Brozzo, G. Buzzichelli, A. Mascanzoni and M. Mirabile: *Met. Sci.*, 1977, **11**, 123–129.
25. A. Kamada, N. Koshizuka and T. Funakoshi: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, 1976, **16**, 407.
26. H. Kotilainen, K. Torronen and P. Neonen: 'Advances in fracture research', (ed. D. Francois), Vol. 2, 723; 1982, Oxford, Pergamon Press.
27. A. F. Gourgues, H. M. Flower and T. C. Lindley: *Mater. Sci. Technol.*, 2000, **16**, 26–40.
28. J. M. Rodriguez-Ibabe: *Mater. Sci. Forum*, 1998, **284–286**, 51–62.
29. D. Das and P. P. Chattopadhyay: *J. Mater. Sci.*, 2009, **44**, 2957–2965.
30. R. O. Ritchie, W. L. Server and R. A. Wullaert: *Metall. Trans. A*, 1979, **10A**, 1557–1570.
31. Y. Ohmori, H. Ohtani and T. Kunitake: *Met. Sci.*, 1974, **8**, 357–366.
32. J. W. Morris, C. S. Lee and Z. Guo: *ISIJ Int.*, 2003, **43**, 410–419.

3.6- Toughness deterioration in advanced high strength bainitic steels.

Materials Science and Engineering A 525 (2009) 87–95



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science and Engineering A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/msea



Toughness deterioration in advanced high strength bainitic steels

F.G. Caballero^{a,*}, J. Chao^a, J. Cornide^a, C. García-Mateo^a, M.J. Santofimia^{b,1}, C. Capdevila^a

^a Department of Physical Metallurgy, Spanish National Center for Metallurgical Research (CENIM-CSIC), Avda Gregorio del Amo, 8, Madrid E-28040, Spain

^b Department of Materials Science and Engineering, Delft University of Technology, Mekelweg 2, 2628 CD, Delft, Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 April 2009

Received in revised form 16 June 2009

Accepted 18 June 2009

Keywords:

Toughness
Coalesced bainite
Banding
Steel

ABSTRACT

Carbide free bainitic steels alloyed with manganese have achieved the highest strength and toughness combinations to date for bainitic steels. Ultimate tensile strengths ranging from 1600 to 1800 MPa were achieved while keeping a total elongation higher than 10%. Their toughness at room temperature matches tempered martensitic steels, known to be the best-in-class regarding this property. This improvement in toughness is achieved suppressing the precipitation of cementite during bainite formation by alloying the steel with about 1.5 wt% of silicon. However, it has been observed that strongly orientated martensite bands, associated to inhomogeneous manganese redistribution during solidification, lead to a remarkable deterioration in toughness in these advanced bainitic steels. The stress concentration associated with highly heterogeneous hardness distribution in the microstructure contributes to the premature crack nucleation.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Very early studies by Irvine and Pickering [1] established that conventional bainitic steels are not as successful as quenched and tempered martensitic steels. This is because cementite is brittle and cracks under the influence of the stresses generated by dislocation pile-ups [2]. The crack may then propagate into the bainitic ferrite under appropriate conditions of stress and temperature. However, the precipitation of cementite from austenite during bainite formation can be suppressed by alloying the steel with about 1.5 wt% of silicon [3–6] since the driving force for precipitation is dramatically reduced when the cementite is forced to inherit the silicon present in the parent phase [7].

Bainitic microstructure in high silicon steels consists of fine plates of bainitic ferrite separated by carbon-enriched regions of austenite [8,9]. There may also be some martensite present. This bainitic microstructure has achieved the highest strength and toughness combinations to date for bainitic steels. Ultimate tensile strengths ranging from 1600 to 1800 MPa were achieved while keeping a total elongation higher than 10%. Their toughness at room temperature matches tempered martensitic steels, known to be the best-in-class regarding this property [10–15].

This improvement in toughness reached in high silicon bainitic steels is attributed to the replacement of brittle interlath cementite of the upper conventional bainite structure by interlath films of softer retained austenite. The enhancement of toughness of ferritic steels by second phase austenite regions to give duplex structures is similar to the approach adopted in the past for more highly alloyed steels [16].

Earlier studies in high silicon bainitic steels [8,9] involving comparative impact toughness measurements showed the desirability of achieving thermal and mechanical stability of austenite by compositional and heat treatment control which results in the retained austenite phase dispersed as thin interlath films rather than in blockier volumes. Blocky austenite is less thermal and mechanically stable, and either form of instability could lead to brittle martensite present in the microstructure which degrades the toughness. In the studied steels, retained austenite is only present as very stable films between the subunits of bainitic ferrite mainly as a consequence of the high volume fraction of bainitic ferrite achieved. This is a result of the alloy design procedure in which every effort is made to increase the amount of bainitic ferrite so as to consume the blocks of austenite by optimisation of the T_0 curve [15].

However, it has been observed a dramatic deterioration of toughness in these carbide free bainitic steels no related to the mechanical stability of austenite. Multiple causes are likely to be responsible of this drop in toughness. For instance, retained austenite is not the only phase imbedded in the bainitic ferrite matrix. Some isolated very fine grains of martensite can be also present in the microstructure. In principle, the presence of a very hard phase, such as martensite, in bainitic microstructure, would be undesired because they could be detrimental to toughness. Other causes such

* Corresponding author. Tel.: +34 91 553 89 00x373; fax: +34 91 534 7425.

E-mail addresses: fgc@cenim.csic.es (F.G. Caballero), jchao@cenim.csic.es (J. Chao), jca@cenim.csic.es (J. Cornide), cgm@cenim.csic.es (C. García-Mateo), mariajesus.santofimia@imdea.org (M.J. Santofimia), ccm@cenim.csic.es (C. Capdevila).

¹ Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Materiales (IMDEA-Materiales), E.T.S. de Ingeniería de Caminos, 28040 Madrid, Spain.

Table 1
Chemical composition, (wt%).

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co
CENIM 1	0.29	1.50	2.25	–	–	0.26	–
CENIM 2	0.29	1.46	1.97	–	0.46	0.25	–
CENIM 3	0.29	1.49	1.56	–	1.47	0.25	–
CENIM 4	0.27	1.71	1.53	1.47	0.17	0.24	–
CENIM 5	0.29	1.47	1.97	–	1.20	0.25	0.97
CENIM 6	0.28	1.50	2.04	–	1.50	0.24	1.48

as the presence of martensite bands in the microstructure [17,18] and the coalescence of bainite platelets [19] are also examined as possible explanations for the deterioration of the impact energy of advanced high strength bainitic steels.

2. Materials and experimental procedure

Chemical compositions of the studied bainitic steels are listed in Table 1. Alloys were manufactured by ArcelorMittal (Maizières les Metz, France) as 180 mm × 80 mm × 12 mm plates. All laboratory heats were elaborated in a 60 kg vacuum induction furnace under inert atmosphere. The generator power was 80 kW. Pure (>99.9%) electrolytic iron and addition of the alloying elements one after each other were used. Carbon deoxidation was performed and an analysis of C, S, N, O was made on line during elaboration for the final adjustment of composition. Samples were hot rolled from 40 to 12 mm in several passes finishing at temperatures ranging from 900 to 930 °C. The desired bainitic microstructure was obtained in all the steels by air cooling from ~500 °C after an initial accelerating cooling.

Specimens, longitudinal and transverse to the hot rolling direction, were ground and polished using standardised techniques for metallographic examination. A 2% Nital etching solution was used to reveal bainitic microstructure by light optical microscopy (LOM) and scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL JSM-6500F field emission gun scanning electron microscope operating at 7 kV.

The volume fraction of martensite in bands, V_M in bands, was determined by a systematic manual point counting procedure in LOM micrographs at low magnification (×100), whereas the volume fraction of martensite/austenite (M/A) constituent inside bainite sheaves was estimated by the same procedure on SEM micrographs at a magnification of ×1500.

Quantitative X-ray diffraction analysis was used to determine the fraction of retained austenite and its carbon content. For this purpose, 11 mm × 5 mm × 2 mm samples were machined. After grinding and final polishing using 1 μm diamond paste, the samples were lightly etched to obtain an undeformed surface. They were then step-scanned in a SIEMENS D 5000 X-ray diffractometer using unfiltered Cu Kα radiation. The scanning speed (2θ) was less than 0.3°/min. The machine was operated at 40 kV and 30 mA. The volume fraction of retained austenite was calculated from the integrated intensities of (200), (220) and (311) austenite peaks, and those of (002), (112) and (022) planes of ferrite. Moreover, retained austenite composition was calculated making use of the relationship between lattice parameter and chemical composition as reported in ref. [20] and assuming that during transformation only carbon diffuses. Thus, the concentration ratios of all elements but carbon should be equal in the bulk material as in the retained austenite [21].

Specimens for transmission electron microscopy (TEM) were machined down to 3 mm diameter rods. The rods were sliced into 400 μm thick discs and subsequently ground down to foils of 50 μm in thickness on wet 1200 grit silicon carbide paper. These foils were finally electropolished at room temperature until perforation occurred, using a twin-jet electropolisher set at a voltage of 40 V. The electrolyte consisted of 5% perchloric acid, 15% glycerol and 80%

methanol. The foils were examined in a JEOL JEM 2010 transmission electron microscope at an operating voltage of 200 kV.

The Standard Practice ASTM E 1268-99 for “Assessing the Degree of Banding or Orientation of Microstructures” proposes the characterisation of the degree of banding in the microstructure by the anisotropy index, AI , and the mean edge-to-edge spacing of the bands, λ , which rely on simple stereological methods. The anisotropy AI is estimated from the following equation,

$$AI = \frac{\bar{N}_{L\perp}}{\bar{N}_{L\parallel}} \quad (1)$$

where $\bar{N}_{L\perp}$ is the mean number of feature interceptions with test lines perpendicular to the deformation direction per unit length of the test lines, and $\bar{N}_{L\parallel}$ is the mean number of feature interceptions with test lines parallel to the deformation direction per unit length of the test lines. For a randomly oriented, non-banded microstructure, AI has a value of one. As the degree of orientation or banding increases, the anisotropy index increases.

The mean free path spacing, λ , is determined as follows,

$$\lambda = \frac{1 - V_V}{\bar{N}_{L\perp}} \quad (2)$$

where V_V is the volume fraction of the banded or the oriented phase, V_M in bands in the present work. Both parameters, AI and λ have been manually determined in longitudinal samples using low magnification micrographs (×50).

Transversal tensile specimens with a section of 3 mm diameter and a gauge length of 19 mm were tested at room temperature using a Microtest EM2/100/FR testing machine fitted with a 100 kN load cell. A deformation rate of $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ was used in all the experiments.

Transversal impact toughness was measured on normalized Charpy V-notched (10 mm × 10 mm) samples at temperatures between –40 °C and 150 °C using a 300 J Charpy testing machine. Specimens were tested in accordance with the steel standard BS EN 10 045-1: 1990. Six specimens were tested at each temperature for every alloy.

Vickers hardness HV30 tests results are quoted here as an average of at least five individual measurements. Moreover, micro-Vickers hardness measurements (0.2 kg–1960 mN) were performed. The indentation microhardness was confined to a region of ~56,400 μm² (indentation site ~25 μm and the distance between adjacent indentations ~100 μm) including several martensite bands and bainite sheaves of the microstructure.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure of advanced bainitic steels containing manganese

Microstructural characterisation at low magnification reveals that all the samples have a microstructure consisting of bainite sheaves and bands of martensite (see lighter etched regions in optical micrographs of Fig. 1). Microstructural banding is due to the segregation of substitutional alloying elements during dendritic solidification. Several investigations have shown that manganese is the alloying element most likely to be responsible for the development of microstructural banding in low alloy steels [17,22,23]. Thompson and Howell [24] investigated banding in 0.15 wt% C, 1.40 wt% Mn steel and concluded that increasing the cooling rate from the austenitic condition reduces the intensity of banding because it reduces the A_{T_3} temperature differences of the segregated bands. However, in the present work, the cooling rate during hot rolling simulation has not been fast enough to avoid the presence of banding in the final microstructure.

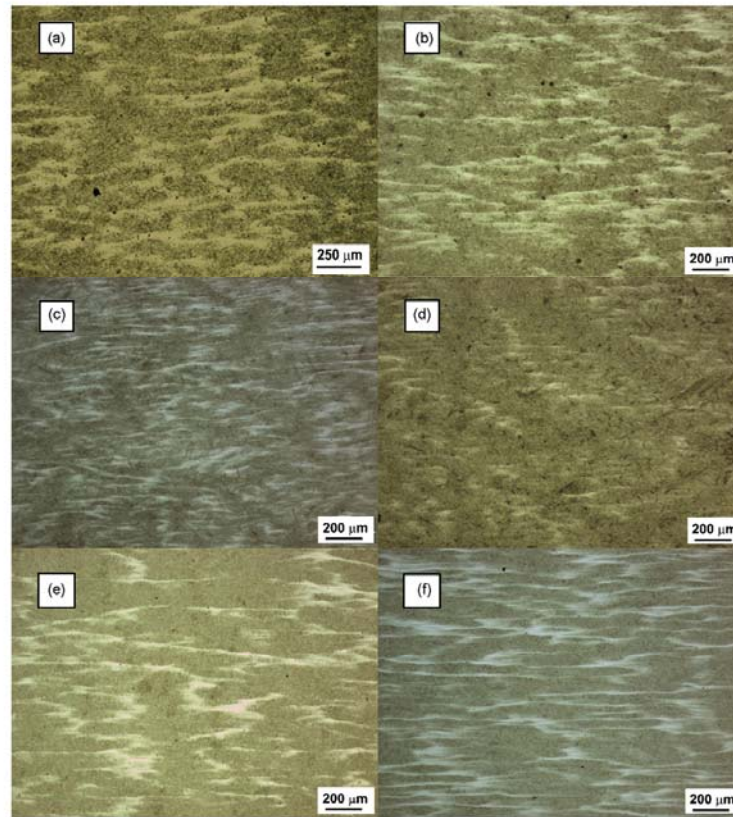


Fig. 1. LOM micrographs of the bainitic microstructure obtained in all the steels by air cooling from ~500°C after an initial accelerating cooling: (a) CENIM 1, (b) CENIM 2, (c) CENIM 3, (d) CENIM 4, (e) CENIM 5, and (f) CENIM 6. Longitudinal samples.

Bainite sheaves are examined in detail using SEM micrographs (see Fig. 2). Bainite is formed by thin and long parallel bainitic ferrite plates and martensite/austenite (M/A) constituents. In general, SEM micrographs illustrate the extraordinary small size of the M/A grains inside bainite sheaves.

In discussing the morphology of the austenite remaining after partial transformation to bainite, it is necessary to distinguish between the blocky morphology of austenite located between the sheaves of bainite and the films of austenite which are

retained between the subunits within a given sheaf of bainite. Film and blocky austenite fractions can be deduced from the total fraction of retained austenite determined by X-ray analysis following Bhadeshia and Edmonds equations [8]. In the present work, retained austenite is only present as films between the subunits of bainitic ferrite because of the high volume fraction of bainitic ferrite. Finally, the difference between the volume fraction of M/A constituent and the volume fraction of austenite films corresponds to the martensite fraction inside bainite sheaves, $V_{M \text{ in bainite}}$. Quan-

Table 2
Quantitative data on microstructure and hardness.

Steel	V_{ab}	$V_{M \text{ in bands}}$	$V_{M \text{ in bainite}}$	V_r	x_r (wt%)	Hardness HV30
CENIM 1	0.64 ± 0.04	0.20 ± 0.02	0.13 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.72 ± 0.06	530 ± 7
CENIM 2	0.62 ± 0.03	0.18 ± 0.01	0.10 ± 0.03	0.10 ± 0.01	1.18 ± 0.03	519 ± 3
CENIM 3	0.77 ± 0.09	0.12 ± 0.08	–	0.11 ± 0.01	1.07 ± 0.05	495 ± 15
CENIM 4	0.77 ± 0.04	0.09 ± 0.01	0.11 ± 0.04	0.03 ± 0.01	1.29 ± 0.07	531 ± 10
CENIM 5	0.69 ± 0.02	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.02	0.08 ± 0.01	1.22 ± 0.07	521 ± 12
CENIM 6	0.66 ± 0.03	0.17 ± 0.01	0.09 ± 0.03	0.08 ± 0.01	1.68 ± 0.30	555 ± 14

V_{ab} is the volume fraction of bainitic ferrite ($V_{ab} = 1 - V_{M \text{ in bands}} - V_{M \text{ in bainite}} - V_r$); $V_{M \text{ in bands}}$ is the volume fraction of martensite in bands; $V_{M \text{ in bainite}}$ is the volume fraction of martensite inside bainite sheaves; V_r is the volume fraction of retained austenite; x_r is the carbon content in retained austenite.

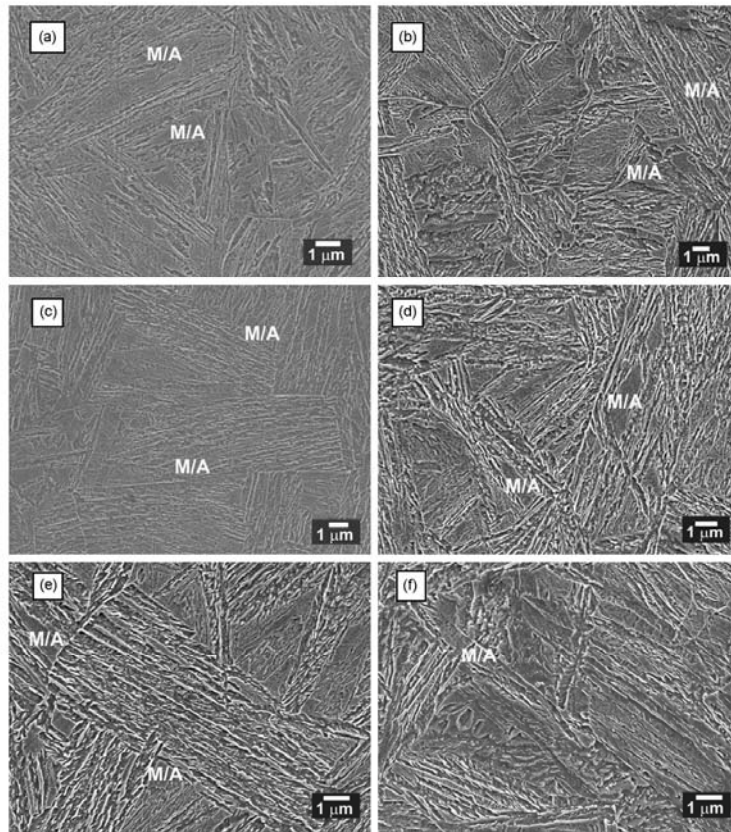


Fig. 2. SEM micrographs of the bainitic microstructure obtained in all the steels by air cooling from $\sim 500^{\circ}\text{C}$ after an initial accelerating cooling: (a) CENIM 1, (b) CENIM 2, (c) CENIM 3, (d) CENIM 4, (e) CENIM 5, and (f) CENIM 6.

titative experimental data on this advanced bainitic microstructure are presented in Table 2.

The amount of residual austenite just after bainite formation is given by $(1 - V_{ab})$. The fraction of this quantity, which may decompose partially to martensite during subsequent cooling to ambient temperature, is related to the carbon content in austenite, x_s , determined by X-ray diffraction. It follows that the thermal stability of the residual austenite is higher for higher carbon content. In this sense, certain inconsistency could have been detected for the car-

bon content of retained austenite among the steels. For instance, CENIM 3 exhibits the lowest overall martensite content in the microstructure, whereas CENIM 6 shows much higher martensite fraction despite the higher carbon content in austenite. This must be a consequence of the fact that the isolated films of austenite between the bainite plates can accumulate a significant amount of carbon [25]. Moreover, we should bear in mind that X-ray analysis carbon content estimation is an average of a larger volume that may contain any carbon-enriched regions such as dislocations and

Table 3
Tensile and Charpy impact test results.

Steel	YS (MPa)	UTS (MPa)	Impact energy (J)						
			-40°C	-20°C	0°C	20°C	50°C	100°C	150°C
CENIM 1	1240 ± 31	1796 ± 21	–	–	29	36	–	42	38
CENIM 2	1187 ± 16	1606 ± 30	–	–	–	36	39	55	55
CENIM 3	1194 ± 35	1652 ± 6	–	32	39	44	–	61	61
CENIM 4	1339 ± 16	1763 ± 18	30	–	–	38	47	50	–
CENIM 5	1232 ± 4	1701 ± 16	–	–	–	40	40	65	56
CENIM 6	1448 ± 32	1854 ± 4	19	–	–	24	32	35	–

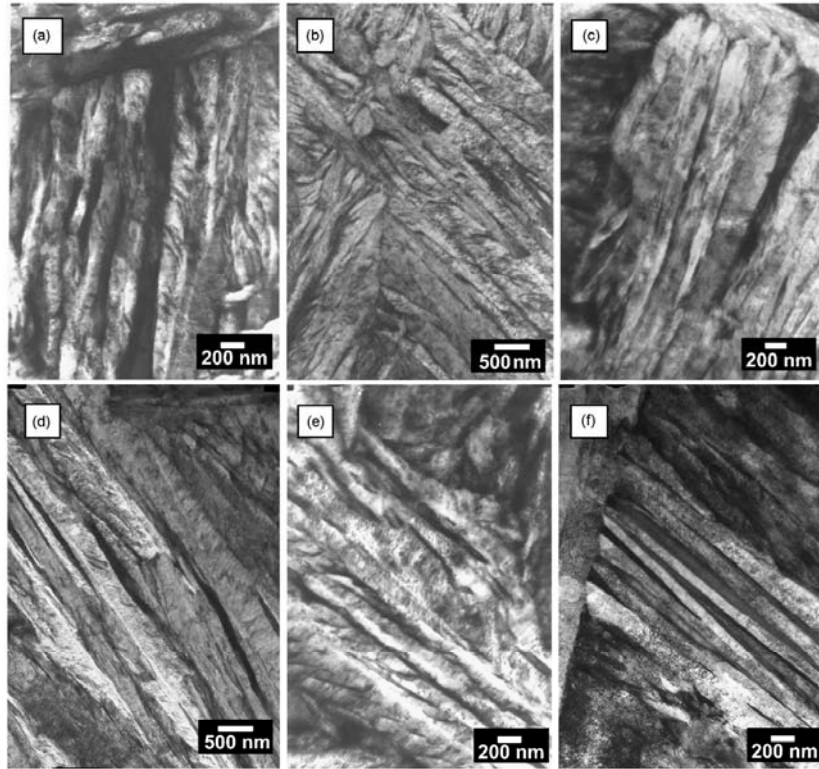


Fig. 3. TEM micrographs of the bainitic microstructure obtained in all the steels by air cooling from $\sim 500^\circ\text{C}$ after an initial accelerating cooling: (a) CENIM 1, (b) CENIM 2, (c) CENIM 3, (d) CENIM 4, (e) CENIM 5, and (f) CENIM 6.

phase interfaces, characteristic features of this type of microstructure [26].

Bright-field images in Fig. 3 confirm that the microstructure in both steels consists of carbide free upper bainite with interlath retained austenite films. These films have sometimes a typical wavy morphology characteristic of the bainite in high silicon steels.

3.2. Strength and toughness of advanced bainitic steels

Tensile test results are listed in Table 3 for all the alloys. Plates of bainitic ferrite are typically $10\ \mu\text{m}$ in length and about $0.2\ \mu\text{m}$ in thickness [15,27] giving a rather small mean free path for dislocation glide. The main microstructural contribution to the strength of bainite is from the extremely fine grain size of bainitic ferrite. It is difficult to separate the effect of retained austenite on strength in these steels from other factors. Qualitatively, austenite can affect the strength in several ways; residual austenite can transform to martensite during cooling to room temperature, thus increasing the strength. On the other hand, retained austenite interlath films can increase the strength by transforming to martensite during testing, similar to the behaviour of TRIP steels.

Charpy impact test results are also listed in Table 3. High toughness values in these advanced bainitic steels are attributed to

the replacement of brittle interlath cementite of the upper conventional bainite structure by very stable interlath films of softer retained austenite. Results demonstrate that the common belief that the toughness of high strength steels can be improved by adding nickel is not justified. It is found that nickel addition in CENIM 4 steel did not lead to an improvement in the impact toughness in these bainitic steels containing manganese. This is consistent with results reported elsewhere for strong steel weld metals [28].

As Fig. 4 suggested, the relation between the impact energy and the phase fractions is not significant. However, the optimum combination of strength and toughness in these steels is directly related to the high volume fraction of bainite reached in the microstructure. The results are consistent with the enhancement of toughness expected when the presence of unstable blocky austenite is avoided and the amount of martensite is reduced (See Fig. 4b), in general, when the thermal and mechanical stability of residual austenite is increased.

However, results shown in Table 2 and Fig. 4 indicate a dramatic deterioration of toughness in CENIM 6 steel (see open symbol in Fig. 4) no related to the mechanical stability of austenite. As mentioned above, in all the studied steels, retained austenite is present as high stable films between the subunits of bainitic ferrite.

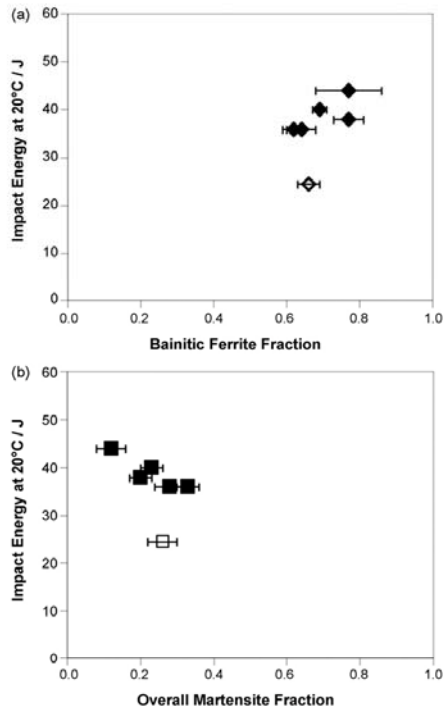


Fig. 4. Charpy impact results as a function of (a) the volume fraction of bainitic ferrite and (b) martensite.

3.3. Possible explanations for the deterioration of toughness

Multiple causes are likely to be responsible of this drop in toughness. For instance, the presence of a hard phase, such as martensite, in a bainitic microstructure, would be undesired because they could be detrimental to toughness. Fig. 5 shows Charpy impact results as a function of the volume fraction of martensite in bands and inside bainite sheaves. The tendency of the martensite to crack in a mixture of austenite and martensite depends on its absolute size. Chatterjee and Bhadeshia [29] demonstrated that in these

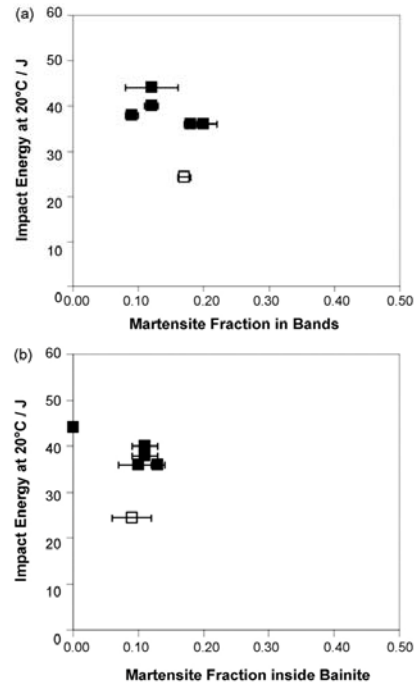


Fig. 5. Charpy impact results as a function of (a) the volume fraction of martensite in bands and (b) inside bainite sheaves. Open symbol indicates CENIM 6 sample with a remarkable deterioration in toughness.

mixtures, it is more difficult to crack fine martensite. Thus, martensite islands, with a smaller size than the distance between cracks on single martensite plates determined to be $10 \mu\text{m}$ [29], do not readily crack causing brittle behaviour. SEM micrographs in Fig. 2 illustrate the extraordinary small size of the martensite grains inside bainite sheaves. Therefore, only martensite in bands could be the responsible for brittle behaviour. However, the amount or size of the martensite grains observed in CENIM 6 microstructure cannot explain the deterioration of toughness observed in this steel.

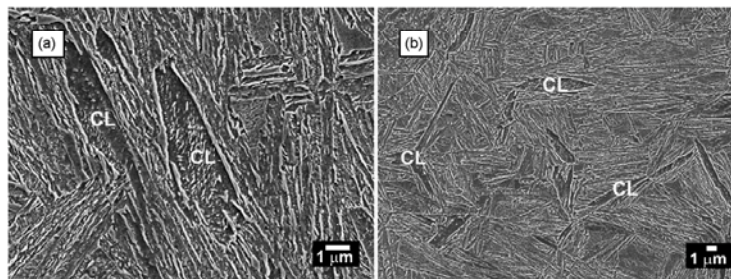


Fig. 6. SEM micrographs of (a) CENIM 5 and (b) CENIM 6 steels illustrating the presence of coalesced bainite (CB).

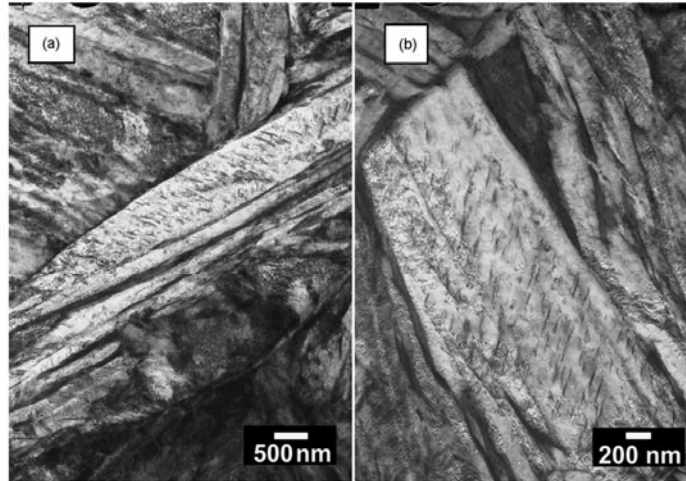


Fig. 7. TEM micrographs in CENIM 6 steel illustrating carbide precipitation inside coalesced bainite.

Other causes such as the coalescence of bainite platelets and the presence of martensite bands in the microstructure are examined below as possible explanations for the deterioration of the impact energy of advanced high strength bainitic steels.

Coalesced bainite: Recent experiments in steel weld metals have confirmed that coalescence of bainite leads to a dramatic deterioration in toughness [28,19]. Coalesced bainite occurs when adjacent small platelets of bainite, i.e. subunits, merge to form a single larger plate. This leads to a markedly bimodal distribution of plate thicknesses, with the fine plates about 0.2 μm thick and the larger plates ~2–3 μm thick. SEM micrographs in Fig. 6 show evidence of coalescence process in two of the studied alloys. Bimodal distribution of plate sizes is clear in these bainitic microstructures.

TEM micrographs in Fig. 7 show higher resolution images of coalesced bainite in which a sheaf of bainite initiating as many identically oriented platelets of an austenite grain boundary, with each platelet separated by a retained austenite film. The platelets later merge into a single coarse crystal. The films of austenite disappear along the length of the sheaf, resulting in a homogeneous plate, and the excess carbon in the bainitic ferrite precipitates within the ferrite as cementite, as Fig. 7 illustrates. It is particularly noticeable in Fig. 7b that there is a precipitate free zone at its borders. This is because only the carbon near the interface with the austenite can partition once coalescence begins, whereas that remote from the interface must precipitate [30].

The question then arises as to why bainite has coalesced in CENIM 5 and 6. It has been reported [19] that the coalesced bainite

Table 4
Driving force for bainite formation at 500 °C in the studied steels.

Steel	ΔG^{α} (J mol ⁻¹)
CENIM 1	-689
CENIM 2	-727
CENIM 3	-786
CENIM 4	-670
CENIM 5	-778
CENIM 6	-813

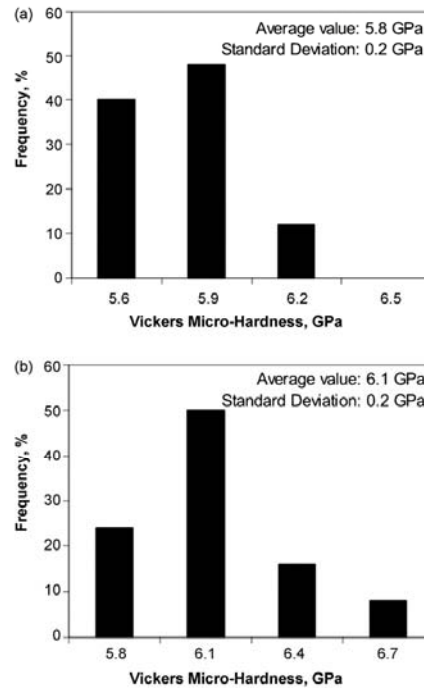


Fig. 8. Vickers microhardness values of (a) CENIM 3 and (b) CENIM 6 steels illustrating the heterogeneous hardness distribution associated to microstructural banding.

form at large driving forces since there must be an adequate driving force for its occurrence in order to sustain the greater strain energy associated with the coarse plate. Calculations on driving force for bainite formation in the studied steels are listed in Table 4. According to these values, CENIM 3 together with CENIM 5 and 6 could exhibit coalesced bainite based on their high driving force values. However a large driving force is not the only necessary condition for coalesced bainite formation. A large prior austenite grain size must also assist the process of coalescence [19] since the lengthening of subunits must be allowed to proceed without hindrance. Unfortunately, data on the prior austenite grain size at the finishing rolling temperature of the studied steels are not available.

Electron back scattering diffraction of coalesced bainite [31] confirmed that bainitic platelets that coalesce have an identical crystallographic orientation and hence create a large region without crystallographic discontinuities, thereby reducing the ability to deflect the propagation of cleavage cracks. Coarse scale of coalesced bainite could explain the deterioration of impact toughness detected in CENIM 6 steel. However, the presence of coalesced bainite in the microstructure of CENIM 5 steel does not seem to be detrimental to the impact toughness. There is not clear evidence that the coalescence process essentially affect toughness in these high strength bainitic steels. Results indicate that only the presence of coalesced bainite cannot explain the deterioration of toughness observed in this steel.

Microstructural banding: Micro-Vickers hardness measurements (0.2 kg–1960 mN) were performed in CENIM 3 and 6 steels (samples with the higher and the lowest impact energy at room temperature, respectively—see Table 3). The indentation microhardness is confined to a region that includes several martensite bands and bainite sheaves of the microstructure (see corresponding micrographs in

Table 5
Characterisation of martensite bands in hot rolled bainitic steels.

Steel	$V_{Mn.bands}$	AI	λ (μm)
CENIM 1	0.20 ± 0.02	1.2 ± 0.1	72 ± 2
CENIM 2	0.18 ± 0.01	2.4 ± 0.7	94 ± 1
CENIM 3	0.12 ± 0.08	3.2 ± 0.3	72 ± 9
CENIM 4	0.09 ± 0.01	1.7 ± 0.2	136 ± 9
CENIM 5	0.12 ± 0.01	2.6 ± 0.3	82 ± 1
CENIM 6	0.17 ± 0.01	9.8 ± 0.3	32 ± 1

$V_{Mn.bands}$ is the volume fraction of martensite in bands; AI is anisotropy index; λ is the mean edge-to-edge spacing of the bands.

Fig. 1c and f). The highest hardness values in Fig. 8 for both steels correspond to the martensite bands in the microstructure (~ 6.2 GPa in CENIM 3 and ~ 6.7 GPa in CENIM 6). Moreover, bainite matrix seems to be harder in CENIM 6 than in CENIM 3 steel. Precipitation inside coalesced bainite, evident in TEM micrographs of Fig. 7, will explain the very high strength achieved in this steel (Table 3). Bearing in mind that the difference in the martensite content in bands of the two steels is not significant (in the range of standard deviation), histograms reveal a more heterogeneous hardness distribution in CENIM 6 steel related to martensite banding. The stress concentration associated with highly heterogeneous hardness distribution in the microstructure is considered as a possible factor contributing to the premature crack nucleation.

AI values in Table 5 characterise the degree of martensite banding on longitudinal sections. Microstructures with martensite phase nearly randomly distributed in the bainitic matrix present AI values close to one. By contrast, steels with high AI values exhibit strongly orientated martensite bands in the microstructure. On the other hand, λ values give us an idea of the distance between

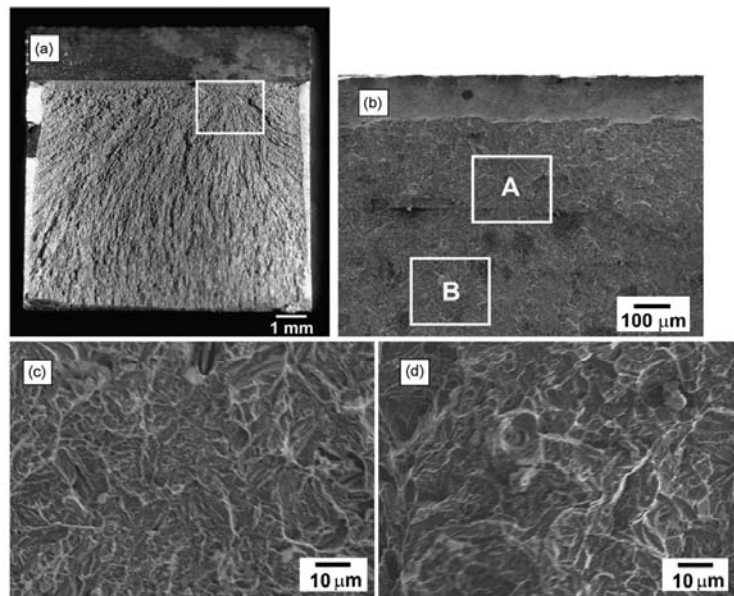


Fig. 9. Fractographs of CENIM 6 steel impact specimen at -40°C : (a) macrograph of fracture surface, (b) SEM fractograph of a region close to the notch, (c) enlarge region of zone A and (d) enlarge region of zone B.

those bands. Results clearly indicate that CENIM 6 steel exhibits a severe banding problem that explains the deterioration of toughness detected in this steel.

Fractographic analysis: SEM micrographs of the fracture surface of CENIM 6 steel transversal impact specimen at -40°C are shown in Fig. 9. Fractograph of a region close to notch (zone A, Fig. 9c) exhibits some transgranular facets with a facet size of approximately $10\ \mu\text{m}$, of the order of the martensite band width (see Fig. 1). These regions were observed within a predominantly quasi-cleavage-type fracture surface. At a region far from the crack initiation site but still in the vicinity of the notch (zone B, Fig. 9d), dimpled areas can be seen sporadically within the quasi-cleavage fracture.

Although it was possible to identify initiation sites by tracing river lines to an origin on low magnification micrographs (Fig. 9b), the initiation site itself was usually featureless (see Fig. 9c). However, results suggested that the boundaries between martensite bands and bainite matrix are the microstructural feature responsible for crack nucleation.

Results are consistent with recently reported work [32] where the effect of martensite morphology and distribution in a ferrite matrix on the mechanical properties and the damage accumulation in uniaxial tension was investigated in two different automotive-grade dual phase DP600 steels. SEM analysis of microstructure and damage accumulation revealed that voids nucleation occurs by martensite cracking, separation of adjacent martensite regions, or by decohesion at the ferrite/martensite interface. Martensite morphology and distribution had a significant influence in the accumulation of damage. The steel with a more uniform distribution of martensite showed a slower rate of damage growth and a continuous void nucleation during the deformation process, which resulted in a higher void density before fracture. On the other hand, the steel with a centre-line of martensite through the sheet thickness exhibited accelerated void growth and catastrophic coalescence in the transverse orientation to the applied load.

To avoid or reduce the problem of microstructural banding, it is proposed to modify the hot rolling parameters so the formation of microstructural banding is avoided. Based on former experience [33], the use of higher cooling rates or low coiling temperatures after accelerating cooling is recommended.

4. Conclusions

Carbide free bainitic steels alloyed with manganese have achieved the highest strength and toughness combinations to date in as-rolled conditions. This improvement in toughness reached is attributed to the replacement of brittle interlath cementite of the upper conventional bainite structure by very stable interlath films of softer retained austenite. However, it has been observed that a high degree of microstructural banding, as a result of an intense segregation of manganese during dendritic solidification, leads to a dramatic deterioration in toughness in these advanced bainitic

steels. The stress concentration associated with highly heterogeneous hardness distribution in the microstructure is considered as a possible factor contributing to the premature crack nucleation.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of the Research Fund for Coal and Steel and the Spanish Ministry of Science and Innovation for funding this research under the contracts RFSR-CT-2008-00021 and MAT2007-G3873, respectively. All of us want to thank T. Lung and S. Allain from ArcelorMittal (Maizières les Metz-France) for manufacturing the studied steels.

References

- [1] K.J. Irvine, F.B. Pickering, *J. Iron Steel Inst.* 201 (1963) 518–531.
- [2] G.T. Hahn, B.L. Averbach, W.S. Owen, M. Cohen, in: B.L. Averbach, D.K. Felbeck, G.T. Hahn, D.A. Thomas (Eds.), *Proceedings of Swamscott Conference on Fracture*, Wiley, New York, 1959, pp. 91–114.
- [3] S.J. Matas, R.F. Hehemann, *Trans. Met. Soc. AIME* 221 (1961) 179–185.
- [4] R. Entin, in: V.F. Zackay, H.I. Aaronson (Eds.), *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*, Interscience, New York, 1962, pp. 295–311.
- [5] R.F. Hehemann, *Phase Transformations*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1970.
- [6] R. Lehoullier, G. Begin, A. Dube, *Metall. Trans.* 2A (1971) 2645–2653.
- [7] E. Kozeschnik, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 343–347.
- [8] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, *Mater. Sci. Technol.* 17 (1983) 411–419.
- [9] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, *Mater. Sci. Technol.* 17 (1983) 420–425.
- [10] V.T.T. Miihkinen, D.V. Edmonds, *Mater. Sci. Technol.* 3 (1987) 422–431.
- [11] V.T.T. Miihkinen, D.V. Edmonds, *Mater. Sci. Technol.* 3 (1987) 432–440.
- [12] V.T.T. Miihkinen, D.V. Edmonds, *Mater. Sci. Technol.* 3 (1987) 441–449.
- [13] F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, K.J.A. Mawella, D.G. Jones, P. Brown, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 512–516.
- [14] F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, K.J.A. Mawella, D.G. Jones, P. Brown, *Mater. Sci. Technol.* 17 (2001) 517–522.
- [15] F.G. Caballero, M.J. Santofimia, C. Capdevila, C. García-Mateo, C. García de Andrés, *ISIJ Int.* 46 (2006) 1479–1488.
- [16] C.W. Marschall, R.F. Hehemann, A.R. Troyano, *Trans. ASM* 55 (1962) 135–152.
- [17] R.A. Grange, *Metall. Trans.* 2 (1971) 417–426.
- [18] A. Sakir Bor, *ISIJ Int.* 31 (1991) 1445–1446.
- [19] H.K.D.H. Bhadeshia, E. Keehan, L. Karlsson, H.O. Andrén, *Trans. Indian Inst. Met.* 59 (2006) 689–694.
- [20] D.J. Dyson, B. Holmes, *J. Iron Steel Inst.* 208 (1970) 469–474.
- [21] C. García-Mateo, F.G. Caballero, *Mater. Trans.* 46 (2005) 1839–1846.
- [22] V. Faccenda, M. Falco, C. Modena, *Metall. Ital.* 65 (1973) 133–140.
- [23] R. Grossterlinden, R. Kawalla, U. Lotter, H. Pircher, *Steel Res.* 63 (1992) 331–336.
- [24] S.W. Thompson, P.R. Howell, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 777–784.
- [25] F.G. Caballero, C. García-Mateo, M.J. Santofimia, M.K. Miller, C. García de Andrés, *Acta Mater.* 57 (2009) 8–17.
- [26] F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu, C. García-Mateo, *Acta Mater.* 55 (2007) 381–390.
- [27] F.G. Caballero, C. García-Mateo, J. Chao, M.J. Santofimia, C. Capdevila, C. García de Andrés, *ISIJ Int.* 48 (2008) 1256–1262.
- [28] E. Keehan, L. Karlsson, H.O. Andrén, *Sci. Technol. Weld. Joining* 11 (2006) 1–8.
- [29] S. Chatterjee, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* 22 (2006) 645–649.
- [30] J.H. Pak, H.K.D.H. Bhadeshia, L. Karlsson, E. Keehan, *Sci. Technol. Weld. Joining* 13 (2008) 593–597.
- [31] E. Keehan, L. Karlsson, H.K.D.H. Bhadeshia, M. Thuvander, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 1183–1188.
- [32] G. Avramovic-Cingara, Y. Ososkov, M.K. Jain, D.S. Wilkinson, *Mater. Sci. Eng.*, doi: 10.1016/j.msea.2009.03.055.
- [33] F.G. Caballero, A. García-Junceda, C. Capdevila, C. García de Andrés, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2269–2276.

