

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

Estudio de la transformación martensítica, optimización de la microestructura y prevención de la rotura frágil en piezas coladas de acero X38CrMoV5-1 de alta resistencia

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ana Pastor Muro

Directores

Pilar Valles González

Sebastián F. Medina Martín

Madrid, 2016

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



**ESTUDIO DE LA TRANSFORMACIÓN
MARTENSÍTICA, OPTIMIZACIÓN DE LA
MICROESTRUCTURA Y PREVENCIÓN DE LA
ROTURA FRÁGIL EN PIEZAS COLADAS DE
ACERO X38CrMoV5-1 DE ALTA RESISTENCIA**

TESIS DOCTORAL

Ana Pastor Muro

Madrid, 2015

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
POR LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.**

PROGRAMA DE DOCTORADO FÍSICA DE MATERIALES.

DIRECTORES DE LA TESIS DOCTORAL

Dra. Pilar Valles González

Dr. Sebastián F. Medina Martín

Madrid, 2015

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis se ha realizado en el Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) de Madrid, centro perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y en el Área de Materiales Metálicos del Departamento de Materiales y Estructuras del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA).

En primer lugar, quisiera agradecer el esfuerzo y la guía realizada por mis directores de tesis, al Prof. Sebastián Medina Martín del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC) y a la Dra. D^a Pilar Vallés González del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) sin cuya ayuda y consejos esta tesis no hubiera visto la luz.

También quisiera agradecer el suministro de material para poder realizar esta tesis a la empresa Thyssen Krupp Elevator Manufacturing Spain S.L., sin ellos, no hubiera sido posible realizar ningún estudio.

Mi gratitud al personal del Área de Materiales Metálicos del INTA por su colaboración y asesoramiento en la realización de diversos ensayos. A Juan Carlos del Hoyo, Juan Carlos Catalinas y Sergio Ulargui por su colaboración en la realización de ensayos mecánicos. A Marta Hernández, Juan Carlos del Olmo, Javier Melgar y M^a del Carmen García-Poggio por su colaboración en los estudios de fluorescencia y difracción de rayos X. Al personal del Área de Talleres del INTA por su buen hacer en la mecanización de las probetas de ensayos. A Raúl Muelas, Dionisio Sayago y Alina Agüero por su ayuda y asesoría en la realización de tratamientos térmicos. Especialmente, me gustaría agradecer al personal de mi laboratorio, Pedro, Manolo y Almudena, su ayuda, ánimo y colaboración en el retoque fotográfico y preparación de las múltiples probetas metalográficas. Y por último, a la jefatura del departamento y del área, José Maroto y Federico Longo, respectivamente, por permitirme usar las instalaciones necesarias para realizar los ensayos de esta tesis.

Agradezco también su trabajo al personal del Departamento de Metalurgia Física del CENIM y en especial, a Miguel Ángel Acedo Ojeda por su colaboración en la preparación metalografía y en el estudio de análisis térmico diferencial, al Dr. José Antonio Jiménez Rodríguez por su colaboración en la realización e interpretación de los estudios de difracción de rayos X, a Alfonso García Delgado, por su estudio microscópico con microsonda, a F. Javier Vara Miñambres, por su ayuda y asesoría en los estudios de dilatometría, a Francisco García Alonso por la mecanización de un prototipo de la pieza sometida a estudio y por último a Iñigo Amurrio Anguita, por su colaboración en la presentación de gráficas comparativas.

También me gustaría agradecer la ayuda de Pilar Marín y Pedro Domínguez de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid por facilitarme las gestiones administrativas de la presentación de esta tesis.

Y por último, a mi familia, por su apoyo incondicional, a mis padres José Manuel y Josefina, a mi hermano Javier y mi cuñada Judith y a las nuevas incorporaciones que se han hecho desde que se inició la aventura de escribir esta tesis, a mi sobrina Irati y especialmente a mi hija, Ana.

1.1.9. Nuevas técnicas de caracterización de la martensita	40
1.1.10 Nuevas líneas de estudio de la martensita	42
1.1.10.1. Transformación martensítica en nanopartículas y nanomateriales .	42
1.1.10.2. Nuevos estudios de la martensita	43
1.2 ACEROS MICROALEADOS. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS.....	44
1.2.1 Relación entre microestructura y propiedades	45
1.2.1.1 Resistencia y mecanismos de endurecimiento	45
1.2.1.1.1 Endurecimiento por solución sólida	46
1.2.1.1.2 Endurecimiento por deformación	48
1.2.1.1.3 Endurecimiento por afino de grano	48
1.2.1.1.4 Endurecimiento por precipitación	49
1.2.1.1.5 Superposición de mecanismos de endurecimiento	50
1.2.2 Efecto de la microestructura y de la composición en aceros de bajo, medio y alto contenido en carbono	51
1.2.3 Influencia del tipo de aleante	51
1.2.3.1 Titanio	52
1.2.3.2 Niobio	53
1.2.3.3 Vanadio	53
1.2.3.4 Aluminio	54
1.2.4 Solubilidad y productos de solubilidad	55
1.2.4.1 Solubilidad de carburos y nitruros	55
1.2.4.1.1 Solubilidad en acero líquido	57
1.2.4.1.2 Solubilidad en la austenita	57
1.2.4.1.3 Solubilidad en la ferrita	57
1.2.4.2 Solubilidad de carbonitruros simples	58
1.2.4.3 Solubilidad de carbonitruros complejos	59
1.2.5 Precipitación	60
1.2.5.1 Etapas de la precipitación	61
1.2.5.1.1 Nucleación de precipitados	62
1.2.5.1.2 Crecimiento de precipitados	62
1.2.5.1.3 Engrosamiento de precipitados	63
1.3 ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE EL ACERO X38CrMoV5-1 / AISI H11	65
1.3.1 Estudios relativos a la composición química del acero X38CrMoV5-1/AISI H11 y sus variaciones	65

1.3.2	Estudios relativos a la aplicación de tratamientos térmicos al acero X38CrMoV5-1/AISI H11 y su relación con la variación de las propiedades mecánicas	70
1.3.3	Estudios relativos al empleo del acero X38CrMoV5-1/AISI H11 como material compuesto	78
1.3.4	Estudios relativos al acero X38CrMoV5-1/AISI H11 modificado	78
2.	MATERIAL Y FABRICACIÓN	84
2.1.	Definición	84
2.2.	Composición Química	85
2.3.	Características y propiedades del acero	86
2.3.1.	Propiedades del acero	86
2.3.2.	Método de fabricación	88
2.4.	Tratamiento térmico	90
2.5.	Propiedades mecánicas	92
2.6.	Características y aplicaciones.....	95
2.7.	Conclusiones específicas	97
3.	TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y DIAGRAMAS CCT	98
3.1.	Descripción general de la técnica de dilatometría	98
3.2.	Equipo y condiciones experimentales	101
3.3.	Resultados de dilatometría	104
3.3.1.	Diagramas CCT	104
3.3.2.	Análisis de microestructuras y durezas	114
3.4.	Conclusiones específicas	132
4.	ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL	133
4.1.	Descripción general del análisis térmico diferencial (ATD)	133
4.2.	Principios básicos del ATD y equipo experimental	135
4.3.	Resultados de ATD	138
4.3.1.	Diagramas ATD	138
4.3.2.	Análisis de microestructuras	150
4.4.	Conclusiones específicas	165

5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	166
5.1. Análisis de porosidad	166
5.2. Caracterización microestructural	169
5.2.1. Caracterización de la matriz del acero X38CrMoV5-1	169
5.2.2. Caracterización de segundas fases	171
5.2.2.1. Caracterización de segundas fases en piezas moldeadas	171
5.2.2.2. Caracterización de segundas fases en una barra laminada	175
5.2.2.3. Caracterización de segundas fases en piezas mecanizadas a partir de una barra laminada	178
5.3. Difracción de rayos X	182
5.4. Fracción de volumen de los precipitados	184
5.5. Conclusiones específicas	188
6. OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO	189
6.1. Introducción	189
6.2. Observación visual e inspección en lupa binocular	190
6.3. Estudio Macrofractográfico	191
6.3.1. Pieza A	191
6.3.2. Pieza B	191
6.4. Estudio Microfractográfico	192
6.4.1. Pieza A	192
6.4.2. Pieza B	195
6.5. Estudio Metalográfico	197
6.5.1. Pieza A	197
6.5.2. Pieza B	197
6.5.3. Piezas 1, 2 y 3	201
6.5.3.1. Pieza 1 (Estado bruto de colada).....	201
6.5.3.1.1. Corte 1A	201
6.5.3.1.2. Corte 1B	201
6.5.3.2. Pieza 2 (Estado de recocido)	205
6.5.3.3. Pieza 3 (Estado de temple y revenido)	205
6.5.4. Piezas 4, 5 y 6	209
6.5.4.1. Pieza 4	209
6.5.4.2. Pieza 5	210

6.5.4.3 Pieza 6	210
6.5.5 Piezas 7, 8 y 9	212
6.5.5.1 Pieza 7	212
6.5.5.2 Pieza 8	212
6.5.5.3 Pieza 9	212
6.6. Ensayo de dureza	214
6.7. Conclusiones específicas	216
7. PROPIEDADES MECÁNICAS	217
7.1. Influencia del tamaño de poro en la fractura por clivaje	217
7.2. Predicción de K_{IC} y optimización del tratamiento térmico	219
7.3. Ensayo de tracción	222
7.4. Ensayo de resiliencia	227
7.5. Conclusiones específicas	233
8. CONCLUSIONES	234
9. BIBLIOGRAFÍA	236
RESUMEN DE LA TESIS	259
THESIS SUMMARY	261

INTRODUCCIÓN

El acero X38CrMoV5-1/AISI H11 es un acero martensítico al cromo-vanadio-molibdeno para trabajo en caliente fácilmente endurecible al aire.

La principal ventaja de este acero sobre otros aceros convencionales de alta resistencia es su capacidad para resistir el ablandamiento durante una continua exposición a temperaturas de hasta 540°C, y al mismo tiempo presentar una buena tenacidad y ductilidad a temperatura ambiente. Además, debido a su capacidad para obtener un segundo endurecimiento, puede ser revenido a altas temperaturas con el consiguiente alivio de tensiones residuales.

Las aplicaciones más importantes de este acero son su empleo en la industria aeroespacial y como herramienta de trabajo en caliente, debido a su facilidad de conformado, un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo, una conductividad térmica admisible, una buena resistencia a la oxidación y corrosión, una tenacidad aceptable, y lo que es más importante, una elevada dureza y resistencia a choques térmicos, una buena estabilidad dimensional y una excelente resistencia al desgaste.

El término herramienta para trabajo en caliente se refiere a los diferentes útiles que se emplean en el conformado de materiales a elevada temperatura, como por ejemplo moldes para piezas metálicas o de plástico, matrices para la extrusión de fundidos y prensado en caliente.

En particular, este acero se emplea de manera habitual en la fabricación de moldes y componentes para la fundición bajo presión de aleaciones de aluminio y otras aleaciones no ferrosas, como zinc, estaño y plomo, matrices para la extrusión de aleaciones de aluminio, latón y aleaciones de magnesio y matrices y punzones para forja. Al poseer contenidos en carbono y aleantes lo suficientemente bajos, las herramientas de trabajo en caliente fabricadas con este tipo de acero pueden ser refrigeradas por agua en su uso en servicio sin que se produzca un agrietamiento.

Los mecanismos de desgaste de estos moldes dependen de la composición química, la microestructura, el nivel de carga y las propiedades superficiales, al estar relacionado el desgaste prematuro con una combinación de choques térmicos y fenómenos de corrosión y erosión.

Por otra parte, en este tipo de aceros de trabajo en caliente, la relación entre los fenómenos de fatiga y la resistencia mecánica no es muy conocida. Además pequeños cambios en la composición química del acero poseen un gran impacto en las propiedades mecánicas, por lo tanto la cantidad y naturaleza de los elementos aleantes debe ser controlada por su efecto en la precipitación de segundas fases, principalmente, carburos secundarios, y su modificación de la cinética del revenido.

En cuanto al proceso de fabricación de piezas de este tipo de acero, generalmente suele ser un proceso de moldeo con el consiguiente problema de porosidad que conlleva debido a la segregación dendrítica. La porosidad es una de las principales causas de rotura frágil cuando las piezas están sometidas a tensión, pudiendo ser un gran inconveniente, en condiciones de servicio, donde se exige una garantía de uso. La fabricación de piezas por moldeo permite la obtención de piezas con geometrías complejas ahorrando costes, pero no garantiza su comportamiento en servicio.

El presente trabajo surge de la necesidad de encontrar una solución a la fabricación de piezas por moldeo para aplicaciones en sistemas donde “la seguridad esté garantizada”, tanto a nivel teórico, de acuerdo con la teoría de la fractura frágil, como práctico a través de la optimización del tratamiento térmico y, en consecuencia, de la obtención de buenas propiedades mecánicas, tanto de resistencia como de ductilidad y tenacidad.

Con objeto de alcanzar estos objetivos, se pretende estudiar exhaustivamente las transformaciones de fase de este acero haciendo uso de las técnicas de dilatometría y análisis térmico diferencial. El análisis de la microestructura (matriz y precipitados) en función de las distintas variables (temperatura de austenización, tamaño de grano austenítico, velocidad de enfriamiento, etc.) que intervienen en los tratamientos térmicos, contribuirá eficazmente al diseño de un tratamiento térmico más apropiado. Sería conveniente la medición de la porosidad (tamaño y distribución) de las piezas de moldeo y su tratamiento teórico mediante la ecuación de Griffith, así como la determinación del factor de intensidad de tensiones (K_{Ic}) a través de la ecuación de Leskovsek.

El análisis de difracción de R-X indicará, entre otros resultados, la posible presencia de austenita retenida, lo que habrá que tener en cuenta en el diseño de nuevos tratamientos térmicos.

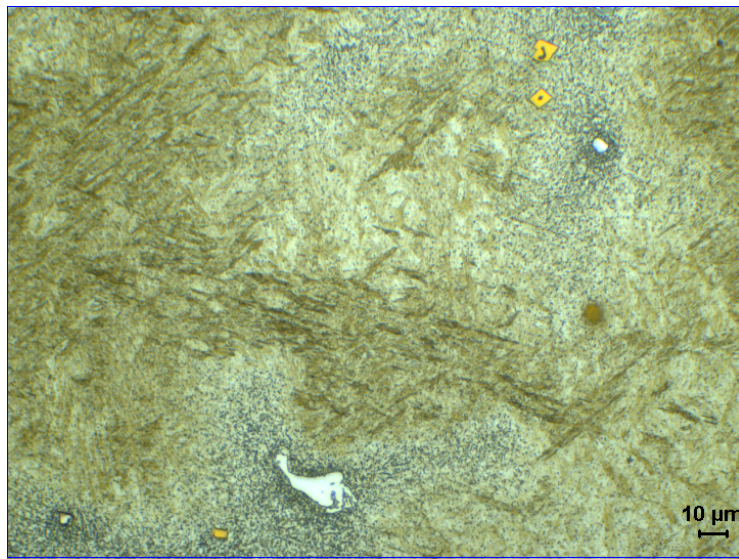
Un aspecto importante será la caracterización por microscopía óptica y electrónica de la microestructura (matriz martensítica y fases secundarias). Esto ayudará eficazmente a la optimización de la microestructura y por tanto de las propiedades mecánicas.

Se aplicarán diversos tratamientos térmicos en hornos de laboratorio y se determinarán sus propiedades mecánicas tanto de tracción como de resiliencia y se analizarán las microestructuras resultantes.

Finalmente, dado que el acero X38CrMoV5-1 es fundamentalmente un acero de alta resistencia (>1500 MPa), su tenacidad es también muy importante, especialmente en aquellos casos donde la pieza pudiera soportar fuertes impactos que podrían provocar una rotura catastrófica. Por consiguiente, será necesario buscar alternativas técnicamente viables que mejoren la microestructura y las propiedades mecánicas, y que de modo inequívoco permitan garantizar el cumplimiento en servicio de las piezas en sistemas de seguridad.

1

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA



1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 MARTENSITA

1.1.1 La transformación martensítica

La martensita α' es una solución sólida supersaturada de carbono en hierro. Esta fase se forma cuando una aleación Fe-C se temple a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, dando como resultado una estructura de no equilibrio que se forma por un brusco proceso de cizallamiento adifusional de la red de austenita.

La estructura cristalográfica de la martensita es una red tetragonal centrada en el cuerpo que procede de la red cúbica centrada en el cuerpo del hierro que se distorsiona para poder acomodar el exceso de átomos de carbono.

En aceros al carbono y de baja aleación, esta supersaturación es generalmente producida por un temple muy rápido desde la región de la fase austenítica para evitar la formación de ferrita, perlita y bainita. Algunos aceros de alta aleación pueden formar martensita cuando enfrían al aire, por ejemplo, los aceros de tipo "maraging". Dependiendo del contenido de carbono, la martensita en estado de temple es muy frágil y dura, y por ello los aceros martensíticos se revienen para conseguir mayor ductilidad y aumentar la tenacidad.

Las reacciones martensíticas también se pueden producir en algunas aleaciones ferrosas sustitucionales, cuando la estructura producto es cúbica simétrica y la fase original es una solución sólida ideal y tetragonal, entonces la martensita hereda cierto grado de desorden de la austenita. En ciertos sistemas, con la austenita con bajo índice de fallas de apilamiento, la martensita se transforma en un producto hexagonal compacto totalmente coherente (fase ϵ). En la mayoría de los casos, la formación de martensita tipo ϵ precede a la formación de martensita α' . Se pueden encontrar transformaciones martensíticas en aleaciones metálicas no ferrosas, como por ejemplo Cu-Al y Au-Cd, así como en óxidos tales como SiO_2 y ZrO_2 .

Al ser la martensita una fase de no equilibrio, no se refleja en el diagrama de fases Fe-C. La transformación martensítica viene representada en un diagrama de transformación isotérmica. Ver **Fig. 1.1**. La transformación comienza en la temperatura denominada M_s , que abarca un amplio rango de temperaturas, desde los 500°C hasta por debajo de temperatura ambiente, dependiendo de la concentración de elementos estabilizadores austeníticos en la aleación. Una vez que se alcanza la temperatura M_s , la transformación se

inicia hasta llegar a la temperatura final M_f . La temperatura M_s representa la fuerza impulsora necesaria para iniciar la transformación mediante cizallamiento desde la fase austenita a la martensita.

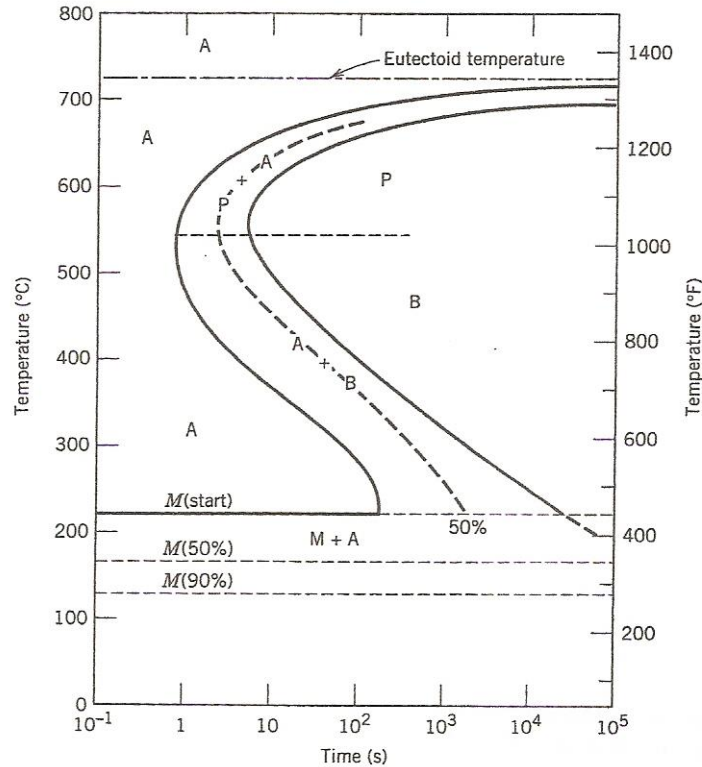


Fig. 1.1. Diagrama de transformación isoterma de un acero eutectoide. A: austenita, B: bainita, P: perlita y M: martensita.

El inicio de la transformación se representa en el diagrama por una línea horizontal, denominada “ M_s ”. Las otras dos líneas horizontales que aparecen en el diagrama denominadas “M(50%)” y “M(90%)” indican el porcentaje de transformación austenita-martensita. Las transformaciones martensíticas tienen lugar en un intervalo finito de temperaturas durante el cual existe una coexistencia de las dos fases: austenita, o fase matriz, y martensita.

A la temperatura M_f toda la austenita debe haberse transformado en martensita, pero frecuentemente un pequeño porcentaje de austenita no se transforma denominándose austenita retenida. Los mayores porcentajes de austenita retenida se encuentran en aceros de alta aleación ya que la temperatura M_f se encuentra por debajo de la temperatura ambiente.

Si el material está totalmente transformado en martensita ($T < M_f$), al calentarlo se produce la transformación inversa o retransformación, denominándose de manera análoga A_s (austenite start) a la temperatura a la cual empieza la formación de la austenita y A_f (austenite finish) a la que termina el proceso. Siempre se cumple que $A_s > M_f$ y $A_f > M_s$, lo que dicho de otra manera significa que existe histéresis térmica. Asimismo, M_s (A_s) y M_f (A_f) pueden ser bastante diferentes cuando la martensita no es monovariante (es decir, cuando no se tiene una sola orientación cristalográfica de martensita), ya que en caso de que se produzcan múltiples variantes éstas interfieren unas con otras, de manera que la energía almacenada al crearse las primeras dificulta la creación de las siguientes [Ortin88].

No hay una temperatura de finalización de la transformación martensítica (M_f) como tal, pero se suele definir este punto como la temperatura a la que se ha completado el 95% de la transformación.

Para obtener una buena transformación martensítica es necesario un enfriamiento lo suficientemente rápido para que la austenita metaestable alcance la temperatura M_s y se inhiban las reacciones difusionales de la perlita, ferrita y bainita.

Teniendo en cuenta el diagrama de transformación en enfriamiento continuo, la martensita sólo se forma a elevadas velocidades de enfriamiento en aceros al carbono y de baja aleación. A la mayoría de los aceros comerciales se les añaden aleantes para evitar la formación de otras fases ya mencionadas durante el enfriamiento y que sólo se forme la martensita, por ejemplo en temples en aceite y agua. A este proceso se le denomina endurecimiento y se define como la capacidad del acero para endurecer durante un enfriamiento rápido. Por ejemplo, el acero 4340 tiene niveles elevados de carbono, manganeso, níquel, cobre y molibdeno para facilitar el endurecimiento.

Los elementos aleantes que se añaden al acero poseen una clara influencia sobre la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s y se han desarrollado numerosas ecuaciones para relacionar la temperatura M_s con la composición del acero.

Las siguientes ecuaciones relacionan la temperatura de inicio de la transformación martensítica con el contenido en peso de elementos aleantes:

$$M_s \text{ (K) [Payson44]} = 772 - 316,7C - 33,3Mn - 11,1Si - 27,8Cr - 16,7Ni - 11,1Mo - 11,1W$$

$$M_s \text{ (K) [Grange45]} = 811 - 361C - 38,9Mn - 38,9Cr - 19,4Ni - 27,8Mo$$

$$M_s \text{ (K) [Steven56]} = 834,2 - 473,9C - 33Mn - 16,7Cr - 16,7Ni - 21,2Mo$$

$$M_s \text{ (K) [Andrews65]} = 812 - 423C - 30,4Mn - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo$$

$$M_s \text{ (K) [Andrews65]} = 785 - 453C - 16,9Ni - 15Cr - 9,5Mo + 217C^2 - 71,5(C)(Mn) - 67,6(C)(Cr)$$

$$M_s \text{ (°C) [Andrews56]} = 539 - 423(C) - 30,4(Mn) - 12,1(Cr) - 17,7(Ni) - 7,5(Mo)$$

$$M_s \text{ (°C) [Apraiz61]} = 500 - 350C - 40Mn - 35V - 20Cr - 17Ni - 10Cu - 10Mo - 5W + 15Co + 30Al$$

La ecuación de Andrews [Andrews56] se basa en las medidas de la temperatura M_s y composiciones de numerosos aceros de diversos países, fabricados con un contenido máximo de C de 0,6%, hasta un 4,9% de Mn, hasta un 5% de Cr y Ni y hasta un 5,4% de Mo. Krauss mostró en un estudio que casi el 95% de las temperaturas M_s medidas estaban dentro de los cálculos con la ecuación de Andrews con un error de $\pm 25^\circ\text{C}$ [Krauss78].

La presencia de elementos aleantes puede cambiar significativamente las posiciones y formas de las curvas también en los diagramas de transformación isotérmica. Los cambios pueden ser desplazamientos hacia tiempos mayores de la nariz de la transformación austenita-perlita y la formación de una nariz independiente para la formación de la bainita.

Se ha hablado de la inducción de la formación de la martensita mediante temperatura, aunque también es posible hacerlo mediante la aplicación de un esfuerzo externo sobre el material aunque a una temperatura mayor que A_f . A la propiedad por la cual la deformación conseguida es reversible al relajar el esfuerzo, a través de la transformación inversa, se le denomina habitualmente superelasticidad.

Así como se construyen expresiones que estiman M_s en función de la composición, también se pueden obtener relaciones de $\sigma_{p \rightarrow m}$ o esfuerzo crítico (esfuerzo al cual comienza la transformación inducida de esta forma) en función de la composición, a una temperatura dada.

Asimismo, también existe la nucleación por efecto de una deformación plástica, en la que ésta produce nuevos sitios de nucleación, lo que sucederá al alcanzar el esfuerzo crítico correspondiente [Pérez98]. En la **Fig. 1.2** se muestra un resumen de las posibilidades para inducir la martensita en el caso de un esfuerzo de tensión. Cuando no se aplica ningún esfuerzo externo y la martensita se induce exclusivamente por temperatura, ésta se produce de manera espontánea a una temperatura M_s . Si aumentamos la temperatura se necesitará una tensión para inducir la transformación, obteniendo lo que habitualmente se llama martensita inducida mediante esfuerzo. Cuánto más alta sea la temperatura, mayor será el

esfuerzo necesario para inducir la transformación; el límite es M_s^σ , que es la temperatura máxima en la que podemos inducir la martensita exclusivamente mediante aplicación de esfuerzo. Si la temperatura es mayor que ese límite, al aumentar la tensión provocaremos deformación plástica en la austenita (a σ_d) lo que facilitará la inducción de martensita (es la zona en la que se dice que la martensita se induce mediante deformación). El caso límite es M_d , a partir de la cual no podemos inducir martensita por esfuerzo.

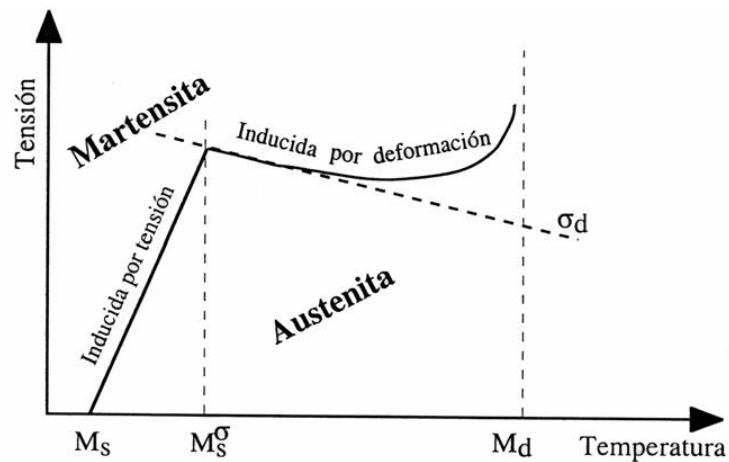


Figura 1.2. Esquema de las posibles formas de inducir la transformación en función de la temperatura y del esfuerzo externo.

De un modo general las transformaciones martensíticas se pueden clasificar en dos grupos:

- Transformaciones martensíticas termoelásticas o anisotérmicas.

Este tipo de transformación es independiente del tiempo y se desarrolla mientras disminuye la temperatura. Si el proceso de enfriamiento se detiene, la transformación también lo hace. Lleva asociada un pequeño cambio de volumen (del orden del 0.5%, despreciable en una primera aproximación [Nam90]) y una elevada cizalladura del material. Esta transformación posee una histéresis térmica del orden de una decena de grados, y a su vez es reversible mediante un proceso de calentamiento volviendo la martensita a la fase matriz inicial con la orientación original, ya que la fuerza impulsora del proceso es muy pequeña y la interfase es muy móvil bajo calentamiento o enfriamiento. Este tipo de transformación está presente en los sistemas Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Au-Cd, Ni-Mn-Ga, los cuales son muy importantes desde el punto de vista tecnológico por el efecto de memoria de forma.

- Transformaciones tipo "bursting" o no típicamente termoelásticas.

Este tipo de transformaciones tienen lugar en intervalos pequeños de temperaturas y son menos reversibles que las anteriores. El cambio de volumen es notablemente superior al producido por las transformaciones anisotérmicas y posee una gran histéresis de varios cientos de grados, siendo la transformación prácticamente irreversible. En este tipo de transformaciones, la fuerza impulsora es muy elevada y la interfase se hace inmóvil a partir de un tamaño crítico de la martensita. La transformación inversa tiene lugar mediante la renucleación de la fase matriz. Algunos ejemplos de este tipo de transformación son los Fe-Ni y Fe-Cr, pero sin embargo, otros sistemas ferrosos tipo Fe-Ni-Co, Fe-Pt y Fe-Pd poseen comportamientos cercanos a los anisotérmicos y presentan memoria de forma.

1.1.2. Cristalografía de la martensita

La transformación martensítica más habitual ocurre cuando la austenita, con estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras (FCC), se transforma polimórficamente en una martensita, con estructura cristalográfica tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). La celda unidad de esta estructura cristalográfica es cúbica centrada en el cuerpo (BCC) en la cual un lado se ha alargado. Todos los átomos de carbono se disponen en lugares intersticiales en la martensita, formando una solución sólida supersaturada que es capaz de transformarse rápidamente en otras estructuras si se calienta a temperaturas en las cuales la velocidad de difusión sea apreciable.

Como la transformación martensítica no conlleva fenómenos de difusión, ésta ocurre casi de manera instantánea mediante un mecanismo de cizallamiento y la nucleación y crecimiento de placas de martensita a elevada velocidad en la matriz austenítica, es prácticamente independiente del tiempo.

La **Fig. 1.3** muestra esquemáticamente la transformación de austenita en martensita por medio de un cizallamiento. Las flechas indican las direcciones de cizalla sobre los lados opuestos del plano donde se inició la transformación. Se puede observar como el cristal de martensita formado se desplaza por encima y por debajo de la superficie de la austenita debido a la aplicación de una fuerza de cizalla, así la superficie horizontal original de la austenita está rotada o inclinada en una nueva orientación. Esta inclinación no se da en transformaciones difusionales ya que la superficie de la fase producto es paralela a la fase inicial. En la figura también se observa que existe una deformación plástica de la austenita inicial. Eventualmente, la compresión de la austenita inicial limita el ancho de la nueva

placa de martensita, lo que conlleva que una nueva transformación sólo puede darse mediante la nucleación de nuevas placas. Si la austenita inicial no fuera una fase lo suficientemente dúctil para acomodar la deformación producida, podría producirse un agrietamiento en la interfase austenita/martensita. De hecho, en materiales cerámicos, la fase inicial no puede acomodar los cambios de forma y este tipo de transformaciones deben ser evitadas.

La martensita presenta de manera ideal una interfase plana con la austenita inicial. La zona central (plano "mid-rib") mostrada en la **Fig. 1.3** es considerado generalmente como el plano de inicio de la formación de la placa de martensita.

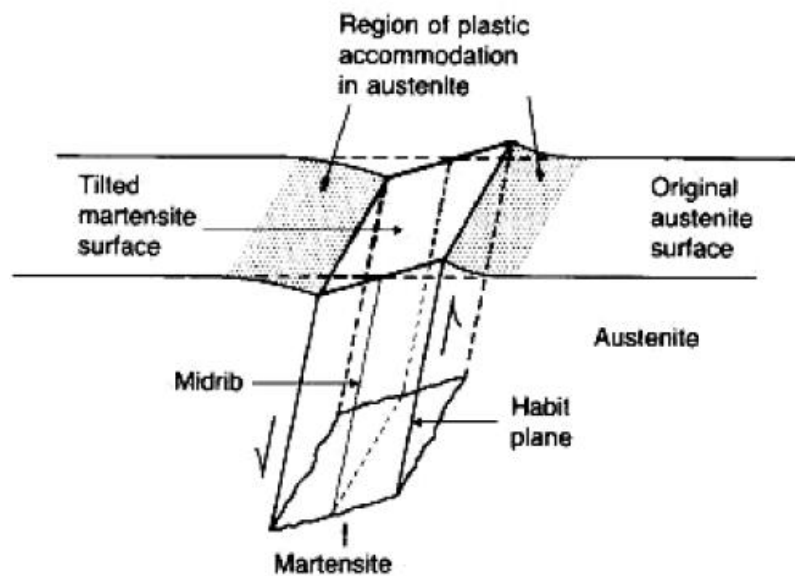


Fig. 1.3. Diagrama de la formación de una placa de martensita.

1.1.2.1 Estructura cristalográfica de la martensita.

Para aquellas aleaciones con una baja temperatura de inicio de la transformación o una alta concentración de carbono, los átomos de carbono tienden a ordenarse de manera que la estructura cambia desde una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) a una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). La tetragonalidad de la martensita aumenta con la concentración de carbono, teniendo en cuenta la relación entre los ejes c/a :

$$c/a = 1 + 0,045\%C \text{ en peso y } a=b=0,285 \text{ nm} \quad (1.1)$$

Por lo tanto, la tetragonalidad de la martensita viene dada como resultado directo de la solución sólida de átomos de carbono en posiciones intersticiales de la red cúbica centrada

en el cuerpo (BCC) junto con la preferencia de un sitio octaédrico particular impuesto por el carácter adifusional de la reacción.

En aceros con bajo contenido en carbono, la martensita no muestra ese carácter tetragonal, probablemente debido a la segregación de los átomos de carbono hacia las dislocaciones durante el proceso de temple. La martensita en aceros aleados con elementos sustitucionales, como es el caso de Fe-Ni y Fe-Ni-Cr, posee generalmente una estructura cristalográfica cúbica centrada en el cuerpo (BCC), aunque la martensita de la aleación Fe-Ni-Ti posee una estructura tetragonal.

En aceros de alta aleación, la martensita puede adoptar una estructura diferente a la cúbica centrada en el cuerpo o tetragonal, como es el caso de los aceros aleados con más de un 15% de Mn y algunos aceros inoxidable que poseen una martensita con estructura hexagonal compacta (HCP).

1.1.2.2 El plano de hábito

Este plano se refiere al plano de la interfase entre la austenita (γ) y la martensita (α) desde un punto de vista macroscópico. Ver **Fig. 1.3**. En las transformaciones sin restricciones este plano es recto, pero en las transformaciones restringidas por el ambiente la necesidad de minimizar las deformaciones hace que el plano se curve.

El plano de hábito de la martensita puede cambiar con el contenido en elementos aleantes y aceros de muy diferente composición química pueden tener el mismo plano de hábito. El plano de hábito de los aceros con bajo contenido en carbono es $\{111\}_{\gamma}$, en aceros con alto contenido en carbono puede ser $\{225\}_{\gamma}$ o $\{259\}_{\gamma}$, y en el caso de la martensita formada en la transformación desde cúbica centrada en las caras (FCC) a hexagonal compacta (HCP) es siempre $\{111\}_{\gamma}$.

1.1.2.3 Orientaciones cristalográficas

La formación de martensita implica el movimiento coordinado de átomos. En todas las transformaciones martensíticas siempre hay una relación de orientación reproducible entre las redes cristalinas producto y las iniciales. La red de la austenita y de la martensita son muy similares y es frecuente que un par de plano de hábito en la fase ferrita o austenita sean casi paralelos y las direcciones de los mismos también. Las relaciones de orientación expresadas a continuación son aproximadas ya que las verdaderas relaciones son

irracionales, con lo cual los índices de los planos paralelos y las direcciones no pueden ser expresados usando números racionales. [Bhadeshia06].

- Kurdjumov-Sachs: $\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_\alpha$ y $\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 111 \rangle_\alpha$, válida para aceros con un alto contenido en carbono y plano de hábito $\{225\}_\gamma$. Esta orientación también es válida para aceros con bajo contenido en carbono y plano de hábito $\{557\}_\gamma$.

- Nishiyama-Wasserman: $\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_\alpha$ y $\langle 112 \rangle_\gamma \parallel \langle 011 \rangle_\alpha$. Esta orientación se observa para martensita con plano de hábito $\{259\}_\alpha$.

- Greninger-Troiano: $\{111\}_\gamma \parallel \{011\}_\alpha$ y $\langle 10-1 \rangle_\gamma \parallel \langle 11-1 \rangle_\alpha$

- En la transformación de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) a hexagonal compacta (HCP), se observa siempre la misma relación de orientación: $\{111\}_\gamma \parallel \{00-11\}_\alpha$ y $\langle 110 \rangle_\gamma \parallel \langle 11-20 \rangle_\alpha$.

1.1.2.4 La deformación de forma

El paso de una dislocación de línea a través de un cristal provoca la formación de un escalón donde el plano de deslizamiento interseca con la superficie libre, como se muestra en las **Figs. 1.4 a y b**, pero el paso de múltiples dislocaciones en planos paralelos forma una cizalla macroscópica, como se muestra en las **Figs. 1.4 c y d**. El deslizamiento causa un cambio en la forma, pero no un cambio en la estructura del cristal, porque los vectores de Burgers de las dislocaciones también son vectores de la red cristalina.

En la transformación martensítica, el patrón en el cual los átomos en el cristal original se recolocan, se deforma, por lo tanto debe haber un cambio en la forma macroscópica del cristal durante la transformación martensítica.

Las dislocaciones responsables de la deformación se localizan en la interfase α/γ , con vectores de Burgers tales que, aparte de la deformación, también causan cambios en la estructura del cristal. La deformación es tal, que la superficie plana se escalona uniformemente en la línea formada por la intersección de la superficie libre con el plano de la interfase. Estas observaciones confirman que la deformación de forma pertenece a un tipo de deformación denominada deformación de plano invariante, como se muestra en las **Figs. 1.4 e-g**. La martensita combina una deformación combinada de cizalla y dilatación ($\delta \sim 0,03$) perpendicular al plano de hábito.

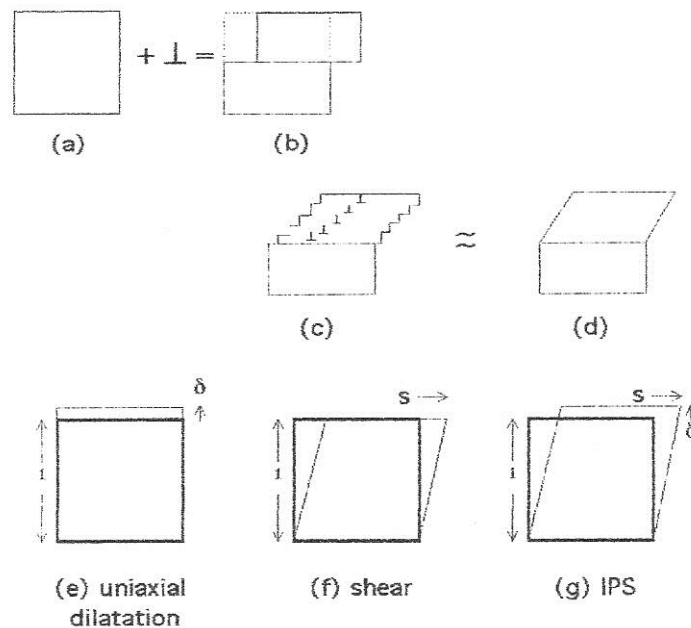


Fig. 1.4. a) y b) Escalón causado por el paso de una dislocación de línea, c) y d) Muchas dislocaciones de línea causando una cizalla macroscópica, e) Deformación de plano invariante con dilatación uniaxial. f) Deformación de plano invariante con cizalla simple y g) Deformación de plano invariante con un efecto combinado de dilatación uniaxial y cizalla simple.

1.1.2.5 La cristalografía de la transformación martensítica.

. En 1924, Bain propuso la deformación homogénea necesaria para la transformación de la red de austenita (γ) cúbica centrada en las caras en una red cúbica centrada en el cuerpo o tetragonal (α).

Esta deformación, denominada de Bain, consiste en una compresión del 17% a lo largo del eje $[001]_{\gamma}$, correspondiente al eje c de la celda de martensita y una expansión uniforme del 12% en el plano $(001)_{\gamma}$.

Esta deformación se corresponde con una deformación denominada de línea invariante más una cizalla, lo que produce unas pequeñas maclas o escalones, que se han observado a nivel experimental

1.1.3. Microestructura de la martensita

La martensita transforma adifusionalmente produciendo una microestructura de placas o agujas, dependiendo del contenido en carbono de la aleación.

La microestructura de los aceros martensíticos puede ser clasificada de la siguiente manera (ver **Fig. 1.5**):

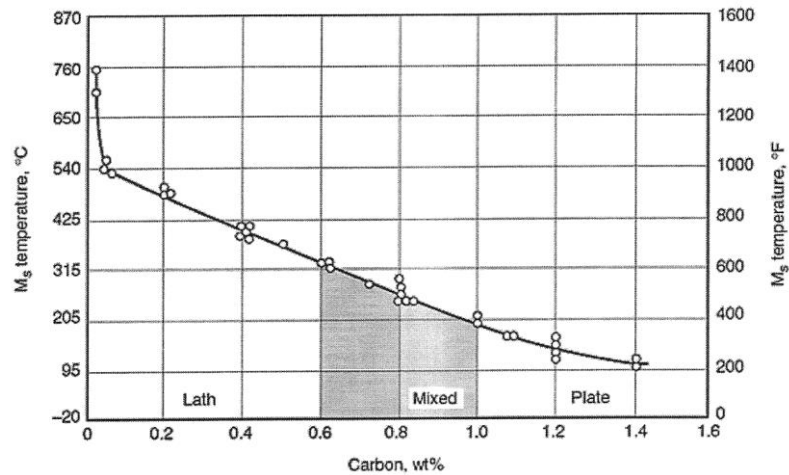


Fig. 1.5. Efecto del contenido en carbono sobre la temperatura M_s de la martensita [Marder67].

- Martensita con microestructura en forma de agujas o de bajo contenido en carbono.

Este tipo de martensita se encuentra en aceros al carbono y de baja aleación hasta un 0,5-0,6% C. La martensita con morfología acicular se agrupa en paquetes con un límite de bajo ángulo entre ellas, aunque una minoría de agujas esté separada por límites de alto ángulo. En aceros al carbono no se ha observado prácticamente ninguna aguja de martensita maclada.

En cuanto a su aplicación, estos aceros martensíticos al carbono y aceros de baja aleación no se suelen utilizar debido a su baja ductilidad en estado de temple. Para aumentar la ductilidad, estos aceros se someten a un tratamiento de revenido a una temperatura inferior a los 650°C. Durante el revenido, el carbono que está en la solución sólida supersaturada precipita en los planos cristalográficos preferentes de la red martensítica, generalmente los planos octaédricos {111}. La martensita revenida posee una morfología similar a la de la bainita baja. Sin embargo, se diferencian en la orientación de los carburos precipitados.

- Martensita con microestructura mixta o de contenido medio en carbono.

La martensita con morfología de placa comienza a formarse en aceros con alrededor de un 0,5% C en su composición y puede coexistir con martensita en forma de agujas

en el rango de 0,5-1%C. Contrariamente a las agujas, las placas se forman individualmente con planos aproximadamente {225}.

En este caso, el fenómeno de "bursting" probablemente juegue un papel importante en la propagación de la transformación haciendo que la austenita no se transforme uniformemente como pasa con las agujas de martensita. Esto provoca que se encuentren mayores niveles de austenita retenida cuando el contenido en carbono es mayor y que la martensita posea preferentemente una forma lenticular. Las maclas predominan en este tipo de martensita que se forma a menores temperaturas Ms.

- Martensita con microestructura en forma de placas o de alto contenido en carbono.

Se produce cuando el contenido en carbono es superior al 1,4% en peso y las relaciones de orientación cambian de Kurdjumov-Sachs a Nishiyama y el plano de hábito cambia al {259}. Este cambio no se detecta mediante el uso de microscopía porque la morfología sigue siendo de placas lenticulares individuales fuertemente macladas. Un estudio más exhaustivo de la cristalografía muestra que este tipo de martensita se ajusta más a las predicciones que la martensita con plano de hábito {225}. Las placas se forman por el mecanismo de "bursting" y a veces es posible oír un click durante su formación.

La martensita {229} sólo se forma en aceros al carbono con muy alta concentración de carbono, aunque si se añaden elementos aleantes metálicos puede darse a menores contenidos en carbono como es el caso extremo de la aleación Fe-Ni, que no posee carbono pero sí un contenido en Ni superior al 29%.

Un ejemplo de las citadas microestructuras de martensita con morfología de agujas y placas se muestra en la **Fig. 1.6 a y b**, respectivamente. Generalmente la martensita en forma de placas se distingue de la de agujas por su morfología con un plano "mid-rib" central. A su vez, la martensita en forma de placa posee muchas microgrietas, mostradas en la **Fig. 1.6c**, formadas durante el crecimiento cuando se produce el choque de una placa con otra. Debido a la presencia de estas microgrietas, se suele evitar trabajar con la martensita en forma de placa. En la martensita con forma de aguja, la unidad microestructural es la anchura de las agujas y el tamaño del empaquetamiento, que se define como el conjunto de agujas con una misma orientación [Bilby61].

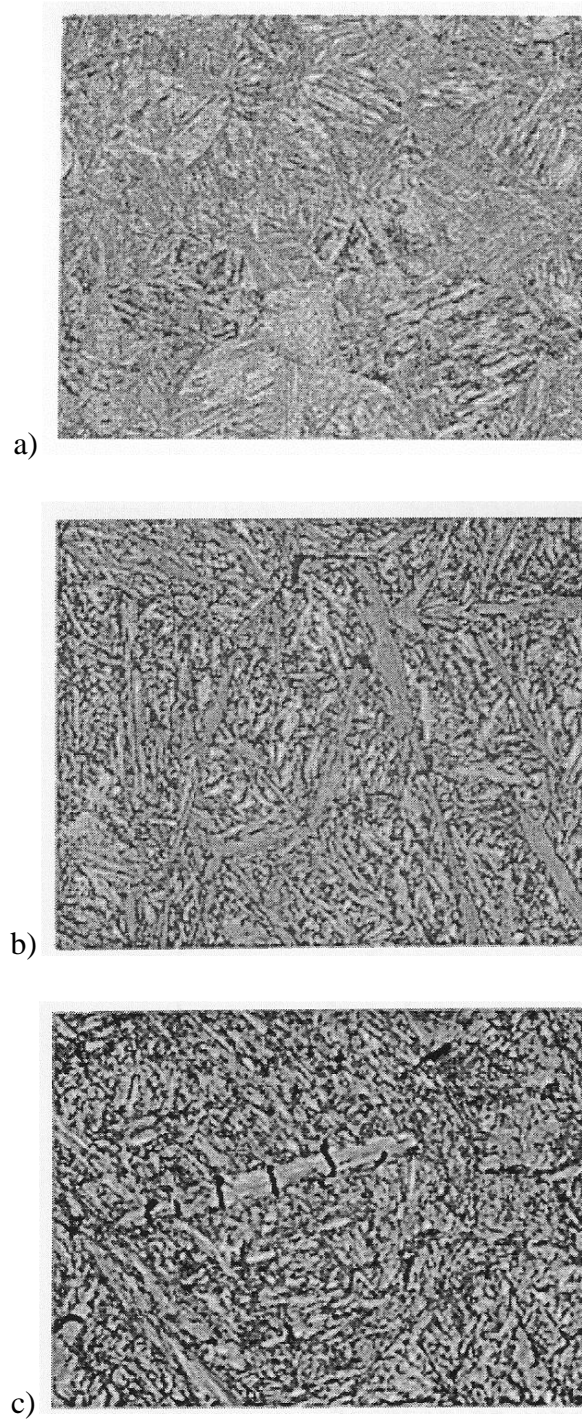


Fig. 1.6. a) Microestructura de martensita en forma de agujas revelada con un ataque de 4% picral + HCl (200x), b) Microestructura de martensita en forma de placa revelada con un ataque de 4% picral + HCl (1000x) y c) Microgrietas en la placa de martensita revelada con un ataque de 4% picral + HCl/metabisulfito de sodio (1000x).

1.1.4. Cinética de la transformación martensítica

La cinética global de la transformación, que en esencia define la fracción de volumen de producto transformado en función del tiempo y la temperatura, puede ser anisotérmica o isotérmica.

En el primer caso, la transformación se debe únicamente al descenso de la temperatura, mientras que en el último, la transformación progresa con el tiempo a una temperatura constante y exhibe la típica curva de "C" en el diagrama de transformación isoterma. En ambos casos, una vez se inicie la transformación, no suele desarrollarse de manera continua y tiende a darse a empujones discontinuos con el descenso de la temperatura (transformación anisotérmica) o aumentando el tiempo y la temperatura (transformación isoterma). Cada empujón es el producto de una nucleación autocatalítica y de rápido crecimiento de numerosas placas. El crecimiento de las placas individuales hasta casi su tamaño final es muy rápido, de modo que la transformación se origina predominantemente por nucleación y crecimiento de nuevas placas. Las transformaciones en la mayoría de las aleaciones ferrosas presentan una cinética de la transformación anisotérmica. Sin embargo, hay sistemas que presentan una transformación martensítica isotérmica como son ciertas aleaciones de Fe-Ni-Mn en las cuales la transformación ocurre a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente y presentan lugares de nucleación más pequeños.

Durante la transformación anisotérmica se pueden dar dos tipos de singularidades:

- El fenómeno de "bursting" o autocatálisis:

Se suele dar en aleaciones Fe-Ni y Fe-Ni-C con temperaturas M_s subcero. Este fenómeno consiste en que a una temperatura dada se forman un gran número de placas de martensita, hasta alcanzar en algunos casos el 70% de la austenita, lo que influye en la capacidad de dichas placas en nuclear otras placas de martensita. La fuerza para la nucleación es la tensión generada en los bordes de las placas que favorecen el comienzo del proceso de cizallamiento sobre la variante del plano de hábito que esté favorablemente orientada. Generalmente, dichas variantes no son paralelas a los de las placas iniciales, por lo tanto se suele observar una disposición en zigzag de las placas de martensita en aleaciones que presenten este tipo de fenómeno.

En las transformaciones tipo burst ésta se produce a saltos en los que se transforma gran cantidad de martensita (típicamente entre el 10 – 30 %), y que son debidos a un proceso autocatalítico de nucleación y rápido crecimiento de numerosas variantes de martensita. En este caso es la frecuencia de nucleación la que controla globalmente la cinética de la transformación.

- El fenómeno de la estabilización.

Este fenómeno reduce la capacidad de la austenita en transformarse en martensita y se produce durante un enfriamiento lento o la interrupción del mismo antes de completar la transformación. Se suele explicar debido a que el carbono segrega en lugares de nucleación martensítica durante un enfriamiento lento o el mantenimiento de una muestra parcialmente transformada a una temperatura constante. Al segregarse los átomos de carbono aumentan la resistencia al cizallamiento de la austenita y la estabilizan.

Una vez conocida la temperatura de inicio de la transformación martensítica, el desarrollo de la misma depende sólo de la cantidad de sobreenfriamiento por debajo de la M_s .

Se han desarrollado dos ecuaciones que describen la cinética de la transformación martensítica anisotérmica:

$$\bullet f = 1 - 6,96 * 10^{-15} (455 - \Delta T)^{5,32} \quad (1.2)$$

donde “f” es la fracción volumétrica transformada de martensita y “ ΔT ” es el sobreenfriamiento por debajo de M_s en grados centígrados. Esta ecuación fue desarrollada por Harris y Cohen [Harris49] para aceros con un contenido de C de 1,1%.

$$\bullet f = 1 - e^{(-1,1*10^{-2})\Delta T} \quad (1.3)$$

donde “f” es la fracción volumétrica transformada de martensita y “ ΔT ” es el sobreenfriamiento por debajo de M_s en grados centígrados. Esta ecuación fue desarrollada por Koistinen y Marburger [Koistinen59] para aleaciones Fe-C con un contenido de C entre 0,3 y 1,1%.

Para proponer la segunda ecuación se utilizaron técnicas de difracción de rayos X mientras que otros investigadores utilizaron microscopía óptica, por lo que la ecuación de Koistinen y Marburger es más precisa y representa mejor la transformación martensítica en todo el rango de sobreenfriamiento.

La nucleación de la martensita es heterogénea y se produce en los límites de grano y defectos de las aleaciones, como son las dislocaciones. Cuando el enfriamiento se detiene, la transformación cesa, y sólo continúa si lo hace el enfriamiento. El crecimiento se detiene cuando las placas alcanzan obstáculos tales como fronteras de grano, otros defectos u otra placa. La transformación inversa tiene lugar al calentar, por movimiento inverso de las interfases martensita-austenita. De tal forma que las placas de martensita van desapareciendo en orden contrario al que aparecieron. Deteniendo el calentamiento se detiene automáticamente la retransformación. La martensita formada posee un tamaño vinculado directamente con el aumento de volumen. Cuando cada cristal de martensita crece, aumenta su volumen con respecto a la austenita que le da origen, generándose tensiones que detienen el crecimiento permitiendo sólo el desarrollo en cristales pequeños.

1.1.5. Termodinámica de la transformación martensítica

El sistema termodinámico es, pues, un sistema monocomponente con dos fases sólidas de diferente estructura.

Se dice que la transformación martensítica es termoelástica cuando la deformación que produce la transformación es absorbida elásticamente por la matriz (P) que rodea a la martensita (M), de forma que existe un “equilibrio termoelástico” entre una energía de origen químico y una de origen elástico que controla el avance de la transformación. La fuerza motriz de la transformación es la diferencia de energías libres químicas o estructurales de las fases matriz y martensita:

$$G_{qu}^{p \rightarrow m}(T, \sigma) = G_{qu}^m(T, \sigma) - G_{qu}^p(T, \sigma) \quad (1.4)$$

El término $\Delta G_{qu}^{p \rightarrow m}(T, \sigma)$ es positivo a temperaturas altas (donde la fase matriz es la estable) y negativo a bajas temperaturas (fase martensita estable). La transformación tendría lugar, en el caso ideal, a la temperatura T_0 donde se anula $G_{qu}^{p \rightarrow m}$. No obstante, la transformación no comienza en T_0 sino que lo hace en $M_s < T_0$ y se extiende a un cierto intervalo de temperaturas. La causa de esta diferencia es que el sistema necesita una energía suplementaria ΔG_{qu} para compensar las energías de origen no químico que se ponen en juego cuando transcurre la transformación y se oponen a ella. La energía de deformación elástica entre la fase matriz y martensita que se almacena durante la transformación es una contribución esencial al término no químico, aunque también debe considerarse un término disipativo (irreversible) puesto de manifiesto experimentalmente

por la existencia de histéresis, el cual puede llegar a ser incluso más importante que el término elástico. El término elástico proviene de la acomodación de los cambios de forma y volumen asociados a la transformación. El término disipativo incluye, por ejemplo, las energías de fricción en el movimiento de las interfases e interacción de las mismas con otras variantes o defectos, aunque todavía existen algunas controversias en cuanto a si este término provoca principalmente ondas mecánicas [Ortin88] o un calor de disipación [Wollants93].

Teniendo en cuenta estas contribuciones, la situación de equilibrio para la transformación directa se puede expresar mediante las siguientes ecuaciones, en las cuales los términos están expresados en valor absoluto y los signos se marcan explícitamente. Para la transformación directa de matriz “P” a martensita “M”:

$$-\Delta G_{qu}^{P \rightarrow M} + E_{el}^{P \rightarrow M} + E_{fr}^{P \rightarrow M} = 0 \quad (1.5)$$

mientras que para la transformación inversa de martensita “M” a matriz “P”:

$$\Delta G_{qu}^{M \rightarrow P} + E_{el}^{P \rightarrow M} + E_{fr}^{P \rightarrow M} = 0 \quad T < T_0 \quad (1.6)$$

$$-\Delta G_{qu}^{M \rightarrow P} - E_{el}^{P \rightarrow M} + E_{fr}^{P \rightarrow M} = 0 \quad T > T_0 \quad (1.7)$$

Las ecuaciones indican cómo contribuyen cada uno de los términos a las transformaciones directa e inversa. Así, el término elástico se opone a la transformación directa, como se indica mediante el signo + en la ecuación 1.5, y queda almacenado en la muestra hasta que es recuperado en la inversa. Sin embargo promueve la retransformación, como indica el signo – en las ecuaciones 1.6 y 1.7, hasta el punto que si el término es suficientemente importante la transformación inversa puede comenzar para temperaturas inferiores a T_0 . El término friccional siempre se opone al cambio de fase, de ahí el signo positivo en las ecuaciones 1.5 -1.7, y es el responsable de que exista una histéresis en la transformación martensítica.

Es importante puntualizar que las ecuaciones del equilibrio termoelástico tienen carácter local y sólo se alcanza en la interfase matriz-martensita. Así durante el proceso de nucleación de una nueva variante de martensita, el sistema se encuentra en una situación momentánea de no equilibrio y la variante crece incontroladamente hasta alcanzar un tamaño en el que la energía elástica acomodada por la matriz sea suficiente como para compensar el exceso de energía libre acumulado tras la nucleación. A partir de entonces el crecimiento de la variante estará controlado por la situación de equilibrio termoelástico

descrito en la primera ecuación. Cuanto antes se alcance este equilibrio en el proceso de crecimiento de la martensita tanto más termoelástica será la transformación.

La aplicación de una tensión durante la transformación puede contribuir o no a la misma dependiendo de su naturaleza de la misma. Por ejemplo, para una muestra policristalina sometida a una tensión uniaxial, la transformación puede activarse por encima de la temperatura M_s . En el rango de temperaturas entre la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s) y una temperatura limitante, la nucleación de martensita puede tener lugar bien por una interacción entre una tensión aplicada y la transformación de cizalla o bien inducida por una deformación a través de la introducción de defectos de nucleación durante la deformación plástica de la austenita.

En estos casos una ecuación tipo Clausius-Clapeyron relaciona las variables termodinámicas implicadas en el proceso, esfuerzo para inducir la transformación σ y temperatura:

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{\rho\Delta H}{\epsilon T_0} \quad (1.8)$$

donde “ ρ ” es la densidad del material (se considera igual en las dos fases), “ ΔH ” es el cambio de entalpía de la transformación, “ T_0 ” la temperatura crítica y “ ϵ ” la deformación intrínseca asociada a la transformación. De esta ecuación se puede deducir que una muestra sometida a un esfuerzo externo tiene una M_s más alta si la inducimos térmicamente. Por otra parte, cuanto más baja es la temperatura es necesario un menor esfuerzo para inducir la transformación mecánicamente.

Un ejemplo de este fenómeno se da en los aceros inoxidables que presentan una transformación martensítica inducida por deformación a temperatura ambiente [Totten06]. La cantidad de martensita transformada depende de la composición química del acero [Angel54], la energía de las fallas de apilamiento y de la velocidad y temperatura al aplicar la deformación. Kaieda y Oguchi afirmaron que la cantidad de martensita transformada depende también del estado de tensión del material durante el proceso de deformación [Kaieda85].

La causa más frecuente de pérdida de termoelasticidad es la acomodación de la deformación de la transformación mediante deformación plástica. En el caso de estas transformaciones no-termoelásticas, la deformación plástica que conllevan produce la inmovilización de las interfases, de forma que la transformación avanza sólo hasta un

cierto límite y ya no avanza más aunque se continúe enfriando. Además, la reversibilidad de la transformación se dificulta en gran manera aumentando considerablemente la histéresis, y la transformación inversa puede tener lugar por nucleación de la austenita dentro de la martensita.

1.1.6. Revenido de la martensita

Un tratamiento de revenido es un calentamiento subcrítico de los aceros templados para obtener microestructuras martensíticas más tenaces y con mayor resistencia a la fractura.

Los aceros tratados térmicamente para formar estructuras martensíticas, es decir, austenizados, templados y revenidos, tienen una mayor dureza, tenacidad y resistencia a fatiga y al desgaste que otros con microestructuras formadas en otras rutas de procesado.

El inicio en un tratamiento de revenido se produce al expulsar el exceso de carbono de la red para formar carburos precipitados, teniendo en cuenta que el soluto sustitucional no difunde en este proceso y el punto final del revenido se caracteriza por la dispersión de los carburos ya crecidos en la matriz ferrítica.

En la **Tabla 1.1** se exponen los parámetros de red y el tipo de red cristalina de varias fases de los aceros y de los precipitados que se observan en este tipo de aceros martensíticos.

Tabla 1.1: Redes cristalinas y parámetros de red. [Gladman97]

[Narita75][Xie06][Bhadeshia06]

Componente	Red cristalina	Parámetros de red (nm)
Austenita	FCC	a= 0,357
Ferrita	BCC	a= 0,286
Cementita	Ortorrónica	a= 0,509 b= 0,674 c=0,452
Martensita	BCT	a= 0,285 c= 0,304
VC	FCC	a= 0,4151
VN	FCC	a= 0,4118
TiC	FCC	a= 0,4313
TiN	FCC	a= 0,4233
AlN	HCP	a=0,311 c= 0,4965
NbC	FCC	a= 0,4462
NbN	FCC	a= 0,4387
Cr₂₃C₆	FCC	a= 0,1066
Cr₇C₃	Ortorrónica	a= 0,1177 b= 0,5545 c= 0,2830
Mo₂C	HCP	a=0,2906 c= 0,4729
W₂C	HCP	a= 0,2906 c= 0,2837
Carburo ε	HCP	a= 0,4767 c= 0,4353

1.1.6.1 Revenido de aceros al carbono

La martensita templada posee una estructura compleja, donde las agujas o placas de martensita presentan un gran número de dislocaciones hasta el punto que la observación de dislocaciones individuales es bastante dificultoso en las micrografías electrónicas de lámina delgada.

Los carburos precipitados a menudo presentan forma de barra o pequeñas placas cuando la martensita se forma alrededor de la temperatura M_s . Este fenómeno se denomina auto revenido y se suele dar en aceros cuya temperatura de inicio de la transformación es bastante elevada.

Al someter la martensita templada a un proceso de calentamiento, el revenido tiene lugar en cuatro etapas diferenciadas que solapan entre sí:

- Etapa 1: hasta 250°C, se produce la precipitación de carburo de hierro ϵ y una pérdida parcial de la tetragonalidad de la martensita.
- Etapa 2: entre 200°C y 300°C, se produce la descomposición de la austenita retenida.
- Etapa 3: entre 200°C y 350°C, se sustituyen los precipitados de Fe_2C_4 por cementita y la martensita pierde la tetragonalidad.
- Etapa 4: por encima de 350°C, se produce el crecimiento y esferoidización de la cementita y la recristalización de la ferrita.

1.1.6.2 Revenido de aceros aleados

La adición de elementos aleantes al acero tiene un efecto muy importante en la reacción perlítica y en la cinética de la transformación de austenita a martensita.

La presencia de la mayoría de los elementos aleantes desplaza la curva tiempo-temperatura-transformación hacia tiempos más largos lo que permite no atravesar la "nariz" de la curva durante el proceso de temple, provocando un endurecimiento ya que las estructuras martensíticas se pueden conseguir con menores velocidades de enfriamiento y las piezas de mayor espesor pueden formar estas microestructuras.

Dependiendo de su efecto en la secuencia de precipitación, los aleantes se dividen en dos grupos: los elementos formadores de carburos, como el Mo, V, W, Nb, etc y los elementos que sólo modifican la cinética del revenido, como el Co y el Si. El Mn es un formador de

carburos muy poco efectivo que se encuentra en la solución sólida de cementita, pero no en fases de carburos por separado.

1.1.6.2.1 Segundo endurecimiento. Formación de carburos aleados.

Numerosos elementos aleantes en aceros forman carburos, nitruros y boruros termodinámicamente más estables que la cementita. Los elementos formadores de carburos presentes en el acero provocan la formación de sus respectivos carburos antes que la fase cementita. Sin embargo, la formación de los carburos durante el revenido de aceros aleados no tiene lugar hasta que se alcanza el rango de temperaturas entre los 500-600°C, ya que estos elementos no difunden lo suficientemente rápido para nuclear carburos a menores temperaturas. Los elementos metálicos difunden sustitucionalmente, a diferencia del carbono y el nitrógeno que se mueven a través de los intersticios de la red, con lo que la velocidad de difusión de éstos últimos es varios órdenes de magnitud mayor que la de los elementos metálicos. Por lo tanto, se necesitan mayores temperaturas para difundir los elementos aleantes antes de que sus carburos nucleen y crezcan.

El crecimiento de los carburos en aceros tiene mucha influencia en las propiedades mecánicas de los mismos. En este caso, es posible aplicar la teoría del crecimiento de partículas esféricas dispersas en una matriz propuesta por Lifshitz y Wagner [Lifshitz61] [Wagner61] [Martin76].

$$r_t^3 - r_0^3 = \frac{k V_m^2 D \sigma t}{RT} \quad (1.9)$$

donde “ r_0 ” es el radio medio de la partícula a tiempo cero, “ r_t ” es el radio medio de la partícula a tiempo t , “ D ” es el coeficiente de la difusión de soluto en la matriz, “ σ ” es la energía interfacial por unidad de área de la interfase partícula-precipitado, “ V_m ” es el volumen molar del precipitado y “ k ” es una constante.

La velocidad de crecimiento de los carburos en aceros aleados donde la cementita y los carburos coexisten depende del coeficiente de difusión del soluto, y en las mismas condiciones a una temperatura dada, la cementita crece más rápidamente que los carburos formados. La habilidad de formar dispersiones finas de carburos en el rango del revenido entre 500°C y 600°C permite desarrollar aceros de alta resistencia. A este fenómeno se le denomina como segundo endurecimiento y se da en aceros que contienen Mo, V, W, Ti y Cr en grandes concentraciones.

Este proceso de endurecimiento secundario es un tipo de reacción de envejecimiento, en la cual la dispersión de cementita ya desarrollada se reemplaza por una fina dispersión de carburos, llegando a un nivel máximo de resistencia y luego disminuye a la vez que los carburos van creciendo. Este proceso depende de la temperatura y el tiempo, y puede expresarse mediante un parámetro denominado parámetro de Holloman-Jaffe. [Bhadeshia06]

$$P = T (K + \log t) \quad (1.10)$$

donde "T" es la temperatura absoluta, "t" son las horas de revenido y "k" es una constante que suele rondar el valor de 20 para los aceros aleados.

Los elementos no formadores de carburos, como son Ni, Co y Si, no producen un segundo endurecimiento, aunque algunos elementos provocan un retraso en el crecimiento de la cementita como es el caso del silicio.

1.1.6.2.2 Nucleación y crecimiento de carburos aleados.

La nucleación de las dispersiones de carburos aleados que se forman durante el revenido puede ser muy complejas, pero en general se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Nucleación "in situ" en las partículas ya existentes de cementita.

Se ha observado que los núcleos se forman en las interfases entre las partículas de cementita y la ferrita, y mientras van creciendo, el carbono lo proporciona la cementita adyacente hasta que desaparece. Se suele dar a temperaturas por encima de los 500°C, y produce una dispersión muy espaciada, con lo cual la contribución al aumento de la resistencia es muy limitada.

- Nucleación por separado en la matriz ferrítica.

Generalmente, esta nucleación se produce en las dislocaciones provenientes de la estructura martensítica, aunque son sitios de precipitación muy fina y es más habitual que precipiten en las agujas de la martensita de manera más numerosa.

- En los límites y sublímites de grano.

La nucleación tiene lugar en los límites de grano de la austenita inicial, los límites de las placas originales de martensita (ahora ferrita) o en los nuevos límites de grano de la ferrita formada por la coalescencia de los sublímites o por recristalización. Los límites de grano son lugares mucho más favorables para la nucleación y difusión del soluto. En muchos

aceros aleados, los carburos que se forman inicialmente no son los carburos de equilibrio, que van creciendo y cambiando hasta en algunos casos llegan a reemplazar a los carburos Widmanstätten de no equilibrio situados entre los granos. La recristalización tiene lugar después de largos tiempos de revenido a temperaturas de unos 700°C aproximadamente.

1.1.7. Propiedades mecánicas

En general, los aceros martensíticos comerciales se pueden clasificar según sus propiedades mecánicas de la siguiente manera:

- Aceros inoxidables martensíticos.

Los aceros inoxidables martensíticos son aleaciones con una gran concentración de Cr (12-18%Cr) y adiciones deliberadas de carbono (0,12-1,2%C). En estos aceros se usa el carbono para estabilizar la austenita en aleaciones de hierro-cromo. En el diagrama de fases Fe-Cr, sin presencia de C, la región extendida de la austenita llega hasta aproximadamente el 12% de Cr, pero con adiciones de C, la austenita puede existir hasta con un 25% de Cr. Estos aceros pueden ser tratados térmicamente como la mayoría de los aceros de baja aleación. Sin embargo, los aceros inoxidables martensíticos pueden considerarse como aceros inoxidables de elevada resistencia debido a que su límite elástico puede llegar a alcanzar entre los 550 MPa y 1,7GPa dependiendo del tratamiento térmico aplicado. Gracias a su resistencia, dureza y resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables martensíticos se emplean en la fabricación de cuchillos, aceros de herramienta y otras aplicaciones que requieran de un filo cortante.

- Aceros "maraging".