3.7- An assessment of the contributing factors to the nanoscale structural refinement of advanced bainitic steels.

GModel
JALCOM-25470; No. of Pages 5

ARTICLE IN PRESS

Journal of Alloys and Compounds xxx (2011) xxx–xxx





ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jallcom

An assessment of the contributing factors to the nanoscale structural refinement of advanced bainitic steels

J. Cornide^a, C. Garcia-Mateo, C. Capdevila, F.G. Caballero

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Avda Gregorio del Amo 8, Madrid E-28040, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 29 August 2011
Received in revised form 20 October 2011
Accepted 14 November 2011
Available online xxx

Keywords:
Nanostructured materials
Phase transformation
Scanning electron microscopy (SEM)

ABSTRACT

A new generation of steels has been designed, which on transformation at low temperature (200–350 °C), leads to a nano-scale microstructure, known as NANOBAIN. The microstructure consists of slender crystals of ferrite, whose controlling scale compares well with that of carbon nanotubes (20–40 nm). These advanced steels present the highest strength/toughness combinations ever recorded in bainitic steels. Their properties are mainly a consequence of the formation of nanoscale bainitic ferrite plates at very low temperatures. Transmission electron microscopy observations have shown that plastic relaxation in the austenite adjacent to the bainite plates may control the final size of the bainitic ferrite plates. The dislocation debris generated in this process resists the advance of the bainitic ferrite–austenite interface, the resistance being greatest for strong austenite. The yield strength of the austenite must then feature in any assessment of plate size. In this scenario, the plates are expected to become thicker at high temperatures because the yield strength of the austenite will then be lower. The goal of this study is to evaluate the influence of yield strength of austenite to the nanoscale structural refinement of advanced bainitic steels. In this sense, in situ measurements of austenite strength before bainite formation using a deformation dilatometer Bähr 805D have been performed in a medium carbon high silicon steel transforming at intermediate temperatures (325–400 °C) to a submicron structure of bainite and in a high carbon high silicon steel transforming at low temperatures (200–350 °C) to nanostructured bainite. The role of the transformation driving force on the bainite plate thickness will be also discussed.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is now possible, by means of phase transformation theory alone, to design a steel where the solid state transformation of austenite to bainite takes place at very low temperatures (200–300 °C), the resulting microstructure consists of plates of bainitic ferrite, which are just 20–40 nm in thickness, dispersed in a residue of carbon enriched retained austenite. The achieved combination of mechanical properties is exceptional, with strengths in the range 1.6–2.5 GPa with a hardness of about 650–700 HV, and toughness of some 30 MPa m^{1/2}, depending on the transformation conditions [1]. It has been concluded that the extraordinary slender plate of bainitic ferrite is the main strengthening mechanism operating [1].

Giving its displacive nature, the transformation of bainite causes a deformation which is an invariant-plane strain with a shear component and a dilatational strain normal to the habit plane [2]. The

magnitude of these strains is so large that the transformation product is constrained to be in the form of a thin plate, a shape which minimizes the strain energy when the plate is elastically accommodated. If the strain is elastically accommodated, then the strain energy of bainitic ferrite amounts to about 400 J/mol. But direct observations have shown that there is considerable plastic relaxation in the austenite adjacent to the bainite plates [3,4], involving multiple slips systems [5]. The large strain associated with the transformation cannot be sustained by the austenite, the strength of which decreases as the temperature rises. These strains are relaxed by the plastic deformation of the adjacent austenite. It is only when plastic relaxation takes place that the dislocations associated with the plastic strain are inherited [6,7] by the product phase, bainitic ferrite. In this sense, experimental results on the distribution of dislocation density in the bainitic ferrite plate as a function of the distance to the closest austenite/ferrite interface, revealed a progressive increase in the dislocation density as the interface is approached [8,9]. Dislocations in the central region of the ferrite plate result from the lattice-invariant deformation at the earlier stage of bainite growth, whereas the higher dislocation density in bainitic ferrite at the vicinity of the austenite/ferrite interface is related to the inheritance of dislocations by the expansion of the growing bainitic ferrite plate. The local increase in dislocation

^a Corresponding author. Tel.: +34 91 5538900, fax: +34 91 5347425.
E-mail addresses: jca@cenim.csic.es (J. Cornide), cgm@cenim.csic.es (C. Garcia-Mateo), ccm@cenim.csic.es (C. Capdevila), fgc@cenim.csic.es (F.G. Caballero).

0925-8388/\$ – see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jallcom.2011.11.066

Please cite this article in press as: J. Cornide, et al., J. Alloys Compd. (2011), doi:10.1016/j.jallcom.2011.11.066

83

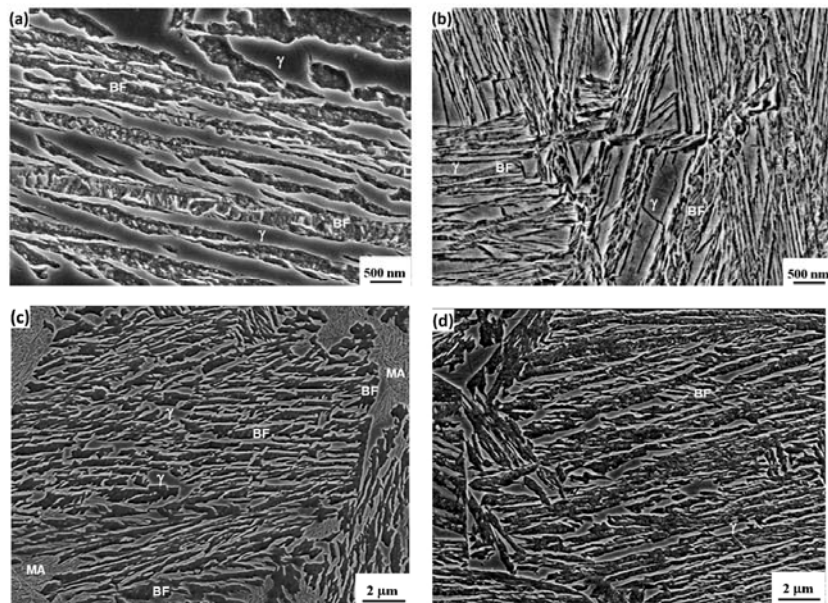


Fig. 1. SEM micrographs of the bainitic microstructure for the Nano steel after transformation at (a) 350°C and (b) 200°C, and for Sub steel after transformation at (c) 400°C and (d) 325°C.

density caused by the yielding of the austenite halts the movement of the glissile semi-coherent interface, so that each sub-unit only achieves a limited size [10]. Consequently, the yield strength of the austenite must then feature in any assessment of plate size. In this scenario, the plates are expected to become thicker at high temperatures when the yield strength of the austenite remains low despite the plastic relaxation. The thickness must also be influenced by impingement between adjacent plates, a large nucleation rate, i.e. large driving force, corresponds to a finer microstructure. The purpose of the present work was to relate some experimental data on the thickness of bainite plates to austenite strength, chemical driving force and dislocation density as independent variables, in a nano and a sub-micron bainitic steel, for comparison purposes, that may help to understand the reasons lying beneath the refinement on the scale of the microstructure.

2. Materials and methods

For this work two different bainitic grades have been selected, a nano structured bainitic steel, Nano, with the approximate composition of Fe-1C-1.5Si-1.9Mn-1.3Cr (wt.%) and a more conventional bainitic steel with a sub-micron microstructure, Sub, approximate composition of Fe-0.3C-1.5Si-2Mn-1.5Cr-2Ni-1Co-1Al (wt.%). Detailed information on metallurgical design and transformation kinetics of those bainitic steels and its heat treatment is given elsewhere [11–13].

Both steels contain Si in enough quantities to suppress cementite precipitation from austenite [2]. For hardenability purposes both alloys contain Mn and Cr in sufficient quantities so proeutectoid ferrite and pearlite are avoided before bainitic transformation starts. Cobalt and aluminium were added to the Sub steel grade with the solely purpose of accelerating the rate of transformation [14]. Prior to any experiment, lumps of both alloys were subjected to an homogenization treatment at 1200°C during 2 days in vacuum and then furnace cooling to room temperature, thus avoiding martensitic transformation since the high carbon martensite plates tend to crack spontaneously compromising the integrity of the lumps.

A Bähr 805D high-resolution dilatometer was used to track the isothermal decomposition of austenite into bainitic ferrite on samples 5 mm in diameter and

10 mm long. In the present experiments, each sample is heated by induction to a temperature of 950°C for 15 min and 925°C for 5 min for the Nano and Sub steels respectively. Subsequently samples were cooled down to the isothermal temperature at a rate of 30 and 50°Cs⁻¹, respectively. For the Nano steel, transformation temperatures ranged from 200 to 350°C, while in the case of the Sub steel between 325 and 400°C, always in the bainitic range, between the bainite (Bs) and martensite (Ms) start temperatures. The Bs–Ms experimental values for the Nano and Sub steel are 380–125°C and 400–325°C respectively. Once bainitic transformation ceased samples were Ar quenched to room temperature. The whole process of austenitisation and isothermal treatment was carried out in vacuum of 5×10^{-6} mbar.

In situ measurements of hot strength of austenite have been performed using the compression unit of the Bähr 805D high-resolution dilatometer fitted with Si₃N₄ deformation stamps. For this purpose samples of 5 mm diameter and 10 mm length were deformed at $\dot{\epsilon} = 0.3$ and $\dot{\epsilon} = 0.003$ s⁻¹ at the selected isothermal temperatures and before bainitic transformation started, i.e. deforming austenite at those temperatures. In order to minimize the heat transfer and friction between the stamps and the sample, pure Mo foils were placed amid. Finally YS of austenite at the different temperatures was calculated from the corresponding engineering stress–strain curves.

Standard metallographic techniques were used to prepare appropriate samples for observation in a JEOL JSM-6500F field emission gun scanning electron microscope operating at 15 kV.

As bainite plates are anisotropic in shape, their size is characterized by measuring the thickness on a random section in a direction normal to the long edges of the plates. The average value of many such measurements gives an apparent thickness. The true thickness requires stereological effects to be taken into account. If a plate is represented as a disc of radius r and thickness t with, then the mean intercept length is given by $\bar{L} = \pi t/2$ [15,16]. The uncertainties in the measurements are estimated using statistical standard error.

The necessary thermodynamics calculations were performed using MTDATA fitted with SG SOL (SGTE Solution Database) and SG SUB (Substance Database) [17].

3. Results and discussion

In terms of transformation kinetics, for the Sub steel the beginning of the transformation needed a couple of minutes to start and about 20 min to finish at the highest transformation temperature

Table 1
Experimental data as a function of transformation temperature regarding bainite plate thickness (t) and austenite YS.

Sample	T (°C)	t (nm)	YS (MPa)
Nano	200	34 ± 1	298
	240	34 ± 1	286
	300	55 ± 2	275
	350	74 ± 3	277
Sub	325	98 ± 3	215
	350	113 ± 4	170
	375	126 ± 4	164
	400	141 ± 4	150

(400 °C), as for the Nano steel, twice the time was required, while the end of transformation was detected almost 3 h later at 350 °C. As expected, time to start and end bainitic transformation increases as transformation temperature decreases. In the case of the Sub steel the transformation took up to 45 min at the lowest temperature, 325 °C, while in the case of the Nano steel it needed more than 2 days at 200 °C to finish the transformation.

Metallographic analysis in the Nano alloy, showed that the general microstructure consists of a mixture of solely two phases, plates of bainitic ferrite (BF) and retained austenite, similar to that described in Ref. [14] and illustrated in Fig. 1(a) and (b), where the slender plates of bainitic ferrite separated by retained austenite (γ) are clearly discerned.

On the other hand, microstructural characterization on Sub steel revealed that, at all the transformation temperatures the microstructure consisted mainly of bainite ferrite, with some austenite and martensite in different quantities. SEM micrographs in Fig. 1(c) and (d) illustrate that bainite sheaves are formed by very thin and long parallel bainitic ferrite plates and martensite/austenite (MA) constituent, where the extraordinary small size of the MA grains inside bainite sheaves is also evident.

Bainitic ferrite plate thickness (t) has been experimentally determined for all the conditions and steels, and results thus obtained are summarized as a function of the transformation temperature in Table 1. As it was expected, in both steels, lower transformation temperatures are always associated with thinner plates of bainitic ferrite, thus, thicknesses range from 34 to 74 nm and from 98 to 141 nm in the case of the Nano and Sub steel, respectively.

As a first approach to evaluate the different parameters possibly affecting bainitic ferrite plate thickness, theoretical austenite YS as a function of transformation temperature, was calculated based on Young and Bhadeshia [18] model. This model takes into account for the temperature and the amount of C, Si, Cr, Mo and N in solution, continuous and dotted lines in Fig. 2(a). Not surprisingly the model predicts a stronger austenite when both, C and Si content increase, elements known for their strong solid solution contribution to strength, and when temperature decreases. Fig. 2(b) and (c) also gathers examples of the experimental engineering stress–strain curves from where the austenite YS was obtained. It is evident that austenite becomes softer as test temperature increases, an effect more prominent in the Sub steel, and when alloy content is lower. When those values, open symbols in Fig. 2(a), are compared with the theoretical predictions, it is noted the excellent level of agreement for the Nano steel, while for the Sub alloy the observed discrepancies might be due to the absence of Mn as an input in the used model, also a very strong contributor when in solid solution [19].

The free energy change for bainite nucleation, ΔG , was calculated using MTDATA (Fig. 3) where it is possible to observe that at a given temperature, Sub steel is more prone to faster nucleation than Nano steel, this is supported by the fact that kinetics of bainite transformation is faster in the former than in the latter. Even though

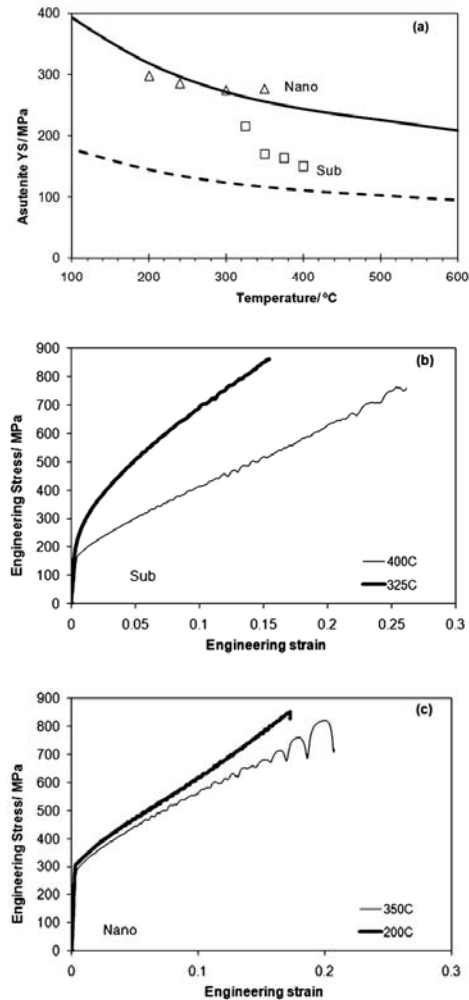


Fig. 2. (a) Theoretical and experimental austenite YS as a function of temperature. Engineering stress–strain curves corresponding to the compression tests performed at different temperatures, and before bainitic transformation started, (b) for Nano steel and (c) for Sub steel.

at the temperatures of interest in this study, marked by arrows in Fig. 3, the driving force of the Nano steel is higher than in Sub steel.

As it was mentioned, the plastic deformation associated with the shape change due to bainitic transformation generates the accumulation of dislocations in both the parent and product phases, i.e. austenite and bainitic ferrite, increasing as the transformation temperatures decreases. Using Ref. [20] it has been estimated that, regardless of the steel, the dislocation density introduced during bainitic transformation, at 400 °C and 200 °C is $3.7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ and

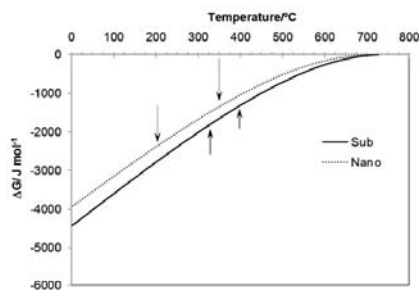


Fig. 3. Free energy change for bainite nucleation as a function of temperature.

$8.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ respectively, values that are in good agreement with those experimentally measured [1,21].

An attempt to ponder the influence of the described parameters in controlling the plate thickness is herewith explained. If experimental values of austenite strength are represented versus plate thickness (Fig. 4(a)) it is obvious two very distinctive tendencies, one where strong variations on austenite strength, 150–277 MPa, lead to a progressive decrease of the plate thickness, 141–74 nm, and another one where the variation of austenite strength, although being very small (277–298 MPa), is associated with a very strong decrease on the plate thickness, 74–34 nm. In any case, the general tendency is to decrease plate thickness as austenite becomes stronger.

When free energy change for nucleation is represented versus the plate thickness (Fig. 4(b)), it is noted that, for similar, and even for higher free energy values, those between dotted lines in Fig. 4(b), the Nano steel exhibits much smaller plate thickness than the Sub steel, adding uncertainty to the contribution of the increase in the free energy change for nucleation to the refinement of the bainitic ferrite plate.

Finally, dislocation density versus t discloses in Fig. 4(c) that indeed there is a correlation between a high dislocation density and the achievement of a refinement in the final bainitic microstructure. It has to be noted that at high transformation temperatures, dynamic recovery may take place, leading to further weakening of the austenite, which in turn eases the coarsening of the plates [2]. Another important issue to consider when discussing the influence of the dislocation density on plate thickness, is the fact that in high carbon bainitic steels, like Nano, complementary atom probe tomography results revealed carbon trapping at dislocations in the vicinity of a bainitic ferrite–austenite interface, [9,22], as originally suggested by Kalish and Cohen [23]. As a result of the large distortion caused by the supersaturated carbon in the ferrite lattice, there is an attraction between carbon atoms and the stress fields of the dislocations [24]. Carbon tends to diffuse to sites close to dislocations in order to reduce its chemical potential, the average carbon level of the Cottrell atmosphere in Ref. [22] was estimated to be $7.4 \pm 0.1 \text{ at.}\%$ C. Such an effect is enhanced as the average C content of the steel increases and the transformation temperature decreases, and it is suggested that there the existence of those atmospheres hinders the thickening of the bainitic ferrite plates.

Another important factor explaining the very fine scale of the microstructure has been presented recently by Peet and Bhadeshia [4], where it was estimated that true shear for the nanostructured bainite is likely to be about 0.46, which is much larger than was observed for ordinary bainite at about 0.26 [3], the crystallographic theory when applied to bainite leads to shear strains in the range 0.22–0.26. However, the most important observation is that the

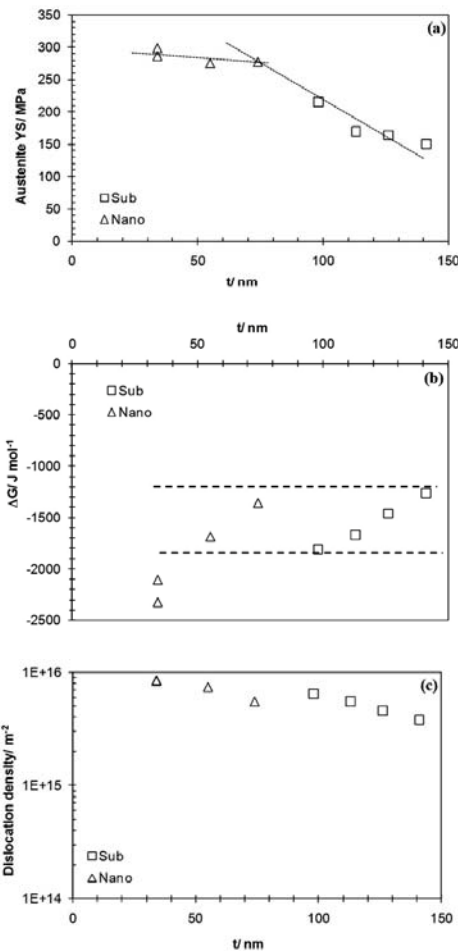


Fig. 4. As a function of bainitic ferrite plate thickness (a) experimental YS of austenite, (b) free energy change for bainite nucleation and (c) dislocation density.

large shear strain observed in Ref. [4] is consistent with the very fine thickness of the ferrite plates. It is speculated that different modes of lattice invariant deformation might operate when the transformation occurs in the austenite that is strengthened by the large carbon concentration of the alloy and the lower temperature at which transformation occurs.

4. Conclusions

In order to evaluate the influence of yield strength of austenite to the scale refinement of advanced bainitic steel, in situ measurements of austenite strength before bainite formation were performed in a medium carbon high silicon steel transforming at intermediate temperatures (325–400 °C) to a submicron structure

of bainite and in a high carbon high silicon steel transforming at low temperatures (200–350 °C) to nanostructured bainite. The role of the transformation driving force on the bainite plate thickness was also discussed. Results showed that far from being a single factor controlling the thickness of the bainitic ferrite plates, it is a combination of several of them that might explain the extremely slender plates obtained in the nano steel. Thus, free energy change for bainite nucleation does not have the expected influence, but the combination of strong austenite and high dislocation density might have an important role, both increasing as the transformation temperature and alloy content increase. It is also speculated that the presence of Cottrell atmospheres in the vicinity of the austenite–ferrite interface and the large shear strains characteristic of the Nano type steels are also consistent with the slender character of the ferrite plates that form at low homologous temperatures.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of the Spanish Ministry of Science and Innovation for funding this research under the contracts MAT2010-15330. J. Cornide also acknowledges the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support in the form of a PhD research grant (FPI).

References

- [1] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, Ultra-high-strength bainitic steels, *ISIJ Int.* 45 (2005) 1736–1740.
- [2] H.K.D.H. Bhadeshia, *Bainite in steels*, 2nd ed., Institute for Materials, London, 2001.
- [3] E. Swallow, H.K.D.H. Bhadeshia, High resolution observations of the displacements caused by bainitic transformation, *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996) 121–125.
- [4] M.J. Peet, H.K.D.H. Bhadeshia, Surface relief due to bainite transformation at 473 K (200 °C), *Metall. Mater. Trans. A* (2011), doi:10.1007/s11661-011-0755-3.
- [5] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, The bainite transformation in a silicon steel, *Metall. Trans.* 10A (1979) 895–907.
- [6] H.K.D.H. Bhadeshia, Bainite: mobility of the transformation interface, *J. Phys.* IV 12 (1982) 437–441.
- [7] T. Moritani, N. Miyajima, T. Furuhashi, T. Maki, Comparison of interphase boundary structure between bainite and martensite in steel, *Scripta Mater.* 47 (2002) 193–199.
- [8] J. Cornide, G. Miyamoto, F.G. Caballero, T. Furuhashi, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, Distribution of dislocations in nanostructured bainite, *Solid State Phenom.* 172–174 (2011) 117–122.
- [9] F.G. Caballero, H.-W. Chen, M.K. Miller, J.-R. Yang, J. Cornide, C. Garcia-Mateo, Complementary use of transmission electron microscopy and atom probe tomography for the examination of plastic accommodation in nanocrystalline bainitic steels, *Acta Mater.* 59 (2011) 6117–6123.
- [10] S.B. Singh, H.K.D.H. Bhadeshia, Estimation of bainite plate-thickness in low-alloy steels, *Mater. Sci. Eng. A* 245 (1998) 72–79.
- [11] F.G. Caballero, M.J. Santofimia, C. Capdevila, C. Garcia-Mateo, C. Garcia de Andres, Design of advanced bainitic steels by optimisation of TTT diagrams and TD curves, *ISIJ Int.* 46 (2006) 1479–1488.
- [12] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, Design of carbide-free low-temperature ultra high strength bainitic steels, *Int. J. Mater. Res.* 98 (2007) 137–143.
- [13] M.J. Santofimia, F.G. Caballero, C. Capdevila, C. Garcia-Mateo, C. Garcia de Andres, New model for the overall transformation kinetics of bainite. Part 2: validation, *Mater. Trans.* 47 (2006) 2473–2479.
- [14] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, Acceleration of low-temperature bainite, *ISIJ Int.* 43 (2003) 1821–1825.
- [15] E.E. Underwood, in: R.T. Dehoff, F.N. Rhines (Eds.), *Quantitative Microscopy*, McGraw-Hill, New York, 1968, p. 78.
- [16] L.C. Chang, H.K.D.H. Bhadeshia, Austenite films in bainitic microstructures, *Mater. Sci. Technol.* 11 (1995) 874–881.
- [17] MTDATA, NPL Software Tool for the Calculation of Phase Equilibria and Thermodynamic Properties, National Physical Laboratory, Teddington, United Kingdom, 2006.
- [18] C.H. Young, H.K.D.H. Bhadeshia, The strength of mixtures of bainite and martensite, *Mater. Sci. Technol.* 10 (1994) 209–214.
- [19] Master of Philosophy Thesis by Mathew Peet, University of Cambridge, 2001. http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2010/peet_thesis.pdf.
- [20] M. Takahashi, H.K.D.H. Bhadeshia, A model for the transition from upper to lower bainite, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 592–603.
- [21] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, C. Capdevila, C. Garcia de Andres, Estimation of dislocation density in bainitic microstructures using high resolution dilatometry, *Scripta Mater.* 61 (2009) 855–858.
- [22] F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu, C. Garcia-Mateo, Atomic scale observations of bainite transformation in a high carbon high silicon steel, *Acta Mater.* 55 (2007) 381–390.
- [23] D. Kalish, M. Cohen, Structural changes and strengthening in the strain tempering of martensite, *Mater. Sci. Eng.* 6 (1970) 156–166.
- [24] A.H. Cottrell, B.A. Bilby, Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron, *Proc. Phys. Soc.* 62 (1949) 49–62.

3.8- Tensile behaviour of a nanocrystalline bainitic steel containing 3 wt% silicon.

Materials Science and Engineering A 549 (2012) 185–192

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect



Materials Science and Engineering A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/msea



Tensile behaviour of a nanocrystalline bainitic steel containing 3 wt% silicon

C. Garcia-Mateo^{a,*}, F.G. Caballero^a, T. Sourmail^b, M. Kuntz^c, J. Cornide^a, V. Smanio^b, R. Elvira^d

^a Department of Physical Metallurgy, National Center for Metallurgical Research (CENIM-CSIC), MATERALIA Research Group, Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040, Madrid, Spain
^b Ascometal-CREAS (research centre) Metallurgy, BP 70045 57301 Hagondange Cedex, France
^c Robert Bosch GmbH, Materials- and Process Engineering Metals, P.O. Box 30 02 40, 70442 Stuttgart, Germany
^d Gerdau Sidenor I+D, S.A. Barrio Ugarte, s/n, 48970 Basauri, Spain

<p>ARTICLE INFO</p> <p><i>Article history:</i> Received 15 February 2012 Received in revised form 3 April 2012 Accepted 8 April 2012 Available online 13 April 2012</p> <p><i>Keywords:</i> Bainite Nanostructures ferrite Mechanical properties TRIP</p>	<p>ABSTRACT</p> <p>Much recent work has been devoted to characterize the microstructure and mechanical properties bainitic nanostructured steels. The microstructure is developed by isothermal heat treatment at temperatures as low as 125–350 °C and adapted steel grades typically contain high carbon contents to achieve sufficient depletion of the B_S–M_S temperature range, and above 1.5 Si wt.% to suppress carbide formation during isothermal holding. On the latter, most of the published literature agrees on a limit of around 1.2–1.5 wt.% to suppress cementite in high carbon steels. For this reason perhaps, additions of Si significantly above this limit have not been investigated systematically in the context of nanostructured bainitic steels. The present work is concerned with the effect of up to ~3 Si wt.% in a steel grade adapted to low temperature bainitizing. Tensile properties as compared to similar grades, though with lower Si contents, exhibited unrivalled combinations of strength and ductility, with above 21% total elongation for a UTS above 2 GPa. An attempt is made to explain the mechanical properties of this microstructure in terms of some of its most relevant and unique morphological and microstructural features.</p> <p style="text-align: right;">© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.</p>
--	---

1. Introduction

Grain refinement is a well-known and widely used method to achieve combinations of ductility and high strength in metallic materials. In heat-treatable material, this refinement can be achieved not only through complex thermomechanical processing but also through simple heat-treatments schedules [1]. An example of the latter is low temperature bainitizing, whereby one achieves a microstructure of bainitic ferrite plates a few tens of nanometres thick [2–4]. Indeed the degree of refinement achievable during low temperature bainitizing is such that the topic has received unprecedented attention in recent years [5–10].

It is established [11] that the bainitic ferrite plate thickness depends primarily on two factors, first the strength of the austenite at the transformation temperature and second, the chemical free energy change accompanying transformation. Thus, strong austenite or a large driving force results in finer plates, the former because there is a large resistance to interface motion and the latter because an increased nucleation rate leads to microstructural refinement. Both, austenite strength and driving force, increase as the transformation temperature decreases. In previous experiences [2–4] the

design of low temperature bainitic steels was based on the decrease of the B_S – M_S temperature range by chemical composition control and the increase in the transformation driving force, to achieve adequate transformation times consistent with the requirements of industrial manufacturing, by Co and/or Al additions. However, due to the cost of raw material (Co) and the incompatibility of high Al additions with cleanliness requirements of ultra high strength steels, both alloys are unlikely to find industrial use.

It is known that Si is a strong austenite solid solution hardener [12,13], therefore inclusion of this element in much higher quantities, in principle, is a way to ensure that the bainite growth results in even finer plates. Silicon is originally added to the chemical composition of this type of nanostructured steels in quantities close to 1.5 wt.% in order to retard and to some extent to avoid cementite precipitation from austenite during bainite reaction. In this work, silicon additions are increased up to 3 wt.% to get an extra strengthening in the austenite prior to bainite reaction. According to Ref. [12], an increase of 1.5 wt.% of Si implies an increase of 7% in the YS of austenite. Both, Co and Al, accelerate bainite transformation, therefore their absence in the chemical composition was compensated by reducing the quantities of Mn and Cr present [14]. As in the other cases, the design was based on phase transformation theory [15] and other well-known metallurgical facts [16–18].

Results will be presented that demonstrate unprecedented levels of ductility at strength above 2 GPa.

* Corresponding author. Tel.: +34 91 5538900; fax: +34 91 534 74 25.
E-mail address: cgm@cenim.csic.es (C. Garcia-Mateo).

0921-5093/\$ – see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.031>

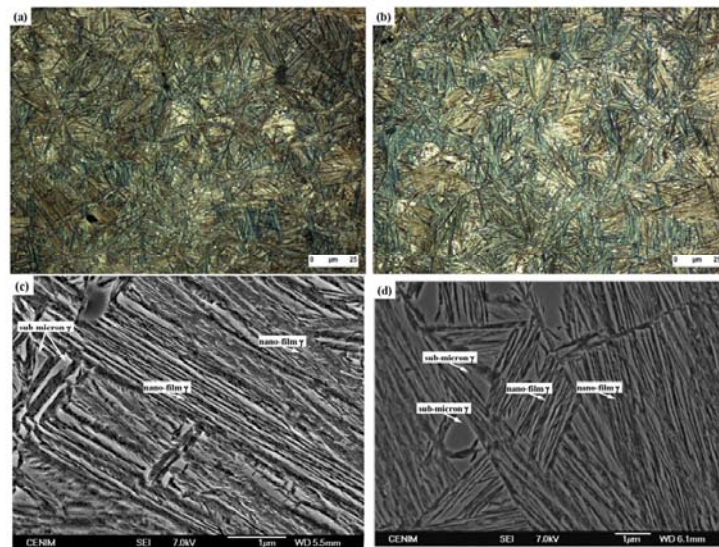


Fig. 1. Examples at different magnifications of the microstructures obtained by isothermal transformation at, 220°C (a) and (c) and 250°C (b) and (d).

Table 1

Chemical composition, all in wt. %

	C	Si	Mn	Cr	Cu	Ni	P	S
1CSi	0.98	2.90	0.77	0.45	0.21	0.16	0.016	0.014

2. Material and experimental procedure

The designed alloy has a chemical composition, Table 1, with enough C to ensure low transformation temperatures and 3 wt.% Si to ensure solid solution strengthening as well as to avoid cementite precipitation. As Co and Al, no longer present in the chemical composition, have an accelerating effect on bainitic transformation, Cr and Mn were kept as low as possible to maintain the transformation times with the range of the Co and Co + Al alloys, and, at the same time, to ensure sufficient hardenability to avoid transformation during cooling from the austenitisation temperature to the bainite transformation temperature. For this purposes 0.45 and 0.77 wt.% of Cr and Mn were added to the chemical composition, an important reduction if compared with 1 and 2 wt.% of Cr and Mn in the Co and Co + Al alloys [4].

The alloy was produced as a 40 kg ingots and forged to a final diameter of about 50 mm. Cuts of about $15 \times 15 \times 100 \text{ mm}^3$ (tensile tests pre-forms) were austenitised at 950°C for 60 min, then transferred to a salt bath at the required bainitizing temperature. Bainitizing was thus carried out at 250°C and 220°C for 16 and 22 h respectively, to achieve a completely bainitic microstructure.

Those reactions times compare well with those reported in Ref. [4], validating the design process in terms of obtaining similar transformation kinetics as those of the benchmark alloys but without the use of expensive alloys elements as Co and Al.

To reveal the microstructure, metallographic samples were cut, ground and polished following the standard procedures. A 2% Nital etching solution was used to reveal bainitic microstructure. Scanning electron microscopy observation was carried out on a JEOL J8M-6500 field emission gun scanning electron microscope (SEM-FEG) operating at 10 kV. Before etching, samples were polished using colloidal silica suspension. High magnification SEM-FEG micrographs were used to determine the distribution and size of the different retained austenite morphologies and also the bainitic ferrite plate thickness t , by measuring the mean lineal intercept $L_T = \pi t/2$ in a direction normal to the plate length [4,19].

TEM specimens were sliced from 3-mm-diameter rods of the heat-treated material, mechanically thinned to 0.06 mm, and then twin-jet electropolished to perforation using a mixture of 5% perchloric acid, 25% glycerol and 70% ethanol at 10°C at 45 V. The samples were examined on a TEM JEOL 2010 transmission electron microscope operated at 200 keV.

Quantitative X-ray diffraction analysis was used to determine the fraction of retained austenite (V_γ) and its carbon content (C_γ). For this purpose, samples were machined, ground and finally polished using colloidal silica suspension. They were then step-scanned in a SIEMENS D5000 X-ray diffractometer using unfiltered Co K α radiation. The scanning speed (2θ) was less than 0.3°/min. The machine was operated at 40 kV and 30 mA. The volume fraction

Table 2

Quantitative data on microstructure. V_i and C_i stands for the fraction and C content of the phase i , where i could be, a_b = bainitic ferrite and γ = austenite. t stands for the plate thickness of bainitic ferrite, γ_{film} and γ_{block} stands for the thickness of both morphologies of retained austenite size, a_γ is the austenite lattice parameter.

Samples	a_γ (nm)	V_{a_b}	V_γ	C_{a_b} (wt.%)	C_γ (wt.%)	t (nm)	γ_{film} (nm)	γ_{block} (nm)
220°C	0.362	0.64 ± 0.02	0.36 ± 0.01	0.08 ± 0.06	1.22 ± 0.06	28 ± 2	34 ± 1	630 ± 19
250°C	0.363	0.66 ± 0.02	0.34 ± 0.01	0.05 ± 0.06	1.47 ± 0.06	28 ± 1	37 ± 2	870 ± 29

of retained austenite was calculated from the integrated intensities of (200), (220) and (311) austenite peaks, and those of (002), (112) and (022) planes of ferrite. The austenite carbon content was estimated using well-known Dyson and Holmes' equation [20] that relates austenite lattice parameter to its composition. Although this expression has been validated in several works [4,21,22], further considerations should be performed to take into account the effects of substitutional elements, and those have been extensively described in other publications [23,24].

Tensile tests were performed at room temperature in specimens of 5 mm diameter and gauge length of 14 mm at a strain rate of 0.004 s^{-1} . All experiments were assisted by an extensometer fitted to electronic equipment that allowed the continuous tracking of load-displacement data during tests. Load and elongations measured during uniaxial tensile tests were converted to engineering and true stress-strain curves. Strain hardening was characterized by the incremental strain-hardening exponent defined as $n = d(\ln \sigma) / d(\ln \epsilon_p)$, where $\sigma = k \epsilon_p^n$ represents the flow curve in the region of uniform true plastic strain and k is the strength coefficient. Hardness was measured as HV_{10} and the presented results correspond to an average of at least 3 values.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure

The microstructure consists of a mixture of two phases, bainitic ferrite and carbon enriched regions of austenite. Fig. 1(a) and (b) shows optical micrographs of the microstructure obtained after heat treatment at 220 °C and 250 °C, respectively. The lighter phases are micro-blocks of retained austenite (>1000 nm), whereas the darker feather-like features are sheaves of bainite, groups of bainitic ferrite plates sharing a common crystallographic orientation and separated by thin films of retained austenite. Only at much higher magnification, Fig. 1(c) and (d), it is possible to observe the bainitic ferrite plates (lower relief) and the retained austenite (higher relief) as sub-micron blocks (100–1000 nm) and nano-films (<100 nm). Plastic relaxation of the shape change occurring as a consequence of the displacive growth of bainite takes place via generation of both, dislocations in the austenite/bainitic ferrite interface, as those shown in Fig. 2, where extensive dislocation debris is evident in a sub-micron block of retained austenite, and also via micro/nano twins in the austenite in contact with bainitic ferrite plates [25–27].

Summary on the detailed characterization of the microstructures is presented in Table 2. In both cases, 220 and 250 °C, bainitic ferrite is the main phase, and its presence represents almost 65%. The main difference detected is in the level of austenite carbon enrichment, which is higher at 250 °C than at 220 °C. This appears at first in contradiction with the theory of bainite formation, whereby the retained austenite content is simply estimated by the lever rule as applied between ferrite and austenite of carbon content given by the T_0 line [15]. However, while this theory has been demonstrated to hold at sufficiently high temperature [16,18,28], there is increasing evidence that at least part of the carbon remains trapped in ferrite and/or dislocations when transforming at lower temperatures [22,29–32]. Thus, it may be the case the higher carbon content of the austenite after transformation at 250 °C is a consequence of the lesser trapping at this temperature when compared to 220 °C.

Table 2 confirms that bainitic ferrite plate is within the nano-range, 28 nm thick for both transformation temperatures, there is no further refinement in the microstructure when the transformation temperature is lowered from 250 to 220 °C but a narrower distribution of plate thickness, as Fig. 3 illustrates. These results come to support and validate the alloy design procedure where



Fig. 2. TEM micrograph detailing dislocation debris the microstructure obtained at 250 °C.

bainitic ferrite plate thickness was meant to keep at nano scale by acting directly on the strength of the parent austenite where it grows, instead on increasing the free energy change for transformation as in the case of the Co and Co + Al alloys in Ref. [4]. An extra refinement of the bainitic ferrite plates was achieved in this new alloy when compared with the benchmark alloys, i.e. 28 and 49/41 nm for the new and the Co/Co + Al alloys respectively after isothermal heat treatment at 250 °C [4].

The refinement of the microstructure to the nano scale is not exclusive of the bainitic ferrite, retained austenite trapped between the slender plates of ferrite, nano-films, as those shown in Fig. 1(c) and (d), have an average size of ~35 nm for both heat treatments and exhibit very similar size distribution, Fig. 4. In the past, the term block of austenite has been used to describe pools of austenite with sizes of several tens of microns trapped between sheaves of bainite, and observable under light optical microscopy. In low-temperature bainitic alloys when using the term block is to denote sub-micron features of this phase, only visible under SEM, as Fig. 1(c) and (d) and Fig. 4 show. Where it is clear that an increase in the isothermal temperature leads to both, coarser blocks of austenite, from 630 to 870 nm at 220 and 250 °C respectively, and wider distribution towards the bigger sizes.

3.2. Mechanical behaviour

Fig. 5(a) and (c) shows the typical strain-stress curves from tensile tests at room temperature, of the 220 and 250 °C microstructures, the presence of mobile dislocations introduced during transformation, leads to the observed continuous yielding. Table 3 gathers the results obtained from the room temperature tensile experiments, showing an extraordinary combination of tensile properties, with yield strengths of about 1.7 GPa and ultimate tensile strengths ranging from 2 to 2.3 GPa. There are several operative strengthening mechanisms (YS) which are expected to contribute to the microstructure strength; (a) size of the bainitic ferrite plates, the thinner they are the shorter the mean free path for dislocation glide is, leading to the enhancement of the strength, (b) carbon content and (c) dislocation density in ferrite. Given that

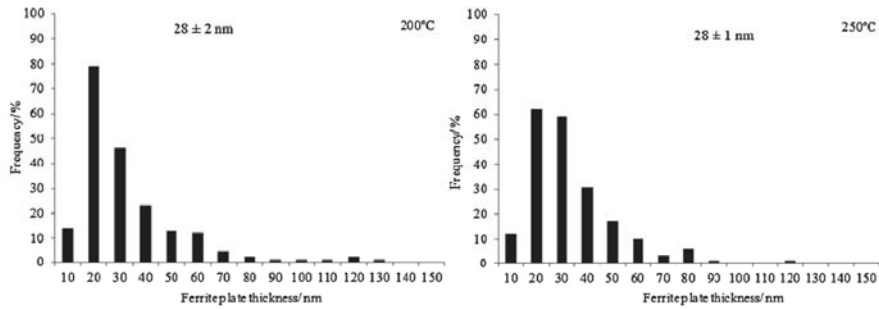


Fig. 3. Bainitic ferrite plate thickness distribution and average value.

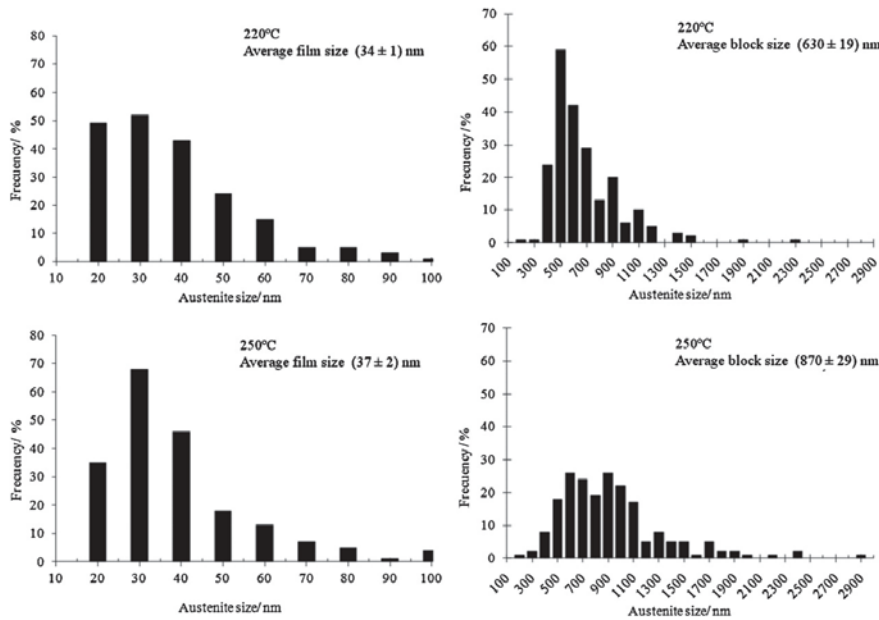


Fig. 4. Retained austenite morphologies distribution and average size.

the ferrite plate thickness is the same for both conditions, and it represents the biggest contribution [33], it is not strange that the YS is so similar for both conditions. Differences in the UTS of both microstructures could be explained in terms of their work hardening capacity, Fig. 5(b) and (d). As it will shown later, in the 250 °C microstructure at first there is a pronounced decrease of the strain-hardening that later increases, while for the 220 °C the

increase of the strain-hardening is continuous and reaches higher values, explaining its higher UTS.

3.2.1. Ductility of nanostructured bainite

Ductility, measured as elongation, uniform and fracture, clearly decreases as strength increases, Table 3. The microstructure obtained by transformation at 250 °C exhibits uniform and fracture

Table 3

Summary of mechanical properties. U = uniform, F = fracture, Elon. = Elongation, HV₁₀ = Hardness Vickers 10 kg.

	YS (MPa)	UTS (MPa)	U. Elon. (%)	F. Elon. (%)	HV ₁₀
1CSi-220°C	1704 ± 21	2287 ± 19	7.4 ± 1.7	7.4 ± 1.7	664 ± 9
1CSi-250°C	1698 ± 33	2068 ± 8	11.6 ± 0.5	21.3 ± 0.9	613 ± 20

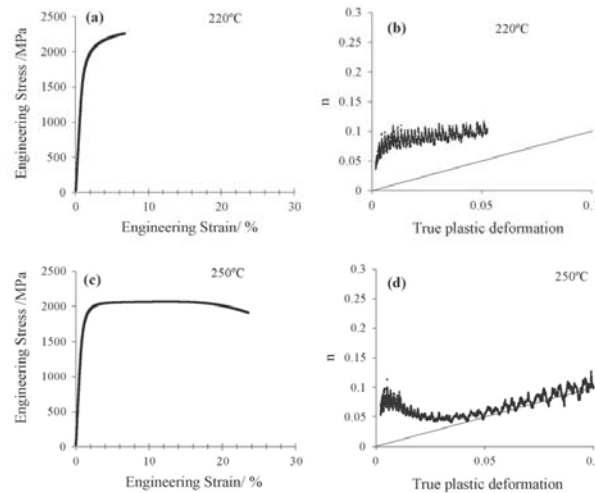


Fig. 5. Typical stress–strain curves and incremental strain-hardening exponent n evolution with true strain.

elongation of 11.6 and 21.3% respectively, very high values when compared with those obtained by transformation at 220 °C, where the elongation is reduced to 7.4%, in this case all the elongation is uniform and hardly any necking was observed in the tested samples. This behaviour is also visible in the incremental strain-hardening curves, Fig. 5(b) and (d), as anticipated, in the 220 °C there is a continuous increase towards the instability criteria, straight line in Fig. 5(b) and (d), which is never reached, explaining the fact that all the elongation is uniform. In the case of the 250 °C microstructure, the exhibited behaviour is remarkable, i.e. after the initial rapid increase there is a decrease up to 2.5% true plastic strain, then there is a clear increase in the hardening that leads to very high values of uniform elongation (11.6%) and even higher fracture elongation (21.3%).

3.2.2. Stacking fault energy of austenite in nanostructured bainite

Seeing the behaviour of the incremental work hardening of the 250 °C microstructure, Fig. 5(d) and the relatively high fraction of retained austenite, 35%, a natural question that arises, giving the similarities [34], is the possibility of TWIP (Twining Induced Plasticity) effect assisting ductility.

According to the latest literature review, [35–38], an enhancement of ductility could be attained by means of TWIP effect. The deformation mechanisms and mechanical properties of face-centered cubic (fcc) metals, as austenite, are strongly related to their stacking fault energy (SFE) γ^* [35], which is the most crucial nucleation parameter determining whether twinning, martensite transformation or dislocation glide alone will occur during deformation of the material. SFE is defined as $\gamma^* = 2\rho\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} + 2\sigma$, where $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$ is the molar Gibbs energy of the transformation, $\rho = 4/(a^2N\sqrt{3})$ is the molar surface density, a is the lattice parameter and N the Avogadro number, and σ is the surface energy of the interface γ/ϵ , with a value between 8 and 9 mJ m^{-2} . TWIP effect is said to occur when SFE lies in the range $12\text{--}18 \text{ mJ m}^{-2} < \gamma^* < 35\text{--}45 \text{ mJ m}^{-2}$.

The necessary thermodynamic calculations have been performed by means of MTDATA [39]. To calculate the free energy

change for $\gamma\text{--}\epsilon$ transformation, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$, the chemical composition of the retained austenite present at both conditions, 220 and 250 °C, and derived from X-ray experiments, Table 2, were used. The lattice parameter necessary for the SFE calculation is listed in Table 2.

To make sure of the consistence of the calculation procedure, the SFE was also calculated for a typical TWIP steel (0.08 C, 27 Mn, 0.52 Si, 4.1 Al) from Ref. [35], and the results thus obtained were compared with those reported in the same publication, finding that both were almost identical, see Table 4. The SFE values reported for retained austenite of the 220 and 250 °C microstructures are one order of magnitude bigger than those of the TWIP steel, and completely out of the range where TWIP is expected to take place. Therefore, and according to the calculations, no TWIP effect should be expected in the studied conditions.

Therefore, once that the possibility of TWIP effect assisting ductility is ruled out, an attempt to explain the very distinctive ductility behaviours is made in the following paragraphs, based on the microstructural peculiarities of both heat treatments.

3.2.3. Rationalizing ductility and TRIP effect of nanostructured bainite

It is believed that in bainitic steels ductility is mainly controlled by the amount of retained austenite [40], which is a ductile phase when compared with bainitic ferrite (hard phase), and it would be expected to enhance ductility as far as austenite is homogeneously distributed between plate boundaries (film austenite), contributing

Table 4
SFE calculated for retained austenite in 220 and 250 °C microstructures and for a TWIP steel from Ref. [32].

	SFE mJ m^{-2}
	($\times 10^2$)
TWIP	0.046 ^a
250 °C	0.82
220 °C	1.06

^a Where the estimated value of the SFE of the TWIP steel is approx. 0.044 mJ m^{-2} .

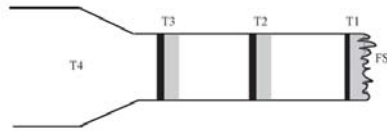


Fig. 6. Scheme of the cuts performed on tested tensile specimens. Grey areas represent the position where the cut was intended and the black area represents the selected area for observation and analysis.

to suppress crack and/or void initiation at the grain boundary. However, isolated pools of austenite (blocky austenite) would influence unfavourably on both elongation and strength presumably, because of the strain localization in these areas [41]. Further improvement in ductility can be achieved by TRIP effect, i.e. strain induced transformation of retained austenite to martensite. The transformation implies a relaxation of the local stress concentration and extra strain hardening by means of two sources; (a) progressive increase in volume fraction of a hard phase and (b) additional plastic deformation due to transformation strains. In order to take full advantage of this effect, the mechanical stability of austenite, i.e. its capability to transform to martensite under strain, must be moderate. Morphology is an important factor to be considered on the mechanical stability of austenite. In terms of its mechanical stability, thin films of retained austenite can be too stable [42,43] to transform by TRIP effect, and several are the reasons. First, because of the constraint to transformation exerted by the surrounding plates of ferrite, second, because smaller retained austenite contain lower potential nucleation sites for the transformation to martensite therefore requiring higher driving force for martensite nucleation. And finally, because their higher carbon concentration [25]. In this sense, the chemical composition is an important factor controlling the mechanical stability of austenite. Elements such as C, Mn and Si [44,45] significantly enhance the austenite mechanical stability, among them C is the element that exhibits the strongest influence. In alloys containing austenite of low mechanical stability, the strain-induced transformation occurs in early stages of deformation, resulting in little or null benefit of the strain hardening related to deterring plastic instability or necking in the later stages of deformation. On the other hand, if austenite becomes mechanically more stable and transforms at higher strains, hence the associated strain hardening effectively increases resistance to necking and fracture. However, if austenite is too stable, the presence of large amounts of austenite at necking (instability criterion) does not guarantee effective TRIP effect. So, the strain induced transformation will enhance ductility if retained austenite is moderately stable against straining. It is well established that the strain induced transformation of austenite to martensite takes place between the M_s temperature (martensite start temperature), and the M_d temperature, above which the austenite becomes completely stable [46,47]. Therefore, there is a temperature between M_s and M_d at which the strain induced transformation is suppressed moderately and the resultant strain hardenability is held in a large strain range, leading to maximum benefit of the TRIP effect.

3.2.4. Characterisation of the deformed microstructure

In an attempt to depict the role of austenite in the ductility behavior of these microstructures, different cuts of the tested tensile samples were prepared according to scheme in Fig. 6, where the grey areas represent the position where the cuts were intended and the black area represents the selected area for observation and analysis. T4 represents the un-deformed region and FS the fracture surface, being T1 just few mm beneath the FS. Hardness in Fig. 7(a) clearly indicates a hardening of the microstructure as the level of deformation increases from T4 towards T1, consequence

of the strain hardening and the formation of high C martensite by TRIP effect.

The evolution of the fraction of austenite at the different positions in Fig. 6 is presented against the estimated reduction in area, Fig. 7(b), after measuring the diameter of the disks cut at different positions, and some important information can be extracted. At the fracture surface (FS) no evidence of austenite has been found, but just beneath it, zone T1, is possible to observe that not all the austenite has transformed to martensite, almost 15% of retained austenite remains untransformed in both cases. Even though, transformation of this 15% of austenite hardly represents any benefit in ductility, as expected when TRIP effect is taking place close to the fracture state of the test. The noticeable difference is that for the 200 °C microstructure T1 represents $\approx 7\%$ of area reduction while for the 250 °C is $\approx 32\%$. It is also evident that about 20% of retained austenite transforms, up to T1 zone, and still the ductility achieved in one and the other microstructure is very different, as it is the rate of austenite transformation, Fig. 7(b). Another interesting fact is that the remaining un-transformed austenite, up to T1 zone, remains within the limits of what is considered the percolation threshold. It has been suggested that with microstructures of the kind considered here, failure in a tensile test occurs when the retained austenite loses continuity [48,49] and that this percolation threshold is reached when the austenite fraction is about 10%, grey shadowed area in Fig. 7(b) where it has been considered a 3% of error. Or in other words, it seems that the formation of hard, strain induced martensite can only be tolerated if the austenite maintains a continuous path through the test sample.

When C in retained austenite from both treatments is compared, Table 2, it is clear that stability of austenite in the microstructure at 250 °C must be higher than that at 200 °C, 1.47 vs 1.22 wt.%, also evident at the rate at which transforms to martensite, higher in the 200 °C than in the 250 °C microstructure, see Fig. 7(b). A wide distribution of retained austenite sizes in the microstructure lead to effective variations of the austenite stability, being favourable for spreading the effect of the transformation all along straining and for postponing localization [50,51]. As it has been mentioned, and recently probed at an atomic level for these type of alloys [24,32], there is a strong correlation between the size of the austenite feature and the amount of C that keeps in solution, the smaller the higher the amount of C is. Therefore attending to results in Fig. 4, it can be concluded that a wider distribution of austenite sizes, wider range of levels of mechanical stabilities, might be an extra contribution to ductility. In this sense, a detailed observation of the X-ray peaks profile at the different deformation stages, Fig. 7(c), also reveals that austenite lattice parameter tends to increase as deformation increases, which is linked with the fact that austenite with lower C content transform first to martensite, mechanically less stable [46] being the remaining austenite richer in C, therefore having a bigger lattice parameter. The intensity of the austenite peaks also decreases as deformation increases, i.e. austenite transforms to martensite. The transformation from austenite to martensite as deformation increases, TRIP effect, leads to asymmetry and shifting of the ferrite peaks, because martensite and ferrite share the same 2θ positions.

Finally the strength mismatch between the different phases (bainite and austenite) may play an important factor controlling the stability of retained austenite [50,52,53]. Medium strength ratio of 2nd phase (austenite)/matrix (ferrite) avoids or retard stress concentrations, i.e. in the case of the microstructure obtained at 200 °C, a slightly harder matrix, as ferrite contains more C, and a lower C content of austenite, mechanically weaker, makes the YS_y/YS_x ratio lower in this case than in the 250 °C. In other words, the matrix might be playing an important role in the stability and efficiency of TRIP effect.

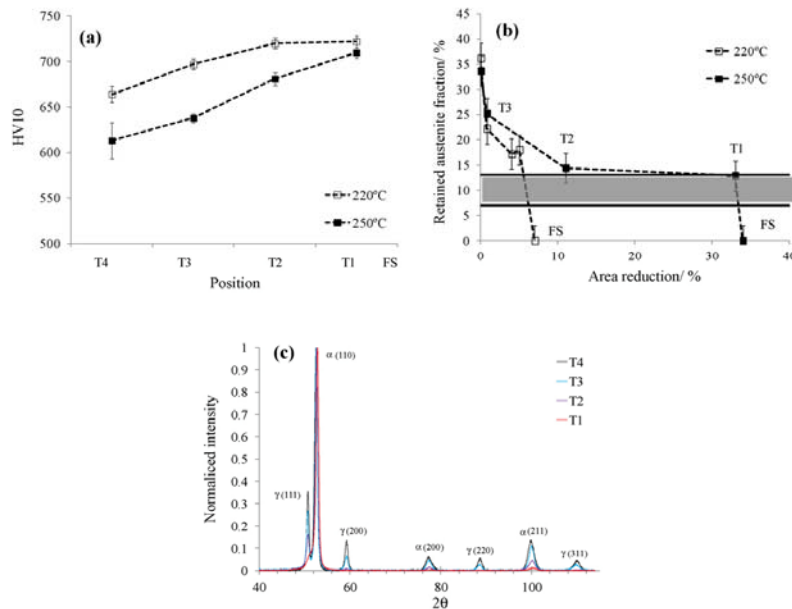


Fig. 7. Summary of (a) HV10, (b) retained austenite evolution with the degree of deformation, measured as the reduction of area after measuring the diameter of the disks cut at different positions and (c) X-ray peak profile of the 250°C microstructure at different stages of deformation.

4. Conclusions

It has been possible to design a low temperature bainitic steel with the same mechanical properties, microstructure and transformation kinetics, as the best alloys up to date, but without the expensive use of Co and Al and lower Cr and Mn contents. The design is merely based on the use of Si as an austenite strengthener, from where the incredibly fine and slender plates of bainitic ferrite will grow. The bainitic microstructure was obtained at two isothermal temperatures, 220 and 250 °C.

In spite of the widely accepted limit of 1.5% to suppress cementite formation, it has been shown that this extra addition allows to retain significant quantities of retained austenite at the end of the bainite reaction. The resulting microstructure has exhibited unprecedented ductility during tensile tests, with uniform elongation above 10% for an UTS above 2 GPa. After a full characterization of the microstructures and their tensile properties, it could only be concluded that the composite character of the microstructure formed by two phases (bainitic ferrite and austenite) with a complex, interconnected structure, activates several mechanisms that contributes to the strength and ductility of this novel microstructure.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the support of the European Research Fund for Coal and Steel and the Spanish Ministry of Science and Innovation Plan Nacional de I+D+I (2008–2011) for funding this research under the contracts RFSR-CT-2008-00022, and MAT2010-15330, respectively. J. Cornide also acknowledges

the Spanish Ministry of Science and Innovation for financial support in the form of a PhD research grant (FPI).

References

- [1] T. Yokota, C. Garcia-Mateo, H.K.D.H. Bhadeshia, *Sr. Mater.* 51 (2004) 767–770.
- [2] F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, K.J.A. Mawella, D.G. Jones, P. Brown, *Mater. Sci. Technol.* 18 (2002) 279–284.
- [3] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, *ISIJ Int.* 43 (2003) 1238–1243.
- [4] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, *ISIJ Int.* 43 (2003) 1821–1825.
- [5] F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 251–257.
- [6] J. Yang, T.S. Wang, B. Zhang, F.C. Zhang, *Mater. Des.* 35 (2012) 170–174.
- [7] M.N. Yoozbashi, S. Yazdani, T.S. Wang, *Mater. Des.* 32 (2011) 3248–3253.
- [8] J.A.D.C. Junior, I.P. Pinheiro, T.F.M. Rodrigues, V.D.C. Viana, D.B. Santos, 18th IFHTSE Congress – International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Rio Janeiro, 2010, pp. 4683–4691.
- [9] H.K.D.H. Bhadeshia, *Proc. R. Soc. A* 466 (2010) 3–18.
- [10] I.B. Timokhina, H. Beladi, X.Y. Xiong, Y. Adachi, P.D. Hodgson, *Acta Mater.* 59 (2011) 5511–5522.
- [11] S.B. Singh, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Eng. A* 245 (1998) 72–79.
- [12] C.H. Young, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* 10 (1994) 209–214.
- [13] M. Peet, *Modelling the Hot-Deformation of Austenite* Master of Philosophy Thesis, University of Cambridge, 2001.
- [14] F.G. Caballero, H. Roelofs, St Hasler, C. Capdevila, J. Chao, J. Cornide, C. Garcia-Mateo, *Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 95–102.
- [15] H.K.D.H. Bhadeshia, *Bainite in Steels*, 2nd ed., The IOM of London, 1 Carlton House Terrace, London, 2001.
- [16] F.G. Caballero, M.J. Santofimia, C. Capdevila, C. Garcia-Mateo, C. Garcia de Andrés, *ISIJ Int.* 46 (2006) 1479–1488.
- [17] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, *Int. J. Mater. Res.* 98 (2007) 137–143.
- [18] F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, C. Capdevila, C. Garcia de Andrés, *JOM* 60 (2008) 16–21.
- [19] L.C. Chang, H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* 11 (1995) 874–881.
- [20] J. Dyson, B. Holmes, *J. Iron Steel Inst.* 208 (1970) 469–474.

- [21] C. Garcia-Mateo, M. Peet, F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 814–818.
- [22] F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu, C. Garcia-Mateo, *Acta Mater.* 55 (2007) 381–390.
- [23] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, *Mater. Trans. JIM* 46 (2005) 1839–1846.
- [24] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, M.K. Miller, J.A. Jimenez, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 1004–1010.
- [25] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, *Metall. Trans.* 10 (1979) 895–907.
- [26] L.C. Chang, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* 11 (1995) 105–108.
- [27] F.G. Caballero, H.-W. Yen, M.K. Miller, J.-R. Yang, J. Cornide, C. Garcia-Mateo, *Acta Mater.* 59 (2011) 6117–6123.
- [28] F.G. Caballero, M.J. Santofimia, C. Garcia-Mateo, J. Chao, C.G. de Andrés, *Mater. Des.* 30 (2009) 2077–2083.
- [29] F.G. Caballero, M.K. Miller, C. Garcia-Mateo, *Acta Mater.* 58 (2010) 2338–2343.
- [30] H.K.D.H. Bhadeshia, A.R. Waugh, *Acta Metall.* 30 (1982) 775–784.
- [31] A.J. Clarke, J.G. Speer, M.K. Miller, R.E. Hackenberg, D.V. Edmonds, D.K. Matlock, F.C. Rizzo, K.D. Clarke, E. De Moor, *Acta Mater.* 56 (2008) 16–22.
- [32] F.G. Caballero, M.K. Miller, A.J. Clarke, C. Garcia-Mateo, *Scr. Mater.* 63 (2010) 442–445.
- [33] C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, *ISIJ Int.* 45 (2005) 1736–1740.
- [34] C. Herrera, D. Ponge, D. Raabe, *Acta Mater.* 59 (2011) 4653–4664.
- [35] S. Curtze, V.T. Kuokkala, *Acta Mater.* 58 (2010) 5129–5141.
- [36] A. Dumay, J.-P. Chateau, S. Allain, S. Migot, O. Bouaziz, *Mater. Sci. Eng. A* 483–484 (2008) 184–187.
- [37] L. Li, T.Y. Hsu, X. Zuyao, *Calphad* 21 (1997) 443–448.
- [38] S. Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, N. Guelton, *Mater. Sci. Eng. A* 387–389 (2004) 158–162.
- [39] MTDATA. Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory, Teddington, UK (2004).
- [40] B.P.J. Sandvik, H.P. Nevalainen, *Met. Technol.* 15 (1981) 213–220.
- [41] H.K.D.H. Bhadeshia, D.V. Edmonds, *Met. Sci.* 17 (1983) 411–419.
- [42] C.A.N. Lanzillotto, F.B. Pickering, *Met. Sci.* 16 (1982) 371–382.
- [43] N.K. Balliger, T. Gladman, *Met. Sci.* 15 (1981) 95–108.
- [44] P.J. Jacques, E. Girault, A. Mertens, B. Verlinden, F. Delanny, *ISIJ Int.* 41 (2001) 1068–1074.
- [45] K. Nohara, Y. Ono, N. Ohashi, *J. Iron Steel Inst. Jpn.* 63 (1977) 212–222.
- [46] M. Sherif, C. Garcia-Mateo, T. Sourmail, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 319–322.
- [47] F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, J. Chao, M.J. Santofimia, C. Capdevila, C. Garcia de Andrés, *ISIJ Int.* 48 (2008) 1256–1262.
- [48] H.K.D.H. Bhadeshia, *Ironmaking Steelmaking* 34 (2007) 194–199.
- [49] M. Sherif, Characterisation and development of nanostructured, ultrahigh strength, and ductile bainitic steels, PhD Thesis, University of Cambridge, 2005.
- [50] F. Lani, Q. Furnemont, T. Van Rompaey, F. Delannay, P.J. Jacques, T. Pardoen, *Acta Mater.* 55 (2007) 3695–3705.
- [51] K. Hase, C. Garcia-Mateo, H.K.D.H. Bhadeshia, *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006) 145–148.
- [52] J.H. Ryu, D.-I. Kim, H.S. Kim, H.K.D.H. Bhadeshia, D.-W. Suh, *Scr. Mater.* 63 (2010) 297–299.
- [53] T. Hojo, K.I. Sugimoto, Y. Mukai, S. Ikeda, *ISIJ Int.* 48 (2008) 824–829.

4- DISCUSIÓN INTEGRADORA.

Los artículos que constituyen el cuerpo de este trabajo de tesis se han agrupado en dos temas de estudio, aquellos que cubren aspectos fundamentales de la transformación bainítica y aquellos que estudian la relación microestructura y propiedades de nuevos aceros bainíticos. De esta forma, la discusión integradora de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis se presentan en dos grandes epígrafes: en la sección 4.1 se presentan aquellos resultados que constituyen nuevas evidencias experimentales para determinar los mecanismos que controlan la transformación bainítica; y en la sección 4.2 se muestran los resultados que nos han permitido determinar los parámetros microestructurales que controlan las propiedades de ductilidad y tenacidad de aceros bainíticos libres de carburos con estructura submicrométrica y nanoescala.

4.1- Nuevas evidencias experimentales del carácter adifusional de la transformación bainítica.

Como ya se ha señalado anteriormente, el debate actual sobre la transformación bainítica se centra en si la ferrita bainítica crece sobresaturada en C, cómo afirma la teoría adifusional, y los procesos de difusión de C no inhibidos a las temperaturas de transformación bainítica, provocan la descarburación de la ferrita y el correspondiente enriquecimiento de la austenita adyacente; o, por el contrario, la ferrita bainítica crece bajo condiciones de para-equilibrio, cómo afirma la teoría difusional, y está controlado por la velocidad a la cual el C puede difundir a través de la interfase.

Para distinguir ambas teorías, en este trabajo se ha estudiado mediante análisis de difracción de rayos X y tomografía de sonda atómica la distribución de C a ambos lados de la intercara ferrita/austenita durante la transformación bainítica de un acero con un alto contenido en C a temperaturas anormalmente bajas (200 y 300 °C). A estas temperaturas, la cinética de transformación es lo suficientemente lenta (la transformación se completa después de 6 días de tratamiento isotérmico a 200 °C y de 12 horas a 300 °C) como para permitir monitorizar eficazmente la descarburación de la ferrita bainítica a medida que la transformación avanza.

Sin embargo, parece natural pensar que un atrapamiento de C durante el crecimiento estuviera relacionado con cinéticas más rápidas que las observadas en aceros con alto contenido en C a baja temperatura. En este sentido, la sobresaturación de C en la ferrita

también se ha medido mediante tomografía de sonda atómica en aceros con diferente contenido en C (0,3 y 1 % en peso) y Si (0,25 y 1,5 % en peso) que transforman en diferente rango de temperatura con diferentes cinéticas de reacción.

Por otra parte, los procesos secundarios que tienen lugar durante la reacción bainítica, tales como la acomodación plástica de la austenita y la precipitación de carburos, y que contribuyen de forma significativa a la descarburación de la ferrita, han sido estudiados mediante el uso complementario de la microscopía electrónica de transmisión y la tomografía de sonda atómica. Todos estos resultados de caracterización a escala atómica aportarán nuevas evidencias experimentales que nos permitirán clarificar el papel que desempeña el C en el crecimiento de la ferrita, y así determinar la naturaleza de la transformación bainítica.

Materiales y técnicas experimentales usados para el estudio fundamental de la transformación bainítica

La composición química de los aceros estudiados con el fin de comprender los procesos inherentes a la transformación bainítica se muestra en la Tabla 3. Con respecto a la nomenclatura de los aceros, las dos primeras letras (LC, MC y HC) hacen referencia al contenido en C (de las siglas en inglés *low*, *medium* y *high carbon*), y las siglas LSi y HSi hacen referencia al contenido en Si (de las siglas en inglés *low* y *high silicon*). Los aceros MC-LSi, MC-HSi y HC-HSi-1 han permitido determinar la sobresaturación de C en la ferrita mediante tomografía de sonda atómica a diferentes temperaturas de transformación. El rango de composiciones elegido permite evaluar el efecto de la temperatura de transformación en la sobresaturación de C en la ferrita bainítica en aceros con y sin precipitación de carburos. El rango de temperaturas de transformación bainítica es principalmente consecuencia del contenido en C de la aleación, y la precipitación de cementita durante la transformación bainítica puede evitarse aleando el acero con Si en cantidades superiores a 1,5 % en peso, aproximadamente. Estas aleaciones también contienen Mn, Ni, V y Cr para el control de la templabilidad y Mo con el fin de prevenir posible problemas de fragilización por revenido debidos a la segregación en bordes de grano de ciertas impurezas como Sb, Sn o P, entre otros. Por otro lado, el alto contenido de austenita retenida de los aceros HC-HSi-1, HC-HSi-2 y HC-HSi-3 ha permitido estudiar los procesos de acomodación plástica de la austenita

durante la transformación bainítica mediante el uso combinado de microscopía TEM y tomografía de sonda atómica.

El acero MC-LSi fue suministrado en forma de barra laminada en caliente de sección cuadrada de 30 mm de lado; La aleación MC-HSi fue recibida en forma de chapa laminada en caliente de 12 mm de espesor; por último, los aceros HC-HSi-1, HC-HSi-2 y HC-HSi-3 se recibieron en estado de colada, fueron homogeneizados a 1200 °C durante 2 días en vacío y enfriados dentro del horno.

Tabla 3- Composición química de los aceros estudiados.

Aceros		C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V
MC-LSi	<i>% peso</i>	0,30	0,25	1,22	0,10	0,14	0,03	---
	<i>% at.</i>	1,38	0,49	1,22	0,09	0,15	0,02	---
MC-HSi	<i>% peso</i>	0,29	1,48	2,06	---	0,43	0,27	---
	<i>% at.</i>	1,32	2,87	2,04	---	0,45	0,15	---
HC-HSi-1	<i>% peso</i>	0,98	1,46	1,89	---	1,26	0,26	0,09
	<i>% at.</i>	4,34	2,76	1,82	---	1,28	0,14	0,09
HC-HSi-2	<i>% peso</i>	0,99	2,06	1,57	---	1,33	0,29	0,10
	<i>% at.</i>	4,36	3,87	1,51	---	1,35	0,16	0,11
HC-HSi-3	<i>% peso</i>	0,79	1,59	1,94	---	1,33	0,30	0,11
	<i>% at.</i>	3,51	3,04	1,89	---	1,37	0,17	0,12

La combinación de análisis dilatométrico y estudio metalográfico ha permitido determinar el rango de temperatura y la cinética de transformación bainítica de los aceros MC-LSi, MC-HSi y HC-HSi-1. Para ello, muestras cilíndricas de 3 mm de diámetro y 12 mm de longitud de estos aceros fueron austenizadas y transformadas isotérmicamente a diferentes temperaturas en un dilatómetro de alta resolución Adamel Lhomargy DT-1000 [79]. Las condiciones de austenización y temperaturas de transformación bainítica que han sido ensayadas en los diferentes aceros, vienen recogidas en la Tabla 4.

Las temperaturas críticas de transformación martensítica (M_s) se determinaron a partir de curvas dilatométricas registradas durante un temple por gas (Argón o Helio), obteniéndose los valores indicados en la Tabla 5. Por otro lado, se determinó mediante observación metalográfica la temperatura más alta a la cual se puede transformar a bainita (B_s), así como la temperatura de cambio de morfología de bainita superior a bainita inferior (LB_s) para las diferentes aleaciones estudiadas, ver Tabla 5. La cantidad de fase transformada a las diferentes temperaturas de ensayo fue determinada mediante

conteo manual de puntos sobre micrografías ópticas y de SEM [80]. Para ello, las muestras fueron embutidas en baquelita, desbastadas y pulidas metalográficamente con pasta de diamante hasta 0,5 μm en diferentes pasos. Finalmente, las muestras fueron atacadas en Nital 2 % para su observación en un microscopio óptico Nikon EIPHOT 200, y en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6500 de emisión de campo operando a 7 kV.

Tabla 4- Condiciones de austenización, tamaño de grano austenítico (PAGS) y temperaturas de transformación bainítica ensayadas.

Aceros	Condiciones de austenización	PAGS, μm	Temperatura de transformación, $^{\circ}\text{C}$
MC-LSi	1200 $^{\circ}\text{C}$, 60 s	39 \pm 14	525
			500
			475
			450
			425
			400
MC-HSi	925 $^{\circ}\text{C}$, 300 s	12 \pm 5	375
			350
			325
			300
			200
HC-HSi-1	1000 $^{\circ}\text{C}$, 900 s	49 \pm 3	300
			200

Por otro lado, el grano austenítico previo fue revelado mediante la técnica de ataque térmico [81], y el tamaño de grano austenítico (PAGS - *Prior Austenite Grain Size*) fue determinado a partir de micrografías ópticas y con *software* analizador de imágenes *Image Tool* [82], ver Tabla 4.

Tabla 5- Temperaturas críticas de transformación de los aceros estudiados.

Aceros	B_s , $^{\circ}\text{C}$	LB_s , $^{\circ}\text{C}$	M_s , $^{\circ}\text{C}$
MC-LSi	525 \pm 12	450 \pm 12	342 \pm 2
MC-HSi	450 \pm 12	400 \pm 12	299 \pm 8
HC-HSi-1	335 \pm 12	335 \pm 12	123 \pm 4

Difracción de Rayos X

La fracción de volumen de austenita presente en la microestructura bainítica y su contenido en C han sido determinados mediante análisis de difracción de rayos X. Para ello se ha utilizado un difractómetro de rayos X SIEMENS D 5000, con radiación Cu K_α no filtrada. El equipo realiza un barrido en la superficie a una velocidad (2θ) inferior a 0,3 grados/min., operando a 40 KV y 30 mA. Las muestras son sometidas al proceso habitual de desbaste y pulido con pasta de diamante de 3 y 1 μm consecutivamente, y posteriormente a reiterados ciclos de ataque y pulido para eliminar cualquier deformación superficial inducida durante la preparación metalográfica, finalmente la superficie se pule en una suspensión de sílice coloidal [83,84].

La fracción de volumen de las fases se determina mediante la comparación de las intensidades integradas correspondientes a los picos de difracción de planos (111), (200), (220) y (311) de la red Fe-FCC (austenita) y los planos (110), (200) y (211) de la red Fe-BCC (ferrita). Para una muestra que no presenta una fuerte textura cristalográfica, las fracciones de volumen de ferrita, V_{α_b} y austenita, V_γ , están directamente relacionadas con la intensidad integrada de los picos de difracción de los planos de ambas fases, siguiendo la ecuación:

$$\frac{V_\gamma}{V_{\alpha_b}} = \frac{1/n_\gamma \sum_0^{n_\gamma} (I_\gamma / R_\gamma)}{1/n_{\alpha_b} \sum_0^{n_{\alpha_b}} (I_{\alpha_b} / R_{\alpha_b})} \quad (1)$$

donde n_γ y n_{α_b} representan el número de picos de difracción considerados para γ (Fe-FCC o austenita) y α_b (Fe-BCC o ferrita) respectivamente, 4 para la austenita y 3 para la ferrita en este caso; $I_{\alpha_b}^{hkl}$ y I_γ^{hkl} son las intensidades integradas de dichos picos de difracción de planos (hkl) correspondientes a la fase α_b y γ , respectivamente, mientras que $R_{\alpha_b}^{hkl}$ y R_γ^{hkl} son los factores de normalización correspondientes a ambas fases. Para el caso que nos ocupa, las fases que conforman la microestructura son ferrita (Fe-BCC) y austenita (Fe-FCC) de tal forma que

$$V_{\alpha_b} + V_\gamma = 1 \quad (2)$$

Es importante precisar que para el caso de transformación interrumpida o no completa, V_{α_b} cuantifica la suma de ferrita bainítica y martensita, debido al solapamiento de los

picos de difracción de los planos correspondientes a Fe-BCC (ferrita) y Fe-BCT (martensita).

De las ecuaciones (1) y (2) se deduce que:

$$V_{\gamma} = \frac{1}{\frac{n_{\gamma}}{n_{\alpha b}} \left(\sum_0^{n_{\gamma}} \frac{R_{\gamma}^{hkl}}{I_{\gamma}^{hkl}} \sum_0^{n_{\alpha b}} \frac{I_{\alpha b}^{hkl}}{R_{\alpha b}^{hkl}} \right) + 1} \quad (3)$$

donde cada factor R depende del espaciado interplanar, el ángulo de Bragg, la estructura cristalina y la composición de la fase objeto de estudio. En este trabajo, el cociente $R_{\gamma}^{hkl} / R_{\alpha b}^{hkl}$ ha sido establecido a partir de las intensidades integradas de tres muestras patrón constituidas por un 5 %, 15 % y 30 % de austenita retenida, el resto siendo ferrita. De este modo se minimiza cualquier error asociado a su determinación teórica.

El contenido en C tanto de la ferrita bainítica como de la austenita retenida, se determina a partir de sus respectivos parámetros de red, $a_{\alpha b}$ y a_{γ} , junto con las expresiones de Dyson y Holmes [85] y Bhadeshia *et. al.* [86] que relacionan dichos parámetros con la composición química de la austenita retenida, ecuación (4), y de la ferrita, ecuación (5), respectivamente.

$$a_{\gamma} = 0,35780 + 0,00330x_C + 0,000095x_{Mn} - 0,00002x_{Ni} + 0,00006x_{Cr} - 0,00004x_{Co} + 0,00031x_{Mo} + 0,00018x_V \quad (4)$$

$$a_{\alpha b} = 0,28664 + \frac{[(0,28664 - 0,0279 C_C)^2 \cdot (0,28664 + 0,2496 C_C)] - (0,28664)^3}{3 \cdot 0,28664^2} - 0,003 C_{Si} + 0,006 C_{Mn} - 0,005 C_{Cr} + 0,0096 C_V \quad (5)$$

donde x_i y C_i representa la concentración de los diferentes elementos de aleación en % en peso y en fracción molar, respectivamente. El valor de a_{γ} y $a_{\alpha b}$ viene dado en Å en ambas expresiones.

Asumiendo que la transformación bainítica tiene lugar en condiciones de paraequilibrio, de tal forma que la proporción de los elementos sustitucionales de la ferrita y la austenita es igual a la original del acero, y conocidos los parámetros de red a_{γ} y $a_{\alpha b}$ a partir del análisis de difracción de rayos X, basta despejar x_C y C_C de las respectivas expresiones para conocer el contenido en C de la austenita y de la ferrita en microestructuras bainíticas.

Microscopía Electrónica de Transmisión

En el curso de este trabajo de Tesis se han empleado tres microscopios electrónicos de transmisión diferentes. Un microscopio JEOL JEM-2010 con una tensión de 200 kV ubicado en CENIM-CSIC para la caracterización con altos aumentos de microestructuras bainíticas; un PHILIPS CM300 trabajando a 300 kV ubicado en el *Institute for Materials Research de Tohoku University* (Japón), para determinar la densidad de dislocaciones en placas de ferrita bainítica y en austenita; y por último, un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo con aplicaciones de barrido (HR-TEM) Philips Tecnai F30 ubicado en la *National Taiwan University* (Taiwán), para caracterizar otros procesos de acomodación plástica de la austenita como el maclado.

Preparación de láminas delgadas.- Para la obtención de láminas delgadas de calidad adecuada para su observación y su análisis en TEM, se han seguido las siguientes etapas de preparación:

- 1)*Desbaste.*- Se rebajan discos de 3 mm de diámetro y aproximadamente 400-500 μm de espesor mediante desbaste mecánico, hasta un espesor de 30 μm .
- 2)*Electropulido por doble chorro.*- El objetivo de esta etapa es perforar la muestra de tal forma que la zona próxima al orificio sea lo suficientemente delgada y transparente a los electrones sin provocar daños mecánicos en la muestra. En este trabajo, se ha empleado un equipo de pulido electrolítico de doble chorro Struers Tenupol 5. La probeta se sumerge en una solución de 5 % ácido perclórico, 15 % glicerol y 80 % de etanol a una temperatura de entre -5 y -10 °C. El voltaje de pulido se encuentra en torno a 60-70 V y la intensidad varía entre 0,18-0,22 A. El electrolito es bombeado en ambas caras del disco hasta que se forma un orificio en su centro. Cuando la máquina detecta el paso de luz a través de la muestra mediante una célula fotoeléctrica, el electropulido se para automáticamente. A continuación se retira el disco del electrolito y se lava la probeta con etanol.
- 3)*Adelgazamiento iónico.*- Una última etapa de bombardeo de iones nos permite eliminar posibles óxidos que se hayan podido formar en la superficie de las láminas delgadas, así como otros posibles contaminantes que puedan interferir en la observación por TEM. El bombardeo iónico se realiza en una cámara de vacío y

atmósfera inerte de argón. El voltaje de aceleración es de 3 kV y la intensidad de la corriente 1 mA. El ángulo que forman la muestra y el haz incidente no es superior a 3°. La muestra realiza un movimiento de rotación constante. Adicionalmente, se emplea un sistema de refrigeración con nitrógeno líquido ya que el bombardeo iónico puede provocar un calentamiento local de la superficie de la muestra.

Medida de densidad local de dislocaciones.- La densidad de dislocaciones en la ferrita bainítica y en la austenita circundante fue medida sobre micrografías de campo oscuro obtenidas en el TEM por el método de intersección lineal [87] y la ecuación:

$$\rho = 2N / Lt \quad (6)$$

donde N es el número de intersecciones de líneas de longitud L con las diferentes dislocaciones, y t es el espesor de la lámina delgada determinado mediante el método de difracción de electrones de haz convergente (CBED - *Convergent Beam Electron Diffraction*) [88]. Las líneas de intersección fueron trazadas a diferentes distancias de la intercara ferrita bainítica/austenita con el fin de determinar la densidad local de dislocaciones en el eje central de las placas, cerca de la intercara ferrita bainítica/austenita y en una zona intermedia. Por otro lado, para poder observar dislocaciones en TEM, tanto en campo claro como en campo oscuro, se tiene que cumplir el criterio de invisibilidad,

$$g \cdot b \neq 0 \quad (7)$$

siendo g el vector recíproco y b el vector de Burgers de la dislocación.

La excitación de los vectores recíprocos 002_α o 004_α permiten la observación de todas las dislocaciones perfectas en una estructura Fe-BCC (ferrita). En la estructura Fe-FCC (austenita) se requieren cuatro vectores recíprocos, 220_γ , -220_γ , 200_γ y 020_γ , para la observación de todas las dislocaciones perfectas. La suma de las densidades de dislocaciones medidas en las imágenes correspondientes a las cuatro direcciones, representa tres veces la densidad de dislocaciones helicoidales perfectas y cuatro veces la densidad de dislocaciones en arista perfectas para estructuras Fe-FCC. De esta forma se estima que la densidad de dislocaciones real en la austenita, corresponde a un valor entre un tercio y un cuarto de la suma de las densidades de dislocaciones de las diferentes condiciones de difracción [89,90].

$$\frac{\sum \rho_i}{3} \leq \rho_{real} \leq \frac{\sum \rho_i}{4} \quad (8)$$

Helicoidal perfecta Arista perfecta

El espesor de la lámina delgada, t , se determina mediante el método de difracción de electrones de haz convergente basado en la variación de la intensidad del haz difractado con el espesor de la muestra. Cuando nos encontramos en un eje de zona, el contorno del haz transmitido (000) contiene franjas (*fringes*, en su nomenclatura en Inglés) difusas y concéntricas, denominadas franjas de separación o de Kossel-Möllenstedt (K-M), ver Fig.26. El número de franjas aumenta una unidad cada vez que el espesor de la muestra aumenta una distancia de extinción, ζ_g [91-93].

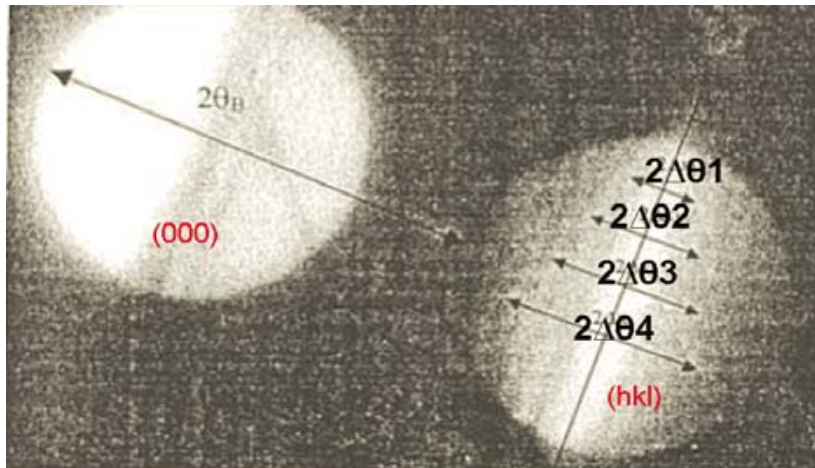


Fig. 26- Franjas de separación en los contornos de haces (000) y (hkl) bajo condiciones de doble haz.

La medida del espesor de la muestra se realiza en condiciones de dos haces con sólo una reflexión intensa (hkl). En este caso, el contorno de difracción de electrones de haz convergente contiene franjas paralelas con una franja central más intensa correspondiente a la condición de Bragg. La distancia de las franjas corresponde a los ángulos $\Delta\theta_i$ como se ilustra en la Fig. 26, y a partir de estas distancias se puede determinar una desviación de excitación, s_i , para la i -ésima franja siguiendo la ecuación,

$$s_i = \lambda \frac{\Delta\theta_i}{2\theta_B d_{hkl}^2} \quad (9)$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones incidentes en nm; θ_B es el ángulo de Bragg para el plano de difracción hkl; y d_{hkl} es la distancia interplanar. El ángulo $2\theta_B$ en

el patrón de difracción de electrones de haz convergente es la separación entre el contorno del haz transmitido (000) y el contorno (hkl).

Conocida la distancia de extinción, ξ_g , el espesor de la lamina delgada se puede determinar mediante,

$$\frac{1}{t^2} = \frac{s_i^2}{n_k^2} + \frac{1}{\xi_g^2 n_k^2} \quad (10)$$

donde n_k es un numero entero asignado a las diferentes franjas empezando con $n_k=1$ para la primera franja.

Cuando la distancia de extinción ξ_g no se conoce, el espesor de la muestra se determina representando las medidas para diferentes franjas de la siguiente forma: i) se asigna arbitrariamente en valor $n=1$ a la primera franja, la cual corresponde a un error de excitación s_1 ; se asigna $n=2$ a la segunda franja, s_2 , etc.; entonces se representa s_i^2/n_k^2 frente a $1/n_k^2$ siguiendo la ecuación (10). Si el resultado es una línea recta, entonces la asignación inicial es correcta y la pendiente de la recta que se obtiene nos permite determinar la distancia de extinción, y la ordenada en el origen nos permite determinar el espesor de la muestra cómo se ilustra en el esquema de la Fig. 27. Si el resultado es una curva, se repite el procedimiento reasignando $n=2$ a la primera franja y se repite el proceso de forma iterativa hasta que se obtiene una línea recta.

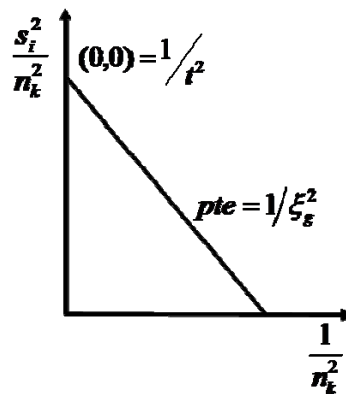


Fig. 27- Método gráfico para la obtención del espesor de lámina en TEM, siendo (0,0) la ordenada en el origen y pte la pendiente de la recta.