Los aceros "maraging" son una clase diferente de aceros martensíticos y son considerados aceros de muy alta resistencia con un límite elástico del orden de 2,5 GPa. Además de un elevadísimo límite elástico, los aceros maraging poseen una excelente ductilidad y tenacidad. Estos aceros, con una pequeña concentración de carbono, contienen del orden de 17,5-18%Ni, 8,5-12,5%Co, 4-5%Mo, 0,2-1,8%Ti y 0,10-0,15%Al, pero son muy caros debido a que poseen una alta concentración de cobalto. Su elevada resistencia se consigue austenizando a 850°C, seguido de un enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente para formar una martensita con forma de agujas. Sin embargo, el constituyente martensítico de los aceros de este tipo

es muy blando, con una dureza de entre 28 y 35 HRC, lo que es una gran ventaja a la hora de mecanizar el producto final directamente desde el enfriamiento. El endurecimiento final se obtiene a través de un proceso de envejecimiento hasta conseguir durezas de entre 51 y 58 HRC, dependiendo del grado del acero. Este tratamiento de envejecimiento promueve la precipitación de compuestos intermetálicos de Ni_3Mo con forma cilíndrica que endurecen la matriz del acero. Estos precipitados sólo pueden ser observados mediante microscopía electrónica de transmisión. El endurecimiento final se puede aplicar incluso en piezas de gran sección. Los aceros "maraging" se emplean principalmente como moldes de fundición y de forjado de aluminio en caliente, aunque también se utilizan en muchas aplicaciones de aeronáutica y misiles.

1.1.7.1 Dureza

La dureza de la martensita está determinada por su contenido en carbono, como muestra la **Fig. 1.7**.

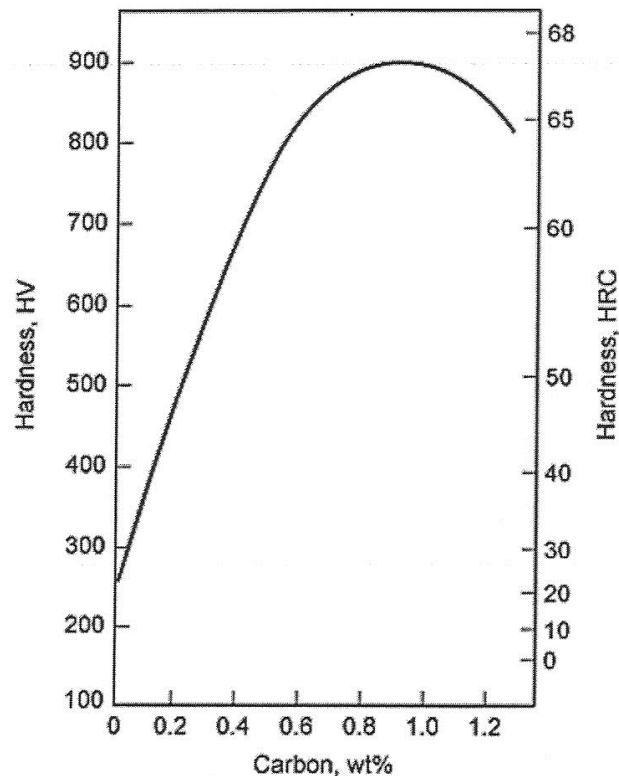


Fig. 1.7. Efecto del contenido en carbono sobre la dureza de la martensita.

La martensita alcanza su grado máximo de dureza de 66 HRC cuando su contenido en carbono se encuentra entre el 0,8-1%. Debido a la presencia de austenita retenida, cuando la concentración de carbono es superior al 0,4%, la dureza de martensita no aumenta de forma lineal con la concentración de carbono, ya que por encima de dicho valor la fase presente es mucho más blanda que la martensita.

La **Fig. 1.8** muestra el incremento en volumen de la austenita retenida con el aumento de la concentración de carbono.

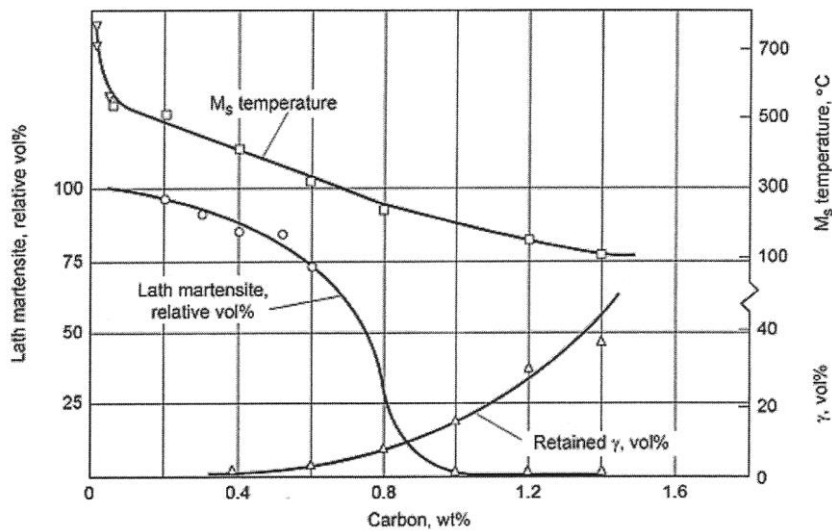


Fig. 1.8. Efecto del contenido en carbono sobre el volumen de austenita retenida (γ) en una martensita templada.

El tratamiento térmico de aceros empleado para obtener una microestructura martensítica se controla habitualmente mediante medidas de dureza no destructivas. Es habitual que el revenido se denomine tratamiento de endurecimiento [Krauss90]. Sin embargo, aunque la medida de dureza se correlaciona bien con la tenacidad de los aceros tratados térmicamente, no da información sobre otras propiedades mecánicas empleadas en el diseño y uso de los aceros, por ejemplo la ductilidad y resistencia a la fractura.

La gran variación en las propiedades mecánicas de los aceros martensíticos templados y revenidos permite hacer combinaciones en las propiedades que uno desee obtener. La dureza de aceros templados y revenidos se puede estimar por un método desarrollado por Grange [Grange77] de la siguiente manera:

$$HV \text{ (Vickers)} = HV_c + \Delta HV_{Mn} + \Delta HV_P + \Delta HV_{Si} + \Delta HV_{Ni} + \Delta HV_{Cr} + \Delta HV_{Mo} + \Delta HV_V \quad (1.11)$$

También se puede obtener una aproximación de la resistencia a tracción utilizando el valor de dureza Brinell mediante la siguiente ecuación [ASTM E48-43 (1955)]:

$$TS \text{ (MPa)} = -42,3 + 3,6HB \quad (1.12)$$

1.1.7.2 Límite elástico

La relación empírica entre el límite elástico y la concentración de carbono para un acero martensítico con baja concentración de carbono y sin revenir es la siguiente:

$$YS \text{ (MPa)} = 413 + 17,2 \times 10^5 \sqrt{C} \quad (1.13)$$

El tamaño del paquete de agujas de martensita también tiene influencia sobre el límite elástico y presenta un comportamiento lineal que sigue una relación de tipo Hall-Petch de $d^{-1/2}$, siendo “d” el tamaño medio del paquete martensítico.

1.1.7.3 Influencia del revenido en las propiedades mecánicas.

Hay dos grandes rangos de temperaturas de revenido utilizados comercialmente.

El primero se encuentra entre los 150-200°C. Este revenido a baja temperatura se realiza para preservar lo máximo posible la dureza y la resistencia de la microestructura martensítica obtenida mediante el temple así como para obtener un ligero aumento en la tenacidad y ductilidad del acero. Este tratamiento se emplea en cojinetes y engranajes sometidos a tensiones de compresión.

El segundo rango se encuentra alrededor de los 600°C y es utilizado para obtener una alta tenacidad y resistencia a la fractura en condiciones de una moderada aplicación de tensiones. El límite superior de la temperatura de revenido está fijado por la posible recristalización de las microestructuras martensíticas revenidas, las cuales, disminuyen la dureza o forman austenita, lo que puede dar lugar a la formación de martensita no revenida al llegar a la temperatura ambiente durante el proceso de enfriamiento.

Un ejemplo de la variación de las propiedades mecánicas se muestra en la **Fig. 1.9**, donde se puede observar el efecto de la temperatura de revenido en las propiedades mecánicas de un acero 4340 de baja aleación y templado en aceite.

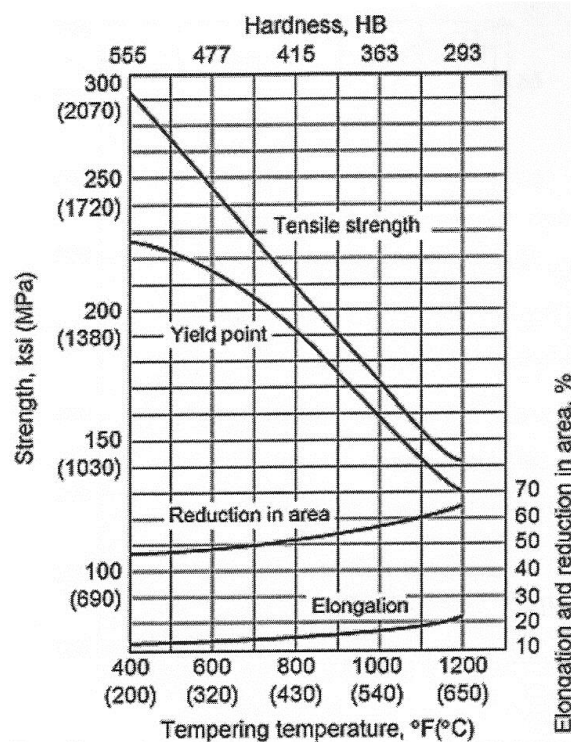


Fig. 1.9. Efecto de la temperatura de revenido en las propiedades mecánicas del acero 4340.

1.1.7.3.1 Cambios en la dureza en función de la temperatura de revenido y el contenido en carbono [Grange77]

Los cambios en la dureza en función del contenido en carbono del acero y de la temperatura de revenido se muestran en la **Fig. 1.10**. Las microestructuras martensíticas templadas presentan el valor de mayor dureza y se observa que ésta aumenta de manera considerable con el contenido en carbono del acero. También se observa que la dureza disminuye al aumentar la temperatura de revenido. Estos datos de la **Fig. 1.10** se refieren a aceros de baja aleación. Como ya se ha mencionado en apartados anteriores, los elementos aleantes como el cromo, níquel y molibdeno se añaden frecuentemente para aumentar la dureza, y en los aceros de baja aleación reducen el grado de ablandamiento y algunas veces hasta pueden llegar a producir un endurecimiento secundario cuando se encuentran en una concentración suficiente o un ligero endurecimiento después de someter el acero a un revenido a altas temperaturas.

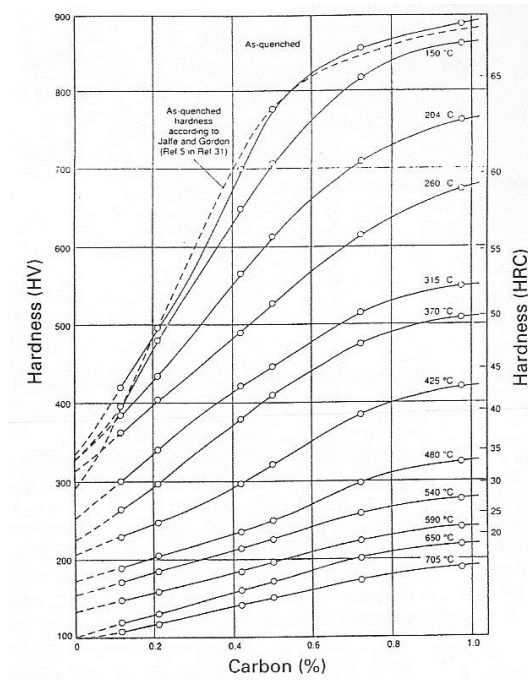


Fig. 1.10. Dureza en función del contenido en carbono en aleaciones Fe-C después de un revenido a varias temperaturas durante 1 hora. [Grange77]

1.1.7.3.2 Deformación y fractura de aceros templados y revenidos.

La Fig.1.11 muestra varias regiones de deformación y comportamiento a la fractura para aceros templados y revenidos, superpuesto con un diagrama de temperaturas de revenido y contenido en carbono.

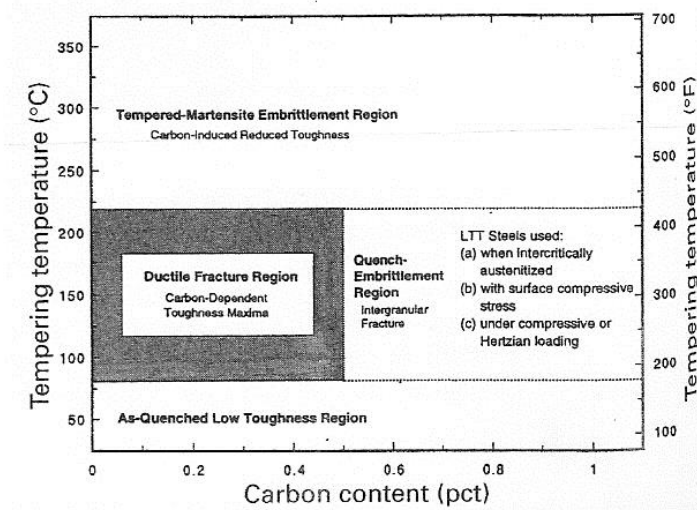


Fig. 1.11. Mapa de varios tipos de fractura de aceros martensíticos bajo cargas de tracción o flexión en función de la temperatura de revenido y del contenido en carbono [Krauss95].

La estructura del cristal de la martensita templada está sobresaturada en átomos de carbono. Algunos de estos átomos de carbono se encuentran en los huecos octaédricos intersticiales entre los átomos de hierro, creando celdas unidades centradas en el cuerpo tetragonales (BCT) de martensita en aceros con contenido medio y alto en carbono. Sin embargo, debido a la elevada movilidad de los átomos de carbono, éstos se pueden segregar en una subestructura de dislocaciones en la martensita templada tanto durante el almacenamiento (envejecimiento por deformación estático) como durante los ensayos mecánicos a temperatura ambiente (envejecimiento por deformación dinámico). Estos fenómenos de envejecimiento por deformación contribuyen a reducir la movilidad de las dislocaciones y reducir la tenacidad de la martensita templada. Un revenido entre 150 y 200°C provoca la precipitación de carburos de transición, reduciendo la cantidad de carbono disponible para un envejecimiento por deformación, y por lo tanto incrementando la capacidad de la microestructura para fluir plásticamente y mejorar la tenacidad [Krauss01].

En aceros con contenido en carbono por debajo de 0,3% en peso, el envejecimiento por deformación durante los ensayos a temperatura ambiente de martensita templada no es aparentemente suficiente para provocar una fragilización y los mecanismos de deformación y fractura son dúctiles [Saeglitz97]. Sin embargo, en aceros con un contenido en carbono de un 0,4% en peso, la fractura tiene lugar por una mezcla de clivaje y coalescencia de microvacíos. En aceros con mayor contenido en carbono, 0,5% en peso, la fractura que se produce es de tipo intergranular y frágil en muestras templadas revenidas a bajas temperaturas, necesitando un revenido para aumentar la tenacidad [Krauss95] [Garrison87].

Esta forma de fragilización se debe a la transformación de la austenita retenida en carburos y en ferrita durante el revenido a temperaturas superiores a 200°C. En aceros con bajo contenido en carbono, 0,3% en peso o inferior, los carburos adicionales formados por la transformación de la austenita retenida simplemente añaden más lugares para la formación de microvacíos y dan como resultado una ductilidad inferior a la esperada en el rango de temperaturas de 200°C a 400°C. Sin embargo, en aceros con mayor contenido en carbono, el clivaje puede deberse a la formación de carburos de gran tamaño entre los cristales de martensita tipo aguja. Las fracturas intergranulares pueden tener lugar a lo largo de los límites de grano de la austenita inicial de la microestructura martensítica. [Krauss90].

La fragilización por revenido ocurre en aceros que contienen pequeñas cantidades de impurezas como fósforo, antimonio, arsénico, y estaño, y es más severa en aceros aleados que en aceros sin alear. Esta forma de reducción de la tenacidad que tiene lugar tras un tratamiento de revenido después de un enfriamiento lento o por un mantenimiento en servicio a temperaturas alrededor de unos 500°C. La fractura que se produce es de tipo intergranular y se ha demostrado que depende de la cosegregación de elementos aleantes sustitucionales, los cuales requieren de mayores temperaturas y tiempos para difundir, y de los átomos de las impurezas en los límites de grano de la austenita inicial [Krauss92].

El diagrama de fractura de la **Fig. 1.11** también se aplica a aceros martensíticos sometidos a cargas de tracción o flexión. Sin embargo, los aceros con alto contenido en carbono sometidos a elevadas cargas de compresión o cizalla, no son susceptibles de sufrir este tipo de fragilización y pueden ser usados en rodamientos y algunos tipos de herramientas. Los tratamientos de austenización con carburos retenidos, y por lo tanto con un bajo contenido en carbono disponible para la fragilización, y los tratamientos superficiales que introducen tensiones superficiales de compresión, también reducen el impacto de la fragilización de temple, como por ejemplo la cementación [Hyde98].

1.1.8. Influencia de los elementos aleantes en el revenido de la martensita

La adición de aleantes a un acero tiene mucha influencia en múltiples aspectos, ya que modifica la temperatura de inicio de la transformación martensítica, las posiciones y formas de las curvas en los diagramas de transformación isotérmica y la resistencia en caliente del acero pudiendo llegar a fragilizarlo.

La resistencia a alta temperatura para los aceros martensíticos está relacionada con la elevada densidad de dislocaciones creadas en la transformación martensítica y con la precipitación de carburos de aleantes que se produce por encima de 450°C durante el revenido [Roberts80] [Wang85] [Honeycombe76]. Por lo tanto, existen teóricamente dos rutas para poder modificar las propiedades mecánicas a elevadas temperaturas variando las condiciones en los tratamientos térmicos. En la primera posibilidad, la densidad de dislocaciones está fijada por las condiciones de temple, lo cual depende de la geometría de la pieza y por tanto, una modificación de dichas condiciones puede llegar a ser desastrosa. La otra posibilidad que existe, ajustando las condiciones del revenido, también es limitada, ya que una pequeña modificación del tiempo o la temperatura poseen un enorme efecto sobre el pico del segundo endurecimiento. Por ello, es interesante poder desplazar este pico

hacia mayores temperaturas mediante la adición de aleantes al acero para obtener las propiedades mecánicas deseadas, ya que éstos afectan a la capacidad de endurecimiento del acero.

Los cambios estructurales producidos en las primeras etapas del revenido son muy complicados de observar.

Mientras, la tetragonalidad de la martensita desaparece alrededor de los 300°C en aceros al carbono, en los aceros que contienen elementos aleantes, como son por ejemplo el Cr, Mo, W, V, Ti y Si, la red tetragonal se observa incluso después de revenir la aleación a 450-500°C, demostrando que estos elementos estabilizan la solución sólida supersaturada de carburos de hierro. Por el contrario, la presencia de elementos como el Mn y Ni disminuye dicha estabilidad.

Los aleantes también poseen gran influencia sobre la proporción de austenita retenida en el proceso de temple. La austenita se puede observar como una red muy fina alrededor de las agujas de martensita, empleando técnicas de microscopía electrónica de campo oscuro. En los tratamientos de revenido a temperaturas superiores a 300°C, la austenita se descompone en láminas muy finas de cementita en los límites de grano. Es muy probable que esta cementita dispuesta entre las agujas de martensita produzca la fragilización de la martensita revenida, nucleando grietas que se propagan fácilmente a través de las agujas de martensita.

La adición de elementos aleantes puede controlar también el crecimiento de la cementita en el rango de temperaturas desde 400°C a 700°C. Algunos aleantes, como el Si, Cr, Mo y W, provocan que la cementita permanezca en su estructura fina Widmanstätten a mayores temperaturas, retrasando el proceso de ablandamiento durante el revenido a la vez que retrasan también la reorganización de las dislocaciones procedentes de la martensita. Las partículas de cementita también se observan en los límites de grano de la ferrita controlando el crecimiento de los mismos.

A continuación se explica la influencia en el tratamiento de revenido de los elementos de aleación más importantes y habituales en los aceros en el tratamiento de revenido y los estudios realizados por diferentes investigadores.

1.1.8.1 Influencia del contenido en carbono.

El carbono tiene una gran influencia en el comportamiento de los aceros durante el revenido.

En primer lugar, la dureza de la martensita templada está fuertemente influenciada por el contenido en carbono en aceros de hasta 0,4%C en peso, como se muestra en la **Fig. 1.7**. Por encima de esta concentración, se observa un incremento de dureza debido a la precipitación de carburos de hierro ϵ en el rango de temperatura de entre 50°C y 150°C.

La morfología de las agujas de martensita también varía, ya que poseen un plano de hábito $\{111\}_\gamma$ con un contenido en carbono de alrededor del 0,3% en peso, que cambia a $\{225\}_\gamma$ en aceros con contenidos en carbono más elevados.

1.1.8.2 Influencia del contenido en vanadio.

El vanadio es un elemento con elevada tendencia a la formación carburos, ya que incluso en aceros que contienen tan sólo un 0,1%V en peso, se forman estos precipitados de carburos de vanadio (VC) con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Generalmente, no tienen una composición estequiométrica y suelen ser del tipo V_4C_3 con otros elementos en solución sólida con el carburo. Este tipo de carburo de vanadio es el único que se forma en los aceros de manera habitual, por lo tanto, los cambios estructurales durante el revenido son relativamente sencillos.

Los carburos de vanadio poseen la morfología de pequeñas placas con un tamaño de 5 nm de largo y no más de 1 nm de grosor, formándose en las dislocaciones de los granos de ferrita en el rango de temperaturas de entre 550°C y 650°C, y produciendo un pico de segundo endurecimiento muy marcado.

Muchos aceros que contienen vanadio, por ejemplo $\frac{1}{2}Cr\frac{1}{2}Mo\frac{1}{4}V$, $1Cr\frac{1}{4}V$, $3Cr1Mo\frac{1}{4}V$ y $1Cr1Mo\frac{3}{4}V$, presentan una gran cantidad de precipitados de carburos de vanadio durante el tratamiento de revenido debido a la gran estabilidad de este carburo respecto no sólo a la cementita sino también respecto a los carburos de cromo o molibdeno. Debido a la presencia de esta dispersión fina de carburos a temperaturas alrededor de los 700°C, el vanadio es un constituyente muy importante para aceros con altas temperaturas de servicio.

Varios investigadores, como Michaud [Michaud07], Takashi [Takashi08], Zhang [Zhang07] y Wen [Wen13], han estudiado el efecto del V en los carburos y en las propiedades mecánicas de aceros de alta resistencia.

Michaud [Michaud07] encontró que los carburos de vanadio que principalmente estaban presentes en los aceros martensíticos con un 5% de Cr contenían un 0,84% de V, lo cual prevenía el crecimiento del tamaño de grano austenítico durante la austenización y tenía efectos beneficiosos sobre las propiedades mecánicas.

Takashi [Takashi08] estudió el efecto del vanadio en la precipitación y propiedades mecánicas de aceros con alto contenido en Cr, observando que se formaban unos precipitados de tipo M_2C con un 0,006% de V, que posteriormente se transformaban a carburos de tipo MC con un contenido en V del 0,12%.

Zhang [Zhang07] estudió la influencia de los aleantes en la precipitación y, utilizando la teoría de equilibrio termodinámico de fases, encontró que la precipitación de carburos de tipo M_6C que contenían V conllevaba al impedimento de la precipitación de carburos de tipo M_7C_3 , que eran muy perjudiciales para la tenacidad al impacto de los aceros.

Wen [Wen13] estudió la evolución de los carburos formados en cuatro aceros de alta resistencia Fe-Cr-Ni-Mo templados y revenidos con diferentes contenidos en vanadio (0%, 0,03%, 0,08% y 0,14%).

Durante la formación de carburos, existía una relación muy compleja entre estos elementos. Los átomos de V se combinaban preferentemente con los átomos de C cuando el contenido en V era suficiente en el acero, dando lugar a los precipitados de VC (tipo MC) que son los más estables. Cuando el contenido de V era menor, la cantidad de átomos de V no era suficiente para formar los carburos estables de tipo MC en un tiempo limitado y los átomos de Cr y Mo adyacentes difundían en los carburos, apareciendo los carburos de tipo MC, M_2C y M_6C . Los carburos ricos en átomos de Cr, y en menor medida en átomos de Mo y Mn, de tipo $M_{23}C_6$ aparecían cuando no había vanadio en la composición del acero. Una explicación podía ser que como la capacidad de combinación del Mo y del Cr con los átomos de C era similar, pero los átomos de Cr se combinaban más fácilmente con el C si no había vanadio presente en el acero.

En cuanto a la variación de las propiedades mecánicas con el contenido en V, los estudios realizados por Wen demostraron que la resistencia y límite elástico aumentaban gradualmente con el contenido en V, particularmente para un contenido en vanadio del 0,03%. Mientras que en los ensayos de impacto Charpy se observó que al aumentar el contenido en V, disminuía la tenacidad del acero.

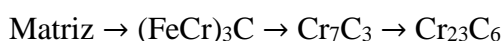
Por otro lado, el tamaño de los carburos disminuía al aumentar el contenido en vanadio en el acero, lo que podía ser debido a que el vanadio reduce la difusividad de los átomos de carbono y otros aleantes, lo que provoca la aparición de precipitados de menor tamaño. Además el vanadio también impedía el crecimiento de grano en los aceros, lo que aumentaba la resistencia de los mismos.

En los aceros utilizados por Wen se ha demostrado que el vanadio es el elemento aleante más formador de carburos, seguido del Mo, Cr y Mn [Zhang07].

1.1.8.3 Influencia del contenido en cromo.

En aceros con cromo como elemento aleante, se suelen observar generalmente dos tipos de carburos de cromo: Cr_7C_3 de estructura trigonal y Cr_{23}C_6 de estructura cúbica compleja.

La secuencia de precipitación durante el revenido suele ser la siguiente:



Esta secuencia se da en aceros con un alto porcentaje de cromo, pero por debajo de un 7%Cr en peso, el precipitado Cr_{23}C_6 desaparece a no ser que haya otros metales en la aleación, como por ejemplo el molibdeno.

En aceros con un 4% en peso de cromo, la transformación de Fe_3C a Cr_7C_3 se produce principalmente por la nucleación de precipitados en las interfases entre Fe_3C y la ferrita. Los aceros con un contenido en cromo de hasta el 9% en peso no presentan picos de segundo endurecimiento en las curvas de revenido, sin embargo, sí existen mesetas en dichas curvas cuando el contenido en cromo es mayor, asociándose a la precipitación de Cr_7C_3 .

El cromo difunde en la ferrita más rápido que la mayoría de los elementos aleantes, lo que produce que el Cr_7C_3 se observe a temperaturas alrededor de los 500°C , y que crezca más rápidamente que los carburos de vanadio. Así que en un acero con 2%Cr -0,2%C en peso, se produce un ablandamiento en el revenido a temperaturas entre 500°C y 700°C , aunque la adición de otros elementos aleantes como el molibdeno, pueden reducir la velocidad de crecimiento del Cr_7C_3 .

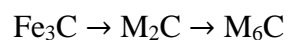
Por otro lado, un acero con un 12%Cr en peso presenta un segundo endurecimiento en el mismo rango de temperaturas debido a la precipitación de Cr_7C_3 . Además, el precipitado Cr_{23}C_6 nuclea al mismo tiempo pero en lugares preferenciales, como son los límites de

grano de la austenita inicial y los límites de las agujas de martensita. Este precipitado crece a expensas del Cr_7C_3 , que desaparece de la microestructura cuando el acero ha sido completamente envejecido. Esta transición de Cr_7C_3 a Cr_{23}C_6 en aceros con alto contenido en cromo tiene lugar mediante una nucleación y crecimiento de manera separada.

La adición de otros elementos aleantes puede generar una u otra reacción de precipitación de dichos carburos, como por ejemplo la adición de wolframio promueve la formación de precipitados Cr_{23}C_6 permitiendo que nucleen más rápidamente mientras que la adición de vanadio tiende a estabilizar los precipitados Cr_7C_3 , ralentizando el porcentaje de Cr y C disponible para que los carburos Cr_{23}C_6 crezcan. Por lo tanto, la adición de V es preferible a la de W para formar una fina dispersión de carburos de cromo estables en el rango de temperaturas de 550°C a 650°C .

1.1.8.4 Influencia del contenido en molibdeno y wolframio.

Varios tipos de carburos pueden estar presentes en aceros con elevados contenidos en Mo y W, pero en aceros con un 4%-6% en peso de elemento aleante, ya sea W o Mo, la secuencia de precipitación de carburos es probable que sea la siguiente:



Los carburos responsables del segundo endurecimiento en ambos casos, Mo y W, son carburos isomorfos hexagonales Mo_2C y W_2C , que poseen una morfología de cilindro muy definida y que nuclean en los límites de la austenita inicial y de las agujas de la ferrita.

Como en el caso de los aceros con vanadio, los precipitados M_2C nuclean en las dislocaciones de la ferrita y en las interfases entre la ferrita y los carburos Fe_3C , pero el pico del segundo endurecimiento se debe principalmente a la dispersión de carburos M_2C nucleados en las dislocaciones.

En revenidos prolongados a 700°C se pueden formar precipitados de tipo M_6C , con una estructura cúbica compleja, que crecen de forma rápida y predominantemente en los límites de grano, mientras la fase M_2C vuelve a disolverse.

Con similares concentraciones atómicas de Mo y W, el segundo endurecimiento es más pronunciado en el caso de los aceros con wolframio. La dispersión de M_2C en estos últimos tiene un mayor tamaño, probablemente a causa de la menor difusividad del wolframio, permitiendo un crecimiento de la red de dislocaciones previa a la nucleación de partículas M_2C .

A menores concentraciones de Mo y W (0,5-2% en peso), existen otros dos carburos en la secuencia de precipitación, como son el $M_{23}C_6$ con estructura cúbica y el M_aC_b de estructura ortorrómbica, probablemente Fe_2MoC , que precipitan entre las etapas de M_2C y M_6C .

1.1.8.5 Precipitación en aceros de compleja aleación.

La presencia de más de un elemento formador de carburos puede complicar mucho los procesos de precipitación durante el revenido. En términos generales, la fase de carburo termodinámicamente más estable será la que predomine, pero esta condición se cumple sólo cuando el equilibrio se alcanza durante el revenido, lo que no se produce a temperaturas inferiores a 500°C-600°C. Se suelen emplear diagramas binarios como por ejemplo Cr-V y Cr-Mo para que sirvan de guías de las fases más probables en los procesos de precipitación.

Algunos formadores de carburos importantes, como Nb, Ti y V tienen efectos en el revenido independientemente de su concentración. A bajas concentraciones, 0,1% en peso o inferiores, cuando la temperatura de revenido es lo suficientemente elevada 550-650°C, se combinan preferentemente con parte del carbono y la mayoría de las fases de precipitados, como son Cr_7C_3 y Mo_2C , formando una dispersión superfina y muy resistente al sobre envejecimiento. Esta segunda dispersión aumenta mucho la reacción de segundo endurecimiento, produciendo aceros con buenas resistencias mecánicas a elevadas temperaturas cuando la fluencia es un factor importante a tener en cuenta.

Miyata [Miyata03] investigó la morfología y cinética del crecimiento de los carburos de tipo MC que precipitan durante el revenido de aceros martensíticos de Cr, Mo, Nb y V realizando observaciones mediante microscopía electrónica de transmisión, que mostraban que la adición de V y Nb estabilizaba el carburo de tipo MC en vez del carburo de tipo M_2C . La velocidad de crecimiento de los carburos de tipo MC estaba también controlada por el contenido en V, Nb y Mo.

1.1.8.6 Aceros "Maraging"

Se ha comentado anteriormente que la precipitación de carburos aleados en martensita revenida produce un aumento del endurecimiento por envejecimiento, denominado segundo endurecimiento. Por lo tanto, es posible utilizar otras fases muy finas para el mismo propósito, como en el caso de los aceros maraging, donde se produce una precipitación de compuestos intermetálicos.

El endurecimiento se produce por el uso de aceros de bajo contenido en carbono y un elevado contenido en Ni, de entre 18-25% en peso, los cuales templados forman una martensita suave pero con numerosas dislocaciones y eliminándose prácticamente la precipitación de carburos. El alto contenido en níquel disminuye la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s entorno a los 150°C. A temperaturas de entre 400°C y 500°C se produce la precipitación de fases intermetálicas acelerada por la influencia de la gran densidad de dislocaciones en los átomos de soluto sustitucional que difunden. Se añaden también elementos, como el Mo y el Ti, para producir precipitados de Ni_3Mo y Ni_3Ti y la fase de Laves Fe_2Mo . El cobalto es un elemento útil de aleación ya que reduce la solubilidad del molibdeno en la matriz y aumenta la fracción de volumen de precipitados ricos en molibdeno.

Estas reacciones de precipitación conllevan unos niveles de resistencia muy elevados, como por ejemplo el acero con 18-19%Ni, 8.5-9.5%Co, 4.5-5%Mo y 0.5-0.8%Ti en peso puede ser tratado hasta conseguir un límite elástico de 2000 MN m^{-2} . Pero lo más importante es que se pueden conseguir estos niveles de resistencia muy elevados junto con una buena ductilidad y tenacidad en el acero.

1.1.9. Nuevas técnicas de caracterización de la martensita (EBSD)

Los análisis cristalográficos de la martensita se han llevado a cabo habitualmente mediante el uso de la técnica de difracción de rayos X y de la técnica de microscopía electrónica de transmisión. Aunque la difracción de rayos X es un método simple y útil, no da información relativa a la microestructura. Por otro lado, la microscopía electrónica de transmisión si correlaciona la información cristalográfica con la microestructura, pero al utilizar la difracción de líneas de Kikuchi sólo se puede obtener información muy precisa relativa a la orientación de los cristales en áreas muy pequeñas. Éste es el principal problema del empleo de la microscopía electrónica de transmisión, ya que el área que se puede observar es de aproximadamente unas 10 μm^2 y por lo tanto, no se pueden hacer estudios de amplias zonas con microestructuras martensíticas.

En la última década, se ha implementado una técnica muy potente para el análisis cristalográfico de materiales cristalinos denominada difracción de electrones retrodispersados o en inglés, electron backscattering diffraction (EBSD) acoplada a un microscopio electrónico de barrido, basándose también en la difracción de líneas de Kikuchi. Los mapas de orientación obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido

realizados con un ordenador automatizado dan como resultado una microscopía de imágenes orientadas, donde las microestructuras de los materiales se reconstruyen con los datos de los mapas y manteniendo la información de la orientación en todos los puntos medidos.

Actualmente, la técnica de difracción de electrones retrodispersados se emplea de forma generalizada en la determinación de las orientaciones de granos [Randle92] [Randle93], la identificación de fases [Dingley 95] y para obtener mapas automatizados de orientación de la red de cristales [Schwarzer97].

Al ser una técnica que ha tenido mucho éxito en el estudio de microestructuras recristalizadas de materiales metálicos, en el caso concreto de estudios de la martensita se ha comenzado a aplicar sobre el efecto del tamaño de grano en la transformación martensítica de la aleación Fe-Ni [Ueda01] y sobre la morfología y cristalografía de las agujas de martensita en aleaciones Fe-C con diferentes concentraciones de carbono [Morito03].

Una de las dificultades del empleo de esta técnica en el estudio de la martensita es la elevada densidad de defectos de la red, como son las dislocaciones. Sin embargo, el desarrollo de la microscopía electrónica de barrido con efecto de campo (MEB-EC) hace posible el análisis de estructuras con un elevado número de defectos. Últimamente, Tsuji [Tsuji02] y Kamikawa [Kamikawa04] han podido analizar aceros con una estructura de granos superfina sometidos a deformaciones plásticas muy severas.

Actualmente existen múltiples líneas de investigación para la aplicación de la técnica de EBSD a diferentes materiales con microestructuras martensíticas. A continuación se describen brevemente alguna de ellas.

Kitahara [Kitahara05] realizó un análisis cristalográfico de las placas de martensita en una aleación Fe-28,5%Ni, en peso atómico, utilizando la técnica de difracción de electrones retrodispersados en un microscopio electrónico de barrido con efecto de campo (MEB-EC), confirmando que la martensita en esta aleación posee una relación de orientación de Nisiyama-Wasserman.

Miyamoto [Miyamoto10] también desarrolló un nuevo método para la reconstrucción de la orientación local de la austenita inicial en las agujas de martensita mediante el uso de la

técnica de EBSD en aceros de bajo contenido en carbono, basándose en los estudio de Cayron [Cayron06].

También se ha utilizado la técnica de EBSD para caracterizar la fase de ferrita en una matriz martensítica en el acero Fe-9Cr-1Mo, obteniendo datos experimentales como la distribución de tamaño de grano, mapas de figuras de polo inversas (IPF) y los perfiles de los índices de calidad de imagen (IQ) en los estudios realizados por Das [Das01].

Y finalmente, Rowenhorst [Rowenhorst06] aplicó una combinación de análisis mediante EBSD y cortes en sección para realizar un estudio cuantitativo de la morfología y cristalografía en tres dimensiones de los cristales de martensita formados en el acero HSLA-100 de alta resistencia y baja aleación.

1.1.10. Nuevas líneas en el estudio de la martensita

1.1.10.1 Transformación martensítica en nanopartículas y nanomateriales

Existen numerosos artículos dedicados al estudio de la transformación martensítica en materiales donde la transformación de fase de manera adifusional está muy ligada al factor de tamaño de grano debido al papel de la acomodación, los defectos de la red y de la tensión aplicada en los cristales de la nueva fase. A lo largo de varias décadas, varios grupos investigadores han estudiado tres grupos de estructuras originales donde el efecto del tamaño de grano inicial de la aleación juega un papel importante:

- los policristales de grano fino estudiados por Leslie [Leslie64] y Umemoto [Umemoto74].
- las partículas microcristalinas en una matriz no transformada estudiados por Easterling [Easterling71], Kinsman, [Kinsman75], Ishida [Ishida88] y Wusatowsaka [Wusatowsaka98].
- los polvos estudiados por Zhou [Zhou90], Kajiwara [Kajiwara91], Zhao [Zhao96], Dong [Dong99], Inoue [Inoue81] y Glezer [Glezer95].

Actualmente, no hay muchos datos experimentales respecto del comportamiento de la transformación martensítica en materiales nanoestructurados. Por ejemplo, Glezer [Glezer03] ha estudiado las transformaciones martensíticas en nanopartículas rodeadas de una matriz amorfa en aleaciones Ni-Ti-Cu y en una matriz de Fe-Ni-B con enfriamientos a temperaturas criogénicas. De esta forma se localiza la transformación de la martensita en el

interior de las partículas, ya que las interfases amorfas se acomodan elásticamente y constriñen la transformación a cada partícula individual, observándose que existe un tamaño crítico de nanocristal en el cual no se produce la transformación martensítica durante el enfriamiento.

1.1.10.2 Nuevos estudios de la martensita.

Debido a los avances en la ciencia de materiales, la mecánica aplicada, la física y la matemática es posible abrir nuevas líneas de investigación en la ciencia e ingeniería de los materiales martensíticos.

Estos avances en la teoría de los mecanismos y cinética de las transformaciones martensíticas han sido formulados en los trabajos de Morris Cohen [Cohen74]. Cohen propone una visión de reciprocidad en la ciencia de materiales para producir mejores aproximaciones ingenieriles y nuevas herramientas de simulación que permitan optimizar procesos y diseñar nuevos materiales para satisfacer las necesidades de la sociedad.

Gracias a la contribución de los estudios de Cohen, se han desarrollado sistemas aproximados a las microestructuras dinámicas que resaltan la importancia de la herencia de los defectos en el control de comportamientos predictivos. También se han desarrollado simulaciones numéricas de nucleaciones homogéneas y heterogéneas, crecimientos semicoherentes y fenómenos de maclaje debido a la utilización de los modelos de Landau-Ginzburg. Estos modelos predictivos son capaces de incorporar constricciones macroscópicas como en el caso de policristales y películas delgadas.

La filosofía de estos modelos numéricos forma la base, iniciada hace una década, de la integración de la evolución de la microestructura y el uso de la ciencia probabilística que cuantifica el papel de la distribución de los defectos heredados, especialmente en las relaciones estructura/propiedades para poder predecir de manera controlada las variaciones en los materiales.

La aplicación de estos conocimientos a las transformaciones martensíticas en aleaciones ferrosas ha permitido procesar isotérmicamente aceros maraging, diseñar a medida procesos de segundo endurecimiento en aceros para optimizar las condiciones de uso en servicio, optimizar aceros para su empleo de una manera más ecológica y por último, diseñar aceros con memoria de forma endurecidos con una nanodispersión coherente para mejorar su vida útil. En el campo de la biología, también es posible adaptar la teoría de la martensita a mecanismos de infección como en el caso de la gripe y del virus VIH.

1.2 ACEROS MICROALEADOS. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS.

Los aceros microaleados son aceros del tipo C-Mn con concentraciones, añadidas de forma individual o combinada, inferiores al 0,15% de vanadio, niobio o titanio. Estas pequeñas concentraciones de elementos aleantes, a primera vista insignificantes, han convertido sin embargo a los aceros microaleados en uno de los tipos de materiales de mayor empleo en la actualidad.

De hecho, los aceros microaleados con bajo y medio carbono son desde hace más de dos décadas los materiales más utilizados en la construcción de grandes estructuras como puentes, barcos, plataformas petrolíferas marinas y grúas, fabricación de maquinaria y contenedores a presión, elaboración de tuberías, gasoductos y oleoductos, así como en la producción de vehículos de transporte por carretera y ferrocarril. Más recientemente han comenzado a emplearse aceros microaleados con alto carbono en la producción de raíles, cables, refuerzo de neumáticos sin cámara e incluso en instrumentos musicales [Easterling97].

El uso de estos materiales, tan ampliamente extendido, se debe al conjunto de excelentes propiedades mecánicas que reúnen: altos límites elásticos, elevada resistencia, adecuada tenacidad y una buena soldabilidad para bajos contenidos de carbono. Por este motivo, es habitual que los aceros microaleados sean también denominados como aceros de “alta resistencia y baja aleación” o HSLA (del inglés High Strength and Low Alloy).

Las propiedades mecánicas de los aceros microaleados se deben principalmente a su microestructura final de granos finos. El afino de dicho tamaño de grano ferrítico es el único mecanismo de endurecimiento que contribuye simultáneamente al aumento de la resistencia y la tenacidad del acero [Paules91]. En este afino de grano, la precipitación en la austenita de pequeñísimas partículas nanométricas compuestas por los elementos microaleantes (Nb, V, Ti) y dos componentes no metálicos (C, N) tiene un papel muy importante, tanto durante el recalentamiento como en el posterior conformado en caliente del acero.

Estos finos precipitados (carburos, nitruros o carbonitruros simples o complejos) bloquean el movimiento de los límites del grano austenítico, evitando así el crecimiento de grano durante los tratamientos térmicos de normalizado o recocido, ya sea en el recalentamiento previo al conformado o en la soldadura. Por un mecanismo análogo, durante los procesos

de conformado en caliente (forja o laminación), los precipitados detienen el crecimiento de los granos de austenita una vez que recristalizan entre sucesivas deformaciones.

Los límites de grano austenítico son lugares preferenciales para la nucleación de la ferrita durante la transformación de fase austenita a ferrita, que tiene lugar en el acero a bajas temperaturas, por lo que, en última instancia, esto provocará un aumento en el número de granos y una disminución en su tamaño medio, en el caso de granos ferríticos [Siwecki95][Stuart91].

Por otra parte, la precipitación o la presencia de los elementos microaleantes en solución provocan aumentos considerables en los valores del límite elástico y de la resistencia a temperatura ambiente. Sin embargo, también se produce un empeoramiento de la tenacidad [Paules91], por lo que siempre será necesario un compromiso entre propiedades de manera que se obtengan unos buenos niveles tanto de los valores del límite elástico y resistencia como de la tenacidad. Este compromiso se alcanzará tras un control muy minucioso de la microestructura final mediante la vigilancia de la composición química del acero y las condiciones del tratamiento térmico o termomecánico [Pickering78][Hernández92].

1.2.1. Relación entre microestructura y propiedades

Las propiedades mecánicas más importantes a controlar en un acero son la resistencia, la ductilidad y la tenacidad. Los valores de estas propiedades suelen estar relacionados y no son independientes entre sí. Para un amplio rango de materiales no es posible conseguir un incremento de la resistencia del acero sin sacrificar la ductilidad, ocurriendo algo similar con la relación entre resistencia (o dureza) y tenacidad.

Es ampliamente conocido que las propiedades mecánicas de los materiales están íntimamente ligadas a su microestructura, y que ésta a su vez depende en gran medida del proceso de fabricación, particularmente del tratamiento térmico o termomecánico.

1.2.1.1 Resistencia y mecanismos de endurecimiento

Actualmente, el criterio más extendido a la hora de evaluar la resistencia de un acero es el valor de su límite elástico. La capacidad de un metal para deformarse plásticamente depende de la posibilidad de creación de nuevas dislocaciones y de la facilidad de movimiento de éstas. Por consiguiente, todos aquellos fenómenos que restrinjan o impidan la creación y el movimiento de las dislocaciones proporcionarán una mayor resistencia al acero. Estos obstáculos del movimiento de las dislocaciones se conocen como

“mecanismos de endurecimiento”, y su expresión matemática será la de un conjunto de sumandos (σ_{end}) que añadidos a un valor inicial o base de tensión (σ_i) componen el valor del límite elástico (σ_y):

$$\sigma_y = \sigma_i + \sum \sigma_{end} \quad (1.14)$$

El valor base de la tensión “ σ_i ” suele denominarse “tensión de fricción”, y equivale a la tensión intrínseca de la red cristalina del material que se opone al movimiento de las dislocaciones. Su valor es mucho menor en los metales que en los cerámicos, por eso estos últimos tienen muy baja plasticidad [Dieter86]. Para el Fe puro, “ σ_i ” tendría un valor de unos 20 MPa [Honeycombe76].

Los mecanismos de endurecimiento [Peckner64][Felbeck68][Callister00] pueden clasificarse en función de su dependencia de la microestructura o de la deformación, según sean térmicamente activados o no, etc.

Una de las clasificaciones más habituales responde a la dimensión de los obstáculos según la **Tabla 1.2** [Hornbogen86] y que será comentada posteriormente.

Tabla 1.2: Relación entre el mecanismo de endurecimiento y la dimensión de su elemento generador.

DIMENSIÓN	GENERADOR	MECANISMO DE ENDURECIMIENTO
0 (puntual)	Átomo de soluto	Endurecimiento por solución sólida
1 (lineal)	Dislocación	Endurecimiento por deformación
2 (superficial)	Límite de grano	Endurecimiento por afino de grano
3 (espacial)	Partículas	Endurecimiento por precipitación

1.2.1.1.1. Endurecimiento por solución sólida

Habitualmente los metales puros son menos resistentes que sus aleaciones, debido a las interacciones químicas, eléctricas o geométricas que existen entre los átomos de impurezas disueltas y el solvente. La más importante de estas interacciones consiste en la diferencia de tamaños entre los átomos de soluto y solvente, que provoca una deformación elástica de la red atómica del solvente en las zonas contiguas a los solutos. Para reducir la energía de

deformación total, los campos de deformación introducidos por los solutos interactúan con los campos de deformación de la red de dislocaciones, lo que dificulta el movimiento de estas últimas [Callister00].

En un acero microaleado estudiado a temperatura ambiente, el endurecimiento de la ferrita por solución sólida puede aproximarse para bajas concentraciones de soluto a una relación lineal del tipo [Gladman97]:

$$\sigma_{end_i} = k_i c_i \quad (1.15)$$

donde " σ_{end_i} " es el incremento de la resistencia debida al soluto i, " c_i " es la concentración del soluto i (%peso), y " k_i " es el coeficiente de endurecimiento del soluto i.

Como se aprecia en la **Fig. 1.12** [Gladman97], el carbono y el nitrógeno son los elementos con un mayor coeficiente de endurecimiento por solución sólida. Estos elementos, de tipo intersticial, generan en la red distorsiones asimétricas (con componentes hidrostáticas y de cortadura) y pueden interactuar con los dos tipos de dislocaciones (línea o hélice). Por el contrario, los elementos sustitucionales (Si, Mn, Cr) sólo generan estados de tracción o compresión hidrostáticos e interactúan únicamente con las dislocaciones de línea.

La **Fig. 1.12** no debe interpretarse como una receta para fabricar aceros más resistentes. Aunque el P tenga un gran poder endurecedor, debe ser evitado por su negativo efecto sobre la tenacidad. Sin embargo, otros elementos menos endurecedores como el Mn o el Si se utilizan frecuentemente en la fabricación del acero pero con otras finalidades. Por último, es interesante destacar la influencia negativa del Cr. Su alta afinidad por los intersticiales hace que atrape grandes cantidades de C y N para formar carburos y nitruros, con lo cual la cantidad de estos elementos en solución sólida, de gran poder endurecedor, disminuye, reduciendo así también su poder endurecedor.

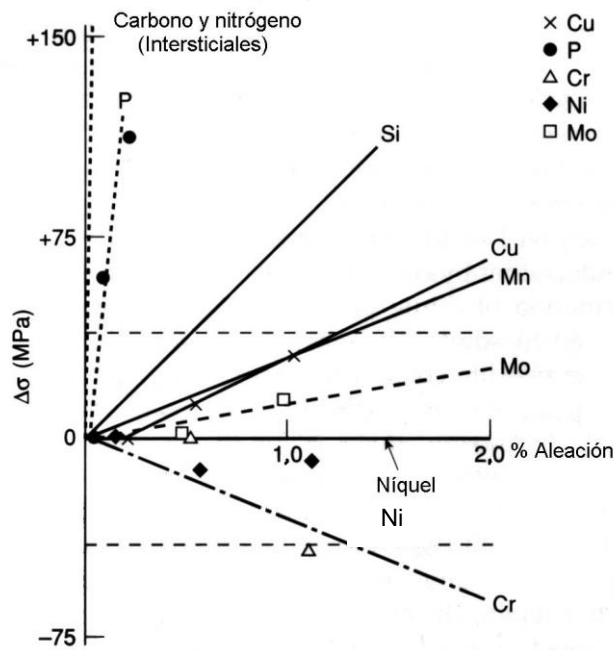


Fig. 1.12. Endurecimiento por solución sólida. Efecto del contenido de elemento aleante sobre el incremento del límite elástico inferior [Gladman97].

1.2.1.1.2. Endurecimiento por deformación

Es un fenómeno por el cual un metal dúctil se hace más duro y resistente a medida que es deformado plásticamente. Cuando el acero se deforma en frío, la densidad de dislocaciones aumenta, con lo que disminuye la distancia media entre éstas y se incrementan las interacciones mutuas entre los campos de deformación de las dislocaciones. Las dislocaciones ya no son sólo los mecanismos de la deformación, sino también sus obstáculos, pues el movimiento de una dislocación se ve cada vez más limitado por la presencia de otras a su alrededor. Cada vez es más difícil alcanzar la deformación plástica, lo que se traduce en un incremento del límite elástico [Kocks03]:

$$\sigma_{end} = M\alpha\mu b\sqrt{\rho} \quad (1.16)$$

donde “M” y “ α ” son constantes, “ μ ” es el módulo de cizalladura, “b” el vector de Burgers y “ ρ ” es la densidad de dislocaciones.

1.2.1.1.3. Endurecimiento por afino de grano

Los límites de grano actúan como barreras al movimiento de las dislocaciones que tiene lugar durante la deformación plástica. En general, dos granos contiguos poseen dos orientaciones cristalográficas distintas. Cuando una dislocación en movimiento debe pasar

de un grano a otro a través del límite de grano que separa a ambos, tendrá que cambiar la dirección de su movimiento. Este cambio de dirección será tanto más difícil cuanto mayor sea la desorientación entre ambos granos. Por otra parte, el desorden atómico dentro del límite de grano producirá una discontinuidad de los planos de deslizamiento.

Cuanto más fino sea el grano ferrítico de un acero mayor será el área que ocupan los límites de grano y más difícil resultará el movimiento de las dislocaciones. La ley de Hall-Petch [Hall51] [Petch53] expresa matemáticamente el aumento de la dificultad para conseguir la deformación plástica a medida que disminuye el tamaño de grano según:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \sqrt{d} \quad (1.17)$$

En esta ecuación, σ_y es el límite elástico y σ_0 es la suma de la tensión de fricción antes descrita más el endurecimiento causado por los diferentes solutos; k_y es una constante llamada coeficiente de endurecimiento y d es el tamaño medio del grano ferrítico. Dependiendo de la técnica utilizada para medir d (intersección lineal media o número de granos por unidad de área) se deberá corregir el valor de k_y , que en cualquier caso varía entre 14 y 23 Nmm^{-3/2} para hierros y aceros [Hernández92].

1.2.1.1.4. Endurecimiento por precipitación

Cuando una dislocación en movimiento a baja temperatura encuentra una partícula, puede superar este obstáculo básicamente de dos formas: cortando y atravesando la partícula o rodeándola y dejando un segmento de dislocación como un anillo alrededor de la partícula. En el primer caso se dirá que el obstáculo es una partícula “superable”, cuya cisión requiere una sobretensión que es directamente proporcional a la raíz cuadrada del radio. El segundo caso, conocido como mecanismo de Orowan [Orowan48], genera incrementos del límite elástico crecientes a medida que disminuye el tamaño medio de partícula no deformable o “insuperable”. Esto hace que para muchos materiales exista un tamaño crítico de precipitado que conduce a un endurecimiento máximo, de modo que para tamaños medios mayores que el crítico predominará el mecanismo de Orowan, y para tamaños menores el mecanismo preponderante será el de cizalladura de la partícula.

Las partículas capaces de endurecer por sí mismas a los aceros microaleados son principalmente los carbonitruros de los elementos microaleantes, que por su tamaño nanométrico son coherentes (misma estructura y orientación) con la matriz [CBMM98]. Estas partículas duras precipitan en las etapas finales del conformado, durante la

transformación de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ e incluso en la ferrita [Honeycombe76][Thomas74] y son muy duras. Por consiguiente, para casi todas las partículas predomina el mecanismo de Orowan, cuya expresión más simple es la ecuación siguiente [Orowan48]:

$$\tau_0 = \frac{2T}{bL} = \frac{\mu b}{L} \quad (1.18)$$

Donde “ τ_0 ” es el incremento de tensión debido a la presencia de partículas, “T” es la tensión lineal (energía por unidad de longitud de dislocación), “b” es el vector de Burgers, “L” es el espaciado entre partículas y “ μ ” es el módulo de cizalladura. Según esta ecuación, el endurecimiento es más eficiente cuanto más cercanos estén los obstáculos entre sí, es decir cuánto más finas y numerosas sean las partículas [Gray75]. Expresando el espaciado entre partículas como una función de la fracción de volumen y tamaño de las mismas y haciendo las necesarias sustituciones y correcciones, se llega a la relación de Ashby-Orowan [Gladman97]:

$$\sigma_{\text{end}} = 10,8 \frac{f^{1/2}}{X} \ln\left(\frac{X}{6,125 \cdot 10^{-4}}\right) \quad (1.19)$$

donde “f” es la fracción volumétrica de partículas, “X” es el diámetro “real” de partícula en μm , siendo $X = \sqrt{\frac{3}{2}}d$, y “d” es el diámetro medio de la partícula por intersección plana.

1.2.1.1.5. Superposición de los mecanismos de endurecimiento

Varios autores [Labusch70] [Ardell85] han considerado la existencia de interacciones entre los mecanismos de endurecimiento, de modo que el desarrollo de unos perjudique la eficiencia de otros. En tal caso el incremento de resistencia causado por el conjunto no sería igual a la suma de cada uno, sino al resultado de operaciones matemáticas más complejas. No obstante, la expresión de σ_y como la suma de contribuciones σ_{end} muestra una excelente aproximación con las observaciones realizadas para el caso de aceros microaleados [Gladman97], de modo que el límite elástico de un acero microaleado puede expresarse según:

$$\sigma_y = \sigma_i + \sum k_i \cdot C_i + k_y d^{-1/2} + 10,8 \frac{f^{1/2}}{X} \ln\left(\frac{X}{6,125 \cdot 10^{-4}}\right) \quad (1.20)$$

Esta ecuación sólo incluye los mecanismos de origen microestructural, a los que habría que añadir el término correspondiente al endurecimiento por deformación en frío (técnica poco utilizada en el conformado de los aceros microaleados), así como otros mecanismos de endurecimiento menos significativos, como la existencia de texturas.

1.2.2. Efecto de la microestructura y de la composición en aceros de bajo, medio y alto carbono

Todas las consideraciones hechas hasta ahora sobre los mecanismos de endurecimiento y su influencia en la tenacidad se refieren a aceros con bajo contenido en carbono predominantemente ferríticos, en los que el bajo contenido de perlita no afecta prácticamente al valor del límite elástico, pero con el tiempo se ha ido generalizando el uso de aceros microaleados de medio-alto contenido en carbono. En estos aceros, el porcentaje de perlita y las características microestructurales de ésta (espaciado interlaminar o el espesor de las laminillas de cementita) tienen una importante influencia sobre las propiedades mecánicas, tanto mayor cuanto más carbono tenga el acero [Gensamer42].

Una vez que se ha considerado la existencia de otras fases diferentes a la ferrita, se debe comentar el papel del mecanismo de endurecimiento “indirecto” que juega la velocidad de enfriamiento durante la transformación alotrópica $\gamma \rightarrow \alpha$, una vez que ha finalizado el tratamiento térmico o termomecánico. Cuanto más rápido sea el enfriamiento, más bajas serán las temperaturas a las cuales comienza y finaliza la transformación de fase. Este subenfriamiento afecta a todos los mecanismos de endurecimiento estudiados del siguiente modo: aumenta la cantidad de solutos retenida en solución sólida sobresaturada, incrementa la densidad de dislocaciones, y se provoca un afino tanto del grano ferrítico como de la dispersión de carbonitruros precipitados. Asimismo, al alejarse del enfriamiento de equilibrio aumenta la fracción de perlita, que es más fina y diluida. Para grandes velocidades de enfriamiento, comienzan a formarse bainitas y martensitas, fases más duras y menos tenaces.

Puede concluirse que el afino de grano ferrítico es el mecanismo que contribuye en mayor medida al aumento de la resistencia, y el único que favorece simultáneamente la mejora de la tenacidad [Lorenz81].

1.2.3. Influencia del tipo de microaleante

Los microaleantes no sólo actúan a través de sus precipitados, sino que también tienen cierta capacidad para retrasar todos los procesos controlados por difusión cuando están en

solución sólida en el acero, por un efecto conocido como de barrera del soluto. Este efecto es más acusado cuanto mayor sea la diferencia del tamaño de su átomo en comparación con el de hierro.

Las partículas que influyen sobre la microestructura del acero precipitan durante el tratamiento térmico o termomecánico, por lo que los elementos microaleantes deben estar inicialmente en solución. Un indicador de la posibilidad de tener un elemento en solución sólida en la matriz es la diferencia de tamaños entre su átomo y el átomo de hierro. Por ejemplo, la gran diferencia del tamaño de su átomo respecto al átomo de hierro, el zirconio y el hafnio (elementos con un elevado potencial para formar carburos y nitruros) son casi insolubles en el acero y por tanto no resultan prácticos a la hora de influir en la microestructura del acero. Sin embargo, el titanio, el vanadio y el niobio son los únicos elementos formadores de carburos, nitruros y carbonitruros con aplicación práctica como microaleantes en el acero.

1.2.3.1 Titanio

El titanio se caracteriza por tener una solubilidad tan extremadamente baja que la adición de una cantidad no muy elevada de este elemento puede inducir la precipitación de un carbonitruro de titanio rico en nitrógeno (casi exclusivamente un nitruro) en el acero líquido. Restringiendo la adición de titanio puede evitarse la formación de estos precipitados poco efectivos en la mejora de propiedades, en beneficio de la formación de una fina distribución de nitruros en estado sólido. La característica más importante de estos nitruros estables a altas temperaturas es su capacidad de controlar el tamaño de grano austenítico a la temperatura de recalentamiento previa al conformado en caliente, así como en la soldadura, en particular en la zona térmicamente afectada [Hernández92, Hulka97]. Se ha comprobado que la relación Ti/N óptima para el control del tamaño de grano austenítico es una subestequiométrica, próxima a 2 [Vega02]. El Ti en proporciones adecuadas puede conseguir tamaños de grano austenítico muy inferiores a los de aceros microaleados con Nb o V o con Al [Gray86].

Cuando el Ti excede en gran medida al necesario para combinarse estequiométricamente con el N, los niveles de Ti en exceso se combinarán con el C para formar un carburo cuya solubilidad es similar a la del carburo de niobio, permitiendo efectos similares a los del Nb [Gladman97]. Por otra parte, la nucleación de ferrita acicular intragranular sobre partículas

de óxidos de titanio permite conseguir un afino de grano final adicional [Pickering97, Shim99].

1.2.3.2 Niobio

El rango intermedio de la solubilidad del Nb, situado entre el Ti y el V, hace que se retrase la recristalización estática de la austenita durante la deformación en caliente, debido a la precipitación inducida por la deformación de carbonitruros de Nb [Gladman97]. Durante el recalentamiento, estos compuestos se disuelven completamente en la austenita y quedan disponibles para re-precipitar bajo una fina dispersión (hasta 20 nm) durante el conformado posterior, a temperaturas cercanas a los 1000 °C. Ningún otro elemento es tan efectivo como el Nb para elevar la temperatura por debajo de la cual la recristalización estática de la austenita deja de ser completa.

1.2.3.3 Vanadio

La solubilidad del carburo de vanadio es muy grande, incluso a bajas temperaturas en el rango austenítico, mientras que la del nitruro de vanadio, que es algo menor, permitiría sólo la disolución parcial a bajas temperaturas (900°C). Así, el V está en gran parte disponible para precipitar en la interfase durante la transformación de fase austenita-ferrita, o bien durante el enfriamiento de la ferrita. El tamaño de estos precipitados formados a baja temperatura es muy fino, por lo que son muy efectivos de cara al endurecimiento por precipitación [Hernández92]. El endurecimiento por precipitados de V ha encontrado aplicación en piezas sin grandes requerimientos de tenacidad de acero al V [CBMM98].

La **Fig. 1.13** obtenida bajo condiciones propicias para la consecución del máximo endurecimiento por precipitación de la ferrita, puede parecer contradictoria, ya que muestra como los precipitados de V tienen un poder teórico de endurecimiento bastante menor que los de Nb y Ti. Cuanto mayor sea la diferencia entre el parámetro de red de la partícula coherente y el del hierro α (0,286 nm), más fuerte será el campo de tensiones alrededor del precipitado y en definitiva más acusado será el endurecimiento. Sin embargo, en el desarrollo normal de los procesos metalúrgicos los precipitados de Nb y Ti (con un parámetro de red más diferente al del hierro que los de V) se forman a temperaturas elevadas y juegan un papel importante como afinadores de grano. Así es posible la existencia de una elevada fracción de volumen de finos precipitados de V formados a baja temperatura que compensa este hecho, especialmente en aceros con alto contenido de carbono y/o nitrógeno [CBMM98]. En concreto, por cada 0,01% de C se genera un

endurecimiento de 5,5 MPa, mientras que con el N se consigue un aumento similar en la resistencia con una adición diez veces menor [Zajac98][Lagneborg99].

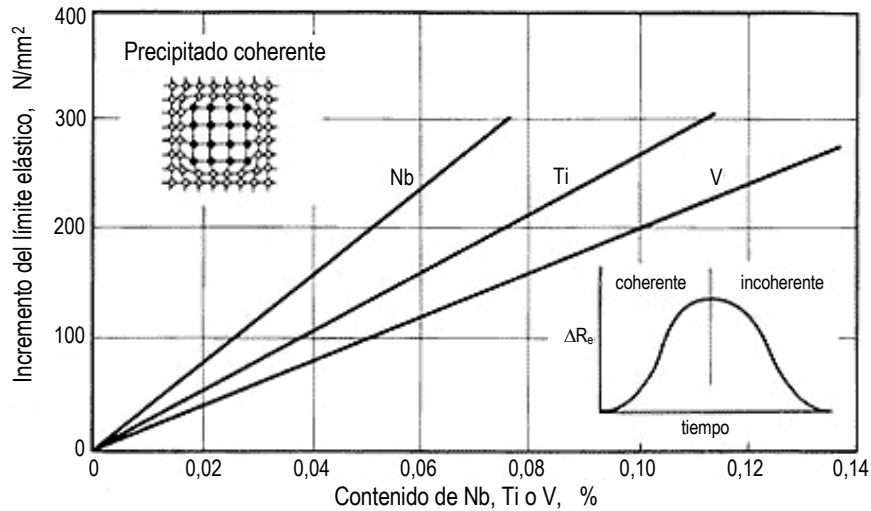


Fig. 1.13. Incremento del límite elástico por endurecimiento por precipitación en aceros con 0,01-0,50 % C. Recalentamiento a 1300 °C y tratamiento isotérmico a 600 °C para obtener máximo endurecimiento [CBMM98].

Otro efecto interesante del vanadio es el de la posibilidad de afinar el grano final a través de la nucleación de ferrita acicular intragranular en los precipitados de V [Li01][Kimura99].

1.2.3.4 Aluminio

Si bien el aluminio no suele ser considerado como un microaleante, tiene algunos efectos interesantes para la microestructura final. Aparte de desoxidar, este elemento forma nitruros estables en la austenita capaces de controlar en cierta medida el tamaño de grano austenítico. El nitruro de aluminio tiene una estructura hexagonal, por lo que precipita por separado y no forma solución sólida con los carbonitruros cúbicos de los microaleantes. Por su parte, el carburo de aluminio no es estable en el acero [Gladman97].

A modo de resumen, puede decirse que el Nb produce afino de grano pronunciado y endurecimiento por precipitación moderado, el V tiene endurecimiento por precipitación moderado y afino relativamente débil, y el Ti provoca fuerte endurecimiento por precipitación y moderado afino de grano [Heisterkamp71] [Hulka97] [Stuart91]. Como se ha comentado, un aumento del contenido de N en el acero puede contribuir a un incremento considerable del endurecimiento por precipitados de V gracias a la reducción

del espaciado entre partículas, sin que con ello se perjudique la tenacidad y la soldabilidad [Lagneborg99].

1.2.4. Solubilidad y productos de solubilidad

El conocimiento de la solubilidad de los diferentes compuestos que pueden precipitar es muy importante en el tratamiento térmico y termomecánico de los aceros microaleados. Dependiendo de las propiedades finales exigidas al acero será necesario añadir uno u otro microaleante o una combinación de ellos. Por ejemplo, el uso de vanadio en un acero normalizado o en aceros de alto carbono, es una consecuencia directa de la alta solubilidad del carburo de vanadio, y la gran estabilidad del nitruro de titanio permite su uso para el refinado del grano austenítico.

La temperatura de solubilidad es la temperatura que establece el límite entre la completa disolución y el comienzo de la precipitación de un elemento microaleante. Para una composición dada, la aplicación de una temperatura de austenización superior a la de solubilidad de los posibles precipitados permitirá poner en solución los microaleantes antes del tratamiento termomecánico y favorecer la precipitación inducida por la deformación, diez veces más fina que la obtenida mediante un tratamiento térmico sin deformación.

1.2.4.1. Solubilidad de carburos y nitruros

La reacción entre un elemento microaleante “M” (Nb, V, Ti) y un elemento intersticial “I” (C, N), en condiciones de equilibrio para la disolución de carburos, nitruros o carbonitruros en una fase, es la siguiente [Bodsworth72]:



Considerando los coeficientes de actividad y la actividad del precipitado igual a la unidad, la constante de equilibrio, que en estas condiciones se denomina producto de solubilidad, se expresa como sigue:

$$K_s = [\%M][\%I]^n \quad (1.22)$$

El producto de solubilidad vendrá dado por expresiones del tipo:

$$\log K_s = \log[\%M][\%I] = -\frac{A}{T} + B \quad (1.23)$$

siendo “T” la temperatura absoluta, y “A” y “B”, constantes relacionadas con la entalpía y la entropía de formación.

Conociendo el producto de solubilidad y aplicando un balance de masas se puede determinar, para cada temperatura, lo que está precipitado y lo que está disuelto en equilibrio en la matriz. También es posible representar para una temperatura dada, en función de las concentraciones del elemento microaleante e intersticial, la línea límite de solubilidad. Cualquier concentración a la izquierda de esa línea se encontrará disuelta en equilibrio en la matriz, mientras que si está a la derecha existirá una fracción precipitada [Gladman97].

Los productos de solubilidad de los diferentes compuestos publicados en la bibliografía [Narita75, Turkdogan89, Rios88, Jacquemot75, Morita78, Evans65, Ghino65, Matsuda78, Chamont84, Arosson69, Irvine67, Desalos77, Palmiere94] difieren sensiblemente. Esto se debe a las dificultades experimentales existentes y, sobre todo, a la magnitud de las interacciones de tipo químico que se desprecian al calcular el producto de solubilidad. En la **Fig. 1.14**, se muestra una comparación de los productos de solubilidad de los diferentes compuestos de los microaleantes [Gladman97].

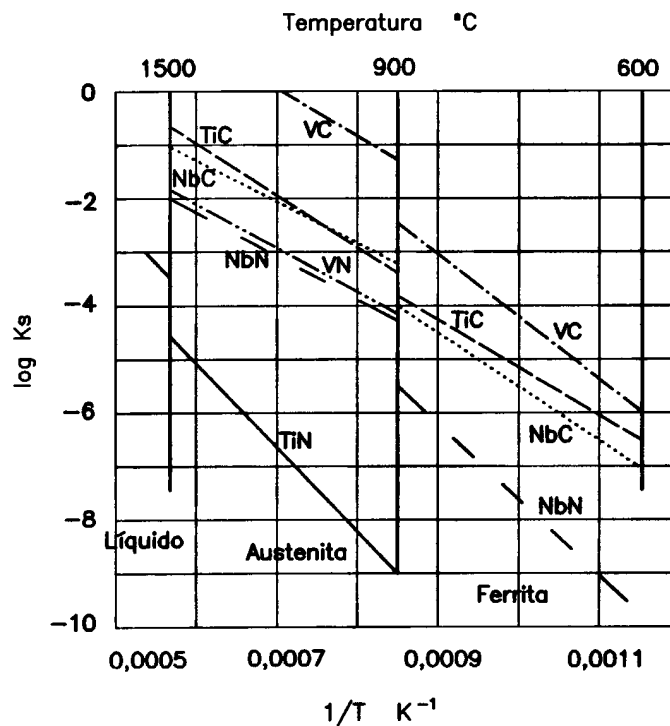


Fig. 1.14. Productos de solubilidad de carburos y nitruros en las distintas fases de los aceros microaleados [Gladman97].