Tomografía de sonda atómica de 3D

Una sonda atómica de 3D es la combinación de un microscopio iónico (FIM – *Field Ion Microscope*) y un espectrómetro de masas que mide, cuantitativamente, la composición elemental con una resolución atómica. El concepto de sonda atómica en 3D fue desarrollado entre los años 1983-1986 [94], inspirado en la patente de Panitz [95], como un instrumento para poder analizar átomo a átomo diferentes zonas de forma simultánea. Las mejoras en la instrumentación llevadas a cabo en los últimos años han supuesto un avance significativo en términos de rendimiento de análisis, resolución de masa y de campo visual, y han hecho de esta técnica un instrumento imprescindible para la caracterización y el análisis a escala atómica de metales y materiales avanzados que requieren una alta diferenciación de masa y flexibilidad [96-98].

Las muestras presentan forma de aguja con una punta de 50 a 200 nm, se encuentran en una cámara de alto vacío y a temperaturas criogénicas. En estas condiciones, cuando se aplica un voltaje pulsado de 4-10 kV, se produce un campo eléctrico intenso en la muestra capaz de ionizar átomos de la punta que viajan repelidos en trayectorias casi radiales, golpeando la pantalla y produciendo así una imagen de los átomos individuales de la superficie de la muestra. La Fig. 28 muestra un esquema de la técnica de tomografía de sonda atómica.

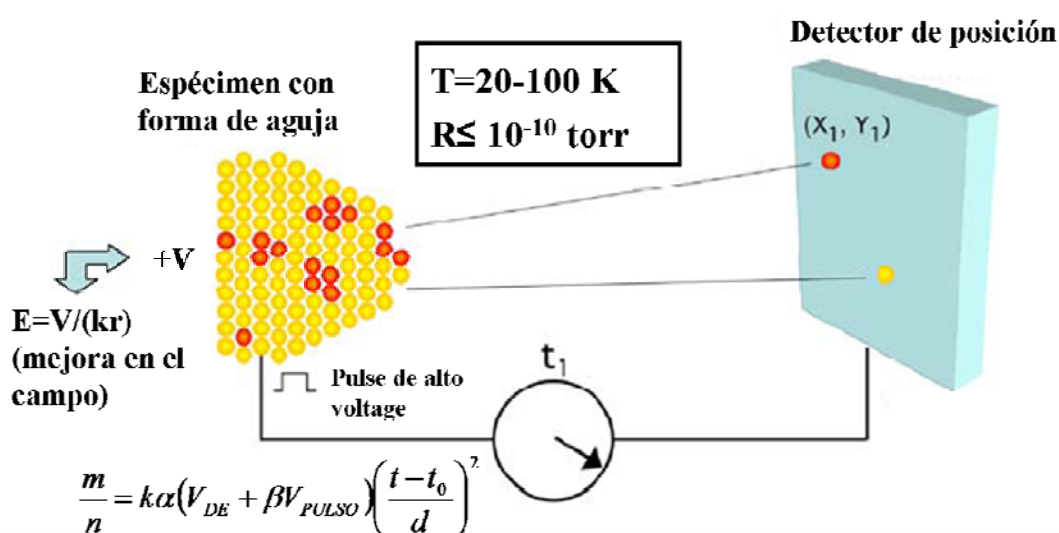


Fig. 28 - Esquema de la técnica de tomografía de sonda atómica.

La preparación de muestras se lleva a cabo mediante electropulido en dos etapas con un dispositivo Simplex Electropointer™. En el primer paso, la muestra en forma de prisma

de $1 \times 1 \times 12 \text{ mm}^3$ se sumerge parcialmente en un electrolito de composición 75 % de ácido acético glacial y 25 % ácido perclórico (70 %), suspendido en un pequeño anillo de metal noble que hace las veces de cátodo, ver esquema en la Fig. 29 [99,100]. Cuando se aplica una diferencia de potencial entre probeta y cátodo, la probeta sumergida en el electrolito se pulirá e irá adelgazando progresivamente. Este proceso se suele acompañar de un movimiento ascendente/descendente para así aliviar los posibles efectos de ataque preferente en la zona de contacto del electrolito con el aire. En una segunda etapa se lleva a cabo un adelgazamiento más fino y controlado con un electrolito de composición 98 % de 2-butoxietanol y 2 % ácido perclórico, la probeta también se somete a un ligero movimiento ascendente/descendente.

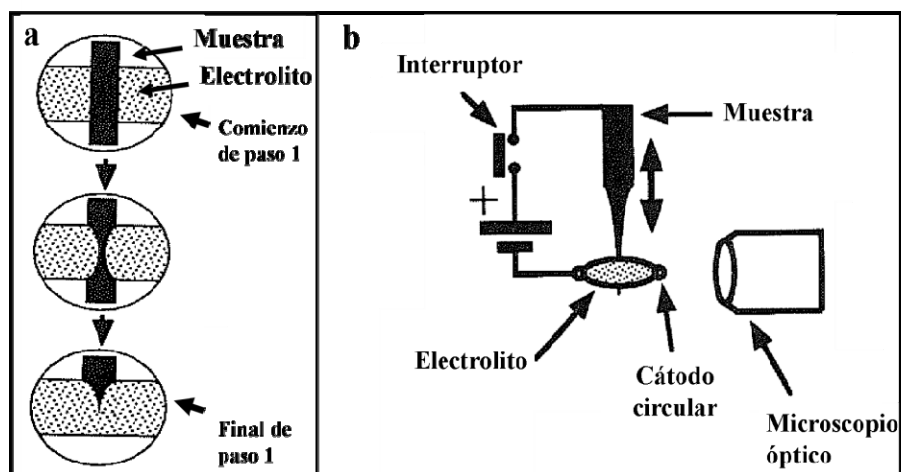


Fig.29- Método de preparación de muestras para sonda atómica: (a) adelgazamiento progresivo y controlado de la punta en el electrolito; (b) esquema del dispositivo.

Por último, para mejorar la calidad de la aguja y evitar una rotura prematura de la punta durante el análisis, se lleva a cabo un micromecanizado final mediante un microscopio de haz de iones focalizados (FIB - *Focused Ion Beam*). De esta forma se pueden eliminar posibles capas superficiales de óxidos en la punta. La Fig. 30 muestra micrografías de la punta durante el proceso de micromecanizado con FIB (Fig. 30.a) y el aspecto de la punta al final del proceso (Fig. 30.b).

En este trabajo, el análisis atómico de la punta de estas muestras fue realizado en *Oak Ridge National Laboratory* usando la sonda atómica LEAP 4000X HR. Un láser UV enfocado sobre la punta garantiza condiciones óptimas de evaporación atómica; para ello, la temperatura de la muestra es fijada a 60 K. Asimismo, la velocidad de pulso y la fracción de pulso del LEAP se fijan a 200 kHz y a un 20 %, respectivamente.

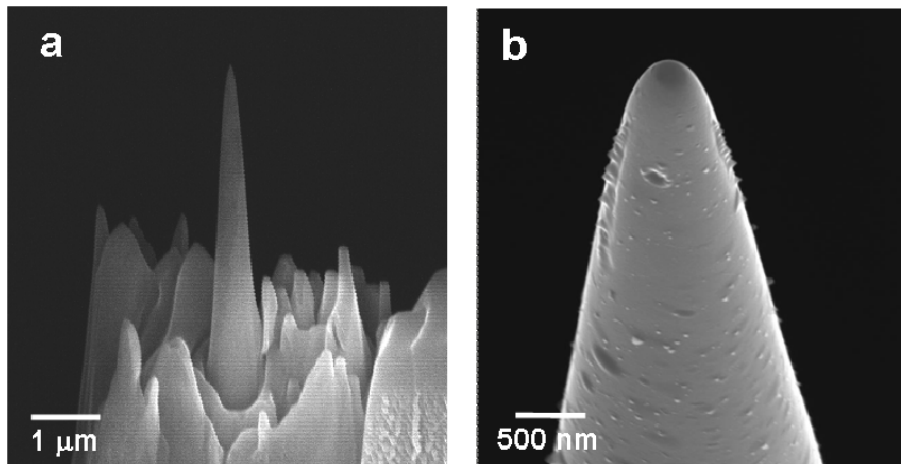


Fig. 30-(a) Preparación de muestras de sonda atómica en forma de punta mediante micromecanizado con FIB; (b) aspecto de la punta al final del proceso de micromecanizado.

Todos los iones producidos son separados en un espectrómetro de masas de acuerdo con su razón masa/carga (m/n). La masa se expresa en unidades de masa atómica (u) o Dalton (Da) ($1u = 1Da = 1,6654 \cdot 10^{-27}$ kg) de manera que la razón m/n se expresa en Thompson ($Th = Da/n$). Los iones así separados son detectados como corrientes iónicas cuyas intensidades son proporcionales a sus abundancias respectivas. Procesando esta información se obtiene un espectro de masas, tal como se muestra en la Fig. 31.

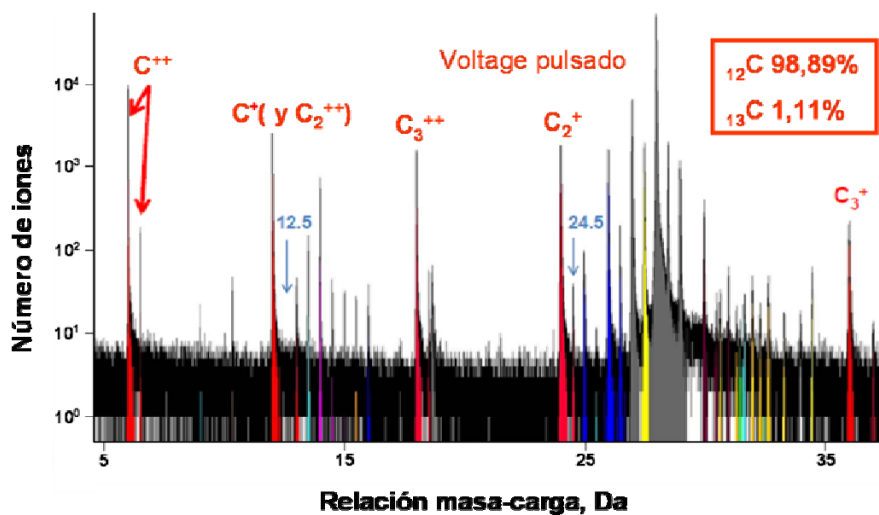


Fig. 31- Ejemplo de espectrómetro de masas indicando la posición de los picos que permiten identificar iones moleculares del C.

A partir del tiempo necesario para atravesar la longitud del tubo o tiempo de vuelo de los iones podemos determinar la naturaleza del átomo correspondiente. El tiempo de vuelo depende del valor de la razón m/n de cada ión. Para iones con carga unitaria ($n=1$; $m/n=m$), el tiempo necesario para recorrer la distancia de la fuente al detector depende de su masa, de manera que mientras mayor sea ésta, más lentamente se moverá el ión en su vuelo al detector. Igualando la energía potencial de un ión acelerado por el campo eléctrico aplicado a la muestra, a la energía cinética del ión, podemos obtener la relación entre la naturaleza del ión detectado y su tiempo de vuelo, t :

$$\frac{m}{n} = \frac{CVt^2}{d^2} \quad (11)$$

donde V es el voltaje de aceleración de los iones en kV, d es la distancia de la fuente de ionización al detector en mm y C es una constante conocida ($C=0,19$).

Es importante señalar que en la asignación de los picos del espectro de masas hay que tener en cuenta posibles superposiciones de los picos con m/n similar, y aquellas derivadas de la formación de iones moleculares. Así los picos del espectro de masas correspondiente al C presentan los siguientes m/n : 6 Da para C^{++} , 12 Da para C^+ o C_2^{++} , 18 Da para C_3^+ , 24 Da para C_2^+ , 36 Da para C_3^+ y 48 Da para C_4^+ , como se observa en la Fig. 31.

Una vez identificada la naturaleza de los átomos ionizados, es posible reconstruir en 3D la posición en la punta de todos los átomos evaporados. Las posiciones X e Y de los átomos en el volumen analizado se determinan a partir de las coordenadas x e y de impacto de sus correspondientes iones en el detector de posición (Fig. 28) siguiendo las expresiones,

$$X = \frac{xd}{\eta} \quad (12)$$

$$Y = \frac{yd}{\eta} \quad (13)$$

siendo d la distancia de vuelo y η el aumento, el cual viene dado por,

$$\eta = \frac{d}{\xi r_i} \quad (14)$$

donde ξ es un parámetro de proyección conocido como factor de compresión de imagen y r_i el radio de curvatura de la muestra. Por último, la posición Z se determina a partir de

la secuencia de evaporación, de ahí la necesidad de que la extracción de los iones sea en forma de pulsos para que todos los iones salgan de la fuente de ionización simultáneamente.

La Fig. 32.a muestra un ejemplo de mapa atómico de C y reconstrucción en 3D de la posición de los átomos de C en la muestra analizada. El tamaño del volumen analizado es aproximadamente $40 \times 40 \times 150 \text{ nm}^3$ y se representan $\sim 10^7$ átomos. Estos datos pueden ser procesados por una gran variedad de métodos estadísticos de tal forma que es posible cuantificar la distribución de los átomos en la muestra. De esta forma, diferentes fases, precipitados, conglomerados (*clusters*, en su nomenclatura en inglés), atmósferas de Cottrell, intercaras y fronteras de grano pueden ser detectadas a partir de la acumulación local de soluto en dichas características.

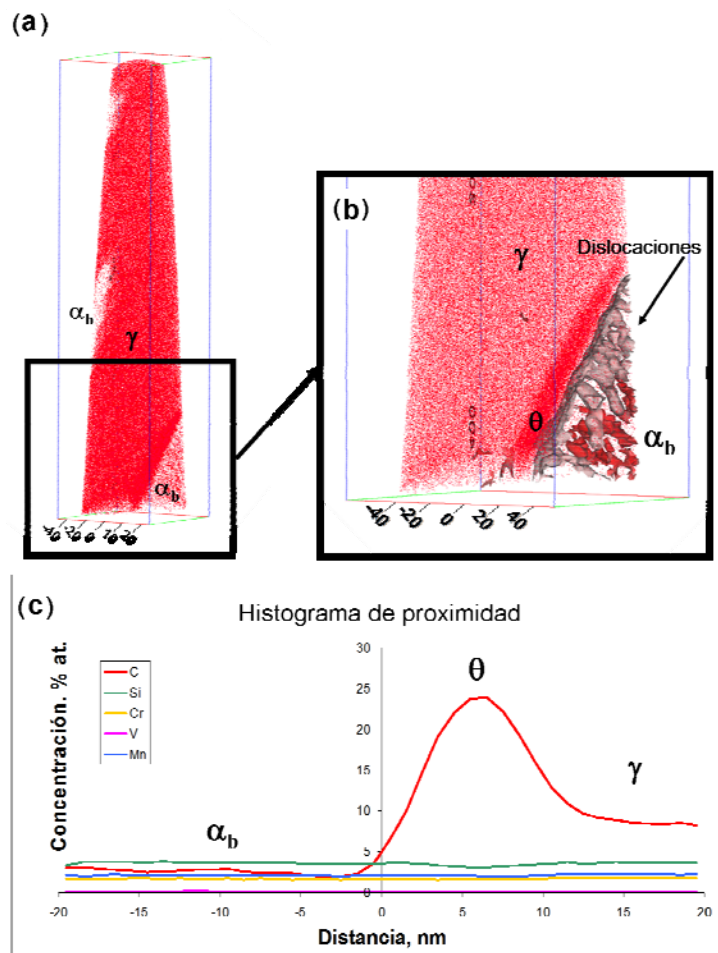


Fig. 32- (a) Mapa atómico de C del acero HC-HSi-1 transformado a 200 °C. Cada punto rojo corresponde a un átomo de C; (b) detalle de superficie de isoconcentración 5 % at. C donde se observa cementita (θ) y atrapamiento de C en dislocaciones, en una intercara ferrita/austenita (α/γ); (c) diagrama de proximidad correspondiente que muestra las concentraciones de diferentes átomos de soluto a ambos lados de la intercara.

Una de las herramientas más útiles para delimitar las fases presentes en la muestra son las denominadas superficies de isoconcentración, como se muestra en la Fig. 32b. En esta representación en 3D, se identifican automáticamente superficies que delimitan fases con un contenido en soluto mayor o igual al seleccionado. En el caso del acero, regiones de la muestra con un contenido bajo en C corresponden a ferrita, mientras que regiones con un contenido en C superior al promedio del acero corresponden a austenita, regiones con un contenido próximo a 25 at. % corresponde a cementita y finalmente, regiones con un contenido en C próximo al contenido nominal del acero corresponden a martensita.

Por último, los histogramas de proximidad o *proxigram* como el de la Fig. 32c [101] nos permiten representar la concentración de soluto en función de la distancia a una superficie de iso-concentración y así determinar perfiles de concentración de soluto a través de intercaras.

4.1.1. Distribución de soluto durante la transformación bainítica.

La distribución de C y otros elementos de aleación ha sido estudiada mediante tomografía de sonda atómica en el acero HC-HSi-1 a 200 °C. La micrografía electrónica de transmisión de la Fig. 33 muestra el producto de descomposición de la austenita a dicha temperatura en el acero estudiado, formado por una mezcla de placas de ferrita bainítica de ~50 nm de espesor y austenita retenida [10, 84]. El contenido en C de la ferrita bainítica y de la austenita retenida, determinado por difracción de rayos X, a medida que transcurre la transformación se representa en la gráfica de la Fig. 34. Los resultados muestran claramente el enriquecimiento progresivo en C de la austenita a medida que progresa la transformación. La concentración de C en la austenita cuando la transformación ha terminado (6,6 % at.) coincide con el valor dado por la curva T_0 (7,0 % at.). Sin embargo, este valor está muy lejos del valor Ae_3 de equilibrio (20,7 % at.) [102]. Este resultado confirma de forma indirecta el fenómeno de reacción incompleta y el carácter adifusional del crecimiento de la ferrita bainítica.

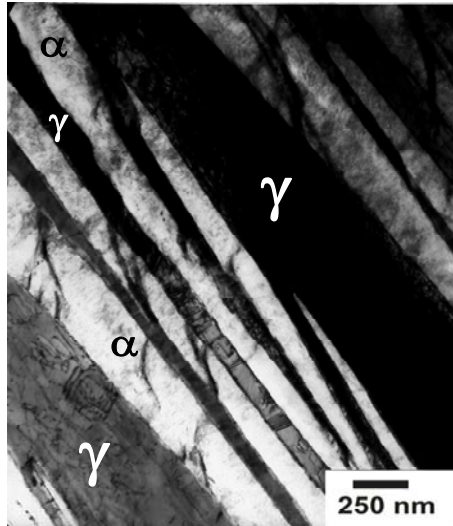


Fig. 33- Imagen de microscopía electrónica de transmisión de la microestructura obtenida a 200 °C durante 10 días en el acero HC-HSi-1. α es ferrita bainítica y γ es austenita

Los resultados de rayos X de la Fig. 34 también revelan un alto contenido en C en la ferrita bainítica, sin embargo no nos permiten monitorizar la progresiva descarburación de la ferrita a medida que avanza la transformación. Esto sólo puede explicarse si un alto contenido en C se encuentra segregado en forma de clusters o en defectos en la ferrita.

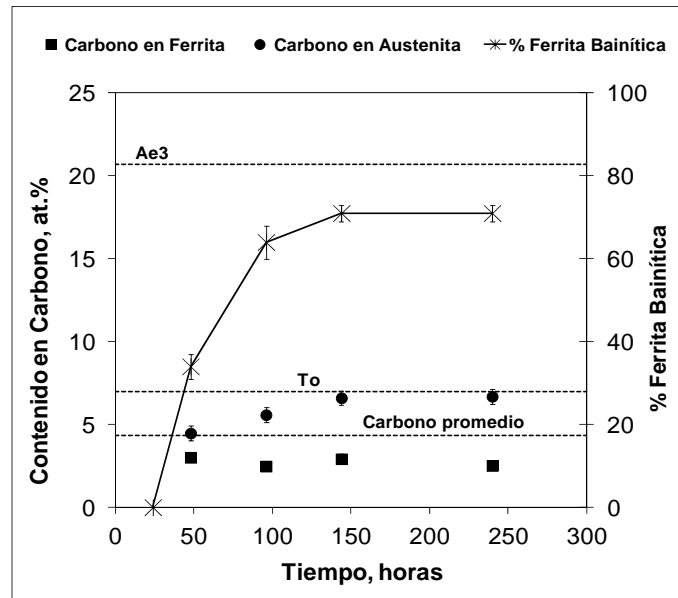


Fig. 34- Contenido en C de la ferrita bainítica y la austenita retenida determinado mediante difracción de rayos X a medida que avanza la transformación bainítica a 200 °C en el acero HC-HSi-1.

La Fig. 35 muestra la superposición de la superficie de isoconcentración 2 % at. C. y el mapa atómico de C junto a los mapas atómicos de otros elementos como Si, Mn, Cr y Mo de una muestra trasformada a 200 °C durante 10 días. Cada punto muestra la posición de un átomo individual en el volumen analizado. En el mapa atómico de C (Fig. 35.a) se distinguen claramente una región rica en C y otra región pobre en C. Puede afirmarse que regiones con un contenido en C superior al contenido promedio del acero (4,3 % at.) corresponden a zonas austeníticas enriquecidas en C. Asimismo, las regiones con un contenido inferior en C (<1 % at.) indican la presencia de ferrita en la microestructura.

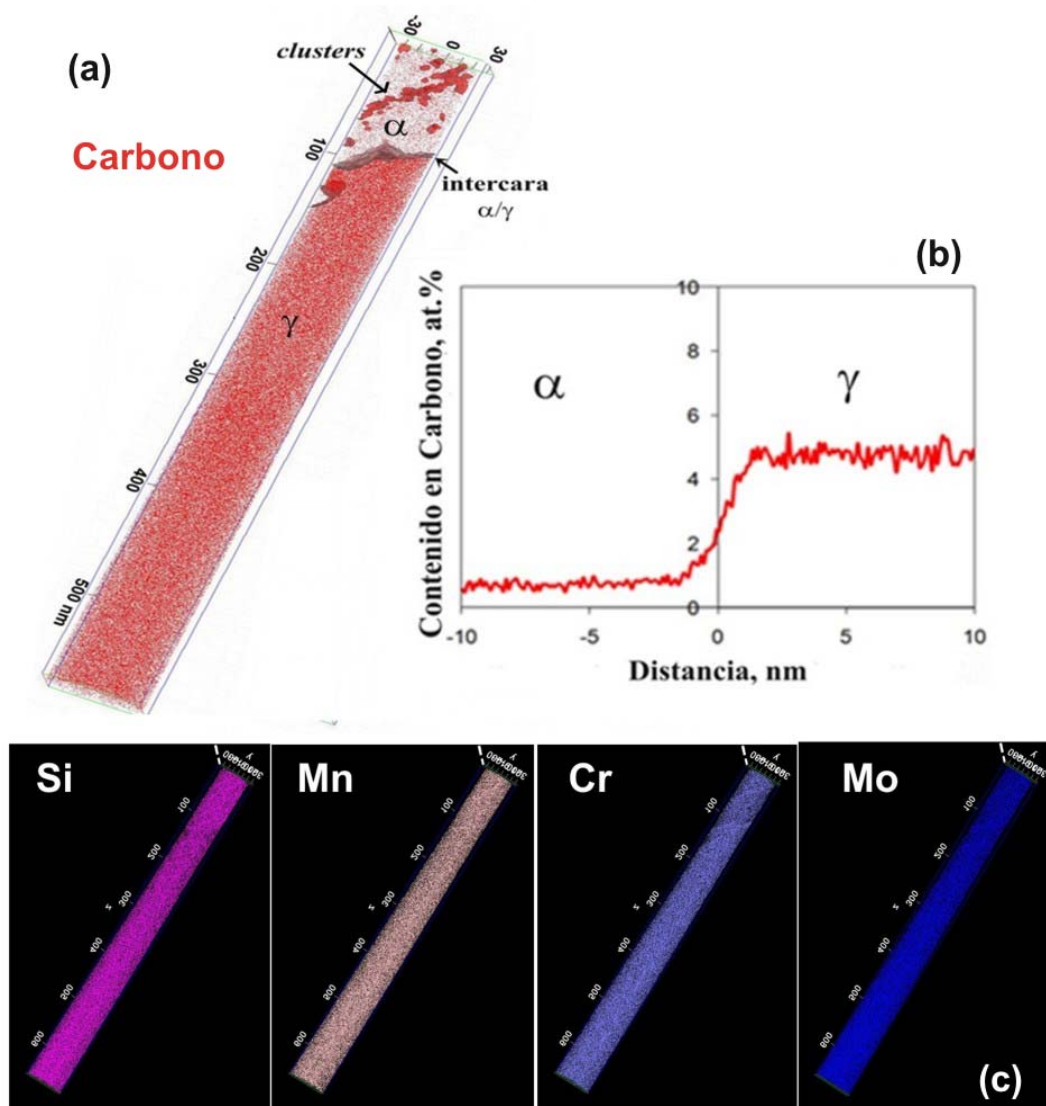


Fig. 35- (a) Superposición de la superficie de isoconcentración 2 % at. C y el mapa atómico de C, (b) perfil de concentración de C a través de la intercara α/γ , y (c) mapas atómicos de Si, Mn, Cr y Mo de una muestra trasformada a 200 °C durante 10 días en el acero HC-HSi-1.

Finalmente, se observan en la ferrita *clusters* de C similares a los detectados durante el envejecimiento natural de microestructuras martensíticas de aleaciones Fe-Ni-C [103,104]. Taylor *et al.* [105] identificaron estos conglomerados como los lugares de nucleación para la formación de carburos- ϵ o cementita durante el revenido a baja temperatura de la martensita. La presencia de estas segregaciones de C en la ferrita, explican las altas concentraciones de C detectadas mediante difracción de rayos X. Se confirma por otro lado que durante la transformación bainítica no existe un reparto significativo de elementos sustitucionales (Si, Mn, Cr y Mo) a ambos lados de la intercara (Fig. 35.c).

El perfil de concentración de C a través de la intercara α/γ que se ilustra en la Fig. 35.b nos permite determinar el contenido en C en la ferrita y la austenita a la nanoescala, lejos de cualquier segregación local de C en el acero. El contenido en C observado en la austenita (4,62 % at.) es comparable al determinado mediante difracción de rayos X, mientras que el contenido en C en la ferrita bainítica (0,85 % at.) es inferior al determinado mediante difracción de rayos X, pero superior al valor que indica el paraequilibrio (0,12 % at.).

El contenido en C en la ferrita bainítica, medido mediante tomografía de sonda atómica, se representa en la Fig. 36 a medida que avanza la transformación. La determinación local del contenido en C de la ferrita nos ha permitido, por primera vez, monitorizar la descarburación progresiva de la ferrita durante la reacción bainítica. Los resultados demuestran que la ferrita crece sobresaturada en C. La alta difusividad del C en la ferrita (una placa de ferrita bainítica tardaría en descarburarse alrededor de 2 segundos a 200 °C) hace imposible revelar experimentalmente la sobresaturación completa de C en la austenita. Estos resultados demuestran que el crecimiento de la bainita en el acero HC-HSi-1 a 200 °C tiene lugar por procesos adifusionales como el de la transformación martensítica.

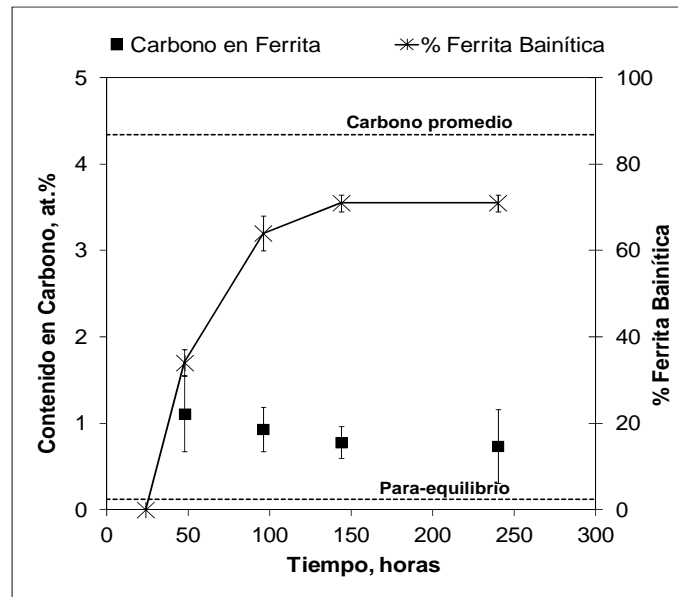


Fig. 36- Contenido en C de la ferrita bainítica determinado mediante tomografía de sonda atómica a medida que avanza la transformación bainítica a 200 °C en el acero HC-HSi-1.

Sin embargo, parece natural pensar que un atrapamiento de C durante el crecimiento estuviera relacionado con cinéticas más rápidas que las observadas experimentalmente (datos % Ferrita Bainítica frente al Tiempo en las Figs. 34 y 36). En este sentido, la sobresaturación de C en la ferrita fue medida mediante tomografía de sonda atómica en un amplio rango de temperaturas en los aceros MC-LSi, MC-HSi y HC-HSi-1, de diferentes contenidos en C y Si, con el fin de investigar la influencia de la velocidad de reacción en los mecanismos de formación bainítica en presencia y en ausencia de precipitación de cementita.

En la Fig. 37 se muestran imágenes de TEM de los diferentes productos de descomposición de la austenita obtenidos a diferentes temperaturas de transformación en los aceros estudiados. Las diferencias en la distribución de carburos, interplacas o intraplacas, nos permiten distinguir entre las dos morfologías clásicas de bainita, bainita superior e inferior. En el caso de bainita superior, la ferrita no presenta carburos en su interior y los carburos precipitan desde austenita enriquecida en C entre las placas de ferrita como se observa en la Fig.37.a. Por el contrario, en la imagen de TEM de bainita inferior de la Fig. 37.b se aprecian claramente los carburos en el interior de las placas de ferrita.

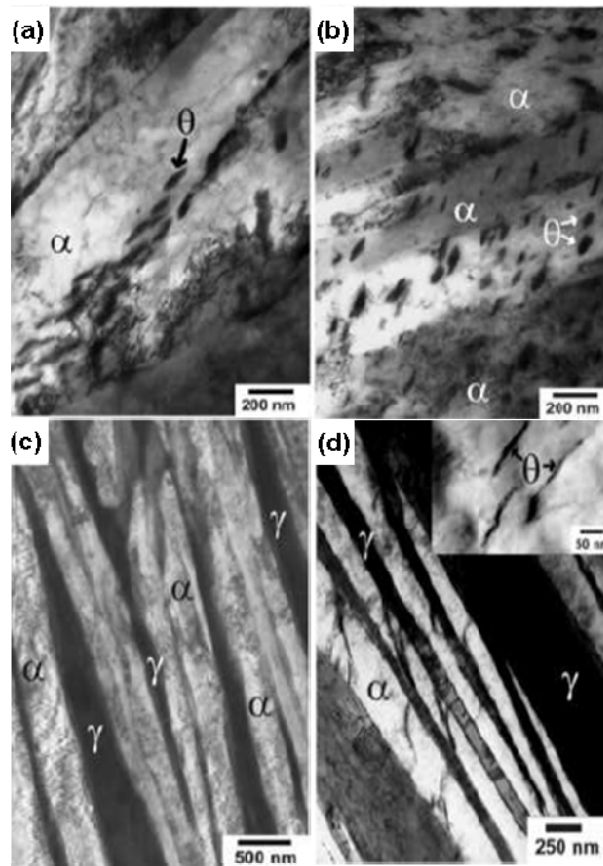


Fig. 37- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de: (a) bainita superior (mezcla de ferrita bainítica y partículas de cementita entre placas) obtenida a 500 °C durante 1800 s en el acero MC-LSi; (b) bainita inferior (ferrita bainítica y cementita en el interior de las placas de ferrita) obtenida a 375 °C durante 1800 s en el acero MC-LSi; (c) bainita libre de carburos formada por placas de ferrita bainítica separadas por láminas de austenita retenida obtenida a 425 °C durante 1800 s en el acero MC-HSi; (d) microestructura bainítica que contiene ferrita bainítica, austenita retenida y partículas de cementita en el interior de las placas (ver detalle de micrografía) obtenida a 300 °C durante 8 horas en el acero HC-HSi-1. α corresponde a ferrita bainítica; γ es austenita retenida y θ es cementita.

El uso de Si como elemento de aleación evita la precipitación de cementita entre las placas de ferrita de tal forma que la bainita superior de aceros con un contenido alto en Si es libre de carburos. La imagen TEM de la Fig. 37.c muestra un ejemplo de la microestructura de bainita libre de carburos formada por placas de ferrita y austenita retenida. Sin embargo, el Si no evita la precipitación de cementita dentro de la ferrita, y por tanto a las temperaturas más bajas de transformación se forma bainita inferior, como se muestra en el detalle de la micrografía de la Fig. 37.d correspondiente al acero HC-HSi-1 transformado a 300 °C.

Los resultados de cinética de transformación bainítica de los aceros MC-LSi, MC-HSi y HC-HSi-1 se muestra en la Fig. 38. En esta figura, se representa para distintas

temperaturas el tiempo de comienzo de la transformación, correspondiente a la formación de una fracción en volumen de bainita de 0,01, y el tiempo final de la transformación, para el cual se alcanza la fracción de volumen máxima de bainita. Como era de esperar, los tiempos más largos, así como las temperaturas más bajas de transformación corresponden a aquellas composiciones con mayor contenido en C.

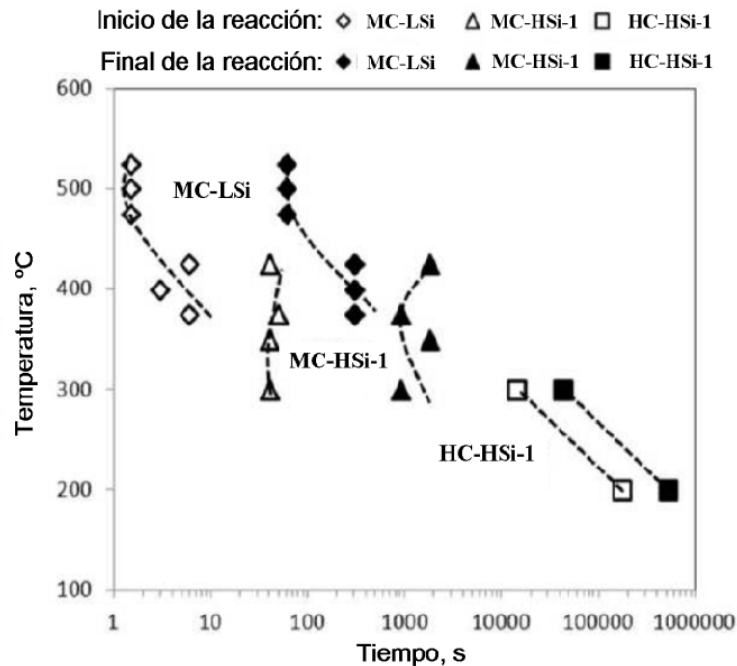


Fig. 38- Tiempos de inicio y final de la transformación bainítica a distintas temperaturas. El tiempo de comienzo corresponde al de formación de la cantidad mínima necesaria para ser detectado (fracción del 0,01), el tiempo final corresponde al momento en el que no se detecta cambio en la fracción de volumen.

El contenido en C de la ferrita bainítica medido mediante tomografía de sonda atómica para distintas temperaturas de transformación en los aceros MC-LSi, MC-HSi y HC-HSi-1 se muestra en la Fig. 39. Los resultados indican que no hay un cambio brusco del contenido de C en la ferrita bainítica que pudiera indicar una diferencia en el mecanismo de crecimiento de la bainita entre temperaturas altas y bajas de transformación. Estos resultados confirman que la ferrita bainítica crece sobresaturada en C independientemente de la temperatura de la transformación y la velocidad de reacción. Sin embargo a medida que la temperatura de transformación aumenta, se facilita la difusión del C y todos aquellos procesos secundarios que tienen lugar durante la reacción y que contribuyen a la descarburación de la ferrita.

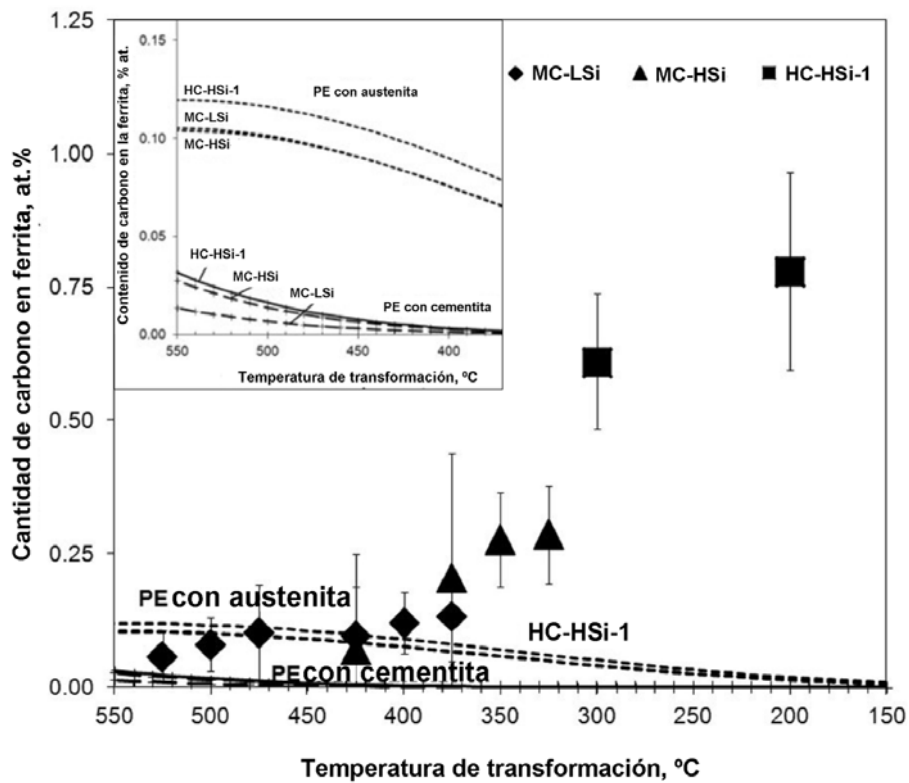


Fig. 39- Contenido en C en la ferrita bainítica en función de la temperatura de transformación. La frontera de fase propia del paraequilibrio (PE) entre la ferrita y la austenita, y la propia de ferrita y cementita se han calculado con software comercial disponible en combinación con SGSOL-SGTE Solution Database 3.0 [102].

Por otro lado, los resultados de la Fig. 39 no muestran una diferencia significativa entre los aceros que transforman a bainita en presencia y en ausencia de precipitación de cementita. De este modo, la formación de las diferentes morfologías de bainita se debe a la competición entre las cinéticas de dos procesos simultáneos y controlados por la difusión del C, la redistribución de C de la ferrita a la austenita y la precipitación de cementita en ferrita.

4.1.2- Procesos secundarios que tienen lugar durante la reacción bainítica.

Los resultados de la medida del contenido en C en la ferrita durante la transformación bainítica a distintas temperaturas, ha permitido demostrar que el crecimiento de la ferrita bainítica tiene lugar adifusionalmente cómo el de la transformación martensítica. Sin embargo, durante la reacción bainítica tienen lugar otros procesos secundarios como la acomodación plástica de austenita y la precipitación de carburos que añaden complejidad a la naturaleza de la transformación bainítica.

Acomodación plástica de la austenita y atrapamiento de carbono

La alta densidad de dislocaciones observadas en microestructuras bainíticas como las que se muestran en la Fig. 40 se atribuye al hecho de que la deformación de forma asociada a la transformación bainítica es acomodada, al menos parcialmente, mediante la relajación plástica de la austenita adyacente. Observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de pletina caliente [106] mostraron que el crecimiento de bainita está acompañado por la formación de dislocaciones en el interior y alrededores de la ferrita bainita.

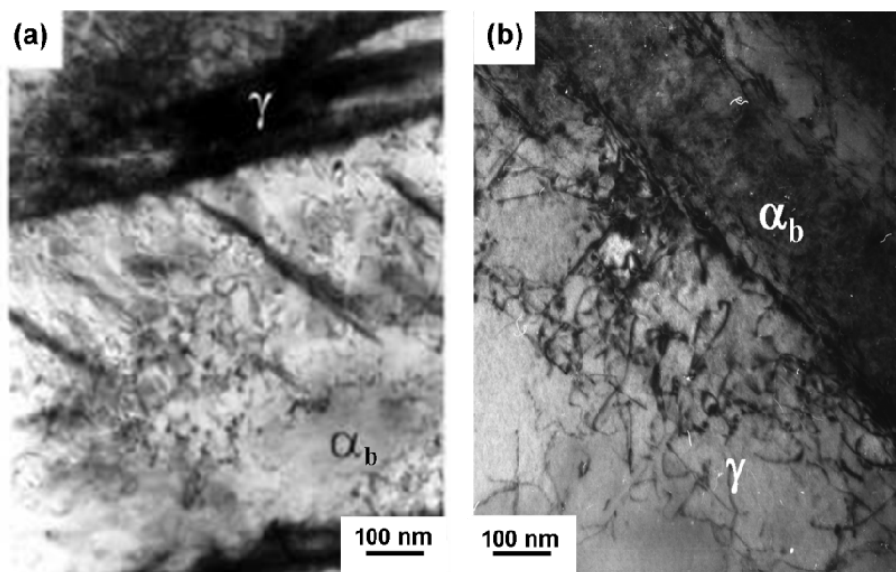


Fig. 40- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión que ilustran marañas de dislocaciones en microestructuras bainíticas en el acero MC-HSi: (a) 425 °C durante 1800 s ; (b) 300°C durante 3 días; donde α_b corresponde a ferrita bainítica; γ es austenita.

En este trabajo, se determinó la densidad de dislocaciones en la ferrita y la austenita de microestructuras bainíticas mediante TEM en el acero HC-HSi-1 transformado a 300 °C. Complementariamente, la segregación de C en las dislocaciones en el interior de la ferrita bainítica ha sido determinada mediante tomografía de sonda atómica, revelando aspectos fundamentales de la transformación bainítica en aceros avanzados.

La densidad local de dislocaciones fue medida en varias placas de ferrita bainítica a lo largo de líneas paralelas (cinco medidas por línea) trazadas a diferentes distancias de la intercara ferrita/austenita (en el eje central de las placas, cerca de la intercara, y en una zona intermedia) sobre imágenes de TEM en campo oscuro como se ilustra en la Fig. 41. La existencia de marañas de dislocaciones tanto en la ferrita bainítica como en la

austenita circundante es evidente en ambas micrografías. La densidad de dislocaciones en diferentes placas de ferrita bainítica se representan en la Fig. 42 en función de la distancia al eje central de la placa. Las diferentes series de datos corresponden a varias placas de ferrita bainítica (1, 2, 3...) observadas en diferentes imágenes en campo oscuro (imágenes de TEM número 067, 129...).

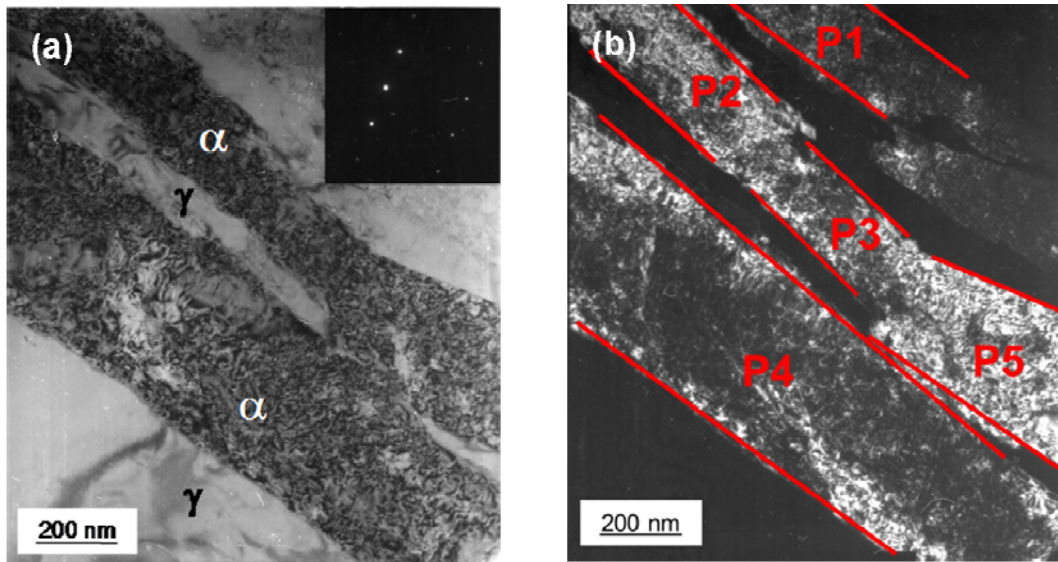


Fig. 41- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de: (a) campo claro y (b) campo oscuro muestran las marañas de dislocaciones en la ferrita bainítica y en la austenita retenida. Las líneas rojas indican la posición de la intercara. P# se refiere a las placas bainíticas analizadas en esta micrografía.

Los resultados revelan que cinco de las ocho placas bainíticas estudiadas muestran una distribución homogénea de densidad de dislocaciones (Fig. 42.a) con un valor medio de $(0,51 \pm 0,27) 10^{15} \text{ m}^{-2}$. Este valor es ligeramente más bajo que el medido por otros autores para microestructuras bainíticas y martensíticas, como se muestra en la Tabla 6 [84,89,107,108]. Dichas diferencias de magnitud se pueden atribuir no solo a las diferencias composicionales, sino principalmente, a las técnicas usadas. Por ejemplo, las medidas llevadas a cabo mediante difracción de rayos X incluyen zonas como las fronteras de grano de ángulo bajo que acumulan una mayor densidad de dislocaciones.

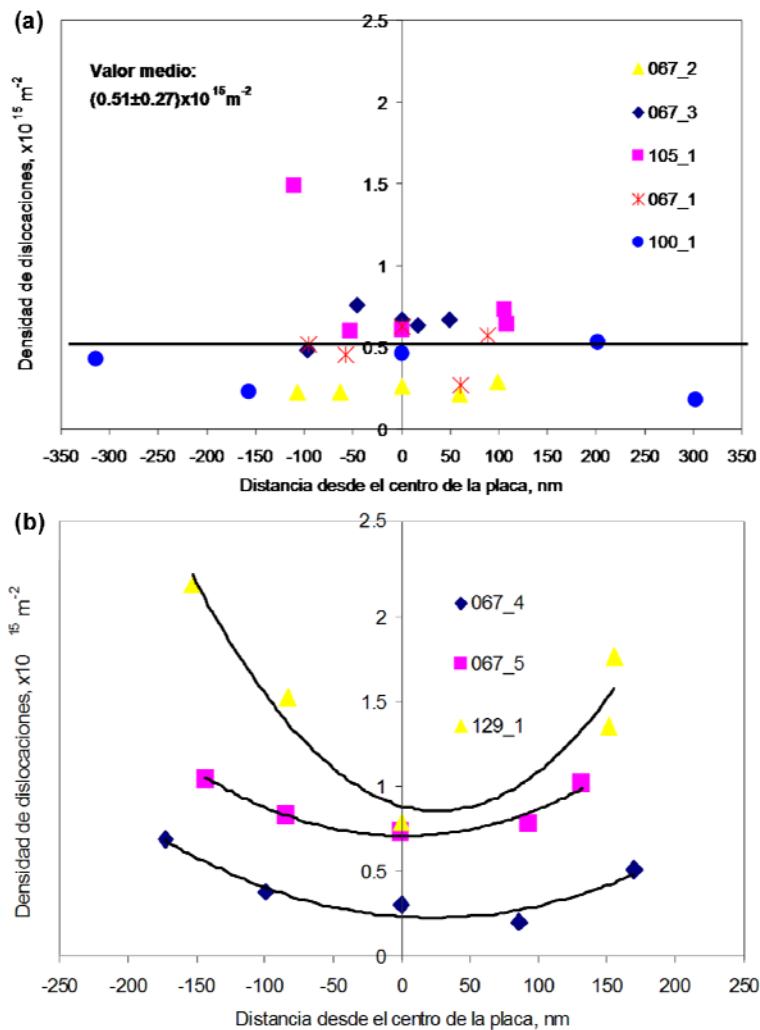


Fig. 42- (a) Distribución homogénea y (b) no homogénea de la densidad local de dislocaciones medida en varias placas de ferrita bainítica a largo de líneas paralelas trazadas en el eje central de las placas, cerca de la intercara, y en una zona intermedia sobre imágenes de TEM en campo oscuro

Sin embargo, tres de las placas bainíticas exhiben un aumento progresivo en la densidad de dislocaciones a medida que la intercara se encuentra más próxima (ver Fig. 42.b). Las dislocaciones de la región central de estas placas son el resultado de la deformación de plano invariante en los primeros estados del crecimiento de la bainita. Mientras que la mayor densidad de dislocaciones en las proximidades de la intercara austenita/ferrita se relaciona con la deformación plástica que se produce en la austenita circundante, la cual es necesaria para acomodar la deformación debida a la transformación [32].

Por ello, es razonable pensar que las placas de ferrita bainítica que presentan diferente distribución de dislocaciones se encuentran en estadios diferentes de la transformación. Al principio de la transformación, las placas de ferrita crecen a partir de una austenita

libre de dislocaciones. Sin embargo, a medida que transcurre la transformación, la austenita acomoda la deformación asociada a la formación displaciva de ferrita bainítica generando numerosas dislocaciones en los alrededores de la intercara que pueden detener el crecimiento de la placa. También puede darse la circunstancia de que la intercara de transformación sobrepase estas regiones de tal forma que la ferrita bainítica irá *heredando* las dislocaciones de la austenita.

Tabla 6- Valores de densidad media de dislocaciones en microestructuras martensíticas y bainíticas medidas en este trabajo y reportadas en la literatura.

Fase / Microestructura	Densidad de dislocaciones, $\times 10^{15} \text{m}^{-2}$	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$	Técnica	Ref.
Austenita retenida	$0,18 \pm 0,02$	300	TEM	Epígrafe 3.3
Ferrita bainítica	$0,51 \pm 0,27$	300	TEM	Epígrafe 3.3
Bainita	$4,50 \pm 1,71$	200	XRD	Ref [84]
	$3,97 \pm 1,63$	200		Ref [84]
	$3,24 \pm 1,49$	250		Ref [84]
	$3,24 \pm 1,49$	250		Ref [84]
	$2,15 \pm 1,22$	300		Ref. [84]
	$1,55 \pm 1,03$	300		Ref. [84]
	$1,07 \pm 0,15$	250		Ref [107]
	$7,43 \pm 1,12$	300		Ref [107]
Martensita	$4,11 \pm 0,71$	300	TEM	Ref [107]
	$3,29 \pm 0,58$	375		Ref [107]
Bainita + Martensita	3,01	300	Modelo empírico	Ref [108]
	4,11	357		
	7,46	200		
	7,40	300		
	3,77	400		

Es importante matizar el término *herencia* de dislocaciones (*inheritance* en la literatura inglesa), ya que no se puede asegurar que las dislocaciones observadas en la ferrita son dislocaciones que provienen de la austenita deformada, y que éstas no se ven afectadas por el paso de la intercara. El fenómeno de *herencia* de dislocaciones ha sido documentado en la transformación austenita-martensita por numerosos autores desde los años 60 [109- 112]. Es conocido que entre la martensita y la austenita existe una relación de orientación tal que los planos de deslizamiento $\{110\}_{\text{bct}}$ y $\{111\}_{\text{fcc}}$ son paralelos y con un desajuste muy pequeño, lo cual, cristalográficamente, hace posible el movimiento de las dislocaciones desde la austenita hacia la martensita a través de la intercara de crecimiento [113].

Como ya se ha mostrado, entre la ferrita bainítica y la austenita se cumplen los mismos tipos de relaciones de orientación que en la transformación martensítica. La Fig. 43 verifica experimentalmente que una dislocación en austenita puede ser *heredada* por la ferrita tras el avance de la intercara. Para ello es necesario que tanto la ferrita como la austenita sean visibles al mismo tiempo en una imagen de TEM en campo oscuro seleccionando en el patrón de difracción las reflexiones correspondientes a planos coincidentes en ambas redes, como por ejemplo el punto correspondiente a los planos $\{110\}_{bcc}$ y $\{111\}_{fcc}$. De esta manera, las dislocaciones de la austenita y la ferrita bainítica son visibles al mismo tiempo en una imagen de campo oscuro como muestra la Fig. 43c.

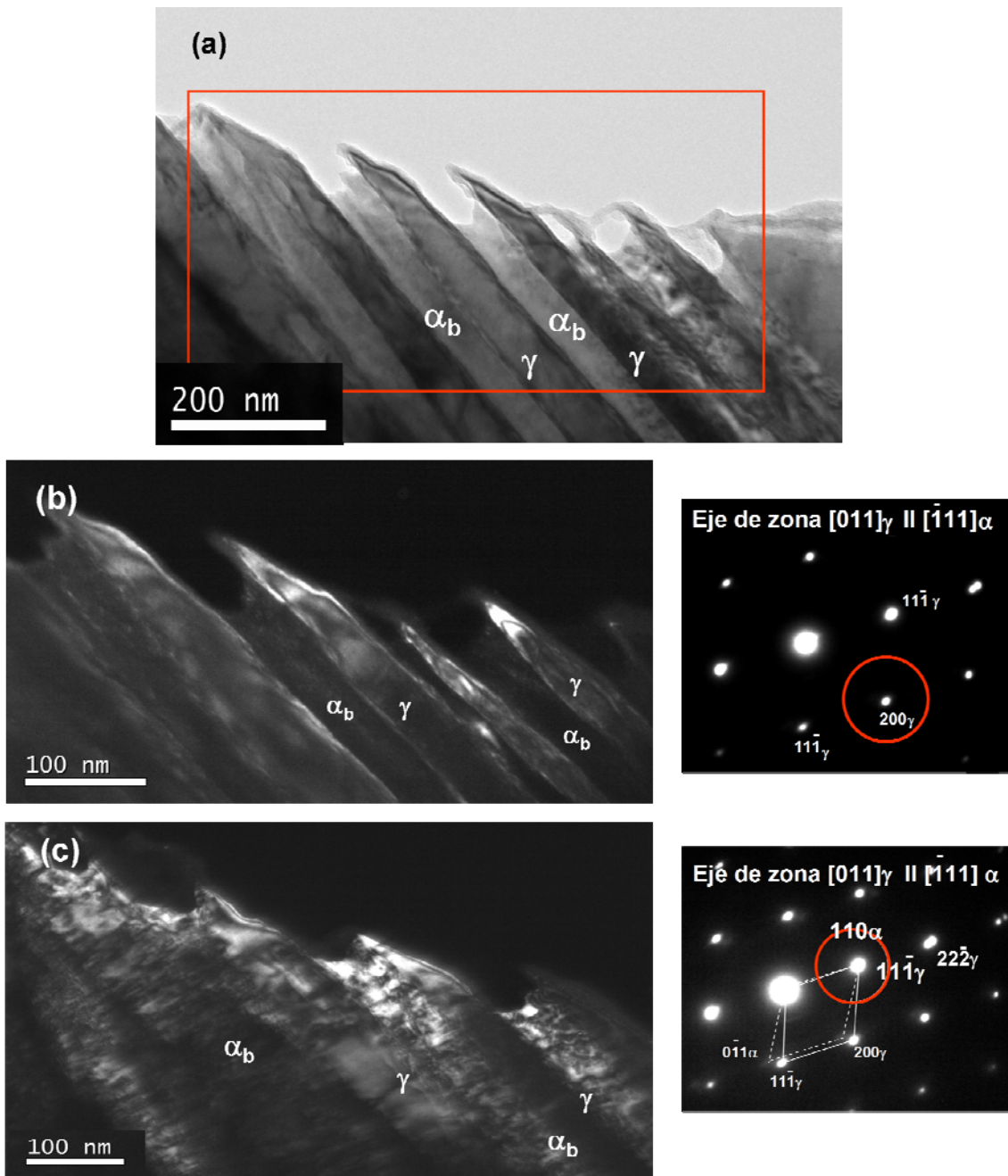


Fig. 43- Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del acero HC-HSi que transforma a 200°C durante 10 días: (a) en campo claro; (b) en campo oscuro de la austenita, junto con el patrón de difracción para la dirección del haz $z \approx [011]_{\gamma}$; (c) en campo oscuro de la ferrita y la austenita, junto con el patrón de difracción de austenita y ferrita para la dirección del haz $z \approx [011]_{\gamma} \parallel [-111]_{\alpha}$ centrado en las reflexiones coincidentes en ambas redes $\{110\}_{\text{bcc}}$ y $\{111\}_{\text{fcc}}$; para la dirección del haz.

La presencia de dislocaciones a ambos lados de la intercara ferrita-austenita hace que durante el proceso de redistribución del C, parte del mismo quede atrapado en dislocaciones. La segregación de C en las dislocaciones en el interior de la ferrita bainítica ha sido observada mediante tomografía de sonda atómica en el acero HC-HSi-

1 transformado a 200 °C durante 6 días. La superficie de isoconcentración 10 % at. C de la Fig. 44 indica la presencia de una región rica en C alrededor de una dislocación en la ferrita. El histograma de proximidad a lo largo de la dislocación (Fig. 44.c) demuestra que la dislocación sólo atrapa C, como sugirieron Kalish y Cohen [114].

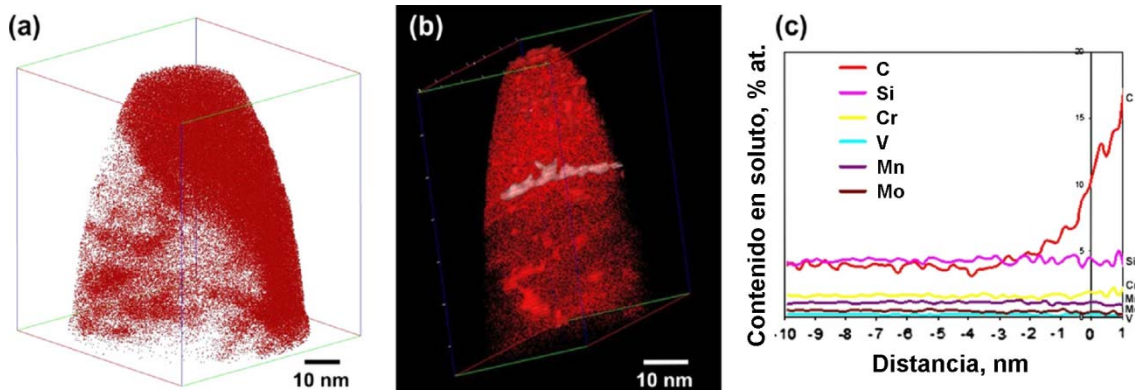


Fig. 44- (a) Mapa atómico de C, (b) superficie de isoconcentración 10 % at. C superpuesta al mapa atómico de C girado para su análisis; (c) histograma de proximidad de la dislocación mostrada en (b) en las cercanías de la intercara ferrita/austenita después de la transformación a 200 °C durante 6 días en el acero HC-HSi-1.

El contenido medio de C en la atmósfera de Cottrell se estimó en $14,0 \pm 2,2$ % at. Este valor es muy superior a valores experimentales ($7,4 \pm 0,1$ % at. C) determinados con anterioridad en el mismo acero [115]. Wilde *et al.* [116] observaron un máximo en la concentración de C en el interior de la dislocación del 8 % at. C en una muestra templada y envejecida a temperatura ambiente de una aleación Fe-C. La Tabla 7 muestra el contenido en C de diferentes dislocaciones analizadas mediante tomografía de sonda atómica en los aceros MC-LSi, MC-HSi y HC-HSi-1 a diferentes temperaturas de transformación. Dichos valores varían entre 6-16 % at. aproximadamente, sin una correlación clara con la temperatura de transformación, ni con el contenido en C del acero. Pereloma *et al.* [117] sugirieron que la extensión de la segregación de soluto atrapado en una dislocación depende de su posición con respecto a otros defectos. Si la dislocación puede consumir todo el soluto de un área mayor, la atmósfera de Cottrell será mayor y con un mayor contenido en C. Por otro lado, Cochardt *et al.* estimaron que una dislocación de tipo helicoidal sería capaz de retener el doble de átomos de C que una dislocación en arista [118]. Desafortunadamente, mediante la técnica de tomografía de sonda atómica no se dispone de la información cristalográfica necesaria para determinar la naturaleza de las dislocaciones analizadas en la Tabla 7.

Tabla 7- C atrapado en dislocaciones determinado mediante tomografía de sonda atómica.

Acero	Temperatura de transformación	C atrapado en dislocaciones, % at.
MC-LSi	525 °C	11,0 ± 1,6
		10,0 ± 1,6
		14,3 ± 2,4
		12,2 ± 0,4
		9,6 ± 2,9
		14,4 ± 2,9
MC-HSi	350 °C	13,0 ± 1,7
		16,3 ± 2,9
		14,0 ± 2,2
		7,4 ± 0,1
		7,4 ± 2,6
HC-HSi-1	200 °C	11,0 ± 1,6
		10,0 ± 1,6
		14,3 ± 2,4

La relajación plástica de la austenita durante la transformación bainítica puede también evidenciarse por la presencia de maclas de acomodación en la austenita como revela la imagen de TEM en campo claro de la Fig. 45.a. Se denominan maclas de acomodación para distinguirlas de las maclas de transformación características de la transformación martensítica. Dichas maclas son de aspecto lenticular, con un espesor aproximado de 2-10 nm. El correspondiente patrón de difracción de la Fig. 45.b confirma que la ferrita obedece a una relación de orientación K-S con la austenita y la posible *herencia* del maclado de la austenita, algo que ya fue observado por Zhang y Kelly [119] para un acero bainítico nanocristalino, usando patrones de Kikuchi de difracción de haz convergente en microscopía TEM. Por otro lado, Sandvik y Nevalainen [120] demostraron que la austenita adyacente a la ferrita bainítica sufre deformación por maclado y la densidad de maclas aumenta cuando la temperatura de transformación disminuye.

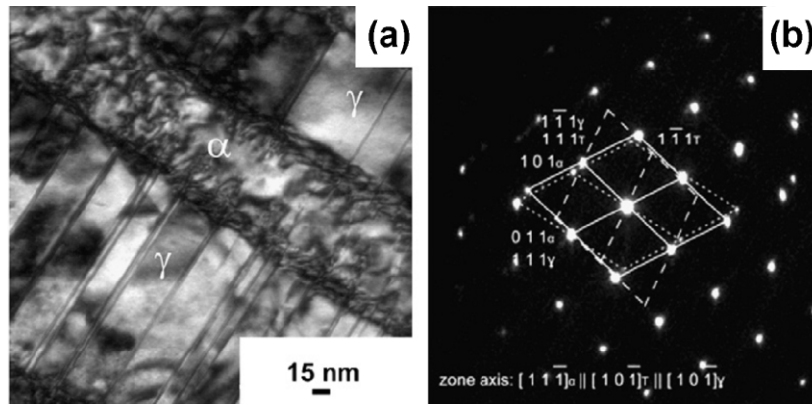


Fig.45- (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión en campo claro de maclas de acomodación en la austenita en el acero HC-HSi-2 transformado a 200°C durante 10 días; (b) patrón de difracción correspondiente. α es ferrita bainítica y γ es austenita.

En la imagen de TEM de alta resolución de la Fig. 46.a, se muestra una macla nanoescala en las proximidades de la intercara ferrita-austenita que mantiene una relación de orientación cercana a la relación K-S. En la imagen se identifica la cizalla de la red desde $\{111\}_\gamma$ a $\{101\}_\alpha$ con un ángulo de cizalla de $10,5^\circ$. El esquema de la Fig. 46.b ilustra la deformación de la red resultante de un desplazamiento de $10,5^\circ$ de austenita a ferrita bajo una relación de orientación tipo K-S. Este ángulo es comparable al que se observa por maclado en la intercara. Es más, la deformación por maclado se ha identificado como del tipo $\{1-11\} \langle 121 \rangle$. Se ha sugerido que estos defectos son indicativos de acomodación por deslizamiento en $\{1-11\}_\gamma$ [12]. Kang *et al.* [121] también observaron defectos $\{1-11\}_\gamma$ durante la transformación bainítica mediante la observación in situ con TEM usando pletina caliente.

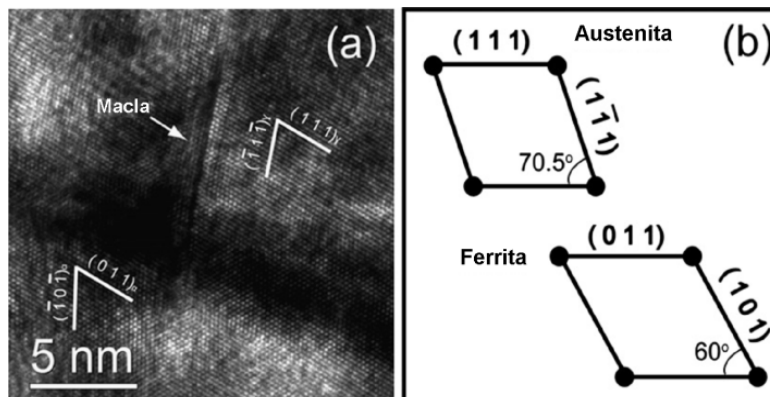


Fig. 46- Imagen de alta resolución de microscopía TEM de una macla nanométrica en la intercara austenita/ferrita del acero HC-HSi-3 transformado a 200 °C durante 10 días; (b) esquema de la correspondencia de la red de austenita en la proyección [10-1] y en la ferrita bainítica en la proyección [11-1].

Al igual que las dislocaciones, las maclas próximas a la intercara suponen un espacio libre en la red capaz de atrapar cantidades significativas de C durante el proceso de redistribución de C que tiene lugar tras el crecimiento de la ferrita bainítica. El mapa atómico de C de la Fig. 47 muestra un bloque de austenita con un contenido en ~ 5 % at. C con finas franjas paralelas segregadas hasta ~ 10 % at. C. Dichas franjas coinciden en espesor con las maclas observadas mediante TEM y mostradas en la Fig.45.a. Timokhina *et al.* [122] también detectaron maclas con segregación en C (hasta 6,5 % at.) en un acero TRIP convencional.

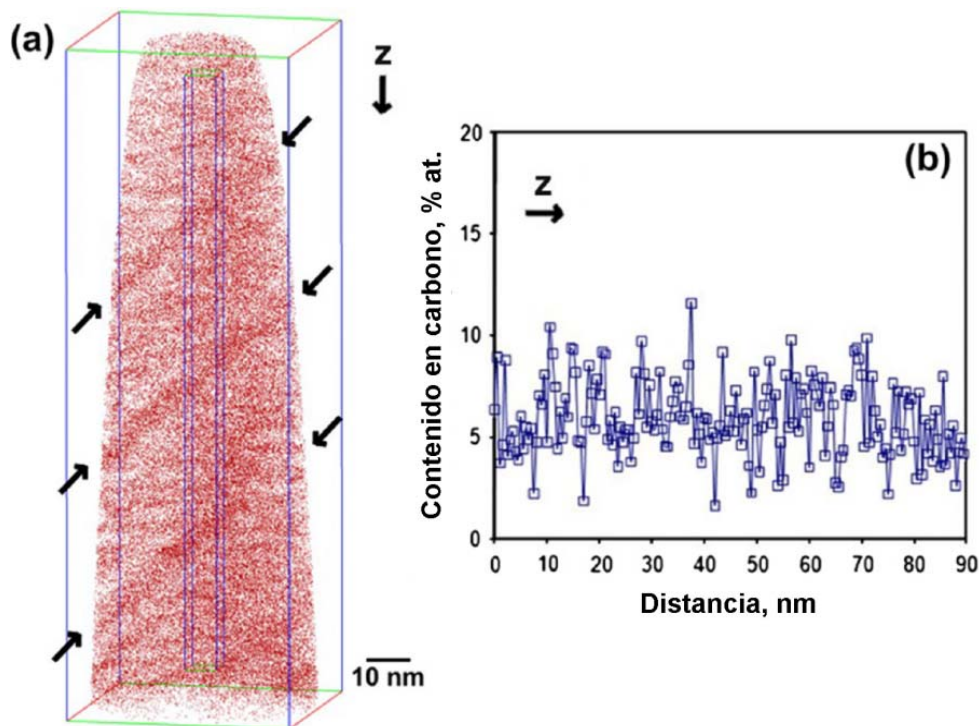


Fig.47 – (a) Mapa atómico de C; (b) perfil de concentración a lo largo del eje z donde se muestra la segregación de C en maclas (señaladas con flechas) en austenita en el acero HC-HSi-1 transformado a 200 °C durante 2 días.

Procesos de precipitación durante la transformación bainítica.

La presencia de defectos próximos a la intercara ferrita-austenita y el atrapamiento de C en los mismos se ha revelado como un factor importante en todos aquellos procesos que contribuyen a la descarburación de la ferrita sobresaturada en C, ya que pueden alterar el ritmo de enriquecimiento de la austenita adyacente y los procesos de precipitación durante la transformación bainítica. Cocharadt *et al.* [118] determinaron que la energía máxima de interacción a una distancia de un vector de Burgers entre un átomo de C y

una dislocación, helicoidal o en arista, es de 0,75 eV, mientras que la energía de enlace del C en la cementita es sólo de 0,5 eV. Esto significa que los átomos de C se encuentran más estables atrapados en una dislocación que formando parte de la red cristalina de la cementita. En este sentido, en este trabajo se ha analizado a nivel atómico los procesos de precipitación que tienen lugar durante la transformación bainítica y el papel que juegan las dislocaciones en dichos procesos.

La Fig. 48 muestra el contenido en C de diferentes partículas analizadas mediante tomografía de sonda atómica en los aceros MC-LSi, MC-HSi y HC-HSi-1 transformados a diferentes temperaturas. La naturaleza de las partículas se identifica en función del contenido en C determinado mediante perfiles de concentración [123]. Así precipitados con un contenido en C aproximado de entre 11-16 % at. y donde no hay evidencias de distribución de sustitucionales como el ejemplo que se ilustra en la Fig. 49, se asocian a carburos metaestables Fe_8C . Estas partículas recuerdan a los clusters de C que se forman durante el envejecimiento natural de microestructuras martensíticas de aleaciones Fe-Ni-C [103].

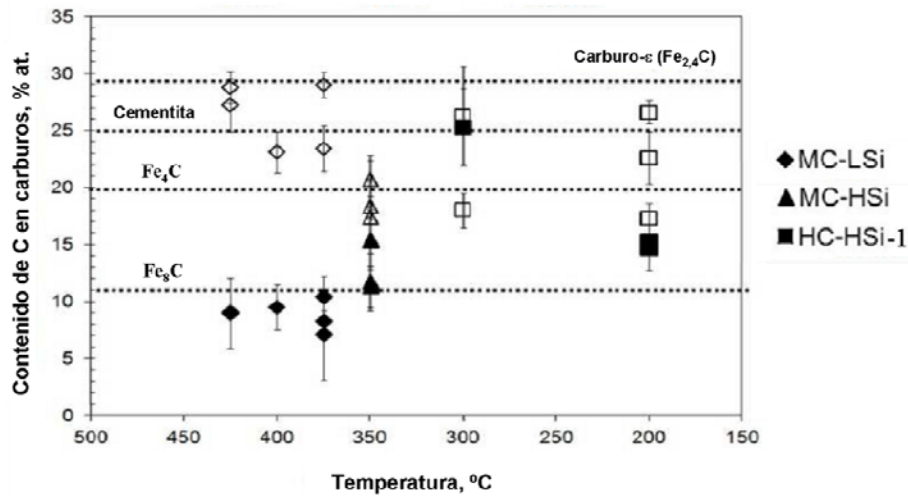


Fig. 48- Contenido en C de diferentes partículas analizadas mediante tomografía de sonda atómica en los aceros MC-LSi, MC-HSi y HC-HSi-1 transformados a diferentes temperaturas. Los símbolos rellenos indican que no hay reparto de elementos sustitucionales, tales como Si, Cr, y Mo, a lo largo de la intercara ferrita/partícula.

Taylor *et al.* [104] explicaron la formación de estas regiones por un mecanismo de descomposición espínodal, sin embargo no descartaron la posibilidad de que dichas fluctuaciones en composición pudieran estar relacionadas con la segregación de soluto en dislocaciones presentes en la microestructura antes de que tuviera lugar el

envejecimiento de las mismas. Independientemente del proceso de formación, Taylor *et al.* [105] identificaron dichas regiones como los lugares de nucleación para la formación de carburos de transición ϵ o cementita, θ , en estadios posteriores de revenido.

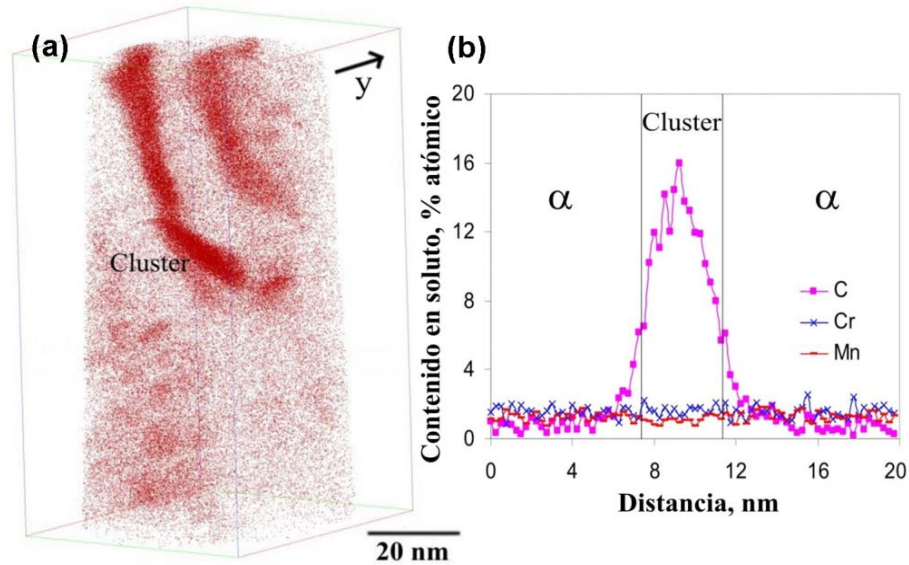


Fig. 49- (a) Mapa atómico de C y (b) perfil de concentración de un cluster de C detectado en la ferrita en el acero HC-HSi-1 transformado a 200°C durante 10 días. α es ferrita.

Las partículas con un contenido de 17-26 % at. en la Fig. 48 corresponden a carburos metaestables Fe_4C y/o cementita (Fe_3C). Desafortunadamente mediante la técnica de tomografía de sonda atómica no disponemos de la información cristalográfica necesaria para poder discriminar entre ambos carburos de Fe. Sin embargo, aquellas partículas que muestran evidencias de distribución de elementos sustitucionales (símbolos huecos) se identifican como cementita aunque su contenido en C sea ligeramente inferior a 25 at. % (ver ejemplo en Fig. 50). Ello es debido a la pequeña subestimación sistemática del C derivada de la asignación del pico de C a 12Da en el espectro m/n exclusivamente para iones C^+ , obviando la presencia de iones C_2^{++} como se observa en la Fig.31 [123,124].

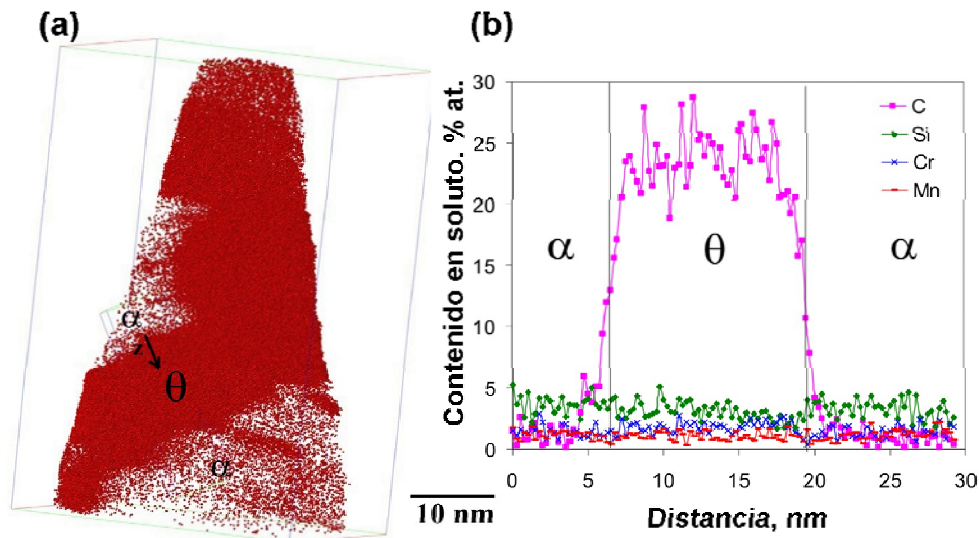


Fig. 50 (a) Mapa atómico de C y (b) perfil de concentración de C y Si de una partícula de cementita precipitada en la ferrita en el acero HC-HSi-1 transformado a 200°C durante 10 días. α es ferrita y θ es cementita.

Por último, partículas con un contenido en C entre 27-30 % at. y distribución de elementos sustitucionales se identifican como carburo- ε ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$). La Fig. 51 muestra la composición de un carburo- ε precipitado en ferrita en el acero MC-LSi transformado a 425 °C durante 180 s.

Zhu y colaboradores [125] también observaron mediante tomografía de sonda atómica la presencia de clusters de C en los estados iniciales del revenido de la martensita y previamente a la formación del carburo- ε . Mediante TEM se confirmó que dichas regiones enriquecidas en C presentaban una subestructura formada de estrías muy finas, similar a las observadas en carburos- ε ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$) en la aleación Fe-25Ni-0,4C, tras un revenido a 150 °C durante 1h. Zhu *et al.* concluyeron que los *clusters* de C podrían originarse a partir de faltas de apilamiento y que tales estrías contribuirían a la relajación de tensiones durante la transformación. En este sentido, las maclas observadas en la Fig.47 corroboran este supuesto, confirmando que los defectos asociados a la deformación plástica no sólo retienen parte del C que debería redistribuirse desde la ferrita sobresaturada a la austenita circundante una vez terminada la transformación, sino que además, desempeña un papel fundamental en la secuencia de precipitación de carburos durante la transformación bainítica.

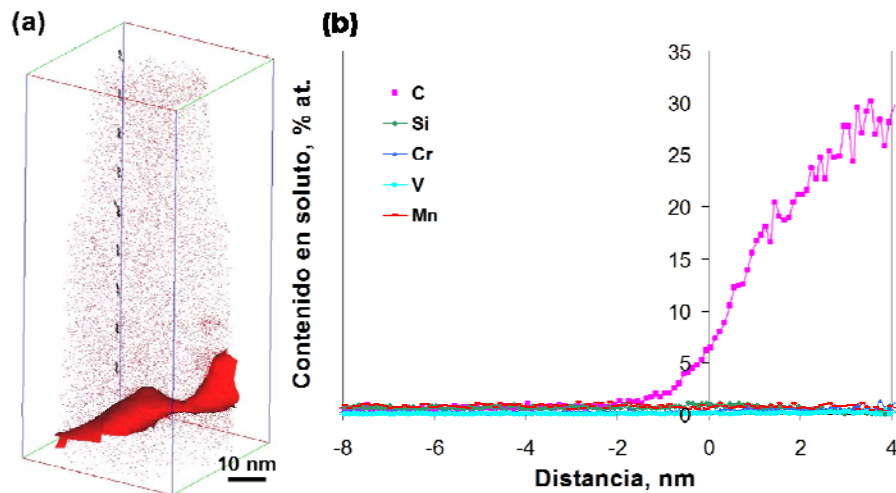


Fig. 51 (a) Superficie de isoconcentración 5 % at. C superpuesta al mapa atómico de C; y (b) histograma de proximidad de la partícula precipitada en la ferrita bainítica después de la transformación a 425°C durante 180 s en el acero MC-LSi.

Matas y Hehemann [126] ya sugirieron que durante la formación de bainita inferior la cementita nuclea y crece en la ferrita sobresaturada en C mediante un proceso idéntico al revenido de la martensita, de tal forma que inicialmente se forma carburo- ϵ y posteriormente es reemplazado por cementita. De forma análoga al revenido de la martensita, la Fig. 48 muestra la presencia de carburo- ϵ y cementita durante la formación de bainita en el acero MC-LSi a las temperaturas más altas de transformación. El proceso de transición del carburo- ϵ a cementita durante el revenido de la martensita se retrasa a temperaturas bajas de revenido, aunque también se ve afectado por la composición del acero [127]. De hecho, un elevado contenido en Si, retrasa la precipitación de cementita durante el revenido de la martensita. Sin embargo, en este trabajo, no se ha detectado carburo- ϵ en los aceros con un alto contenido en Si (ver datos de MC-HSi en Fig. 48) y a las temperaturas más bajas de transformación. La presencia de cementita en lugar de carburo- ϵ en la bainita, sólo puede explicarse por el aumento de la densidad de dislocaciones en la microestructura a medida que se reduce la temperatura de transformación. El atrapamiento de C en defectos, reduce la cantidad disponible para la formación de carburos y por tanto altera la secuencia de precipitación durante la transformación bainítica [114].

4.2. Parámetros microestructurales que controlan las propiedades de nuevo aceros bainíticos.

Es evidente que el término bainita describe una gran variedad de microestructuras complejas, lo que hace posible que pequeñas variaciones en las condiciones de los tratamientos produzcan diferencias significativas en sus propiedades mecánicas. La diversidad de morfologías de bainita conocidas y la complejidad de la microestructura ha dado lugar a múltiples descripciones y diferentes terminologías en la literatura, lo que ha conducido a cierta confusión. En la Fig. 52 se muestra un diagrama de transformación de enfriamiento continuo (CCT) típico de aceros bainíticos y la clasificación de las diferentes morfologías de bainita identificadas por Zajac *et al.* [128] en aceros comerciales. Dependiendo de la temperatura de transformación y atendiendo a la naturaleza de las segundas fases que conforman, junto con la ferrita, las plumas bainíticas, podemos distinguir tres morfologías diferentes de bainita: bainita granular, bainita superior y bainita inferior [24]. Cuando las sub-unidades de ferrita bainítica contienen precipitados de cementita en su interior, la bainita se denomina bainita inferior. Si por el contrario, la cementita precipita entre las placas o láminas de ferrita, y el interior de las mismas está libre de carburos, la microestructura bainítica se denomina bainita superior. La bainita granular está formada por granos quasi-equiaxiales de ferrita y constituyente M/A (martensita/austenita).

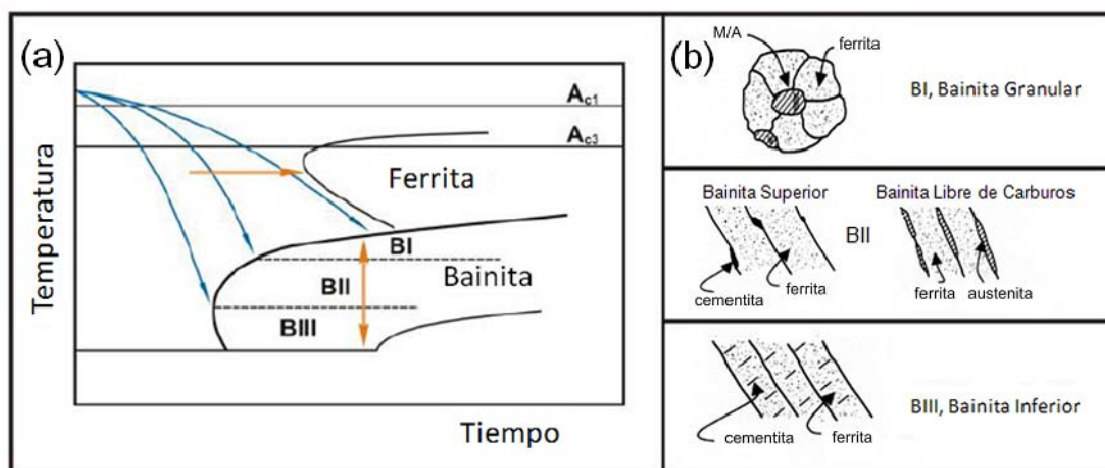


Fig. 52- (a) Diagrama de transformación de enfriamiento continuo (CCT) y (b) clasificación de las diferentes morfologías de bainita identificadas en aceros comerciales.

Ya se adelantó que, en la práctica, los aceros bainíticos convencionales no presentan una buena combinación de resistencia y tenacidad, debido a los efectos perjudiciales que produce en la tenacidad del acero la presencia de partículas groseras de cementita en la microestructura bainítica. Sin embargo, si el acero contiene en su composición una cantidad suficiente de elementos inhibidores de la formación de cementita (como Si o Al), entonces es posible suprimir la precipitación de cementita en austenita durante la transformación, de tal forma que se obtendría una microestructura de bainita superior compuesta exclusivamente de ferrita bainítica y austenita retenida, definida como bainita libre de carburos (ver esquema de la Fig. 52). La bainita libre de carburos puede contener martensita, si la austenita residual es capaz de transformarse durante el enfriamiento a temperatura ambiente. Micrografías de bainita libre de carburos se han mostrado en secciones anteriores (ver por ejemplo Fig. 4).

La contribución principal a la resistencia de microestructuras bainíticas proviene del tamaño extremadamente fino de las placas de ferrita bainítica, las cuales presentan unas dimensiones medias de 10 μm de longitud y 0,2 μm de espesor, lo que supone un recorrido libre medio para el deslizamiento de dislocaciones realmente pequeño [129]. Sin embargo, es difícil evaluar el efecto de la austenita retenida en la resistencia a la tracción de aceros bainíticos libres de carburos. Cualitativamente, podemos decir que la austenita afecta a la resistencia de diferentes maneras; por una parte, puede transformarse a martensita durante el enfriamiento y así elevar la resistencia de la microestructura; por otro lado, las láminas de austenita retenida entre las placas de ferrita bainítica pueden aumentar la resistencia al transformarse en martensita durante un ensayo de tracción, como consecuencia de un fenómeno de transformación martensítica inducida por deformación. En otro orden de ideas, la austenita retenida aumenta el coeficiente de endurecimiento por deformación del acero. Su presencia, unido a la gran densidad de dislocaciones, habitual en estas microestructuras, explica la baja relación $R_{p0,2}/R_m$ de estos aceros [130].

El alargamiento de aceros bainíticos libres de carburos está controlado principalmente por la fracción en volumen de austenita retenida [120]. La austenita es una fase más dúctil que la ferrita bainítica, por lo que es lógico que su presencia favorezca la ductilidad del material, tanto más, cuanto más austenita en forma de láminas se distribuye homogéneamente entre las placas de ferrita bainítica. Por el contrario, la presencia de austenita en forma de bloques entre las plumas de bainita afectará desfavorablemente tanto al alargamiento como a la resistencia máxima del material.

De igual forma, la tenacidad de aceros bainíticos libres de carburos mejora considerablemente cuanto mayor es la fracción de volumen de bainita presente en la microestructura, en otras palabras, cuanto menor es la cantidad de martensita y de austenita en forma de bloques y, en general, cuanto mayor es la estabilidad de la austenita retenida. Los altos niveles de tenacidad de estos nuevos aceros bainíticos, comparables incluso a los de aceros *maraging*, se atribuye a la presencia en la microestructura de láminas delgadas de austenita retenida, térmica y mecánicamente estable. El papel de la austenita retenida es el de refinar el tamaño de grano efectivo para la fractura y dificultar la propagación de grietas [131].

La identificación de nuevas morfologías bainíticas y sus particularidades, como la diferente densidad de dislocaciones de la matriz o la presencia de diferentes segundas fases, hace que no sea siempre evidente la relación entre la microestructura y las propiedades mecánicas, especialmente la tenacidad, de nuevos aceros bainíticos. Aceros bainíticos de baja aleación enfriados en continuo transforman a bainita granular (ver esquema de la Fig. 52), la cual se revela en el microscopio electrónico de barrido (en adelante SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) como estructuras groseras de granos de ferrita rodeando islotes de constituyente M/A. La Fig. 53 muestra micrografías óptica y electrónica de estas microestructuras. Estos granos groseros de ferrita en realidad están compuestos de subunidades de ferrita bainítica separados por láminas delgadas de austenita retenida sólo visible bajo TEM. En la micrografía óptica (Fig. 53.a), las regiones más claras corresponden a granos más o menos equiáxicos de ferrita; y las regiones oscuras corresponden a granos M/A, aunque la resolución del microscopio óptico es insuficiente para identificar dicho constituyente. En la imágenes de electrones secundarios de microscopía SEM (Fig. 53.b), el constituyente M/A se identifica cómo las regiones o granos de mayor relieve y con bordes claros, mientras que la fase más oscura y de menor relieve corresponde a la ferrita. En la sección 4.2.1 de este trabajo de tesis se determinan los parámetros microestructurales que controlan las propiedades de tenacidad de aceros de baja aleación con diferentes morfologías de bainita (Fig. 52).