1.2.4.1.1. Solubilidad en el acero líquido

Con concentraciones de Ti y N no muy altas, los nitruros de titanio pueden encontrarse parcialmente precipitados en estado líquido o precipitar al final de la solidificación, debido al mecanismo de rechazo de soluto. En cualquier caso, la solubilidad de estos compuestos en estado líquido es del orden de 10-100 veces mayor que en la austenita a la misma temperatura. Por otra parte, algunos carbonitruros de niobio pueden precipitar a temperaturas próximas a la de solidificación, debido a la acusada tendencia del niobio a segregarse en los espacios interdendríticos que constituirán los futuros límites de grano de la austenita [Hernández92, Gladman97].

1.2.4.1.2. Solubilidad en la austenita

El producto de solubilidad en la austenita de los nitruros es menor que el de los carburos para cualquiera de los elementos microaleantes. Con contenidos normales de carbono, azufre y microaleantes, sólo los carburos de vanadio pueden estar completamente disueltos a temperaturas relativamente bajas (900-1000 °C), ya que este compuesto es el más soluble en un factor cercano a 1000 respecto a la mayoría de los otros. En el otro extremo, el nitruro de titanio es el más estable de todos en un factor también cercano a 1000. Mientras que las diferencias absolutas de solubilidad entre carburos y nitruros de titanio y vanadio son significativas, para el caso del niobio ambos compuestos muestran solubilidades bastante más parecidas.

1.2.4.1.3. Solubilidad en la ferrita

Los productos de solubilidad en la ferrita son menores, hasta un orden de magnitud, con respecto a los que corresponden a la austenita. A medida que se forma, la ferrita estará supersaturada y dará lugar a la precipitación, que puede ocurrir de dos maneras:

- la precipitación puede producirse en las cercanías del límite de separación de las fases austenita-ferrita, de modo que al desplazarse la interfase las partículas se acomodarán en una forma planar y a medida que continúa la supersaturación se formarán mayores cantidades de precipitados [Honeycombe76][Todd91].
- la precipitación puede tener lugar sobre las dislocaciones, en cuyo caso se denomina “general”.

Durante la formación de la ferrita equiaxial a alta temperatura, la precipitación más importante es la de interfase, mientras que en la formación de ferrita acicular a baja temperatura, predomina la precipitación general [Hernández92].

1.2.4.2. Solubilidad de carbonitruros simples

Los carburos y nitruros de cada microaleante muestran mutua solubilidad pudiendo dar lugar a la formación de carbonitruros. Esta solubilidad se debe a que tienen la misma estructura cúbica centrada en las caras y unos parámetros de red muy parecidos, tal y como se muestran en la **Tabla 1.3** [Gladman97][Narita75][Pearson58].

Tabla 1.3: Parámetros de red del Nb, Ti y V según formen carburos o nitruros.

ELEMENTO	PARÁMETROS DE RED (nm)	
	Nitruros	Carburos
Niobio	0,4382/0,4392	0,4455/0,4468
Titanio	0,4230/0,4236	0,4312/0,4315
Vanadio	0,4106/0,4130	0,4149/0,4158

El parámetro de red de cada carbonitruto simple varía con el ratio C/N, y a su vez los parámetros de los carbonitruros complejos varían debido a la miscibilidad de los simples, obteniéndose parámetros intermedios entre los de los diferentes compuestos.

El estudio de las solubilidades de los carbonitruros y la determinación de ecuaciones teóricas capaces de predecir el porcentaje de carbonitruto precipitado se ha centrado principalmente en los carbonitruros de niobio. Esto se debe a la similitud en los valores de los productos de solubilidad del carburo y del nitruro para este elemento, a diferencia del vanadio y el titanio. Si se parte de la hipótesis de que el carburo de niobio (NbC) es completamente soluble con el nitruro de niobio (NbN), y que el carbonitruto de niobio es estequiométrico respecto a la suma de carbono más nitrógeno, puede plantearse la siguiente ecuación de equilibrio [Hudd71]:



Si se igualan actividades con concentraciones, el producto de solubilidad es:

$$K_s = [\text{Nb}][\text{C}]^x[\text{N}]^{(1-x)} \quad (1.25)$$

Asumiendo que la energía libre de formación del carbonitruro varía linealmente con x desde el carburo puro al nitruro puro [Nordberg68], y que las actividades del carburo y el nitruro en el precipitado son respectivamente x y $(1-x)$, se alcanza una expresión del producto de solubilidad del carbonitruro de niobio “ K_s ” en función de los productos de solubilidad de carburos “ K_1 ” y nitruros “ K_2 ” puros:

$$K_1 = [Nb][C]/x \quad (1.26)$$

$$K_2 = [Nb][N]/(1-x) \quad (1.27)$$

$$K_s = [Nb][C]^x[N]^{(1-x)} = K_1^x K_2^{(1-x)} x^x (1-x)^{(1-x)} \quad (1.28)$$

Para cada temperatura, el cálculo del balance de masas en función de los ratios estequiométricos derivará en una ecuación de cuarto grado, cuya incógnita será la cantidad de microaleante disuelta en ese instante y que debe resolverse numéricamente.

Otros investigadores [Irvine67][Turkdogan89] consideran que el producto de solubilidad de un carbonitruro se determina a partir de la reacción:

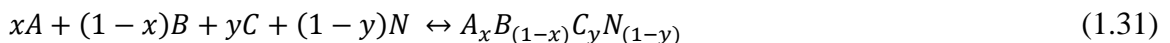


y queda representado por la siguiente ecuación:

$$K_s = [M][C]^x[N]^y \quad (1.30)$$

1.2.4.3. Solubilidad de carbonitruros complejos

Cuando hay más de un elemento microaleante pueden precipitar carbonitruros complejos que son una solución sólida de los carburos y nitruros de cada uno de los elementos microaleantes. Normalmente, el tipo $A_xB_{(1-x)}C_yN_{(1-y)}$, donde “A” y “B” son los elementos microaleantes carbonitruro complejo en un acero de dos o más componentes microaleantes, es del involucrados diversos (Ti-V, V-Nb, etc.), “x” la fracción molar de “A” e “y” la fracción molar del C. Se han desarrollado estudios y modelos termodinámicos [Speer87, Adrian92, Adrian91, Zou92, Liu89, Houghton93, Rios92, Gao97] y en la mayoría de ellos se han adoptado las ideas propuestas por Hillert y Staffanson [Hillert70]. Según la aproximación de Liu [Liu94] y Rios [Rios88] [Rios95], la reacción de formación de precipitados binarios en la austenita, es la siguiente:



siendo el producto de solubilidad

$$K_{ABCN} = [A]^x [B]^{(1-x)} [C]^y [N]^{(1-y)} \quad (1.32)$$

El producto de solubilidad del precipitado de carbonitruro complejo se considera una combinación de productos de solubilidad de carburos y nitruros de los diferentes microaleantes. Así, la expresión en forma logarítmica será:

$$\begin{aligned} \ln K_{ABCN} = & xy_1 \ln K_{AC} + x(1-y_1) \ln K_{AN} + (1-x)y_2 \ln K_{BC} + (1-x)(1-y_2) \ln K_{BN} + \\ & xy_1 \ln xy_1 + x(1-y_1) \ln x(1-y_1) + (1-x)y_2 \ln(1-x)y_2 + (1-x)(1-y_2) \ln(1-x)(1-y_2) \end{aligned} \quad (1.33)$$

donde, “ K_{AC} ”, “ K_{AN} ”, “ K_{BC} ” y “ K_{BN} ”, son los productos de solubilidad de los carburos y nitruros puros respectivamente. Además, “ y_1 ” e “ y_2 ” deben calcularse a partir de “ x ” e “ y ” por:

$$xy_1 + (1-x)y_2 = y \quad (1.34)$$

$$y_2(1-y_1)K_{AN}K_{BC} = y_1(1-y_2)K_{AC}K_{BN} \quad (1.35)$$

Si se tienen en cuenta las interacciones entre compuestos [Speer87][Adrian92][Adrian91], los efectos de tensión superficial o capilaridad [Zou92] o la influencia de terceras especies como azufre y manganeso [Liu89], se obtendrán modelos más completos pero también sistemas de más ecuaciones que requieren cálculos mucho más elaborados.

1.2.5. Precipitación

Dependiendo de la composición química del acero y de las condiciones del proceso de fabricación o tratamiento, la precipitación puede tener lugar [Moll59][Honeycombe76]:

- Antes, durante e inmediatamente después de la solidificación del acero; precipitando en la fase líquida, en la interfase líquido/sólido y/o en la ferrita δ .
- Durante la fase austenítica.
- Durante la transformación de austenita en ferrita y en la ferrita.

Cuanto mayor es la temperatura a la que tiene lugar la precipitación, más gruesas serán las partículas formadas (debido a la mayor difusividad y a la precipitación de nuevos núcleos sobre los ya formados) y, de acuerdo con las explicaciones proporcionadas anteriormente, menor será el control ejercido por estas partículas sobre el tamaño del grano austenítico o los procesos de ablandamiento. Así, mientras que los precipitados formados en la fase líquida o durante la solidificación del acero son poco interesantes, los precipitados más

pequeños formados en la ferrita δ o a altas temperaturas en la austenita pueden contribuir en el control del grano durante el recalentamiento previo al conformado, y especialmente en aquellos procesos donde exista un aporte de calor como es en el conformado por forja y en la soldadura [Hart97] [Pickering78] [Harrison97].

Durante el conformado en caliente, las deformaciones aplicadas al acero provocan un aumento considerable de la densidad de defectos en la austenita. Esto supone un aumento en el número de posibles lugares de nucleación de los precipitados, de forma que el tamaño medio de la precipitación inducida por la deformación sea 10 veces inferior al de la producida sin deformación [Medina98], teniendo lugar la primera antes que la segunda.

Aunque haya tenido lugar la precipitación en la austenita, la menor solubilidad en la ferrita de los compuestos de microaleantes conlleva una supersaturación lo suficientemente grande como para permitir otra precipitación posterior, bien sea durante la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ como precipitados de interfase, o bien después de producirse la transformación de la ferrita, sobre las dislocaciones. Estos precipitados, especialmente los de interfase, son muy finos y se encuentran muy próximos unos a otros por lo que contribuyen de forma muy efectiva al endurecimiento de la ferrita por el mecanismo de Orowan. A velocidades de enfriamiento altas, las distancias serán menores y los tamaños de precipitados disminuyen. Si la velocidad de enfriamiento fuese demasiado alta y en consecuencia la temperatura de transformación demasiado baja, la precipitación podría llegar a no producirse. El vanadio es el microaleante más soluble en la austenita, y por ello el que adopta el papel protagonista en el endurecimiento por precipitados formados durante o después de la transformación de fase $\gamma \rightarrow \alpha$.

Los lugares preferentes para la nucleación de los precipitados son los límites de grano y las dislocaciones formadas antes o después de la deformación. Normalmente se considera que los precipitados formados son carbonitruros de titanio, carbonitruros de niobio, pero no carbonitruros de vanadio, sino nitruros. Con dos o más elementos microaleantes, se considera un precipitado de carbonitruro complejo [Siwecki96][Hansen80][Subramanian97]. Los mismos precipitados ya formados sirven también como fuentes de nucleación heterogénea de otros precipitados.

1.2.5.1. Etapas de la precipitación

Tradicionalmente, el proceso de precipitación ha sido separado en tres etapas diferentes [Liu88]:

1.2.5.1.1 Nucleación de precipitados

La nucleación de precipitados en la austenita se produce sobre lugares preferenciales como límites de grano y dislocaciones, o más probablemente en uniones de dislocaciones por interacción de dislocaciones individuales dentro de granos, bandas de deformación o en límites de subgranos en el caso de la austenita deformada [Dutta87][Okaguchi92]. Se han propuesto diferentes expresiones matemáticas para modelizar el comienzo de precipitación durante procesos termomecánicos controlados, como por ejemplo Siwecki [Siwecki96] que propuso una ley de Avrami en función de una velocidad de nucleación, a partir de la velocidad de nucleación de estado determinada por Russell [Russell80].

1.2.5.1.2 Crecimiento de precipitados

Una vez saturados los lugares de nucleación, las partículas precipitadas crecen por difusión del soluto hacia ellas. Durante la nucleación y el crecimiento, el tamaño de partícula precipitada depende del tiempo. Un precipitado que se ha formado en un tiempo de incubación “ t_i ” hasta alcanzar un diámetro original de nucleación “ d_c ”, habrá crecido hasta un tamaño “ d_i ” transcurrido un tiempo “ t ”. Según la teoría de crecimiento controlado por la difusión de Zener [Liu88]:

$$d_i = d_c + \alpha \sqrt{D(t - t_i)} \quad (1.36)$$

donde “ α ” es el coeficiente de crecimiento y “ D ” el coeficiente de difusión del elemento que controla la velocidad de crecimiento. En los aceros microaleados la velocidad de difusión del microaleante en la austenita es inferior a la de los elementos intersticiales carbono y nitrógeno, por lo que puede considerarse que la velocidad de crecimiento de los precipitados está controlada por la difusión del microaleante [Liu88].

1.2.5.1.3 Engrosamiento del precipitado

Esta etapa de la precipitación es quizás la que tiene más importancia por su influencia sobre la capacidad de los precipitados más finos de anclar el límite de grano en movimiento, durante los procesos de crecimiento de grano o recristalización. A temperaturas inferiores a la de comienzo de la disolución, el tamaño de los precipitados aumenta con la temperatura.

Según las teorías tradicionales, el engrosamiento de los precipitados se produce una vez que la etapa de crecimiento ha finalizado mediante la disolución de algunas partículas,

normalmente las más pequeñas, y la difusión de los elementos disueltos hacia otras partículas más grandes. Este fenómeno recibe varios nombres: coalescencia, maduración de Ostwald o el inglés Ostwald ripening, y puede expresarse por la ecuación propuesta por Lifshitz, Slyozov y Wagner [Lifshitz61] [Wagner61] [Ardell72] [Schwind01]:

$$r^3 - r_o^3 = \frac{8\gamma_s D[M]V_m^2}{9RT} t \quad (1.37)$$

donde “r” es el radio medio de la partícula después de un tiempo t, “r_o” el radio de partícula promedio inicial, “γ_s” la energía o tensión interfacial entre partícula y matriz, “D” la difusividad del soluto en la matriz, “[M]” la concentración de soluto en la matriz en equilibrio con una partícula de tamaño infinito, “V_m” el volumen molar del precipitado, “R” la constante de los gases y “T” la temperatura absoluta. El término “[M]” indica la necesidad de reducir en lo posible la concentración del elemento disuelto para restringir su difusión hacia las partículas que están creciendo y evitar así el engrosamiento a temperaturas más bajas. Por tanto, debe reducirse la concentración de microaleante (Ti, por ejemplo) o aumentarse la cantidad del elemento no metálico (N) para obtener una relación hipostequiométrica (Ti/N) que restrinja la cantidad disuelta de microaleante. Así, se necesitarán temperaturas más altas durante tiempos más prolongados para que crezca el tamaño de grano [Adrian91][Pickering97].

El estudio del engrosamiento de partículas en sistemas de varios componentes es más complejo debido a la fuerte interrelación entre la cinética y la termodinámica y a la presencia de composiciones variables en las partículas precipitadas, caso habitual en los aceros microaleados. En los aceros con varios microaleantes el crecimiento del grano austenítico a menores temperaturas también se ve favorecido por el aumento en la cantidad de elementos en solución que provoca un rápido engrosamiento de los precipitados [Cabrera97][Adrian91]. Así, cuando además de Ti se añade Nb o V, la gran solubilidad mutua de los carbonitruros de estos elementos permite la precipitación de carbonitruros complejos de Ti-Nb o Ti-V. En tales partículas, el TiN predomina a altas temperaturas y el NbC o VC a las bajas, observándose un cambio gradual de las composiciones a temperaturas intermedias [Rios88, Hernández92]. Estas partículas complejas crecen a mayor velocidad que los nitruros simples de titanio, especialmente si el otro microaleante es el Nb, tal y como muestra la **Fig. 1.15** [Pickering97].

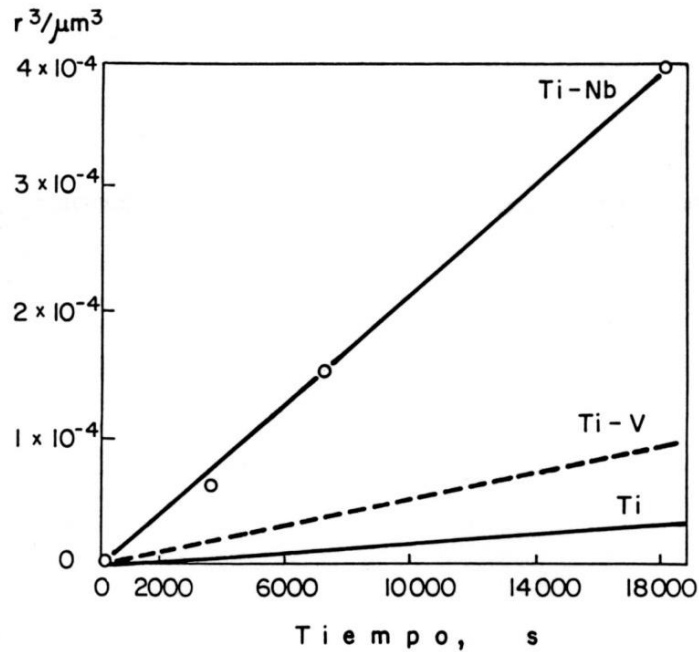


Fig. 1.15. Velocidad de engrosamiento de las partículas de nitruros complejos de Ti-V y Ti-Nb en comparación con los simples de Ti [Pickering97].

Ante la dificultad de separar las etapas de la precipitación, Dutta [Dutta92][Dutta01] dividió el proceso de precipitación inducida en sólo dos fases con etapas solapadas. En la primera fase tiene lugar la nucleación sobre los lugares preferentes y el crecimiento de los precipitados. En la segunda se halla la diferencia más relevante con la teoría tradicional, pues el engrosamiento de los precipitados comienza a producirse antes de concluir la etapa de crecimiento favorecido por la difusión a través de la red de dislocaciones del material deformado.

Análogamente, Yin [Yin03] estableció una primera etapa de nucleación y una segunda de crecimiento y engrosamiento, especificando que los núcleos formados pueden crecer o disolverse dependiendo de su tamaño y de la concentración de soluto en la matriz. En las primeras etapas de la precipitación, es probable que la concentración media de soluto en la matriz sea más alta que las concentraciones en las superficies de todas las partículas, a pesar de sus diferentes tamaños. En ese caso, todos los precipitados crecerán. Sin embargo, como el gradiente de concentración en la vecindad de las partículas pequeñas es menor que alrededor de las grandes, aquéllas crecerán más despacio que éstas. A todo este proceso lo denominan “crecimiento”. Si las partículas siguen creciendo, la concentración media de soluto en la matriz puede decrecer hasta un valor mayor que el de ciertas partículas grandes pero menor que el de otras más pequeñas. Las partículas más grandes continuarán

creciendo a costa de la disolución de las más pequeñas y se producirá el “engrosamiento”, cuya fuerza impulsora es el hecho de que las partículas más grandes tienen menor “ratio” superficie/volumen y por tanto menor energía libre [Sun92]. Observando micrografías de TEM, Kang [Kang97] definió el tiempo de comienzo de la precipitación como aquel donde comienzan a verse precipitados ocasionalmente.

1.3 ESTUDIOS REALIZADOS SOBRE EL ACERO X38CrMoV5-1/AISI H11

Varios grupos investigadores han realizado diferentes estudios de las propiedades y características de este acero. Cada grupo se ha centrado en un aspecto diferente del mismo, como son: la influencia de la variación de su composición química, la variación de parámetros en el tratamiento térmico y su relación con las propiedades mecánicas, las nuevas aplicaciones en forma de material compuesto, la distribución del contenido en C y la presencia de austenita retenida en su microestructura.

1.3.1 Estudios referentes a la composición química del acero X38CrMoV5-1/AISI H11 y sus variaciones

En una investigación realizada por Delagnes [Delagnes05] se estudió la influencia del contenido en silicio en la precipitación de carburos secundarios y propiedades de fatiga en los aceros AISI H11 y AISI H11 modificado.

Los aceros de herramienta AISI H11 y AISI H11 modificado se diferencian en la cantidad de silicio añadido como aleante. El primero contiene alrededor del 1% en peso y el último 0,35% en peso aproximadamente.

La modificación de la concentración de aleantes conlleva directamente un desplazamiento del pico del segundo endurecimiento hacia mayores temperaturas, cambiando la secuencia de precipitación.

Después de la aplicación de un tratamiento térmico, Delagnes identificó cuatro tipos de carburos, mediante el uso de las técnicas de difracción de rayos X y de difracción de energías dispersivas de rayos X, no encontrando ninguna diferencia entre ambas composiciones del acero AISI H11

La precipitación de los carburos secundarios después del segundo revenido se estudió para ambos grados del acero mediante microscopía electrónica de transmisión obteniendo:

- pequeños carburos con un tamaño medio de 6 nm que incluyen principalmente carburos de vanadio y una pequeña cantidad de carburos de cromo y que se encuentran presentes mayoritariamente en el aceros de bajo contenido en silicio.

- carburos con un tamaño medio de entre 20 y 40 nm, incluyendo carburos de vanadio y de cromo y algunos carburos de hierro, que se encuentran presentes de forma mayoritaria en los aceros de alto contenido en silicio.

Estos resultados concuerdan bastante con el hecho de que se produzca un mayor endurecimiento en los aceros de bajo contenido en silicio debido a la presencia de una mayor cantidad de precipitados de pequeño tamaño.

La influencia del silicio en el revenido de aceros de baja aleación ha sido ampliamente estudiada [Owen54] [Thompson95a] [Barnard81] [Tarui94] [Bhadeshia92] [Bhadeshia90] [Honeycombe95], de modo que la presencia de silicio retrasa el proceso de ablandamiento al reducir el flujo de carbono requerido para el crecimiento de la cementita, lo que produce un incremento de la resistencia del acero a cualquier temperatura fija ya que el carbono permanece en solución sólida en la red martensítica.

Sin embargo, en el acero AISI H11 y AISI H11 modificado no se observa este efecto ya que el pico del segundo endurecimiento se desplaza hacia temperaturas más bajas de revenido, porque el carbono está disponible para formar carburos aleados a menores temperaturas de revenido debido a la presencia de silicio en la aleación. Como el segundo revenido se realiza generalmente por encima de la temperatura del pico del endurecimiento de la matriz, se produce un sobre envejecimiento del acero con alto contenido en silicio que conlleva una menor resistencia y resistencia a la fatiga, que es consistente con la casi total disolución de las carburos de pequeño tamaño mencionado anteriormente.

El grupo investigador de Lerchbacher [Lerchbacher12a] [Lerchbacher12b] [Lerchbacher13] estudió diferentes aspectos del acero X38CrMoV5-1 durante el proceso de revenido:

- El primero de ellos trata de la formación de carburos durante el revenido y la descomposición de la austenita retenida [Lerchbacher12a].

El acero de herramientas para trabajo en caliente X38CrMoV5-1 posee una microestructura y propiedades mecánicas únicas debido a una composición química y un tratamiento térmico muy definido. Este último consiste en un temple y revenido en varias

etapas con el que se obtiene teóricamente una microestructura totalmente martensítica, muy difícil de obtener en la práctica. La microestructura real depende de la cantidad de carbono de la austenita retenida y algunos carburos primarios no disueltos en el temple y que está relacionada con la velocidad de enfriamiento. La austenita retenida está localizada en primer momento como finas láminas entre las agujas de martensita, y tiene un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del acero. Por todo esto, Lerchbacher estudió el desarrollo de estas láminas de austenita retenida durante el revenido.

Para poder caracterizar e identificar las diversas etapas de revenido se han empleado estudios dilatométricos realizados por diferentes métodos [Morra01] [Saha10]. Caballero [Caballero05] propone que la longitud relativa cambia debido a que la descomposición de la austenita retenida está relacionada con la concentración de carbono de la misma. Un mayor contenido en carbono conlleva una disminución de volumen mientras que una concentración de carbono pequeña conlleva una expansión. La descomposición de la austenita retenida generalmente se propone como una transformación a ferrita y cementita [Bhadeshia01] o una formación de bainita [Speich72]. Van Genderen [VanGenderen97] divide la descomposición de la austenita retenida en dos pasos. El primero es una formación de ferrita previa a la transformación final en ferrita y cementita. Saha Podder [Saha10] mostró que durante un tratamiento a 450°C de un acero bainítico que contenía austenita retenida se produjo una precipitación de cementita pero la formación de la ferrita no tuvo lugar hasta 1 hora después de iniciado el revenido. La evolución de la microestructura durante el revenido de los aceros ha sido recientemente estudiada por varios investigadores [Sherman07][Caballero08][Caballero11].

Para conocer a fondo el tratamiento térmico de este acero es imprescindible saber si la ferrita se ha formado durante el revenido y si la austenita retenida posee un menor contenido en carbono debido a la precipitación que ha tenido lugar anteriormente. Un revenido en múltiples etapas se basa en el hecho de que una vez completada la primera etapa del revenido, se forma una nueva martensita debido a la existencia de carbono disponible por la descomposición de la austenita retenida. En este estudio, la fracción volumétrica de austenita retenida estaba por debajo del límite de detección de rayos X del equipo. Sin embargo, empleando técnicas dilatométricas y de tomografía de sonda atómica es posible estudiar la descomposición de la austenita retenida y la formación de carburos de tipo Cr_7C_3 en la interfase entre la cementita y la ferrita.

También se observó una reducción de carbono en la austenita retenida inducida por la precipitación de carburos de aleación que precede a la descomposición de la austenita retenida en ferrita y cementita y un enriquecimiento previo en cromo en las partículas de Fe_3C que tiene lugar en todas las partículas pequeñas, mientras que en las partículas de gran tamaño este enriquecimiento se produce sólo en la superficie de las mismas.

Los niveles de carbono más elevados se pueden observar en los carburos formados a partir de la austenita retenida comparado con los carburos formados en la matriz, lo que indica que la transformación de los carburos de aleación es más rápida en la austenita retenida.

- En otro estudio de Lerchbacher [Lechbacher12b] se estudia la influencia del tipo de descomposición de la austenita retenida durante el revenido en la tenacidad de este mismo acero de herramienta X38CrMoV5-1.

La descomposición directa de austenita retenida en ferrita y cementita puede ser eliminada aplicando un tratamiento térmico ligeramente modificado del típico doble revenido de 2 horas. Este tratamiento térmico consistía en introducir un tiempo de espera en la aplicación del doble revenido del material de 25 minutos en el primero y de 3 horas en el segundo empleando diferentes velocidades de enfriamientos para poder obtener muestras con varios porcentajes de austenita retenida y diferente microestructuras.

La reducción del tiempo de espera durante el primer revenido induce un segundo periodo de nucleación y crecimiento durante la aplicación del segundo revenido, lo que tiene influencia sobre la morfología y distribución de carburos secundarios.

La modificación del tratamiento térmico no muestra una mejora en la tenacidad para velocidades de enfriamiento bajas, donde la fractura del material está dominada por intercaras y límites de grano y donde la película de austenita retenida se sitúa entre las agujas de martensita. Por lo tanto, la descomposición indirecta de la austenita revenida no posee ningún efecto positivo comparada con la descomposición directa. En el caso de velocidades de enfriamiento más elevadas, la fractura está dominada por la matriz y la tenacidad mejora en un 12% para el mismo nivel de dureza con una reducción del tiempo de permanencia durante el primer revenido del 15%. Para las herramientas de pequeño tamaño donde estas velocidades de enfriamiento pueden conseguirse, la modificación en el tratamiento térmico podría considerarse como una ventaja.

- Y por último, Lechbacher [Lechbacher13] estudió la distribución de carbono mediante la técnica de tomografía de sonda atómica en la microestructura de acero X38CrMoV5-1. La microestructura de este tipo de aceros después del templado corresponde con una matriz martensítica con algunos carburos primarios y austenita retenida. El objetivo del revenido es provocar la precipitación de carburos secundarios embebidos en una matriz relajada de tensiones y la transformación de la austenita retenida en ferrita y cementita. La austenita retenida está situada entre las agujas de martensita con forma de película delgada. La existencia de estas películas de austenita ya ha sido publicada en varios artículos mediante el uso de microscopía electrónica de transmisión [Horn78] [Sarıkaya83] y la tomografía de sonda atómica en 3D [Sherman07]. Durante la transformación martensítica también se produce una redistribución de carbono desde la martensita supersaturada a las películas de austenita retenida. Este enriquecimiento en carbono también se ha constatado mediante diferentes métodos con la ayuda de la tomografía de sonda atómica y en diferentes clases de aceros [Caballero10] [Clarke08] [Thomson95b,98]. Además de la mencionada redistribución de carbono, también se han estudiado otros efectos de autorevenido en aceros martensíticos como segregaciones de carbono hacia las dislocaciones, micromaclas y formación de "microclusters" en los trabajos de Miller [Miller81,83], Pereloma [Pereloma08], Sherman [Sherman07], Taylor [Taylor89], Thomson [Thomson98] y Timokhina [Timokhina10].

La tenacidad de las herramientas fabricadas con este tipo de aceros depende fuertemente de la velocidad de enfriamiento durante el proceso de endurecimiento [Bungardt66] [Jespeson09], ya que la transformación de la austenita retenida en ferrita y cementita provoca que los límites de las agujas de martensita se encuentren ocupadas por carburos, reduciendo la tenacidad del acero y produciendo la denominada fragilización de la martensita revenida [Mayer07].

La velocidad de enfriamiento también produce cambios en la microestructura en la matriz martensítica del acero que se han estudiado mediante la tomografía de sonda atómica. Se debe mencionar que Mayer [Mayer09] no observó en este acero la formación de ningún carburo durante el proceso de temple, muy probablemente debido a la elevada concentración de silicio del mismo. La presencia de silicio produce un retraso en la precipitación de la cementita debido a la baja solubilidad del silicio en la misma asociada a una movilidad limitada de los átomos a baja temperatura [Kozeschnik08] [Delagnes05].

También se realizaron en este estudio ensayos de impacto Charpy para observar las diferencias de la microestructura con la variación de la velocidad de enfriamiento y la correlación entre la segregación de carbono con las propiedades mecánicas. Las superficies de fractura de todas las muestras estudiadas observadas presentan cuasi clivajes como carácter microfractográfico, y la grieta se inicia en un defecto en particular. Además cuanto mayor es el tiempo de enfriamiento, mayor es la región dúctil observada en las superficies de fractura lo que concuerda con los valores del ensayo de impacto Charpy. Este aumento de tenacidad puede deberse a una mayor presencia de austenita retenida, de ahí que las regiones martensíticas estén menos deformadas debido al enriquecimiento en carbono de la austenita retenida.

El cambio microestructural con la velocidad de enfriamiento se refleja en un aumento del espesor de las películas de austenita retenida al aumentar el tiempo de enfriamiento. Y como ya se ha mencionado anteriormente, las películas de austenita retenida enriquecidas en carbono transforman en carburos y martensita no revenida durante la aplicación del primer revenido, por lo tanto, esta cantidad de carbono ya no está disponible para producir un segundo endurecimiento con la aplicación de un segundo revenido.

1.3.2 Estudios relativos a la aplicación de tratamiento térmico al acero X38CrMoV5-1/AISI H11 y su relación con la variación de las propiedades mecánicas.

Respecto al estudio de las propiedades mecánicas de este acero AISI H11, varios grupos investigadores han realizado diferentes estudios al respecto.

En el primero de ellos, Leskovsek [Leskovsek06] empleó la mecánica de la fractura lineal y elástica para optimizar el tratamiento térmico en vacío del acero AISI H11, usando diagrama combinado de revenido - dureza Rockwell C - tenacidad a la fractura K_{Ic} - temperatura de revenido para seleccionar los parámetros óptimos en el tratamiento térmico y poder obtener las mejores propiedades para una aplicación dada.

La importancia de la ductilidad y de la tenacidad a la fractura para el comportamiento de los acero de herramienta depende de la geometría de la herramienta: en el caso de muestras sin entallas o con entallas suaves, la ductilidad y la tensión de rotura son las propiedades relevantes, sin embargo cuando existen entallas pronunciadas o grietas, la propiedad relevante es la tenacidad a la fractura.

La medida más fiable de la tenacidad se realizó mediante el ensayo de tenacidad a la fractura con deformación plana. La tensión de fractura en materiales frágiles, como son los aceros de herramienta para trabajo en caliente, depende del tamaño y la orientación de los defectos, y decrece rápidamente al aumentar el tamaño del defecto.

En la mecánica de fractura lineal y elástica, es decir, antes de alcanzar el límite elástico, la tensión de fractura se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi a}} \text{ para } \sigma_f < \sigma_{ys} \quad (1.38)$$

donde " K_{Ic} " es la tenacidad a la fractura, "a" es el tamaño del defecto, " σ_f " es la tensión de fractura, " σ_{ys} " es el límite elástico e "Y" es el factor de corrección que depende de la geometría y que tiene un valor de 1,1 para grietas superficiales.

Como los aceros de herramientas son materiales de elevada dureza y poca ductilidad, se puede aplicar la mecánica de la fractura lineal y elástica para una gran variedad de tamaño de defectos. Esta ecuación es adecuada para describir el comportamiento de los aceros de herramienta con un tamaño de grieta iniciada en un defecto típico de entre 10-20 μm [Fischmeister80][Karagoz87][Billgren90]. En el caso de los aceros de herramienta convencionales con una estructura bandeada, la anchura de los aglomerados o "clusters" de carburos se puede tomar como el tamaño crítico de defecto ya que la fractura se propaga a lo largo del camino con la mayor densidad de carburos. Por esta razón, la tenacidad a la fractura en aceros de herramienta depende de la orientación de la muestra, obteniendo un valor mayor cuando la grieta se propaga en dirección perpendicular a la dirección de laminación.

Cuando la tensión de fractura se acerca al límite elástico (zona elastoplástica) se puede describir por la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{2}{\pi} \cos^{-1} \left\{ \exp \left[\frac{-\pi \left(\frac{K_{Ic}}{Y} \right)^2}{8\sigma_u^2 a} \right] \right\} \quad (1.39)$$

donde " σ_u " es la tensión última de rotura.

El ensayo normalizado de tenacidad a la fractura ASTM E399-90 es difícilmente aplicable a este tipo de aceros debido a su baja ductilidad. La dificultad en la fabricación de una grieta en entalla aguda ha promovido la búsqueda de otros métodos alternativos de ensayar la tenacidad a la fractura. Uno de los métodos más prometedores es el que emplea muestras

de ensayo circulares con una entalla y una grieta de fatiga [Chang88][Chang90][Ule00]. La grieta de fatiga en la muestra se obtiene sin producir ningún efecto en la tenacidad a la fractura del acero, si la grieta se ha generado cuando el acero estaba recocido.

Los valores de dureza y de tenacidad a la fractura medidos en el rango de 40 a 55 HRC más elevados se han obtenido al aplicar una austenización a 1020°C y un doble revenido con temperaturas entre 540°C y 620°C. Se ha observado en este estudio que el valor de tenacidad a la fractura depende tanto de la temperatura de austenización como de la de revenido.

En resumen, Leskovsek observó que existe un efecto neto de la temperatura de revenido, que es una combinación del alivio de tensiones y de la reducción de la ductilidad debido al pico de segundo endurecimiento. En el caso del acero AISI H11, que posee baja ductilidad, los ensayos de dureza y tenacidad mostraron una gran dispersión de resultados debido a la naturaleza del material mismo, ya que se ha estudiado que los métodos de fabricación y ensayo aplicados casi no poseen influencia en las propiedades de este acero [Leskovsek99][Sustarsic03].

Por esta razón es muy importante conocer la influencia de los parámetros de los tratamientos térmicos sobre las propiedades de dureza y tenacidad a la fractura. Conociendo el valor de la tenacidad a la fractura y la tensión última de rotura, σ_u , la tensión de fractura se puede obtener usando la ecuación anteriormente mencionada del método elastoplástico.

Por tanto, para una elección adecuada de los parámetros del tratamiento térmico, es necesario conocer qué propiedad es más importante si la dureza o la tenacidad a la fractura para una aplicación en concreto. Si la prevención de un fallo catastrófico es lo más importante, entonces se debe maximizar la tenacidad y conseguir una dureza lo más alta posible. El acero AISI H11 estudiado se reviene a temperaturas por encima del pico del segundo endurecimiento ya que las herramientas que se fabrican con él, se emplean a elevadas temperaturas para alcanzar la dureza y tenacidad requeridas. La velocidad de enfriamiento durante el temple en herramientas de gran tamaño es demasiado baja para producir la máxima tenacidad, por lo tanto ésta debe ser por lo menos aceptable en estos casos. Si la ductilidad es el factor más importante, se debe elegir la dureza adecuada y la tenacidad no debe ser superior a la necesaria, ya que valores de dureza suficientemente altos previenen deformaciones plásticas y fatiga. Por ejemplo, en los moldes de moldeo la

vida en servicio suele estar determinada por la fatiga térmica. Para esta aplicación en concreto, es necesario asegurar que la dureza es lo suficientemente elevada para evitar la formación inicial de grietas de fatiga térmica.

En otro estudio, Fares [Fares12] observó los efectos de los tratamientos térmicos convencionales, es decir, temple y revenido, en las propiedades mecánicas de un acero no convencional similar en composición al AISI H11 y H13, con el objetivo de obtener un comportamiento óptimo en términos de dureza, resistencia al desgaste y resistencia del material.

La principal diferencia del acero propuesto reside en el contenido en carbono, níquel y silicio.

El tratamiento térmico propuesto consistía en un recocido a 1050°C durante 15 minutos, seguido de un temple en aceite para obtener un acero totalmente martensítico con una pequeña fracción de austenita retenida y carburos complejos de tipo $M_{23}C_6$. Posteriormente se revenía doblemente a 500°C y 600°C para producir un segundo endurecimiento debido a los procesos de precipitación, dando como resultado un contenido del 3% en carburos y la desaparición de la austenita retenida.

Este tratamiento produce una mejor disolución de los carburos aleados primarios presentes en el estado de recocido, especialmente los carburos de vanadio. El contenido en vanadio también previene tanto de un crecimiento de grano primario, como de una formación no deseada de carburos sin disolver en los límites de grano de la austenita previa a la transformación martensítica. Sin embargo, el contenido en carbono y el temple en aceite no dan unos resultados positivos y conlleva a una nucleación de grietas, que es posible solucionar mediante un proceso de martempering. El contenido en silicio puede tener un efecto favorable en el revenido del acero y contribuye a un posible uso de la herramienta a mayores temperaturas de servicio. Esto entra en contradicción con el estudio de Delagnes [Delagnes05] ya mencionado anteriormente, pero la diferencia en comportamiento de ambos aceros puede deberse a la diferencia en el contenido de Si de los aceros.

Considerando el comportamiento mecánico de este acero X38CrMoV5-1, las investigaciones realizadas en los moldes de extrusión de aluminio han demostrado que los mecanismos de fallo más comunes son el desgaste, la fatiga, la fractura y la deformación plástica [Arif01][Arif03][Grüning10]. El desgaste se puede reducir mediante la aplicación de una nitruración o un recubrimiento, mientras que la fractura y la deformación plástica

dependen de la geometría y puede optimizarse en el proceso de diseño. La fractura se produce en el primer uso del molde mientras que la deformación plástica se da tras múltiples ciclos de extrusión.

En la vida en servicio de estos moldes se combinan la aplicación de elevadas cargas cíclicas y alta temperaturas, lo que puede desembocar en una fractura estática por fallos por fluencia y fatiga a bajo número de ciclos de forma combinada.

En los procesos de conformado de metales en caliente, la fatiga es el factor más importante en el control de la vida en servicio de las herramientas empleadas. La alteración de la temperatura tan elevada y las tensiones térmicas no homogéneas resultan en deformaciones plásticas cíclicas y la formación y propagación de grietas hasta la fractura final.

Reggiani [Reggiani10] ha analizado en un estudio el efecto de los ciclos de carga en el comportamiento del acero AISI H11 empleado como molde para extrusión de aluminio sometido a un trabajo a elevadas temperaturas y cargas cíclicas, es decir, a fenómenos de fluencia y fatiga, empleando métodos de elementos finitos para determinar la geometría, dimensiones y niveles de tensión similares a los encontrados en la industria real.

Los resultados de los ensayos realizados en términos de la deformación de la muestras indicaron que los mayores niveles de deformación permanente se obtienen cuando la muestra se ha sometido a ensayos de fluencia. La fatiga posee un efecto limitado en la deformación de la muestra, mientras que la combinación de fluencia y fatiga tiene un efecto intermedio en la deformación en los ensayos. La evolución de los desplazamientos medidos en los ensayos realizados con diferentes parámetros de temperatura y carga indican que existe un mecanismo de deformación dependiente del tiempo y de la carga. A elevadas temperaturas, una carga cíclica conlleva un ablandamiento del material que se acelera mediante el fenómeno de fluencia.

En otro estudio realizado por Grüning [Grüning10] se llevaron a cabo ensayos de fatiga térmica e isotérmica del acero AISI H11 en el rango de temperaturas de 100°C a 650°C, analizando las amplitudes de las tensiones aplicadas, las deformaciones plásticas y las tensiones medias en función del n° de ciclos.

En los componentes empleados en la extrusión, moldeo y conformado de metales a elevada temperatura, la formación de grietas está precedida por una deformación plástica cíclica y térmica mientras que la propagación de la grieta está dirigida por criterios mecánicos.

En los ensayos de fatiga térmica e isotérmica realizados por Grüning se ha apreciado un ablandamiento cíclico del material. La deformación plástica cíclica durante los ensayos de fatiga isotérmica es la típica de los aceros templados y revenidos, asumiendo que no debe haber muchos cambios en la microestructura durante los ensayos realizados a bajas temperaturas. Sin embargo, a la temperatura de 650°C y al estar 25°C por encima de la temperatura de revenido empleada, se observó un crecimiento de los carburos precipitados. Un aumento en la amplitud de la deformación plástica es el resultado del aumento de la movilidad de las dislocaciones. Sólo durante los primeros ciclos de carga, se puede observar un ligero efecto endurecedor que es menor cuanto mayor sea la temperatura y la amplitud de la tensión.

En los ensayos de fatiga térmica, se observó que durante la primera parte del ensayo, las amplitudes de las tensiones permanecen constantes con las cargas cíclicas aplicadas. Sin embargo, las tensiones superior e inferior se desplazan hacia tensiones superiores al aumentar la temperatura de ensayo. Pasado cierto n° de ciclos térmicos, la tensión superior disminuye mientras el valor de la tensión inferior aumenta, lo que conlleva una disminución en la tensión media y puede ser atribuido a la dependencia del límite elástico del material con la temperatura. En esta etapa se observa un aumento de las amplitudes de deformación. Se supone también que existen modificaciones en la microestructura del material relativas a la distribución y tamaño de los carburos precipitados. Los ensayos también mostraron que la formación y propagación de grietas contribuyen a la dependencia entre la tensión media y la amplitud de la misma con el n° de ciclos.

Para todos los ensayos con una temperatura de base idéntica, la vida en servicio fue menor cuanto mayor fuera el valor de la temperatura de la fatiga térmica.

En el mismo estudio de Delagnes ya mencionado [Delagnes05], también se investigó la influencia en las propiedades mecánicas de la presencia de silicio como aleante en el acero AISI H11 y AISI H11 modificado.

Las propiedades mecánicas obtenidas a 550°C se muestran en la **Tabla 1.4**:

Tabla 1.4: Propiedades mecánicas del acero AISI H11 y AISI H11 modificado.

Acero	Límite elástico (MPa)	Tensión última de rotura (MPa)	Alargamiento (%)	Reducción de área (%)
AISI H11 (Alto Si)	619	845	19.8	78
AISI H11 mod (Bajo Si)	675	854	22.6	81

La reducción en la cantidad de silicio produce un aumento notable del límite elástico y un ligero aumento de las demás propiedades mecánicas. Para poder comparar estos dos aceros se realizaron ensayos de fatiga y de duración de vida en servicio. Con respecto a los ensayos de fatiga el comportamiento de ambos aceros es similar, es decir, se produce un ablandamiento generalizado hasta la ruptura [Kanazawa79] [Martin83] [Vogt88] [Earthman89] [Beatty91] [Vogt99] [Zhang02] [Sankaran03] [Pesicka03], como muestra la **Fig. 1.16**. Se observa un ablandamiento muy brusco en los primeros cientos de ciclos, asociado a un gran descenso en la densidad de dislocaciones creadas en el temple, seguido de un ablandamiento más generalizado debido a la coalescencia de precipitados que modifican a su vez la distancia libre entre las dislocaciones.

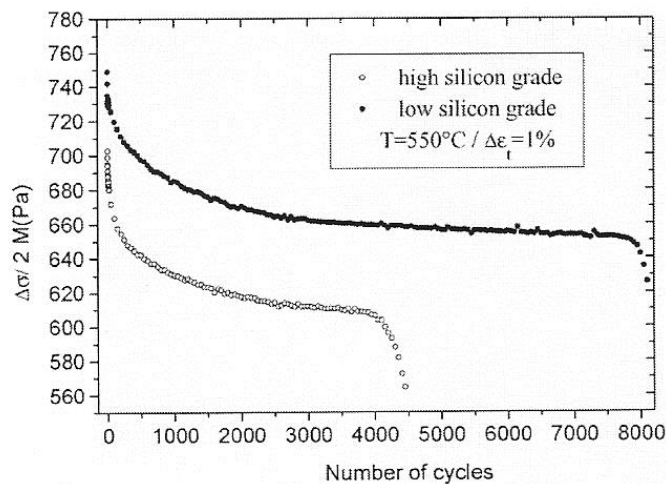


Fig. 1.16. Evolución de la amplitud de la tensión frente al nº de ciclos en acero AISI H11 y AISI H11 modificado.

Cuando los resultados se expresan usando un diagrama de Basquin, y teniendo p el mismo valor para ambos aceros, las curvas de Basquin son paralelas. Por lo tanto, se puede obtener una relación para la duración de la vida en servicio de ambos aceros independiente del rango de tensión aplicada, expresada de la siguiente manera:

$$LR_{\frac{Alto Si}{Bajo Si}} = \left(\frac{C_{Alto Si}}{C_{Bajo si}} \right)^{\frac{1}{P}} \quad (1.40)$$

La duración de vida en servicio para un acero de bajo contenido en Si es del orden de 5 veces mayor que el mismo acero con una concentración en Si mayor. Por lo tanto, es muy interesante reducir el contenido en silicio del acero AISI H11 para mejorar su comportamiento y vida a fatiga a 550°C.

Repitiendo la caracterización de la secuencia de precipitación de carburos secundarios en estos aceros pero bajo la aplicación una carga de fatiga a 550°C se observa que el tamaño medio de los carburos precipitados se incrementa para ambos grados del acero estudiado. Este tipo de envejecimiento dinámico también se ha observado en otros aceros martensíticos revenidos [Eggeler89][Chang94][Wang85][Joarder92] y existen dos posibles mecanismos que puedan explicarlo: en el primero, la fuerza motriz para la coalescencia dinámica de carburos es la unión de la energía mecánica y de la energía térmica, mientras que el segundo mecanismo está asociado con la difusión a lo largo de las dislocaciones, lo que afecta fuertemente a la plasticidad a elevada temperatura. Este último efecto cinético fue descrito por Eggeler [Eggeler89] para condiciones de fluencia.

Por lo tanto, la coalescencia de carburos secundarios se acelera de forma clara bajo cargas de fatiga a elevada temperatura para ambos grados del acero AISI H11.

Como conclusión, se observa que el acero AISI H11 modificado posee una mejor resistencia y un mejor comportamiento a fatiga a la temperatura de 550°C, que suele ser la temperatura de inyección a alta presión de las aleaciones de aluminio en los moldes de fabricados con este tipo de aceros.

1.3.3 Estudios relativos al empleo del acero X38CrMoV5-1/AISI H11 como material compuesto.

El último estudio hace referencia al empleo de este acero para la fabricación de materiales compuestos, y más concretamente, Lemster estudió las propiedades mecánicas y de

mecanizado en un material compuesto de acero X37CrMoV5-1 y de material cerámico Al_2O_3 [Lemster06].

Los materiales compuestos de matriz metálica (MMC) combinan de manera ideal la elevada dureza y resistencia al desgaste de los materiales cerámicos con la ductilidad de los metales. De esta manera, se utilizan en casos donde es necesaria una elevada resistencia al desgaste, como por ejemplo rodamientos de bombas de agua marina y para aplicaciones en la industria farmacéutica y alimentaria [Kara04][Cubadda05]. La aplicación marina además requiere de una cierta resistencia a la corrosión y la de la industria alimentaria de una prevención de la contaminación, por lo tanto los MMC pueden ser diseñados específicamente para la aplicación concreta de trabajo.

En el caso de las herramientas para conformado de material, la idea general consiste en incluir un material cerámico resistente al desgaste en el material base mediante diferentes métodos pulvimetalúrgicos, como por ejemplo prensado isostático en caliente o métodos reactivos como son las diversas clases de infiltración.

En este caso, Lemster estudió un material compuesto de acero X38CrMoV5-1 con placas y discos de Al_2O_3 fabricados mediante el método de infiltración sin presión activado vía Ti. Se realizaron inspecciones no destructivas de rayos X y de ultrasonidos y ensayos de corte por sierra, soldadura, erosión por chispa y desgaste. El resultado fue que los discos infiltrados de MMC presentaban un menor desgaste, del orden de 2 o 3 veces mejor que el acero endurecido y del orden de 12 a 17 veces mejor que el acero recocido.

Los ensayos mecánicos mostraron que existía una deformación plástica previa a la rotura lo que es una buena señal, pero este material compuesto no se podían soldar ya que la matriz metálica volvía a fundirse y la microestructura del material compuesto cambiaba drásticamente. La aplicación de un tratamiento térmico al MMC no dio el resultado de endurecimiento deseado. Pero sin embargo, los ensayos de desgaste sí mejoraron notablemente las propiedades del acero, ya sea en estado de recocido o endurecido.

1.3.4 Estudios realizados en el acero X38CrMoV5-1/AISI H11 modificado.

Michaud [Michaud07] investigó el efecto de la adición de aleantes en la precipitación de carburos y en las propiedades mecánicas en aceros martensíticos con 5% de Cr similares a los que se van a desarrollar en esta tesis, por ello, se considera interesante comentarlo de manera individual.

En este estudio se añadieron elementos formadores de carburos (W, Mo, Nb y V) y elementos que modificaban la cinética del revenido (Co y Ni) al acero AISI H11 modificado, que fue tomado como referencia.

El principal objetivo era desplazar el pico del segundo endurecimiento hacia mayores temperaturas de revenido, aplicando el siguiente tratamiento térmico: austenización, un primer revenido a 550°C durante 2h, seguido de un segundo revenido a 605°C durante 2h, obteniendo muestras con diferentes composiciones químicas y con una dureza de entre 42 y 52HRC.

Uno de los papeles de los carburos primarios es prevenir el crecimiento de grano durante la austenización [Pickering78]. La fracción de volumen de carburos de 0,4% se supuso que era la óptima para obtener un grano austenítico lo suficientemente pequeño, de unas 10 µm, y fue tomado como referencia [Delagnes98]. La temperatura de austenización osciló entre 976°C y 1060°C dependiendo de la concentración de aleantes.

Mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), difracción de rayos X y dispersión de neutrones de bajo ángulo (SANS), se pudieron identificar y clasificar las siguientes poblaciones de carburos precipitados tras aplicar el tratamiento térmico en la **Tabla1.5**.

Tabla 1.5: Clasificación por tamaño de los carburos precipitados en acero AISI H11 modificado.

Tipo de carburo precipitado	Primera población (1,5nm aprox)	Segunda población (15nm aprox)	Tercera población: Carburos primarios y dispuestos entre agujas de martensita (50-300nm)
NbC			X
Fe ₃ W ₃ C			X
(Cr,Fe) ₂₃ C ₆			X
VC	X	X	X
Fe ₃ Mo ₃ C	X	X	X
(Cr,Fe) ₇ C ₃	X (pequeña cantidad)	X	
(Fe,Cr) ₃ C		X	X

Se observó que la adición de V al acero AISI H11 modificado producía una mayor cantidad de precipitados de VC, mientras que la adición de Mo y W producía una precipitación de carburos identificados como $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$ y $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ respectivamente. La adición de Nb produjo un crecimiento de los precipitados de NbC no disueltos durante la austenización, no modificando la precipitación secundaria y por lo tanto, no proporcionando lugares de anclaje para el movimiento de las dislocaciones. Esto último también se produjo por la adición de W. Los elementos que más influencia poseían para modificar la segunda precipitación de carburos fueron el Mo y el V. Si se añadían mayores cantidades de estos dos elementos, sólo se conseguía aumentar el tamaño de los carburos primarios en la tercera población en el caso del Mo.

En cuanto a la influencia de adiciones de Co y del Ni, se observó que cuando el Co es añadido junto con el Mo aumentaba la precipitación de carburos de segunda población debido a la influencia que posee sobre la densidad de las dislocaciones y la naturaleza de los lugares de nucleación. La adición de Co no poseía ningún efecto sobre la precipitación de la tercera población. El adición del Ni producía una disminución significativa de precipitados en la primera población y un ligero aumento de la precipitación de segunda población. La explicación más habitual para este fenómeno fue que el níquel disminuye la solubilidad del carbono en la matriz martensítica, lo que conlleva una mayor supersaturación de la misma, favoreciendo la formación de carburos de aleación que aceleran el proceso de segundo endurecimiento [Irvine60] [Lee01].

Se observó que sólo la adición de Mo, V y Ni fue capaz de modificar la precipitación secundaria y que principalmente modificaban la densidad de la primera población, que era del orden de 100 veces mayor que la densidad de la segunda población.

Para los ensayos mecánicos se utilizaron muestras con una dureza de 47 HRC, modificando el segundo revenido, manteniendo el contenido en carbono igual para todas las composiciones químicas del acero después del temple para poder comparar con exactitud la influencia de la adición de los otros aleantes añadidos.

Como el comportamiento de los aceros durante el revenido o los ensayos de fatiga reducía la densidad de dislocaciones creadas en el temple, la primera población era la que parecía tener más influencia sobre las propiedades mecánicas de este tipo de aceros, ya que los carburos de pequeño tamaño son los que se ofrecen como obstáculo para el movimiento de las dislocaciones [Mebarki04][Pesicka03].

Empleando la técnica de SANS y el método del agujero magnético, se pudo observar que el valor del límite elástico estaba muy influenciado por la fracción de volumen de precipitados presentes en el acero. Para una fracción de volumen de precipitados inferior al 0,6%, el límite elástico estaba muy correlacionado, aumentando el valor desde 650 a 950 MPa. Para valores superiores al 0,6%, se producía una saturación en el valor del límite elástico, particularmente en los aceros con contenido en vanadio y por lo tanto elevar la densidad de precipitados de primera población no poseía ningún efecto relevante. Sólo para aceros conteniendo un 2,7% en peso de Mo, se observó un ligero aumento del límite elástico por encima del valor de 0,6% de fracción de volumen de precipitados.

También se realizaron ensayos de impacto Charpy dando como resultado que para los aceros que contenían cromo y vanadio, se observó una gran disminución del valor de la energía de impacto con el aumento de la fracción de volumen de precipitados. Por otro lado, para los aceros que contenían precipitados de Nb, W y Mo de mayor tamaño se observó una disminución muy significativa de los valores de la energía de impacto. Esto pudo deberse a la formación de carburos de mayor tamaño, en la primera y segunda población favoreciera la propagación de grietas [Tomita90].

El resultado obtenido para aceros con adiciones de Mo fue similar al de aquellos que contenían V y Ni, demostrando que la energía de impacto no depende de la naturaleza química del aleante ni de su cristalografía, sino del tamaño y cantidad de los precipitados. La adición de Mo produjo un aumento en la fracción de volumen de precipitados de primera población sin modificar las poblaciones de mayores tamaños.

Los resultados experimentales mostraron que el mejor compromiso para mejorar las propiedades mecánicas de este tipo de acero se conseguía combinando la adición de V y Mo para con unas condiciones de austenización fijas y con ello se obtenía un tamaño de grano austenítico que aseguraba un buen comportamiento en servicio del acero a altas temperaturas. Si se añadía un mayor contenido en Mo, se obtenían precipitados de mayor tamaño que disminuían la energía de impacto Charpy. Sin embargo, este compromiso puede ser modificado aumentando la temperatura de austenización por encima de 1000°C para conseguir disolver una mayor cantidad de precipitados del tipo M_6C , aunque su influencia sobre las propiedades mecánicas no ha sido todavía investigada.

La adición de V producía un endurecimiento del acero debido al fuerte aumento de la precipitación de carburos secundarios, provocando que la tensión necesaria para el

movimiento de las dislocaciones aumentara al disminuir la distancia entre las partículas. Este hecho era cierto hasta valores de 0,6% en la fracción de volumen de precipitados, ya que por encima de este valor, el límite elástico, la dureza y la resistencia a tracción no presentaban mayores incrementos [Michaud06].

Para intentar explicar este fenómeno de saturación se propuso la siguiente discusión:

Mebarki [Mebarki03] identificó el mecanismo de Orowan mediante MET pero no hay mucha información bibliográfica sobre los mecanismos de cizalla en los pequeños precipitados de VC que poseen una relación de orientación bien definida con la matriz [Yamasaki03]. Como todos los precipitados de VC de la primera población poseían aproximadamente la misma forma y tamaño, todas las partículas podían ser cizalladas/superadas con la misma tensión, lo que explicaría la saturación.

También Mohles [Mohles99] [Mohles01] realizó un extenso trabajo de simulaciones por ordenador sobre el deslizamiento de dislocaciones sobre partículas esféricas sobreenejecidas concluyendo que existía una tendencia a crear islas de Orowan en campos con una gran cantidad de obstáculos al movimiento. De hecho, el parámetro microestructural relevante era el número de la densidad de obstáculos que impedía el movimiento de las dislocaciones porque no todos los precipitados participan en el endurecimiento del material, sino que al formar islas de Orowan varias partículas se englobaban en un bucle de la dislocación, por lo tanto se podía producir una saturación al aumentar la fracción de volumen de precipitados.

Otro factor importante que aumentaba la tendencia a formar islas de Orowan era la heterogeneidad de la distribución de partículas [Mohles02]. Los carburos embebidos en la matriz de martensita se extrajeron de la muestra en lámina delgada y réplica para observarlos mediante MET, mostrando una gran heterogeneidad en los resultados. En el caso de las láminas delgadas, la heterogeneidad podía asociarse con los aspectos cristalográficos ya que los carburos de vanadio presentan una coherencia bien definida con la matriz con una relación de orientación de Baker-Nutting [Muddle01] [Yamasaki03]. En la observación mediante réplicas también se obtuvo un resultado muy heterogéneo en la distribución de los carburos de vanadio. El mecanismo propuesto para explicar la saturación del límite elástico tuvo en cuenta esta heterogeneidad en la distribución de vanadio en las agujas de martensita. De hecho, se mostraba que dichos carburos se nucleaban en las dislocaciones formadas en la transformación martensítica. La disolución

incompleta de carburos primarios de vanadio durante la austenización conllevaba una heterogeneidad en la concentración de vanadio, con un mayor contenido cerca de los límites de los carburos sin disolver o cerca de donde se disolvieron totalmente. Esta heterogeneidad continuaba durante todo el tratamiento térmico, por consiguiente, los carburos de vanadio secundarios se formaban en las zonas enriquecidas de vanadio repartidas de manera no uniforme en la matriz.

Si se aumentaba el contenido en vanadio, se aumentaba también la fracción de volumen de carburos de vanadio en estas zonas preferenciales hasta llegar a un punto donde se producía un empobrecimiento de partículas de vanadio en la matriz. Como la distancia entre las zonas ricas en vanadio no se modificaba por el incremento del contenido del mismo, la saturación pudo explicarse por la existencia de un camino medio libre de valor constante entre zonas con gran densidad de partículas. Por tanto, un aumento en la fracción de volumen de precipitados sólo incrementaba la heterogeneidad de la distribución, lo que no poseía ninguna influencia para intentar mejorar la resistencia mecánica del acero.

Como resumen, se puede decir que Michaud investigó dos formas de modificar la densidad de pequeños carburos para intentar mejorar las propiedades mecánicas de ese tipo de aceros:

- Una modificación de la composición química de los carburos de pequeño tamaño que tienen relación con la resistencia mecánica a elevada temperatura, como son W, Nb y Mo (2,7% en peso). Como las condiciones de austenización no se pueden modificar libremente hasta conseguir la total disolución, la existencia de carburos primarios posee un efecto negativo sobre la energía de impacto Charpy.
- Una adición de vanadio para aumentar la fracción de volumen de pequeños precipitados de carburo de vanadio secundarios y prevenir el crecimiento de los granos austeníticos. Esto posee un efecto limitado sobre la resistencia mecánica, ya que debido a la heterogeneidad en la concentración de vanadio en la matriz se obtiene una distribución no uniforme de carburos en la misma.

2

MATERIAL Y FABRICACIÓN



2. MATERIAL (ACERO X38CrMoV5-1) Y FABRICACIÓN

2.1. Definición

El acero sobre el que se va a realizar el estudio es un acero de herramientas aleado al cromo molibdeno vanadio de alta tenacidad y resistencia en caliente.

Hay diferentes criterios para ordenar las designaciones de este acero, como se muestra en las siguientes tablas:

Tabla 2.1: Denominación del acero estudiado según la norma ASTM A681.

País	Denominación
Estados Unidos (AISI)	H11
Alemania (DIN)	12.343
	17.783
	17.784
Japón (JIS)	G4404
	SKD6
Gran Bretaña (B.S.)	BH11
Francia (AFNOR)	A35-590
	3431
	FZ38CDV5

Tabla 2.2: Denominación del acero estudiado según el país de fabricación.

País	Denominación
Estados Unidos	AISI H11 AISI 310 UNS T20810 ASTM A681 AMS 6437 AMS 6485 AMS 6487 AMS 6488 FED QQ-T-570 SAE J437 SAE J438 SAE J467 MIL S-47262
Alemania	DIN 1.2343
Francia	AFNOR Z38 CDV5
Italia	UNI X35CrMo05KU
Gran Bretaña	BH 11
Japón	JIS SK6

Tabla 2.3: Denominación del acero estudiado según las normas del país en que se emplee.

País	Denominación
Código Wnr	12.343
UNE-EN actual (España)	X37CrMoSiV5.1
UNE-EN antigua	F-5317
DIN (Alemania)	X38CrMoV5-1
BS (UK)	BH11
UNI (Italia)	X37CrMoV51KU
AFNOR (Francia)	X37CrMoV5
	Z38CDV5
AISI / SAE (EEUU)	H11
JIS (Japón)	SKD6

2.2. Composición química

La composición química del acero (Tabla 2.4) ha sido obtenida mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X usando un equipo Panalytical PW2404 mostrado en la **Fig. 2.1**.

Tabla 2.4: Composición química del acero X38CrMo5-1.

Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Al	Nb	P	S
Base	0,35	1,07	0,40	5,2	0,05	1,2	0,42	0,03	0,005	<0,01	0,011

El acero empleado en este estudio ha sido suministrado por la empresa ThyssenKrupp Elevator Manufacturing Spain S.L.

Para la cuantificación de los elementos ligeros de la aleación, como son el N y el O, se ha empleado la técnica de fusión, utilizando un equipo Leco TCH600. Ver **Fig. 2.2**.

Tabla 2.5: Contenido en N y O en distintos estados del acero X38CrMo5-1.

Composición en % en peso	N	O
En bruto de colada	0,0308	0,0038
Recocido	0,0248	0,0039



Fig. 2.1. Equipo de fluorescencia de rayos X.



Fig. 2.2. Equipo de fusión.

2.3. Características y propiedades del acero

2.3.1 Propiedades del acero

- Densidad a 20°C: 7,85 g/cm³.
- Calor específico: 460 J/kg K entre 0-100°C.
- Coeficiente de dilatación lineal (10⁻⁶m/mK): En la **Tabla 2.6** se muestra la variación del coeficiente de dilatación lineal en función de la temperatura.

Tabla 2.6: Coeficiente de dilatación lineal del acero estudiado en función de la temperatura.

Temperatura	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
Coef. Dil. lineal	11,8	12,4	12,6	12,7	12,8	12,9	12,9

- Conductividad térmica (W/mK):

Tabla 2.7: Conductividad térmica del acero estudiado en función de la temperatura.

Temperatura	20°C	350°C	700°C
Recocido	29,8	30,0	33,4
Tratado	26,8	27,3	30,3

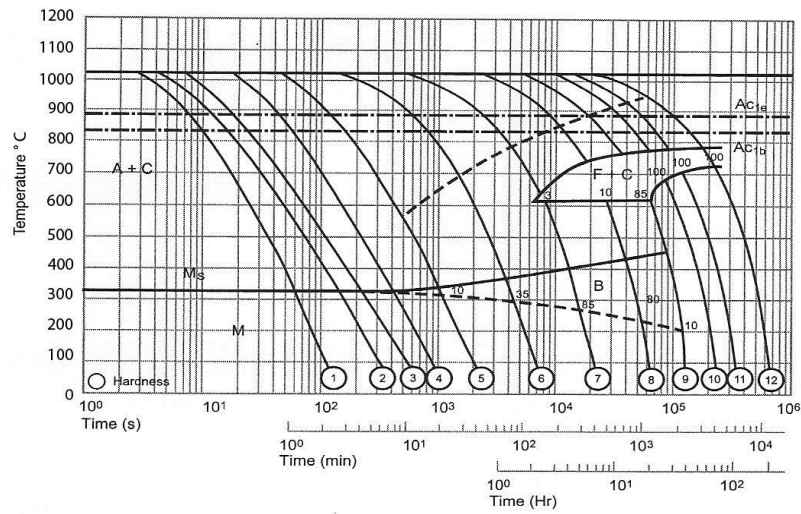
- Nitruración.

Es recomendable cuando se requieren altos niveles de dureza superficial y resistencia a la abrasión. Debe realizarse después del templeado y revenido, siempre que la temperatura de nitruración sea como mínimo de 50°C inferior a la temperatura del último revenido.

- Electroerosión.

Cuando se utiliza la electroerosión en moldes o matrices tratados, se recomienda eliminar la capa superficial alterada (capa blanca) con piedra de grano fino y revenir nuevamente la pieza a una temperatura 50°C inferior a la temperatura del último revenido.

- Diagrama de Transformación en Enfriamiento Continuo (CCT).



Cooling Curve Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hardness (HV 10)	657	633	627	620	620	572	483	433	270	197	184	175
Hardness (HRC approx.)	60	59	58.5	58	58	56	50	46	28	13	9	7

Fig. 2.3. Diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación del acero AISI H11.

- Soldabilidad.

Este acero se puede soldar en un estado de recocido y endurecido si no se han producido errores de mecanizado, cambios en el diseño ni un leve agrietamiento. Es preferible utilizar la técnica TIG (Tungsten Inert Gas) con los siguientes parámetros:

- Proceso: TIG/MMA.
- Corriente: DC.
- Intensidad (A): 100-150.
- Electrodo: Wolframio-Torio.
- Diámetro del electrodo: 0,10-0,17.
- Gas protector: Argon-Helio.
- Flujo (L/mm): 10.
- Alambre de relleno: AISI H11 o H13.
- Temperatura de precalentamiento: 370°C a 425°C.
- Temperatura mantenida durante la soldadura: Por encima de 315°C.
- Enfriamiento: 65°C.

- Alivio de tensiones: 565°C durante 2h.

2.3.2 Método de fabricación

La **Fig. 2.4** muestra en un diagrama de flujo las etapas de fabricación de las piezas sometidas a estudio.

- Diseño del producto: Adaptación de la pieza al proceso de microfundición.
- Utillaje: Construcción del negativo de la pieza cuya cavidad será inyectada con cera.
- Inyección de cera: Se realiza mediante un proceso presurizado en condiciones controladas, que junto a la precisión del utillaje, garantiza la precisión dimensional.
- Revestimiento: Sobre una base de cera, se van aplicando sucesivas capas de material refractario que formarán el molde.
- Desencerado: Una vez construida y secada la cáscara cerámica, se extrae la cera por la acción del vapor de agua a presión.
- Fusión y colada: El material, fundido en hornos de inducción y analizado espectroscópicamente, se cuela en la cáscara que previamente se ha calentado a 1100° C.
- Desmoldeo y separación de piezas: Eliminación de la cáscara refractaria en diferentes etapas: vibración, granallado, limpieza química hasta conseguir la correspondiente separación.
- Tratamiento térmico: Según las especificaciones del cliente, las piezas serán entregadas en diferentes estados de tratamiento: recocido, normalizado, bonificado.
- Operaciones finales: Limpieza y granallado de las piezas, operaciones de rebabado y posibles decapados si el cliente lo solicita.
- Opciones de acabado: A petición del cliente es posible realizar diferentes tratamientos superficiales como electropulido, pavonado, zincado y mecanizado.
- Control final: Se realiza una inspección final de la pieza para satisfacer los requerimientos del cliente.

También es posible fabricar estos aceros con una estructura extra fina (EFS) confiriéndole un mejor grado de pureza, valores mecánicos longitudinales y transversales similares, y una estructura de recocido extremadamente homogénea. Para condiciones extremas, se

puede fabricar como refundido bajo electroescoria y recocido de homogeneización (EFS SUPRA) que posee un menor contenido en azufre e inclusiones no metálicas, siendo sus propiedades mecánicas isotrópicas.

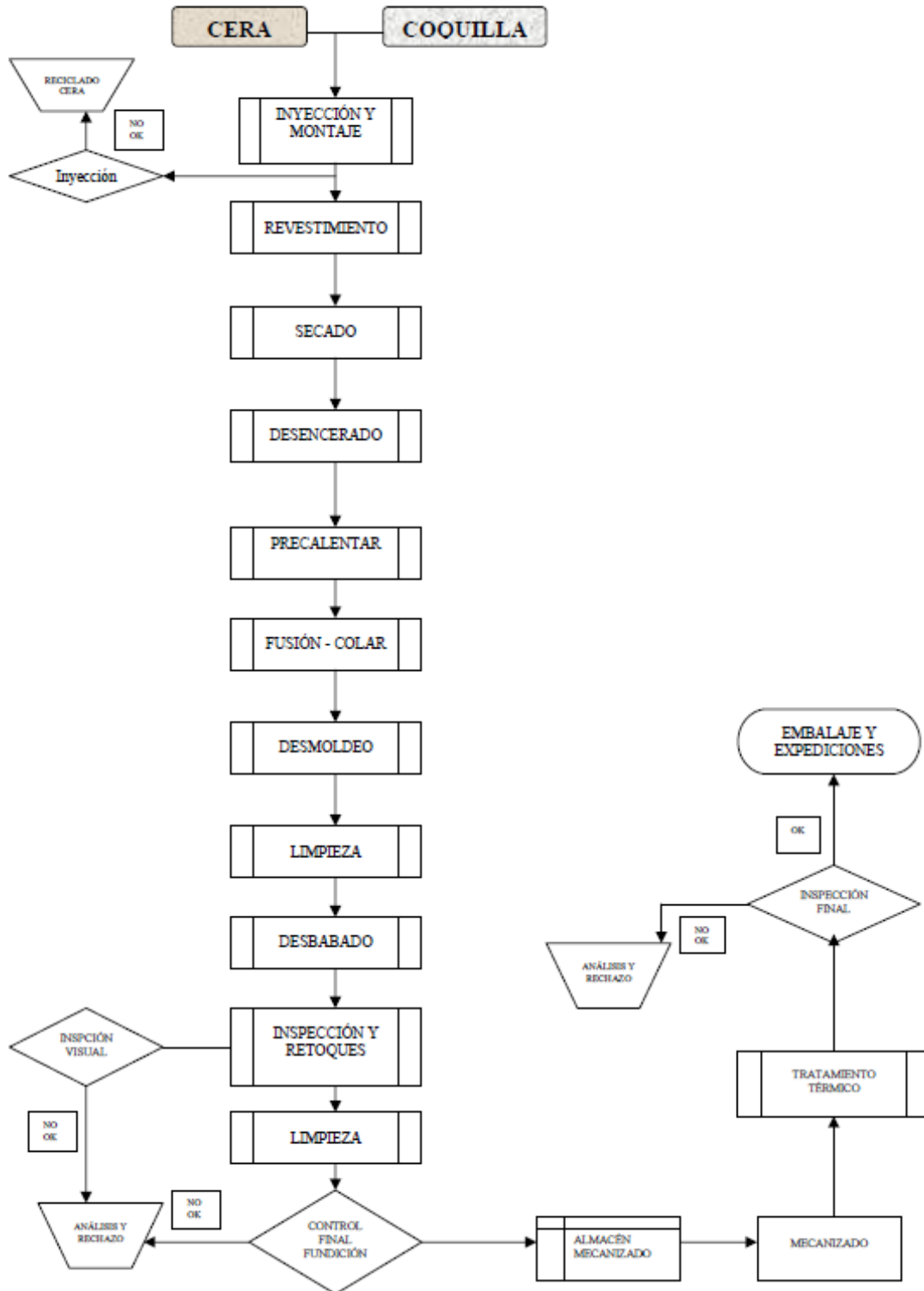


Fig. 2.4. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las piezas.

2.4. Tratamiento térmico

En las especificaciones técnicas de este acero el tratamiento térmico es el siguiente:

- Recocido: 750°C -800°C.
- Medio de enfriamiento: Dentro del horno.
- Dureza HB: Máx. 230.

El alivio de tensiones debe realizarse después del mecanizado y antes del temple. Es necesario en piezas con grabados y perfiles, en las cuales la retirada del material fue superior al 30%, a fin de minimizar las distorsiones durante el templado. El procedimiento debe incluir un calentamiento lento hasta temperaturas de entre 500°C y 600°C y enfriamiento en horno hasta alcanzar temperaturas de 200°C. Si es aplicado después del trabajo, debe realizarse a una temperatura de 50°C inferior a la temperatura del último revenido.

- Temple: 1000°C -1030°C
- Medio de enfriamiento: Aire, agua, aceite o baño a 500°C -550°C
- Dureza después del temple/ Resistencia: 54HRC- 1910 MPa

Tabla 2.8: Dureza del acero estudiado en función de la temperatura de revenido.

	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
HRC	52	52	52	52	54	52	48	38	31

Las herramientas deben revenirse inmediatamente después del templado, tan pronto como alcancen los 60°C. Hacer como mínimo 2 revenidos y, entre cada uno de ellos, las piezas deben enfriarse lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Las temperaturas de revenido deben estar entre 550°C y 650°C, según la dureza deseada y el tiempo de cada revenido debe ser, como mínimo de dos horas. Para piezas de tamaño superior a 70 mm se debe calcular el tiempo en función de sus dimensiones. Considerar 1 hora por pulgada de espesor.

El diagrama de revenido es el que se muestra a continuación:

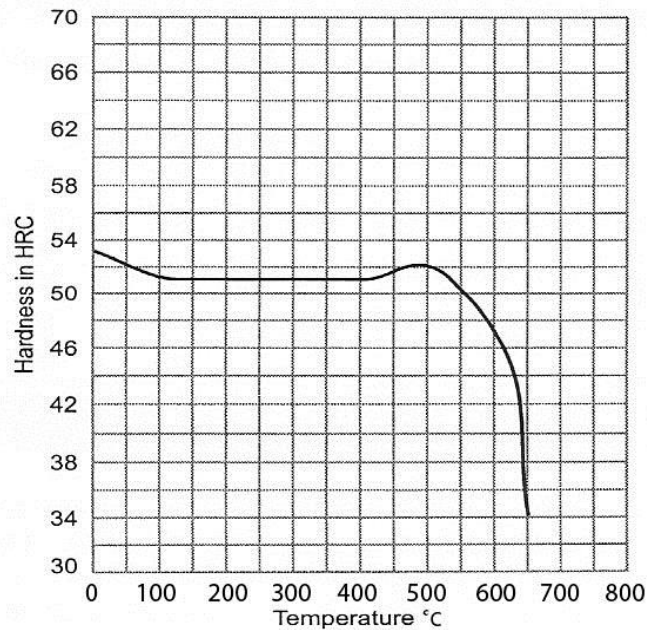


Fig. 2.5. Diagrama de revenido para el acero X38CrMoV5-1.

Un posible tratamiento térmico para aplicar en las piezas sometidas a estudio es el siguiente:

- Recocido a 1000°C durante 1 hora en aire, pero protegido con una capa de carbono para contrarrestar la descarburación de la pieza.
- Temple a 1020°C durante 2 horas y enfriamiento en el horno en atmósfera de N.
- Revenido a 580°C durante 5 horas.

Otro posible tratamiento térmico a aplicar es el siguiente:

- Precalentamiento en dos fases a 650°C y 850°C.
- Temple a 1000°C -1050°C y enfriamiento en baño caliente a 500°C -600°C.
- Doble revenido de 1 hora por cada 20mm de espesor de pieza y enfriamiento al aire siguiendo la **Fig. 2.6** hasta obtener la dureza deseada.

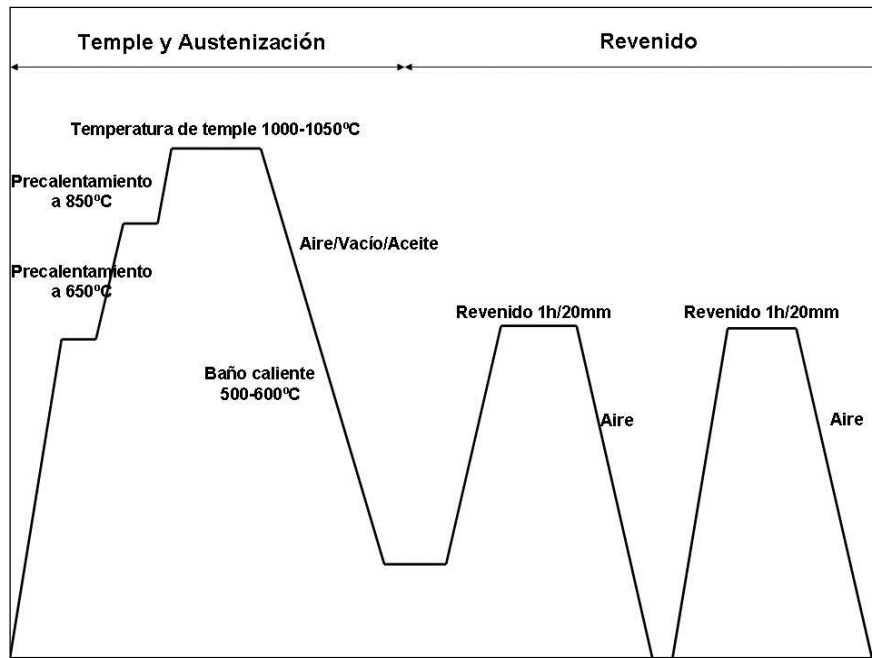


Figura 2.6. Tratamiento térmico realizado.

2.5. Propiedades mecánicas

En la siguiente tabla se exponen los valores de las principales propiedades mecánicas de este acero:

Tabla 2.9: Propiedades mecánicas del acero estudiado.

Dureza HRC	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Alargamiento (%)	RA (%)
52	1448	1813	12	35
48	1296	1620	13	38
44	1165	1406	14	50

- Tenacidad (CVN): 50 J de media con durezas entre 44-46 HRC.

- Efecto de la temperatura sobre la resistencia mecánica.

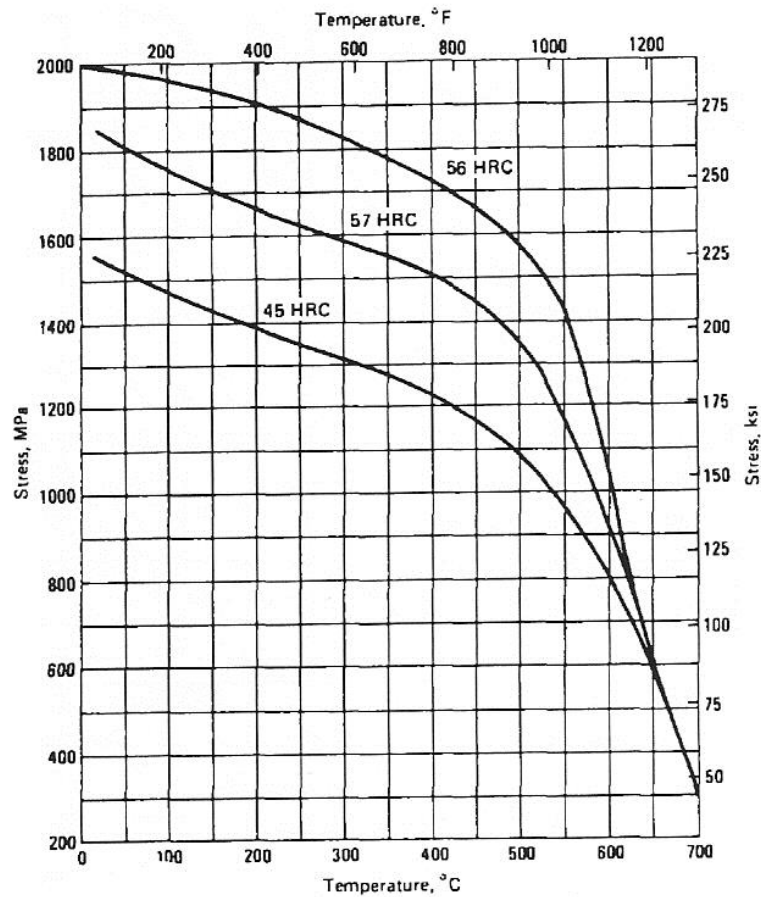


Fig. 2.7. Efecto de la temperatura sobre la resistencia.

Como se puede observar en la figura anterior, un incremento en la temperatura produce una disminución en los valores de la resistencia de este acero, siendo esta variación más apreciable a partir de 500°C.

Este comportamiento es parecido para los estados del acero con diferentes durezas. Ver **Tabla 2.10**.

Tabla 2.10: Efecto de la dureza y temperatura en los valores de impacto del ensayo Charpy en piezas con entalla en V.

Dureza HRC	J (a 25°C)	J (a 260°C)	J (a 540°C)	J (a 595°C)
54-55	18	24	27	-
48-49	24	38	42	41
42-44	31	58	64	-

Estas probetas Charpy han sido austenizadas a 1010°C durante 1 hora, seguido de un enfriamiento al aire y un doble revenido para obtener los valores de dureza indicados previamente al desbastado hasta su tamaño final.

- Relación entre la dureza y las propiedades mecánicas.

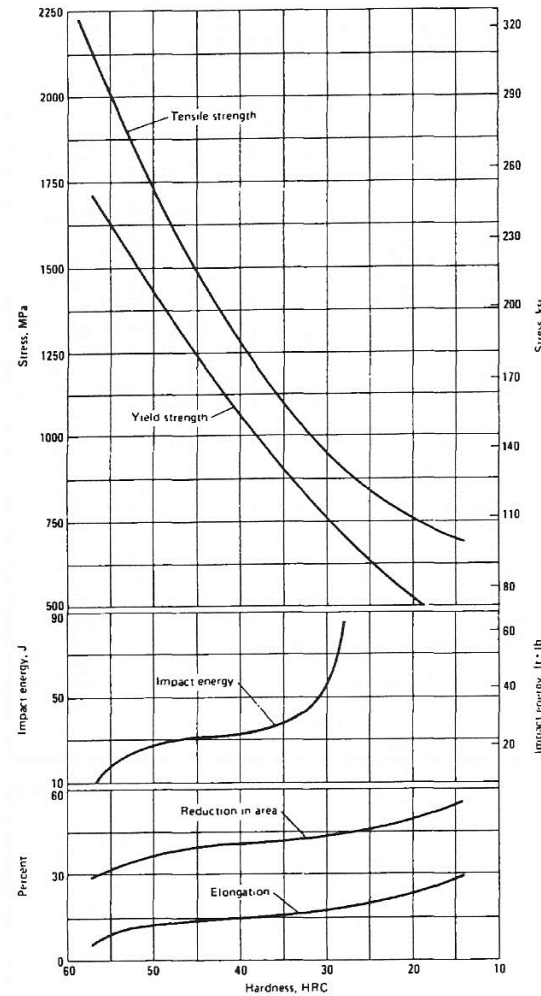


Fig. 2.8. Los ensayos de energía de impacto se realizaron con probetas Charpy y entalla en V. El alargamiento está medido sobre 50 mm y el límite elástico tiene un offset del 0,2%.

En esta figura se muestran las variaciones de las distintas propiedades mecánicas, como son la tensión a tracción, el límite elástico, la resistencia al impacto, la elongación y la reducción de área con la variación de la dureza del material. En el caso de la resistencia a tracción y del límite elástico, se observa un brusco descenso en los valores de ambas propiedades con la disminución de la dureza, todo lo contrario a lo que se observa con la elongación y la reducción de área, que es un suave incremento. Para la resistencia al impacto se observa otro tipo de comportamiento, que aumenta apreciablemente para una

disminución de los valores de dureza de 60 a 40 HRC y de manera casi exponencial para una disminución de 40 a 30 HRC.

2.6. Características y aplicaciones

El acero AISI H11/X38CrMoV5-1 es un acero al cromo para trabajo en caliente fácilmente endurecible al aire. Tiene buena resistencia al ablandamiento por calor por su contenido en cromo y la presencia de elementos formadores de carburos como el Mo, W y V. Posee un bajo contenido en C, que junto a la concentración total de aleantes favorece la tenacidad en las condiciones de dureza de trabajo entre 40 a 55HRC. Unas adiciones más elevadas de W y Mo provocarían un aumento de la resistencia a costa de la disminución de la tenacidad. El vanadio es añadido para aumentar la resistencia al desgaste erosivo a altas temperaturas, mientras que un incremento en el contenido en Si produce un mejor comportamiento frente a la oxidación a temperaturas de hasta 800°C.

La principal ventaja de este acero sobre otros aceros convencionales de alta resistencia es su capacidad para resistir el ablandamiento durante una continua exposición a temperaturas de hasta 540°C, y al mismo tiempo presentar una buena tenacidad y ductilidad a temperatura ambiente con resistencias de entre 1720 y 2070MPa. Además, debido a su capacidad para obtener un segundo endurecimiento, puede ser revenido a altas temperaturas con el consiguiente alivio de tensiones residuales, lo que es imprescindible para obtener una buena tenacidad y alta resistencia, como ya se ha mencionado.

Las aplicaciones más importantes de este acero son su empleo en la industria aeroespacial y como herramienta de trabajo en caliente, debido a su facilidad de conformado, un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo, una conductividad térmica admisible, una buena resistencia a la oxidación y corrosión, una tenacidad aceptable, y lo que es más importante, una elevada dureza y resistencia a choques térmicos, una buena estabilidad dimensional y una excelente resistencia al desgaste.

El término herramienta para trabajo en caliente se refiere a los diferentes útiles que se emplean en el conformado de materiales a elevada temperatura, como por ejemplo moldes para piezas metálicas o de plástico, moldes para la extrusión de fundidos y prensado en caliente.

Este acero se emplea de forma habitual en la fabricación de moldes y componentes para la fundición bajo presión de aleaciones de aluminio y otras aleaciones no ferrosas, como zinc, estaño y plomo, matrices para la extrusión de aleaciones de aluminio, latón y aleaciones de

magnesio y matrices y punzones para forja, incluyendo aplicaciones de recalcado en caliente e insertados. También es adecuado para el uso en moldes de inyección de termoplásticos no clorados, debido a su alto grado de pulido y para cuchillas para trabajo en caliente.

Al poseer este acero contenidos en carbono y aleantes lo suficientemente bajos, las herramientas de trabajo en caliente fabricadas con ellos pueden ser refrigeradas por agua en su uso en servicio sin que se produzca un agrietamiento.

Existen varias aleaciones estándar que se emplean actualmente como aceros de herramientas para trabajos en caliente como es esta serie de aceros AISI H10-H19, junto con algunas aleaciones comerciales más específicas. Los grados del acero AISI H11 y H13 son los que se utilizan más frecuentemente en la industria.

Generalmente, los aceros para trabajo en caliente empleados como moldes de forja están sometidos a unas condiciones muy severas de choques térmicos, cargas mecánicas y desgaste, lo que aumenta considerablemente el coste por desgaste del material. Los mecanismos de desgaste dependen de la composición química, la microestructura, el nivel de carga y las propiedades superficiales, al estar relacionado el desgaste prematuro con una combinación de choques térmicos y fenómenos de corrosión y erosión. La prevención de dicho daño está asociada con el nivel crítico de dureza que no debe exceder el de la aplicación en concreto. Por ejemplo, la dureza recomendada para los aceros de herramientas para trabajo en caliente se encuentra en el rango de 43-52HRC para moldes de extrusión, 44-50HRC para moldes de moldeo de aleaciones y 40-55HRC para moldes de forja.

Los principales requisitos de estos moldes después de someterse a un tratamiento térmico son elevada resistencia mecánica y térmica, elevada dureza, una buena estabilidad dimensional y una elevada tenacidad para poder soportar los choques térmicos y mecánicos junto con la acción erosiva de la inyección de las aleaciones lo que implica el intentar obtener también la mejor posible resistencia al desgaste.

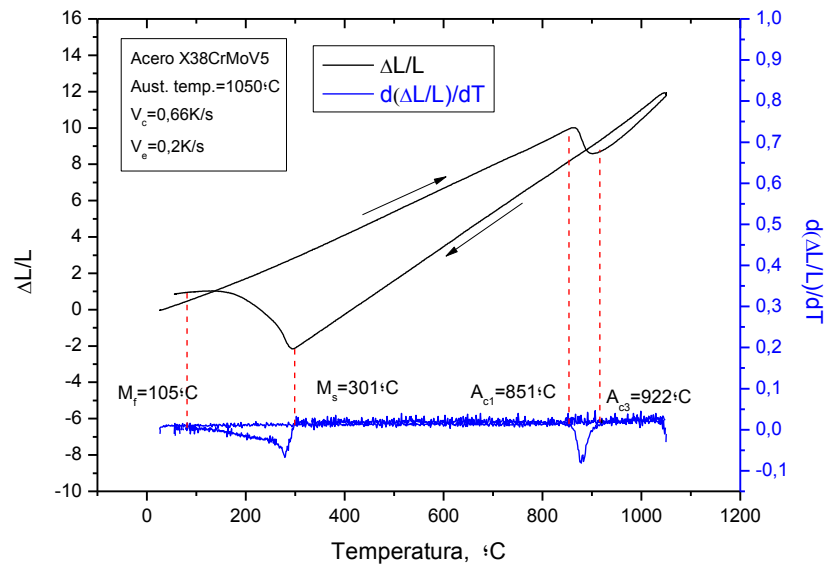
Por otra parte, en este tipo de aceros de trabajo en caliente, la relación entre los fenómenos de fatiga y la resistencia mecánica no es muy conocida. Esto se puede deber a la existencia de una alta densidad de dislocaciones y carburos secundarios presentes en la microestructura. Por ello, una ligera modificación en la composición o en el tratamiento térmico puede tener gran influencia en las propiedades mecánicas.

2.7. Conclusiones específicas

- El acero sometido a estudio posee una composición química que contiene le profiere una elevada templabilidad.
- Este acero se emplea principalmente con una microestructura martensítica revenida que presenta un compromiso entre una elevada dureza y una tenacidad aceptable.
- Este tipo de pieza se fabrica mediante un proceso de microfusión obteniéndose una microestructura típica de piezas moldeadas con presencia de microporos formados en el enfriamiento de la colada.
- Sería interesante poder obtener la misma pieza mediante un proceso de fabricación alternativo que limite o elimine la porosidad de las mismas procedente del proceso de moldeo, y de este modo mejorar considerablemente las propiedades mecánicas.

3

TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y DIAGRAMAS CCT



3. TRANSFORMACIÓN MARTENSÍTICA Y DIAGRAMAS CCT

3.1. Descripción general de la técnica de dilatometría

La dilatometría es una técnica que permite localizar y seguir las transformaciones que en estado sólido experimentan distintos materiales gracias a las variaciones de volumen que en general acompañan a tales cambios. Estas alteraciones de volumen pueden observarse en la variación de la longitud de las probetas normalizadas durante su calentamiento o enfriamiento, variación que es amplificada mediante unos dispositivos ópticos que incluyen los dilatómetros.

La magnitud de contracción o expansión medida depende de las características del material en sí. En la industria, es importante conocer el comportamiento de expansión térmica de diferentes materiales cuando están en contacto unos con otros para determinar las tensiones que deben soportar y el posible agrietamiento que puede derivarse.

La mayoría de los materiales pueden someterse a medidas de dilatometría incluyendo vidrios, cerámicos, resinas, polímeros y metales.

La técnica de dilatometría permite determinar las siguientes propiedades:

- Expansión térmica lineal y coeficiente de expansión térmica.
- Etapas de contracción y temperatura de sinterizado.
- Expansión volumétrica.
- Cambios en la densidad.
- Temperatura de transición vítrea.
- Punto de ablandamiento dilatométrico.
- Transiciones de fase.
- Influencia de aditivos en los materiales.
- Estudios cinéticos.
- Medidas de acuerdo a normas internacionales, entre ellas:

- BS7030:1998, ISO 7991:1987, Método para la determinación del coeficiente de expansión lineal libre del vidrio.
- BS 1902-3.13:1996, ISO 12678-2:1996, Método de ensayo de materiales refractarios. Propiedades generales y de textura. Medidas dimensionales y de defectos externos en ladrillos refractarios.

Actualmente existen varios tipos de dilatómetros:

- Dilatómetros capacitivos: Poseen un condensador con una placa paralela fija y otra móvil. Cuando la longitud de la muestra cambia, también lo hace la placa móvil, cambiando la distancia entre las placas. La capacitancia es inversamente proporcional a la distancia. Se pueden detectar cambios de 10 picómetros.
- Dilatómetros de varilla de empuje: Una varilla transfiere la expansión térmica a una galga de deformación que mide el desplazamiento. Se pueden acoplar a un horno para ver los cambios de fases “in situ”. Al someter a los cambios de temperatura al portamuestras y a la varilla de empuje, así como a la muestra, es posible medir la expansión sufrida. La señal que resulta del dilatómetro es la suma de los cambios de longitud de la muestra, del portamuestras y de la varilla de empuje, con lo cual hay que convertir el valor relativo obtenido en desplazamiento real. Para ello, hay dos métodos: usar unos datos tabulados de expansión para el portamuestras o usar una curva de corrección. Este último método suele ser más preciso.
- Dilatómetros “lasers” de alta resolución: Con este tipo de dilatómetros se obtienen los resultados de medidas más precisas. La resolución puede llegar a los picómetros. Se obtienen medidas absolutas con lo cual no es necesaria una calibración.
- Dilatómetros ópticos: Generalmente se usan para medir variaciones en dimensiones en el rango de 25 a 1400°C. Es posible registrar los cambios de dimensiones mediante un método de no contacto con la muestra, empleando una cámara de captura de imágenes en función de la contracción o expansión de la muestra y con una resolución de unas 70 μm por pixel. Se suele utilizar para realizar medidas con materiales frágiles, polímeros y cerámicos.

Para las medidas de expansión volumétricas de líquidos se emplean dilatómetros de volumen y para las medidas de dilatometría en gases se utiliza un termómetro de gases, ya

que en este caso, la presión juega un papel importante en la expansión y contracción de gases.

En el caso del estudio de los aceros, la aceleración o deceleración en la velocidad con que cambia la longitud de la muestra respecto a la temperatura, así como el cambio de sentido de las dilataciones o contracciones permiten determinar las temperaturas a las que tienen lugar las transformaciones de fase del acero.

Las dilataciones o contracciones tienen lugar debido a las diferentes estructuras cristalinas en las que se transforma el Fe y las distintas fases en la que se transforma el acero durante el calentamiento o enfriamiento [Reed-Hill71] [Gladman97] [Titorov07] [Sleeswyk66].

Estas fases son las siguientes:

- Ferrita (α): Es una fase con una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) con un parámetro de red $a = 0.2861\text{nm}$. Es estable desde la temperatura ambiente hasta 910°C en hierro puro. Posee dos átomos por celda y un n° de coordinación de 8.

- Austenita (γ): Es una fase con una red cúbica centrada en las caras (FCC) con un parámetro de red que depende de los elementos de aleación del acero según la siguiente relación:

$$a = 0,3571 + 0,0033C + 0,000095Mn - 0,0002Ni - 0,0006Cr + 0,0031Mo + 0,00018V \text{ (nm)}$$

Es estable entre 910°C y 1394°C en hierro puro. Posee cuatro átomos por celda y un n° de coordinación de 12.

- Ferrita (δ): Es una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y es estable entre 1394°C y 1538°C (punto de fusión) en hierro puro.

- Martensita (α'): Es una fase con red tetragonal y cuyos parámetros de red vienen dados en función del contenido en C, de la siguiente manera:

$$c = 0,2861 + 0,0116 (\%C) \text{ nm}$$

$$a = 0,2861 - 0,0013 (\%C) \text{ nm}$$

- Austenita con carbono disuelto (γ): Presenta una red cúbica centrada en las caras (FCC), con un parámetro de red que aumenta con la concentración de carbono:

$$a = 0,3548 + 0,0044 (\%C) \text{ nm}$$

- Cementita (Fe_3C): Posee una red ortorrómbica con los siguientes parámetros:

$a = 0,4525 \text{ nm}$

$b = 0,5088 \text{ nm}$

$c = 0,6741 \text{ nm}$

- Perlita: Es la fase formada por ferrita (FCC) laminar + cementita (ortorrómbica) laminar.

- Bainita: Es la fase formada por ferrita (BCC), normalmente en forma de agujas y cementita con diferentes formas (placas, nódulos, etc).

3.2. Equipo y condiciones experimentales

El equipo de dilatometría utilizado en este estudio es un modelo Adamel DT-100 que permite realizar tanto el calentamiento como el enfriamiento de las muestras a una velocidad constante previamente programada y cuyas características principales son las siguientes (**Fig. 3.1**) [García de Andrés98]:

- Temperatura de trabajo mínima de -150°C y máxima de 1350°C .

- Atmósfera: $\pm 0,987 \times 10^{-2} \text{ atm}$, en vacío o gas helio.

- Velocidad de calentamiento mínima de $0,003 \text{ K/s}$ y máxima de 200 K/s

- Velocidad de enfriamiento mínima de $0,003 \text{ K/s}$ y máxima de 500 K/s .

En este modelo de dilatómetro, las variaciones dimensionales de la muestra se transmiten mediante una varilla de empuje de sílice amorfa y se miden con un sensor LVDT (“linear variable differential transformer”) en una cámara con atmósfera inerte o vacío.

Este dilatómetro está equipado con un horno para llevar a cabo el proceso de calentamiento, donde la potencia irradiada por dos lámparas con filamento de wolframio se focaliza en la muestra por medio de un reflector bi-elíptico. La temperatura se mide mediante un termopar tipo K (Chromel-Alumel) de 0.1 mm de diámetro soldado a la muestra.

El enfriamiento de la muestra se lleva a cabo soplando un flujo de He gas directamente sobre la superficie de la misma. La velocidad de flujo del gas durante el enfriamiento se controla mediante una servoválvula.

La excelente eficiencia de la transmisión de calor y la baja inercia térmica del sistema aseguran que las velocidades de calentamiento y enfriamiento permanezcan constantes.



Fig. 3.1. Dilatómetro empleado en las medidas.

Para la determinación de las temperaturas críticas de transformación de fase y la construcción de los diagramas de transformación-tiempo-temperatura en el acero X38CrMoV5-1 se realizaron ensayos de dilatometría con una velocidad de calentamiento fija desde una temperatura de austenización propia de los tratamientos térmicos y diferentes velocidades de enfriamiento.

Las probetas para los ensayos dilatométricos fueron mecanizadas de piezas recocidas a 1000°C durante 1 hora y enfriadas en el mismo horno. La microestructura resultante fue completamente bainítica cuya dureza correspondiente es de 25 HRC (**Fig. 3.2**). De acuerdo con el diagrama de equilibrio Fe-C y la composición química del acero X38CrMoV5-1, especialmente su contenido de C (0,35%), de Cr (5,2%) y de Mo(1,2%), la cantidad de cementita (Fe_3C) transformada es de aproximadamente 4,8%. La bainita transformada es de tipo “bainita superior”, constituida por laminillas de ferrita y carburos de hierro (cementita), formando “paquetes” que se caracterizan por la misma orientación de las laminillas. En la bainita superior, a diferencia de la “bainita inferior”, la cementita se forma entre las laminillas de ferrita, cuya forma puede ser redondeada, o placas o en formas más alargadas como en el presente caso. En la bainita superior no se encuentra cementita en el

interior de las laminillas de ferrita, ya que su transformación tiene lugar a temperaturas relativamente altas donde la difusión del C es todavía suficiente para ser expulsado de las laminillas de ferrita que se van formando.

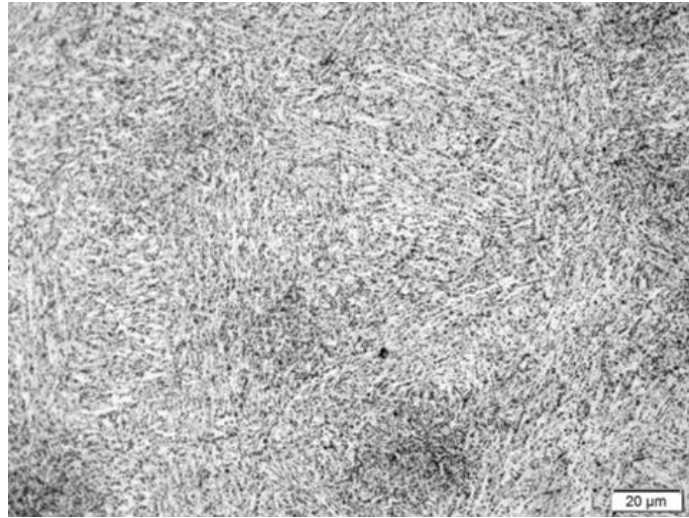


Fig. 3.2. Microestructura bainítica obtenida por recocido a 1000°C/1h.

De una cuña en estado de recocido se mecanizaron probetas cilíndricas con una longitud de 12 mm y un diámetro de 2 mm.

- Se identificaron las probetas mecanizadas.
- Antes del ensayo se aplicó un vacío de 10^{-5} MPa, que se mantuvo durante la etapa de calentamiento y mantenimiento. El enfriamiento se realizó en una atmósfera protectora de helio.
- Las condiciones de ensayo fueron:
 - Velocidad de calentamiento: 40°C/min
 - Intervalos de velocidades de enfriamiento: desde 0,01 a 500 K/s
 - Temperatura de austenización: 1050°C
 - Tiempo de austenización: 2 minutos

3.3. Resultados de dilatometría.

3.3.1 Diagramas CCT

Las temperaturas de transformación de fase en calentamiento y enfriamiento se determinan a partir de los cambios de pendiente en la curva dilatométrica-dilatación-compresión en función de la temperatura con la ayuda de la función derivada primera.

Dado que es preferible la transformación en enfriamiento continuo que la transformación isotérmica, siempre que se consigan los mismos objetivos, los diagramas de enfriamiento continuo CCT (continuous cooling transformation) representan una herramienta útil para estudiar la transformación martensítica en función de la velocidad de enfriamiento, entre otras variables.

Las **Figs. 3.3-3.15** muestran varios ejemplos de curvas dilatométricas de calentamiento y enfriamiento determinadas en las condiciones que se muestran en las mismas. El análisis de las curvas de calentamiento y enfriamiento se realiza por separado dibujando las curvas derivadas que ayudan a mejorar la precisión con la que se determinan los cambios de pendiente y por tanto, las temperaturas de transformación de fase. Como el objetivo es trazar el diagrama de transformación en enfriamiento continuo, la velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización fueron las mismas para todas las muestras, 40°C/min y 1050°C/2min, respectivamente.

Los cambios de pendiente tienen lugar a temperaturas distintas de acuerdo con la velocidad de enfriamiento, ya que las fases transformadas a partir de la austenita que se enfría van cambiando. Cuando la velocidad de enfriamiento es muy lenta, las fases transformadas se aproximan a las de equilibrio, es decir, ferrita, perlita y algo de bainita. A medida que va aumentando la velocidad de enfriamiento, la fase que va apareciendo es la martensita.

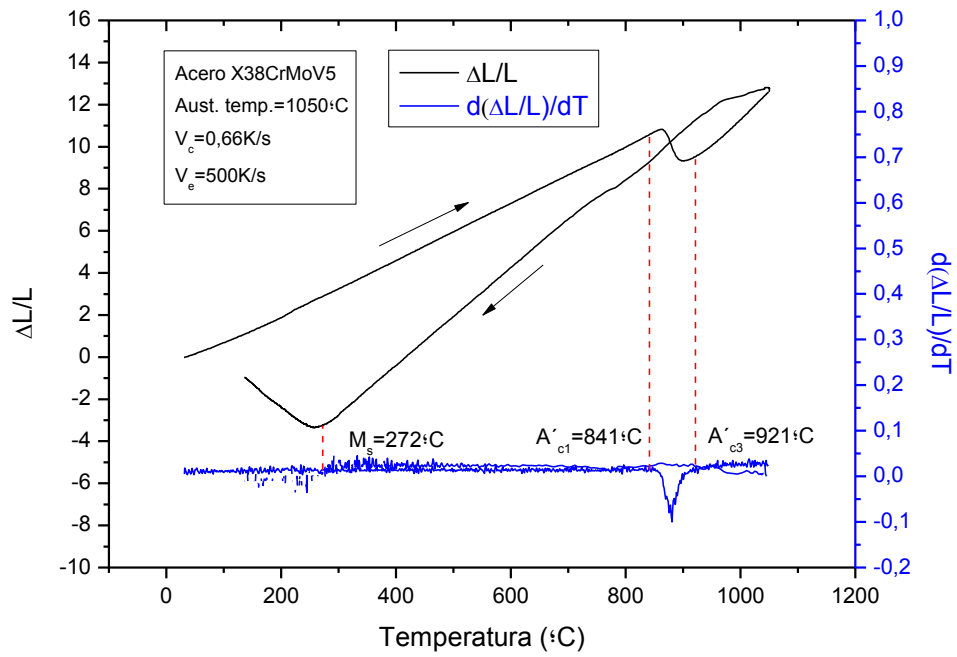


Fig. 3.3. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 1. ($V_e=500\text{K/s}$)

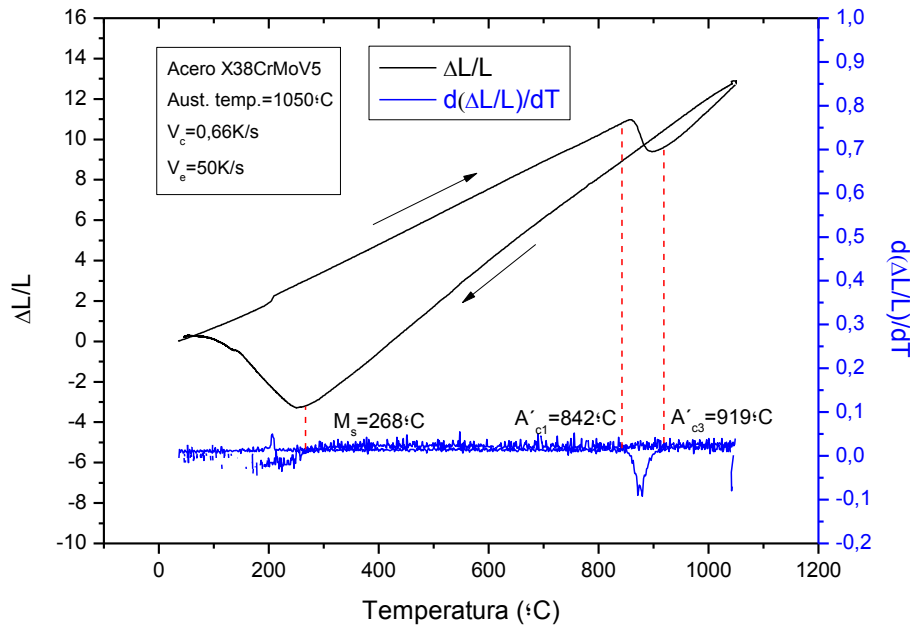


Fig. 3.4. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 2. ($V_e=50\text{K/s}$)

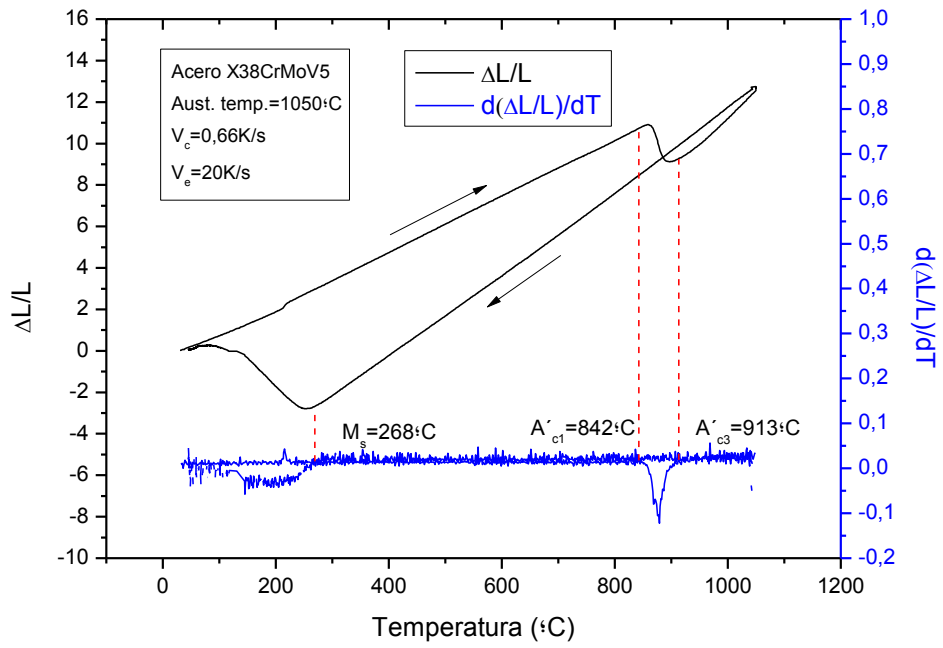


Fig. 3.5. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 3. ($V_e = 20\text{K/s}$)

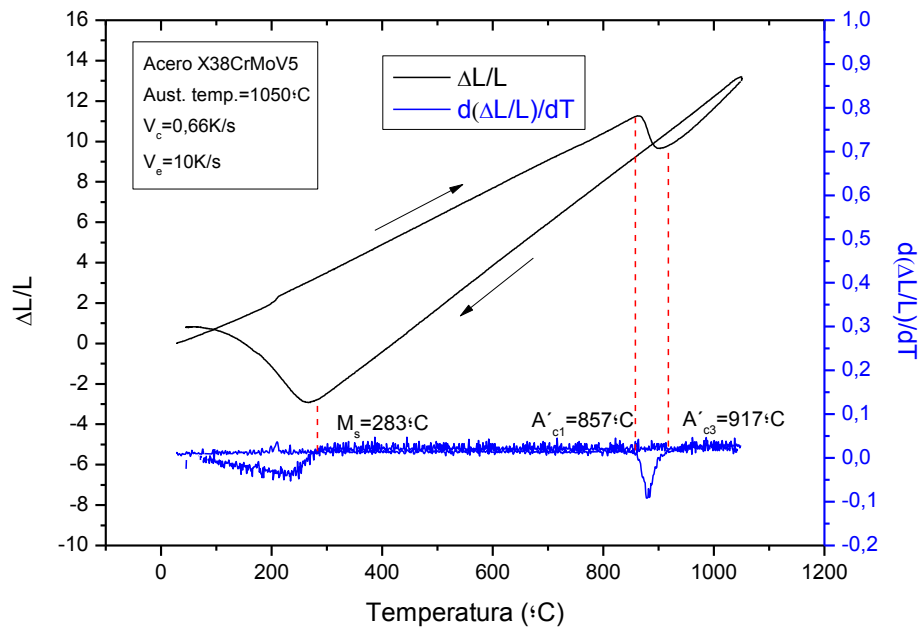


Fig. 3.6. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 4. ($V_e = 10\text{K/s}$)

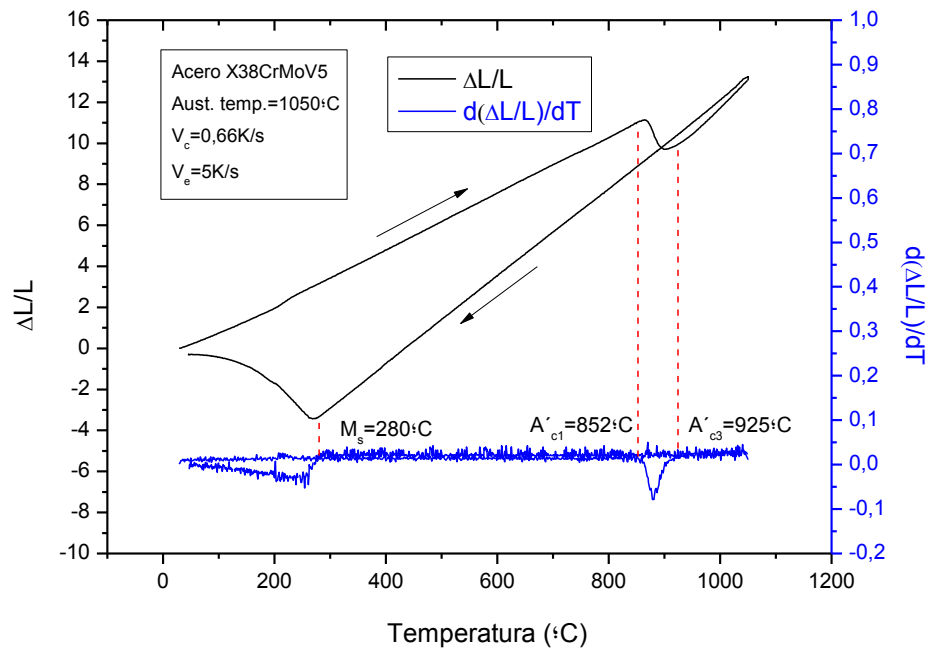


Fig. 3.7. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 5. ($V_e=5\text{K/s}$)

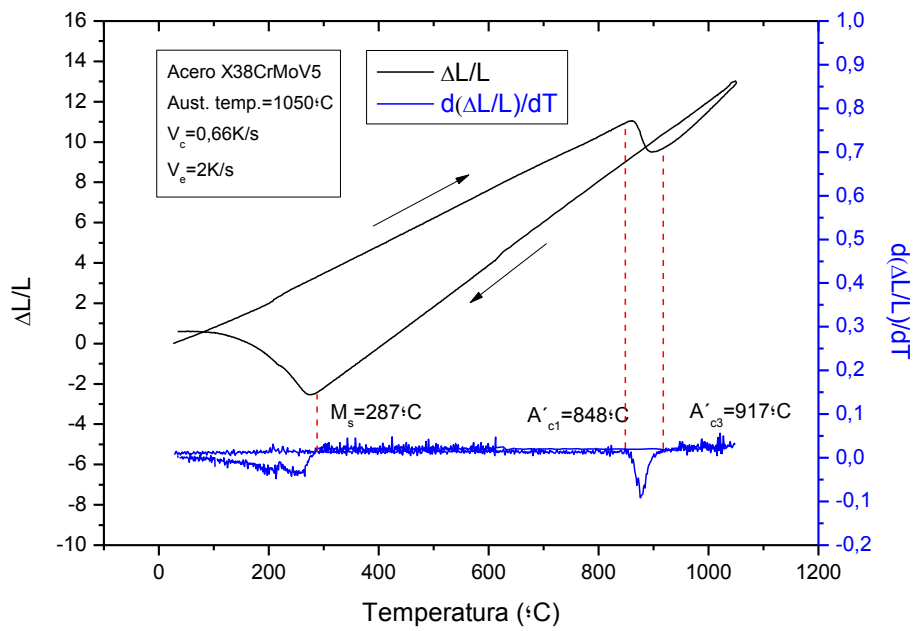


Fig. 3.8. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 6. ($V_e=2\text{K/s}$)

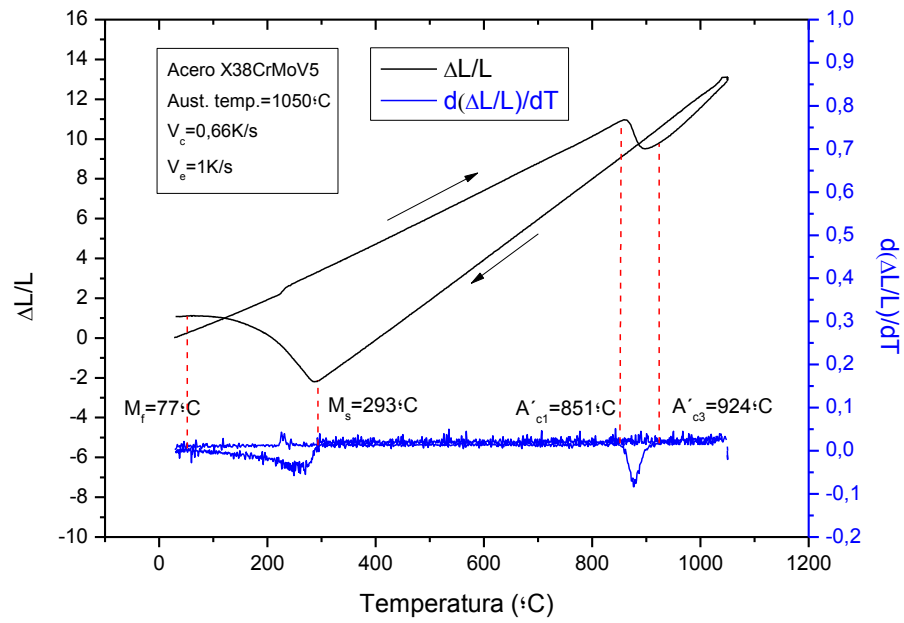


Fig. 3.9. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 7. ($V_e=1\text{K/s}$)

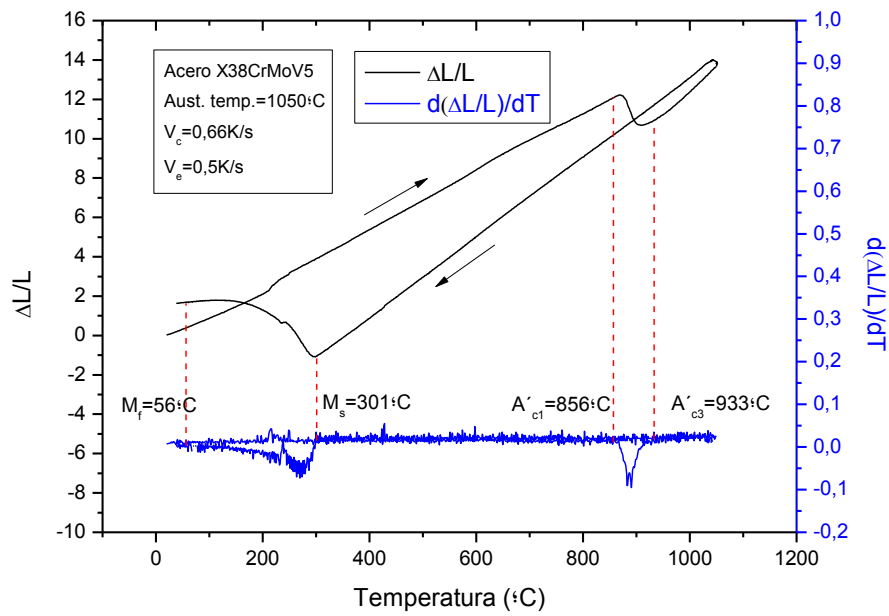


Fig. 3.10. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 8. ($V_e=0,5\text{K/s}$)

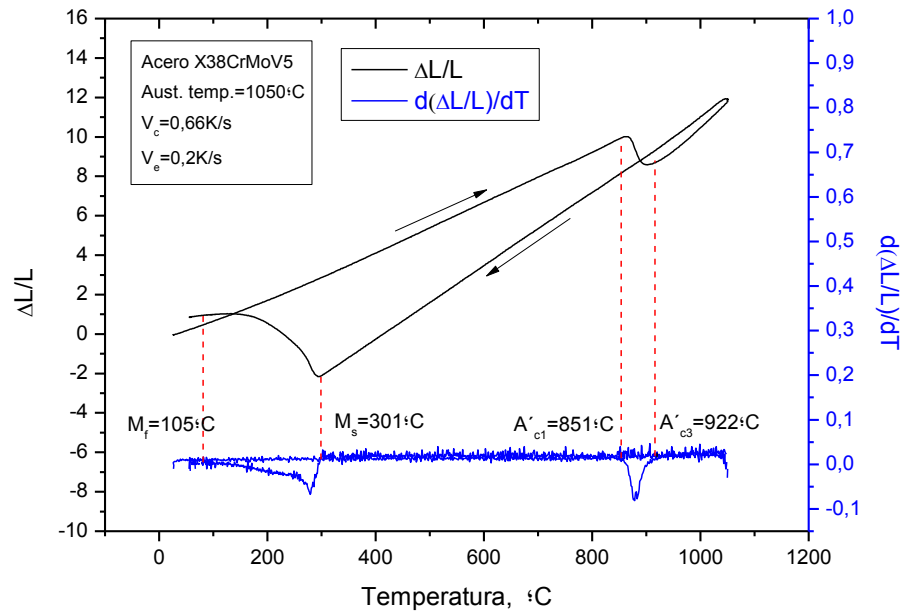


Fig. 3.11. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 9. ($V_e=0,2\text{K/s}$)

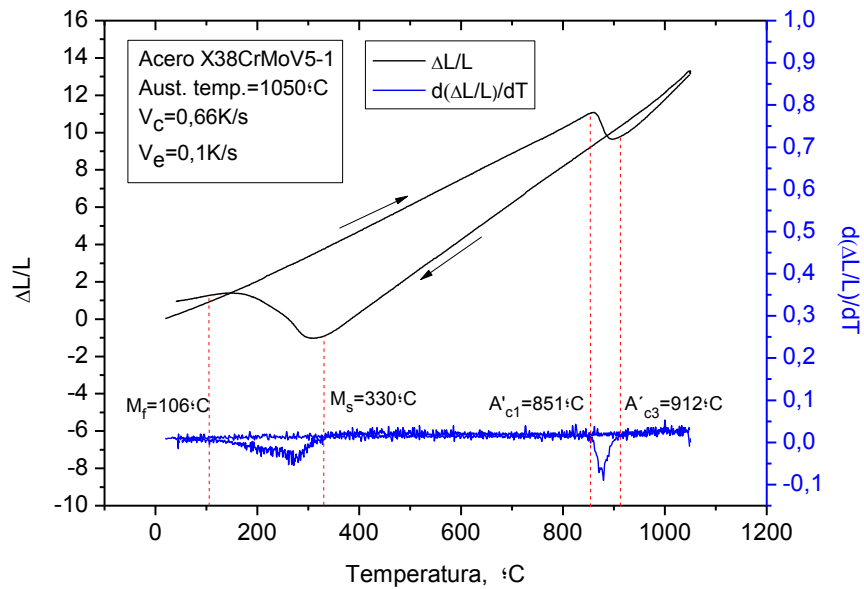


Fig.3.12. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 10. ($V_e=0,1\text{K/s}$)

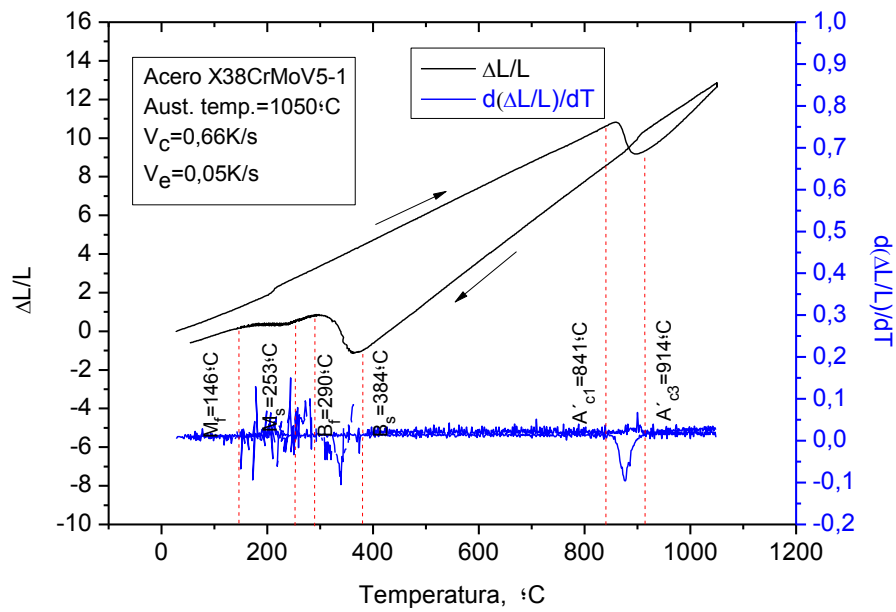


Fig.3.13. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 11. ($V_e=0,05\text{K/s}$)

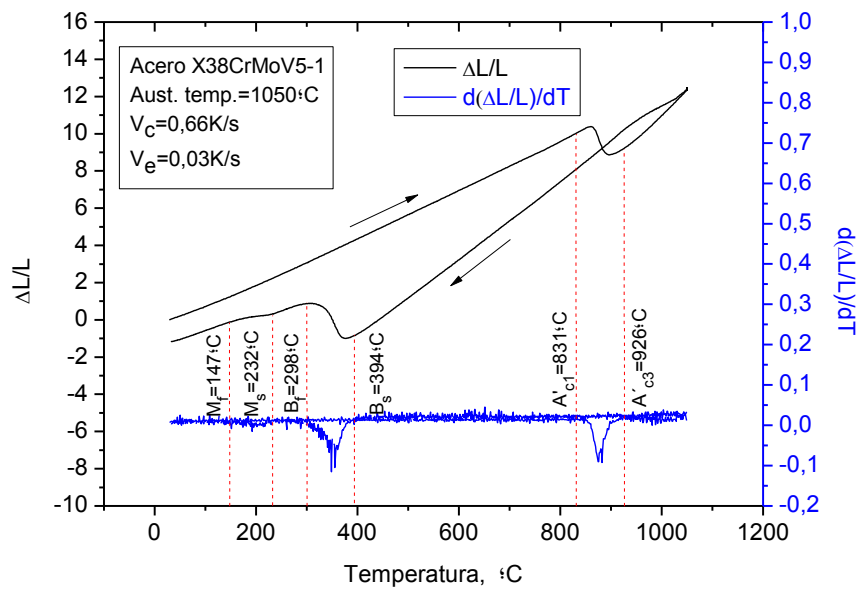


Fig.3.14. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 12. ($V_e=0,03\text{K/s}$)

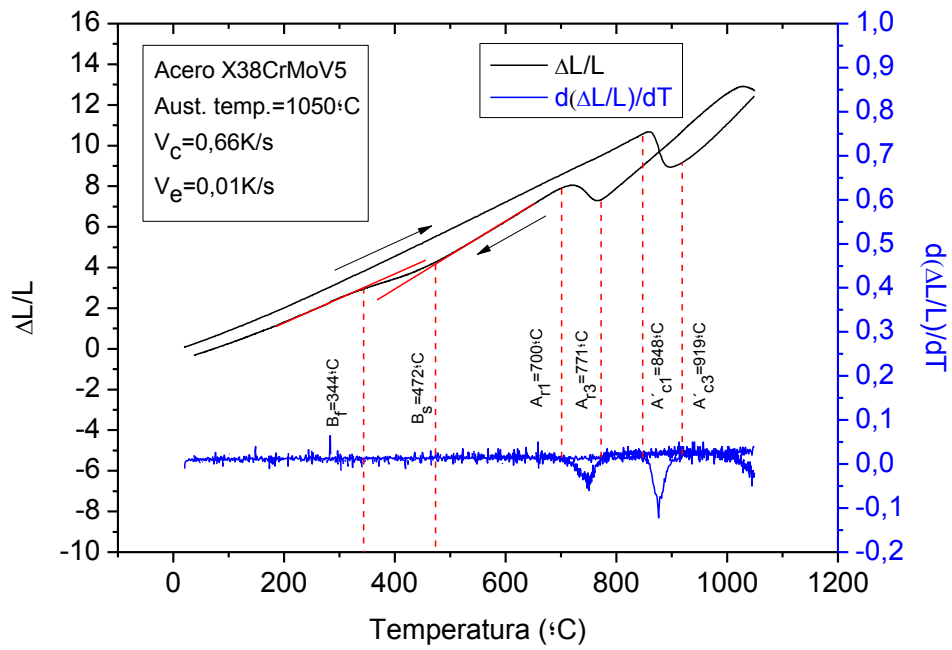
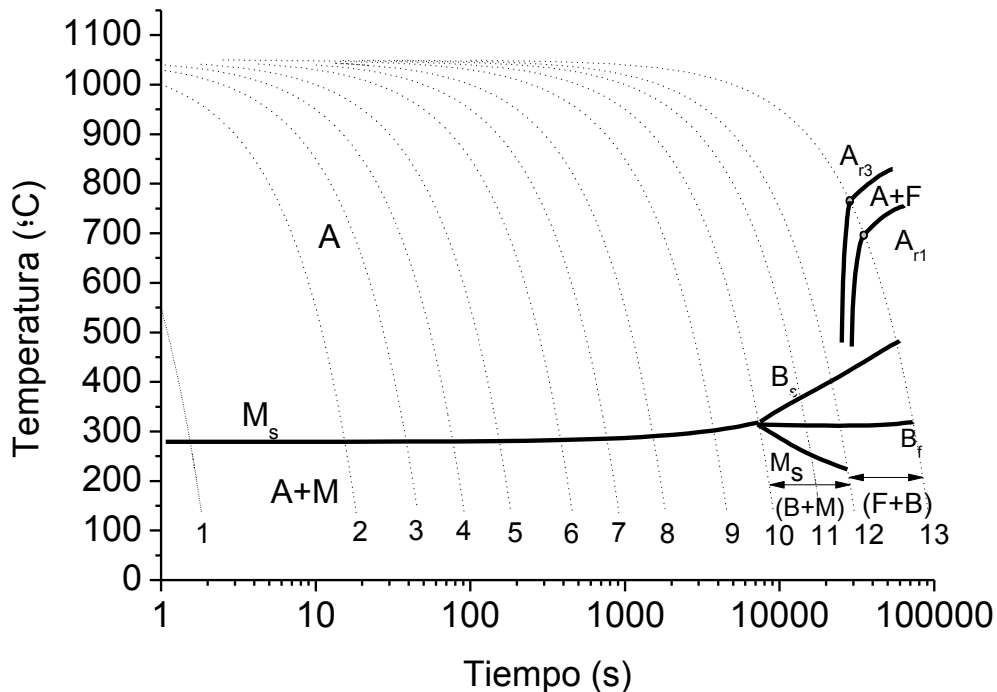


Fig.3.15. Curva de calentamiento y enfriamiento y derivada primera de la muestra 13. ($V_e=0,01\text{K/s}$)

A partir de las curvas dilatométricas y sus derivadas, se dibuja el diagrama CCT para el acero estudiado (**Fig. 3.16**). También se midieron las durezas de todas las muestras estudiadas, y se puede observar en la tabla anexa a la **Fig. 3.16**.



Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ve (K/s)	500	50	20	10	5	2	1	0.5	0.2	0.1	0.05	0.03	0.01
HRC	62	59-60	62	62	59-60	62	59	58-59	59	59	54	54	47

Fig. 3.16. Diagrama CCT del acero estudiado.

De las curvas dilatométricas se observa que durante el calentamiento la temperatura Ac_1 no ha sido determinada, ya que la cantidad de cementita (4,8%) presente en la bainita no ha sido suficiente para ser detectada durante su transformación en núcleos de austenita, lo que debe ocurrir a temperaturas próximas a la temperatura de equilibrio Ac_1 del diagrama Fe-C. Teniendo en cuenta que los elementos de aleación Cr y Mo contribuyen a incrementar ligeramente el valor teórico de Ac_1 (723°C), la curva dilatométrica de calentamiento tendría que haber proporcionado una temperatura de transformación Ac_1 algo superior a la temperatura teórica. Por otra parte, la velocidad de calentamiento aplicada (0,66 K/s) se aleja de las condiciones de equilibrio y esto contribuye a que la hipotética temperatura Ac_1 fuese también superior. Sin embargo, en lugar de obtener la temperatura eutectoide Ac_1 se ha obtenido una falsa temperatura que denominaremos en adelante como $A'c_1$, y que

representa el comienzo de la transformación desde ferrita a austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$). La temperatura $A'c_1$ determinada en todos los ensayos es muy superior a la teórica Ac_1 de 723°C , lo que se explica si se tiene en cuenta el balance de energías y la cinética de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ (**Fig. 3.17**) [Bhadeshia92].

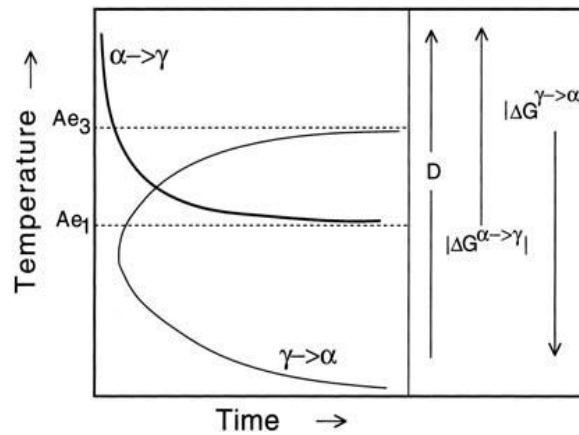


Fig. 3.17. Diagramas TTT de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ y la inversa $\alpha \rightarrow \gamma$ en aceros.

En la **Tabla 3.1** se recogen las temperaturas $A'c_1$ y $A'c_3$ para todas las muestras, aunque no debe olvidarse que dichas temperaturas serán siempre mayores que las temperaturas de equilibrio correspondientes, ya que la velocidad de calentamiento es relativamente alta, lo que supone un alejamiento de las condiciones de equilibrio.

Tabla 3.1: Temperaturas $A'c_1$ y $A'c_3$ del acero estudiado.

Muestra	$A'c_1$ ($^\circ\text{C}$)	$A'c_3$ ($^\circ\text{C}$)
1	841	921
2	842	919
3	842	913
4	857	917
5	852	925
6	848	917
7	851	924
8	856	933
9	851	922
10	851	912
11	841	912
12	831	926
13	848	919

3.3.2. Análisis de microestructuras y durezas

Siguiendo los objetivos de este trabajo la transformación más interesante a estudiar es la martensítica y por tanto, resulta apropiado delimitar las velocidades de enfriamiento que garantizan la obtención de una estructura martensítica como única o casi única microestructura del acero.

Las siguientes ecuaciones relacionan la temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s) con el contenido en % en peso de elementos aleantes:

$$M_s \text{ (K) [Payson44]} = 772 - 316,7C - 33,3Mn - 11,1Si - 27,8Cr - 16,7Ni - 11,1Mo - 11,1W$$

$$M_s \text{ (K) [Grange45]} = 811 - 361C - 38,9Mn - 38,9Cr - 19,4Ni - 27,8Mo$$

$$M_s \text{ (K) [Steven56]} = 834,2 - 473,9C - 33Mn - 16,7Cr - 16,7Ni - 21,2Mo$$

$$M_s \text{ (K) [Andrews65]} = 812 - 423C - 30,4Mn - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo$$

$$M_s \text{ (K) [Andrews65]} = 785 - 453C - 16,9Ni - 15Cr - 9,5Mo + 217C^2 - 71,5CMn - 67,6CCr$$

$$M_s \text{ (}^\circ\text{C) [Andrews56]} = 539 - 423C - 30,4Mn - 12,1Cr - 17,7Ni - 7,5Mo$$

$$M_s \text{ (}^\circ\text{C) [Apraiz61]} = 500 - 350C - 40Mn - 35V - 20Cr - 17Ni - 10Cu - 10Mo - 5W + 15Co + 30Al$$

La **Tabla 3.2** muestra los valores calculados empleando las expresiones anteriores. La aproximación concluye que las expresiones propuestas por Steven y Andrews predicen aceptablemente el valor de M_s de comienzo de la transformación martensítica.

Tabla 3.2: Valores de M_s calculados teóricamente.

Autor	M_s calculado ($^\circ\text{C}$)
Payson	204
Grange	159
Steven	269
Andrews	305
Andrews	156
Andrews	306
Apraiz	235

La **Tabla 3.3** muestra un análisis de las microdurezas en correspondencia con la microestructura y las velocidades de enfriamiento y puede apreciarse como la dureza cambia de forma significativa al cambiar la microestructura.

La dureza desciende desde la martensita, que es la microestructura más dura, pasando por la bainita de dureza media/alta, hasta llegar a la ferrita y perlita que es la más blanda.

Existe alguna singularidad en la medida de dureza de alguna probeta (I y L) pero puede deberse a la presencia de porosidad en la matriz del acero, en el caso de la muestra L o la presencia de zonas ricas en precipitados con más dureza que la matriz, en el caso de la muestra I.

La conversión de las microdurezas Vickers a Rockwell C se realizó mediante la Norma ASTM E140-12b. El valor de la medida mostrado se obtiene como media de tres medidas realizadas en cada muestra.

Tabla 3.3: Microestructuras, durezas y velocidades de enfriamiento de las muestras estudiadas.

MUESTRA	VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO (K/s)	MICROESTRUCTURA	HV	HRC
1	500	Martensita	755	62
2	50	Martensita	680	59-60
3	20	Martensita	740	62
4	10	Martensita	740	62
5	5	Martensita	681	59-60
6	2	Martensita	747	62
7	1	Martensita	667	59
8	0,5	Martensita	660	58-59
9	0,2	Martensita	670	59
10	0,1	Martensita	680	59
11	0,05	Bainita+ Martensita	575	54
12	0,03	Bainita+ Martensita	575	54
13	0,01	Ferrita+ Bainita+ Perlita+Martensita	473	47

Las transformaciones observadas se pueden dividir en dos categorías: las que corresponden a transformaciones en las que han intervenido procesos de difusión, como la ferrita y la perlita, y las que son adifusionales, como son las transformaciones bainíticas y martensíticas.

Las transformaciones de ferrita y perlita tienen lugar a altas temperaturas y en las micrografías pueden distinguirse fácilmente.

Las transformaciones sin intervención de procesos de difusión se producen mediante un movimiento coordinado de los átomos de la red. La bainita se transforma a temperaturas superiores que la martensita y está compuesta por placas o agujas de ferrita y partículas de cementita. Una subunidad de bainita nuclea en un borde de grano austenítico y crece hasta que su desarrollo se ve frenado por la deformación plástica de la austenita. A continuación, nuevas subunidades nuclean en la punta de la anteriormente formada, desarrollándose así una estructura de pluma a medida que el proceso continúa. A diferencia de la martensita, el carbono debe difundir en la austenita durante la nucleación, aunque los núcleos posteriormente se desarrollen en subunidades que crecen adifusionalmente.

La martensita es la microestructura que se alcanza cuando las velocidades de enfriamiento son altas y corresponde a una solución sólida supersaturada de carbono en ferrita. Los átomos de carbono se ordenan de tal manera que la estructura cristalina se distorsiona, pasando a ser de cúbica centrada en el cuerpo (BCC) a tetragonal centrada en el cuerpo (BCT). La estructura de agujas de martensita también se desarrollan en paquetes con una misma orientación, pero en este caso hay agujas que presentan un alto ángulo de desorientación [Honeycombe95].

Las microestructuras obtenidas en el análisis dilatométrico de acuerdo con las diferentes condiciones de los ensayos (**Tabla 3.3**) fueron analizadas por microscopía óptica, utilizando un microscopio óptico Leica MEF4. Ver **Fig. 3.18**. La microestructuras fueron preparadas metalográficamente (embutición en baquelita conductora, desbaste y pulido). Para revelar de manera óptima la microestructura de las muestras observadas se probaron diferentes ataques metalográficos, siendo el ataque denominado Vilella con el que mejor resultados se obtenía. Este ataque consiste en 1 gramo de ácido pícrico, 5 ml de ácido hipoclorhídrico y 95 ml de etanol.

En las **Figs. 3.19-3.31** se pueden observar las microestructuras obtenidas mediante microscopía óptica para las muestras del acero sometidas al ensayo de dilatometría utilizando distintas velocidades de enfriamiento. Una caracterización más exhaustiva de las microestructuras se llevará a cabo en el capítulo 5 de este trabajo.