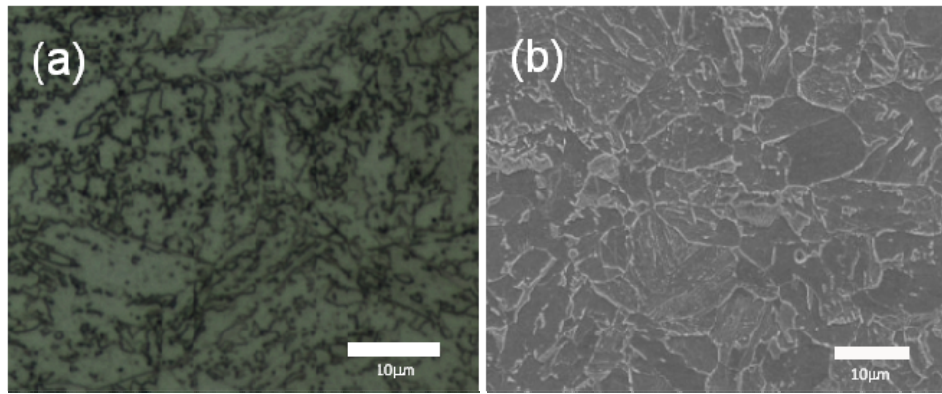


Fig. 53- (a) Micrografía óptica (siendo la ferrita la fase más clara) y (b) electrónica de barrido (siendo la ferrita la fase deprimida en el relieve u oscura), mostrando una microestructura bainítica mayoritariamente con morfología tipo granular.

En microestructuras bainíticas libres de carburos de aceros aleados con Si, Mn y Cr es común observar la presencia de bandas muy orientadas de martensita, tal y como muestra la micrografía óptica de la Fig. 54. Estas bandas están asociadas a la redistribución no homogénea de soluto durante la solidificación. La aparición de este bandeo microestructural introduce cierto grado de anisotropía en el material que conduce a que sus propiedades mecánicas sean diferentes en función del grado de bandeo y dependiendo de la dirección que se considere, longitudinal o transversal respecto a la de deformación [132,133]. Por consiguiente, la presencia de bandas no es deseable, ya que limita el conocimiento de la respuesta del material frente a un determinado esfuerzo. Así pues, interesa eliminar la anisotropía debida al fenómeno del bandeo microestructural, de efectos especialmente nocivos en la chapa de acero para automóvil por la significativa reducción de sus propiedades de conformabilidad. En la sección 4.2.2 se analiza la influencia del bandeo microestructural en las propiedades de tenacidad de aceros bainíticos libres de carburos, recientemente desarrollados para su uso como chapa laminada en caliente para automóvil.

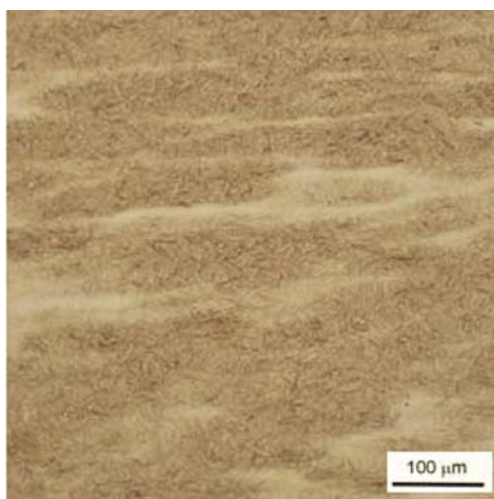


Fig. 53- Micrografía óptica mostrando bandeo martensítico en un acero bainítico Fe-0,3C-1,5Si-2Mn-1,5Cr % en peso.

Por último, la aplicación del conocimiento de los mecanismos de transformación bainítica al diseño de nuevos aceros bainíticos ha permitido generar con éxito estructuras nanocristalinas mediante tratamiento isotérmico, sin necesidad de costosos procesos de deformación severa o sistemas de aleación sofisticados. El desarrollo de aceros bainíticos altos en C (0,8-1,0 % en peso) y con bajas temperaturas de transformación, 125-350 °C, permite la generación de nanoestructuras, con placas de ferrita bainítica de entre 20-40 nm de espesor y austenita de diferentes morfologías (láminas delgadas o bloques) con una amplia variedad de tamaños (láminas nanométricas, y bloques submicrométricos y micrométricos) [83].

El análisis de datos por redes neuronales [134] en aceros bainíticos más convencionales sugieren que el espesor final de la placa de ferrita bainítica está directamente relacionado con la resistencia de la γ en la que crece. Mediante un dilatómetro bajo compresión se ha medido a diferentes temperaturas el $R_{p0,2}$ de la γ , previamente a que comience la transformación; así, más adelante se confirmará experimentalmente el papel que desempeña la resistencia de dicha fase y su proceso de acomodación plástica en el tamaño final de las placas de ferrita bainítica.

Estas bainitas nanoestructuradas han demostrado tener excelentes propiedades mecánicas, con $R_{p0,2}$ y R_m de hasta 1,5 y 2,3 GPa respectivamente; todo ello acompañado de unos niveles de ductilidad y de tenacidad a la fractura razonables, dados sus altos niveles de resistencia [84]. Sin embargo, al contrario del criterio generalizado por el cual se admite la influencia positiva del refinamiento de grano en la resistencia y la ductilidad, en estas nuevas microestructuras bainíticas se ha observado un deterioro

en la ductilidad cuando el tamaño de placa de ferrita bainítica y austenita se reduce a la nano-escala.

Algunas investigaciones preliminares [135] han demostrado que este comportamiento anómalo está directamente relacionado con la estabilidad mecánica de la austenita, la cual depende en gran medida del contenido en C de la austenita. Sin embargo, las particularidades de tipo morfológico de la austenita junto con otras características microestructurales, tales como la distribución heterogénea del C en la austenita retenida, [136] hacen que no sea siempre evidente la relación entre la microestructura y la ductilidad de estos nuevos aceros nanoestructurados. En este sentido, el objetivo de la sección 4.2.3 es estudiar los mecanismos y factores que controlan la estabilidad mecánica de la austenita retenida en bainitas nanoestructuradas libres de carburos. Sólo a través de este conocimiento es posible afrontar el futuro diseño de aleaciones de este tipo con altas propiedades mecánicas, capaces de ser aplicadas en componentes industriales con altos requerimientos de dureza, R_m y con niveles de ductilidad muy superiores a los conseguidos hasta el momento.

Materiales y técnicas experimentales empleadas para el estudio de la relación microestructura-propiedades de nuevos aceros bainíticos

La composición química de los aceros bainíticos estudiados se muestra en la Tabla 8. Los aceros comerciales SWISS-1 y SWISS-2, fabricados por la empresa siderúrgica Swiss Steel, han permitido estudiar el efecto de la morfología de la bainita en las propiedades de tenacidad de estos materiales. Estos aceros fueron procesados en forma de barra de 40 mm de diámetro mediante laminación en caliente y enfriados a diferentes velocidades (1,5; 2; 2,5; 3 y 9 °C/s entre 800-500 °C) desde la temperatura final de laminación de 1100 °C con el fin de obtener microestructuras con diferentes morfologías de bainita.

Los aceros CENIM-1-6 fueron empleados para estudiar el efecto del bandeado microestructural en las propiedades de nuevos aceros bainíticos para chapa laminada en caliente. Todos ellos presentan un contenido medio en C (~0,3 % en peso) y alto Si (~1,5 % en peso) y diferente contenido en Mn (1,53-2,25 % en peso), Cr (0,17-1,50 % en peso), Ni (0-1,47 % en peso) y otros elementos de aleación como Mo, Co, Al y V. Todas las coladas experimentales se han elaborado en un horno de inducción de 60 Kg

bajo atmósfera inerte (Ar, N₂) en ArcelorMittal (Francia). Las coladas han sido conformadas en caliente en una planta piloto de laminación capaz de alcanzar condiciones similares a las industriales en términos de deformación y velocidad de enfriamiento. Tras una homogeneización a 1200 °C durante 30 minutos, en el proceso de laminado en caliente se reduce el espesor del material de 40 mm a 12 mm en varias pasadas. Espesores finales superiores a 10 mm en estas laminaciones experimentales nos permitirán mecanizar probetas de tenacidad Charpy con secciones de 10x10 mm². La temperatura final de laminación ha sido de ~925 °C en todos los casos. Tras la laminación se aplica un enfriamiento acelerado a una velocidad superior a 30 °C/s y un enfriamiento al aire desde 500 °C. La temperatura final del enfriamiento acelerado se ajusta mediante un flujo de agua en el tren de salida de laminación.

Tabla 8- Aceros empleados para el estudio de la relación microestructura-propiedades de nuevos acero bainíticos

Acero	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	Al	V	Ti	C
SWISS-1	0,15	1,19	1,50	0,08	1,19	0,31	---	---			0,15
SWISS-2	0,07	0,21	1,86	0,10	0,11	0,02	-	-	0,04	0,08	0,07
CENIM-1	0,29	1,50	2,25	-	-	0,26	-	-	0,10	-	0,29
CENIM-2	0,29	1,46	1,97	-	0,46	0,25	-	-	-	-	0,29
CENIM-3	0,29	1,49	1,56	-	1,47	0,25	-	-	-	-	0,29
CENIM-4	0,27	1,71	1,53	1,47	0,17	0,24	-	-	-	-	0,27
CENIM-5	0,29	1,47	1,97	-	1,20	0,25	0,97	-	-	-	0,29
CENIM-6	0,28	1,50	2,04	-	1,50	0,24	1,48	-	-	-	0,28
SUB-BAIN	0,31	1,40	1,97	1,70	1,41	0,26	1,13	-	-	-	0,31
NANO-BAIN-1	0,98	1,46	1,89	-	1,26	0,26	-	-	0,09	-	0,98
NANO-BAIN-2	0,98	2,90	0,77	0,16	0,45	0,01	-	0,04	-	0,01	0,98

Por otro lado, los aceros SUB-BAIN y NANO-BAIN-1 se han empleado para entender el papel que juega la resistencia de la austenita y el proceso de acomodación plástica de la austenita en el control del espesor de la placa de ferrita bainítica y el refinamiento de microestructuras bainíticas libres de carburos desde la escala sub-micro a la nano-escala. El acero SUB-BAIN, con un contenido medio en C (~0,3 % en peso) transforma a temperaturas intermedias (M_s=300 °C; B_s=400 °C), mientras que el acero NANO-BAIN-1 (denominado HC-HSi-1 en Sección 4.1-Tabla 3), con un contenido alto en C (~1 % en peso) transforma a bajas temperaturas (M_s=125 °C; B_s=350 °C). Ambos aceros presentan Si en cantidad suficiente para evitar la precipitación de cementita durante la transformación bainítica, y otros elementos de aleación como Mn, Cr, Ni y Mo, que

controlan la templabilidad del acero, y Co y Al que aceleran la cinética de transformación bainítica a bajas temperaturas, asegurando que la transformación se completa en horas en lugar de en días. Para determinar el $Rp_{0,2}$ de la γ se utilizaron probetas de 5 mm de diámetro y 10 mm de longitud que fueron austenizadas en un dilatómetro Bähr-805D a 950 °C durante 15 min. en el acero SUB-BAIN y a 925 °C durante 5 min. en el acero NANO-BAIN-1, y posteriormente enfriadas a una velocidad de 30 °C/s hasta la temperatura de transformación bainítica, entre 200-350 °C en el acero NANO-BAIN-1 y entre 325-400 °C en el acero SUB-BAIN. Alcanzada la temperatura de transformación las muestras fueron deformadas $\varepsilon=0,3$ usando la unidad de compresión del dilatómetro a una velocidad de deformación de $0,003 \text{ s}^{-1}$. Dicha deformación es suficiente para alcanzar el límite elástico en los aceros estudiados. La cinética de transformación de ambos aceros es lo suficientemente lenta (la transformación se inicia en ~ 2 min. en el acero SUB-BAIN a 400 °C y ~ 4 min. en NANO-BAIN-1 a 350 °C) para completar el ensayo de compresión que nos permite determinar $Rp_{0,2}$ de la austenita antes de que se inicie la transformación bainítica. El valor de $Rp_{0,2}$ se determina a partir de las curvas de tensión-deformación registradas en el dilatómetro, tal y como se muestra en la Fig.55.

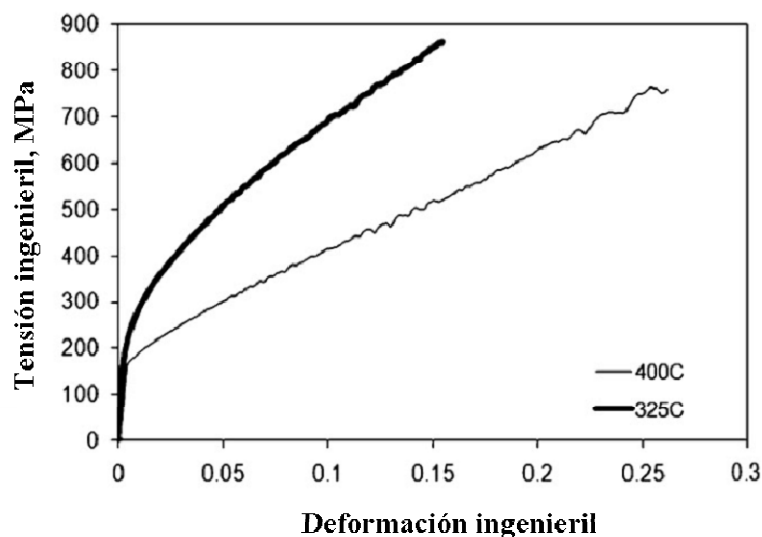


Fig. 55- Curvas tensión-deformación de la austenita antes de transformarse a bainita a 400 y 325 °C en el acero SUB-BAIN.

El acero NANO-BAIN-2 fue empleado para estudiar los mecanismos y factores que controlan la estabilidad mecánica de la austenita retenida en bainíticas libres de carburos nanoestructuradas con el fin de determinar los parámetros microestructurales que

determinan las propiedades de ductilidad de estos nuevos materiales. Este acero presenta un alto contenido en C (~1 % en peso) que permite que la transformación a bainita tenga lugar a bajas temperaturas ($M_s=165\text{ }^\circ\text{C}$; $B_s=350\text{ }^\circ\text{C}$), y un alto contenido en Si (~3 % en peso) capaz de evitar la precipitación de cementita durante la transformación bainítica y de endurecer por solución sólida la austenita. En este sentido, ambos elementos son claves para el refinamiento nanoescala de estas microestructuras. Este acero fue colado en un horno de inducción de 40 Kg bajo atmósfera inerte en GERDAU-SIDENOR (España). El material fue forjado en barras de 50 mm de diámetro, de donde se obtuvieron preformas de $15\times 15\times 100\text{ mm}^3$ para el mecanizado de probetas de tracción. Dichas probetas fueron austenizadas a $950\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min. y posteriormente tratadas en un horno de sales a 220 y $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 22 y 16 horas, respectivamente.

Todas las muestras fueron embutidas en baquelita, desbastadas y pulidas con pasta de diamante hasta $0,5\text{ }\mu\text{m}$ en diferentes pasos. Finalmente, las muestras fueron atacadas en Nital 2 % para su observación en un microscopio óptico Nikon EPIPHOT 200, y en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6500 de emisión de campo operando a 7 kV. La fracción de volumen de constituyente M/A presente en los diferentes aceros estudiados fue determinada mediante conteo manual de puntos sobre micrografías SEM a unos aumentos en torno a X2000, siguiendo la norma ASTM E562 – 11 [137]. La fracción de volumen de austenita presente en las microestructuras y su contenido en C fue determinado mediante análisis de difracción de rayos X como se detalló en la sección 4.1. Por otro lado, el tamaño de espesor real de placa de ferrita bainítica, t , fue determinado a partir de la medida de la longitud media de intercepción lineal $\bar{L} = \pi t / 2$ en dirección normal a la longitud de la placa [39,80]. La caracterización del grado de bandeo de microestructuras bainíticas en las cuales se observa la presencia de bandas muy orientadas de martensita, se realizó de acuerdo a la norma ASTM E-1268-01 para la “Médida del Grado de Bandeo o de la Orientación de Microestructuras” como se detalla a continuación.

Determinación del grado de bandeo en microestructuras bainíticas.

La norma ASTM E-1268-01 para la “Médida del Grado de Bandeo o de la Orientación de Microestructuras” describe un método de caracterización cuantitativa

para microestructuras bandeadas u orientadas [138]. La norma define una microestructura bandeada como “la separación de una o más fases o constituyentes de una microestructura bifásica, o multifásica, en distintas capas paralelas al eje de la deformación como consecuencia del alineamiento de la microsegregación”. Esta norma propone la caracterización del grado de orientación y del bandeo de la microestructura mediante el empleo de dos parámetros: el índice de anisotropía, AI , y el espaciado libre medio de las bandas, λ . Para su determinación la norma se basa en métodos estereológicos desarrollados sobre muestras metalográficas en la sección longitudinal y paralela al eje de deformación del producto.

El índice de anisotropía, AI , se determina a partir de la siguiente expresión,

$$AI = \frac{\bar{N}_{L\perp}}{\bar{N}_{L\parallel}} \quad (15)$$

donde $\bar{N}_{L\perp}$ es el número promedio de partículas interceptadas por unidad de longitud en la dirección perpendicular a la de laminación, y $\bar{N}_{L\parallel}$ es el número promedio de partículas interceptadas por unidad de longitud en la dirección paralela a la de laminación. En el caso de microestructuras aleatoriamente orientadas y no bandeadas, el AI adquiere el valor de la unidad. A medida que el grado de orientación o bandeo aumenta, también lo hace el índice de anisotropía.

El espaciado libre medio de las bandas, λ , se determina con la siguiente expresión,

$$\lambda_{\perp} = \frac{1 - V_V}{\bar{N}_{L\perp}} \quad (16)$$

donde V_V es la fracción de volumen de la fase bandeada.

Con estos dos parámetros queda perfectamente caracterizada la segregación y el grado de anisotropía presente en aquellos aceros que exhiban microestructuras bandeadas. En este estudio todos los parámetros para la caracterización del bandeo se han determinado sobre micrografías ópticas a bajos aumentos (50-100x) correspondientes a la sección longitudinal con respecto a la dirección de laminación y a $\frac{1}{4}$ del espesor de la muestra. Para ello se superpone sobre la micrografía una rejilla compuesta por varias líneas paralelas y perpendiculares a la dirección de laminación, tal y como se muestra en la Fig. 56. La longitud total de la rejilla debe ser al menos de 500 mm.

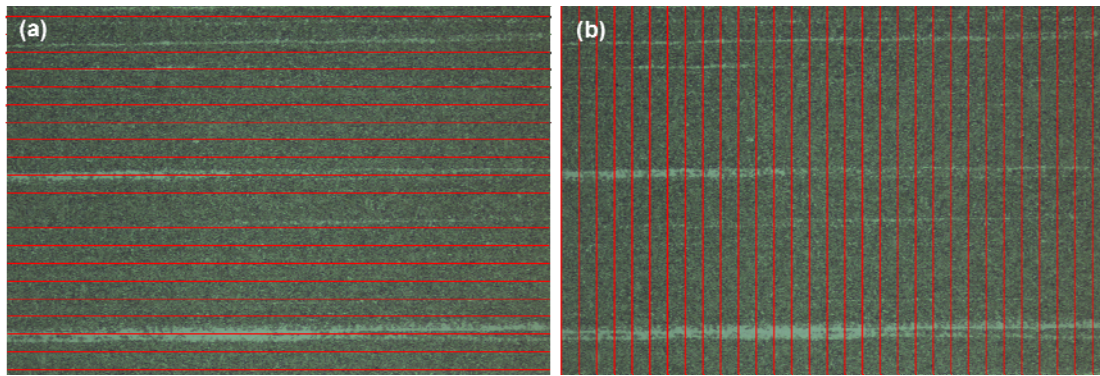


Fig. 56- Disposición de la rejilla para la determinación estereológica del número promedio de bandas interceptadas por unidad de longitud en la dirección (a) paralela ($\bar{N}_{L\parallel}$) y (b) perpendicular ($\bar{N}_{L\perp}$) a la dirección de laminación, de acuerdo a la norma ASTM E-1268-01 para la determinación del grado de bandeado.

Caracterización microestructural y morfológica de bainita mediante difracción de electrones retrodispersados

En este trabajo de tesis, se ha determinado el tamaño de paquete bainítico de microestructuras bainíticas con diferentes morfologías. Para ello es necesario revelar mediante análisis de difracción de electrones retrodispersados (EBSD - *Electron Backscattered Diffraction*) las fronteras de ángulo alto ($>15^\circ$) de microestructuras bainíticas que delimitan los paquetes bainíticos. En este sentido, se ha usado un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo MEB HITACHI S-4800 trabajando entre 10-30 kV, acoplado a un detector Channel 5 de HKL Technology (Fig. 57). Las muestras fueron preparadas mediante el procedimiento metalográfico habitual, siendo sometidas a un último pulido automático con sílice coloidal durante 3 min. a 25 N de fuerza.

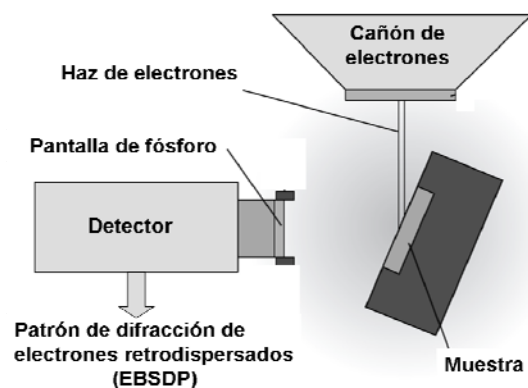


Fig. 57- Esquema de la disposición de la muestra en un SEM-EBSD.

La difracción de electrones retrodispersados permite analizar la superficie de materiales policristalinos para la determinación rutinaria de orientaciones de granos individuales, textura local y la identificación de fases y su distribución. En las últimas dos décadas se ha extendido el uso de esta técnica en metalurgia, debido a la sencilla preparación de las muestras, la alta velocidad de adquisición de datos, y la posibilidad de aplicar la técnica en microestructuras de escala submicrométrica y nanométrica.

Los electrones retrodispersados por un material policristalino cuando es irradiado con un haz de electrones forman unos patrones conocidos como patrones de difracción de Kikuchi, como el que se muestra en la Fig. 58. Estos patrones, que se generan en una pantalla de fósforo, pueden interpretarse como la proyección gnómica de la red cristalina. Cada banda formada representa la proyección de un plano cristalográfico. Los ángulos que forman las normales a los planos de proyección equivalen a los ángulos que forman sus respectivos planos cristalográficos. Por otro lado, el ancho de cada banda de Kikuchi (para una tensión de aceleración determinada, y por tanto para una longitud de onda determinada) es inversamente proporcional a la distancia interplanar.

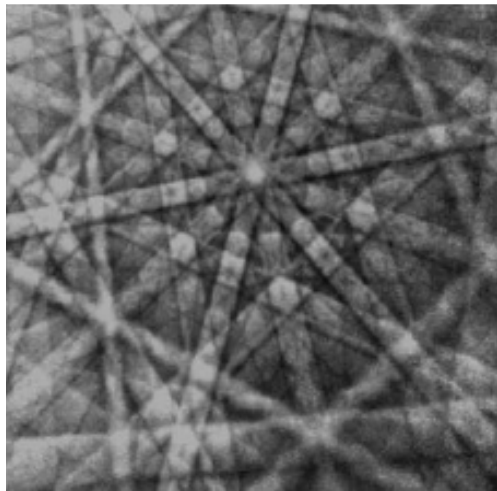


Fig. 58- Líneas de Kikuchi en un patrón de difracción obtenido mediante EBSD.

Para la obtención de un mapa EBSD, donde se representan los granos de cada fase con sus respectivas orientaciones, se realiza un barrido sobre un área de la superficie del material. El haz se mueve punto por punto sobre los centros de los cuadrados de una retícula cuyo tamaño decide el usuario, siendo el tamaño de paso, *step size*, la longitud de los lados de estos cuadrados o píxeles. El sistema recoge un patrón de difracción en

cada punto e identifica las bandas de Kikuchi de mayor intensidad y contraste respecto del fondo continuo o *background*. Compara los ángulos entre las bandas y sus anchos con los de patrones ideales de la fase o fases que se sabe que están presentes en la microestructura. Si la indexación tiene éxito, queda determinada la fase y orientación cristalográfica correspondiente a ese punto, las cuales son descritas por los tres ángulos de Euler (φ_1 , Φ , φ_2) de acuerdo con el convenio de Bunge, ver Fig. 59 [139]. Sin embargo, puede ocurrir que el sistema no consiga indexar una fase, especialmente en zonas muy deformadas o bordes de grano, donde los patrones de difracción no son nítidos [140]. En este trabajo de tesis, se han conseguido un nivel de éxito de indexación superior al 80 %.

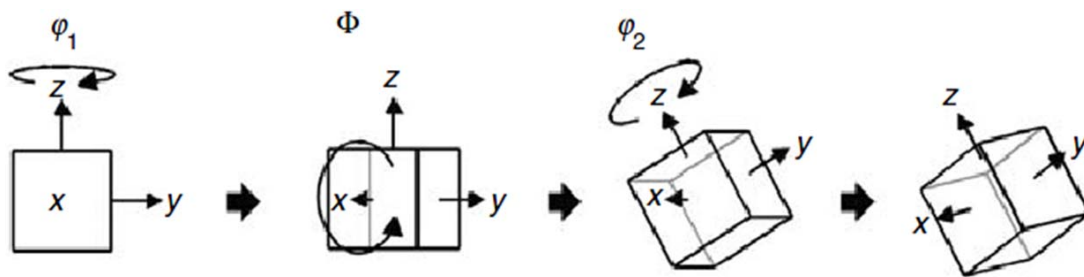


Fig. 59- Ángulos de Euler (φ_1 , Φ , φ_2) que generan el orden de rotación en los ejes de acuerdo con la convención de Bunge [139].

Los electrones retrodispersados proceden de un volumen de interacción del material con el haz incidente de entre 5 y 20 nm de profundidad (depende de la tensión de aceleración aplicada, aumentando cuando esta lo hace) y un área del mismo orden que el tamaño del haz o *spot size* (sección transversal del haz de electrones incidente). Hay que señalar, que la muestra debe inclinarse 70° respecto del haz incidente, con lo que se produce una distorsión en el haz, que pasa a tener forma de elipse, y por tanto no se tiene la misma resolución en vertical y en horizontal en los mapas de EBSD [141, 142]. El tamaño de haz adecuado, es un compromiso entre la resolución espacial necesaria, función del tamaño de las características microestructurales más pequeñas que se desean observar, y la intensidad de electrones mínima aceptable para conseguir patrones de difracción con bandas de Kikuchi de suficiente intensidad. Tamaño de haces mayores empeoran la resolución espacial pero dan lugar a un mayor número de electrones retrodispersados, con lo que mejora la calidad de los patrones de difracción [143]. Por otro lado, un tamaño de haz menor obliga a disminuir la distancia de trabajo, que es la distancia entre la superficie de la muestra y las lentes finales, con el fin de evitar

aberraciones. Al disminuir la distancia de trabajo, se pierde profundidad de campo, con lo cual el haz solo estará bien enfocado en áreas de barrido pequeñas [140].

Para determinar el tamaño de paquete bainítico se ha indexado ferrita como fase mayoritaria de las microestructuras bainíticas. Para este tipo de análisis no es necesario identificar la presencia de segundas fases como austenita y/o martensita en los mapas EBSD. Se han empleado figuras inversas de polos (IPF – *Inverse Pole Figures*) donde se registra la densidad de polos de los planos $\{hkl\}$, paralelos a una superficie dada de la muestra, sobre un triángulo característico del sistema cristalino del material. Se conoce como figura inversa de polos porque se representa la dirección normal a la superficie que barre el triángulo de orientaciones en busca de aquellas direcciones que representan la textura [144], tal y como ilustra la imagen de la Fig. 60. Los diferentes colores representan las diferentes orientaciones cristalinas como se muestran en la proyección correspondiente. Así granos con direcciones $\langle 111 \rangle$ perpendiculares a la superficie de la muestra se representan en azul, y así sucesivamente. Por otro lado, el mapa de las fronteras de grano de ferrita se genera comparando las orientaciones cristalinas de granos adyacentes. La imagen EBSD de la Fig. 60 también representa las fronteras de grano de ferrita de bajo ángulo ($<15^\circ$; líneas delgadas) y alto ángulo ($>15^\circ$; líneas gruesas) de desorientación, como indica el correspondiente histograma de desorientaciones.

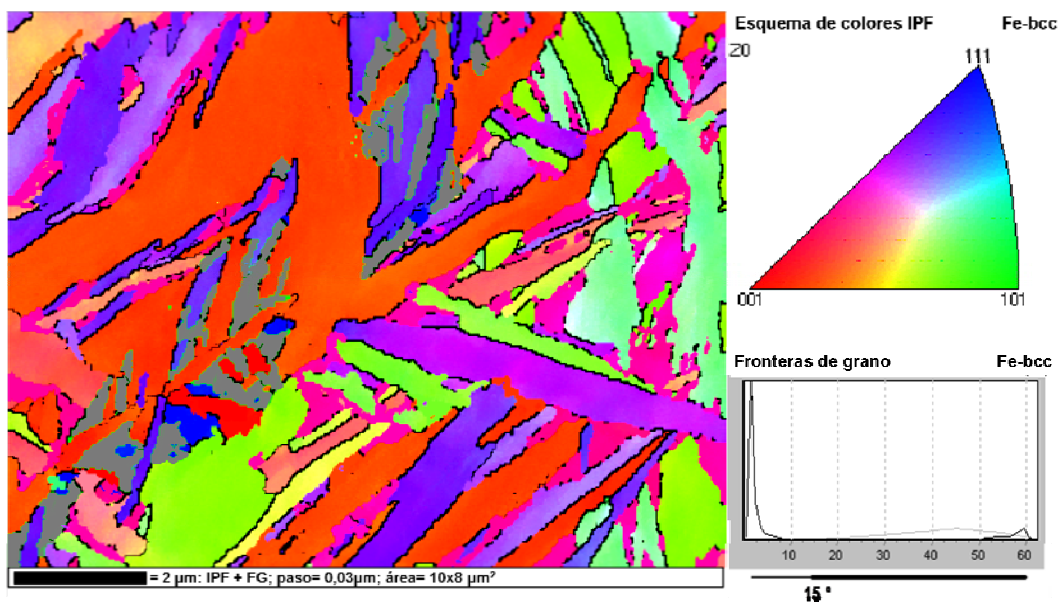


Fig. 60- Imagen EBSD que representa la figura inversa de polos y fronteras de grano de ferrita de bajo ($<15^\circ$) y alto ($>15^\circ$) ángulo de desorientación en una superficie de $10 \times 8 \mu\text{m}^2$ analizada con un *step size* de 30 nm.

El tamaño de paquete bainítico se determina a partir de mapas de fronteras de grano de ferrita de alto ángulo de desorientación y el *software* analizador de imágenes *Image Tool* [82].

Ensayos mecánicos de microestructuras bainíticas

En este trabajo se han realizado ensayos de tracción y ensayos Charpy de tenacidad al impacto en los laboratorios de las diferentes empresas siderúrgicas colaboradoras. Los ensayos de tracción de los aceros comerciales SWISS-1 y SWISS-2, se han realizado a temperatura ambiente, empleando probetas cilíndricas de 8 mm de diámetro y 40 mm de longitud útil. Así mismo, los aceros CENIM-1-6 fueron ensayados con muestras transversales a la dirección de laminación de 3 mm de diámetro y 19 mm de longitud útil. Finalmente, los ensayos de tracción del acero NANO-BAIN-2 fueron realizados a temperatura ambiente usando probetas de 5 mm de diámetro, y una longitud útil de 14 mm.

Por otro lado, la tenacidad al impacto de los aceros SWISS-1 y SWISS-2 fue medida a temperatura ambiente sobre muestras con entalla en V de sección $10 \times 10 \text{ mm}^2$. El mismo tipo de probetas fueron mecanizadas en la dirección transversal a la dirección de laminación para los ensayos Charpy de los aceros CENIM-1-6 a diferentes temperaturas entre -40 y 150°C .

4.2.1- Influencia de la morfología de la bainita en la tenacidad de aceros de baja aleación enfriados en continuo.

Los aceros SWISS-1 y SWISS-2 laminados en caliente y enfriados a diferentes velocidades (1,5; 2; 2,5; 3 y 9°C/s) han permitido estudiar el efecto de la morfología de la bainita en las propiedades de tenacidad de estos materiales. Las micrografías de la Fig. 61 revela que todas las muestras presentan una microestructura de bainita libre de carburos, formada por ferrita bainítica y constituyente M/A. Sin embargo, pequeñas variaciones en las condiciones de enfriamiento producen diferencias significativas en sus propiedades de tenacidad, como ilustra la Tabla 9.

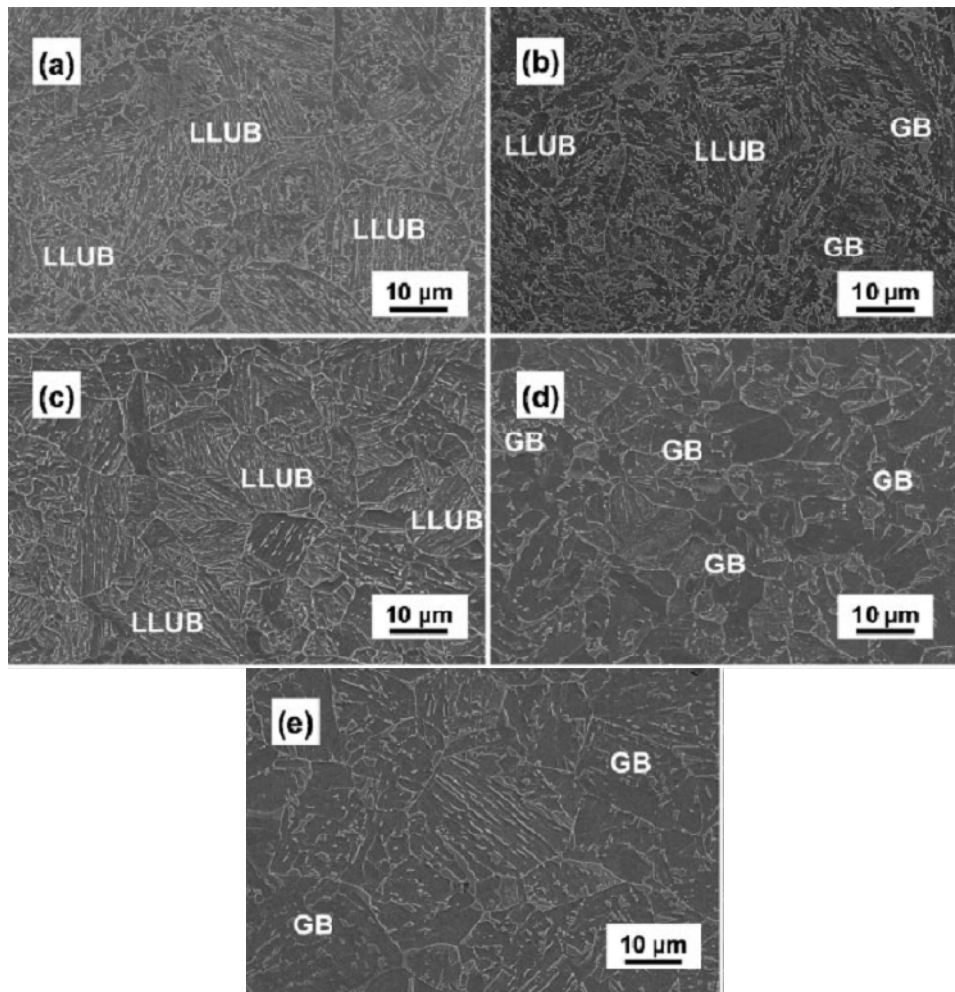


Fig. 61- Imagen de microscopía electrónica de barrido de de los aceros SWISS-1 y SWISS-2 laminados en caliente y enfriados a diferentes velocidades: (a) SWISS-1 a 2,5 °C/s; (b) SWISS-1 a 2 °C/s; (c) SWISS-2 a 9 °C/s; (d) SWISS-2 a 3 °C/s; (e) SWISS-2 a 1,5 °C/s; LLUB indica la presencia de bainita superior con morfología de laja (*lath like upper bainite*) y GB bainita granular (*granular bainite*).

Dependiendo de la velocidad de enfriamiento, podemos distinguir dos morfologías diferentes de bainita: bainita superior formada por finas lajas de ferrita separadas por láminas delgadas de constituyente M/A, identificadas como LLUB (de las siglas en inglés – *Lath Like Upper Bainite*) en las Figs. 61.a, 61.b y 61.c; y bainita granular (de las siglas en inglés – *Granular Bainite*) formada por granos *quasi*-equiáxicos de ferrita y granos groseros o islotes de constituyente M/A, identificada como GB en las Figs. 61.b, 61.d y 61.e. Las diferencias entre ambas morfologías de bainita es una consecuencia del grado de subenfriamiento alcanzado y las temperaturas de transformación de las mismas, siendo las temperaturas de transformación más bajas

cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento. De esta forma, las micrografías de la Fig. 61 indican que la bainita LLUB se forma a temperaturas más bajas que la bainita GB.

Tabla 9- Propiedades de tracción y tenacidad al impacto a temperatura ambiente de aceros bainíticos de baja aleación; R_m es la resistencia máxima a la tracción; $A5$ es el alargamiento a fractura; $ISO-V$ es la tenacidad al impacto.

Acero	Vel. enfriamiento, °C/s	R_m , MPa	$A5$, %	$ISO-V$, J
SWISS-1	2,5	1202	15	178
SWISS-1	2,0	1156	15	75
SWISS-2	9,0	---	---	208
SWISS-2	3,0	---	---	121
SWISS-2	1,5	740	20	39

En general, un deterioro significativo en la tenacidad de microestructuras bainíticas libre de carburos se atribuye a la presencia de una fase dura y frágil como la martensita [145]. Sin embargo, la cuantificación de las fases presentes en las diferentes microestructuras no reveló una diferencia significativa en la cantidad de martensita que explicara una pérdida de la tenacidad de estos aceros cuando se varía ligeramente las condiciones de enfriamiento, Tabla 10. Sólo se detectó un aumento de un 2 % en volumen en el acero SWISS-1 cuando se modifica la velocidad de enfriamiento de 2,5 a 2 °C/s; y una disminución de 4 % en volumen en el acero SWISS-2 cuando se reduce la velocidad de enfriamiento de 9 a 1,5 °C/s. Dada la dificultad para cuantificar las fases en estas microestructuras, las variaciones detectadas son comparables al error de la medida y no pueden explicar por sí mismas las diferencias en los valores de tenacidad al impacto de la Tabla 9.

Sin embargo, no es sólo la cantidad, también es el tamaño de los granos de martensita lo que determina la tenacidad en este tipo de microestructuras. La Tabla 10 muestra el tamaño y la forma del constituyente M/A en las diferentes morfologías de bainita obtenidas en los dos aceros estudiados. El tamaño del constituyente M/A en forma de lámina presente en bainita LLUB ($\sim 0,13 \mu\text{m}$) es un orden de magnitud más pequeño que el tamaño de los granos de M/A de la bainita GB ($\sim 1,5 \mu\text{m}$). Chatterjee y Bhadeshia [146] demostraron experimentalmente que en martensitas con un tamaño inferior a $\sim 10 \mu\text{m}$ es difícil que se acumulen tensiones suficientes para generar una grieta. Sólo los granos más groseros presentes en la bainita GB y cuantificados en la distribución de tamaño de grano de la Fig. 62 pueden ser responsables de una fractura prematura del

material. La comparación de estos resultados y los valores de tenacidad al impacto de la Tabla 9, nos indica que el comportamiento frágil de estas microestructuras se debe a la presencia de granos groseros de martensita con un tamaño entre 4-6 μm en bainita granular.

Tabla 10- Fracción de volumen, morfología y tamaño de constituyente M/A y tamaño de paquete bainítico de aceros bainíticos de baja aleación.

Acero/Velocidad de enfriamiento	Morfología de Bainita (Forma de M/A)	Fracción vol. M/A	Tam. M/A (valor máximo), μm	TPB, μm
SWISS-1 / 2,5°C/s	LLUB (laminas delgadas)	0,10 \pm 0,02	0,13 \pm 0,04 (0,18)	4,3 \pm 0,5
SWISS-1 / 2°C/s	Mezcla de GB (granos groseros) y LLUB (laminas delgadas)	0,12 \pm 0,02	1,29 \pm 0,64 (4,54)*	6,3 \pm 0,3
SWISS-2 / 9°C/s	LLUB (laminas delgadas)	0,12 \pm 0,03	0,12 \pm 0,03 (0,18)	7,0 \pm 1,7
SWISS-2 / 3°C/s	GB (granos groseros)	0,05 \pm 0,03	1,30 \pm 0,89 (3,61)	7,3 \pm 0,8
SWISS-2 / 1,5°C/s	GB (granos groseros)	0,08 \pm 0,02	1,73 \pm 0,84 (5,61)	13,8 \pm 2,0
LLUB es bainita superior con morfología de laja (<i>lath like upper bainite</i>) y GB es bainita granular (<i>granular bainite</i>); *tamaño correspondiente a los granos groseros de bainita GB; TPB corresponde al tamaño de paquete bainítico				

Por otro lado, la matriz de ferrita bainítica de estas microestructuras puede jugar un papel determinante favoreciendo o dificultando el avance de una grieta generada en el constituyente M/A. La bainita superior, de forma similar a la martensita, está formada por una subestructura de paquetes de lajas de ferrita [147-149], de tal forma que la tenacidad de este tipo de microestructuras está directamente relacionada con la densidad de fronteras de ángulo alto que delimitan dicha subestructura [150]. Este tipo de fronteras suponen un fuerte obstáculo a la propagación del clivaje, forzando a la grieta a cambiar el plano microscópico de propagación con el fin de acomodar la nueva cristalografía local [151]. Por el contrario, las fronteras de bajo ángulo entre lajas de ferrita no son obstáculos efectivos y consecuentemente no tienen una influencia significativa en la tenacidad de aceros.

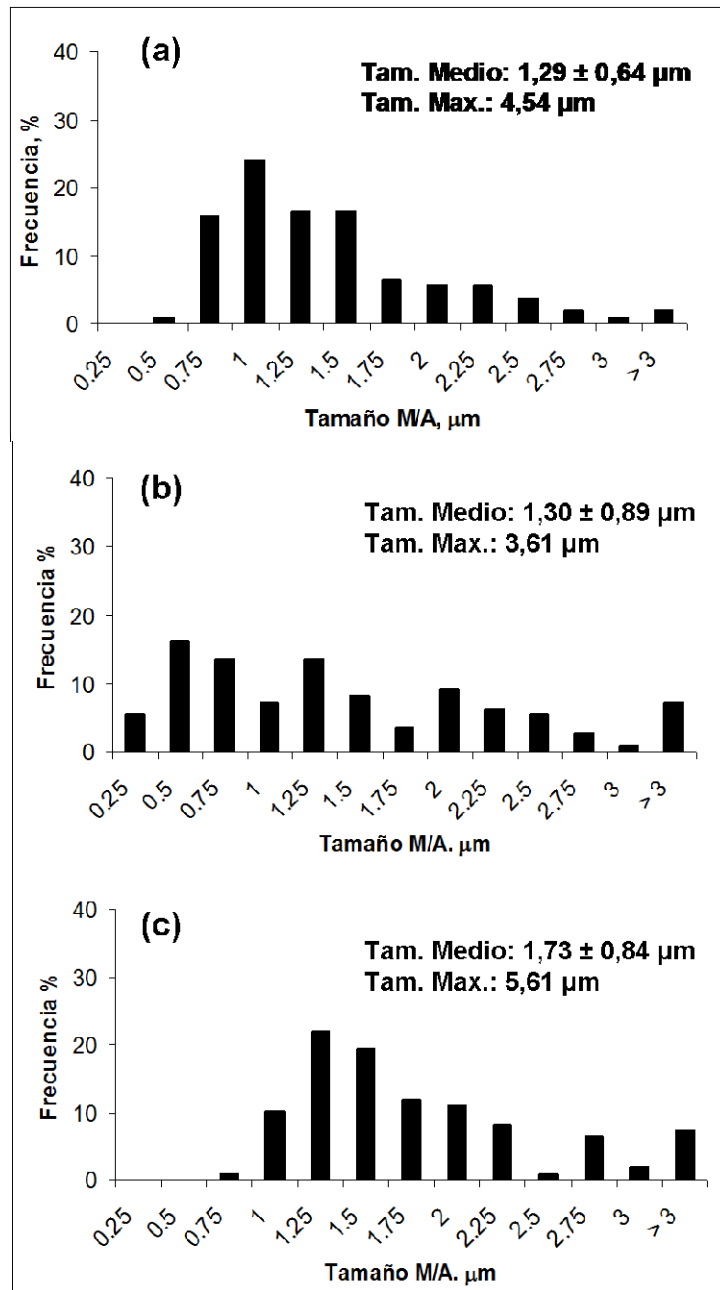


Fig. 62- Distribución de tamaño de grano de constituyente M/A presente en bainita GB de los aceros SWISS-1 y SWISS-2 laminados en caliente y enfriados a diferentes velocidades: (a) SWISS-1 a $2 \text{ }^\circ\text{C/s}$; (b) SWISS-2 a $3 \text{ }^\circ\text{C/s}$; y (c) SWISS-2 a $1,5 \text{ }^\circ\text{C/s}$.