Fig. 3.18. Microscopio Óptico Leica MEF4

La muestra 1, que se observa en la **Fig. 3.19**, corresponde a una velocidad de enfriamiento de 500K/s. Esta muestra presenta un valor de dureza de 62 HRC y su microestructura es más fina que las demás, siendo una matriz martensítica con ligera porosidad y la presencia de numerosos precipitados redondos y de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder con inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder con TiN.

En el siguiente grupo de micrografías (**Figs. 3.20-3.22**), que corresponden a velocidades de enfriamiento de 50, 20 y 10K/s se observa que la microestructura es muy similar entre ellas, mostrando una matriz martensítica con los diversos precipitados ya comentados en el grupo anterior, junto con una ligera porosidad localizada en los espacios interdendríticos. El valor de dureza es de 62 HRC para las muestras 3 y 4, mientras que en la muestra 2 es de 59-60 HRC, posiblemente debido a que las medidas se hayan realizado en una zona con porosidad.

Las muestras 5, 6 y 7 mostradas en las **Figs. 3.23 a 3.25** corresponden a enfriamientos realizados con velocidades de 5, 2 y 1 K/s, respectivamente. Todas ellas poseen una microestructura dendrítica similar debido al proceso de fabricación por moldeo y donde

se acumulan los diversos precipitados en los espacios interdendríticos. La matriz martensítica presenta numerosos precipitados redondos y de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anarajada y poligonales que podrían corresponder a TiN. La muestra 6 posee una singularidad en el valor de dureza, ya que es de 62 HRC, cuando la dureza de las muestras 7 y 5 es de 59-60HRC. Es posible que dicha singularidad corresponda a varias medidas realizadas en zonas ricas en precipitados que poseen mayor dureza que la matriz martensítica.

El siguiente grupo de micrografías (**Figs. 3.26-3.28**) corresponden con varias zonas de las muestras 8, 9 y 10 que han sido enfriadas a una velocidades de 0,5, 0,2 y 0,1 K/s, respectivamente. Todas ellas presentan un diagrama dilatométrico similar y una microestructura que consiste en una matriz de martensita con presencia de porosidad localizada en los espacios interdendríticos, donde también se observan numerosos precipitados redondos y de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anarajada y poligonales que podrían corresponder a TiN. Los valores de dureza se sitúan entre los 58 y 59 HRC, siendo valores muy uniformes.

Las muestras 11 y 12 corresponden a las muestras enfriadas a velocidades de 0,05 y 0,03 K/s respectivamente. Ambas microestructuras se observan en las **Figs. 3.29 y 3.30** respectivamente y consisten en una matriz de bainita y martensita con restos de la estructura dendrítica de colada, así como la presencia de porosidad y segregaciones. En los espacios interdendríticos, se observan pequeños precipitados redondos y otros precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo), alguna inclusión de sulfuro de manganeso con forma redondeada y de tonalidad grisácea, y otros de tonalidad anarajada y poligonales que podrían corresponder a TiN. El valor de la dureza es de 54 HRC, idéntica para ambas muestras.

Las micrografías de la muestra 13 que se observan en la **Fig. 3.31**, corresponden a la velocidad más lenta de enfriamiento, es decir, 0,01 K/s, dando como resultado un valor de dureza de 47 HRC aproximadamente y observándose una microestructura de ferrita, bainita y perlita. La matriz presenta una ligera porosidad y algunos precipitados poligonales de color anaranjado de posiblemente TiN. El valor de dureza indica la presencia de martensita, aunque no se observe su formación en los diagramas de dilatometría.

Los diagramas dilatométricos son muy similares para las muestras 1-7, lo que coincide con los valores de dureza obtenidos y las microestructuras observadas, siendo éstas últimas más finas a medida que se aumenta la velocidad de enfriamiento.

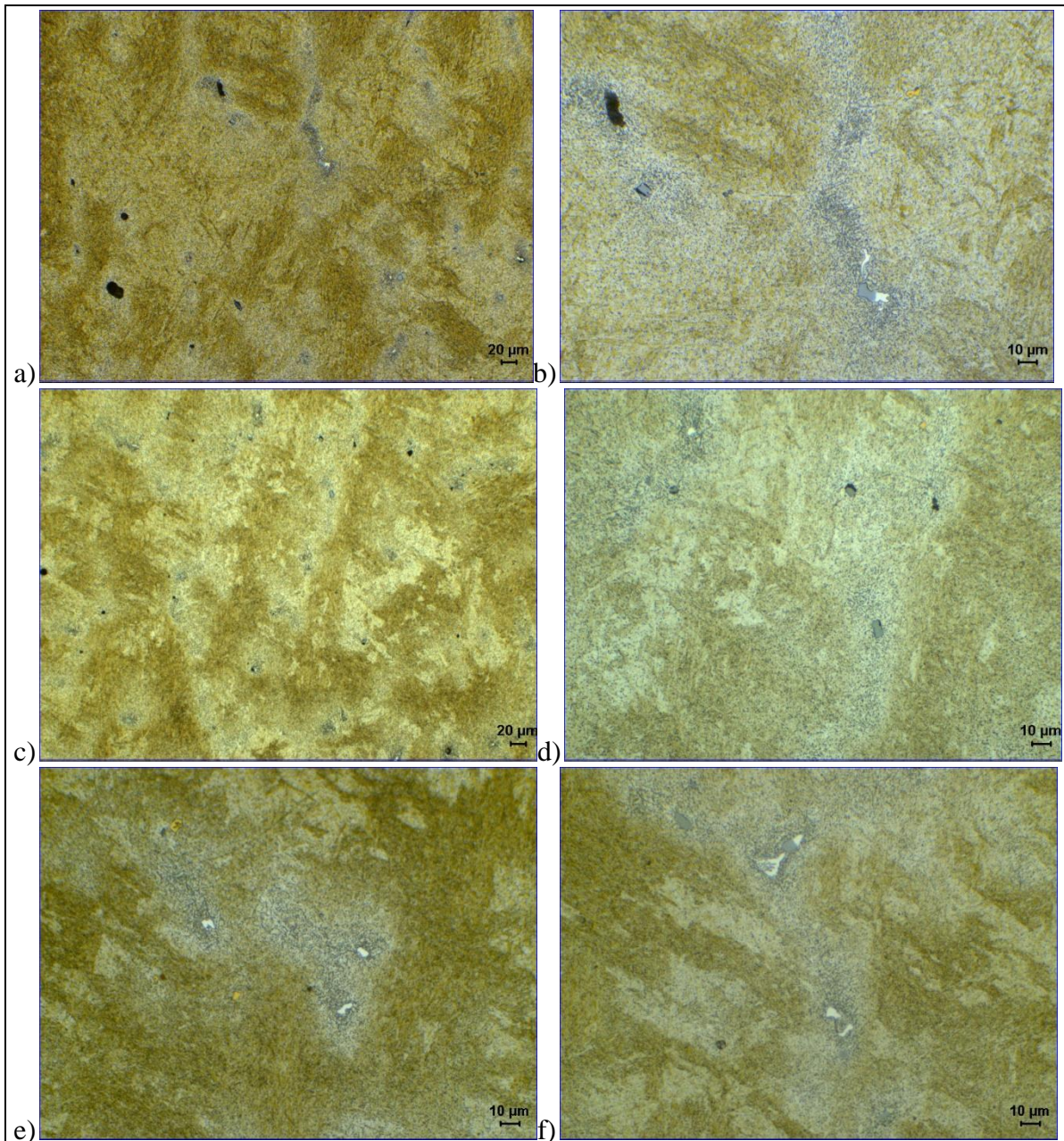


Fig. 3.19. Muestra 1. MO. a) y b) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, c) y d) Vista a diferentes aumentos de otra zona de la probeta y e) y f) Detalles de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz martensítica con presencia de porosidad en la región interdendrítica. También se observan, en los espacios interdendríticos, numerosos precipitados redondos de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

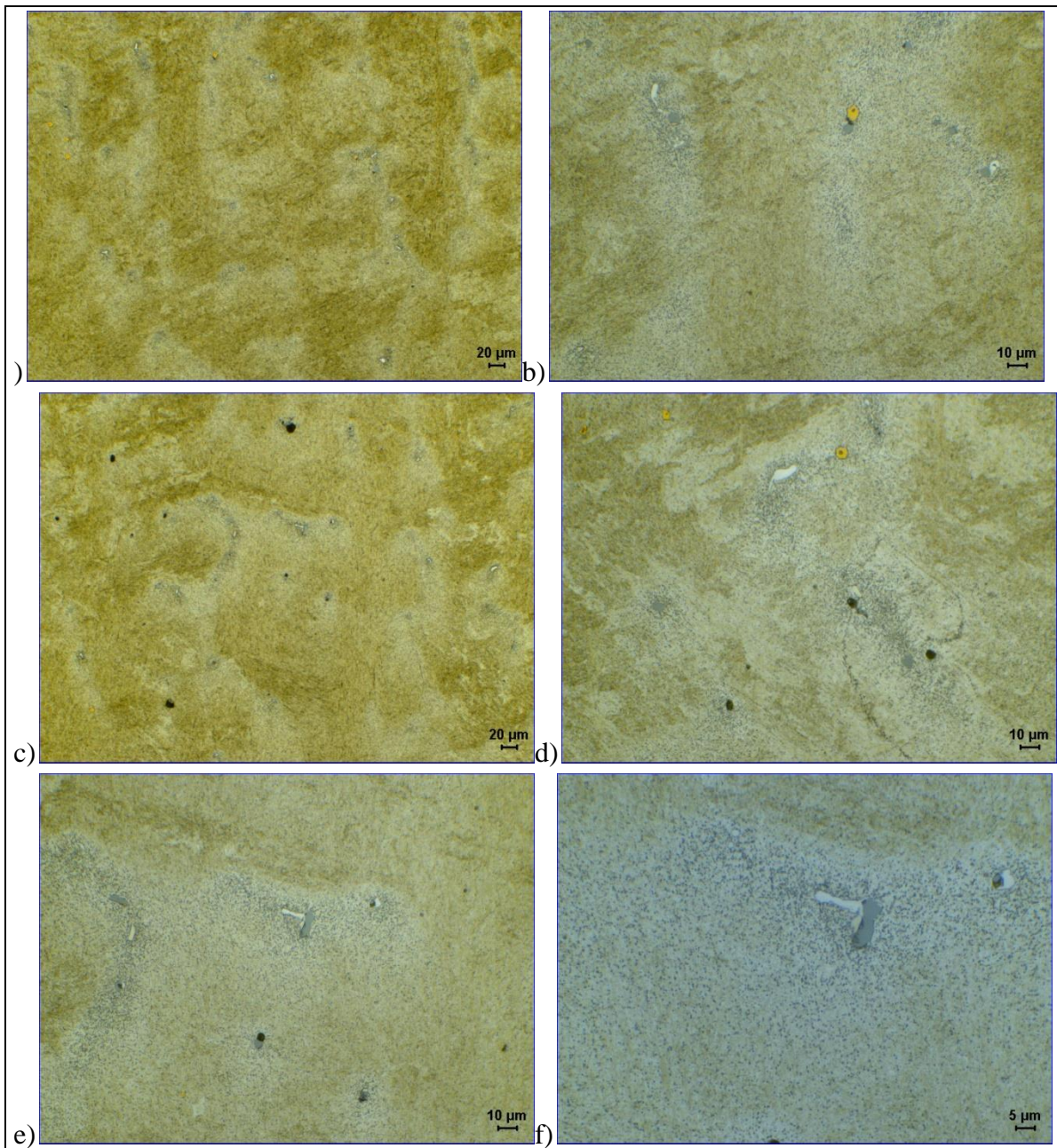


Fig. 3.20. Muestra 2. MO a) y b) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, c), d), e) y f) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz de martensita con presencia de una ligera porosidad en la región interdendrítica. También se observan, en los espacios interdendríticos, numerosos precipitados redondos de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

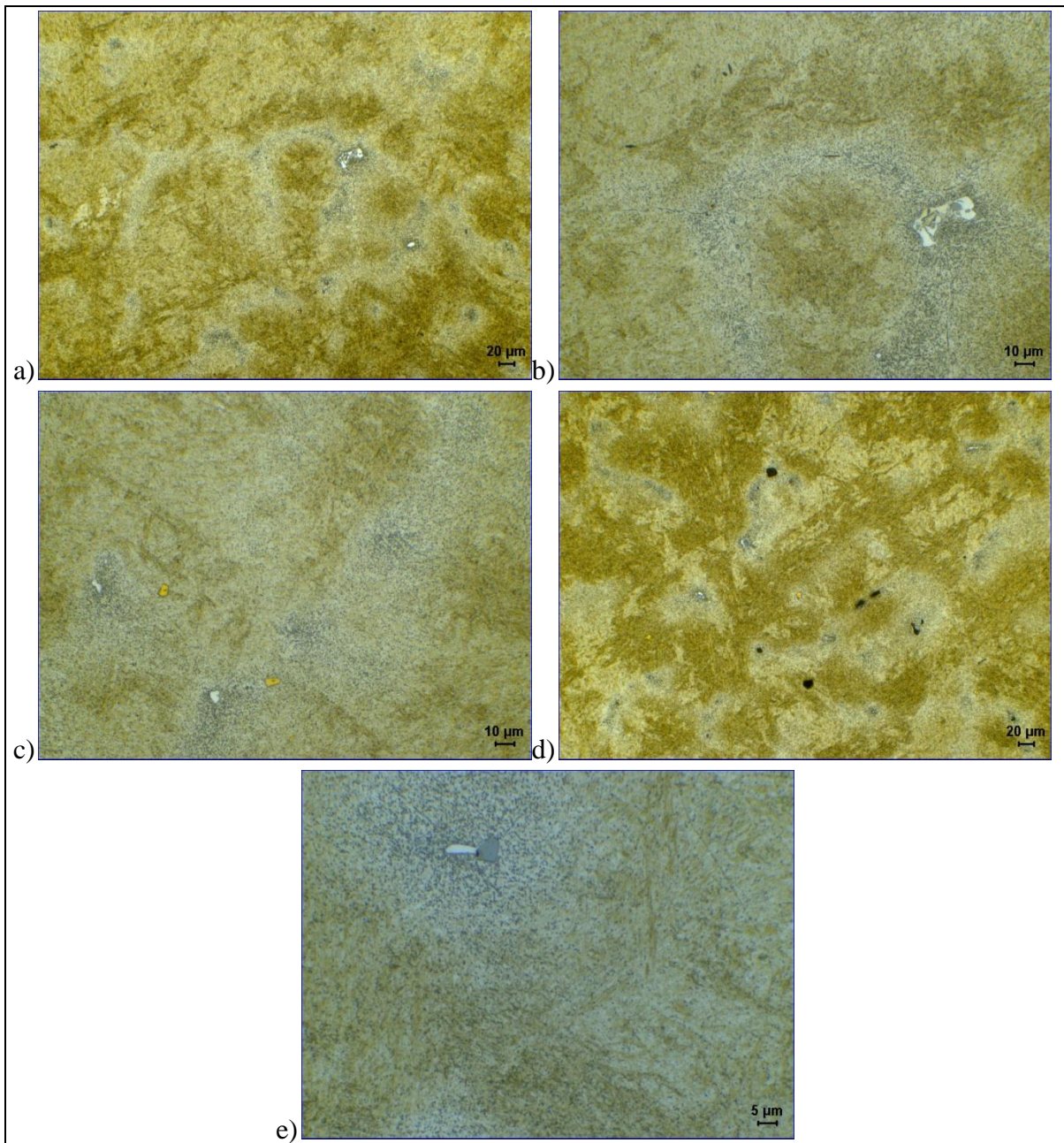


Fig. 3.21. Muestra 3. MO a) y b) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, c) Detalle de otra zona de la probeta, d) y e) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz martensítica con presencia de cierta porosidad. También se observan, principalmente en los espacios interdendríticos, numerosos precipitados redondos de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anarajada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

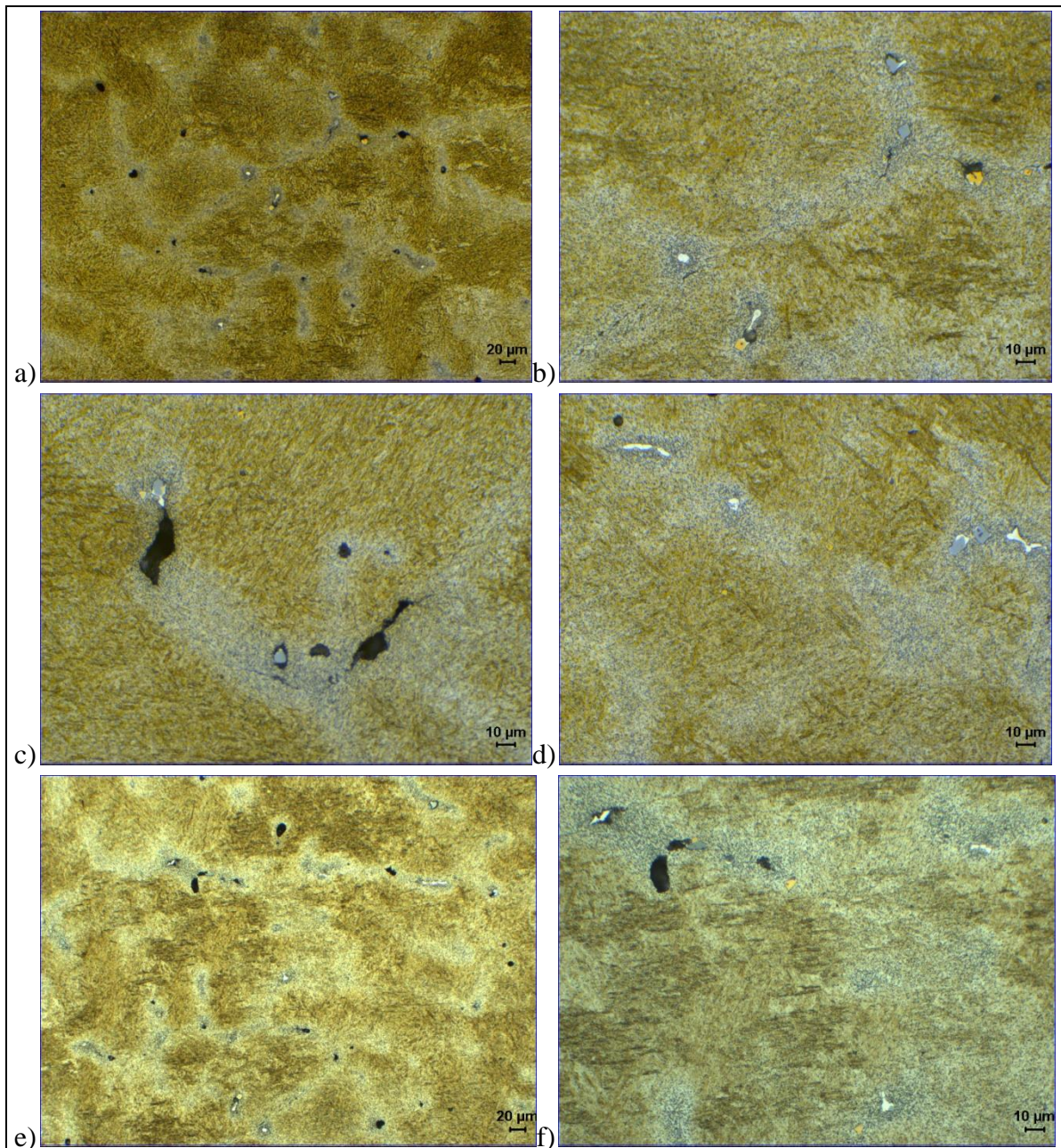


Fig. 3.22. Muestra 4. MO a) b) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, c) y d) Detalles de otras zonas de la probeta, e) y f) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz de martensita con presencia de porosidad en la región interdendrítica. También se observan, en los espacios interdendríticos, numerosos precipitados redondos de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anarajada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

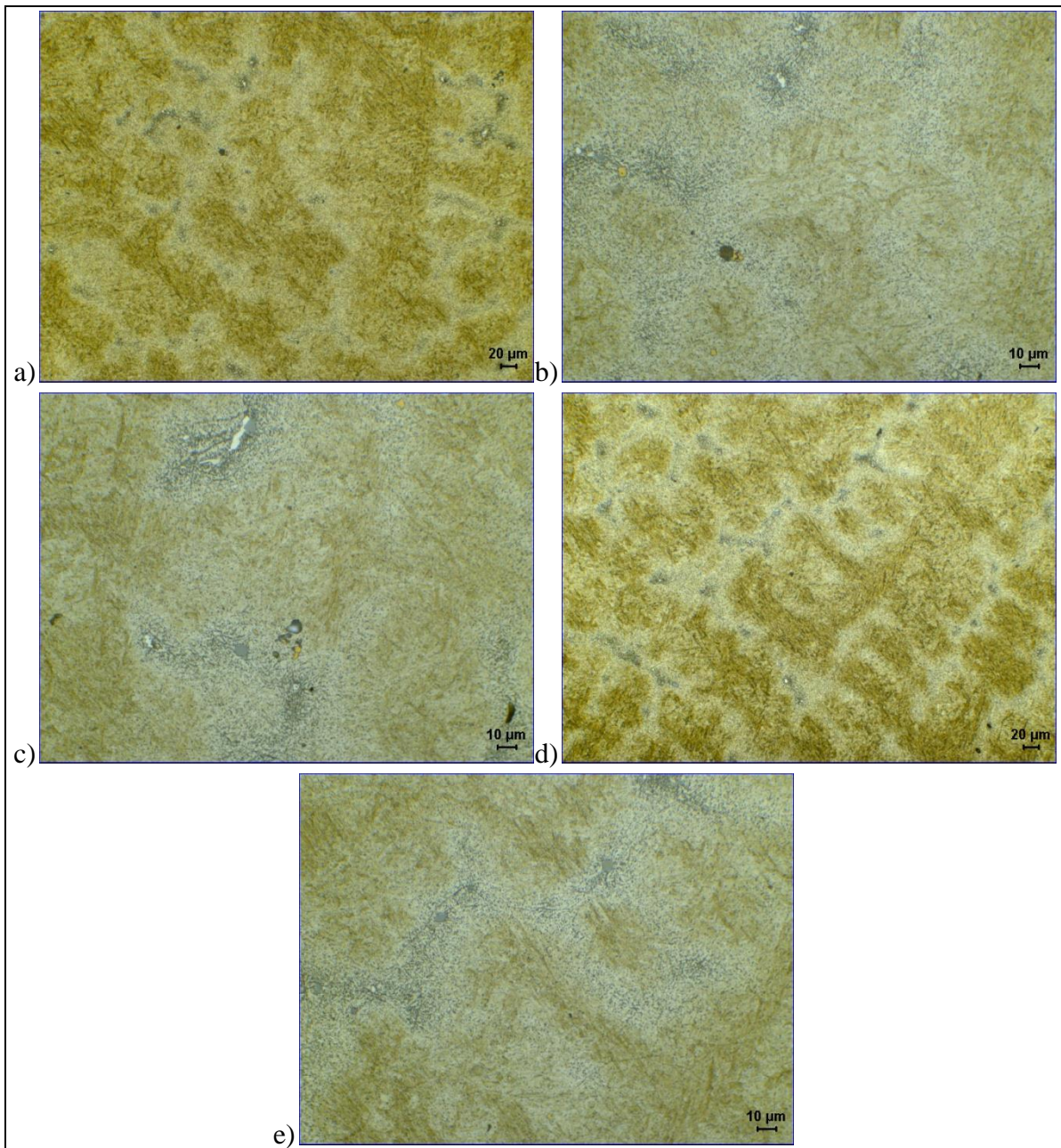


Fig. 3.23. Muestra 5. MO a), b) y c) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, d) y e) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz martensítica con presencia de una ligera porosidad. También se observan, en los espacios interdendríticos, pequeños precipitados redondos, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

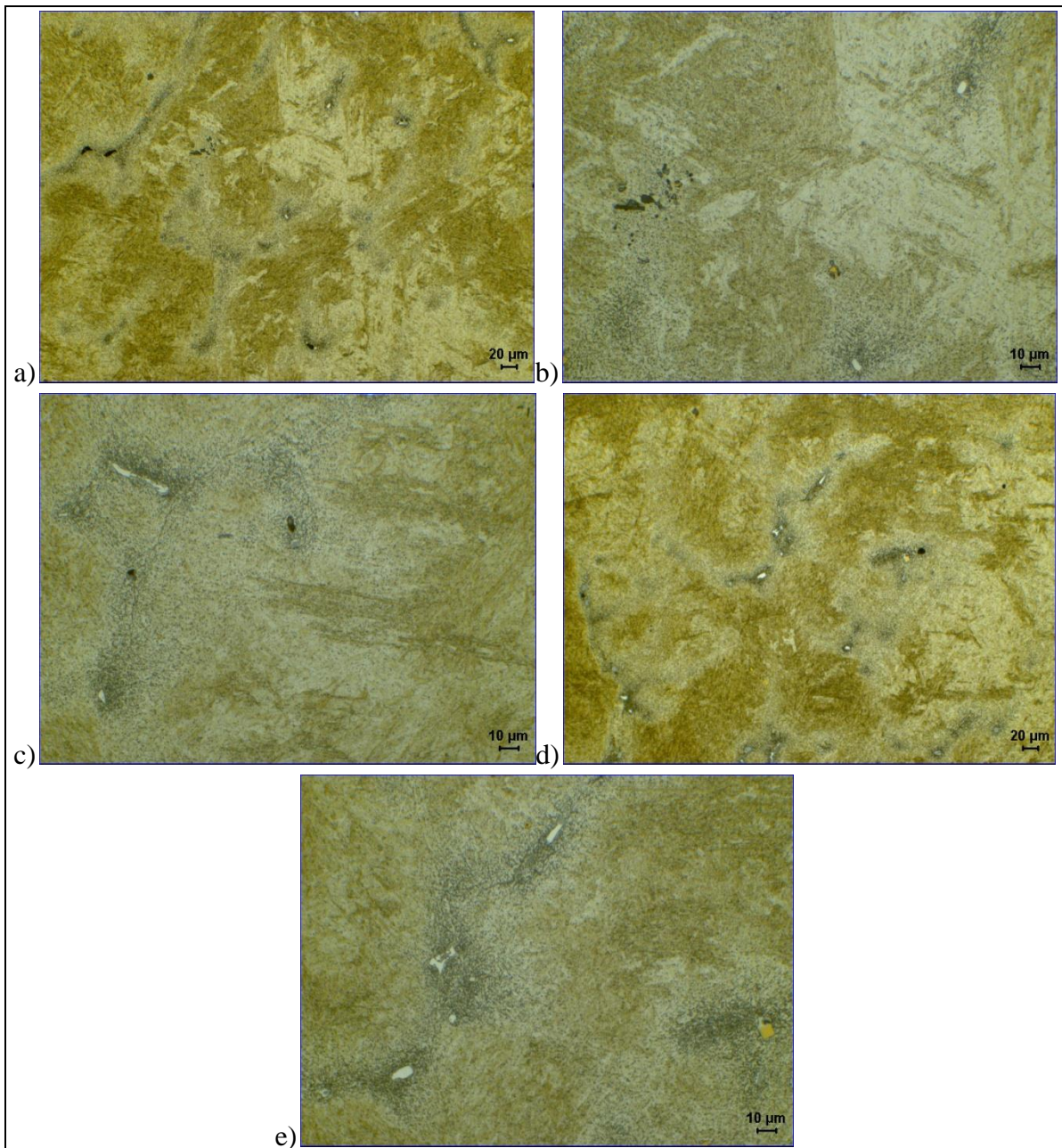


Fig. 3.24. Muestra 6. MO. a), b) y c) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, d) y e) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz martensítica con presencia de varias clases de precipitados situados la mayoría de ellos en los espacios interdendríticos. Los precipitados son: pequeños precipitados redondos, así como precipitados alargados e irregulares de tonalidad blanca (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

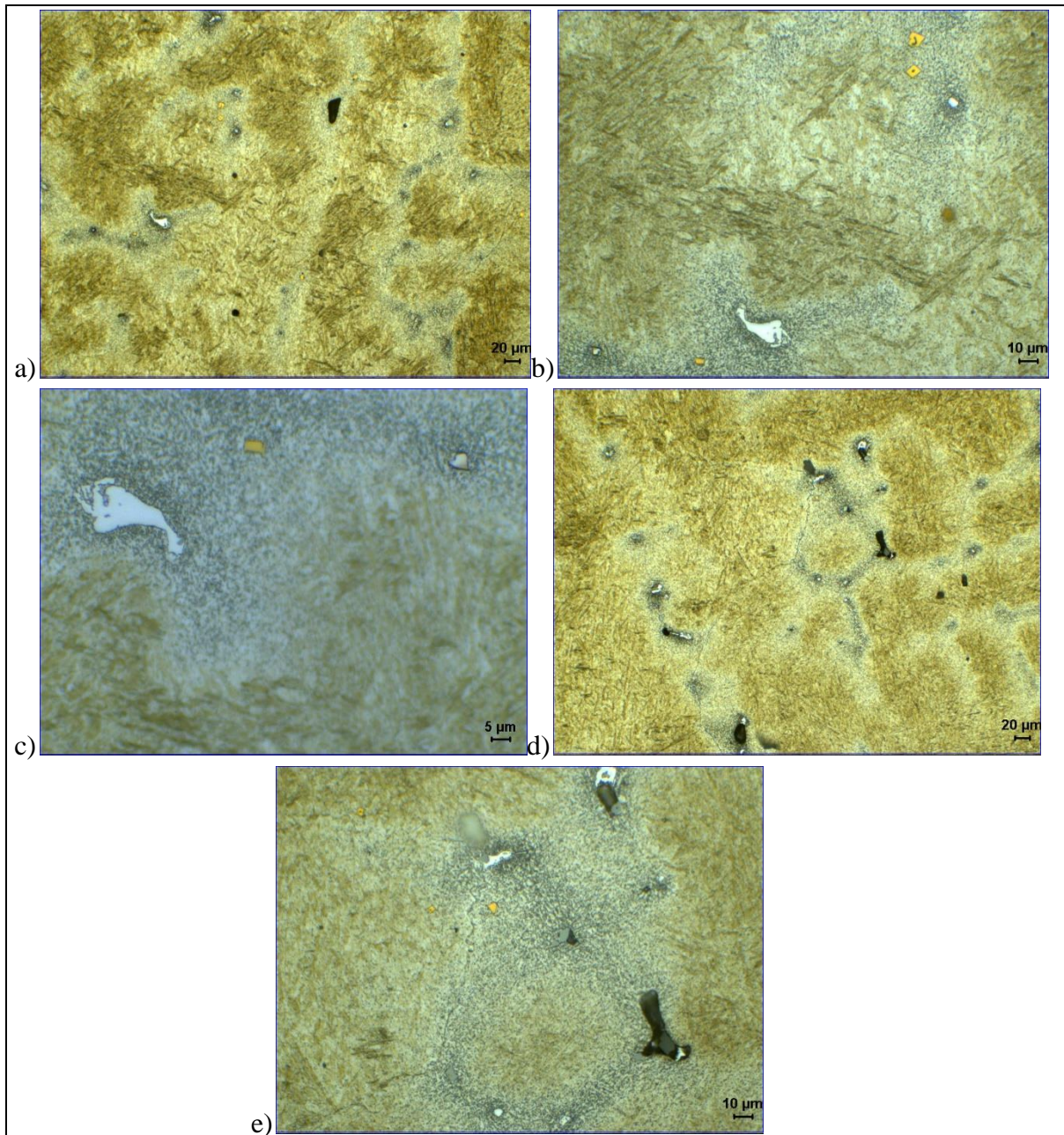


Fig. 3.25. Muestra 7. MO. a),b) y c) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, d) y e) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz de martensita con presencia una ligera porosidad. También se observan pequeños precipitados redondos, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN, la mayoría de ellos localizados en los espacios interdendríticos.

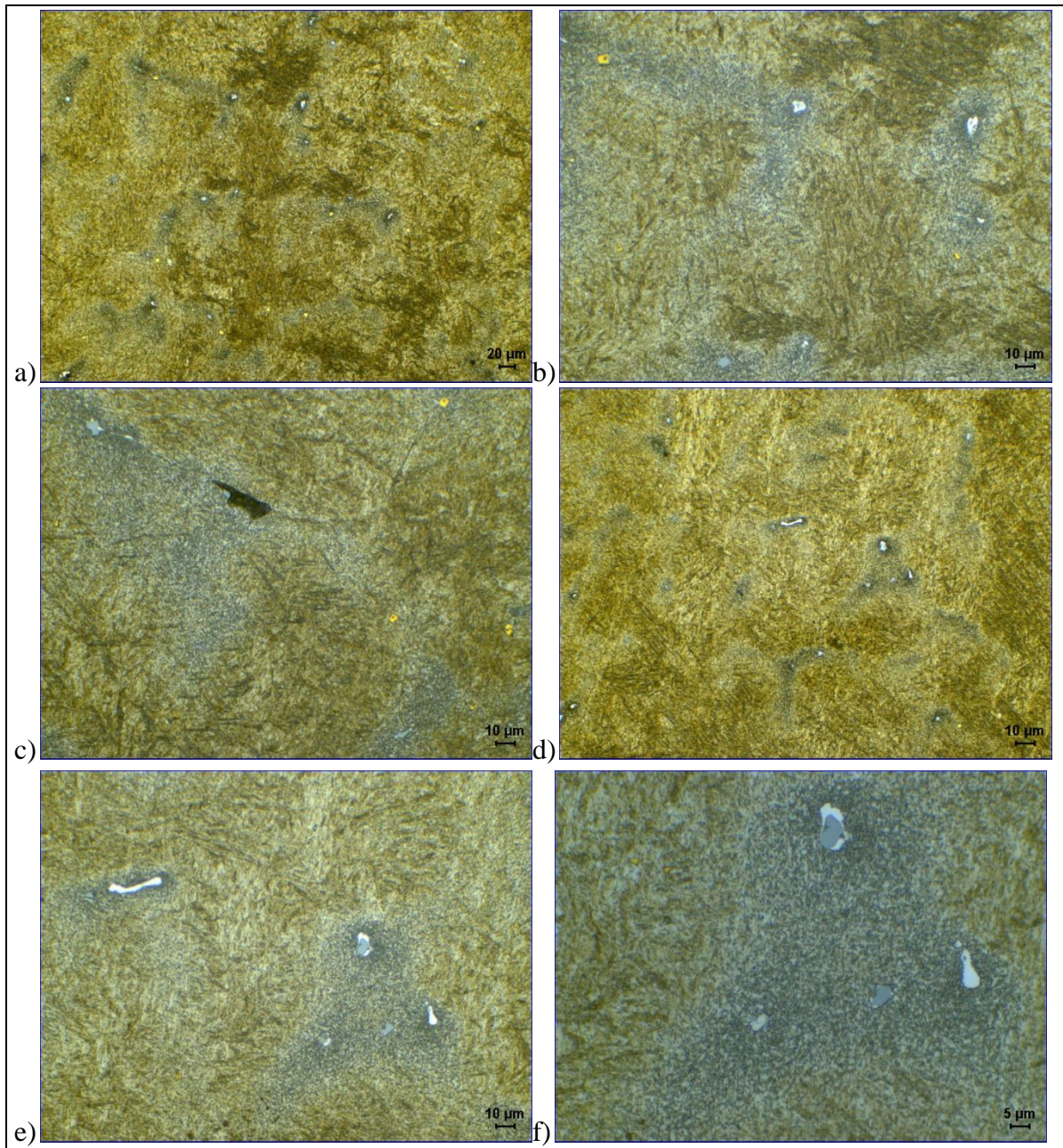


Fig. 3.26. Muestra 8. MO. a), b) y c) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, d), e) y f) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz martensítica con presencia de cierta porosidad. También se observan pequeños precipitados redondos, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN, la mayoría de ellos localizados en los espacios interdendríticos.

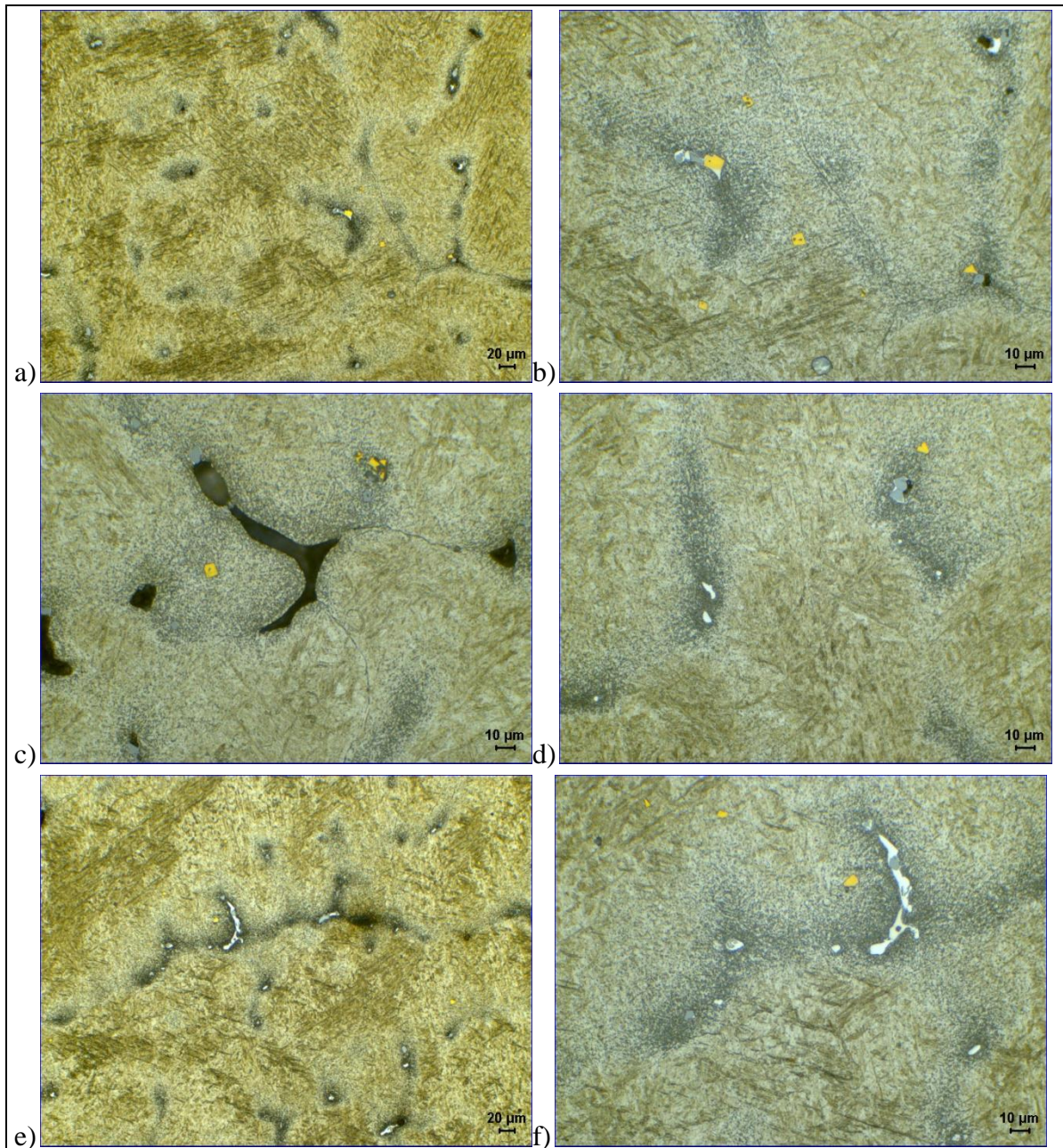


Fig. 3.27. Muestra 9. MO. a) y b) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, c) Porosidad de la muestra, d) Detalle de otra zona de la probeta, e) y f) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz de martensita con presencia porosidad entre las dendritas. En los espacios interdendríticos, también se observan numerosos precipitados redondos y de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

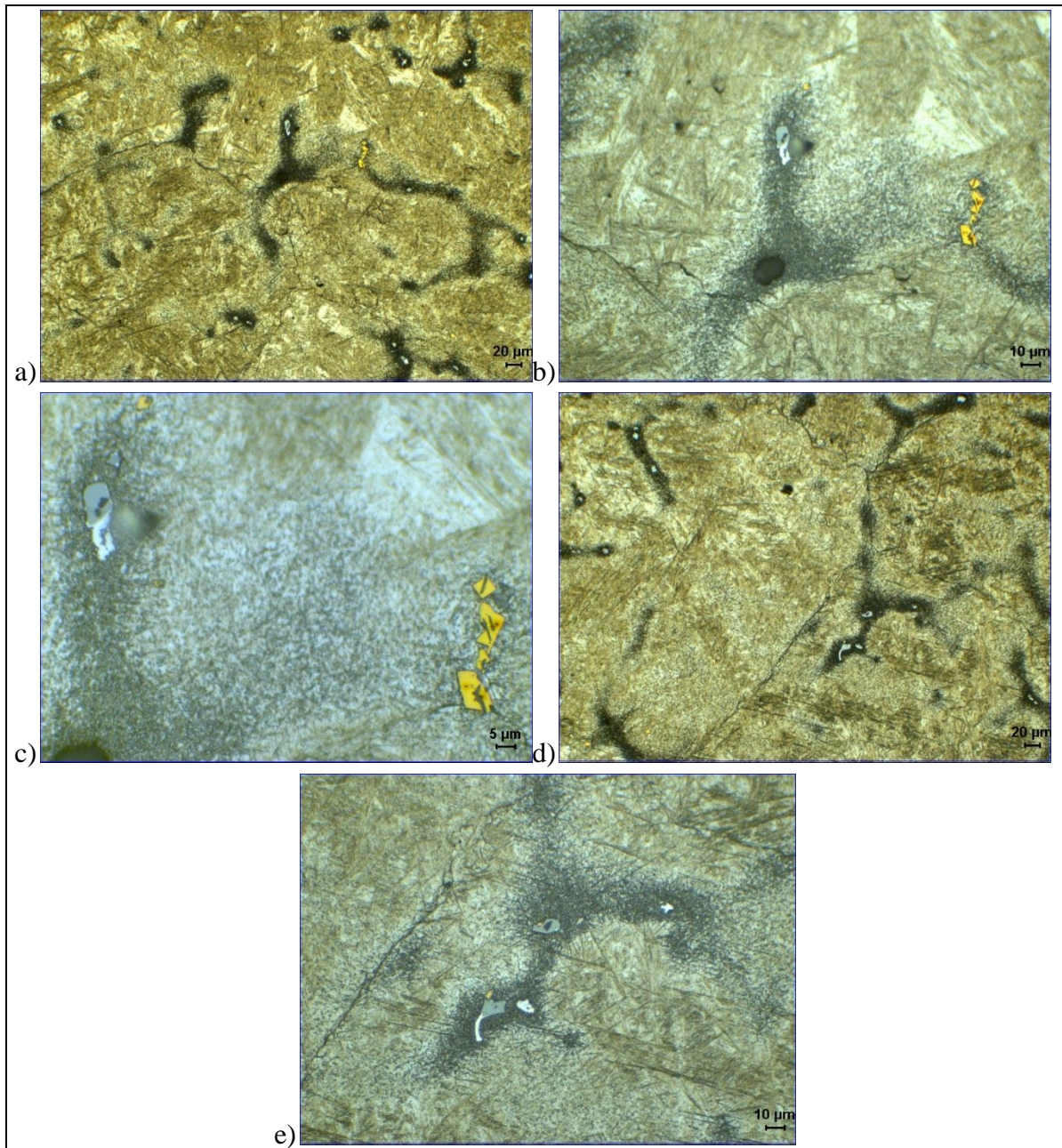


Fig. 3.28. Muestra 10. MO. a), b) y c) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, d) y e) Vista general a diferentes aumentos de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz de martensita con presencia de cierta porosidad. También se observan pequeños precipitados redondos así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anarajada y poligonales que podrían corresponder a TiN, en los espacios interdendríticos.

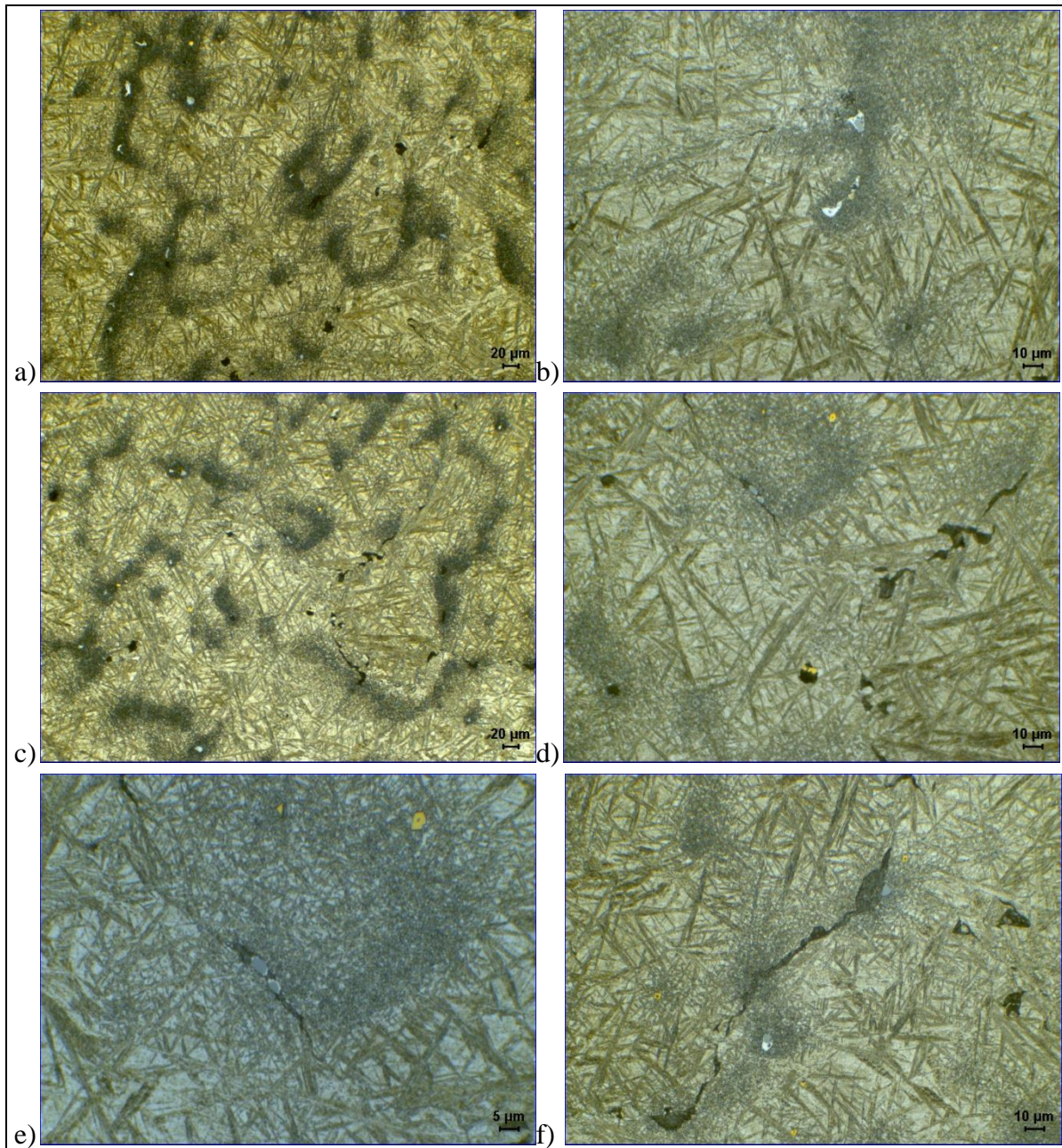


Fig. 3.29. Muestra 11. MO. a) y b) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, c) y d) Vista a diferentes aumentos de otra zona de la probeta y e) y f) Detalles de otra zona de la probeta.

Se puede observar una matriz de bainita y martensita con presencia de cierta porosidad, y alguna segregación, así como restos de la estructura dendrítica de colada. En los espacios interdendríticos, se observan pequeños precipitados redondos así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo) y grises (que podrían corresponder a inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

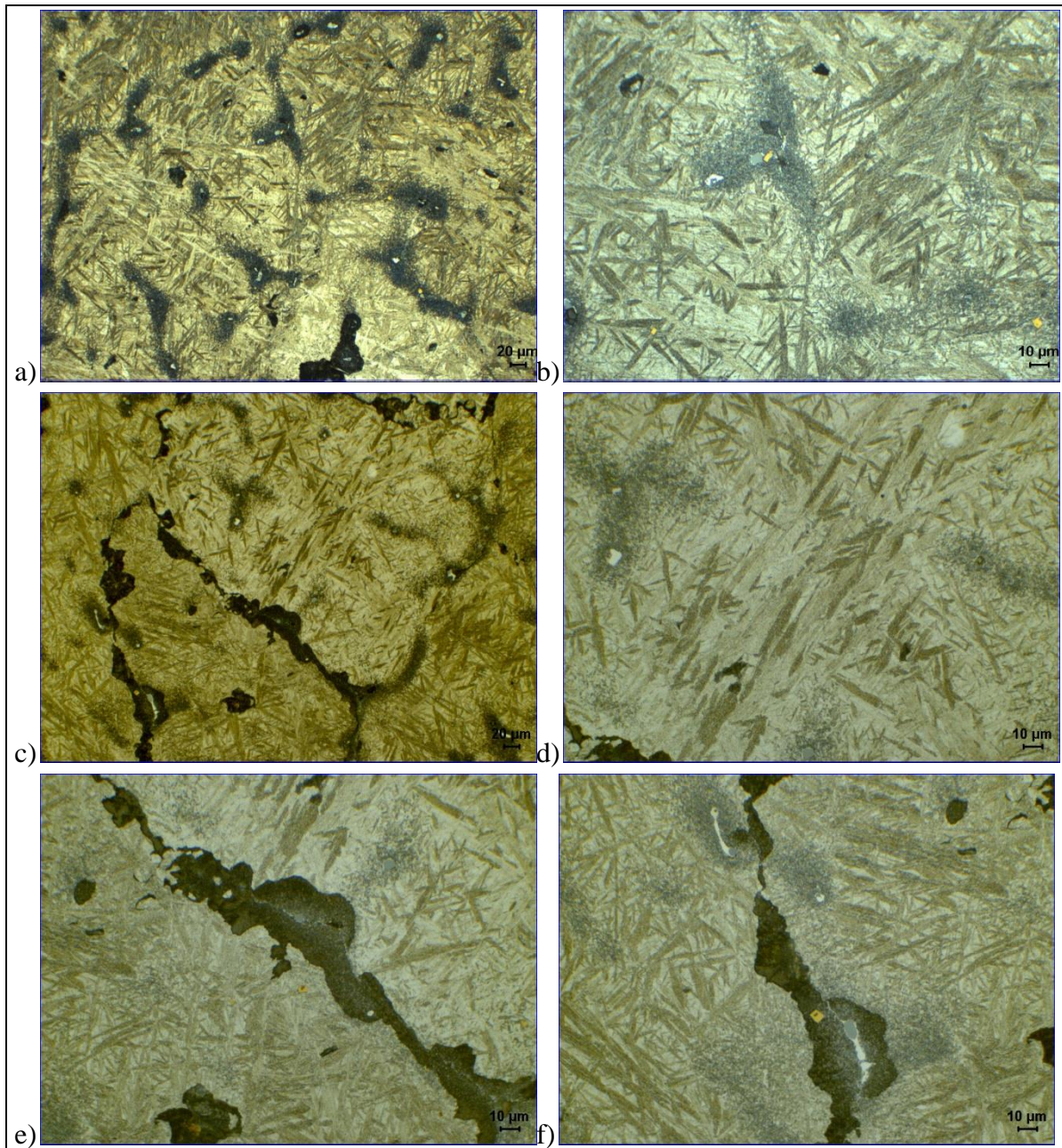


Fig. 3.30. Muestra 12. MO. a) y b) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, c) y d) Vista a diferentes aumentos de otra zona de la probeta y e) y f) Detalles de otra zona de la probeta. Se puede observar una matriz de bainita y martensita con restos de la estructura dendrítica, así como la presencia de porosidad y segregaciones. En los espacios interdendríticos, se observan pequeños precipitados redondos así como precipitados irregulares blancos y grises y otros de tonalidad anaranjada y poligonales que podrían corresponder a TiN.

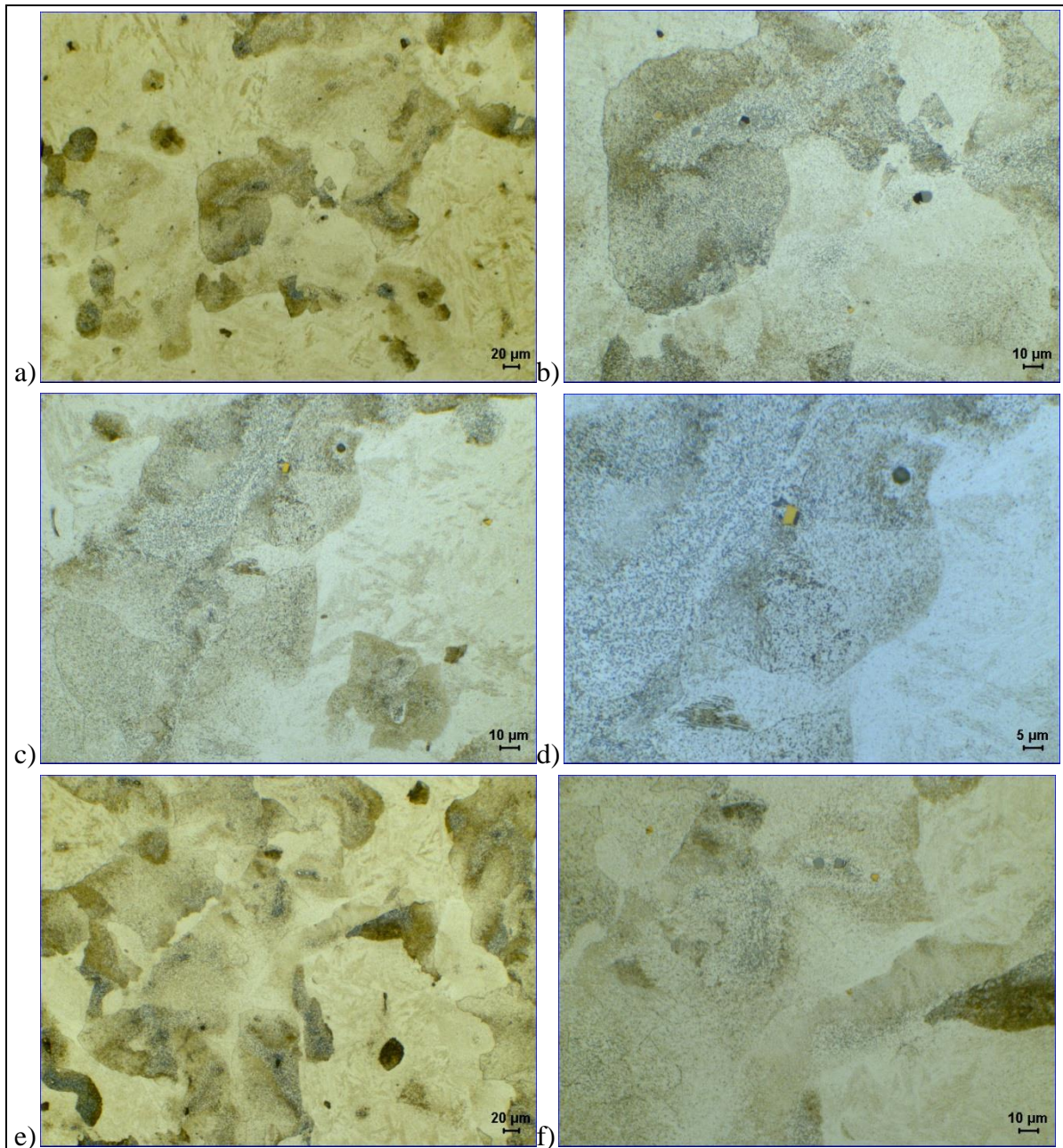


Fig. 3.31. Muestra 13. MO. a), b), c) y d) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, e) y f) Detalles de otra zona de la probeta.

Se observa una matriz ferrítica-perlítica con alguna presencia de bainita y martensita, mostrando una ligera porosidad y la presencia de precipitados posiblemente de TiN de color anaranjado.

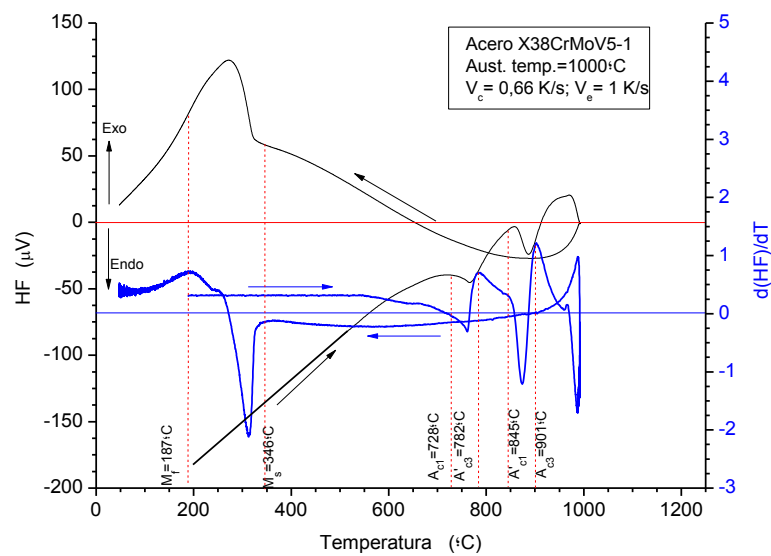
3.4 Conclusiones específicas

Del análisis dilatométrico realizado se pueden deducir las siguientes conclusiones específicas:

- Se han obtenido diversos diagramas dilatométricos dependiendo de las velocidades de enfriamiento de las muestras, que oscilan entre 0,01 y 500K/s. La velocidad de calentamiento y la temperatura de austenización fueron las mismas para todas las muestras, 40°C/min y 1050°C/2min, respectivamente.
- Cuando la velocidad de enfriamiento es muy lenta, las fases transformadas se aproximan a las de equilibrio, es decir, ferrita, perlita y algo de bainita. A partir de una velocidad de enfriamiento de 0,1K/s, la fase que aparece es la martensita.
- Se han medido los valores de dureza y estudiado las diversas microestructuras obtenidas en los diferentes ensayos.
- Los valores de dureza obtenidos dependen fundamentalmente de la naturaleza de la matriz de la muestra. A mayor dureza, mayor cantidad de martensita presente.
- La microestructura corresponde a una matriz dendrítica con ligera porosidad en los espacios interdendríticos y que dependiendo de la velocidad de enfriamiento, puede ser desde ferrítica, perlítica y bainítica hasta martensítica, que es el caso más habitual.
- Los precipitados que se localizan mayoritariamente en los espacios interdendríticos podrían corresponder, a falta de un estudio más pormenorizado que se expondrá en el capítulo 5, a precipitados redondos y de pequeño tamaño, así como precipitados irregulares blancos (posiblemente algún tipo de carburo), grises (que podrían corresponder con inclusiones de MnS) y otros de tonalidad anarajada y poligonales que podrían corresponder con TiN.

4

ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL



4. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL

4.1. Descripción general del análisis térmico diferencial (ATD)

El análisis térmico engloba una serie de técnicas en las cuales, algún parámetro físico del sistema es medido de manera continua en función de la temperatura, mientras es sometido a una variación controlada de temperatura. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades.

Las tres técnicas más importantes son la termogravimetría (TG), donde son los cambios en peso los que configuran su base, el análisis térmico diferencial (ATD) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde los cambios de energía son el fundamento. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia.

Las aplicaciones del análisis térmico son muy variadas, existiendo una serie de fenómenos y parámetros que pueden ser estudiados por métodos térmicos, por ejemplo, la determinación del calor específico, la conductividad térmica, el calor de fusión y los puntos de fusión y ebullición. También la determinación de cambios estructurales, endo o exotérmicos y en materiales no metálicos, la determinación de la temperatura de transición vítrea.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia inerte, en función de la temperatura. La muestra se encuentra asimismo sometida a un programa de calentamiento o enfriamiento controlado. Se indica un efecto endotérmico en la fusión y un endotermo o exotermo para la descomposición. Una variante de este método es la de medir la energía que es necesario suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la de referencia. Se trata de la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Los métodos de ATD y DSC detectan los cambios de entalpía que tienen lugar en una muestra cuando es enfriada o calentada en unas determinadas condiciones. En el ATD los cambios que experimenta el material se controlan midiendo la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia. En el DSC, el instrumento mantiene la muestra y la referencia a la misma temperatura, la cantidad de calor que hay que suministrar para mantener idénticas sus temperaturas se mide de manera continua en todo el intervalo de temperaturas. Este registro del flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto, ofrece una

medida calorimétrica directa. Por lo tanto, las técnicas ATD y DSC no son sinónimas, aunque sus campos de aplicación son prácticamente los mismos. Se trata de técnicas similares de aplicación más amplia que la termogravimetría, ya que el uso de esta última se encuentra limitado a reacciones en las que exista una variación de peso.

Las diferencias esenciales entre un analizador térmico diferencial y un calorímetro diferencial de barrido requieren considerar tres sistemas. En el sistema ATD clásico y en el sistema denominado de Boersma, los portamuestras tanto de las muestras como de la referencia son calentados por el mismo dispositivo. En el sistema clásico, los sensores de temperatura se colocan directamente en el interior de la muestra y del material de referencia, mientras que en el sistema de Boersma están en contacto con los portamuestras y no con el material. La diferencia de temperatura entre ambos se registra en función de la temperatura o el tiempo. En el DSC, la muestra y la referencia tienen sistemas de calentamiento y sensores de temperatura independientes, manteniéndose ambas a idéntica temperatura controlando eléctricamente la velocidad a la cual se les transfiere el calor.

Las curvas de ATD son características de cada sustancia, aunque es cierto que la forma de estas curvas está muy influida por las condiciones experimentales a las que se obtienen. El área del pico en una curva ATD depende de la masa de la muestra utilizada, de la entalpía de la reacción y de una serie de factores adicionales como la geometría y la conductividad térmica de la muestra. Además, existe una constante de calibrado que depende de la temperatura, lo que significa que no es posible convertir directamente áreas de picos en unidades de masa o de energía a menos que se conozca el valor de esta constante para una determinada temperatura, de lo que se deduce la importancia de un buen calibrado en el ATD.

Cuando una muestra se calienta a velocidad programada, la velocidad de flujo de calor en la muestra es proporcional a su capacidad calorífica, la cual varía su valor durante cualquier proceso físico o químico.

El instrumento utilizado en ATD se denomina analizador térmico diferencial y consta de un bloque portamuestras (para la muestra de referencia y la que se quiere estudiar, termopares. etc), un horno o un dispositivo calefactor con sensor de temperatura, un programador de temperatura con sistema de control, un dispositivo para registro con amplificador de señal, un controlador de la atmósfera y otro para el enfriamiento.

En cuanto a los factores experimentales que afectan a las curvas ATD, se pueden agrupar en dos tipos:

- Factores debido a la propia muestra. Tales como la cantidad de muestra, recomendándose emplear unos pocos miligramos de material pulverizado; el tamaño de partícula, que debe ser el menor posible y en forma de polvo; el grado de compactación de la muestra, que será reproducible evitando el escape de volátiles; la capacidad calorífica y la conductividad térmica; y el uso de diluyentes, que no deben reaccionar con la muestra.
- Factores instrumentales. La velocidad de calentamiento, que no será excesivamente rápida; la naturaleza del portamuestras, cuyo diseño geométrico y forma serán adecuados, además de inertes; los termopares, cuya posición será constante para poder reproducir los resultados; y la atmósfera cercana a la muestra, que será estática o dinámica, activa o inerte, dependiendo de la naturaleza del proceso químico que se desee investigar. Generalmente, es preferible trabajar en flujo de gas en vez de en atmósfera estática, ya que se puede modificar en caso de producirse una reacción de descomposición, y se puede mantener el control de la atmósfera mediante el arrastre de los productos volátiles.

Los datos obtenidos mediante las técnicas de ATD y DSC aportan una buena información, pero es necesario evaluarlos conjuntamente con otras técnicas como son difracción de rayos X y espectroscopía IR.

4.2. Principios básicos del ATD y equipo experimental

Cada reacción química o transformación física que ocurra en un material libera o absorbe calor, causando un cambio en la temperatura. Dicho cambio puede estar acompañado de un cambio en el peso debido a la formación de productos de reacción. El ATD es capaz de determinar cambios que no están acompañados por cambios de peso, tales como las transformaciones en la estructura de un cristal, o fusión, que no son determinados por la termogravimetría. Por tanto, el DTA registra el cambio de entalpía, exotérmica o endotérmica, causado por una transformación o reacción química. Debe tenerse en cuenta que el DTA es un método dinámico y las condiciones de equilibrio no son alcanzadas, por lo tanto las temperaturas de los cambios y reacciones no corresponden a las temperaturas de equilibrio termodinámico. No obstante, a medida que la velocidad de calentamiento o

enfriamiento es más pequeña, las temperaturas críticas determinadas se aproximarán cada vez más a las de equilibrio.

El procedimiento experimental consiste en calentar y/o enfriar simultáneamente bajo idénticas condiciones una muestra de referencia y la muestra objeto de estudio, midiendo la diferencia de temperaturas entre ellas. En el caso ideal, la velocidad de calentamiento y enfriamiento es constante en ambas muestras y por tanto la diferencia de temperaturas entre ambas es igual a cero. La relación $\Delta T = f(t)$ representa la velocidad relativa de calentamiento entre ambas muestras. La primera derivada $\frac{d(\Delta T)}{dt} = f'(t)$ da la aceleración relativa de la velocidad de calentamiento que ocurre cuando la muestra de estudio sufre un cambio que libera o absorbe calor. Si $f'(t) < 0$ el proceso es endotérmico y si $f'(t) > 0$ el proceso es exotérmico. La diferencia de temperaturas entre la muestra analizada y la de referencia es registrada por un termopar diferencial, que consta de dos termopares, uno colocado en la muestra y el otro en la muestra de referencia, conectados en oposición. La curva DTA vendrá dada por la representación gráfica de ΔT en función de T (temperatura de la referencia). A dicha curva, se le añade la curva derivada, e incluso la segunda derivada, que facilitará una lectura más precisa de las temperaturas críticas de transformación.

Como se ha mencionado anteriormente, el ATD detecta cada cambio físico o químico, esté o no acompañado de cambio en peso. El grupo de cambios físicos incluye las modificaciones de la estructura cristalina, transiciones de fase de mayor orden, sublimación, evaporación, fusión, cristalización de fase, adsorción y desorción. El grupo de cambios químicos incluye descomposición, oxidación, reducción, deshidratación, reacciones con fase gaseosa, reacciones en estado sólido, reacciones en estado líquido, etc. En el caso de cambios físicos de primer orden tendrá lugar una variación de entalpía (ΔH), dando lugar a una curva DTA ideal. Sin embargo, en el caso de cambios físicos de segundo orden no se registrará ningún cambio de entalpía. En la práctica, la mayoría de los equipos DTA no producen una curva DTA ideal debido a la existencia de un gradiente de temperaturas entre la muestra de referencia y la muestra analizada en ausencia de transformaciones o reacciones, es decir ΔT no es cero. Esto es debido a la diferencia entre calores específicos de las muestras de referencia y analizada. En consecuencia, es necesario interpretar bien las variaciones de ΔT para evitar errores que puedan conducir a interpretaciones falsas. La mayoría de los equipos DTA dan los resultados del análisis

como la diferencia en temperaturas de las muestras como la diferencia en μV de los termopares, que pueden ser convertible a $^{\circ}\text{C}$ de acuerdo con el tipo de termopar utilizado. Por otra parte, la muestra de referencia no debe sufrir cambios físicos o químicos con la temperatura, razón por la cual se utiliza normalmente alúmina (Al_2O_3).

La entalpía (ΔH) de la transformación o reacción puede calcularse da la gráfica DTA mediante la ecuación deducida por Speil y colaboradores, modificada por Kerr y Kulp [Blazek73].

$$\frac{M_a \cdot \Delta H}{g \cdot \lambda_{sm}} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (4.1)$$

Donde “ M_a ” es la masa activa de la muestra analizada en gramos, “ ΔH ” es la variación de entalpía de la transformación/reacción por gramo de muestra, “ g ” es una constante que depende de la geometría y colocación de las muestras respecto de la transmisión de calor, “ λ_{sm} ” es el coeficiente de conductividad térmica de la muestra, “ ΔT ” es la diferencia de la temperatura y “ t_1 ” y “ t_2 ” los límites de la integral o tiempos inicial y final de la transformación.

El equipo utilizado en los análisis DTA es de la firma SETARAM (modelo SETSYS) (**Fig. 4.1**). Las características más notables son:

- Horno de Al_2O_3 refrigerado por corriente externa de agua.
- Resistores de grafito.
- Dos crisoles de Al_2O_3 para las muestras de referencia y de análisis, respectivamente.
- Dimensiones de la muestra: cilíndrica de diámetro 3,3 mm y longitud de 5,5 mm.
- Termopares tipo S (Pt/PtRh10%) para medición de temperaturas entre -50°C y 1600°C .
- “Purga” del horno por vacío, previo al ensayo, alcanzando una presión de 10^{-2} mbar ($=10^{-6}$ MPa).
- Atmósfera controlada por corriente de argón, o nitrógeno, o helio durante el ensayo.
- Software de programación y explotación de datos. Curva DTA dada en $\Delta(\mu\text{V})$ frente a la temperatura. Curva derivada.
- Velocidad máxima de calentamiento: $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Velocidad máxima de enfriamiento: $60^{\circ}/\text{min}$.



Fig. 4.1. Equipo de Análisis Térmico Diferencial (ATD).

4.3. Resultados del ATD

4.3.1. Diagramas ATD

Los ensayos ATD se realizaron variando las condiciones, siendo agrupados de acuerdo a la variable estudiada. En un primer grupo se estudió la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre la transformación de la austenita partiendo de una temperatura de austenización de 1000°C y tiempo de mantenimiento de 3 min. La velocidad de calentamiento fue siempre la misma ($V_c=40\text{K}/\text{min}=0,66\text{ K/s}$). En los tres grupos siguientes se estudió la transformación de la austenita a diferentes velocidades de enfriamiento aumentando en cada grupo la temperatura de austenización desde 1050°C hasta 1200°C, respectivamente. En todos los casos, la velocidad de calentamiento continuó siendo la misma (40 K/min). En otro grupo se estudió la influencia del tiempo de mantenimiento a la temperatura de austenización de 1050°C, usualmente aplicada en estos aceros. Finalmente, se estudió la influencia de la velocidad de calentamiento tanto en las temperaturas de transformación A_{c1} y A_{c3} como en la temperatura de transformación M_s de la austenita en martensita, manteniendo la misma temperatura de austenización de 1050°C durante 3 min.

La **Tabla 4.1** recoge las diferentes condiciones de los ensayos donde cada grupo es resaltado por un color distinto. Se ha anotado la dureza HRC de las muestras ensayadas en las condiciones señaladas y los altos valores alcanzados muestra que la microestructura es preponderantemente martensítica.

El diagrama CCT experimental mostrado en el capítulo anterior muestra que el acero X38CrMoV5-1 es de alta templabilidad y la austenita se transforma a martensita incluso cuando la velocidad de enfriamiento es muy baja, próxima a 0,1 K/s. Por tanto, y del mismo modo que se hizo en los ensayos de dilatometría, las muestras fueron sometidas a un tratamiento de recocido a 1000°C durante 1 hora para facilitar el mecanizado de las muestras. Por consiguiente, la microestructura inicial en cada ensayo correspondía a una bainita superior (**Fig. 3.2**).

Los diagramas ATD determinados en las diferentes condiciones de los ensayos se muestran en las **Figs. 4.2- 4.30**.

A diferencia de las curvas dilatométricas, en todos los ensayos ha sido posible determinar la temperatura real de transformación A_{c1} , que en el presente caso se debe a la transformación de los carburos de hierro en austenita. Es conveniente recordar que en los ensayos dilatométricos no fue posible determinar A_{c1} , ya que la pequeña cantidad de cementita presente en la bainita, aproximadamente 4,8%, y transformada a la temperatura eutectoide, no fue registrada por el dilatómetro, pero sí por el ATD. Dado que las velocidades de calentamiento aplicadas, incluso las más bajas como 0,05 K/s, no permiten alcanzar las condiciones de equilibrio, se ha registrado una temperatura de comienzo de la transformación eutectoide A_{c1} y una temperatura final A'_{c3} o falsa temperatura final de la transformación ferrita/austenita ($\alpha \rightarrow \gamma$).

Del mismo modo, los diagramas ATD han registrado la temperatura real para el final de la transformación ($\alpha \rightarrow \gamma$) conocida como temperatura A_{c3} . El inicio de dicha transformación no coincide con la temperatura A_{c1} y se ha señalado como A'_{c1} o falsa temperatura de comienzo de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$. Por tanto, en el análisis ATD es posible determinar las dos temperaturas de transformación A_{c1} y A_{c3} y también las dos temperaturas falsas A'_{c1} y A'_{c3} .

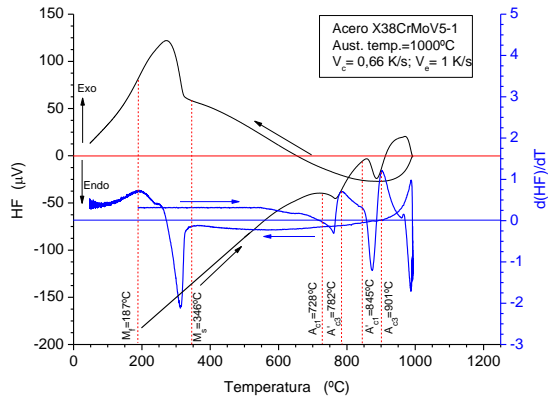


Fig.4.2. Diagrama ATD (1000°C; 1K/s).

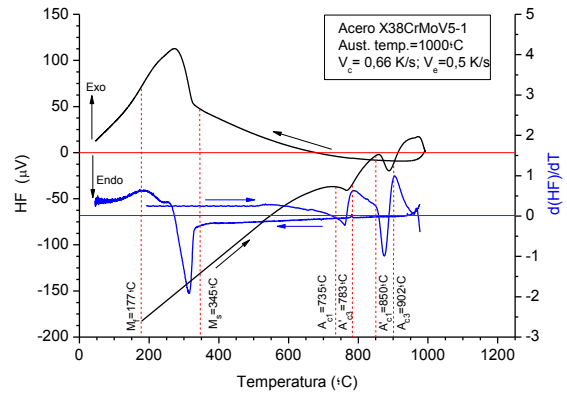


Fig.4.3. Diagrama ATD (1000°C; 0,5K/s).

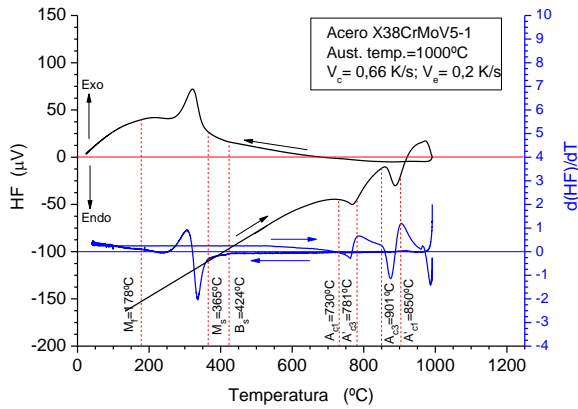


Fig.4.4. Diagrama ATD. (1000°C; 0,2K/s).

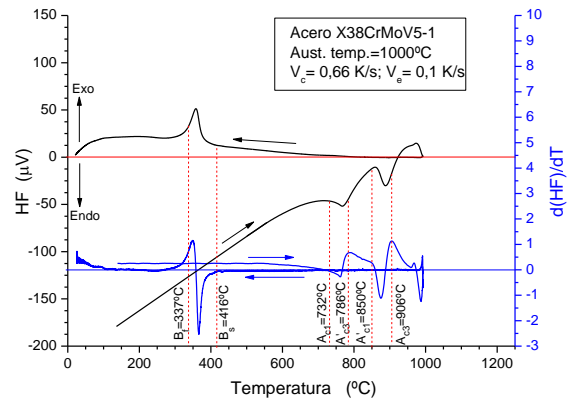


Fig.4.5. Diagrama ATD. (1000°C; 0,1K/s).

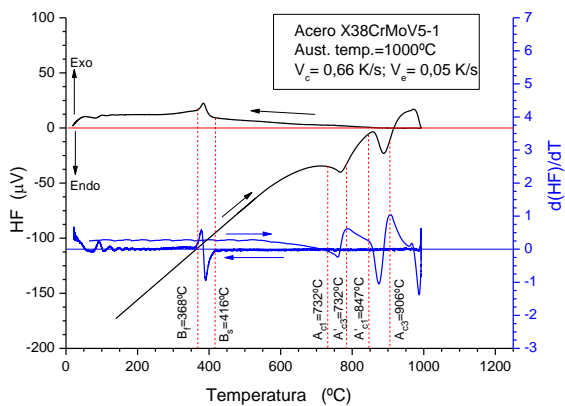


Fig.4.6. Diagrama ATD. (1000°C; 0,05K/s).

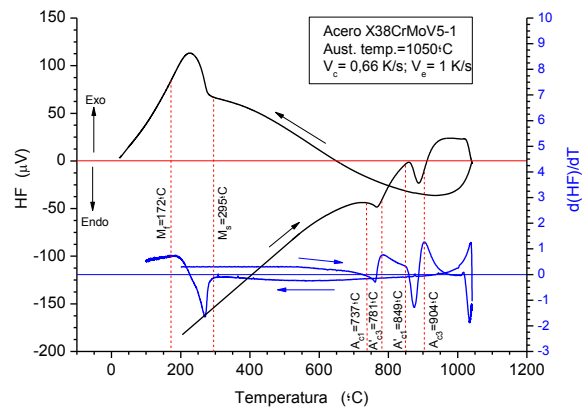


Fig.4.7. Diagrama ATD. (1050°C; 1K/s).

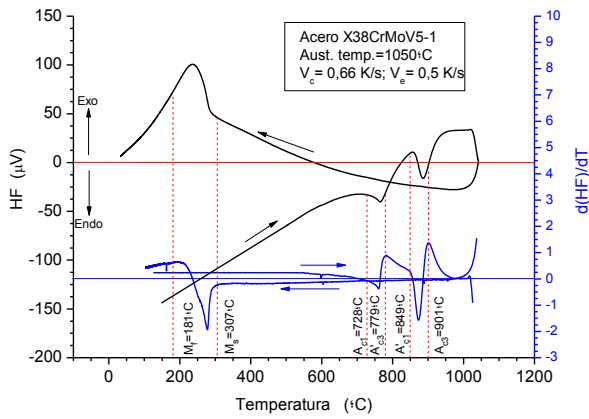


Fig.4.8. Diagrama ATD. (1050°C; 0,5K/s).

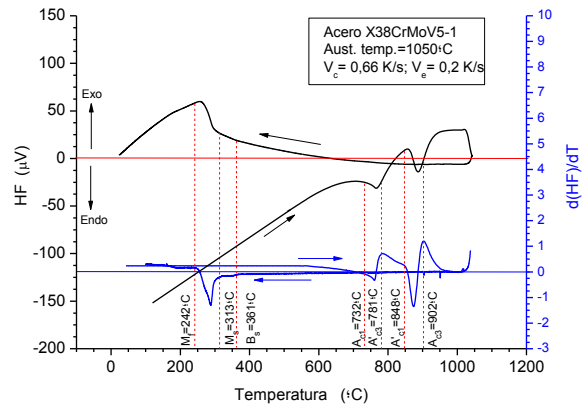


Fig.4.9. Diagrama ATD. (1050°C; 0,2 K/s).

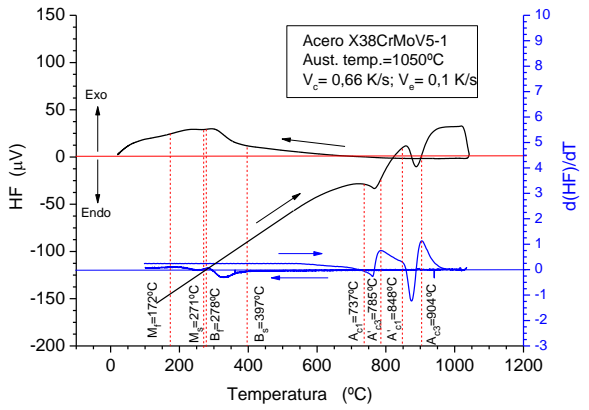


Fig.4.10. Diagrama ATD. (1050°C; 0,1K/s).

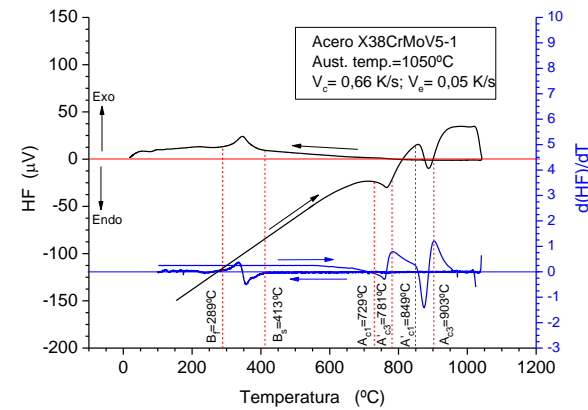


Fig.4.11. Diagrama ATD. (1050°C; 0,05 K/s).

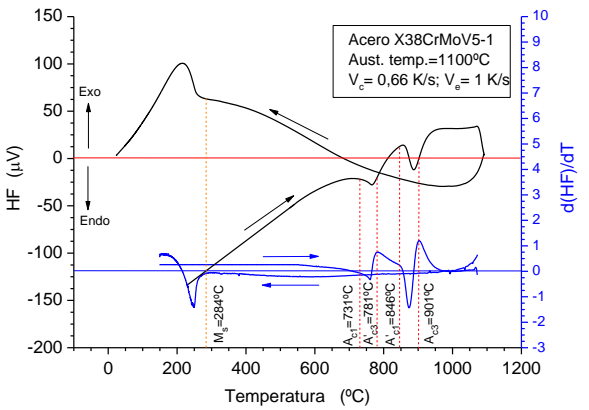


Fig.4.12. Diagrama ATD. (1100°C; 1K/s).

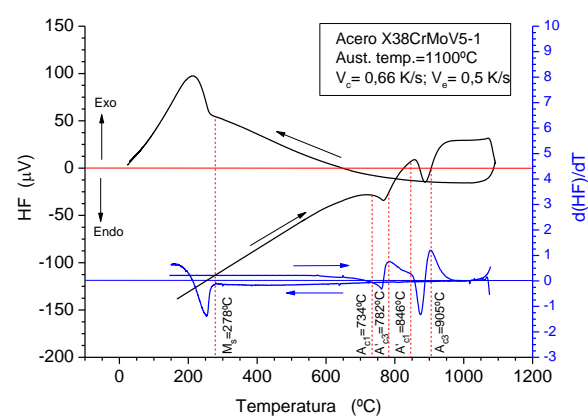


Fig.4.13. Diagrama ATD. (1100°C; 0,5 K/s).

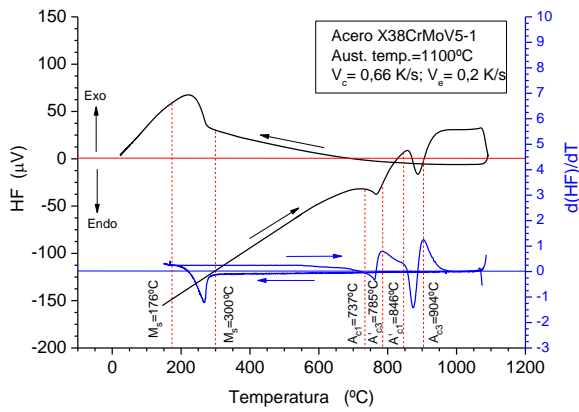


Fig.4.14. Diagrama ATD. (1100°C; 0,2K/s).

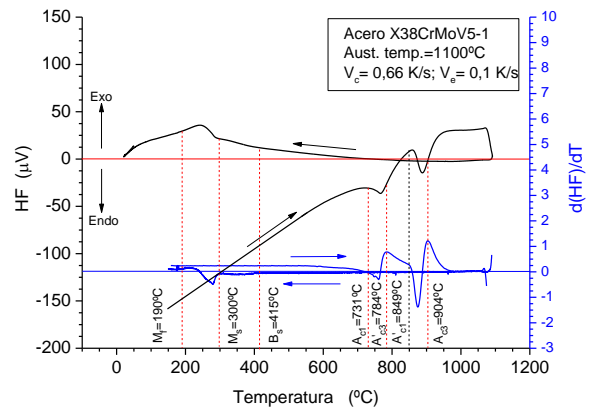


Fig.4.15. Diagrama ATD. (1100°C; 0,1 K/s).

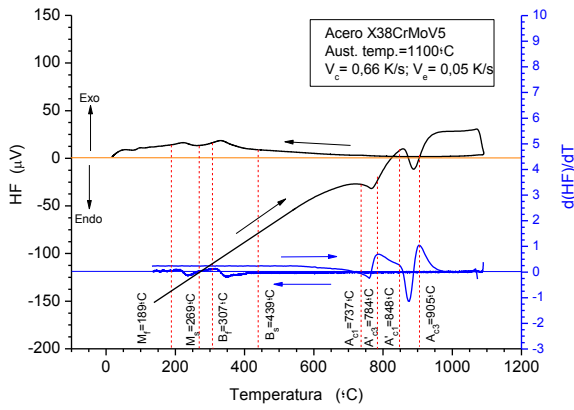


Fig.4.16. Diagrama ATD. (1100°C; 0,05K/s).

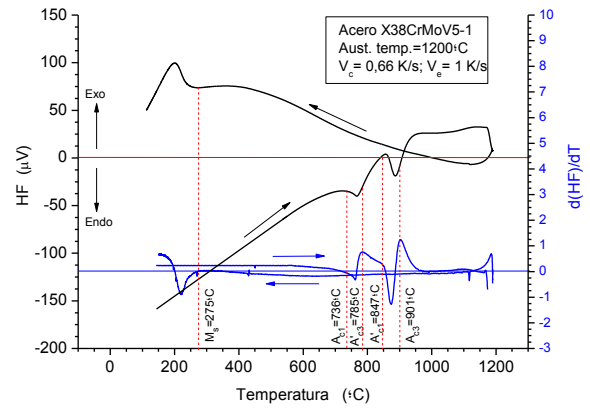


Fig.4.17. Diagrama ATD. (1200°C; 1 K/s).

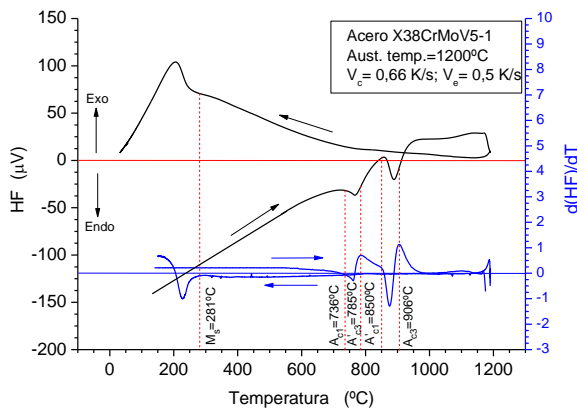


Fig.4.18. Diagrama ATD. (1200°C; 0,5K/s).

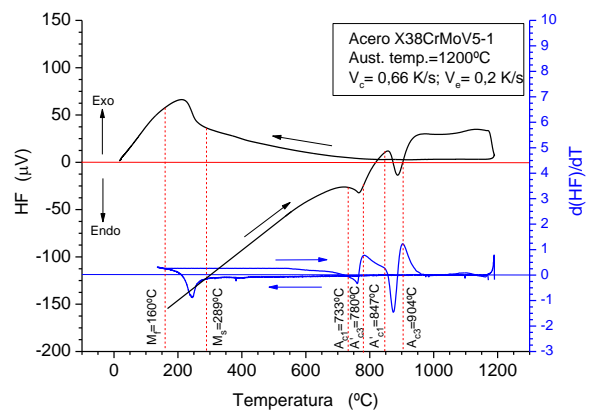


Fig.4.19. Diagrama ATD. (1100°C; 0,2 K/s).

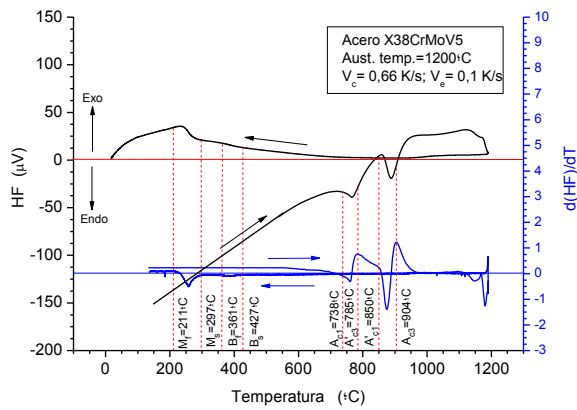


Fig.4.20. Diagrama ATD. (1200°C; 0,1K/s).

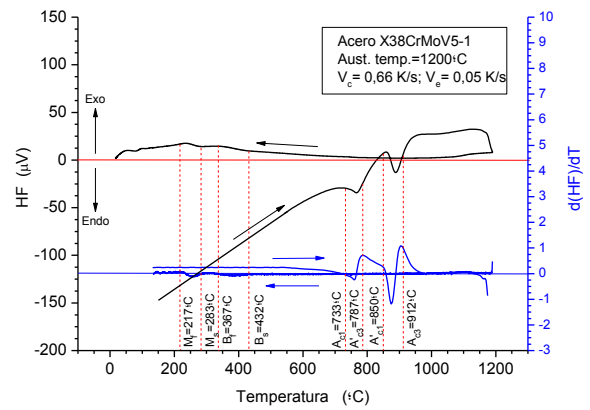


Fig.4.21. Diagrama ATD. (1100°C;0,05 K/s).

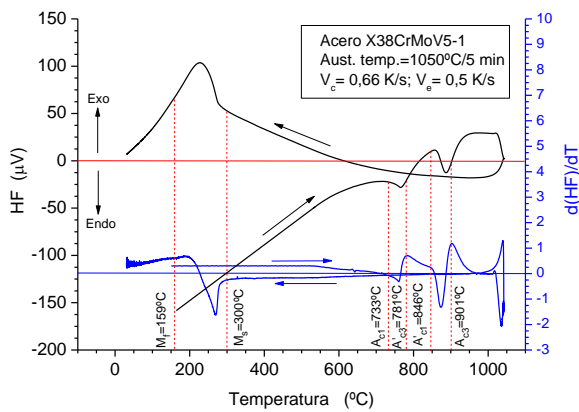


Fig.4.22. Diagrama ATD. (1050°C/5min).

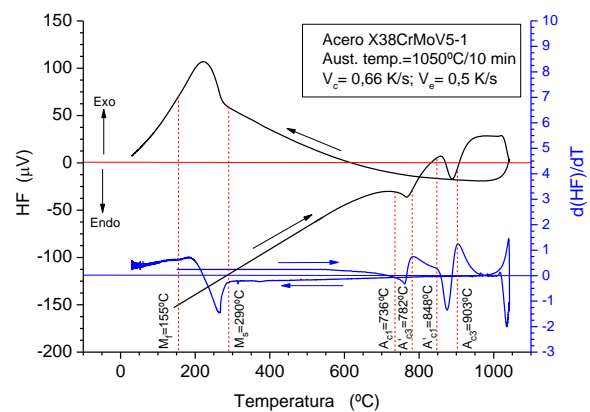


Fig.4.23. Diagrama ATD. (1050°C/10 min).

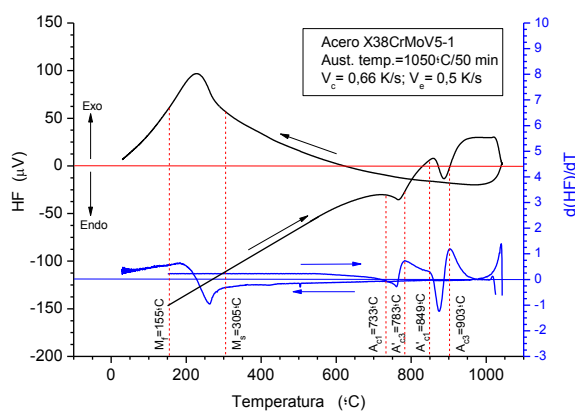


Fig.4.24. Diagrama ATD. (1050°C/50min).

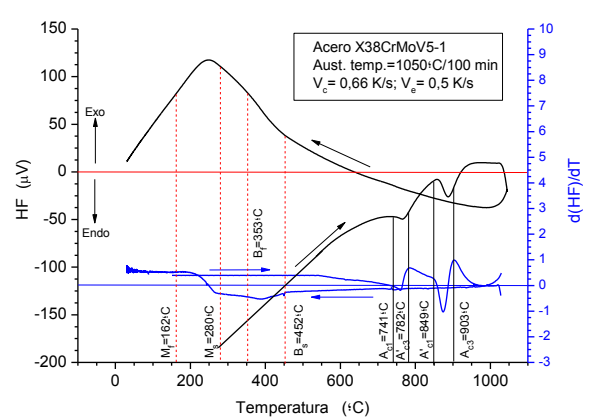


Fig.4.25. Diagrama ATD. (1050°C/100 min).

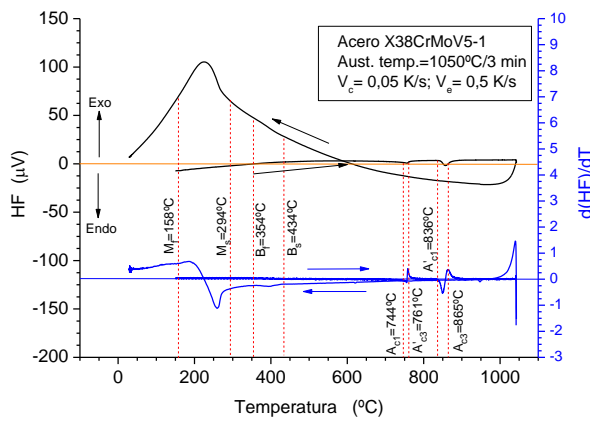


Fig.4.26. Diagrama ATD. ($V_c=0,05$ K/s).

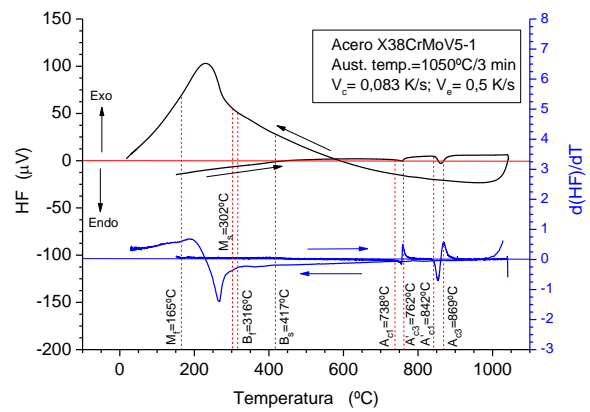


Fig.4.27. Diagrama ATD. ($V_c=0,083$ K/s).

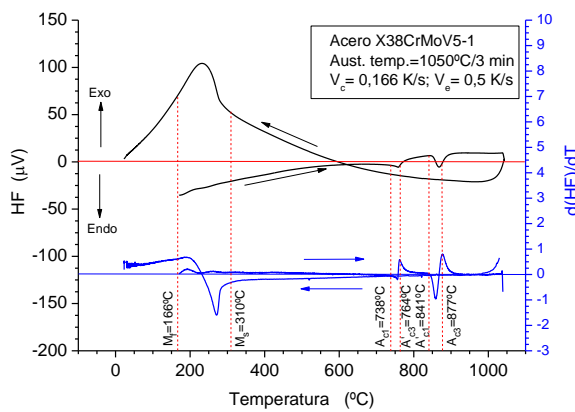


Fig.4.28. Diagrama ATD. ($V_c=0,166$ K/s).

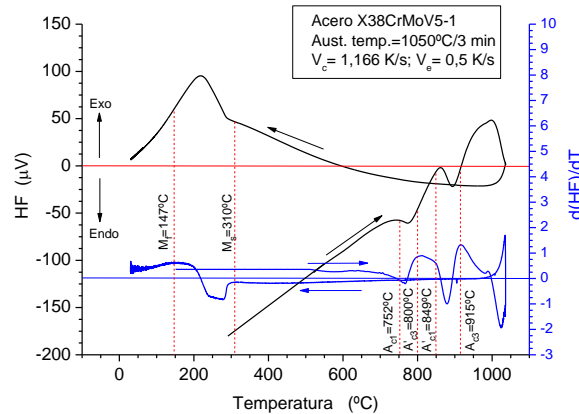


Fig.4.29. Diagrama ATD. ($V_c=1,166$ K/s).

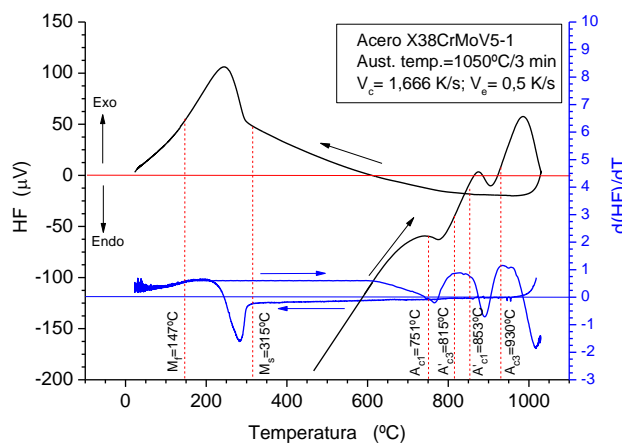


Fig.4.30. Diagrama ATD. ($V_c=1,666$ K/s).

Tabla 4.1: Condiciones de los ensayos ATD.

Muestra	Temp. Aust. (°C)	Tiempo mant. (min)	Vc (K/min)	Ve (K/min)	Ve (K/s)	Peso Probeta (gr)	Dureza (HRC)
1	1000	3	40	30	0.5	0.35	55-56
2	1000	3	40	60	1	0.34	54
3	1000	3	40	12	0.2	0.33	53
4	1000	3	40	6	0.1	0.35	50
5	1000	3	40	3	0.05	0.35	49
10	1050	3	40	60	1	0.35	59-60
11	1050	3	40	30	0.5	0.31	59
12	1050	3	40	12	0.2	0.34	57-58
13	1050	3	40	6	0.1	0.35	55-56
14	1050	3	40	3	0.05	0.34	50
20	1100	3	40	60	1	0.36	62
21	1100	3	40	30	0.5	0.35	59
22	1100	3	40	12	0.2	0.35	58
23	1100	3	40	6	0.1	0.35	57
24	1100	3	40	3	0.05	0.34	50-51
30	1200	3	40	60	1	0.33	61-62
31	1200	3	40	30	0.5	0.34	61
32	1200	3	40	12	0.2	0.34	60-61
33	1200	3	40	6	0.1	0.35	60
34	1200	3	40	3	0.05	0.34	59
40	1050	5	40	30	0.5	0.33	59-60
41	1050	10	40	30	0.5	0.34	59
42	1050	50	40	30	0.5	0.33	56-57
43	1050	100	40	30	0.5	0.33	55
50	1050	3	5	30	0.5	0.32	58
51	1050	3	10	30	0.5	0.33	57
52	1050	3	70	30	0.5	0.32	57-58
53	1050	3	100	30	0.5	0.33	56
54	1050	3	3	30	0.5	0.36	55

Durante el enfriamiento, la transformación austenita/martensita prevalece, incluso a velocidades de enfriamiento bajas, aunque la velocidad de enfriamiento no es la única variable que influye en la microestructura final, como se verá más adelante. La determinación de las temperaturas críticas mediante el análisis ATD es más complicada que la técnica dilatométrica, ya que antes y después de la transformación la curva ATD tiende a alcanzar el valor cero, es decir las temperaturas de la muestra y la referencia tienden a igualarse, pero eso ocurre lentamente. Por consiguiente, resulta más fácil determinar las temperaturas críticas iniciales de cualquier transformación o reacción, que las temperaturas críticas finales [Brown01]. Con objeto de comparar los resultados ATD

con los obtenidos por dilatometría, se ha dibujado el diagrama CCT en las mismas condiciones de austenización de 1050°C durante 3 min. La velocidad de enfriamiento está muy limitada en el ATD respecto del análisis dilatométrico y en general los resultados no permiten trazar un diagrama CCT, salvo cuando el acero es de alta templabilidad como ocurre en el presente caso.

El diagrama CCT se muestra en la **Fig. 4.31** y prácticamente coincide con el diagrama de la **Fig. 3.16**. No obstante, la velocidad más baja de enfriamiento aplicada (0,05 K/s) no ha permitido determinar la transformación austenita/ferrita+perlita, pues para ello se necesitan velocidades tan bajas como 0,01 K/s.

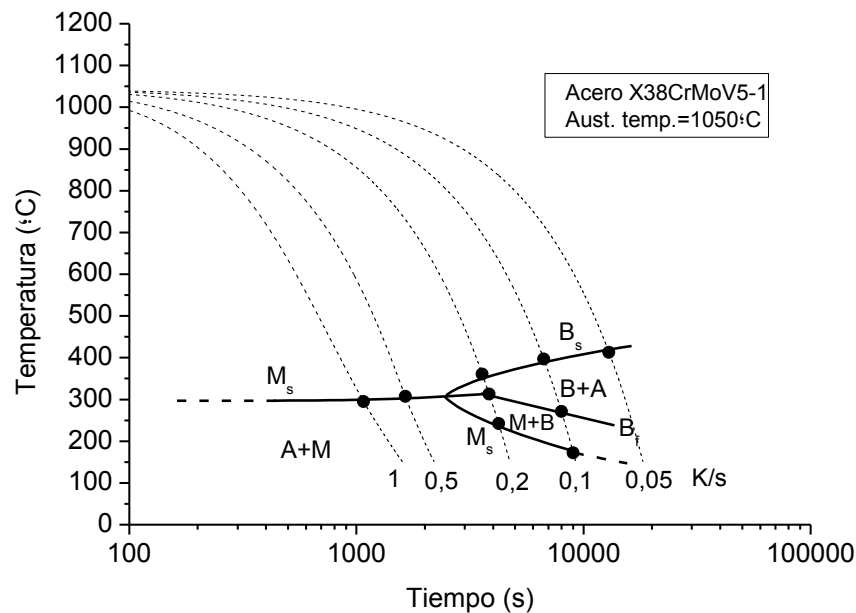


Fig. 4.31. Diagrama CCT determinado por ATD.

Todas las variables introducidas en los ensayos, tales como la temperatura de austenización, la velocidad de enfriamiento, la velocidad de calentamiento y el tiempo de mantenimiento a la temperatura de austenización, influyen en mayor o menor grado sobre las temperaturas críticas de transformación y sobre la microestructura. Es interesante conocer la influencia de la temperatura de austenización sobre el tamaño de grano austenítico, ya que al tratarse de un acero de alta resistencia con presencia de elementos microaleantes (V, Nb), y por tanto con formación de precipitados especialmente de VC, las fuerzas de anclaje ejercidas por los precipitados deben impedir el excesivo incremento del tamaño de grano austenítico con la temperatura.

La **Fig. 4.32** muestra el efecto de la temperatura de austenización sobre el tamaño de grano austenítico (D_γ) con la temperatura, observándose que a 1200°C el tamaño de grano está relativamente controlado. Como se verá en el capítulo 5, las partículas o precipitados de VC se disuelven a temperaturas inferiores a 1000°C y por tanto el grano austenítico está siendo controlado especialmente por partículas tipo AlN, ya que su temperatura de solubilidad es muy alta, próxima a 1500°C.

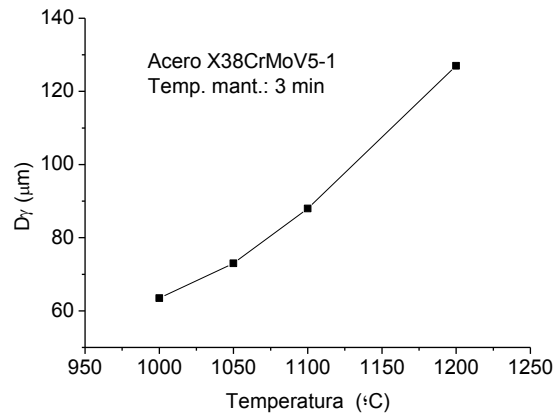


Fig. 4.32. Tamaño de grano austenítico (D_γ) frente a la temperatura.

La influencia del tiempo de mantenimiento a la temperatura de austenización (1050°C) se pone de manifiesto en la **Fig. 4.33** donde se aprecia que a partir de los 5 min de mantenimiento el grano austenítico comienza a crecer.

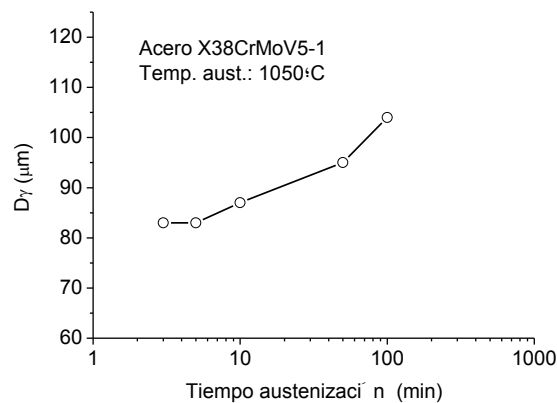


Fig. 4.33. Tamaño de grano austenítico (D_γ) frente al tiempo de austenización.

Del mismo modo, en la **Fig. 4.34** se ha representado D_γ frente a la velocidad de calentamiento (V_c), observándose una reducción de D_γ a medida que aumenta V_c . Los resultados obtenidos son cualitativamente normales, pero cuantitativamente advierten de las condiciones óptimas para obtener un grano austenítico fino que se transforme en una martensita también fina de mejores propiedades mecánicas, especialmente de la tenacidad. Los resultados anteriores indican que una temperatura baja de austenización, entre 1000 y 1050°C, una velocidad de calentamiento rápida, por ejemplo introduciendo la pieza en el horno estabilizado a la temperatura de austenización, y un tiempo mínimo de mantenimiento a dicha temperatura suficiente para alcanzar una temperatura uniforme en toda la pieza, conduciría a la obtención de un grano austenítico fino.

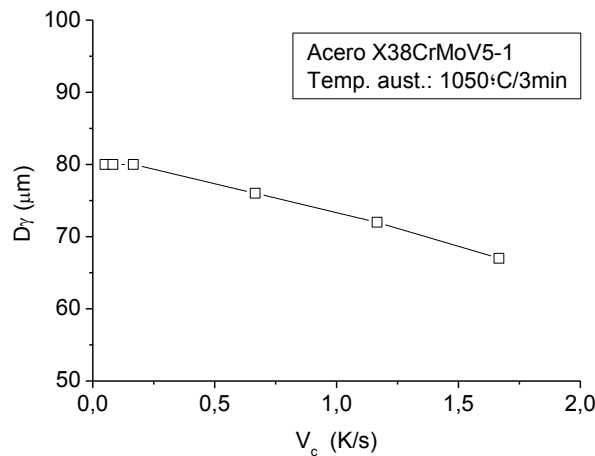


Fig. 4.34. Tamaño de grano austenítico (D_γ) frente a la velocidad de calentamiento (V_c).

Como se ha visto en las **Figs. 3.16** y **4.31**, la temperatura de comienzo de la transformación martensítica (M_s) no varía prácticamente con la velocidad de deformación. Sin embargo, M_s disminuye con el incremento la temperatura de austenización, como consecuencia del crecimiento de grano. La martensita nuclea en los límites de grano y por tanto el aumento de la superficie de grano respecto a su volumen favorece la nucleación y eleva la temperatura de comienzo de la transformación (**Fig. 4.35**). Aunque las temperaturas críticas de transformación Ac_1 y Ac_3 son menos importantes en el presente caso, ya que se trata de un acero de alta templabilidad y en cualquier caso la velocidad de calentamiento afecta al tamaño de grano austenítico, dichas temperaturas se ven afectadas por la velocidad de calentamiento V_c . El incremento de V_c supone alejarse de las condiciones de equilibrio y por tanto Ac_1 y Ac_3 también aumentarán (**Fig. 4.36**).

Cuando la austenita se transforma en bainita, ésta nuclea también en los bordes de grano y por tanto un crecimiento del tamaño austenítico perjudica la formación de bainita como puede observarse en los diagramas ATD cuando se comparan diagramas que corresponden a la misma velocidad de enfriamiento y diferente temperatura de austenización.

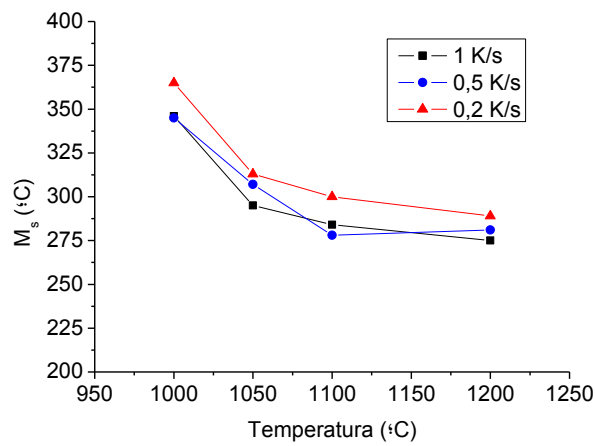


Fig. 4.35. M_s frente a la temperatura de austenización frente a diferentes velocidades de enfriamiento.

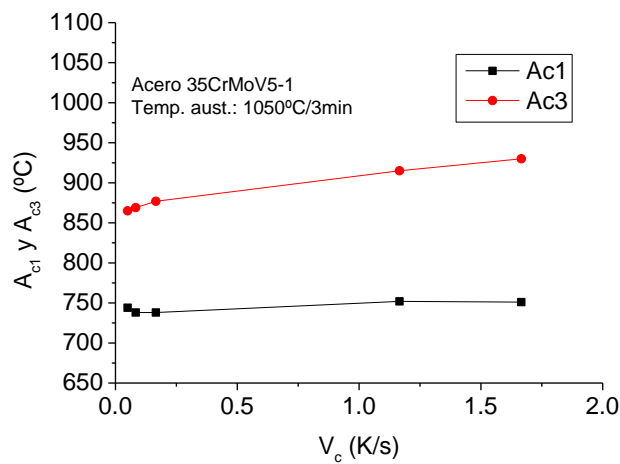


Fig. 4.36. A_{c1} y A_{c3} frente a la velocidad de calentamiento.

4.3.2. Análisis de microestructuras

Las microestructuras obtenidas en el análisis ATD de acuerdo con las diferentes condiciones de los ensayos (**Tabla 4.1**) fueron analizadas por microscopía óptica. Las muestras fueron preparadas metalográficamente (embutición en baquelita, desbaste y pulido) y atacadas con el reactivo Vilella. La **Fig. 4.37 (a-b)** muestra en primer lugar la microestructura inicial, previa al análisis ATD, a 200 y 500 aumentos, respectivamente, presentando una microestructura bainítica, cuya dureza fue de 23 HRC, coincidiendo con la microestructura inicial de las muestras ensayadas en dilatometría. Se trata de una bainita superior donde los carburos presumiblemente de hierro (cementita, Fe_3C) aparecen fuera de las agujas de ferrita, es decir la velocidad de enfriamiento en el horno ha sido suficientemente lenta para permitir la expulsión/difusión del carbono fuera de las agujas de ferrita formando placas de cementita situadas entre las agujas.

Las micrografías de las **Fig. 4.37 (c-d)** y **(e-f)** muestran las micrografías correspondientes a una temperatura de austenización de $1000^{\circ}C$ y velocidades de enfriamiento de 0,5 y 1 K/s, respectivamente. La microestructura es martensítica, aunque en los espacios interdendríticos se observa una microestructura algo diferente debido a la presencia de numerosas partículas (ricas en Mo, Ti, V y Mn). La dureza alcanzada, aproximadamente, de 55 HRC indica que la microestructura obtenida es casi completamente martensítica debido a las condiciones señaladas. En las siguientes micrografías mostradas en la **Fig. 4.38 (a-f)**, se observa una presencia paulatina y creciente de bainita a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento, aunque la mayor parte de la microestructura sigue siendo martensita. Dicha presencia de bainita conlleva una disminución de la dureza (**Tabla 4.1**). Por otra parte, algunas micrografías muestran la presencia de microporos y grietas producidas durante la solidificación dendrítica de las piezas.

En el siguiente grupo de micrografías (**Fig. 4.39 a-f**) que corresponden a una temperatura de austenización de $1050^{\circ}C$ y velocidades de enfriamiento de 1, 0,5 y 0,2 k/s, respectivamente, se observa que la microestructura es completamente martensítica, excepto en las microestructuras obtenidas a 0,2 K/s que muestran pequeñas cantidades de bainita, lo que ha producido una reducción de dos unidades de dureza HRC. Las siguientes micrografías (**Figs. 4.40 a-e**) corresponden a velocidades de 0,1 y 0,05 K/s y las microestructuras muestran cantidades crecientes de bainita respecto de la martensita. No

obstante, incluso para la velocidad más baja ensayada (0,05 K/s) se aprecia que la fase más abundante es la martensita.

Las micrografías de la **Fig. 4.41 (a-f)** corresponden a una temperatura de austenización de 1100°C y velocidades de enfriamiento de 1, 0,5 y 0,2 K/s. Las micrografías muestran una microestructura completamente martensítica, pero menos fina que en los casos anteriores como resultado del mayor tamaño de grano austenítico de partida. En el caso de la **Fig. 4.41(a-b)** se observan microporos de solidificación. En la **Fig. 4.42 (a-e)** se observa una microestructura en su mayoría martensítica y con alguna presencia de bainita rodeando precipitados tipo carburos ricos en molibdeno, como se verá en el capítulo 5 dedicado a la caracterización exhaustiva de la microestructura. La presencia de bainita aumenta con el descenso de la velocidad de enfriamiento y la martensita adquiere una forma basta pero espectacular, ya que las agujas son grandes como consecuencia del mayor tamaño del grano austenítico de partida y de la baja velocidad de enfriamiento. La transformación martensítica tiene lugar en cada grano de austenita, siendo los límites de grano lugares preferentes de nucleación, pero las agujas de martensita no pueden sobrepasar los límites de cada grano y su tamaño será mayor a medida que incrementa el tamaño de grano austenítico.

El efecto anterior se pone de manifiesto en el grupo de micrografías correspondientes a la temperatura de austenización de 1200°C. El grano austenítico a 1200°C es de 127 μm , frente a un tamaño de 88 μm para la temperatura de 1100°C. El efecto del aumento del tamaño de grano austenítico se manifiesta en una mayor dificultad para la transformación bainítica y una martensita más basta. La **Fig. 4.43 (a-f)** corresponde a las velocidades de 1; 0,5 y 0,2 K/s y la microestructura obtenida en todas ellas es martensita. En el caso de la **Fig. 4.44 (a-e)** correspondiente a velocidades de enfriamiento de 0,1 y 0,05 K/s la martensita es muy basta y la presencia de bainita es prácticamente inexistente.

El tiempo de mantenimiento a la temperatura de austenización juega un papel importante, ya que influye en el crecimiento del tamaño de grano austenítico (**Fig. 4.33**), aunque dicho crecimiento es moderado, desde 83 μm para un tiempo de mantenimiento de 3 min a 104 μm para un tiempo de 100 min. Por tanto, no es de esperar notables cambios en la microestructura. La **Fig. 4.45. (a-e)** muestra las micrografías para una temperatura de austenización de 1050°C y tiempos de mantenimiento de 5, 10 y 50 min, respectivamente. Las microestructuras son completamente martensíticas, y aunque se registró una

disminución de aproximadamente 4 unidades HRC, se debe más bien a una martensita basta como consecuencia del mayor tamaño de grano austenítico, que a la presencia de bainita no detectada en el análisis ATD. Sin embargo, cuando el tiempo de mantenimiento fue de 100 min, se observó la presencia, aunque testimonial, de bainita (**Fig. 4.46 a-c**).

La velocidad de calentamiento afecta ligeramente al tamaño de grano austenítico (**Fig. 4.34**) y en el presente caso, la variación fue desde un tamaño de 80 μm para una velocidad de calentamiento de 0,05 K/s hasta 67 μm para 1,66 K/s. Las micrografías de la **Fig. 4.47 (a-f)** corresponden a velocidades de calentamiento de 0,083; 0,166 y 1,1666 K/s y muestran una microestructura martensítica con alguna presencia testimonial de bainita. En las micrografías de la **Fig. 4.48 a-b**, correspondiente a la mayor velocidad de calentamiento aplicada (1,66 K/s) la microestructura es martensítica y en el caso de la **Fig. 4.48 c-d**, correspondiente a una velocidad de calentamiento de 0,05 K/s, la microestructura es prácticamente martensita con alguna presencia de bainita. Se observa una notable presencia de microporos, típicos de la solidificación dendrítica.

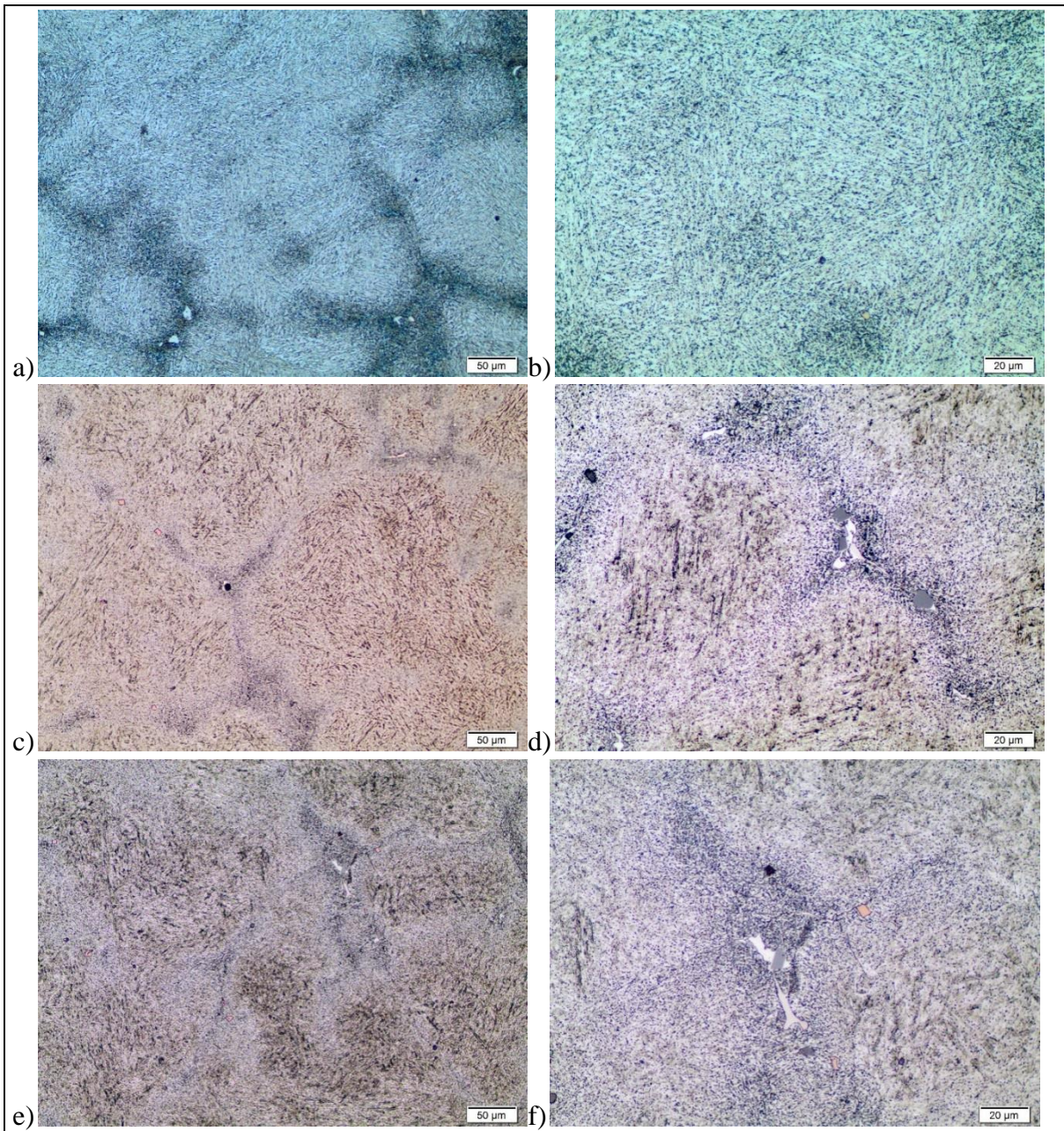


Fig. 4.37. MO. a) y b) Microestructura inicial bainítica de la muestra 0 a diferentes magnificaciones, c) y d) Microestructura martensítica de la muestra 1 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1000°C y velocidad enfriamiento $0,5\text{K/s}$) y e) y f) Microestructura martensítica de la muestra 2 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1000°C y velocidad enfriamiento 1K/s)

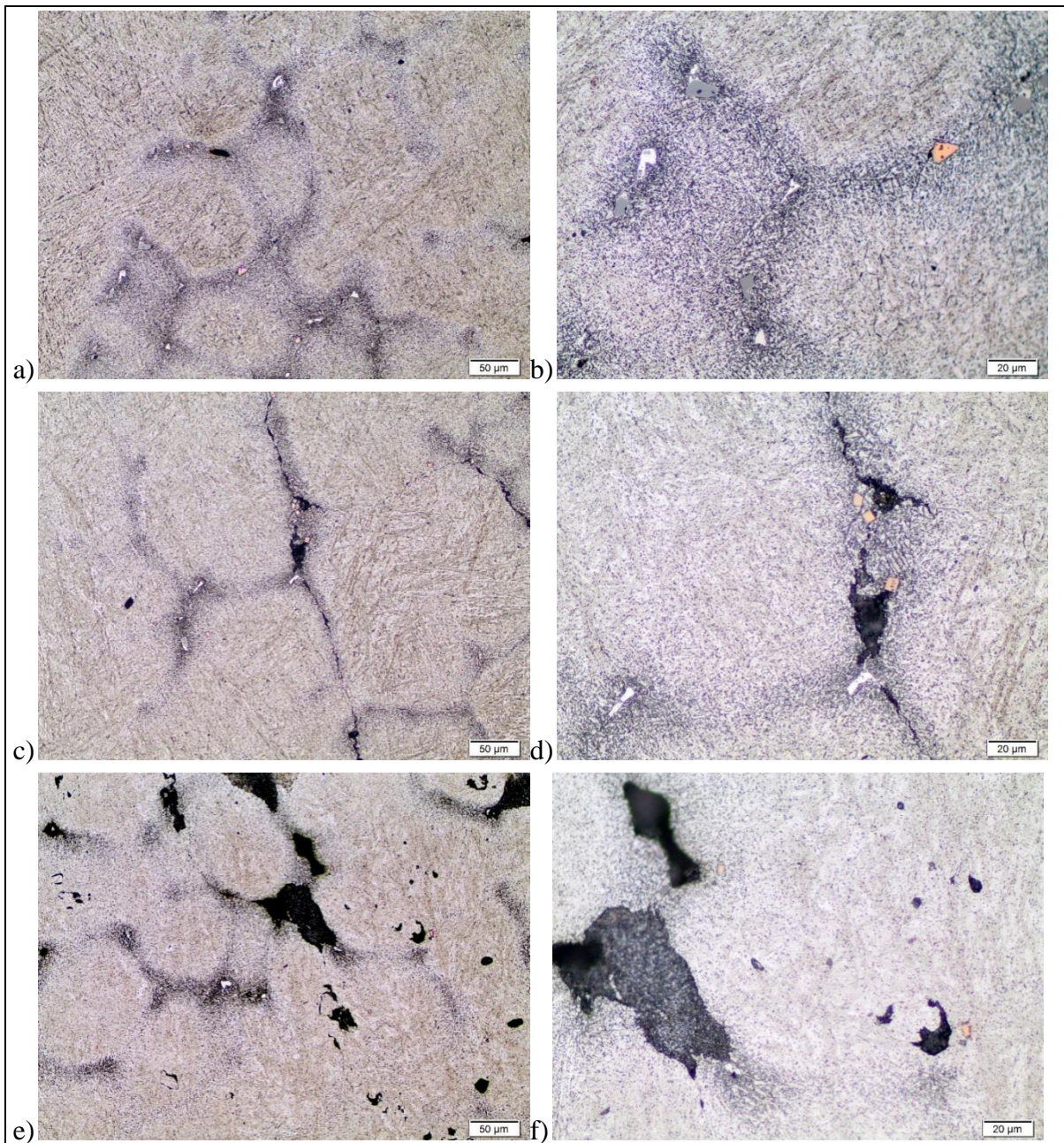


Fig. 4.38. MO. a) y b) Microestructura principalmente martensítica de la muestra 3 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1000°C y velocidad enfriamiento $0,2\text{K/s}$), c) y d) Microestructura principalmente martensítica de la muestra 4 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1000°C y velocidad enfriamiento $0,1\text{K/s}$) y e) y f) Microestructura principalmente martensítica de la muestra 5 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1000°C y velocidad enfriamiento $0,05\text{K/s}$)

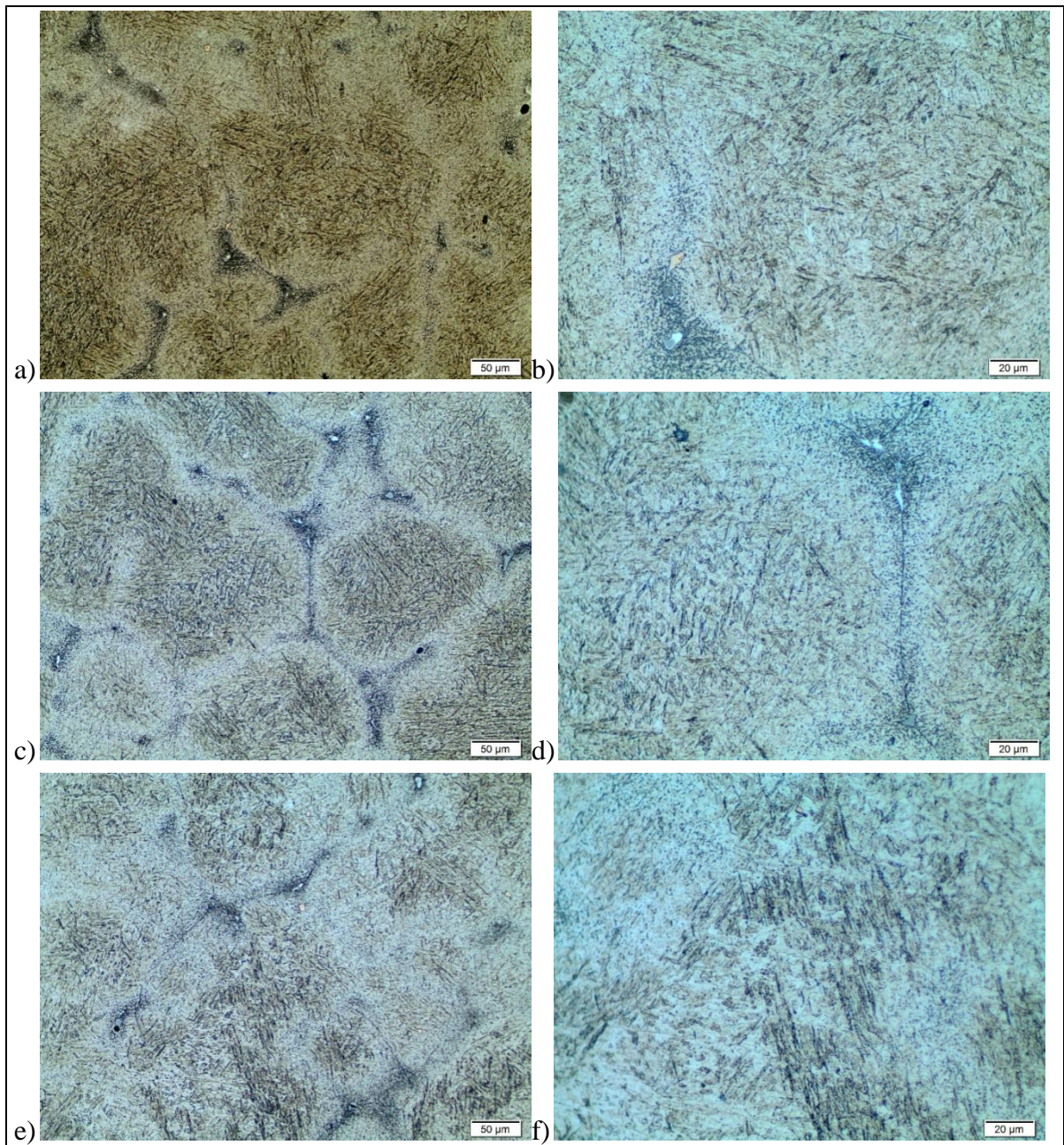


Fig. 4.39. MO. a) y b) Microestructura martensítica de la muestra 10 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y velocidad enfriamiento 1K/s), c) y d) Microestructura martensítica de la muestra 11 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y velocidad enfriamiento 0,5K/s) y e) y f) Microestructura martensítica de la muestra 12 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y velocidad enfriamiento 0,2K/s)

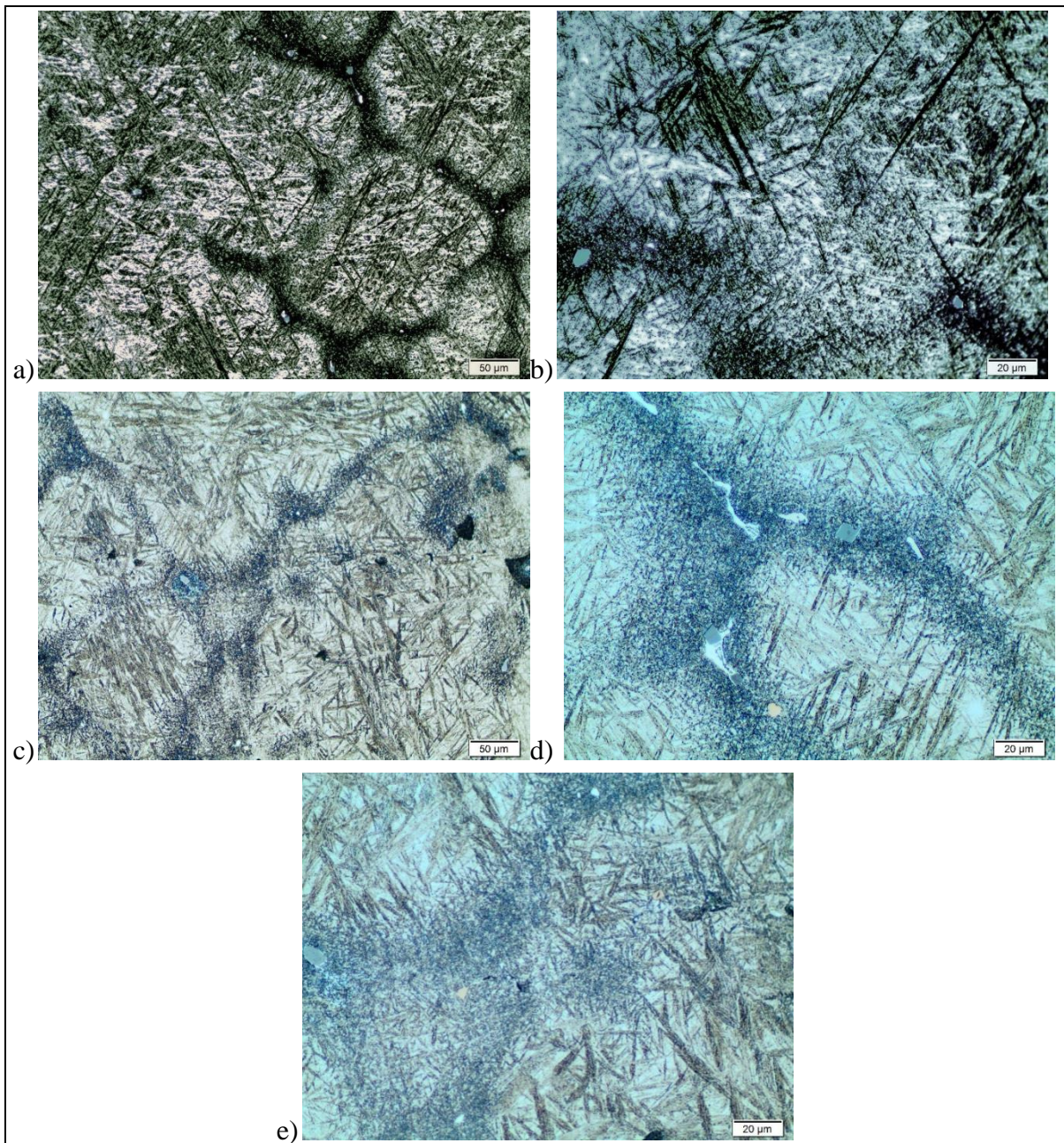


Fig. 4.40. MO. a) y b) Microestructura mayoritariamente martensítica de la muestra 13 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y velocidad enfriamiento 0,1K/s), c), d) y e) Microestructura mayoritariamente martensítica de la muestra 14 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y velocidad enfriamiento 0,05K/s)

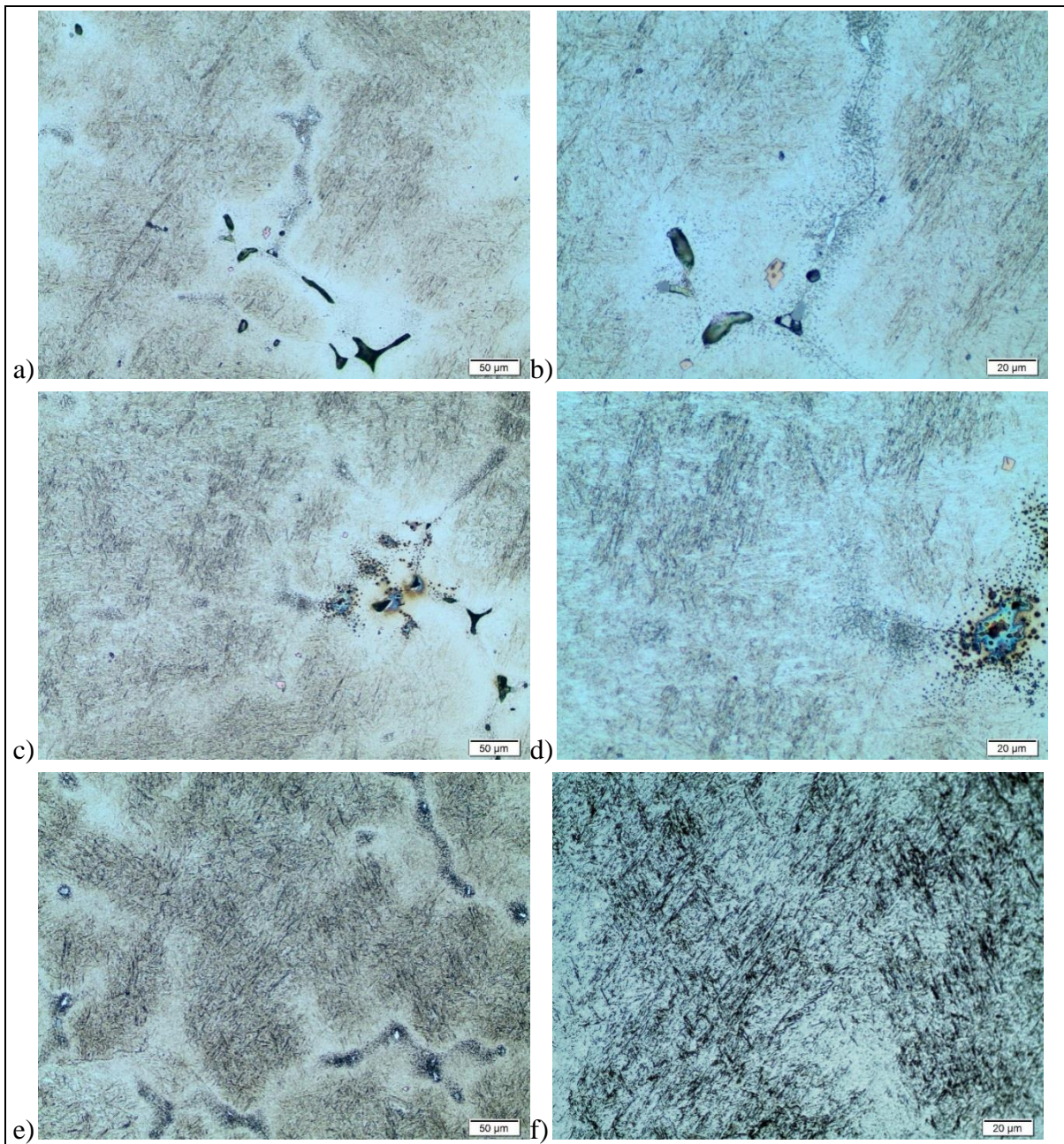


Fig. 4.41. MO. a) y b) Microestructura martensítica de la muestra 20 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1100°C y velocidad enfriamiento 1K/s), c) y d) Microestructura martensítica de la muestra 21 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1100°C y velocidad enfriamiento 0,5K/s) y e) y f) Microestructura martensítica de la muestra 22 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1100°C y velocidad enfriamiento 0,2K/s)

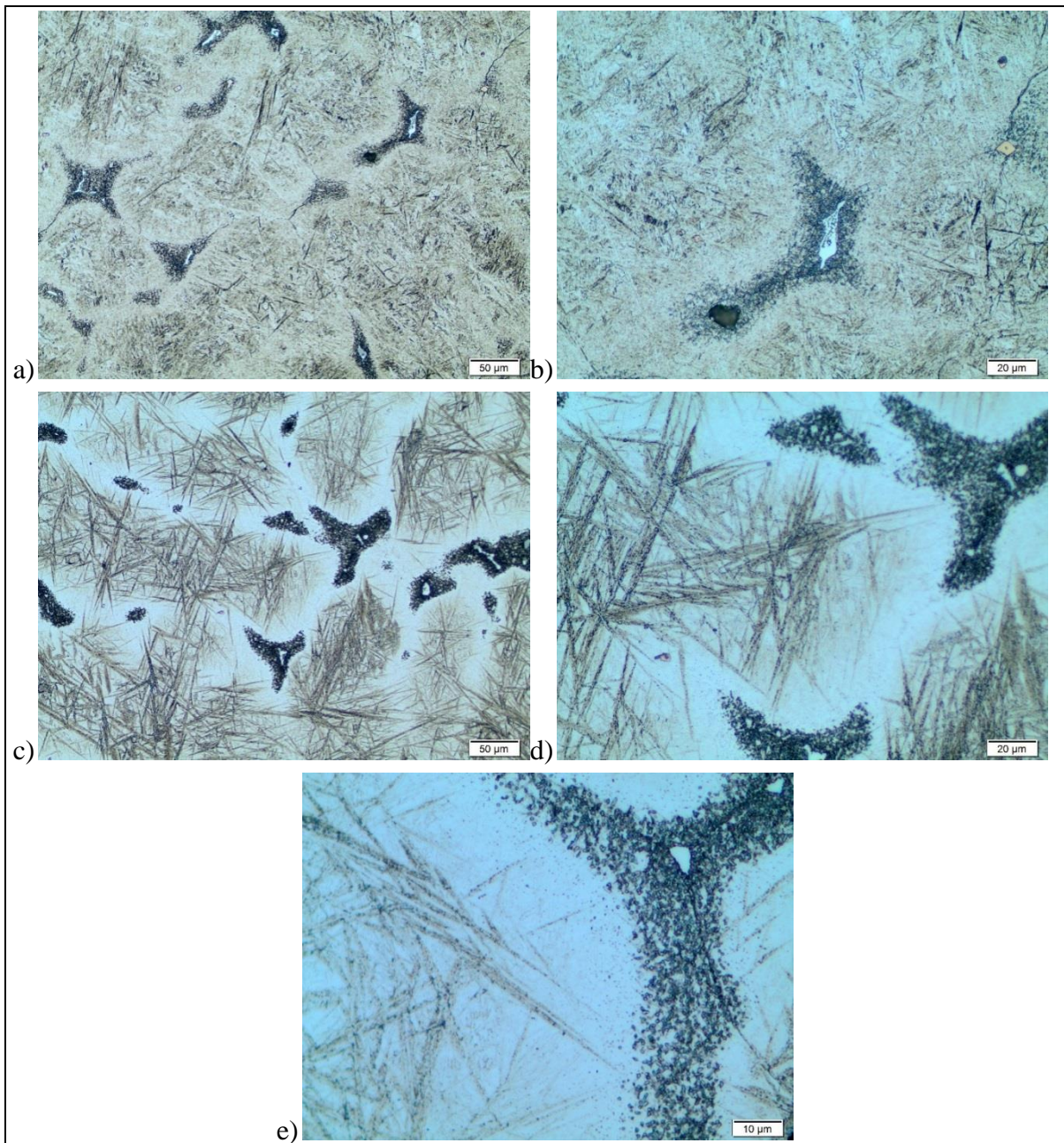


Fig. 4.42. MO. a) y b) Microestructura principalmente martensítica de la muestra 23 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1100°C y velocidad enfriamiento 0,1K/s), c), d) y e) Microestructura principalmente martensítica de la muestra 24 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1100°C y velocidad enfriamiento 0,05K/s)