En este trabajo de tesis, se ha determinado el tamaño de paquete bainítico sobre imágenes EBSD de las fronteras de ángulo alto ($>15^\circ$) de microestructuras bainíticas con diferentes morfologías en los dos aceros estudiados. La Fig. 63 muestra las diferencias en el tipo de fronteras de grano (de ángulo bajo o alto) y su desorientación entre los dos tipos de morfologías de bainita LLUB (Fig. 63.a) y bainita GB (Fig. 63.b y 63.c). Las correspondientes medidas del tamaño de paquete bainítico (Tabla 10) confirman que la morfología de bainita GB presenta paquetes bainíticos más groseros (7-15 μm) que la bainita LLUB (4-7 μm).

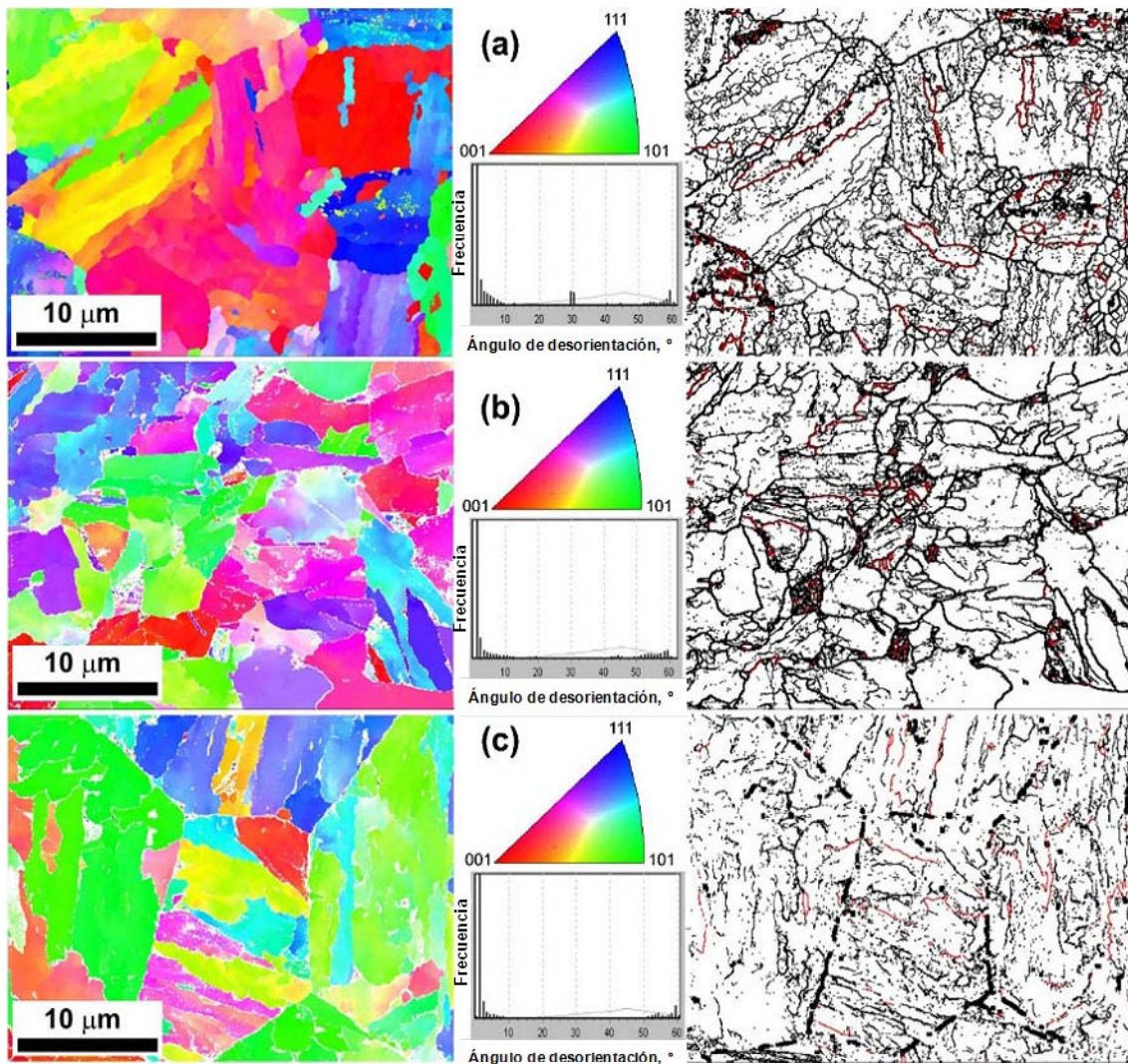


Fig. 63- Imágenes EBSD de la figura inversa de polos (imagen en color) y fronteras de grano de ferrita de bajo ángulo ($<15^\circ$; líneas delgadas) y alto ángulo ($>15^\circ$; líneas gruesas) de desorientación (imagen en blanco y negro); así como fronteras tipo $\Sigma 3$ (líneas rojas), como indica el correspondiente histograma de desorientaciones de: (a) bainita LLUB obtenida en el acero SWISS-2 a 9°C/s ; (b) bainita GB obtenida en el acero SWISS-2 a 3°C/s ; y (c) bainita GB obtenida en el acero SWISS-2 a $1,5^\circ\text{C/s}$.

De esta forma, se demuestra que la distribución de tamaño de constituyente M/A y el tamaño de paquete bainítico son los parámetros microestructurales que explicarían las diferencias en el comportamiento a la tenacidad al impacto de las morfologías de bainita LLUB y GB. Las características microestructurales de la bainita GB, formada por islotes de constituyente M/A embebidos en una matriz de ferrita con un tamaño de grano efectivo grande, explica el deterioro detectado en la tenacidad al impacto de este tipo de bainitas libre de carburos.

4.2.2- Influencia del bandeo microestructural en las propiedades de tenacidad de aceros bainíticos libres de carburos.

La existencia de bandeo martensítico limita la tenacidad de microestructuras bainíticas libre de carburos y su aplicación como chapa de automóvil de alta resistencia. En las micrografías ópticas de la Fig. 64 es evidente la presencia de bandas muy orientadas de martensita (regiones claras) en los aceros bainíticos CENIM-1-6 laminados en caliente con un contenido de ~0,3 %C, ~1,5 %Si y diferentes contenidos en Mn y Cr (Tabla 8).

El bandeo en estas microestructuras se corresponde con bandas de segregación química generadas durante el enfriamiento del acero en el proceso de colada [152] y modificadas durante la laminación en caliente. Durante la colada, el núcleo dendrítico solidifica como un metal relativamente puro, mientras que los espacios interdendríticos se ven enriquecidos en elementos pesados como Si, Mn y Cr. La posterior laminación en caliente del acero en el campo austenítico, conduce a regiones alternadas de alto y bajo contenido en soluto que se extienden en bandas paralelas a la dirección de laminación [153]. Esta distribución heterogénea de soluto en la austenita es la responsable del bandeo microestructural al final del enfriamiento [154].

Diversos estudios han señalado al Mn como un elemento de aleación con una fuerte influencia en el bandeo microestructural [154-156]. El Mn disminuye la temperatura de transformación A_{r3} retrasando la descomposición de la austenita, de tal forma que durante el enfriamiento se forma martensita en las bandas con un mayor contenido en Mn, y bainita en las bandas con un menor contenido en Mn.

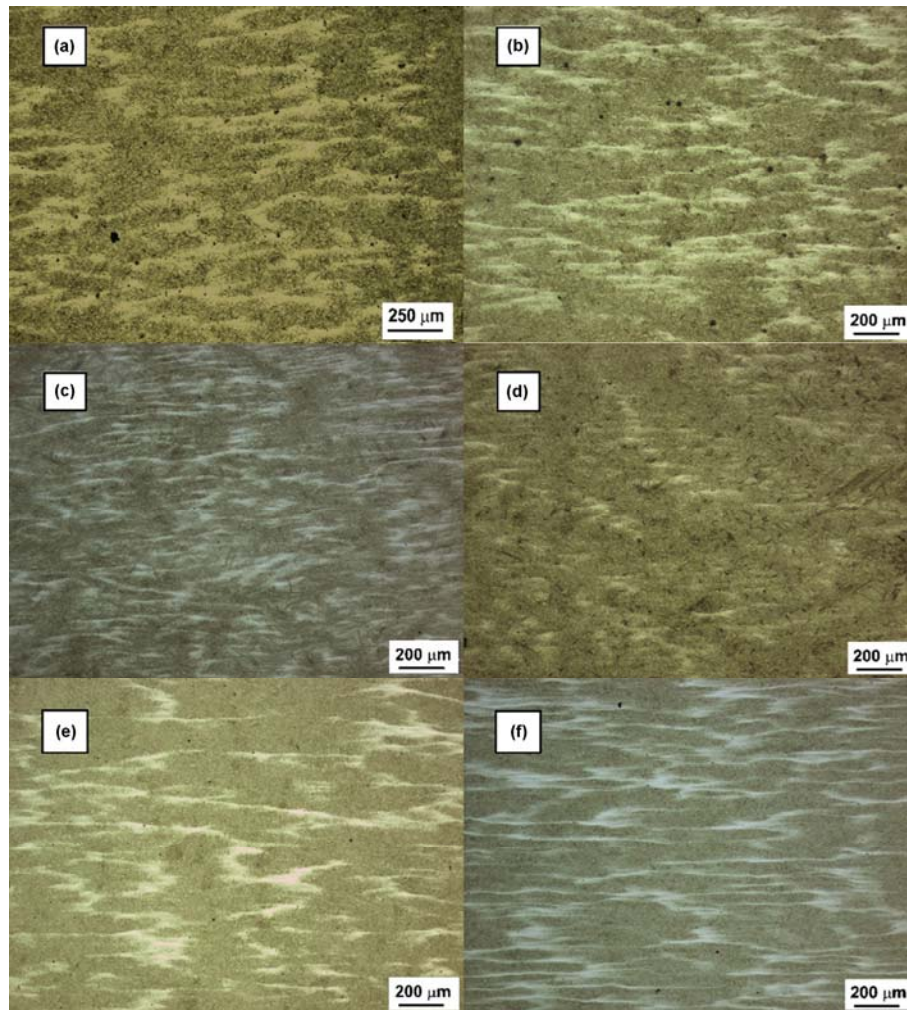


Fig. 64- Micrografías ópticas de aceros bainíticos laminados en caliente: (a) CENIM-1, (b) CENIM-2, (c) CENIM-3, (d) CENIM-4, (e) CENIM-5, y (f) CENIM-6. Sección longitudinal.

La caracterización de la microestructura a mayores aumentos de los aceros CENIM-1-6 (Figs. 65 y 66) reveló entre la bandas de martensita una microestructura de bainita libre de carburos. La Fig. 65 muestra la presencia de constituyente M/A en forma de láminas entre las placas de ferrita bainítica y en forma de pequeños ($<1 \mu\text{m}$) granos entre las diferentes plumas de bainita. El análisis de difracción de rayos X de estas microestructuras confirmó que las láminas de constituyente M/A corresponden a austenita con un alto contenido en C. Las imágenes de TEM de la Fig. 66 muestran en detalle las láminas de austenita entre las placas de ferrita bainítica libre de cementita.

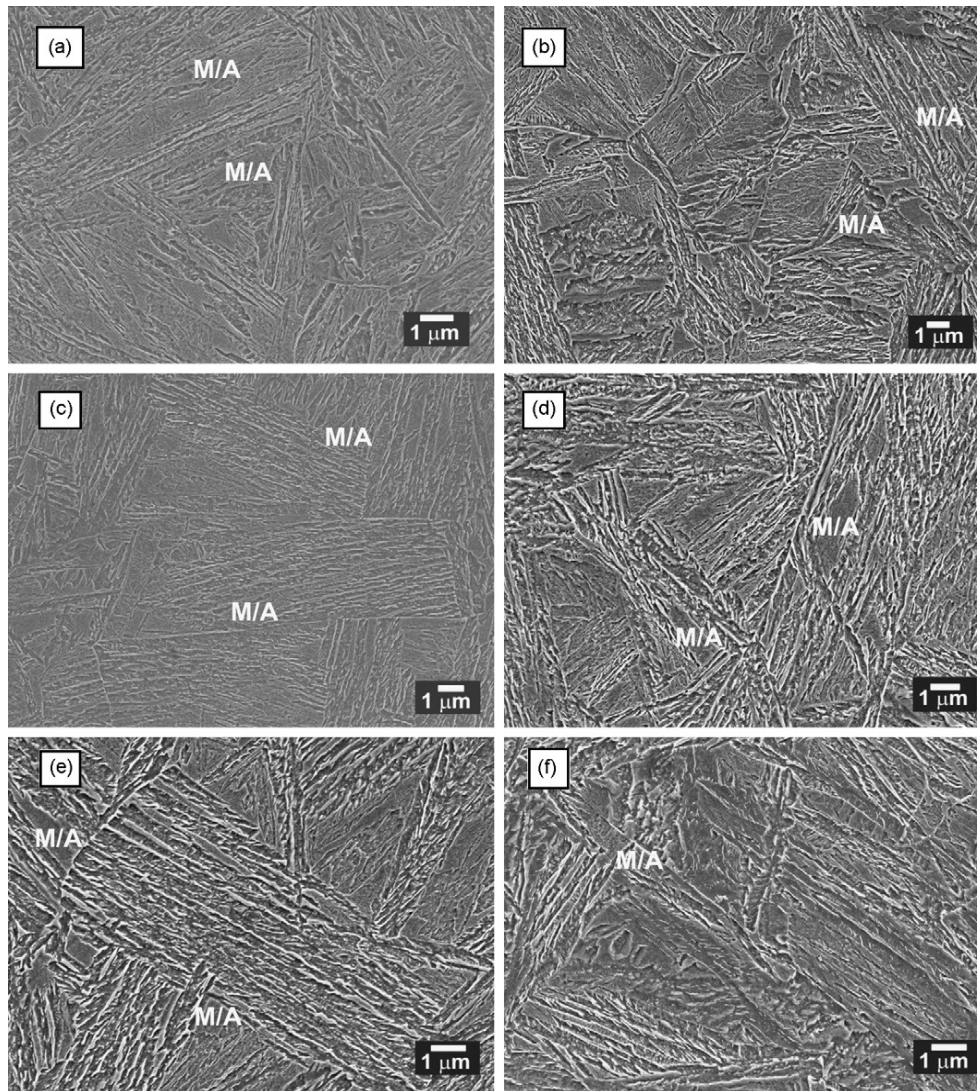


Fig. 65- Micrografías SEM de aceros bainíticos laminados en caliente: (a) CENIM-1, (b) CENIM-2, (c) CENIM-3, (d) CENIM-4, (e) CENIM-5, y (f) CENIM-6. Sección longitudinal.

La Tabla 11 muestra los resultados de resistencia y de tenacidad al impacto de estos aceros. En general, la cuantificación de las fases presentes en las diferentes microestructuras demostró que la mejor combinación de propiedades mecánicas corresponde a aquellos aceros con un mayor contenido de ferrita bainítica (CENIM-3,4 y 5 con un contenido de ferrita bainítica ≥ 70 %). Este resultado confirma que transformando el acero a bainita enriquecemos en C la austenita de alrededor aumentando su estabilidad térmica y reduciendo la presencia de martensita en la microestructura.

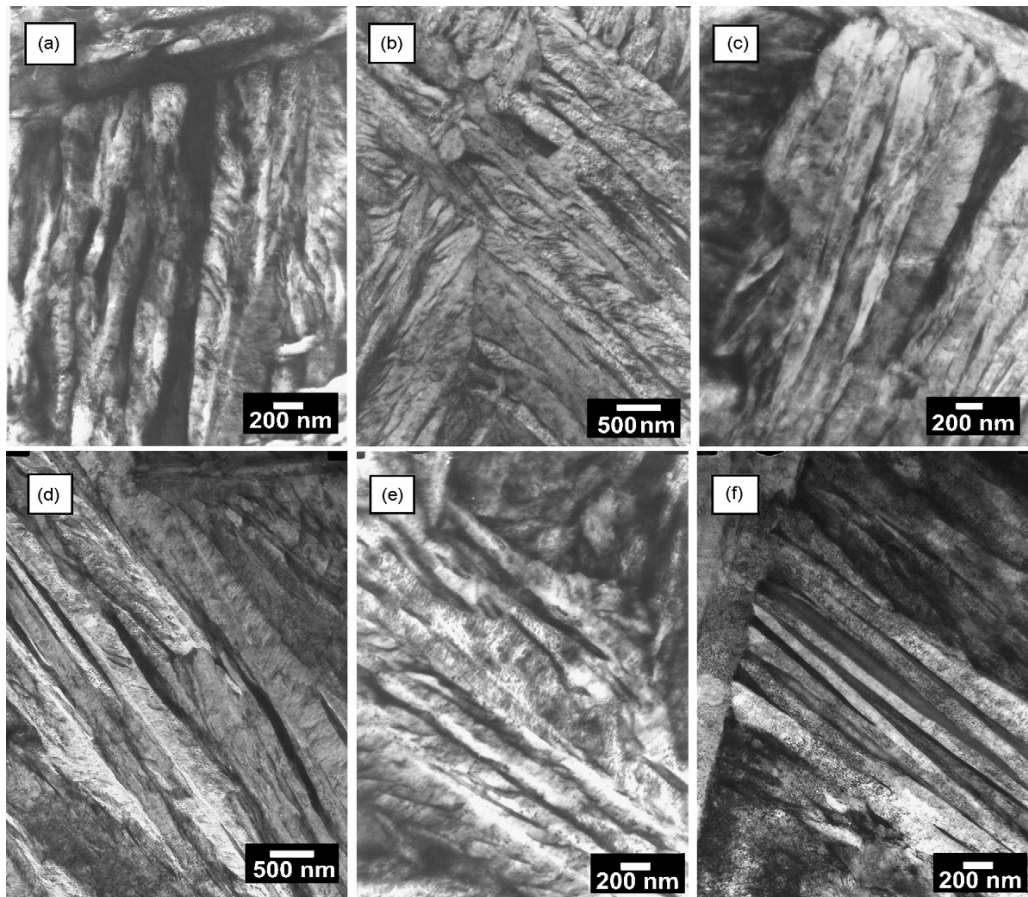


Fig. 66- Micrografías TEM en campo claro de aceros bainíticos laminados en caliente: (a) CENIM-1; (b) CENIM-2; (c) CENIM-3; (d) CENIM-4; (e) CENIM-5; (f) CENIM-6.

Sin embargo, la fracción de volumen de martensita (Tabla 12), en bandas y/o en la matriz bainítica, no puede explicar por sí misma el deterioro en la tenacidad observado en el acero CENIM-6, para el cual la energía absorbida al impacto a temperatura ambiente es entre 43 y 55 % inferior al resto de los aceros.

Tabla 11.- Propiedades de tracción y tenacidad al impacto a diferentes temperaturas de aceros bainíticos libres de carburos.

Acero	Rp _{0,2} , MPa	R _m , MPa	Temperatura de ensayo, °C / tenacidad al impacto (J)						
			-40	-20	0	20	50	100	150
CENIM-1	1240 ± 31	1796 ± 21	-	-	29	36	-	42	38
CENIM-2	1187 ± 16	1606 ± 30	-	-	-	36	39	55	55
CENIM-3	1194 ± 35	1652 ± 6	-	32	39	44	-	61	61
CENIM-4	1339 ± 16	1763 ± 18	30	-	-	38	47	50	-
CENIM-5	1232 ± 4	1701 ± 16	-	-	-	40	40	65	56
CENIM-6	1448 ± 32	1854 ± 4	19	-	-	24	32	35	-

Los resultados de caracterización del bandeo (AI y λ) listados en la Tabla 12, revelan que la microestructura del acero CENIM-6 presenta un mayor índice de anisotropía, coherente con la presencia de bandas de martensita fuertemente orientadas en la dirección de laminación, y un valor inferior de λ , el cual nos da una idea de la distancia entre las bandas de martensita. Estos resultados evidencian un problema de bandeo microestructural más severo en el acero CENIM-6 que en el resto de las microestructuras bainíticas de los aceros estudiados.

Tabla 12 – Fracción de volumen de martensita en bandas ($V_{M\text{-bandas}}$) y en la matriz bainítica ($V_{M\text{-matriz}}$), y parámetros que caracterizan el bandeo, índice de anisotropía (AI) y recorrido libre medio entre bandas (λ) de aceros bainíticos libres de carburos.

Acero	$V_{M\text{-bandas}}$	$V_{M\text{-matriz}}$	AI	$\lambda, \mu\text{m}$
CENIM-1	$0,20 \pm 0,02$	$0,13 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,1$	72 ± 2
CENIM-2	$0,18 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,03$	$2,4 \pm 0,7$	94 ± 1
CENIM-3	$0,12 \pm 0,08$	---	$3,2 \pm 0,3$	72 ± 9
CENIM-4	$0,09 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,2$	136 ± 9
CENIM-5	$0,12 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,02$	$2,6 \pm 0,3$	82 ± 1
CENIM-6	$0,17 \pm 0,01$	$0,09 \pm 0,03$	$9,8 \pm 0,3$	32 ± 1

Medidas complementarias de micro dureza Vickers (0,2 kg-1960 mN) fueron realizadas en una región lo suficientemente grande para incluir diferentes bandas de martensita y plumas de bainita en los aceros CENIM-3 y CENIM-6, los cuales presentan una mayor diferencia en el comportamiento a la tenacidad en términos de energía absorbida al impacto a temperatura ambiente (44 J para CENIM-3 y 24 J para CENIM-6, ver Tabla 11). Los resultados mostrados en la Fig. 66 confirman que el acero CENIM-6, con una cantidad de martensita en bandas similar (teniendo en cuenta la desviación estándar de la medida) y mayor problema de bandeo microestructural, presenta una distribución de durezas más heterogénea que el acero CENIM-3.

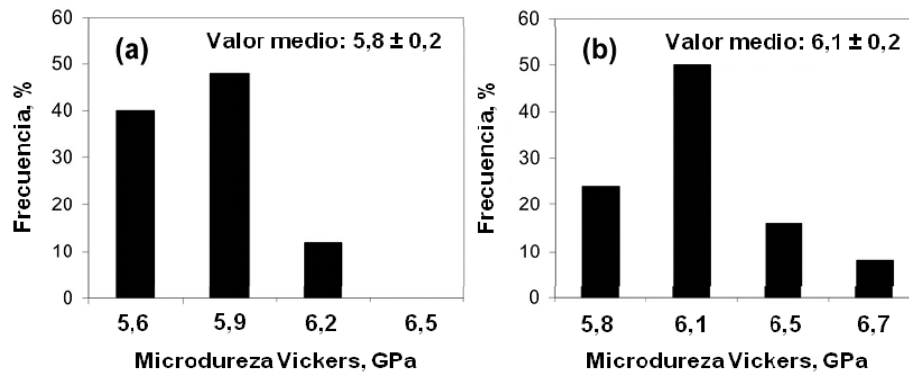


Fig. 67- Valores de micro durezas Vickers de microestructuras bainíticas que incluyen diferentes bandas de martensita y plumas de bainita en los aceros: (a) CENIM-3, y (b) CENIM-6.

En este sentido, la concentración de tensiones asociada a una mayor heterogeneidad en la distribución de durezas en la microestructura [157] se considera como un posible factor que contribuye al deterioro de la tenacidad de estos aceros bainíticos. El estudio fractográfico de la muestras Charpy ensayadas demostró que las fronteras entre la banda de martensita y la matriz bainítica son las características microestructurales responsables de la nucleación de grietas. Asimismo se demostró que la formación de huecos puede tener lugar por la descohesión de la intercara bainita/martensita, la separación de regiones martensíticas adyacentes o por el agrietamiento de la misma.

Los resultados de este estudio sugieren que la distribución de la martensita desempeña un papel fundamental en la acumulación de daño en microestructuras bainíticas. Aceros bainíticos con una distribución más uniforme de la martensita presentarían una nucleación de huecos continua y progresiva durante el proceso de deformación y una velocidad más lenta de crecimiento del daño en el material. Por el contrario, aceros bainíticos con bandas fuertemente orientadas en la dirección de laminación sufrirían un crecimiento acelerado de huecos y la catastrófica coalescencia de los mismos en la dirección transversal a la aplicación de la carga.

4.2.3-Parámetros microestructurales que controlan la ductilidad de aceros bainíticos nanoestructurados.

La aplicación del conocimiento de los mecanismos de transformación bainítica al diseño de nuevos aceros bainíticos altos en C (0,8-1,0 % en peso) nos ha permitido producir transformaciones bainíticas a bajas temperaturas (125-350 °C). La microestructura así

obtenida consiste en placas de ferrita bainítica de unas decenas de nanómetros de espesor y austenita retenida, lo que le ha valido el sobrenombre de NANO-BAIN.

El espesor de placa es un importante parámetro en la caracterización de la ferrita bainítica, pues su afinamiento da lugar a un aumento simultáneo de resistencia y tenacidad en el material. Es sabido que el espesor de placa disminuye con la temperatura de transformación [39, 158]. En particular, Parker [159] encontró la siguiente relación empírica:

$$t = 0,20 \times 10^{-6} \left(\frac{T - 528}{150} \right) \quad (17)$$

donde t es el espesor de placa de ferrita bainítica en micras, y T es la temperatura en K. Sin embargo, Singh y Bhadeshia [134] encontraron a través de un modelo de redes neuronales que la resistencia de la austenita antes de la transformación es la principal responsable del tamaño final de la microestructura.

Por medio de un dilatómetro bajo compresión se ha medido a diferentes temperaturas el $R_{p0,2}$ de la γ , previamente a que comience la transformación, con el fin de confirmar experimentalmente el papel que desempeña la resistencia de dicha fase y de su proceso de acomodación plástica en el tamaño final de la placa de ferrita bainítica. Para ello se han empleado dos aceros, SUB-BAIN (Tabla 8) con un contenido medio en C que transforma a bainita en un rango intermedio de temperaturas ($M_s=300$ °C; $B_s=400$ °C) y NANO-BAIN-1 (Tabla 8) con un alto contenido en C y bajas temperaturas de transformación bainítica ($M_s=125$ °C; $B_s=350$ °C). La Fig. 68 muestra el producto de descomposición de ambos aceros a dos temperaturas diferentes de transformación (400 °C en el acero SUB-BAIN y a 200 °C en el acero NANO-BAIN-1). El efecto de la temperatura en el afinamiento final de la microestructura es evidente en ambas micrografías.

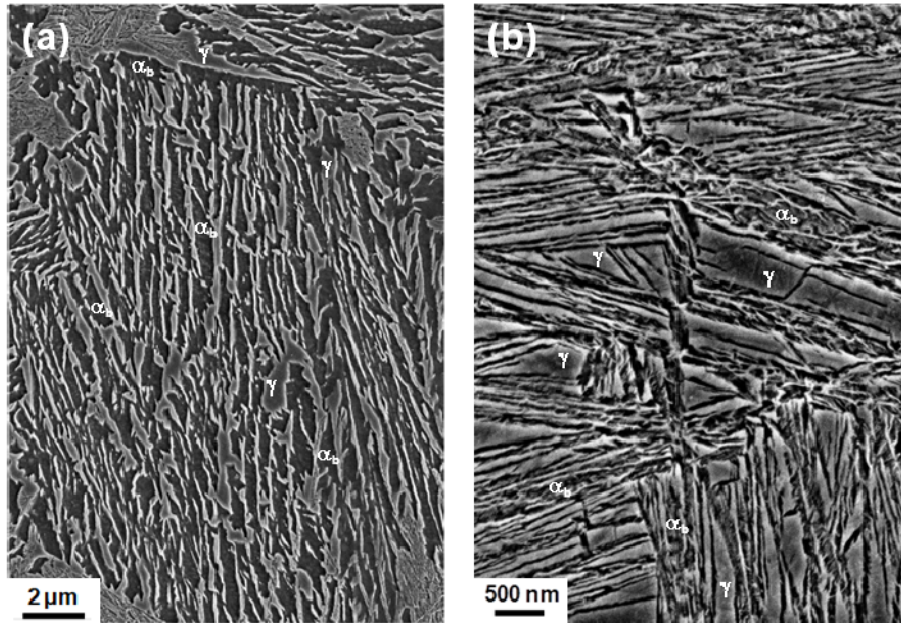


Fig.68- Imagen de microscopía electrónica de barrido de las microestructuras formadas: (a) a 400°C en el acero SUB-BAIN; y (b) a 200°C en el acero NANO-BAIN-1.

Los resultados experimentales de $R_{p0,2}$ de la austenita antes de transformarse se representan en la Fig. 69 en función de la temperatura y en comparación a los valores calculados mediante el modelo de redes neuronales desarrollado por Singh y Bhadeshia [134]. Siguiendo la tendencia esperada, $R_{p0,2}$ en la austenita disminuye cuando aumenta la temperatura de transformación, siendo esta tendencia más significativa en el acero SUB-BAIN con menor contenido de aleación.

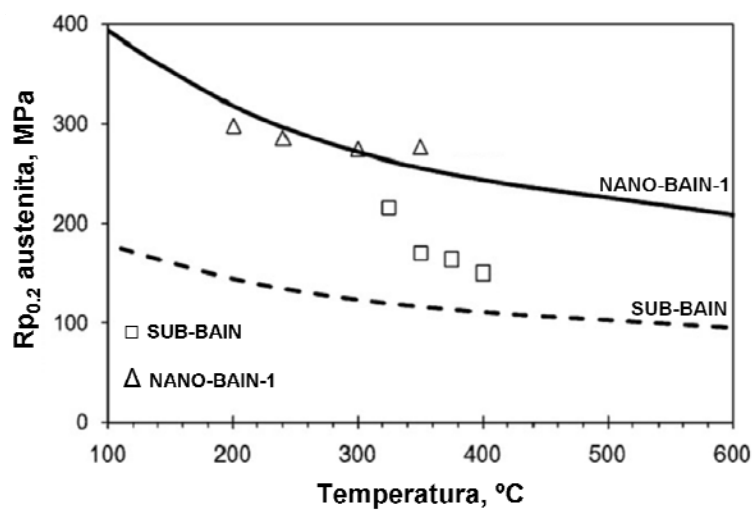


Fig. 69- Medidas del límite elástico ($R_{p0,2}$) de la austenita antes de transformarse a ferrita bainítica a diferentes temperaturas en los aceros SUB-BAIN y NANO-BAIN-1. Las líneas corresponden a los valores calculados de Singh y Bhadeshia [134].

La Fig. 70 relaciona el espesor de placa de ferrita bainítica, medido sobre imágenes de SEM como las mostradas en la Fig. 68, con $R_{p0,2}$ de la austenita antes de transformar, y la densidad de dislocaciones de la microestructura estimada en función de la temperatura de transformación siguiendo el trabajo de Takahashi y Bhadeshia [108]. Estos resultados confirman que las placas de ferrita son tanto más finas cuanto mayor es el $R_{p0,2}$ de la austenita y la densidad de dislocaciones de la microestructura, es decir cuanto menor es la temperatura de transformación.

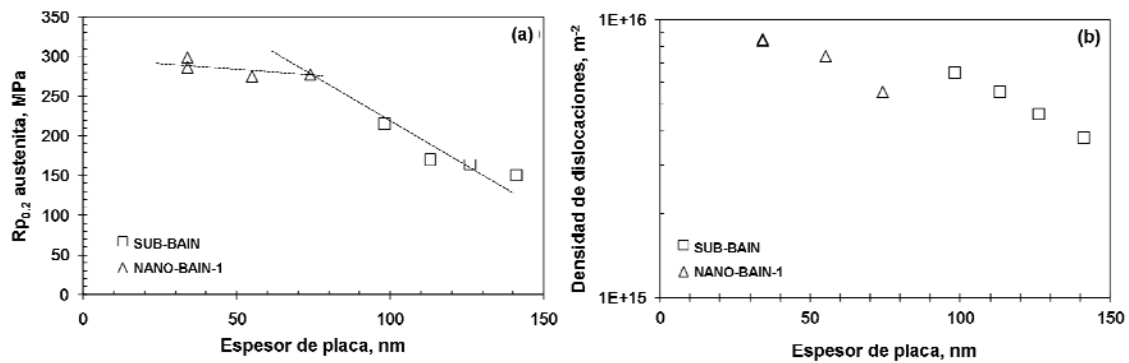


Fig. 70- Relación del tamaño de placa de ferrita bainítica con (a) el límite elástico ($R_{p0,2}$) de la austenita antes de transformar a bainita y (b) la densidad de dislocaciones a diferentes temperaturas en los aceros SUB-BAIN y NANO-BAIN-1.

El espesor final de la placa de ferrita bainítica está por tanto directamente relacionado con los procesos de acomodación plástica de la austenita durante la transformación bainítica. Las dislocaciones generadas en este proceso impiden e incluso detienen el avance de la interfase ferrita/austenita. Cuanto más resistente es la austenita, mayor oposición manifiestan las dislocaciones al avance del crecimiento de la placa de ferrita bainítica.

Entender los mecanismos de la transformación que controlan la escala final de la microestructura nos ha permitido diseñar una nuevo acero bainítico nanoestructurado con un contenido en Si del ~3 % en peso (NANO-BAIN-2 en Tabla 8). Este contenido en Si, superior al necesario para evitar la precipitación de cementita durante la transformación bainítica (1,5 % en peso), permitirá un afinamiento extra de la microestructura a través del endurecimiento por solución sólida de la austenita. Por otro lado, el uso de un alto contenido en C (~1 % en peso) asegura que la transformación bainita tenga lugar a bajas temperaturas ($M_s=165$ °C; $B_s=350$ °C).

Las micrografías de la Fig. 71 muestran las microestructuras bainíticas obtenidas en el acero NANO-BAIN-2 por tratamiento isotérmico a 220 °C durante 22h y a 250 °C durante 16h. Ambas microestructuras consisten de placas de ferrita bainítica (64 % a 220 °C y 66 % a 250 °C) y austenita retenida (36 % en la microestructura obtenida a 220 °C y 34 % en la obtenida a 250 °C). La caracterización cuantitativa del tamaño de placa de ferrita bainítica y austenita en forma de lámina y bloque confirmó el tamaño nanoescala de las placas de ferrita bainítica (28 nm en ambas microestructuras) y austenita en forma de lámina (34 nm la microestructura obtenida a 220 °C y 37 nm en la obtenida a 250 °C).

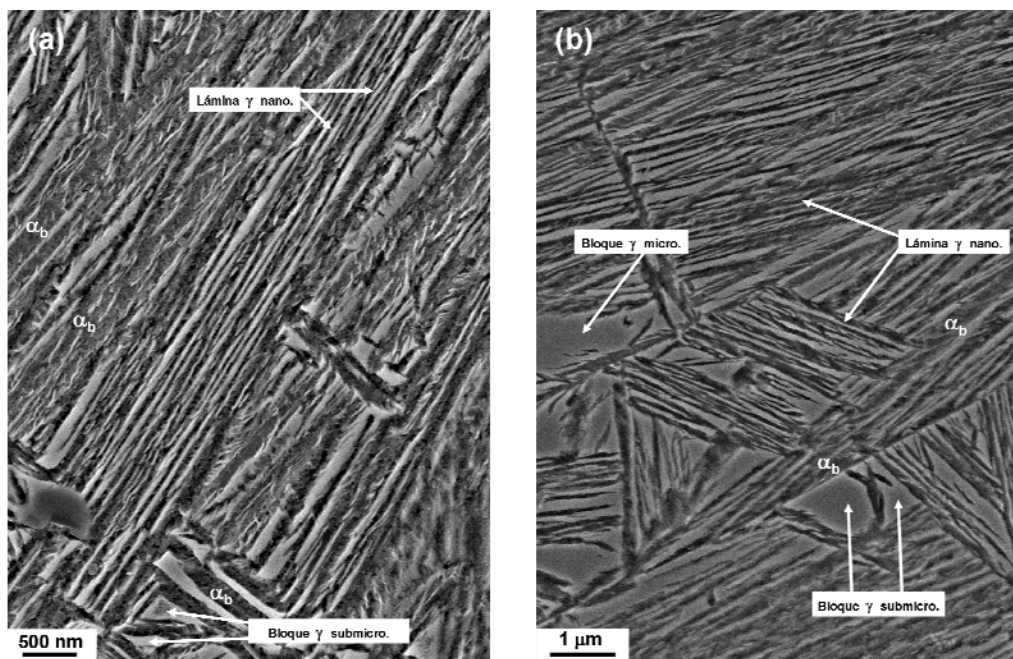


Fig. 71- Micrografías de SEM de las microestructuras obtenidas mediante transformación isotérmica a (a) 220 °C, y (b) 250 °C en el acero NANO-BAIN-2.

Tradicionalmente, el término de austenita en forma de bloque se ha empleado para describir la austenita retenida entre diferentes plumas de bainita, con un tamaño grosero y visible en microscopía óptica (micrométrico). Sin embargo, en este nuevo tipo de estructuras bainíticas, los bloques de austenita presentan un amplio rango de tamaños, de tal forma que se observan bloques submicrométricos con tamaños entre 100 y 1000 nm, y bloques micrométricos con tamaños superiores a 1000 nm, como se indica en la Fig. 71. En la Fig.72 las medidas de tamaño de austenita en forma de bloque realizadas sobre imágenes de SEM ponen de manifiesto que cuanto mayor es la temperatura de

transformación, los bloques de austenita son más groseros (630 nm a 220 °C y 870 nm a 250 °C) y la distribución de tamaño de los bloques es más amplia y se extiende a valores más altos.

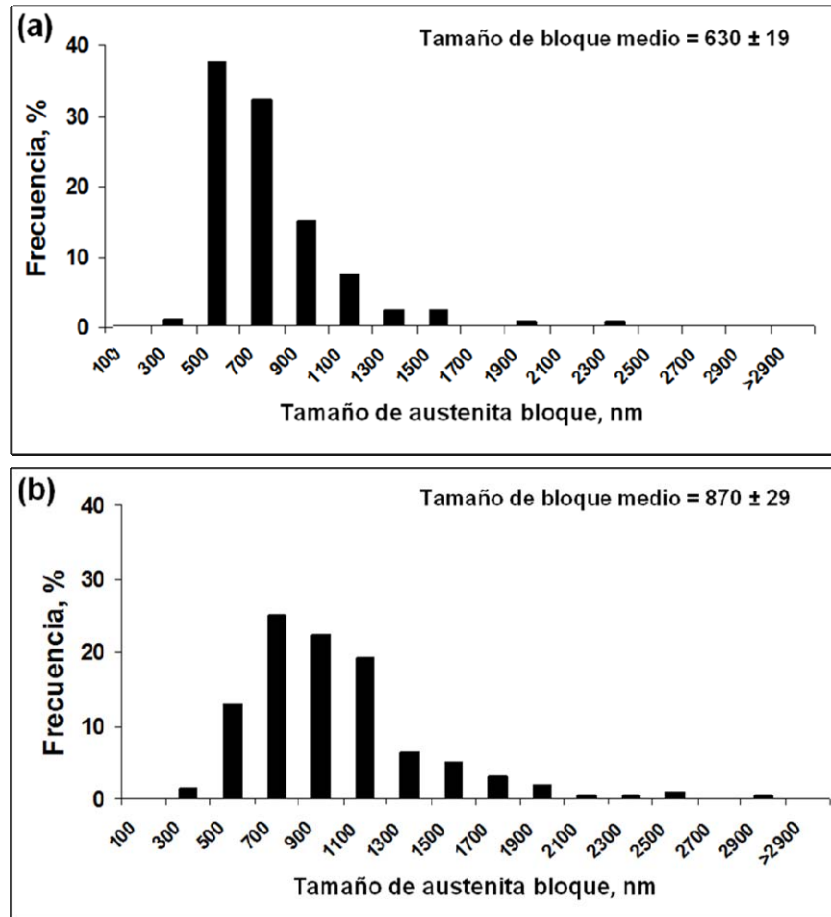


Fig. 72- Distribución del tamaño de la austenita en forma de bloque presente en microestructuras bainíticas obtenidas mediante transformación isotérmica a (a) 220 °C, y (b) 250 °C en el acero NANO-BAIN-2.

La Tabla 13 recoge las propiedades mecánicas de ambas microestructuras. Los niveles de resistencia alcanzados en ambas microestructuras son excepcionalmente altos, con R_m superiores a los 2 GPa y con $R_{p0,2}$ de ~ 1.7 GPa. Sin embargo, una reducción en la temperatura de transformación bainítica produce un deterioro importante en la ductilidad del material (36 % de pérdida de alargamiento uniforme) como ilustra la Tabla 13. Por otro lado, en la muestra transformada a 220°C la totalidad de la deformación es uniforme, sin mostrar estricción alguna.

Tabla 13- Propiedades mecánicas del acero NANO-BAIN-2 transformado a a 220°C durante 22h y a 250°C durante 16h.

Tratamiento isotérmico	R _{p0,2} , MPa	R _m , MPa	Alargamiento Uniforme, %	Alargamiento a Rotura, %
220°C-22h	1704 ± 21	2287 ± 19	7,4 ± 1,7	7,4 ± 1,7
250°C-16h	1698 ± 33	2068 ± 8	11,6 ± 0,5	21,3 ± 0,9

La Fig. 73 muestra las curvas de tensión-deformación ingenieril para las microestructuras bainíticas obtenidas a 220 y 250 °C en el acero NANO-BAIN-2, junto con la correspondiente evolución del coeficiente de endurecimiento incremental, $n = \partial \ln \sigma / \partial \ln \varepsilon$, en función de la deformación aplicada que se obtiene a partir de las curvas tensión-deformación verdaderas tras sustraer la parte elástica. En este tipo de representación se observa claramente que tras un endurecimiento inicial similar en ambas microestructuras, el coeficiente n de la muestra transformada a 220 °C, aumenta ligeramente durante un tramo de deformación, pero al final la probeta de tracción rompe sin llegar a cumplir el criterio de inestabilidad ($n=\varepsilon$; línea recta en la Fig. 73.b), lo que explicaría el hecho de que toda la deformación observada en esta muestra sea uniforme. Por el contrario, en la microestructura transformada a 250 °C se observa una caída y posterior subida del coeficiente n durante un amplio tramo de deformación, lo que permite alcanzar una deformación uniforme alta (11,6 %) y una mayor deformación total (21,3 %).

Mediante análisis de rayos X se ha medido la fracción en volumen de austenita retenida en distintos estadios de deformación usando diferentes secciones de las probetas de tracción ensayadas (Fig. 74.a). De esta forma, se realizó un corte próximo a una de las superficies de fractura (T1), dos cortes fuera de la región de estricción para estudiar la microestructura a dos grados de deformación plástica diferente (T2 y T3), y un corte en una de las mordazas para estudiar la microestructura no deformada (T4).