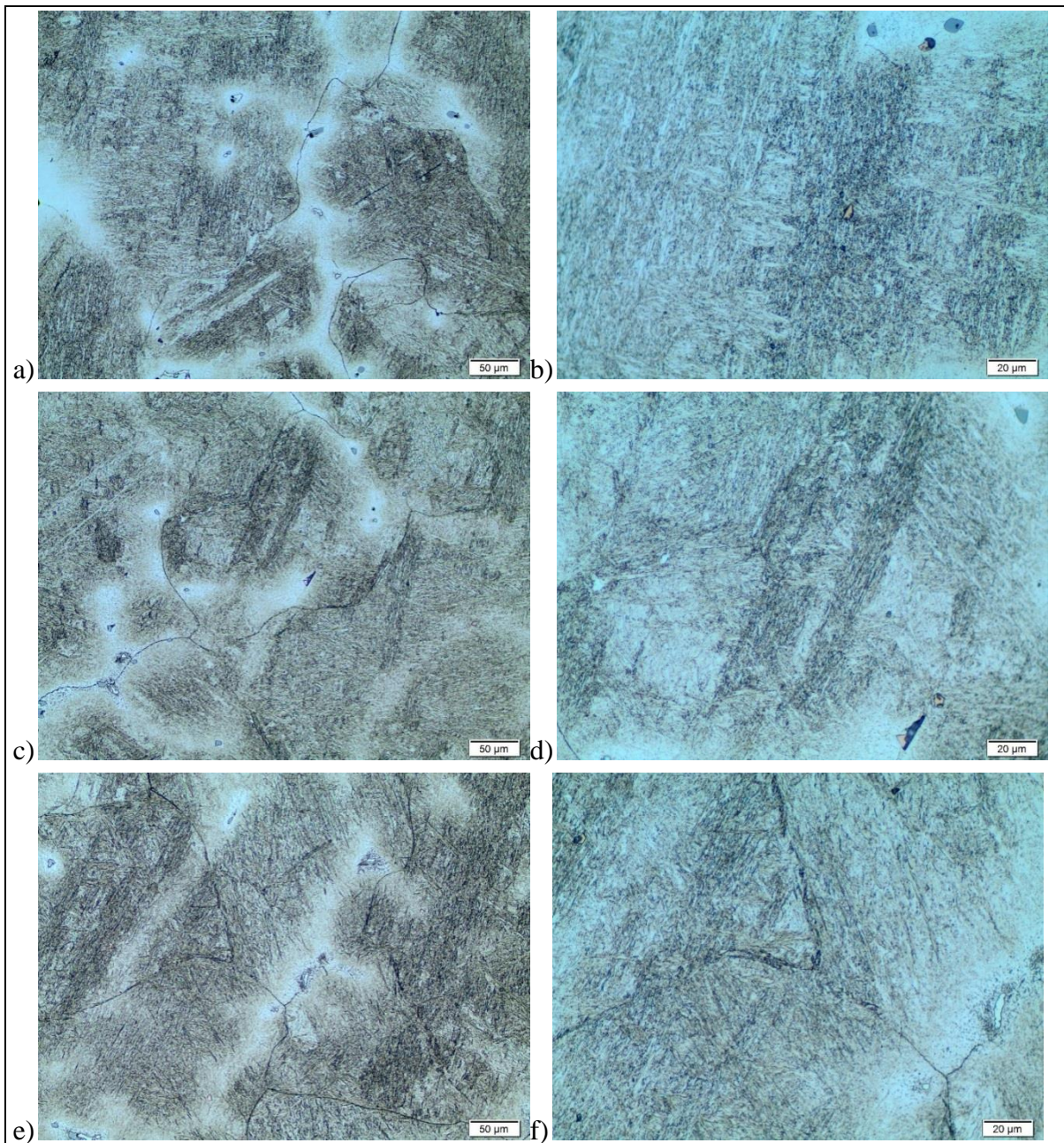


Fig. 4.43. MO. a) y b) Microestructura martensítica de la muestra 30 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1200°C y velocidad enfriamiento 1K/s), c y d) Microestructura martensítica de la muestra 31 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1200°C y velocidad enfriamiento 0,5K/s) y e) y f) Microestructura martensítica de la muestra 32 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1200°C y velocidad enfriamiento 0,2K/s)

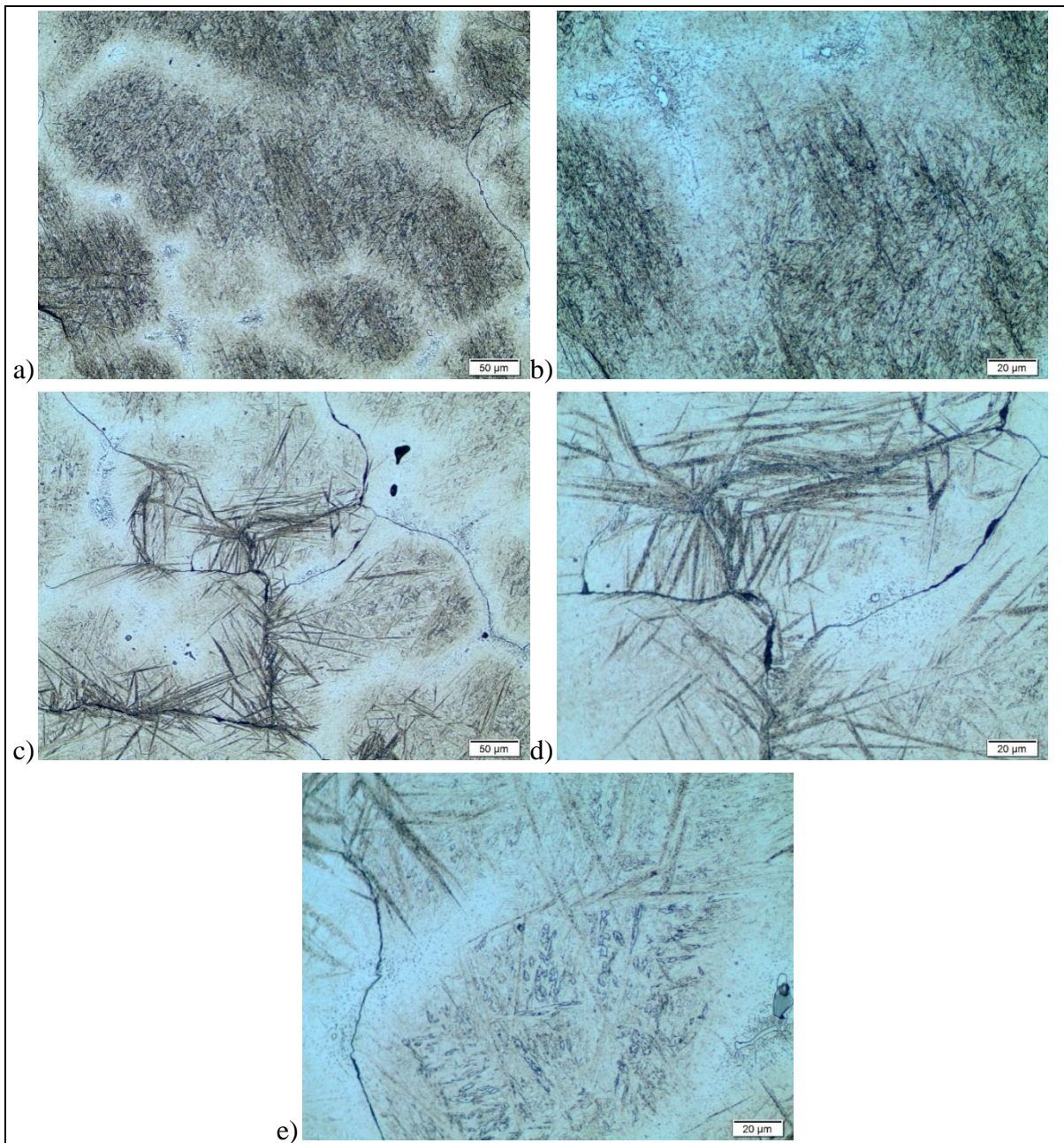


Fig. 4.44. MO. a) y b) Microestructura martensítica de la muestra 33 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1200°C y velocidad enfriamiento $0,1\text{K/s}$), c), d) y e) Microestructura martensítica de la muestra 34 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1200°C y velocidad enfriamiento $0,05\text{K/s}$)

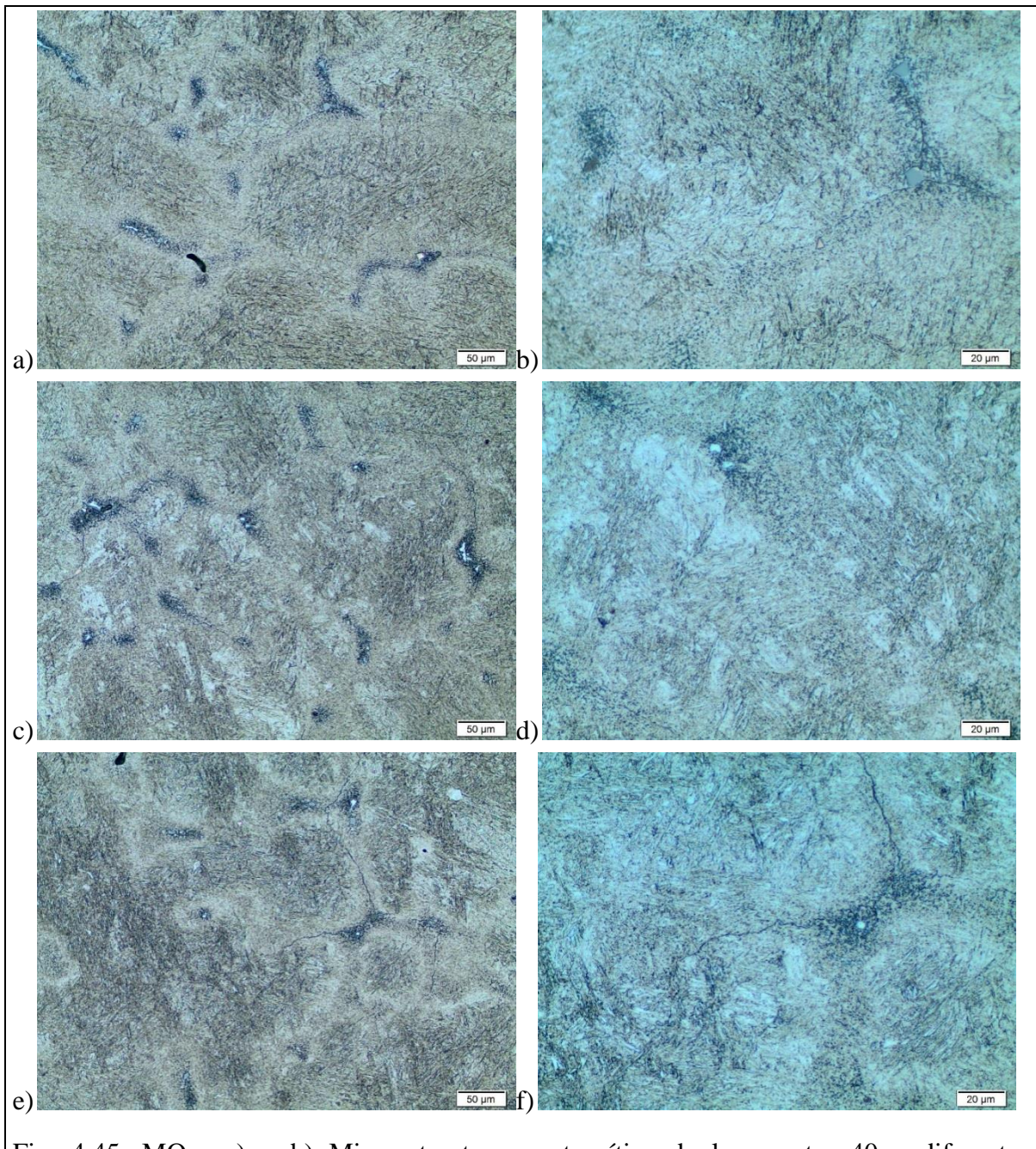
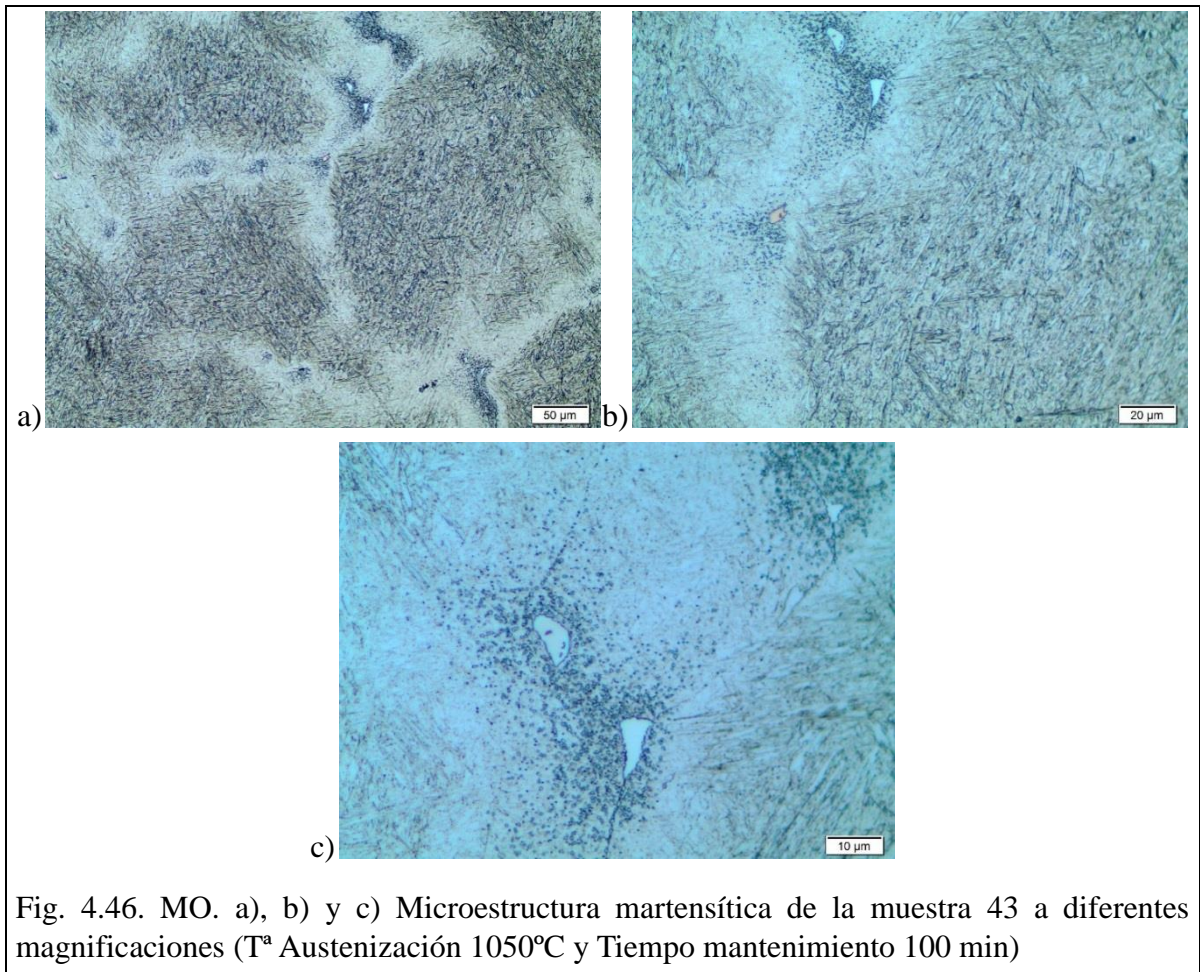


Fig. 4.45. MO. a) y b) Microestructura martensítica de la muestra 40 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y Tiempo mantenimiento 5 min), c y d) Microestructura martensítica de la muestra 41 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y Tiempo mantenimiento 10 min) y e) y f) Microestructura martensítica de la muestra 42 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y Tiempo mantenimiento 50 min)



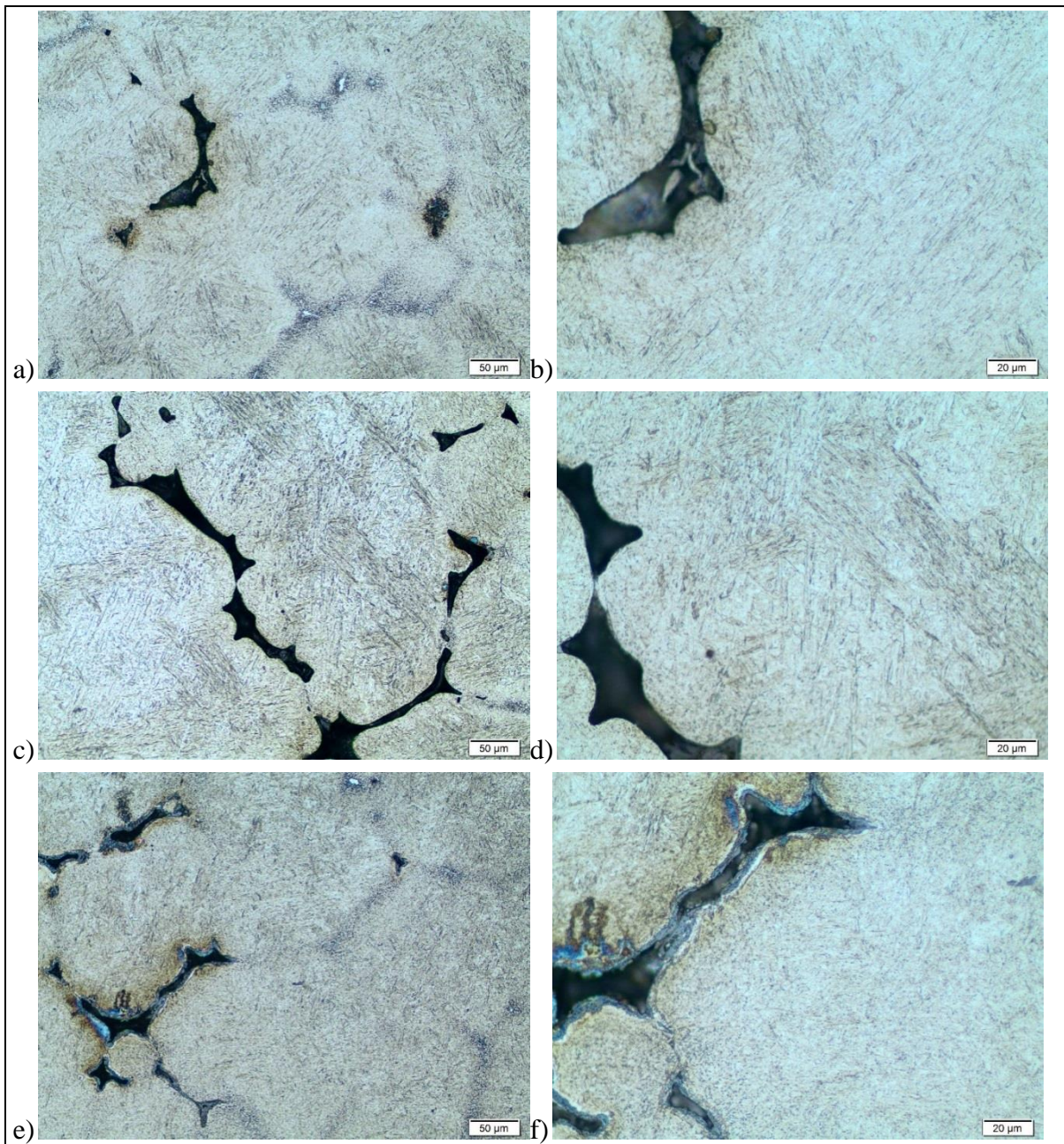
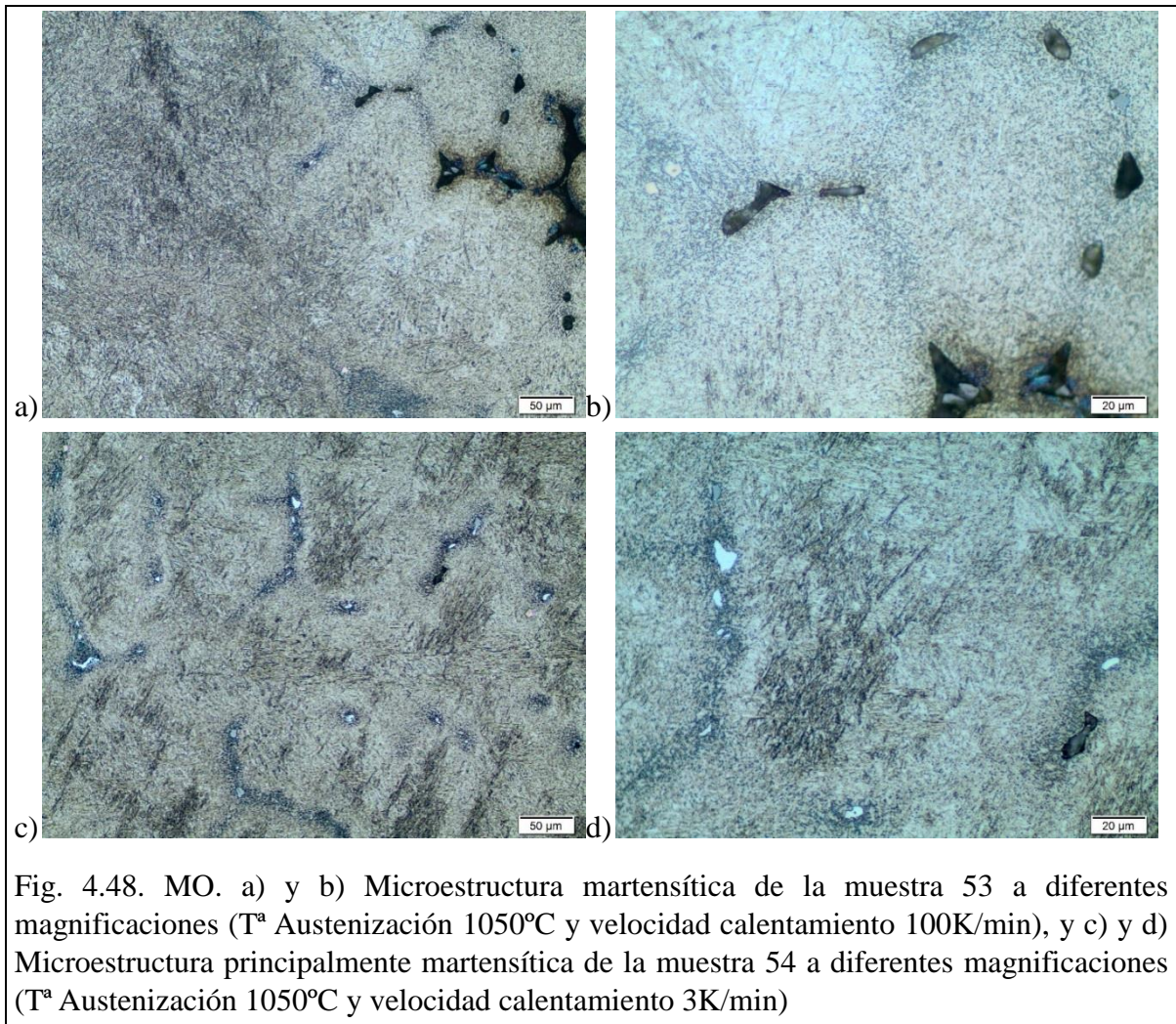


Fig. 4.47. MO. a) y b) Microestructura martensítica de la muestra 50 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y velocidad calentamiento 5K/min), c) y d) Microestructura martensítica de la muestra 51 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y velocidad calentamiento 10K/min) y e) y f) Microestructura martensítica de la muestra 52 a diferentes magnificaciones (T^a Austenización 1050°C y velocidad calentamiento 70K/min)



4.4. Conclusiones específicas

Del análisis ATD, podrían deducirse las siguientes conclusiones específicas:

- El aumento de grano austenítico evita la formación de bainita en beneficio de la martensita.
- Un aumento del grano austenítico favorece la transformación de una martensita basta y es conocido que las propiedades mecánicas, especialmente la tenacidad, empeorarían.
- Todas las variables que contribuyan a un incremento del grano austenítico, tales como el tiempo de mantenimiento y la reducción en la velocidad de calentamiento, tienden a producir una microestructura martensítica más basta y por tanto perjudicial.
- El diagrama CCT obtenido coincide en buena aproximación con el diagrama CCT determinado por dilatometría.
- El ATD es capaz de detectar transformaciones de fases de pequeño volumen con mayor resolución que el análisis dilatométrico.
- La temperatura de austenización de 1050°C se revela como la óptima, desde la cual se puede obtener una martensita fina y evitar, incluso a velocidades de enfriamiento relativamente bajas, la transformación bainítica.

5

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL



5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

5.1 Análisis de porosidad

Las piezas sometidas a estudio se han obtenido mediante un proceso de moldeo por microfusión consiguiendo una geometría muy próxima a la final de las mismas. Por tanto, es inevitable que presenten porosidad debido a la segregación dendrítica. La porosidad es una de las principales causas de rotura frágil cuando las piezas están sometidas a tensión, pudiendo ser un gran inconveniente, en condiciones de servicio, donde se exige una garantía de uso. La fabricación de piezas por moldeo permite la obtención de piezas con geometrías complejas ahorrando costes, pero no garantiza su comportamiento en servicio.

Si la porosidad es suficientemente grande, puede afectar al comportamiento mecánico de las piezas. El control de la porosidad es importante en las piezas fabricadas por moldeo a gran presión.

Los defectos tienen su origen en la contracción del volumen y habitualmente son discontinuidades que se forman durante la solidificación en las regiones donde la penetración del metal fundido ha sido insuficiente o nula.

Estos defectos tienen lugar en las últimas zonas de solidificación del material (zonas calientes), que pueden localizarse, bien en las zonas centrales de las piezas, o bien en zonas cercanas a la superficie de las piezas, dando como resultado defectos superficiales. Cuando los defectos son internos, éstos se deben a la porosidad interdendrítica, zonas de porosidad o rechupes dependiendo de su tamaño y localización, mientras que cuando son superficiales se denominan cavidades.

La **Fig. 5.1** muestra las segregaciones dendríticas y porosidad presente en la pieza moldeada sometida a estudio. Los poros pueden adoptar diferente morfología, pero la mayoría son alargados, como se muestra en la **Fig. 5.2**.

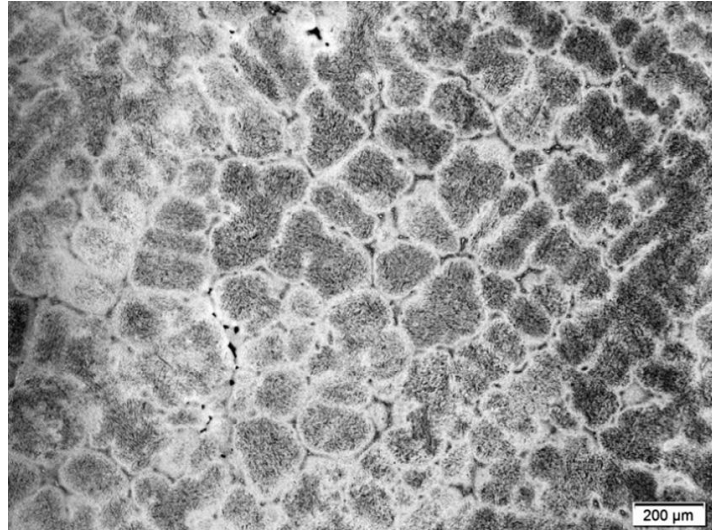


Fig. 5.1. Porosidad interdendrítica observada en la pieza.

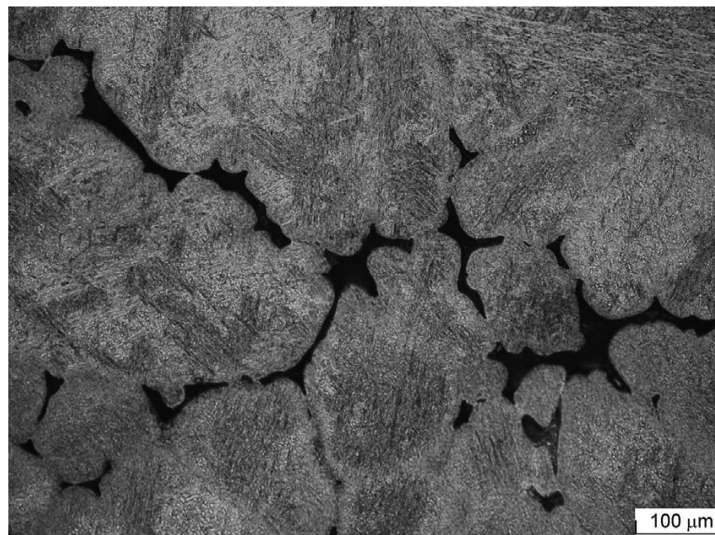


Fig. 5.2. Morfología de los poros.

La **Fig. 5.3** muestra reconstrucción fotográfica de la sección transversal con imágenes tomadas mediante una lupa binocular iluminando la muestra con un cierto ángulo de inclinación para conseguir revelar la microporosidad de la superficie de la muestra sometida a estudio. El área observada cubre toda la sección de la pieza, y se observa que la porosidad no es uniforme en toda la sección, siendo más importante en la zona superficial que en el núcleo de la pieza.

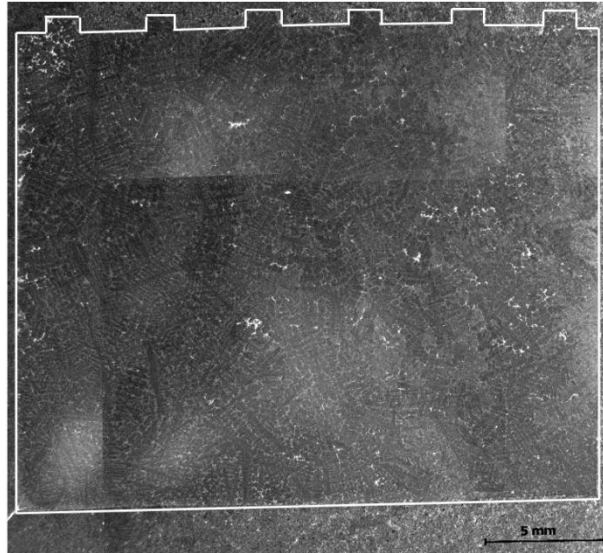


Fig. 5.3. Reconstrucción fotográfica de la sección transversal de la pieza observada mediante lupa binocular.

La **Fig. 5.4** muestra una distribución estadística del tamaño de los poros registrados en la **Fig. 5.3**, pudiéndose observar que el 51% de los mismos tiene un tamaño $\leq 4 \mu\text{m}$ y en cualquier caso, el tamaño de poro máximo observado es $\leq 165 \mu\text{m}$.

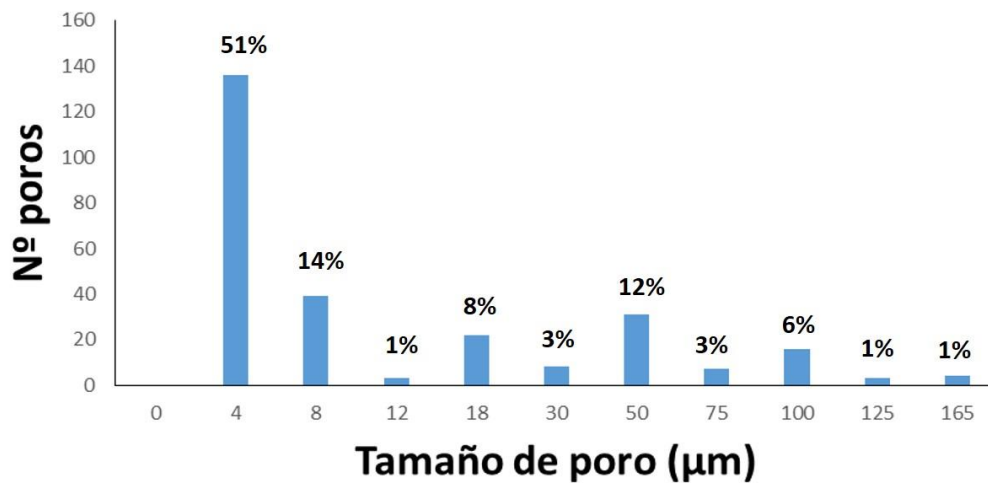


Fig. 5.4. Gráfica de la distribución de tamaño de poros en la sección transversal de la pieza moldeada.

Por otro lado, en las piezas que se han obtenido mediante un proceso de mecanizado directo desde una barra laminada, también se ha realizado un análisis de porosidad, no detectándose poros. La reconstrucción fotográfica de imágenes tomadas de la pieza analizada se muestra en la **Fig. 5.5**.

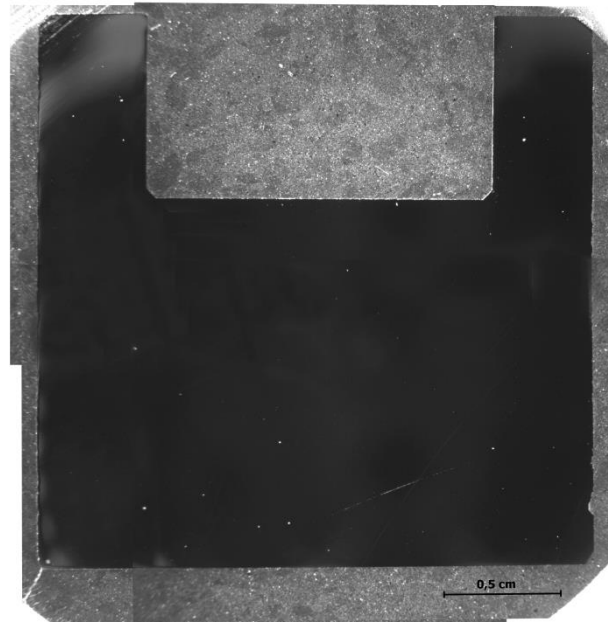


Fig. 5.5. Reconstrucción fotográfica de la sección transversal de la pieza mecanizada observada mediante lupa binocular.

5.2 Caracterización microestructural

5.2.1 Caracterización de la matriz del acero X38CrMoV5-1

El acero moldeado sometido a estudio se emplea en aplicaciones donde su microestructura corresponda a una martensita templada y doblemente revenida para poder alcanzar una elevada resistencia mecánica y una tenacidad aceptable. De este modo, es posible evitar una rotura catastrófica de tipo frágil.

En la **Fig. 5.6** se muestran micrografías de la matriz martensítica, recocida, y templada y revenida, y por último templada y doblemente revenida obtenidas con el microscopio óptico de la **Fig. 3.18**.

En todas ellas se observa el carácter dendrítico propio de los procesos de moldeo y como las agujas de martensita se van afinando conforme se aplican las diferentes etapas del tratamiento térmico.

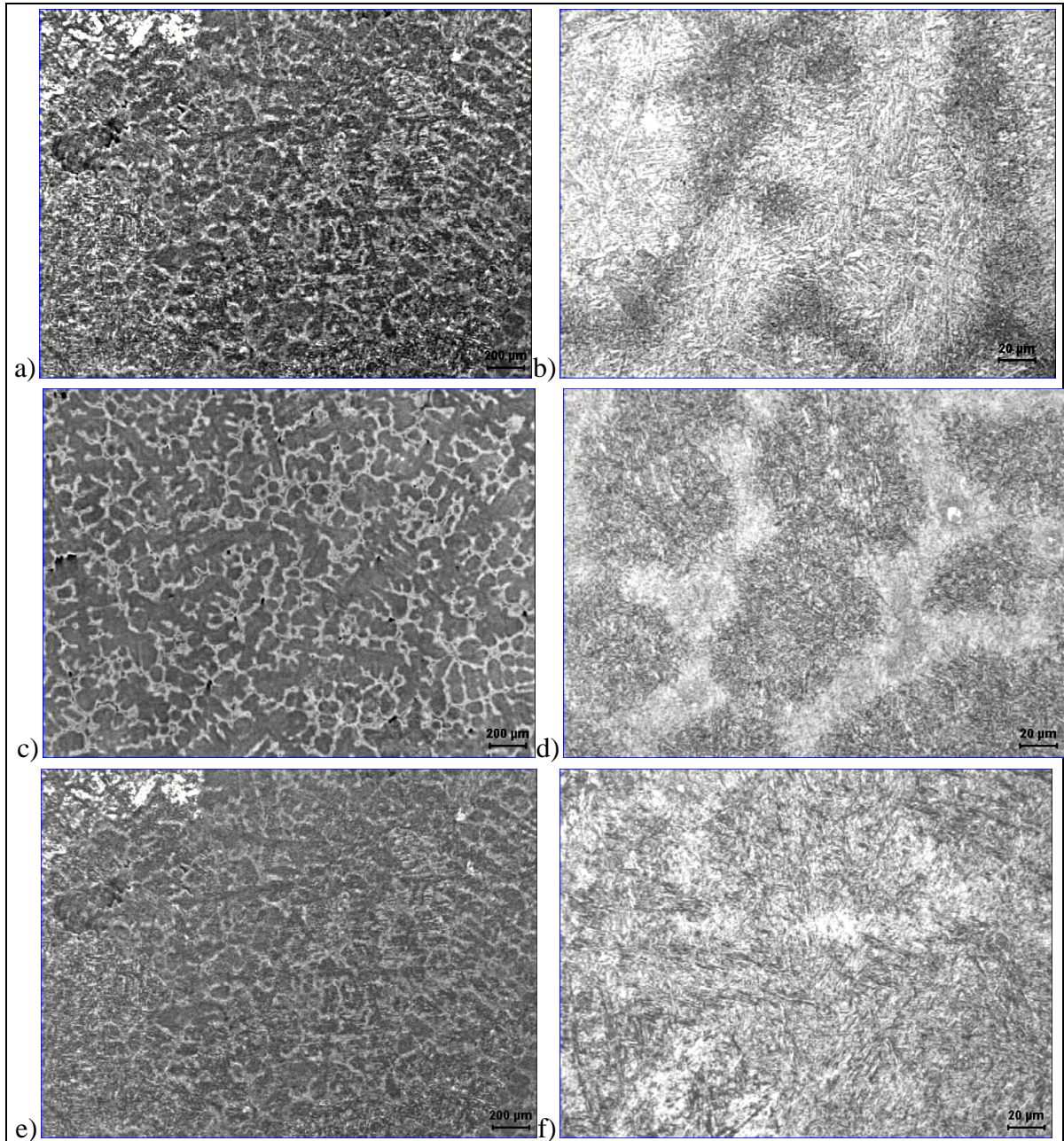


Fig. 5.6. MO. Vistas a diferentes aumentos. a) y b) Matriz en estado de recocido, c) y d) Matriz templada y revenida y e) y f) Matriz templada y doblemente revenida

5.2.2 Caracterización de segundas fases en las diferentes piezas

5.2.2.1 Caracterización de segundas fases en piezas moldeadas

Para realizar una caracterización microestructural más exhaustiva, se seleccionó la muestra nº 10 procedente del ensayo de dilatometría, y se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (**MEB**), utilizando un microscopio Jeol JSM-840, para poder determinar la composición química de los precipitados mediante la técnica de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDE). Ver **Fig. 5.7**.



Fig. 5.7. Equipo Jeol JSM 840.

Esta muestra fue atacada con el reactivo Vilella (1 gr de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorhídrico y 100 ml de etanol) para poner de manifiesto su microestructura.

Dicha microestructura se muestra en la **Fig. 3.28** obtenida por microscopía óptica (**MO**) y en la **Fig. 5.8** la tomada mediante microscopía electrónica de barrido (**MEB**). Consiste en una matriz martensítica y numerosos precipitados que se concentran en las regiones interdendríticas y que se detallan a continuación:

- Precipitados poligonales de TiN de color anaranjado, que se recogen en las micrografías ópticas del análisis dilatométrico.
- Inclusiones de MnS, de forma irregular y color gris paloma, que se pueden observar en las micrografías ópticas del análisis dilatométrico.
- Zonas ricas en alúmina de tonalidad gris más oscuro en los precipitados de TiN, que se pueden observar tanto en las micrografías ópticas como electrónicas.
- Inclusiones de alúmina de forma redondeada.

- Carburos de ricos en Mo. Se disponen en las regiones interdendríticas con una forma irregular y un tamaño apreciable.

- Carburos de ricos en V, Mo y Cr. Se localizan además de por toda la matriz del acero, en las regiones interdendríticas, donde se concentran en mayor medida, y son de tamaño bastante más reducido que los carburos más ricos en Mo. Son responsables de la elevada resistencia mecánica de este acero al precipitar incluso a elevadas velocidades de enfriamiento, como ocurre en un temple en aceite. El tamaño de estos precipitados es de aproximadamente 400 nm. Ver **Fig. 5.8 g**.

En la **Fig. 5.9** se recogen los espectros obtenidos de la matriz del acero y de los precipitados presentes en la misma y se corresponden con los números marcados en la **Fig. 5.8** de la siguiente manera:

- Espectro 1: Matriz del acero.
- Espectro 2: Precipitados de TiN.
- Espectro 3: Zonas ricas en alúmina dentro de los precipitados de TiN.
- Espectro 4: Inclusiones de alúmina.
- Espectro 5: Inclusiones de MnS.
- Espectro 6: Carburos ricos en Mo y V.
- Espectro 7: Carburos ricos en V.
- Espectro 8: Carburos ricos en Mo.

El haz de electrones tiene un radio de acción de un tamaño superior al de los precipitados, por lo que los espectros EDE muestran elementos propios de la composición de la matriz, además de los correspondientes a los precipitados analizados.

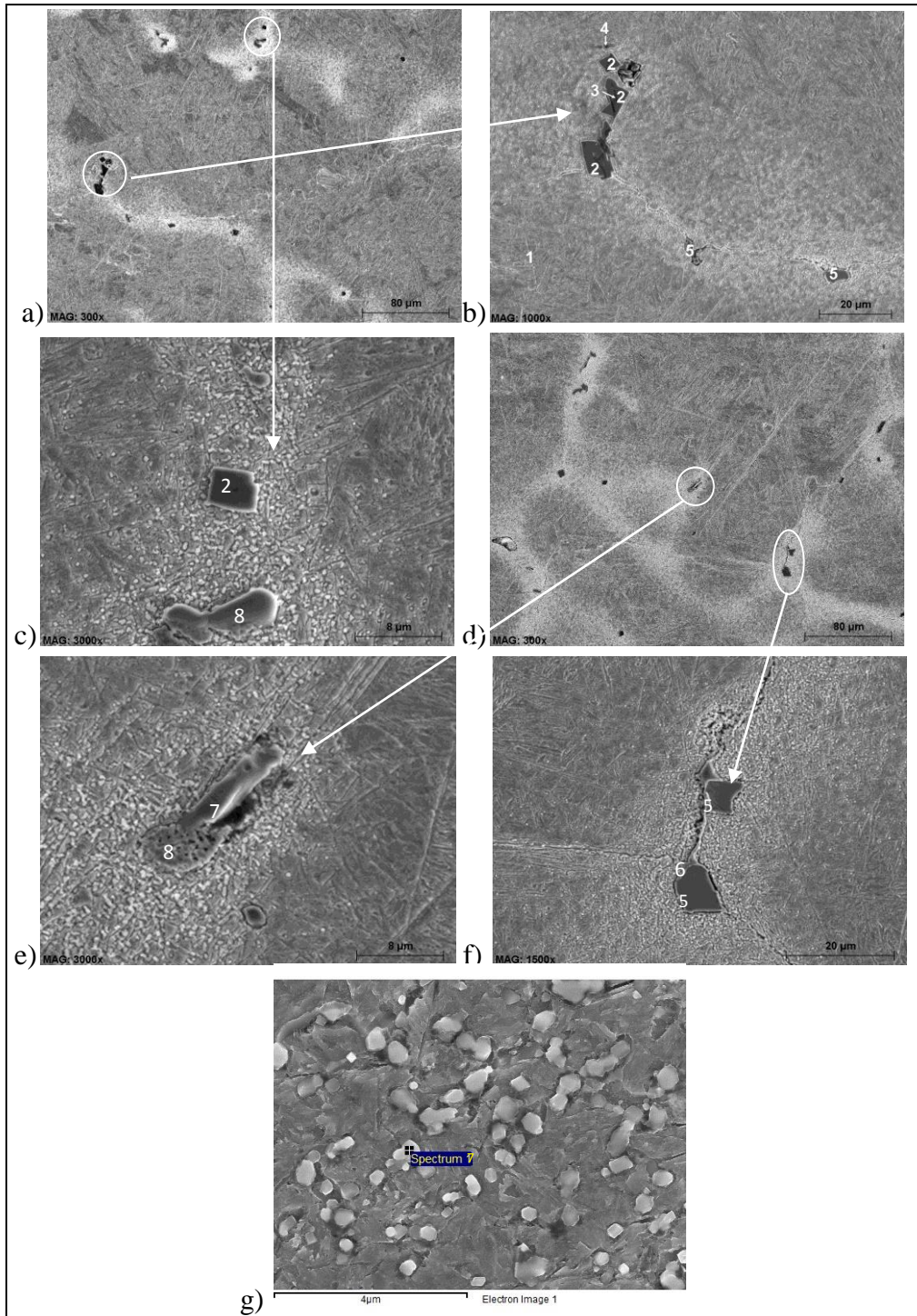


Fig. 5.8. Muestra 10, MEB. a), b) y c) Vista a diferentes aumentos de una zona de la probeta, d), e) y f) Vista a diferentes aumentos de otra zona de la probeta, g) Precipitados de carburos ricos en V presentes en las regiones interdendríticas de la matriz.

Se observa una matriz martensítica (n° 1) con presencia de precipitados de TiN con zonas ricas en alúmina (n° 2 y 3, respectivamente), inclusiones de alúmina y MnS (n°4 y 5, respectivamente), carburos ricos en Mo y V (n° 6), carburos ricos en V (n° 7) y carburos ricos en Mo (n°8).

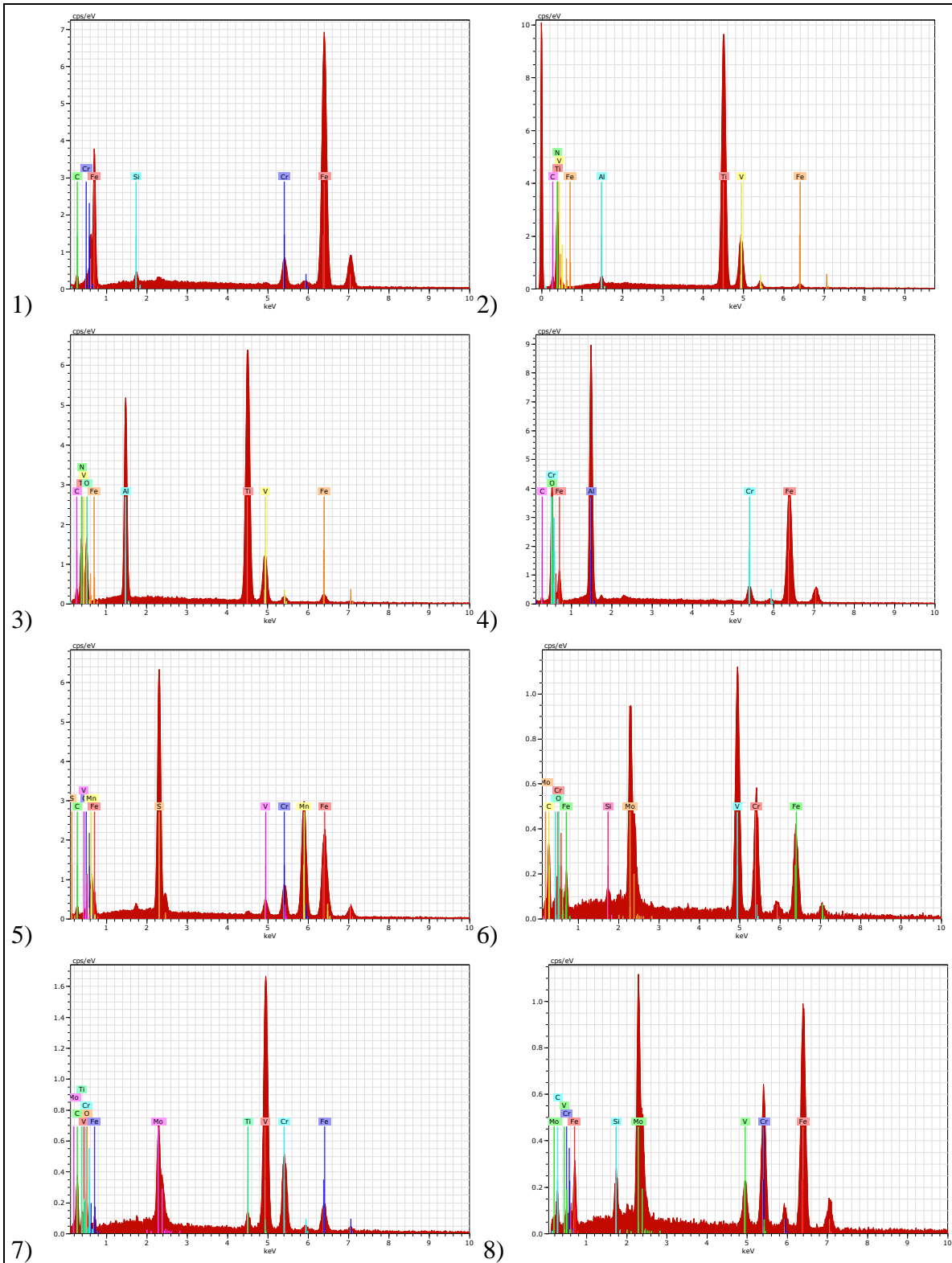


Fig. 5.9. MEB. Espectros EDE 1) Matriz del acero, 2) Precipitado TiN, 3) Precipitado TiN con zona rica en alúmina, 4) Inclusión alúmina. 5) Inclusión MnS, 6) Precipitado rico en Mo y V, 7) Precipitado rico en V, 8) Precipitado rico en Mo.

5.2.2.2 Caracterización de segundas fases en una barra laminada

La alternativa propuesta al proceso de fabricación mediante moldeo, es la mecanización directa de la pieza con las dimensiones solicitadas para cada aplicación en particular. Para realizar este proceso, se recibieron cinco barras laminadas en estado de recocido de un metro de longitud del mismo material y que se muestran en la **Fig. 5.10**.

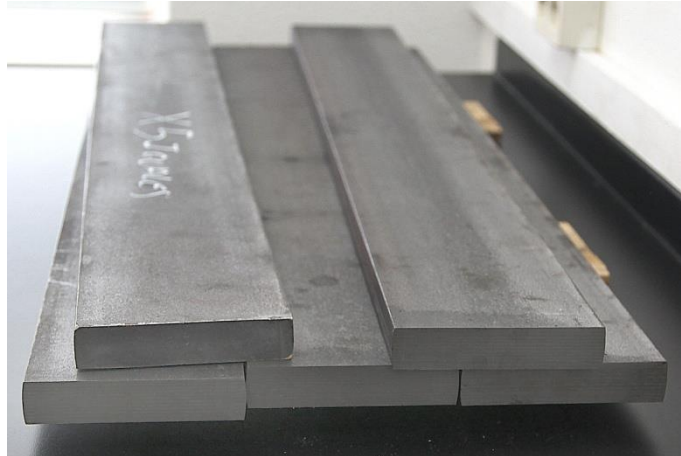


Fig. 5.10. Barra en estado de recepción.

Se procedió a preparar probetas metalográficas de las barras en sección longitudinal y transversal. Dichas probetas se atacaron con el reactivo Vilella para poner de manifiesto su microestructura.

La microestructura se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido de efecto de campo (MEB-EC) Jeol JSM 6500F que se muestra en la **Fig. 5.11**.



Fig. 5.11. Equipo Jeol JSM 6500F.

La microestructura de la sección longitudinal y transversal observada se muestra en la **Fig. 5.12**.

En las micrografías de la sección longitudinal (**Fig.5.12a-d**), se observa una matriz martensítica con bandas de deformación y la presencia de precipitados dispuestos a lo largo de la dirección de deformación con una morfología alargada, mientras que en las micrografías de la sección transversal (**Fig.5.12e-h**), los precipitados e inclusiones poseen una morfología más geométrica y se observan ligeramente las bandas de deformación.

La **Fig. 5.13** muestra los espectros EDE de los precipitados e inclusiones analizadas en las secciones longitudinal y transversal de la barra y se corresponden con los números marcados en la **Fig. 5.12** de la siguiente manera:

- Espectro 1: Corresponde con la matriz del acero.
- Espectro 2: Corresponde con precipitados de TiN.
- Espectro 3: Corresponde con inclusiones de alúmina.
- Espectro 4: Corresponde con inclusiones de MnS.
- Espectro 5: Corresponde con carburos mezcla de V y Mo.

El haz de electrones tiene un radio de acción de un tamaño superior al de los precipitados, por lo que los espectros EDE muestran elementos propios de la composición de la matriz, además de los correspondientes a los precipitados analizados.

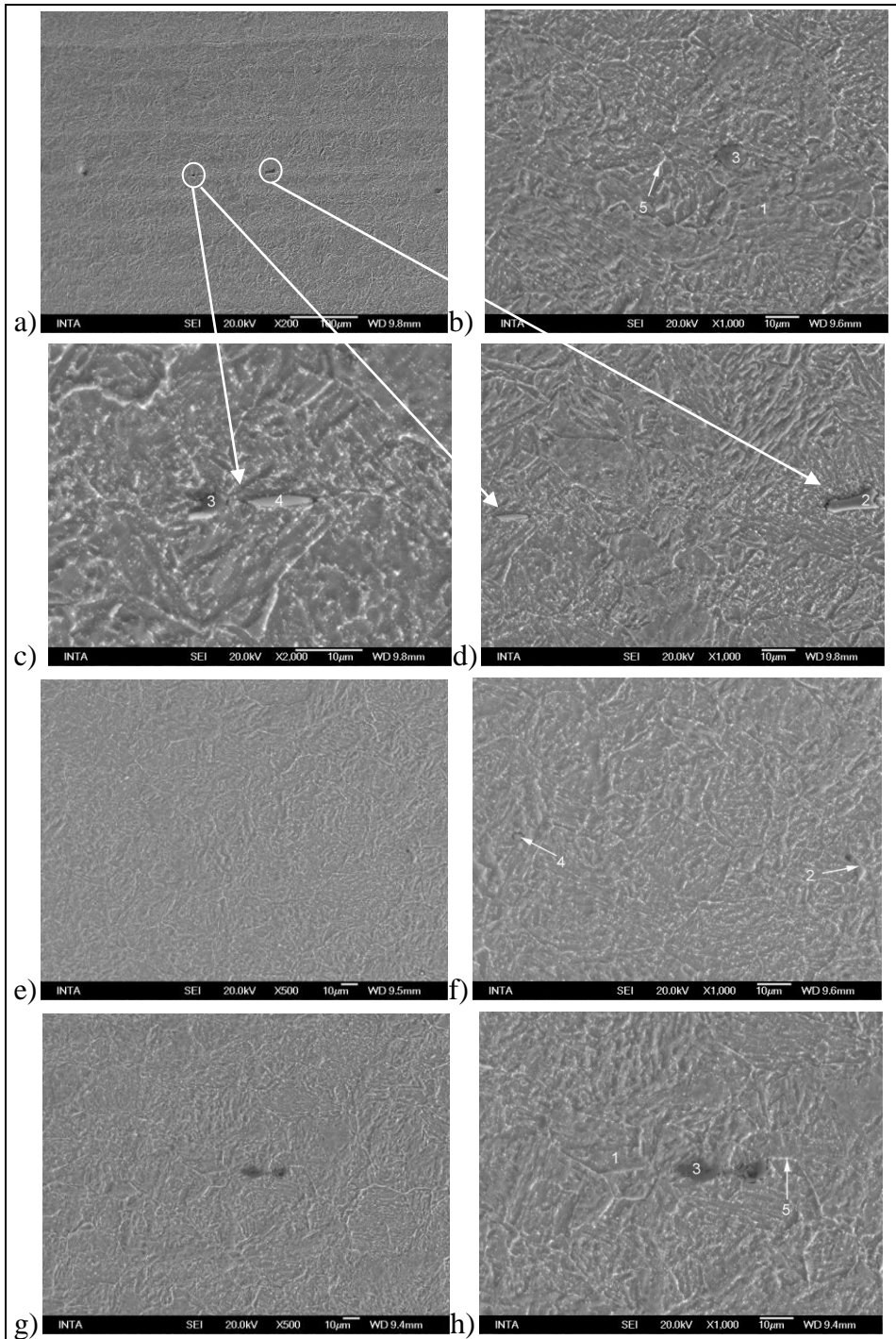
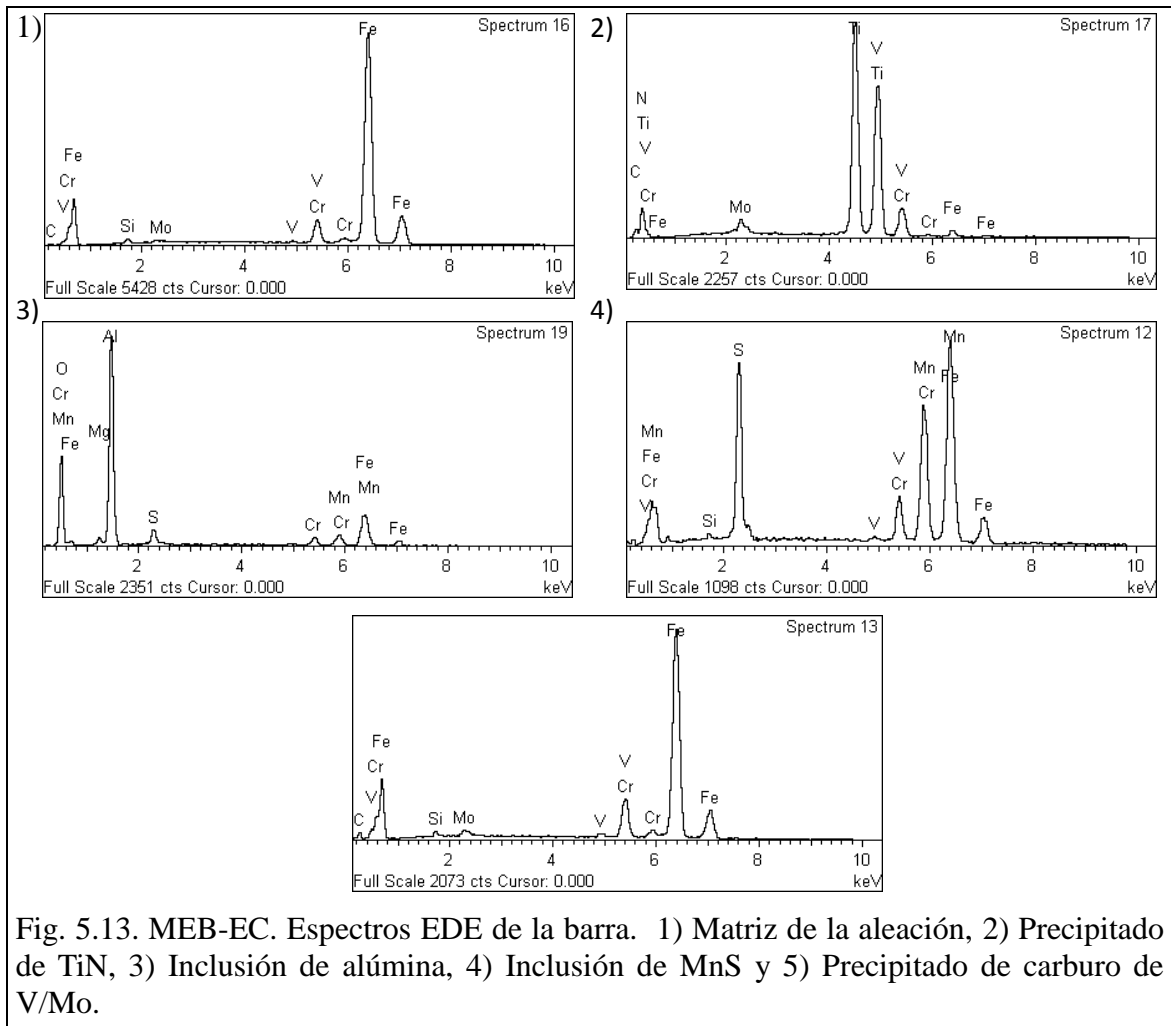


Fig. 5.12. MEB-EC. Sección longitudinal de la barra. a) Vista general de una zona de la probeta con bandas de deformación, b), c) y d) Detalle de unos precipitados de la probeta. Sección transversal de la barra. e) Vista general de una zona de la probeta, f), g) y h) Detalle de unos precipitados de la probeta.

Se observa una matriz martensítica (nº1) donde se concentran los siguientes precipitados: precipitados de TiN (nº2), inclusiones de alúmina y MnS (nº 3 y 4, respectivamente) y carburos ricos en Mo y V (nº 5).



5.2.2.3 Caracterización de segundas fases en una pieza mecanizada a partir de la barra laminada

Por otro lado, se procedió a preparar probetas metalográficas de las piezas mecanizadas a partir de la barra en sección longitudinal y transversal. Dichas probetas se atacaron debidamente con el reactivo Vilella para poder observar su microestructura.

La microestructura longitudinal y transversal se ha analizado mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido por efecto de campo Jeol JSM 6500F y se muestra en las **Figs. 5.14 y 5.15**, respectivamente. En la micrografía de la sección longitudinal de la pieza, los precipitados e inclusiones poseen una morfología aproximadamente circular y no se han observado bandas de laminación. Mientras que en las micrografías tomadas de la sección transversal de la pieza mecanizada, se observa una matriz martensítica con bandas y la presencia de precipitados dispuestos a lo largo de la dirección de laminación con una morfología alargada.

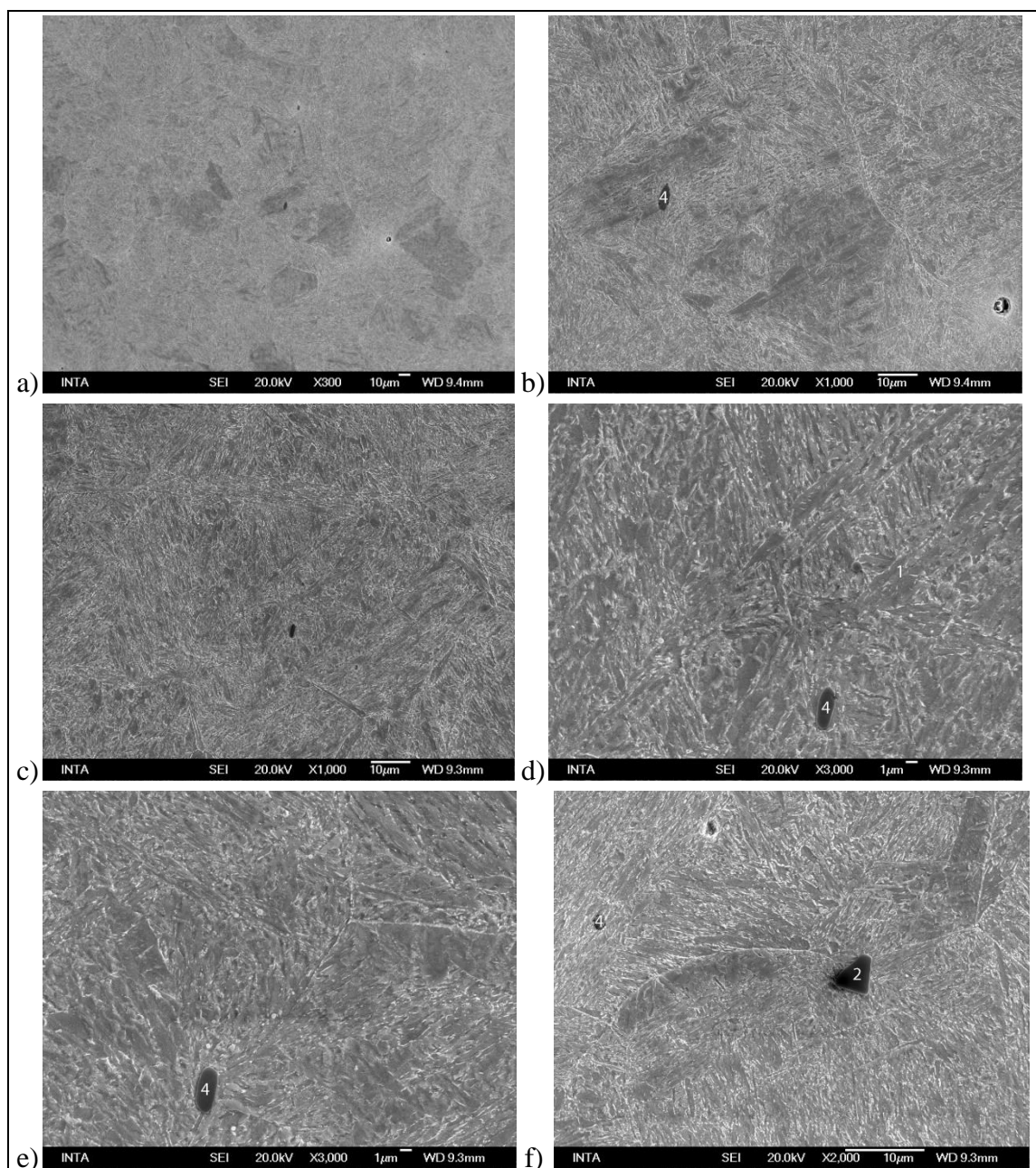


Fig. 5.14. MEB-EC. Sección longitudinal de la pieza mecanizada. a) Vista general de una zona de la probeta, b) Detalle de unos precipitados, c) y d) Detalle de la microestructura de la pieza y de unos precipitados, e) y f) Detalle de otros precipitados de la pieza.

Se observa una matriz martensítica (n°1) donde se concentran los siguientes precipitados con morfología alargada: precipitados de TiN (n°2), inclusiones de alúmina y MnS (n° 3 y 4, respectivamente) y carburos ricos en Mo y V (n° 5).

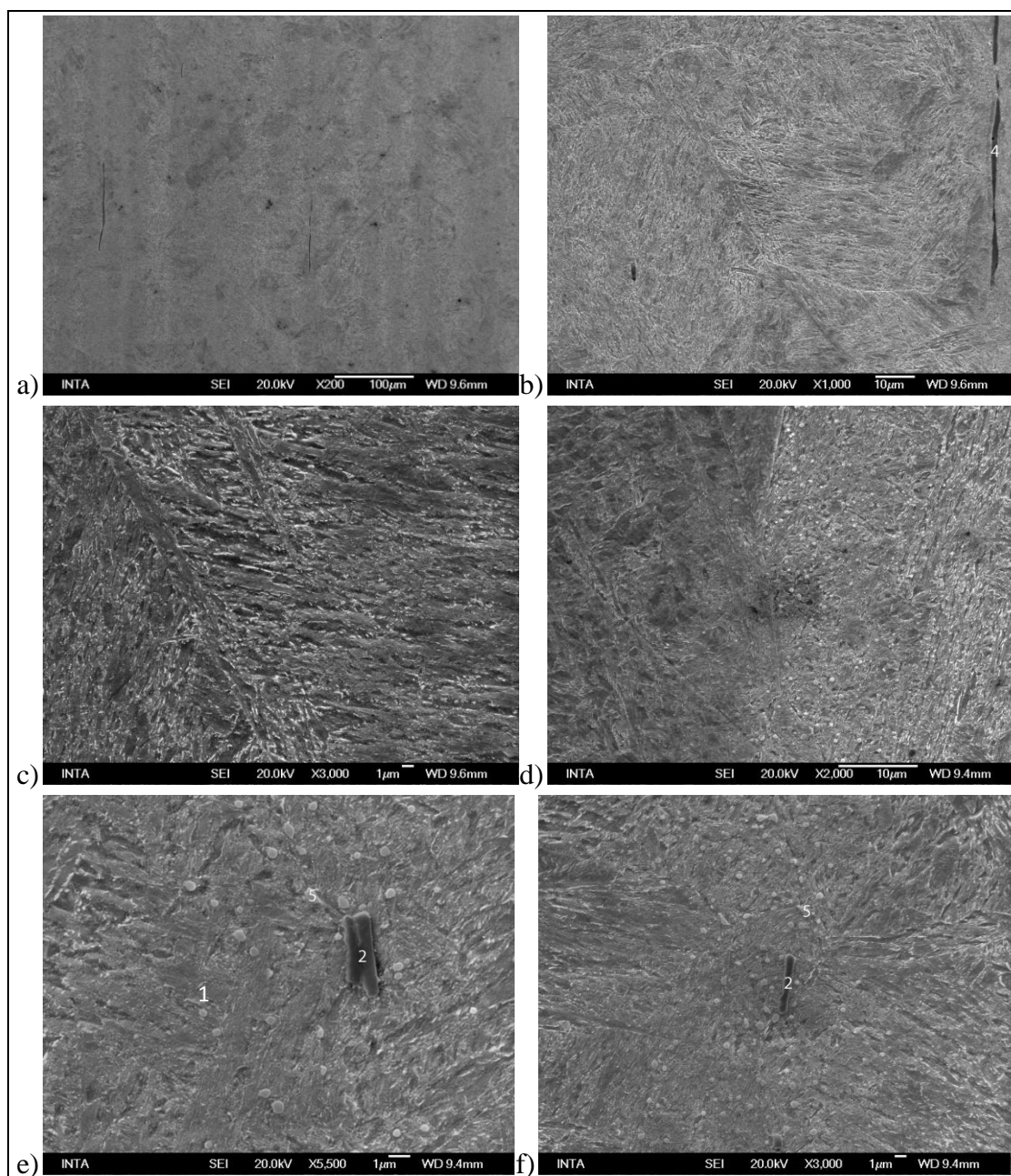


Fig. 5.15. MEB-EC. Sección transversal de la pieza mecanizada. a) Vista general de una zona de la probeta, b) c) y d) Detalle de la microestructura de la pieza y de unos precipitados, e) y f) Detalle a más aumentos de unos precipitados de la probeta.