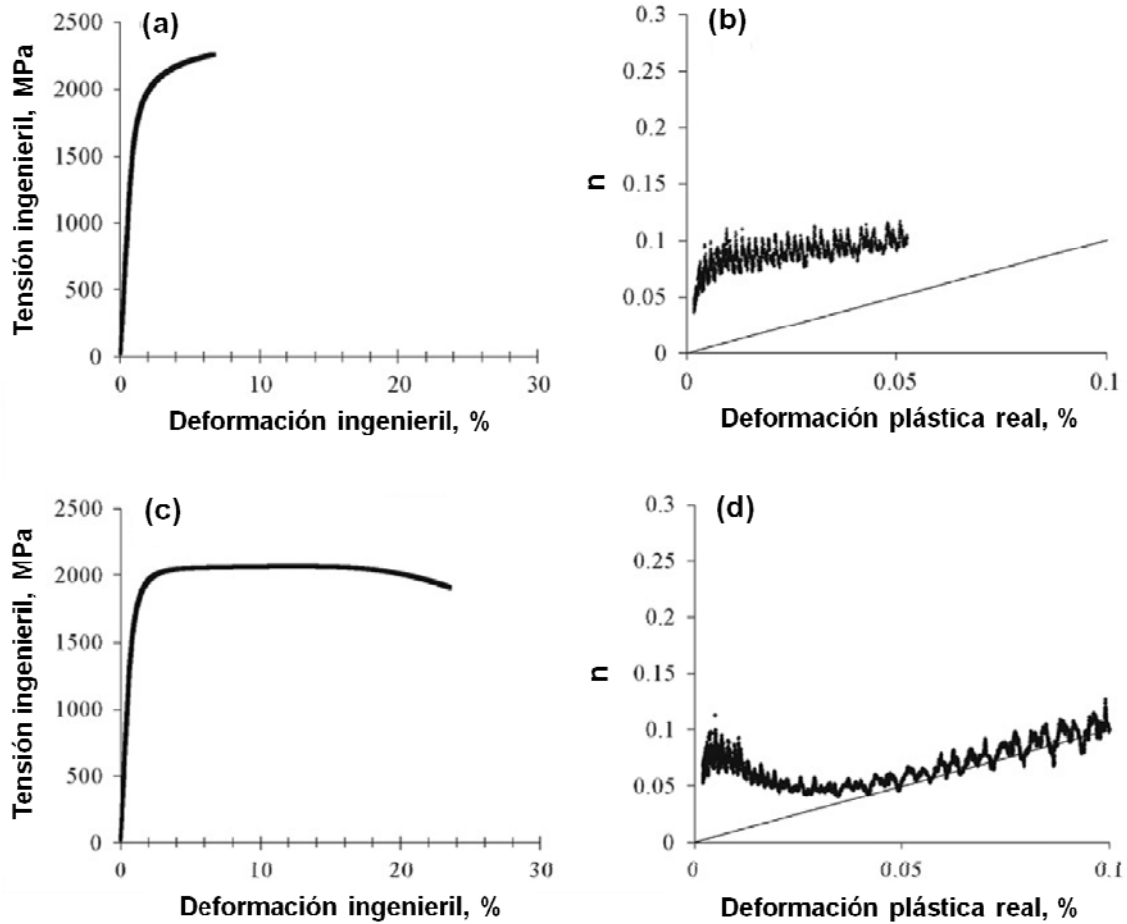


Fig.73- Curvas de tensión-deformación ingenieril y del coeficiente de endurecimiento incremental frente a la deformación plástica verdadera de microestructuras bainíticas obtenidas mediante transformación isotérmica (a) y (b) a 220 °C; (c) y (d) a 250 °C en el acero NANO-BAIN-2.

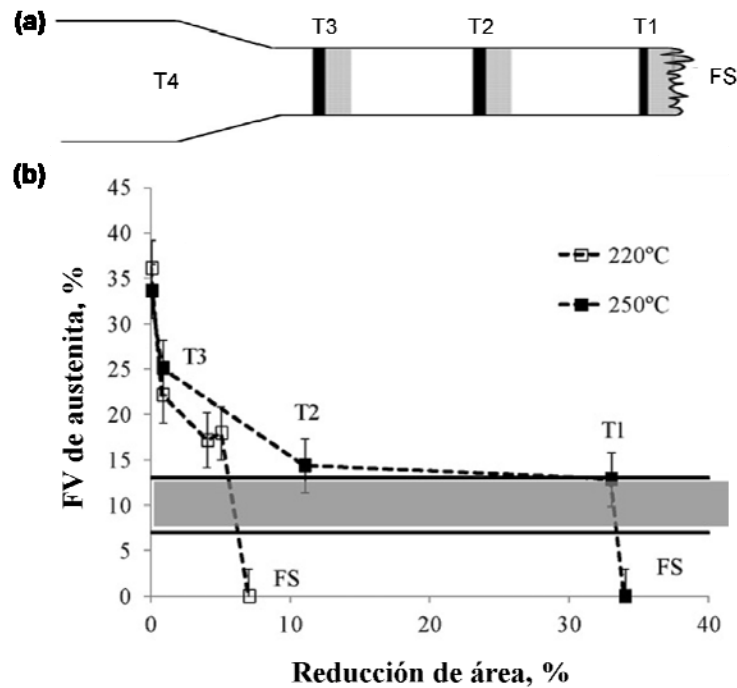


Fig. 74- (a) Esquema de las secciones realizadas a las probetas de tracción con el fin de determinar mediante análisis de rayos X la fracción en volumen (FV) de austenita retenida para distintos estadios de deformación. Las zonas negras representan las superficies de análisis y las zonas grises las superficies de corte. (b) Evolución de la fracción en volumen de austenita retenida en función de deformación.

Los resultados obtenidos y representados en la Fig. 74.b muestran que en la superficie de fractura (FS) de las dos probetas no se han encontrado restos de austenita. Sin embargo, se detecta ~15 % de austenita para las dos condiciones de transformación en la superficie T1 próxima a la superficie de fractura. Por supuesto, el cambio en la fracción de austenita por efecto TRIP que tiene lugar entre T1 y el momento en que rompe la probeta (FS) no representa ningún beneficio para la ductilidad, al producirse después de la estricción del material. Es importante destacar que la cantidad de austenita sin transformar detectadas en las dos microestructuras deformadas de la sección T1 (~15 %) corresponde a un valor próximo al límite de percolación (área sombreada en la Fig. 74.b), o cantidad mínima necesaria para que la austenita se encuentre distribuida manteniendo una continuidad en la matriz de ferrita bainítica. Se ha demostrado que por debajo de este límite, y al no existir continuidad tridimensional de la γ en la matriz, la transformación de austenita a martensita no se puede tolerar y rompe [160,161].

La diferencia más notable entre ambas muestras de tracción es que la transformación del 20 % de la austenita en martensita por efecto TRIP que tiene lugar entre la microestructura no deformada de la mordaza (T4) y la microestructura deformada de la

sección T1 tiene lugar a tiempos muy diferentes, de tal forma que la T1 tiene una reducción de área $\sim 7\%$ en la muestra tratada a $220\text{ }^\circ\text{C}$, y la misma sección tiene un $\sim 32\%$ de reducción de área en la muestra tratada a $250\text{ }^\circ\text{C}$. Esta diferencia en la cinética de la transformación martensítica pone de manifiesto que la estabilidad mecánica de la austenita de la microestructura obtenida a $250\text{ }^\circ\text{C}$ es superior a la de austenita de la microestructura obtenida a $220\text{ }^\circ\text{C}$.

El análisis de rayos X de las microestructuras no deformadas reveló que la austenita de la microestructura obtenida a $250\text{ }^\circ\text{C}$ presenta un contenido en C superior ($1,47\%$ en peso) al de la obtenida a $220\text{ }^\circ\text{C}$ ($1,22\%$ en peso). Hay que destacar que la composición química es uno de los factores más influyentes en la estabilidad mecánica de la austenita, y de entre todos los elementos, el C es el elemento que más reduce el cambio de energía libre química para la transformación de austenita a martensita [135] disminuyendo así la cinética de la transformación.

Finalmente, en este trabajo se comprueba que una distribución amplia de tamaños de austenita retenida como la observada en la microestructura obtenida a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 72) resulta favorable para el control microestructural de la estabilidad de la austenita. Recientemente, se ha demostrado mediante el uso de la tomografía de sonda atómica que en nanoestructuras bainíticas existe una correlación directa entre el tamaño de la austenita y su contenido en C [136]. Las láminas de austenita de tamaño nanoescala presentan promedio de $\sim 1,95\%$ peso, mientras que la austenita en forma de bloques con tamaño submicrométrico presentan un promedio de $\sim 1,40\%$ en peso de C. Por su gran tamaño, no se pudo determinar mediante tomografía de sonda atómica el contenido en C de los bloques de austenita de tamaño micrométrico. Para lo que sería necesario la mecanización selectiva de las puntas mediante el uso de microscopía de haz de iones focalizados. Por tanto, una amplia distribución de concentraciones de C en la austenita conlleva también una variación efectiva de la estabilidad mecánica, ya que la transformación de austenita a martensita tendrá lugar de forma continua y progresiva, distribuyendo el efecto de dicha transformación, TRIP, a lo largo de todo el proceso de deformación y por tanto postponiendo la localización o inestabilidad en la deformación [162,163].

5. CONCLUSIONES

Hoy en día se acepta que la transformación bainítica es una transformación displaciva, donde la nueva fase se forma con una correspondencia directa con la red cristalina de la fase de la que proviene, y por una deformación de plano invariante con una componente de cizalla. Sin embargo, todavía existe una gran discusión sobre si la ferrita bainítica crece sobresaturada en C, cómo afirma la teoría adifusional; o por el contrario, la ferrita bainítica crece bajo condiciones de para-equilibrio, cómo afirma la teoría difusional. Este trabajo de Tesis ha aportado las siguientes evidencias experimentales que nos han permitido contribuir a esclarecer los mecanismos que controlan la transformación bainítica para un amplio rango de temperaturas, en ausencia y presencia de precipitación de cementita.

1. Mediante tomografía de sonda atómica, en este trabajo se ha determinado la distribución de soluto a ambos lados de la intercara ferrita/austenita durante la transformación bainítica de un acero con un alto contenido en C, el cual transforma a temperaturas anormalmente bajas y requiere de tiempos extremadamente largos de transformación. **Los resultados nos han permitido concluir que la ferrita bainítica crece sobresaturada en C y sin la difusión de elementos sustitucionales; posteriormente, y a medida que avanza la transformación, el C difunde enriqueciendo la austenita de alrededor. Estos resultados han permitido demostrar que el crecimiento de la bainita tiene lugar por procesos adifusionales cómo el de la transformación martensítica.**
2. Asimismo, con el fin de investigar la posible influencia de la velocidad de reacción en los mecanismos de formación bainítica, se ha medido, también mediante tomografía de sonda atómica, la sobresaturación de C en la ferrita en aceros con diferente contenido en C y Si y, por tanto, con diferentes rangos de temperaturas de transformación y estados de precipitación de cementita. Los resultados han revelado que no hay un cambio brusco del contenido de C en la ferrita bainítica que pudiera indicar una diferencia en el mecanismo de crecimiento de la bainita entre temperaturas altas y bajas de transformación. Estos resultados han confirmado que la ferrita bainítica crece sobresaturada en C independientemente de la temperatura de la transformación, la velocidad de reacción o la presencia o ausencia de cementita. A medida que la temperatura de

transformación aumenta, se facilita la difusión del C y todos aquellos procesos secundarios que tienen lugar durante la reacción, los cuales contribuyen a la descarburación de la ferrita. **De este modo, se ha podido demostrar que la formación de las diferentes morfologías de bainita se debe a la competición entre las cinéticas de dos procesos simultáneos y controlados por la difusión del C, la redistribución de C de la ferrita a la austenita y la precipitación de cementita en ferrita.**

3. El papel que juegan los procesos de acomodación plástica de la austenita en la distribución de C a ambos lados de la intercara ferrita/austenita, durante la transformación bainítica, ha sido estudiado mediante el uso complementario de la microscopía electrónica de transmisión y la tomografía de sonda atómica. Las micrografías de alta resolución de estas microestructuras han revelado la existencia de marañas de dislocaciones asociadas a la intercara austenita/ferrita bainítica, así como de maclado nanoescala en la austenita en contacto con las placas de ferrita bainítica. **Ambas características, permiten concluir que la deformación plástica de la austenita adyacente a la ferrita, acomoda la deformación asociada a la transformación a medida que progresa el crecimiento de la ferrita bainítica.**
4. Medidas locales de la densidad de dislocaciones en ocho placas individuales de ferrita mostraron: cinco placas con una distribución homogénea de densidad de dislocaciones y un valor medio ligeramente más bajo que el medido por otros autores para microestructuras bainíticas y martensíticas; tres placas con una densidad de dislocaciones menor en el centro de la placa que en las proximidades a su intercara ferrita/austenita. Las placas de ferrita bainítica que presentan una distribución no homogénea de dislocaciones se encuentran en estadios más avanzados de la transformación. **Este estudio demuestra que al principio de la transformación, las placas de ferrita crecen a partir de una austenita libre de dislocaciones. Sin embargo, a medida que transcurre la transformación, la austenita acomoda la deformación asociada a la formación displaciva de ferrita generando numerosas dislocaciones en los alrededores de la intercara que pueden detener el crecimiento de la placa.** También puede darse la circunstancia de que la intercara de transformación sobrepase estas regiones de tal forma que la ferrita bainítica vaya *heredando* las dislocaciones de la austenita.

- 5. El fenómeno de herencia de dislocaciones ha sido verificado experimentalmente en este trabajo de Tesis mediante microscopía electrónica de transmisión.** La relación de orientación entre la ferrita bainítica y la austenita hace que los planos de deslizamiento $\{110\}_{bcc}$ y $\{111\}_{fcc}$ sean paralelos de tal forma que la ferrita y la austenita son visibles al mismo tiempo en una imagen de campo oscuro seleccionando en el patrón de difracción los puntos correspondientes a dichos planos y coincidentes en ambas redes.
- 6. Los resultados experimentales de tomografía de sonda atómica en dislocaciones y maclas han evidenciado una importante segregación de C en defectos. La presencia de defectos próximos a la intercara ferrita/austenita y el atrapamiento de C en los mismos se ha revelado como un factor importante en todos aquellos procesos secundarios que tienen lugar durante la transformación bainítica, ya que pueden alterar el ritmo de enriquecimiento de la austenita adyacente y los procesos de precipitación durante la transformación bainítica. En este sentido, el análisis de la composición de los carburos formados durante la transformación bainítica a diferentes temperaturas en aceros con un amplio rango de composiciones, sugiere que, la segregación de soluto en dislocaciones gradualmente evoluciona en clusters de un alto contenido en C (11-16 % at.) que pueden actuar como embriones en los procesos de precipitación de carburo- ϵ o cementita.**

Todo este conocimiento fundamental de los diferentes procesos que tienen lugar durante la transformación bainítica y la caracterización avanzada de estas microestructuras evidencian la complejidad de la transformación bainítica, lo que implica que pequeñas variaciones en las condiciones de tratamiento térmico y/o termomecánico produzcan diferencias significativas en la microestructura y sus propiedades mecánicas. En este trabajo de Tesis se han estudiado los parámetros microestructurales que controlan la ductilidad y la tenacidad de nuevos aceros bainíticos, poniendo especial atención en el efecto TRIP (*Transformation Induced by Plasticity*), la morfología de la bainita y el bandeado martensítico, derivándose las siguientes conclusiones:

- 7. En aceros bainíticos de baja aleación enfriados en continuo con morfologías de bainita LLUB (*Lath Like Upper Bainite*), formada por finas lajas de ferrita y**

separadas por láminas delgadas de constituyente M/A (martensita/austenita), y de bainita GB (*Granular Bainite*), formada por granos quasi-equiaxiales de ferrita e islotes de constituyente M/A, se ha demostrado que **la distribución de tamaño de constituyente M/A y el tamaño de paquete bainítico son los parámetros microestructurales que explicarían el deterioro detectado en la tenacidad al impacto de estos aceros cuando se reduce la velocidad de enfriamiento y se promueve la formación de bainita GB.**

8. Por otro lado, el estudio de la influencia del bandeo microestructural en las propiedades de aceros bainíticos libres de carburos aleados con Mn reveló que la distribución de la martensita juega un papel fundamental en la acumulación de daño en microestructuras bainíticas. **La existencia de bandas de martensita fuertemente orientadas facilita la formación de huecos en las fronteras entre la banda de martensita y la matriz bainítica, y promueve la catastrófica coalescencia de los mismos en la dirección transversal a la aplicación de la carga.**
9. Por último, se han evaluado los parámetros microestructurales que controlan la ductilidad de nuevos aceros bainíticos nanoestructurados, y se ha estudiado con especial énfasis la estabilidad mecánica de la austenita y su transformación a martensita por efecto TRIP a medida que el material endurece por deformación durante un ensayo de tracción. **Los resultados demostraron que la composición química, y en particular el contenido en C, es uno de los factores más influyentes en la estabilidad mecánica de la austenita.** La presencia de austenita de muy diferentes tamaños (micro, sub-micro y nano-escala) con un amplio rango de composiciones de C facilita la formación continua y progresiva de martensita por efecto TRIP, permitiendo distribuir el efecto de la transformación a un mayor grado de deformación y así posponer la presencia de grandes cantidades de martensita en estados muy iniciales de deformación.

6-BIBLIOGRAFÍA

- 1 INE: Instituto Nacional de Estadística 2009. CNAE2009, divisiones del 24-30 y 33.
- 2 INE: Nota de prensa 24/07/2008
- 3 Steel statistical year book 2011, Worldsteel Committee on Economic Studies – Brussels (2011).
- 4 http://www.worldautosteel.org/uploaded/FSV_Executive_Summary.pdf
- 5 Proceedings of International Conference on Advanced High Strength Sheet Steels for Automotive Applications Proceedings, Ed. J.G. Speer, AIST, Warrendale, PA, 2004.
- 6 P.J. Jacques, E. Girault, A. Mertens, B. Verlinden, J. Van Humbeeck y F. Delannay, The developments of cold-rolled TRIP-assisted multiphase steels. Al-alloyed TRIP-assisted multiphase steels, *ISIJ Int.* 41 (2001) 1068-1074.
- 7 O. Bouaziz, S. Allain, C.P. Scott, P. Cugy y D. Barbier, High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 15 (2011) 141-168.
- 8 D.V. Edmonds, K. Hea, F.C. Rizzo, B.C. De Cooman, D.K. Matlock y J.G. Speer, Quenching and partitioning martensite—A novel steel heat treatment, *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006) 25–34.
- 9 F.G. Caballero, M.J. Santofimia, C. García-Mateo, J. Chao y C. García de Andrés, Theoretical design and advanced microstructure in super high strength steels, *Mater. Des.* 30 (2009) 2077–2083.
- 10 F.G. Caballero y H.K.D.H Bhadeshia, Very Strong Bainite, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 251-257.
- 11 F.G. Caballero, M.K. Miller y C. Garcia-Mateo, Carbon supersaturation of ferrite in a nanocrystalline bainitic steel, *Acta Mater.* 58 (2010) 2338–2343.
- 12 H.K.D.H. Bhadeshia y D. V. Edmonds, The Bainite transformation in a silicon steel, *Metall. Trans.* 10A (1979) 895-907.
- 13 G.R. Srinivasan y C.M. Wayman, Transmission electron microscope study of the bainite transformation in iron-chromium-carbon alloys, *Acta Metall.* 16 (1968) 609-636.

-
- 14 F.G. Caballero, H.K.D.H. Bhadeshia, K.J.A. Mawella, D.G. Jones y P. Brown, Design of novel high strength bainitic steels, Part 2, *Mat. Sci. Technol.* 17 (2001) 517-520.
 - 15 Proyecto Europeo coordinado por CENIM-CSIC, 'Novel high strength, high toughness carbide-free bainitic steels', Ref. ECSC 7210-PR/345, Julio 2003-Junio 2007.
 - 16 F.G. Caballero, C. García-Mateo, J. Chao, M.J. Santofimia, C. Capdevila, y C.G. De Andrés, Effects of morphology and stability of retained austenite on the ductility of TRIP-aided bainitic steels, *ISIJ Int.* 48 (2008) 1256-1262.
 - 17 J.H. Ryu, D.I. Kim, H.S. Kim, H.K.D.H. Bhadeshia y D.W. Suh, Strain partitioning and mechanical stability of retained austenite, *Scripta Mater.* 63 (2010) 297-299.
 - 18 Proyecto Europeo coordinado por CENIM-CSIC, 'New advanced ultra high strength bainitic steels: ductility and formability', Ref. RFSR-CT-2008-00021, Julio 2008-Junio 2011.
 - 19 E.S. Davenport y E.C. Bain *Trans. Met Soc. AIME* 90 (1930) 117-154.
 - 20 H.K.D.H. Bhadeshia y D.V. Edmons, The mechanism of bainite formation in steels, *Acta Metall.* 28 (1980) 1265-1273.
 - 21 H.K.D.H. Bhadeshia, *Bainite in steels*, 2º Ed. (2001), The Institute of Materials, Londres, 53-56.
 - 22 K. Liu, T.Q. He, X.L. Wan, K. Bhandari y K.M. Wu, The effect of isothermal holding on the microstructures and mechanical properties of a low carbon alloy steel, *Mater. Charact.* 62 (2011) 340-345.
 - 23 H.K.D.H. Bhadeshia, *Bainite in steels*, 2º Ed. (2001) The Institute of Materials, Londres.
 - 24 H.I. Aaronson y C. Wells, *Trans. AIME* 206 (1956) 1216-1223.
 - 25 H.K.D.H. Bhadeshia, A rationalization of shear transformation, *Acta Metall.* 29 (1981) 1117-1130.
 - 26 E. Swallow y H.K.D.H. Bhadeshia, High resolution observations of displacements caused by bainitic transformation, *Mat. Sci. and Tech.* 12 (1996) 121-125.
 - 27 M. Hillert, Diffusion in growth of Bainite, *Metall. Mater. Trans. A* 25 (1994) 1957-1966.
 - 28 H.K.D.H. Bhadeshia, Some phase transformation in steels, *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 22-29.

-
- 29 M. Hilbert, Preface to the viewpoint Set on: Bainite, *Scripta Mater.* 47 (2002) 137-138.
- 30 Z. Lawrynowicz. *Advances in Materials Science* 2 (2002) 5-32.
- 31 M. Hillert, Paradigm shift for bainite, *Scripta Mater.* 47 (2002) 175-180.
- 32 H.K.D.H. Bhadeshia y J.W. Christian, Bainite in steels, *Metall. Trans. A*, 21 (1990) 767-797.
- 33 H.I. Aaronson, The decomposition of austenite by diffusional processes, V.F. Zackary, H.I. Aaronson editors T, Nueva York Interscience (1962) 387.
- 34 H.I. Aaronson, On the problem of the definitions and the mechanisms of the bainite reaction, The Institut of Metals, London (1969) 270-281.
- 35 S.S. Babu, Classification and mechanisms of steel transformations in steel heat treatment, *Metallurgy and Technologies*, 2nd Edition, Ed. E. George, Totten (2007) CRC press, p. 95.
- 36 H.I. Aaronson, C. Laird y K.R. Kinsma, *Phase Transformations*, ASM, Metals Park, OH (1970) 313-396.
- 37 H.I. Aaronson, C. Laird, W.T. Reynolds: The bainite Reaction. Proc. of the conference. *Phase Transformation '87*, Institute of Metals, London 1988. pp 301-308.
- 38 R.F. Hehemann, K.R. Kinsman y H.I. Aaronson, A debate on the bainite reaction, *Metall. Trans.* 3 (1972)1077-1094.
- 39 L. C. Chang y H. K. D. H. Bhadeshia, Austenite films in bainitic microstructures, *Mater. Sci. Technol*, 11 (1995) 874-881.
- 40 H.I. Aaronson, W.T. Reynolds Jr. y G.R. Purdy, The incomplete transformation phenomenon in steel, *Metal. Mater. Trans. A* 37 (2006) 1731-1745.
- 41 H.K.D.H. Bhadeshia y A.R. Waugh, Bainite: An atom-probe study of the incomplete reaction phenomenon, *Acta Metall.* 30 (1982) 775-784.
- 42 H.K.D.H. Bhadeshia, A thermodynamic analysis of isothermal transformation diagrams, *Met. Sci.* 16 (1982) 159-165.
- 43 H.K.D.H. Bhadeshia, Critical assessment: diffusion-controlled growth of ferrite plates in plain carbon steels, *Mater. Sci. Technol.* 1 (1985) 497-504.
- 44 H.K.D.H. Bhadeshia, Diffusional formation of ferrite in iron and its alloys, *Prog. Mater. Sci.* 29 (1985) 321-386.
- 45 J.R. Yang y L.C. Chang, The effect of stress on the Widmanstätten ferrite transformation, *Mater. Sci. Eng. A* (1997) 158-167.

-
- 46 I. Stark, G.D. Smith, y H.K.D.H. Bhadeshia, Phase Transformations'87. Ed. G. W. Lorimer, The Institute of Metals, Cambridge (1987) 211-215.
- 47 A. Borgenstam, M. Hillert y J. Ågren, Metallographic evidence of carbon diffusion in the growth of bainite, *Acta Mater.* 57 (2009) 3242–3252.
- 48 I. Stark, G.D.W. Smith y H.K.D.H. Bhadeshia, The distribution of substitutional alloying elements during the bainite transformation, *Metal. Trans. A Vol.* 21 (1990) 837-844.
- 49 X. Zhang y P.M. Kelly, Determination of carbon content in bainitic ferrite and carbon distribution in austenite by using CBKLD, *Mater. Charact.* 40 (1998) 159-168.
- 50 E.C. Bain, *Trans. AIME* 70 (1924) 25-46.
- 51 D. Hull, *Bulletin of Institute of metals* 2 (1954) 134-139.
- 52 B.A. Bilby y J.W. Christian, The mechanism of phase transformations in crystalline solids. Institute of Metals, London, Monograph 18 (1956) 121-171
- 53 J.W. Christian, The decomposition of austenite by diffusional processes, ed. V.F. Zackay y H.I. Aaronson, Interscience publishers, NY (1962) 387-546.
- 54 S. Banerjee y P. Mukhopadhyay, Phase Transformations — Examples from Titanium and Zirconium Alloys, Pergamon Materials Series Vol. 12 (2007) pp 259–376.
- 55 M.J. Peet y H.K.D.H. Bhadeshia, Surface Relief to bainite transformation at 423K, *Metall. Mater. Trans. A* 42A (2011) 3344-3348.
- 56 G.R. Srinivisan y C.M. Wayman. *Acta Metall.* 16 (1968) 609-636.
- 57 H.K.D.H. Bhadeshia: The lower bainite transformation and the significance of carbide precipitation. *Acta Metall.* 28 (1980) 1103-1114.
- 58 K. Tsuya, *J. Mech. Eng. Lab. Jpn.* 2 (1956) 20.
- 59 G.R. Speich, Decomposition of austenite by diffusional processes, Ed. H.I. Aaronson y V. F. Zackay, New York, Interscience (1962) 353-369.
- 60 M-X Zhang y P.M. Kelly, Crystallographic features of phase transformations in solids, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 1101–1170.
- 61 H.M. Clark y C.M. Wayman, H.I. Aaronson editor, Phase transformations, Metals Park, Ohio: ASM; (1970) p. 59–114.
- 62 B.P.J. Sandvik y C.M. Wayman, Characteristics of lath martensite: Part II, *Metall. Trans. A* 14A (1983) 823–834.

-
- 63 T. Moritani, N. Miyajima, T. Furuhashi y T. Maki, Comparison of interphase boundary structure between bainite and martensite in steel, *Scripta Mater.* 47 (2002) 193-199.
- 64 J.M. Rigsbee y H.I. Aaronson, The interfacial structure of the broad faces of ferrite plates, *Acta Metall.* 27 (1979) 351-363.
- 65 Y. Ohmori, H. Ohtsubo, Y.C. Jung, S. Okaguchi y H. Ohtani, *Metall. Mater. Trans. A*, 25A (1994) 1981–1989.
- 66 Y. Ohmori, Y-C. Jung, K. Nakai y H. Shioiri, Bainite transformation and the diffusional migration of bainite/austenite broad interfaces in Fe-9%Ni-C alloys, *Acta Mater.* 49 (2001) 3149–3162.
- 67 H.K.D.H. Bhadeshia, *Worked Examples in the Geometry of Crystals*, 2^a Ed. (2001), The Institute of Metals, Londres.
- 68 Y. Ohmori, Microstructural evolutions with precipitation of carbides in steels, *ISIJ Inter.* 41 (2001) 554-565.
- 69 Y. Ohmori, Y-C. Jung, H. Ueno, K. Nakai y H. Ohtsubo, Crystallographic analysis of upper bainite in Fe-9%Ni-C alloys *Mater. Trans., JIM* 37 (1996) 1665.
- 70 M. Oka, H. Okamoto y K. Ishida, Transformation of lower bainite in hypereutectoid steels, *Metall. Mater. Trans. A* 21 (1990) 845-851.
- 71 C.P. Luo, G.C. Weatherly, Z-Y. Liu, The crystallography of bainite in a medium-carbon steel containing Si, Mn, and Mo, *Metall. Trans. A* 23 (1992) 1403-1411.
- 72 B.P.J. Sandvik, *Metall. Trans. A* 13 (1982) 777-787.
- 73 G. Miyamoto, N. Takayama y T. Furuhashi, Accurate measurement of the orientation relationship of lath martensite and bainite by electron backscatter diffraction analysis, *Scripta Mater.* 60 (2009) 1113–1116.
- 74 G. Miyamoto, A. Shibata, T. Maki y T. Furuhashi, Precise measurement of strain accommodation in austenite matrix surrounding martensite in ferrous alloys by electron backscatter diffraction analysis, *Acta Mater.* 57 (2009) 1120-1131.
- 75 T. Furuhashi, H. Kawata, S. Morito y T. Maki, Crystallography of upper bainite in Fe-Ni-C alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 431 (2006) 228–236.
- 76 S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi y T. Maki, The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys, *Acta Mater.* 51 (2003) 1789–1799.

-
- 77 T. Furuhara, H. Kawata, S. Morito, G. Miyamoto y T. Maki, Variant selection in grain boundary nucleation of upper bainite, *Metall. Mater. Trans. A* (2008) 1003-1013.
- 78 C. Wang, M. Wang, J. Shi, W. Hui y H. Dong, Effect of microstructural refinement on the toughness of low carbon martensitic steel, *Scripta Mater.* 58 (2008) 492–495.
- 79 C. Garcia de Andres, F.G. Caballero, C. Capdevila y L.F. Alvarez, Application of dilatometric analysis to the study of solid-solid phase transformations in steels, *Mater. Character.*, 48 (2002) 101-111.
- 80 Underwood: *Quantitative Microscopy*, Ed. R.T. Dehoff y F.N. Rhines (1968) McGraw-Hill, New York.
- 81 C. García de Andrés, F.G. Caballero, C. Capdevila y D. San Martín, Revealing austenite grain boundaries by thermal etching: advantages and disadvantages, *Mater. Charact.* 49 (2002) 121–127.
- 82 UTHSCSA ImageTool.
- 83 C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero y H.K.D.H. Bhadeshia, Development of hard bainite, *ISIJ Int.* Vol. 43 (2003) 1238-1243.
- 84 C. Garcia-Mateo y F.G. Caballero, Ultra-high–strength Bainitic Steels, *ISIJ Int.* 45 (2005) 1736-1740.
- 85 D.J. Dysom y B. Holmes, Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite, *J. Iron and Steel Inst.* 208 (1970) 469-474.
- 86 H.K.D.H. Bhadeshia, S.A. David, J.M. Vitek y R.W. Reed, Strain induced transformation to bainite in Fe-Cr-Mo-C pressure vessel steel, *Mater. Sci. Technol.* 7 (1991) 686-698.
- 87 P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley y M.J Whelan; *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Ed. Krieger Publishing (1977) Florida.
- 88 D.B. Williams y C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy* (1996) Plenum Press, Nueva York.
- 89 S. Morito, J. Nishikawa y T. Maki, Dislocation density within lath martensite in Fe–C and Fe–Ni Alloys, *ISIJ Int.*, 43 (2003) 1475-1477.
- 90 A. Shibata, S. Morito, T. Furuhara y T. Maki, Substructures of lenticular martensites with different martensite start temperatures in ferrous alloys, *Acta Mater.* 57 (2009) 483-492.

-
- 91 P.M. Kelly, A. Jostons, R.G. Blake y J.G. Napier, Determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy, *Phys. Stat. Sol.* 31 (1975) 771-780.
- 92 S.M. Allen, Foil Thickness measurements from convergent-beam diffraction patterns, *Phil. Mag.* A43 (1981) 325.
- 93 <http://www.globalsino.com/EM/page4148.htm>
- 94 M.K. Miller, 21st Microbeam Analysis Society Meeting, Albuquerque, NM, 1986.
- 95 J.A. Panitz, Field desorption spectrometer, US Patent No. 3,868,507 (1975).
- 96 O.C. Hellman y D.N. Seidman, Measurement of the Gibbsian interfacial excess of solute at an interface of arbitrary geometry using three-dimensional atom probe microscopy, *Mater. Sci. Eng.*, A327 (2002) 24–28.
- 97 K.E. Yoon, R.D. Noebe, O.C. Hellman y D.N. Seidman, Dependence of interfacial excess on the threshold value of the isoconcentration surface, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 594–597.
- 98 J.M. Hyde, C.A. English. In: G.E Lucas, L. Snead, M.A. Kirk Jr y R.G. Elliman, editors. *Proceedings of MRS 2000 Fall Meeting, Symposium R: Microstructural processes in irradiated materials*, Boston, MA, (2000), vol. 650. Pittsburgh, PA: Materials Research Society (2001) R6.6.1.
- 99 M.K. Miller. *Atom probe tomography*. (2000) Springer, Nueva York.
- 100 M.K. Miller, A. Cerezo, M.G. Hetherington y G.D.W. Smith, *Atom Probe Field Ion Microscopy*, *Monographs on the Physics and Chemistry of Materials* 52, Oxford University Press (1996).
- 101 O.C. Hellman, J.A. Vandenbroucke, J. Rüsing, D. Isheim y D.N. Seidman, Analysis of three-dimensional atom-probe data by the proximity histogram, *Microsc. Microanal.* 6 (2000) 437–444.
- 102 MTDATA: Phase diagram calculation software. National, Physical Laboratory, Teddington, 2003.
- 103 M.K. Miller, P.A. Beaven y G.D.W. Smith, A study of the early stages of tempering of iron-carbon martensites by atom probe field ion microscopy, *Metall. Mater. Trans.* 12 (1981) 1197-1204.
- 104 K.A. Taylor, L. Chang, G.B. Olson, G.D.W. Smith, M. Cohen y J.B. Van der Sande, *Metall. Mater. Trans.* 20A (1989) 2717-2737.
- 105 K.A. Taylor, G.B. Olson, M. Cohen y J.B. Van der Sande, *Metall. Mater. Trans.* 20A (1989) 2749.

-
- 106 M. Nemoto, High Voltage Electron Microscopy, Ed. Academic Press (1974).
- 107 C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, C. Capdevila y C. Garcia de Andres, Estimation of dislocation density in bainitic microstructures using high-resolution dilatometry, *Scripta Mater.* 61 (2009) 855-858.
- 108 M. Takahashi y H.K.D.H. Bhadeshia, Model for transition from upper to lower bainite, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 592-603.
- 109 L.M. Utevskii y F.R. Khashimov, Dislocation structure of deformed austenite and its inheritance by martensite, traducido de *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metalov* 4 (1966) 4-6.
- 110 M.L. Bernshtein, V.A. Zaimovsky, A.G. Kozlova y T.L. Kolupayeva, The hereditary transfer of the lattice defects at the γ - α - γ transformation in steels which do not undergo 'the inverse' (martensite) transition during austenization, *Acta Metall.* 27 (1979) 1409-1415.
- 111 V.I. Zeldovich, I.G. Komarova y V.D. Sadovskiy, Dilatation investigation of the alpha yields gamma transformation and inheritance of the strengthening induced by plastic deformation during polymorphous transformations in iron-nickel-carbon alloys, *Phys. Met. Metall.* 51 (1981) 111-120.
- 112 G.E. Braynin, V.A. Dtriban y V.A. Likhachev, Crystallography of dislocation inheritance during the martensitic transformations which are described by non-uniform lattice deformation, *Phys. Met. Metall.* 49 (1980) 15-24.
- 113 K. Zhang, M. Zhang, Z. Guo, N. Chen y Y. Rong, A new effect of retained austenite on ductility enhancement in high-strength quenching-partitioning-tempering martensitic steel, *Mater. Sci. Eng. A*, 528 (2011) 8486-8491.
- 114 D. Kalish, y M. Cohen, Structural changes and strengthening in the strain tempering of martensite, *Mater. Sci. Eng. Vol. 6A* (1970), p. 156-166.
- 115 F.G. Caballero, M.K. Miller, S.S. Babu y C. Garcia-Mateo, Atomic scale observations of bainite transformation in a high carbon high silicon steel, *Acta Mater.* 55 (2007) 381-390.
- 116 J. Wilde, A. Cerezo, y G.D.W. Smith, Three-dimensional atomic scale mapping of a Cottrell atmosphere around a dislocation in iron, *Scripta Mater.* 43 (2000) 39-48.
- 117 E.V. Pereloma, I.B. Timokhina, J.J. Jonas y M.K. Miller, Fine-scale microstructural investigations of warm rolled low-carbon steels with and without Cr, P, and B additions, *Acta Mater.* 54 (2006) 4539-4551.

-
- 118 A. Cocharadt, G. Schoeck y H. Wiedersich, *Acta Metall.* 3 (1955) 533-537.
- 119 M.X. Zhang y P.M. Kelly, *Crystallography of carbide-free bainite in a hard bainitic steel*, *Mater. Sci. Eng. A* 438 (2006) 272-275.
- 120 B.P.J. Sandvik y H.P. Nevalainen, *Metals. Tech.* 15 (1981) 213-220.
- 121 M.K. Kang, M.X. Zhang y M. Zhu, *In situ observation of bainite growth during isothermal holding*, *Acta Mater.* 54 (2006) 2121-2129.
- 122 I.B. Timokhina, E.V. Pereloma, S.P. Ringer, R.K. Zheng y P.D. Hodgson, *Characterization of the bake-hardening behavior of transformation induced plasticity and dual-phase steels using advanced analytical techniques*, *ISIJ Int.* 50 (2010) 574-582.
- 123 M.K. Miller, P.A. Beaven, S.S. Brenner y G.D.W. Smith, *An atom probe study of the aging of iron- nickel- carbon martensite*, *Metall. Trans. A* 14 (1983) 1021-1024.
- 124 S.S. Babu, K. Hono y T. Sakurai, *Atom probe field ion microscopy study of the partitioning of substitutional elements during tempering of a low alloy steel martensite*, *Metall. Mater. Trans. A* 25A (1994) 499-508.
- 125 C. Zhu, A. Cerezo y G.D.W. Smith, *Carbide characterization in low-temperature tempered steels*, *Ultramicroscopy* 109 (2009) 545-552.
- 126 S.J. Matas y R.F. Hehemann, *The Structure of Bainite in Hypoeutectoid Steels*, *Trans. AIME* 221 (1961) 179-185.
- 127 W.S. Owen, *The effect of silicon on the kinetics of tempering*, *Trans. ASM* 46 (1954) 812-829.
- 128 S. Zajac, J. Komenda, P. Morris, P. Dierickx, S. Matera y F. Penalba Diaz, *Technical Steel Research, Report EUR 2145EN, Luxemburg (2005)*, p.10.
- 129 K.J. Irvine, F.B. Pickering, W.C. Heselwood y M.J. Atkins, *J. iron Steel Inst.* 195 1957: 54-67.
- 130 A. Coldren, P.R.L. Cryderman, y M. Semchyshen, *Steel strengthening mechanisms, Climax Molybdenum, Ann Arbor, USA 1969*: 17.
- 131 H.K.D.H Bhadeshia y D.V. Edmonds, *Bainite in Silicon Steels: A New Composition-Property approach; Part II*, *Metal Sci.* 17 (1983) 420-425.
- 132 R.A. Jaramillo, M-T. Lusk, M.C. Mataya, *Dimensional anisotropy during phase transformation in a chemically banded 5140 steel. Part I: experimental investigation*, *Acta Mater.*, 52 (2004) 851-858.
- 133 C. R. Brooks, *Principles of the Austenitization of Steels*, Elsevier Science (1992).

-
- 134 S.B. Singh y H.K.D.H. Bhadeshia, Estimation of bainite plate-thickness in low-alloy steels, *Mat. Sci. and Eng. A* 245 (1998) 72-79.
- 135 C. Garcia-Mateo y F.G. Caballero, The Role of Retained Austenite on Tensile Properties of Steels with Bainitic Microstructures, *Mater. Trans. JIM* 46 (2005):1839-1846.
- 136 C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, M.K. Miller y J.A. Jimenez, On measurement of carbon content in retained austenite in a nanostructured bainitic steel, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 1004–1010.
- 137 Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, ASTM E562 – 11 (2011).
- 138 Standard Practice for Assessing the Degree of Banding or Orientation of Microstructures, ASTM, E 1268-01 (2001).
- 139 H.J. Bunge y C. Esling, Symmetries in texture analysis, *Acta Cryst. A*41 (1985) 59-67.
- 140 A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams y D.P. Field, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, 2nd Ed (2009) Springer US.
- 141 Manual de EBSD Channel 5 de Oxford Instruments.
- 142 K. Davut y S. Zaefferer, Statistical Reliability of Phase Fraction Determination Based on Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Investigations on the Example of an Al-TRIP Steel, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* (2010).
- 143 <http://www.oxford-instruments.com/Campaigns/microanalysis/ebsd/ebsd-acquisition-software/Pages/channel5.aspx>
- 144 H.J. Bunge. *Mathematical methods of texture analysis*, (1969) Akademie Verlag Berlin.
- 145 H.K.D.H. Bhadeshia y D.V. Edmonds, Bainite in Silicon Steels: A New Composition-Property approach: Part II, *Met. Sci.* 17 (1983) 411–419.
- 146 S. Chatterjee y H.K.D.H. Bhadeshia, TRIP-assisted steels: cracking of high-carbon martensite, *Mater. Sci. Technol.* 22 (2006) 645-649.
- 147 P. Brozzo, G. Buzzichelli, A. Mascanzoni y M. Mirabile, Microstructure and cleavage resistance of low carbon bainitic steels, *Met. Sci.* 11 (1977) 123–129.

-
- 148 A. Kamada, N. Koshizuka y T. Funakoshi, Effect of austenite grain size and C content on the substructure and toughness of tempered martensite and bainite, *Trans. ISIJ* 16 (1976) 407-416.
- 149 H. Kotilainen, K. Torronen y P. Neonen: in *Advances in Fracture Research*, (ed. D. Francois), Vol. 2, 723; 1982, Oxford, Pergamon Press.
- 150 A.F. Gourgues, H.M. Flower y T.C. Lindley, Electron backscattering diffraction study of acicular ferrite, bainite, and martensite steel microstructures, *Mater. Sci. Technol.* 16 (2000) 26-40.
- 151 J.M. Rodríguez-Ibabe, The role of microstructure in toughness behaviour of microalloyed steels, *Mater. Sci. Forum* 284-286 (1998) 51-62.
- 152 P.G. Bastien, The Mechanism of Formation of Banded Structures, *Journal of the Iron and Steel Institute* (1957) 281-291
- 153 T.F. Majka, D.K. Matlock y G. Krauss, Development of microstructural banding in low-alloy steel with simulated Mn segregation, *Metall. Mater. Trans. A*, 33A (2002) 1627-1637.
- 154 S.W. Thompson y P.R. Howell, Factors influencing ferrite/pearlite banding and origin of large pearlite nodules in a hypoeutectoid plate steel, *Materials Science and Technology*, 8 (1992) 777-784.
- 155 J.S. Kirkaldy, J. Von Destinon-Forstmann y R.J. Brigham, Simulation of banding in steels, *Canadian Metallurgical Quarterly* 1 (1962) 59-81.
- 156 R. Grossterlinden, R. Kawala, U. Lotter y H. Pircher, Formation of pearlitic banded structures in ferritic-pearlitic steels, *Materials Technology Steel Research* 63 (1992) 331-336.
- 157 G. Avramovic-Cingara, Y. Ososkov, M.K. Jain y D.S. Wilkinson, Effect of martensite distribution on damage behaviour in DP600 dual phase steels *Mater. Sci. Eng. A* 516 (2009) 7-16.
- 158 N. Chester y H.K.D.H. Bhadeshia, Mathematical model for the kinetics of the bainite reaction in steels, *J. Phys. IV* 7 (1997) 41-46.
- 159 S.V. Parker, *Modelling of phase transformations in hot-rolled steels*. Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge, 1997.
- 160 H.K.D.H. Bhadeshia, Bessemer memorial lecture: The dimensions of steel, *Ironmak. Steelmak.* 34 (2007) 194-199.

-
- 161 M. Sherif, Characterization and development of nanostructured, ultrahigh strength, and ductile bainitic steels, Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge, 2005.
- 162 F. Lani, Q. Furnemont, T. Van Rompaey, F. Delannay, P.J. Jacques, T. Pardoen, Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: II Micromechanical modelling, *Acta Mater.* 55 (2007) 3695–3705.
- 163 K. Hase, C. Garcia-Mateo, H.K.D.H. Bhadeshia, Bimodal size-distribution of bainite plates, *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006) 145–148.