Se observa una matriz martensítica (n°1) con bandas de deformación donde se concentran los siguientes precipitados con morfología alargada: precipitados de TiN (n°2), inclusiones de MnS (n° 4) y carburos ricos en Mo y V (n° 5).

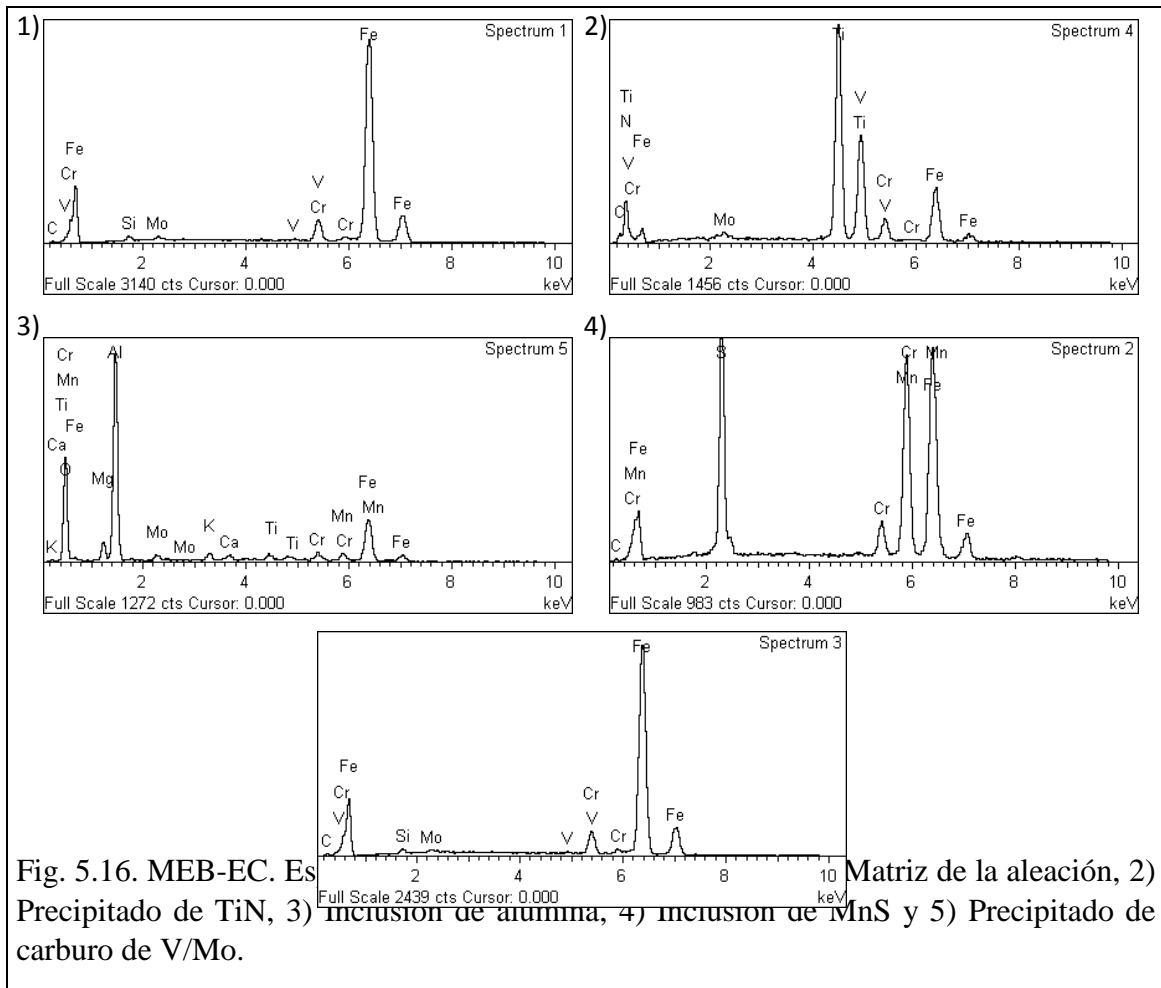
La **Fig. 5.16** muestran los espectros EDE de los precipitados e inclusiones analizadas en las secciones longitudinal y transversal de la pieza mecanizada y se corresponden con los números marcados en las **Figs. 5.14 y 5.15** de la siguiente manera:

- Espectro 1: Matriz del acero.
- Espectro 2: Precipitados de TiN.
- Espectro 3: Inclusiones de alúmina
- Espectro 4: Inclusiones de MnS.
- Espectro 5: Carburos mezcla de V y Mo.

El haz de electrones tiene un radio de acción de un tamaño superior al de los precipitados, por lo que los espectros EDE muestran elementos propios de la composición de la matriz, además de los correspondientes a los precipitados analizados.

En los tres casos, pieza moldeada, barra y pieza mecanizada, la naturaleza de los precipitados es idéntica, como cabría suponer, encontrando precipitados e inclusiones de tipo TiN, Al_2O_3 , MnS y carburos de V, Mo y Cr. Sin embargo, existe una diferencia evidente en la disposición de los precipitados e inclusiones en la matriz martensítica debido al proceso de fabricación. En el caso de las piezas moldeadas, los precipitados se reparten a lo largo de toda la pieza de manera más o menos uniforme, aunque concentrándose en las regiones interdendríticas, mientras que en el caso de la barra y de la pieza mecanizada, éstos se concentran en las bandas de laminación.

Comparando las micrografías de la barra y de la pieza mecanizada, se puede deducir que la pieza fabricada ha sido mecanizada con su eje longitudinal perpendicular a la dirección de laminación de la barra, ya que las bandas de laminación se encuentran en la dirección longitudinal de la barra y en la dirección transversal de la pieza (**Figs. 5.12 y 5.15**).



5.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se realizó con el objetivo de determinar el porcentaje de las fases presentes en el acero sometido a estudio. Las muestras del acero, denominadas 2 y 3 en el ensayo de análisis térmico diferencial, fueron analizadas utilizando un equipo Bruker AXS D8 discover, equipado con un anillo central de Euler con barrido en X-Y. Ver **Fig. 5.17**.

Los resultados muestran que la única fase presente en este acero es la martensita con los parámetros de red, “a” y “c” característicos de una red martensítica. Esto concuerda con las observaciones microscópicas realizadas.

La ausencia de austenita retenida, y por tanto la transformación completa de austenita en martensita, resulta beneficioso en orden a mantener la alta resistencia que le caracteriza, ya que la presencia de austenita tendría como consecuencia un descenso de la resistencia.

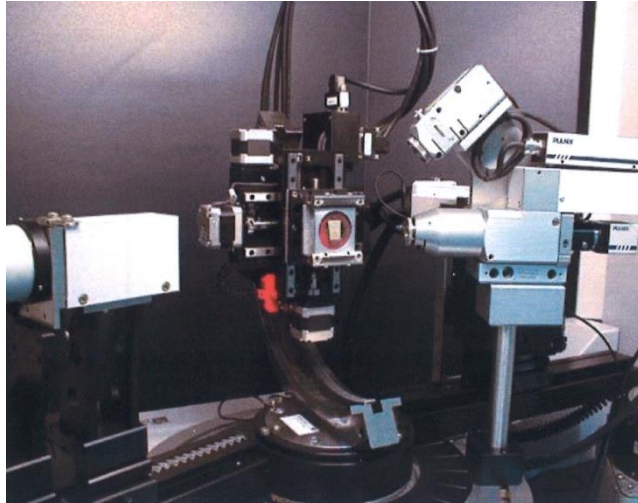


Fig. 5.17. Difractómetro Bruker AXS D8 discover.

Las **Figs. 5.18** y **5.19** presentan los difractogramas de las muestras 2 y 3 respectivamente. Estas muestras han sido tratadas según las condiciones de la **Tabla 4.1**.

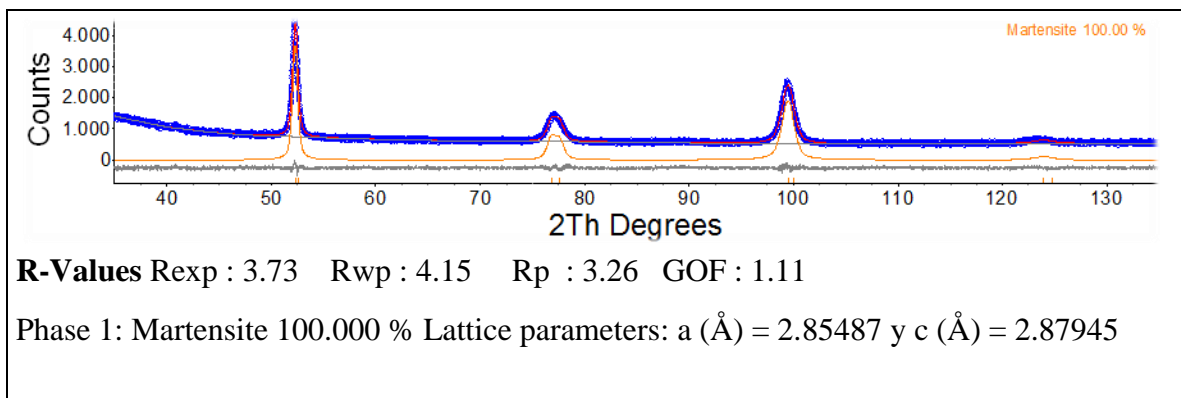


Fig. 5.18. Difractograma de RX de la muestra 2.

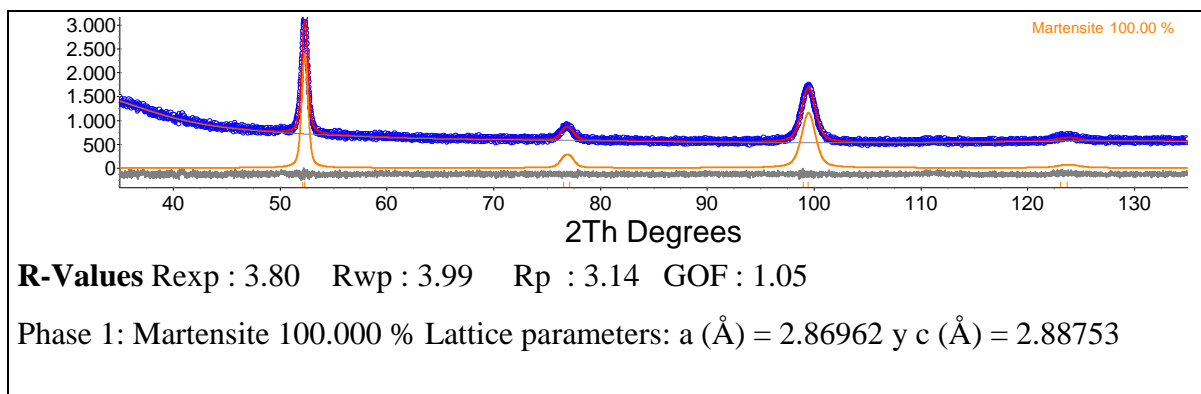


Fig. 5.19. Difractograma de RX de la muestra 3.

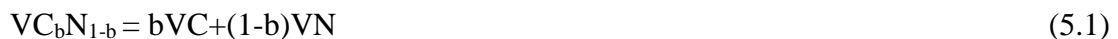
5.4 Fracción de volumen de los precipitados

La presencia de partículas precipitadas en el acero X38CrMoV5-1 contribuye al afino de grano austenítico, aumenta la resistencia del acero y la resistencia al desgaste. El conocimiento de la termodinámica de la precipitación tiene una gran importancia en los procesos de conformación en caliente de los aceros estructurales, ya que la temperatura de austenización debe ser superior a la temperatura de solubilidad, pero también es muy importante en los aceros de alta resistencia con aplicación a la fabricación de piezas de gran responsabilidad en servicio, como ocurre con el acero X38CrMoV5-1.

Dado que el porcentaje de Nb en el acero es de aproximadamente de 0.005% y por tanto despreciable, los precipitados tienen la naturaleza de carbonitruros de vanadio (VCN). Los carburos (VC) y nitruros de vanadio (VN) tienen una estructura FCC con un parámetro de red de 0.436 nm para los primeros y 0.413 nm para los segundos, respectivamente [Taylor63][Handbook1973]. Esto facilita la solubilidad mutua y en consecuencia la formación de precipitados más complejos tipo VCN.

Para analizar la evolución con la temperatura de la fracción en volumen de los precipitados existen diversos modelos termodinámicos y la mayoría de ellos adoptan las ideas propuestas por Hillert y Staffanson [Hillert70]. Muchos modelos se han comercializado con nombres tales como CALPHAD, THERMOCAL, MTDATA, FACTSAGE, etc.

Aceptando la aproximación de Ríos [Ríos88], descrita nítidamente por Cabrera [Cabrera95], se puede suponer que el carbonitruro es el resultado de una solución sólida de los carburos y nitruros elementales de vanadio según la reacción:



El uso de este modelo, supone que:

- Las actividades de cada elemento en la austenita son proporcionales a las fracciones molares. Esta es una aproximación razonable dado el nivel de las concentraciones de los elementos microaleantes.
- Los carburos y nitruros tienen la misma estequiometría (1:1).
- Hay una energía libre de mezcla ideal.

Las ecuaciones necesarias para completar el cálculo de las fracciones de volumen de los precipitados VCN se obtienen del balance de masa teniendo en cuenta que la cantidad total

de un elemento se encuentra repartida entre lo que está precipitado y lo que está disuelto en la austenita, tal y como sigue:

$$\{V\}_T = \frac{f}{2} + (1-f)\{V\} \quad (5.2)$$

$$\{Al\}_T = \frac{p}{2} + (1-p)\{Al\} \quad (5.3)$$

$$\{C\}_T = f\left(\frac{b}{2}\right) + (1-f)\{C\} \quad (5.4)$$

$$\{N\}_T = \frac{1}{2}(f(1-b) + p) + (1-(f+p))\{N\} \quad (5.5)$$

donde, “*f*” es la fracción de volumen de los precipitados CVN, “*p*” es la fracción volumen de los precipitados AlN, “*b*” es la contribución de los carburos (VC) y “(1-*b*)” la contribución de los nitruros (VN). Las cantidades $\{X\}_T$ representan las fracciones molares del contenido total del elemento (V, Al, C, N) y las cantidades $\{X\}$ representan las fracciones molares en solución.

Las ecuaciones restantes se obtienen de los productos de solubilidad de carburos y nitruros [Adrian91][Kunze82], cuyo primer miembro, en el caso de los carburos y nitruros de vanadio, se encuentra dividido por *b* y (1-*b*), respectivamente:

$$\log \frac{[V][C]}{b} = 6.72 - \frac{9500}{T} \quad (5.6)$$

$$\log \frac{[V][N]}{(1-b)} = 3.02 - \frac{7800}{T} \quad (5.7)$$

$$\log [Al][N] = 1.03 - \frac{6770}{T} \quad (5.8)$$

siendo $[X]$ el porcentaje en peso de cada elemento.

Las ecuaciones (5.2-5.8) representan un conjunto de siete ecuaciones que permiten encontrar los valores de las siete incógnitas del sistema: *f*, *p*, *b*, [V], [Al], [C], [N]. El sistema se ha resuelto por iteración y los resultados se muestran consistentes.

En la **Fig. 5.20** se representa la fracción de volumen de los precipitados VCN y AlN, donde se aprecia que los primeros precipitados en formarse, siguiendo el descenso de la temperatura, son AlN. Por debajo de 1220°C la precipitación de VCN es preponderante frente a la precipitación de AlN.

La **Fig. 5.21** representa las cantidades en solución de los elementos que contribuyen a la formación de los precipitados (V, Al, C, N), apreciándose un fuerte descenso del V por debajo de 1000°C como consecuencia de una fuerte intervención del C en la formación de los carbonitruros.

Los resultados, permiten deducir que el Al no contribuye a mejorar la calidad de este acero, ya que su papel como desoxidante es realizado con éxito por el relativo alto contenido de Si en el acero (1,07%). Por otra parte, la presencia de abundantes precipitados de VCN permite limitar el crecimiento de grano a la temperatura de austenización, haciendo innecesaria la presencia de partículas de AlN [Medina10a][Rancel08]. En otras palabras, la presencia de Al es innecesaria y podría ser limitada a cantidades inferiores a Al<0.010% [Medina11]. Asimismo, una reducción del porcentaje de Al permitiría reducir la cantidad de V, ya que todo el N sería atrapado por éste elemento [Medina10b].

Dado que el acero debe ser austenizado a una temperatura próxima a 1000°C antes de ser templado, es inevitable un “engrosamiento” por coalescencia de los precipitados VCN, dado por la ecuación [Lifshitz61].

$$r^3 - r_0^3 = \frac{8\gamma D[V_m]C_x t}{9RT} \quad (5.9)$$

Donde r_0 es el radio inicial, γ es la energía interfacial, V_m es el volumen molar del precipitado, C_x es la concentración del elemento microaleante en solución, en este caso del vanadio, R es la constante general de los gases y T es la temperatura absoluta.

Dicho engrosamiento tiene lugar por difusión y es conocido como efecto “Ostwald ripening”. Se deduce de la ecuación que el contenido de V debe limitarse en buena medida para evitar un crecimiento desmesurado de los precipitados.

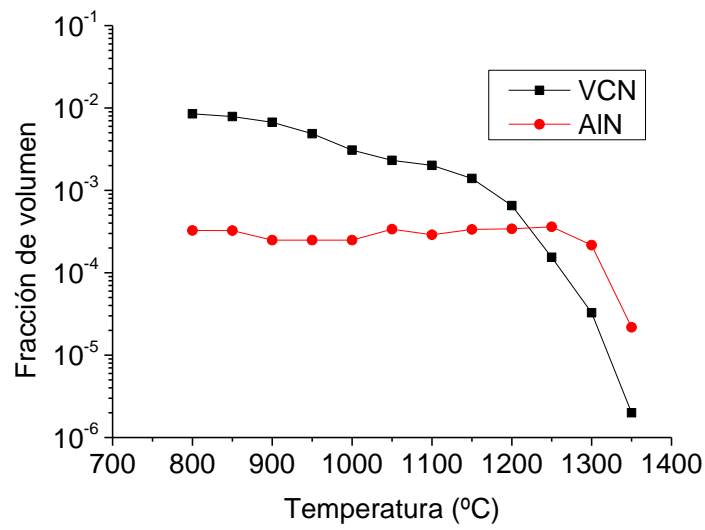


Fig. 5.20. Fracción de volumen de carbonitruros de vanadio (VCN) y nitruros de aluminio (AlN).

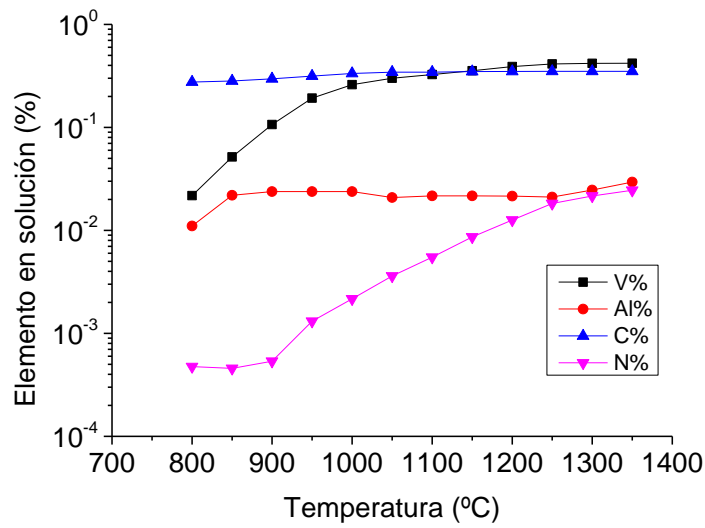


Fig. 5.21. Contenidos (%) de los elementos en solución formadores de precipitados.

5.4. Conclusiones específicas

Del análisis microestructural, se pueden deducir las siguientes conclusiones específicas:

- La técnica de difracción de rayos X revela que en las piezas analizadas sólo hay una fase, siendo ésta martensita. No se detecta presencia de austenita retenida.
- Las piezas moldeadas poseen una porosidad intrínseca considerable, con un 51% de poros $\leq 4 \mu\text{m}$ y siendo el tamaño de poro máximo alrededor de $165 \mu\text{m}$ de diámetro. Las piezas mecanizadas a partir de la barra laminada presentan una porosidad despreciable.
- Las piezas fabricadas han sido mecanizadas en la dirección perpendicular a la dirección de laminación de la barra.
- Los precipitados se distribuyen en la microestructura dependiendo del proceso de fabricación aplicado. En las piezas moldeadas, éstos se concentran en las regiones interdendríticas y en las piezas mecanizadas a partir de una barra laminada, éstos se concentran en las bandas de deformación.
- El comienzo de la precipitación de las partículas VCN ocurre a altas temperaturas próximas a 1250°C , suponiendo una fracción de volumen apreciable superior a 10^{-4} . Los precipitados de AlN comienzan a precipitar a temperaturas algo superiores y esto contribuye a una pérdida de calidad del acero, ya que el papel de desoxidante del Al puede ser reemplazado con éxito por el Si y su papel controlador de grano es reemplazado también con éxito por los precipitados VCN. Por otra parte, el contenido de V podría ser reducido, bajando previamente el contenido de Al, para evitar un excesivo crecimiento de los precipitados a la temperatura de austenización.

6

OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO



6. OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO TÉRMICO

6.1 Introducción

El acero X38CrMoV5-1 se emplea habitualmente como acero de herramientas y tiene entre otras aplicaciones, la fabricación de piezas de seguridad. Estas piezas son sometidas a ensayos de simulación, donde se reproducen las condiciones de funcionamiento real y se mide su resistencia mecánica.

En uno de los ensayos, se observó que existía una importante discrepancia en el comportamiento de algunas de las piezas ensayadas. Se había establecido un límite de aceptación de 50 KN, y dichas piezas rompían por debajo de esta carga en el ensayo de simulación. Las piezas habían sido fabricadas por microfusión, siendo sometidas posteriormente a un tratamiento de recocido a 1000°C durante 1 hora y a un tratamiento de temple y revenido a 500°C. Dichas piezas tratadas debían presentar una dureza de 50 ± 3 HRC.

Para realizar el estudio, se eligieron, una de las piezas, identificada como A, que no había superado el ensayo de simulación y otra, denominada B, que sí lo había hecho. Estas piezas se pueden observar en la **Figs. 6.1 y 6.2**, respectivamente.

En este capítulo se optimizará un tratamiento térmico para este tipo de piezas coladas, variando la temperatura y el medio de temple y realizando un seguimiento de los cambios microestructurales que se producen en cada etapa del tratamiento [Valles13].

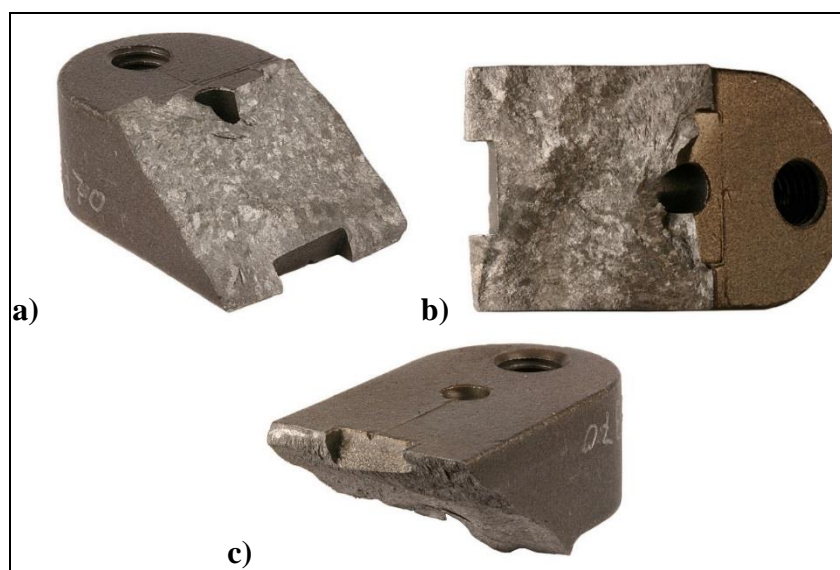


Fig. 6.1. Pieza A. Diferentes vistas de su superficie de fractura

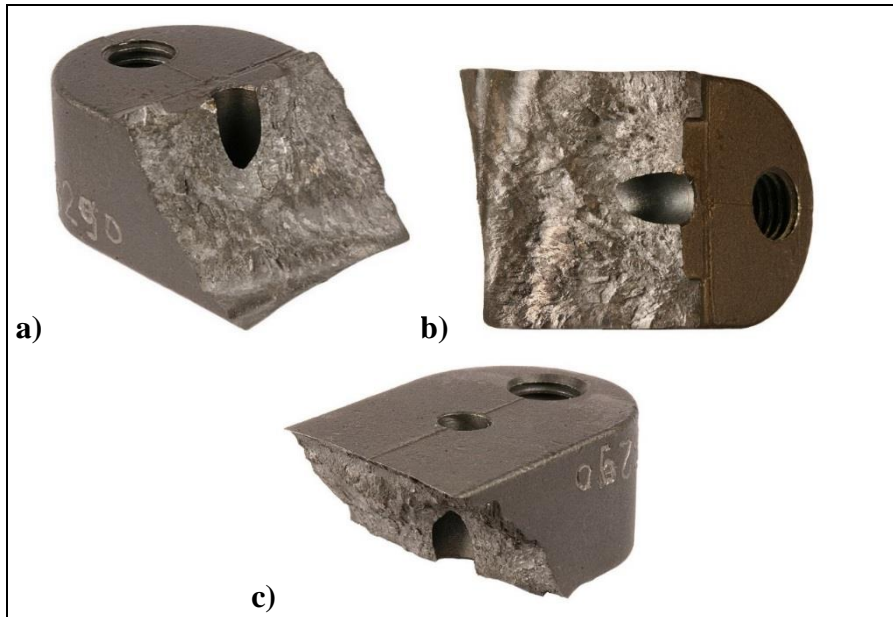


Fig. 6.2. Pieza B. Diferentes vistas de su superficie de fractura.

6.2 Observación visual e inspección con lupa binocular

La inspección se ha llevado a cabo utilizando la lupa **Leica Wild M10** que se muestra en la **Fig. 6.3**.

En ambas piezas inspeccionadas no se observa la presencia de grietas.



Fig 6.3. Lupa binocular Leica Wild M10.

6.3 Estudio macrofractográfico

6.3.1 Pieza A

Observando la superficie de rotura de la pieza a ojo desnudo y con ayuda de una lupa binocular a bajos aumentos, **Fig. 6.4**, se aprecia que la fractura se ha producido en bisel a 45° , desde el radio de acuerdo, donde hay un taladro circular pasante, hasta la base de la pieza donde se encuentra el cajeadado frontal. Transcurre en prácticamente un plano, su aspecto es brillante y el relieve rugoso. No presenta deformación plástica.

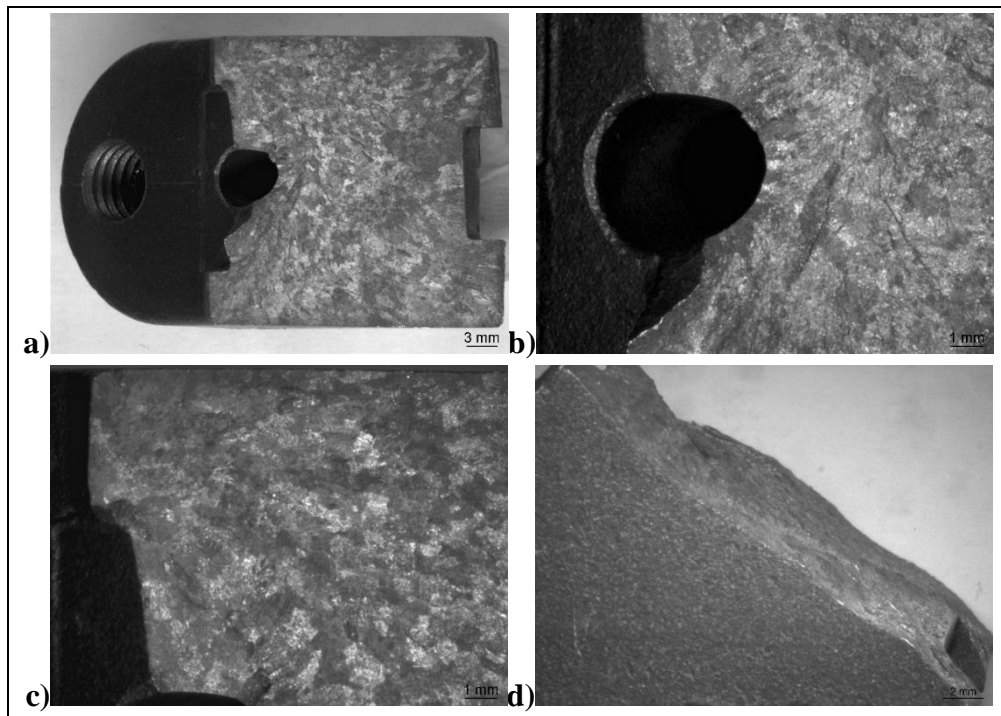


Fig. 6.4. Pieza A. a), b) y c) Superficie de rotura. d) Perfil de rotura.

6.3.2 Pieza B

Su superficie de rotura, como en el caso anterior, parte en bisel desde el radio de acuerdo, y llega hasta la base de la pieza. Transcurre en una primera zona desde el taladro circular pasante hasta $1/3$ de la superficie de rotura, a 30° respecto a un plano perpendicular a la superficie exterior de la pieza, y en el resto a 45° . No es plana, el aspecto es brillante y el relieve rugoso. Todo esto se puede observar en la **Fig. 6.5**.

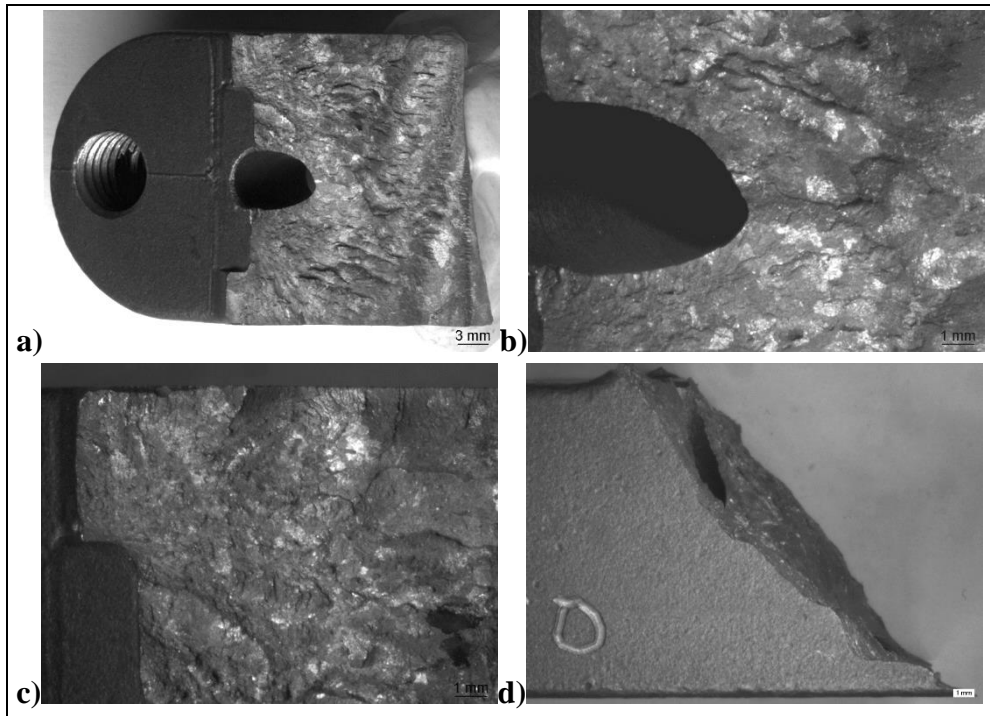


Fig. 6.5. Pieza B. a), b) y c) Superficie de rotura. d) Perfil de rotura.

6.4 Estudio microfractográfico

Este estudio trata de poner de manifiesto los caracteres microfractográficos presentes en la superficie de rotura de las dos piezas y se ha realizado utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-840 (MEB), mostrado en la **Fig. 5.6**.

6.4.1 Pieza A

Según se observa en las **Figs. 6.6** y **6.7**, la superficie de rotura presenta caracteres morfológicos mixtos, relacionados con la microestructura de dicha pieza. Por un lado se observan microgrietas típicas de una fractura frágil y cavidades interdendríticas remanentes del proceso de colada. Hay mezcla de descohesiones y cúpulas. Dichas cúpulas en la mayoría de los casos aparecen en los bordes de las caras de grano.

Dichos caracteres son típicos de una rotura frágil bajo carga estática.

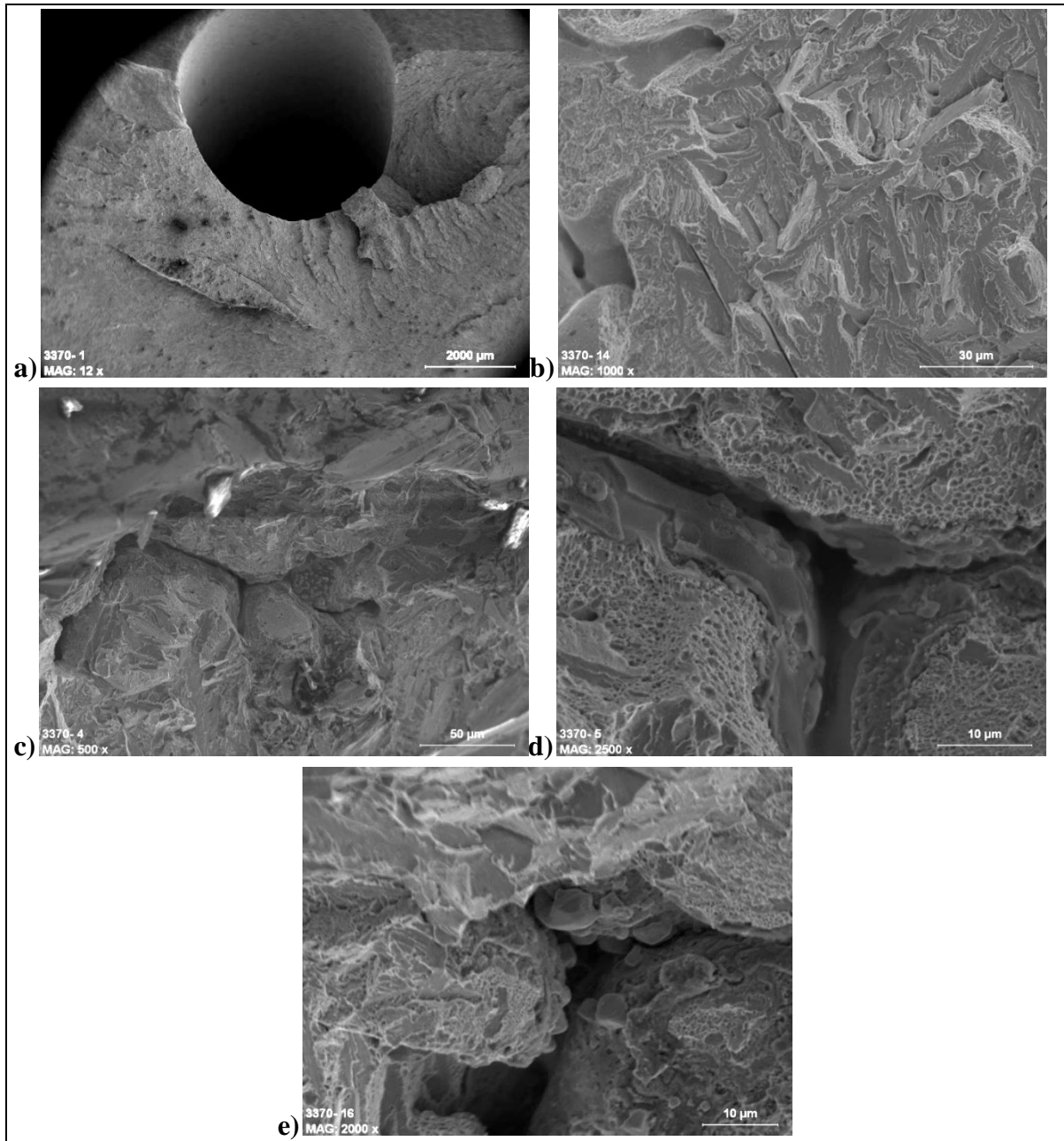


Fig. 6.6. Pieza A. a) Taladro en la zona de inicio de la fractura. Se corresponde con la macrografía expuesta en la Fig. 6.4. b) Superficie de fractura en esta zona donde se observan microgrietas, cavidades interdendríticas y cúpulas. c), d) y e) Cavidades interdendríticas en las que se aprecian cúpulas.

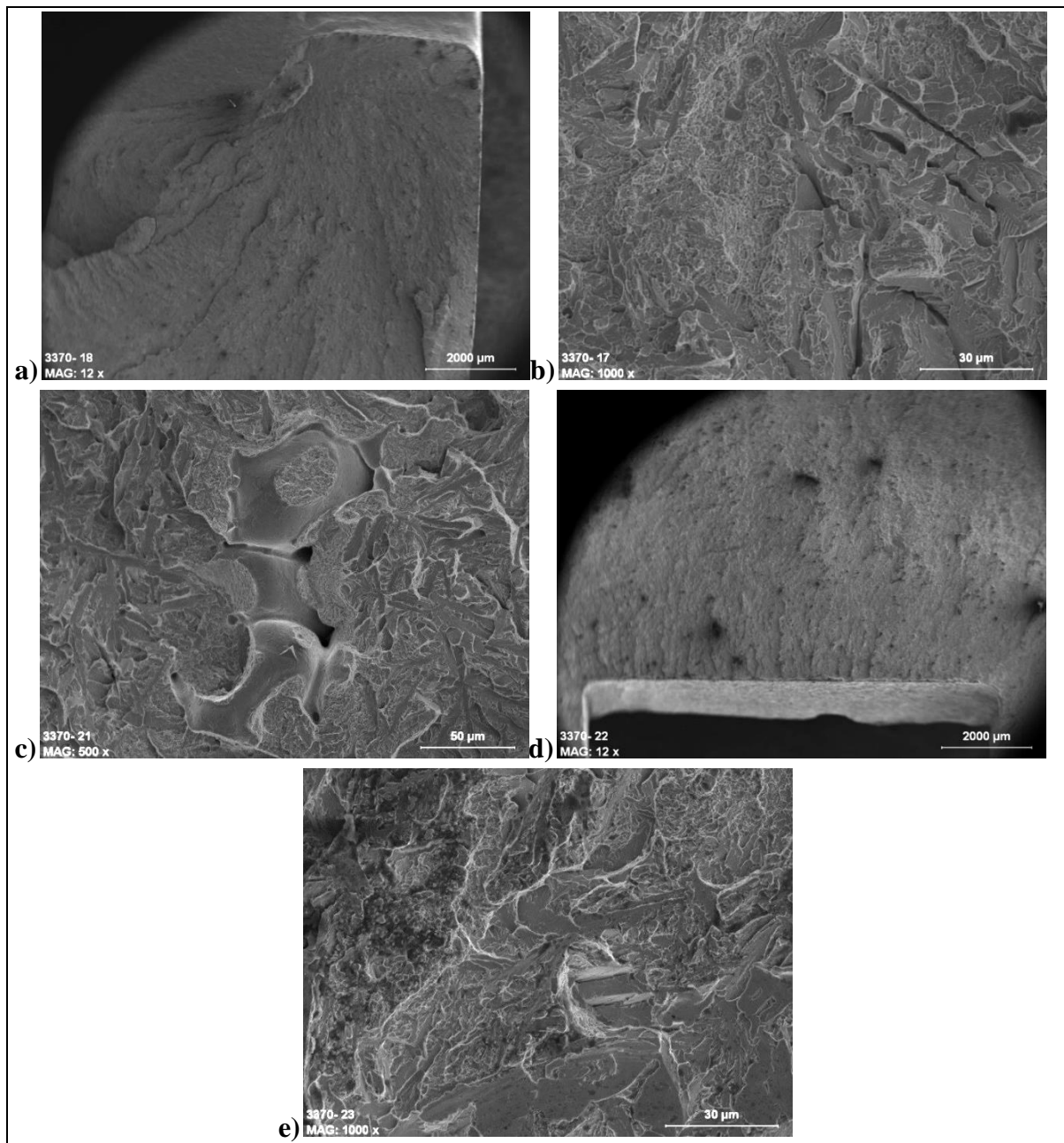


Fig. 6.7. Pieza A. a) Superficie de fractura en una zona próxima al taladro circular. Se corresponde con la macrografía expuesta en la Fig. 6.4. b) Superficie de fractura en esta zona donde se observan microgrietas, cavidades interdendríticas y cúpulas. c) Cavidades interdendríticas y cúpulas en la zona anterior. d) Superficie de rotura en el taladro cuadrado. e) Zonas aplastadas, microgrietas y cúpulas en la zona anterior.

6.4.2 Pieza B

Las **Figs. 6.8** y **6.9** muestran la superficie de fractura de la otra pieza con unos caracteres similares a los mostrados en la pieza anterior, observándose microgrietas y cavidades interdendríticas, así como cúpulas que aparecen en los bordes de las caras de grano, estando en algunas zonas orientadas en una dirección.

Esta pieza como la anterior presenta unos caracteres propios de una rotura frágil bajo carga estática.

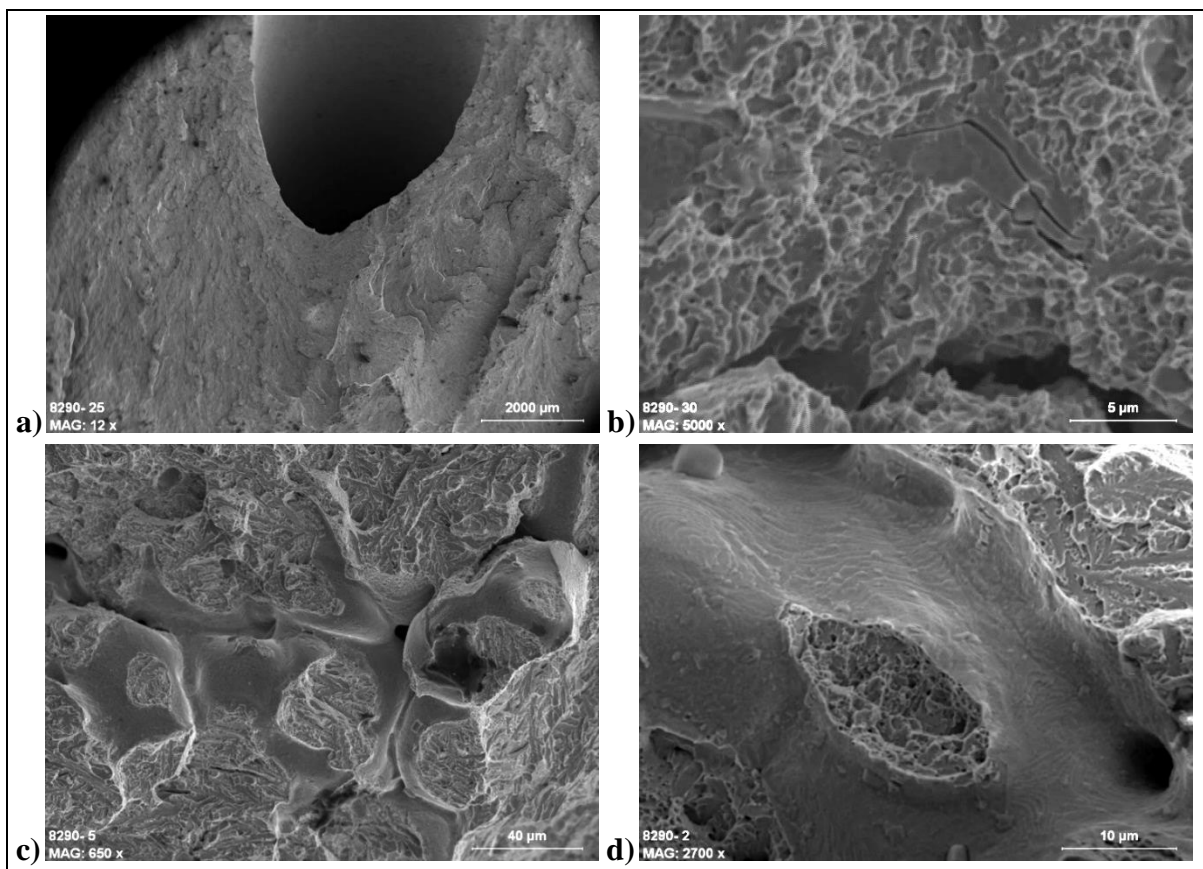


Fig. 6.8. Pieza B. a) Taladro en la zona de inicio de la fractura. Se corresponde con la macrografía expuesta en la Fig. 6.5 b) Grieta y microgrietas. c) Cavidades interdendríticas con poros, microgrietas y cúpulas. d) Cúpulas en una dendrita.

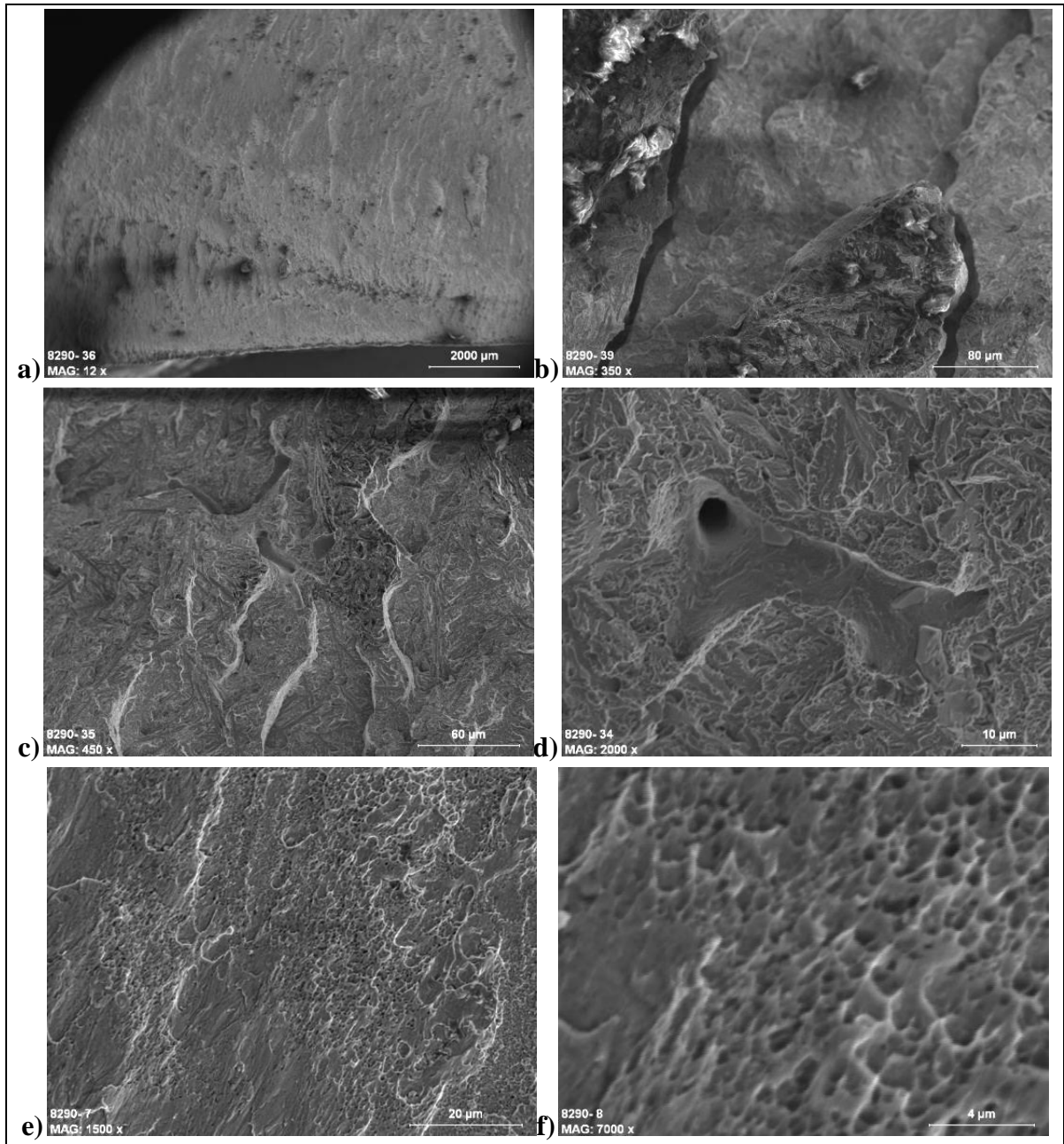


Fig. 6.9. Pieza B. a) Taladro en la zona de salida de la fractura. Se corresponde con la macrografía expuesta en la Fig. 6.5. b) Superficie de fractura en esta zona donde se observan grietas. c) Superficie de fractura en la que se aprecian cúpulas en las caras de corte de grano. d) Cavity and dendritic arm. e) and f) Cupules oriented in a direction.

6.5 Estudio metalográfico

Para realizar un análisis completo desde el inicio de la fabricación de la pieza hasta su conclusión se utilizaron varias piezas en diferentes estados de tratamiento. Éstas se detallan a continuación: una pieza en estado bruto de colada, denominada **1**, una pieza de la misma colada recocida, denominada **2**, y por último una pieza tratada, denominada **3**.

Se han extraído muestras de dichas piezas que iban a ser objeto de estudio, para una vez debidamente preparadas y atacadas con el reactivo nital, posibilitar la obtención de la estructura del material. La observación se hizo en un microscopio óptico **Leica MEF4 (MO)**, mostrado en la **Fig. 3.18**.

Los tratamientos térmicos de las distintas piezas han sido realizados empleando los hornos que se muestran en las **Figs. 6.10 y 6.11** a continuación.



Fig. 6.10. Horno endotérmico utilizado en el temple.



Fig. 6.11. Horno utilizado en el revenido.

6.5.1. Pieza A

La **Fig. 6.12** muestra una imagen de la superficie sin ataque de dicha pieza, en la que se observa porosidad interdendrítica. En la **Fig. 6.13** se presenta la estructura metalográfica de la pieza, en la que a bajos aumentos se aprecia su carácter dendrítico. A más aumentos se detecta la presencia de una estructura tipo Widmanstätten (agujas blancas) en una matriz martensítica. Esta estructura es muy grosera y no se corresponde a la estructura que se obtendría con el tratamiento térmico indicado en el apartado 6.1.

6.5.2. Pieza B

La **Fig. 6.14** muestra una imagen de la superficie de la misma sin ataque, en la que se observa cierta porosidad interdendrítica. En la **Fig. 6.15** se presenta la estructura metalográfica de la pieza, en la que a bajos aumentos se aprecia un ligero carácter dendrítico. A más aumentos presenta una estructura martensítica con carburos dispuestos interdendríticamente. Ésta es una estructura que sí se corresponde con el tratamiento térmico indicado en el apartado 6.1.

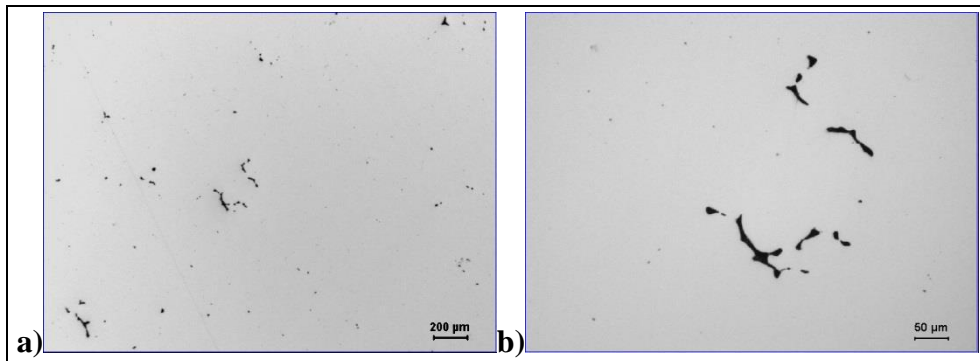


Fig. 6.12. Pieza A. a) y b) Sin ataque. Porosidad interdendrítica a diferentes aumentos.

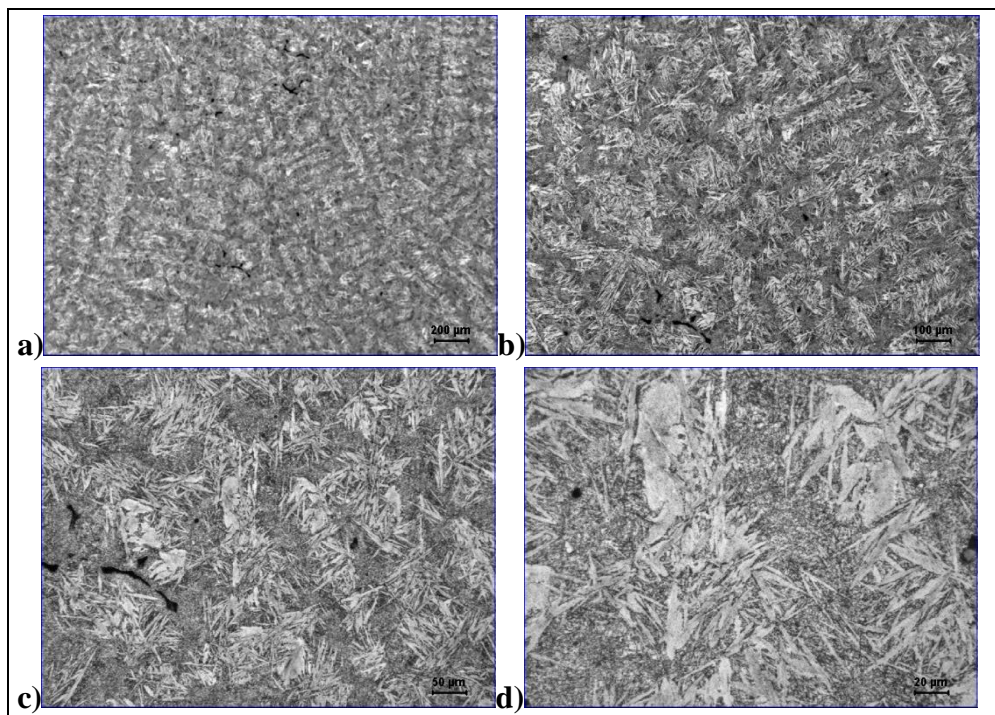


Fig. 6.13. Pieza A. Microestructura de la pieza en su estado de recepción. a) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. b) y c) A más aumentos se aprecia la presencia de un componente tipo Widmanstätten (agujas blancas) en una matriz martensítica. d) A más aumentos se aprecia con más claridad las agujas en una matriz de martensita fina.

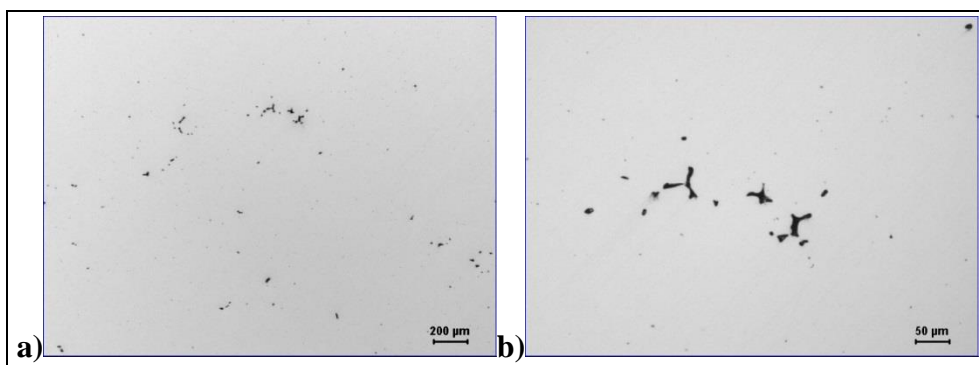


Fig. 6.14. Pieza B. a) y b) Sin ataque. Porosidad interdendrítica a diferentes aumentos.

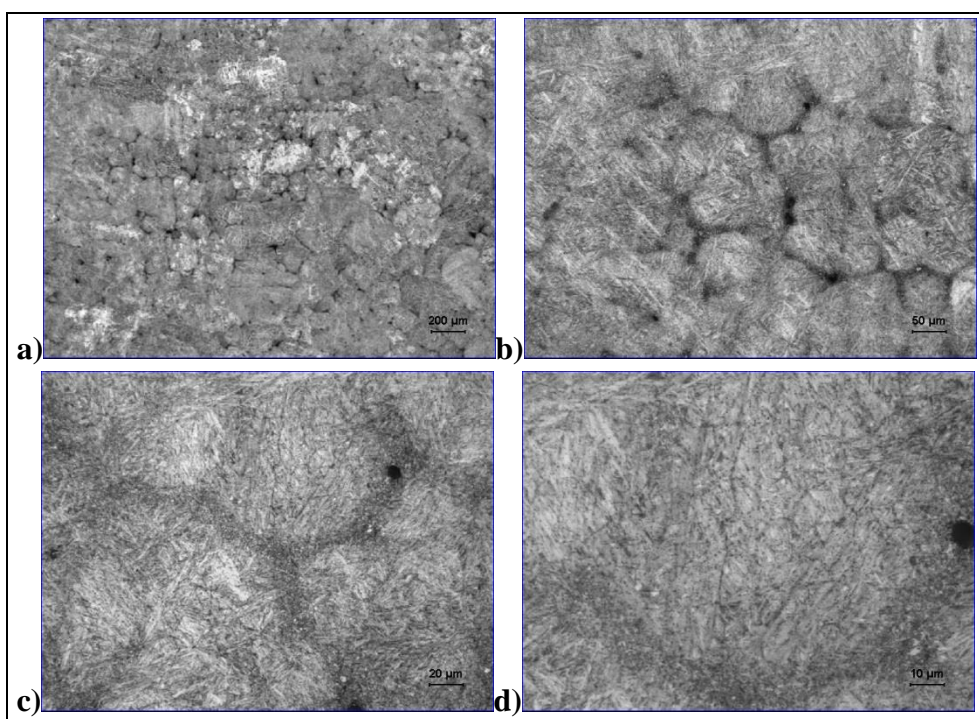


Fig. 6.15. Pieza B. Microestructura de la pieza en su estado de recepción. a) A bajos aumentos es mucho menos marcada la presencia de una estructura dendrítica primaria que en la pieza A. b), c) y d) A más aumentos estructura martensítica casi en su totalidad, con carburos dispuestos interdendríticamente.

6.5.3 Piezas 1, 2 y 3

6.5.3.1 Pieza 1 (Estado bruto de colada)

Para hacer el estudio metalográfico en las distintas etapas del proceso se cortó la pieza en diferentes secciones a lo largo de su longitud.

6.5.3.1.1. Corte 1A

Corresponde a la pieza en su estado bruto de colada. La **Fig. 6.16** muestra una imagen de la superficie sin ataque de dicha pieza, en la que se puede observar porosidad interdendrítica. En la **Fig. 6.17** se presenta la microestructura de la pieza, en la que a bajos aumentos se aprecia su carácter dendrítico. A más aumentos se detecta la presencia de agujas de bainita en una matriz de martensita blanca. Esta estructura es muy grosera y muy frágil, típica de un estado bruto de colada para este tipo de aceros.

6.5.3.1.2 Corte 1B

Este corte se ha seccionado en dos partes habiéndose sometido a una de ellas, la **1B1**, a un tratamiento de recocido a **780°C** durante **1 hora** y enfriamiento en el horno. A pocos aumentos se observa una estructura dendrítica. A más aumentos se aprecian agujas de ferrita junto a bainita y martensita. A la otra parte, la **1B2**, se le ha dado el mismo tratamiento solo que a una temperatura de **1000°C**. En este caso se observa a pocos aumentos una estructura que ha adoptado una forma más granular que dendrítica. A más aumentos se aprecia la presencia de bainita y martensita con carburos en los límites de grano. Todo esto se puede observar en las **Figs. 6.18** y **6.19**, respectivamente.

Posteriormente a cada una de las porciones se les sometió a un tratamiento de temple a **1020°C** durante **1 hora** y enfriamiento en aceite y revenido a **580°C** durante **2 horas**. En los dos casos se obtiene una estructura de martensita revenida con algo de bainita, como se puede observar en las **Figs. 6.20** y **6.21**, respectivamente.

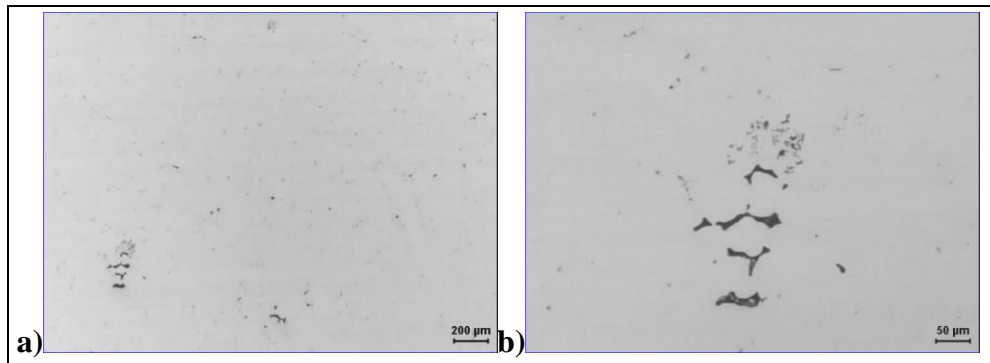


Fig. 6.16. Pieza 1. Corte 1A. a) y b) Sin ataque. Porosidad interdendrítica a diferentes aumentos.

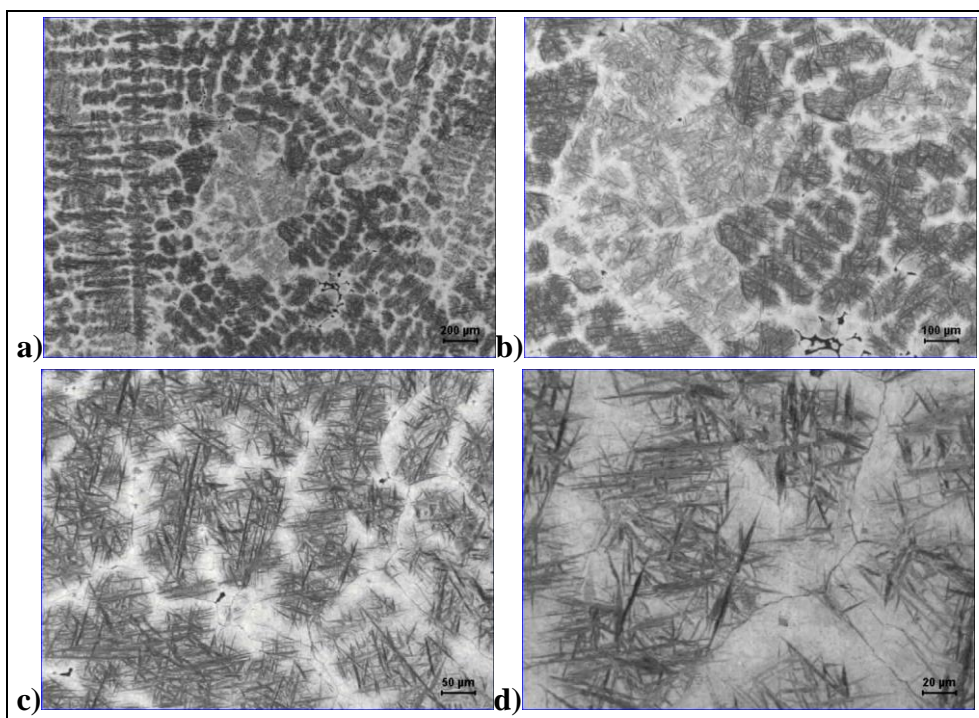


Fig. 6.17. Pieza 1. Corte 1A. Microestructura de la pieza en estado bruto de colada. a) y b) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de agujas de martensita sobre martensita blanca.

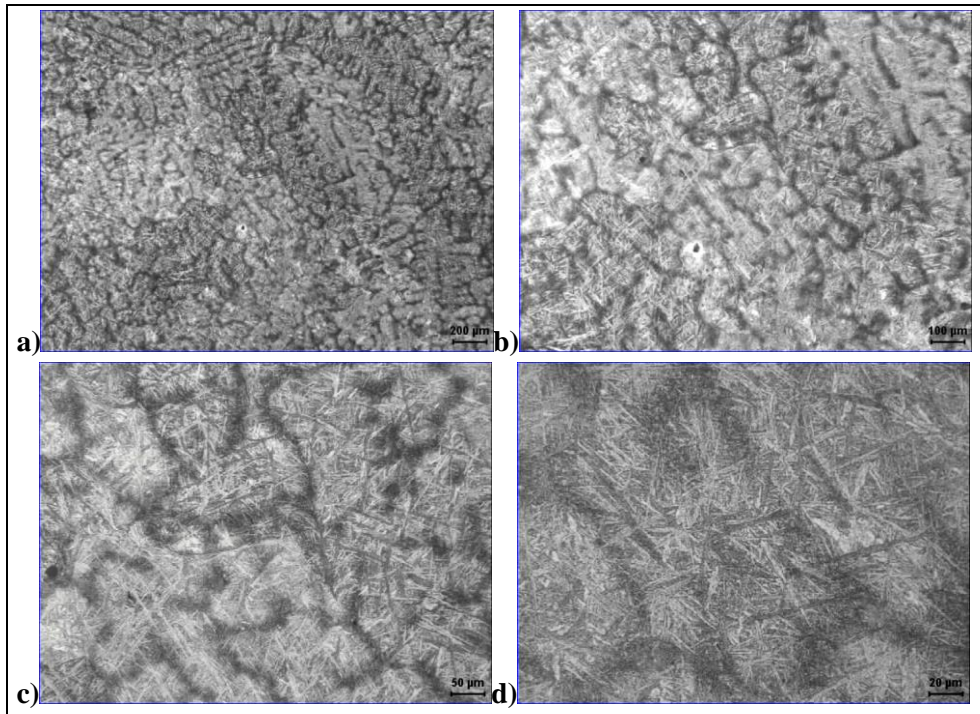


Fig. 6.18. Pieza 1. Corte 1B1. Microestructura de la pieza recocida a 780°C durante 1 hora. a) y b) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de agujas de ferrita Widmanstätten junto a bainita y algo de martensita.

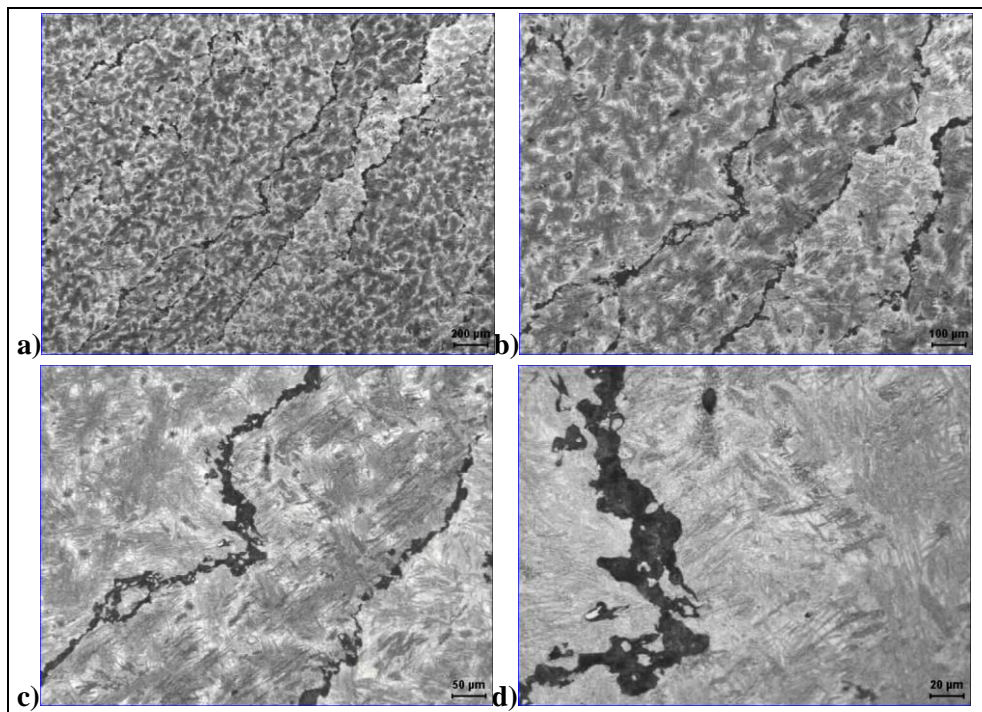


Fig. 6.19. Pieza 1. Corte 1B2. Microestructura de la pieza recocida a 1000°C durante 1 hora. a) A bajos aumentos se observa una estructura que ha adoptado una forma más granular que dendrítica. b) y c) A más aumentos se aprecia la presencia de bainita y martensita con carburos en los límites de grano. d) A más aumentos se aprecia la fase rica en carburos rodeada de martensita y bainita.

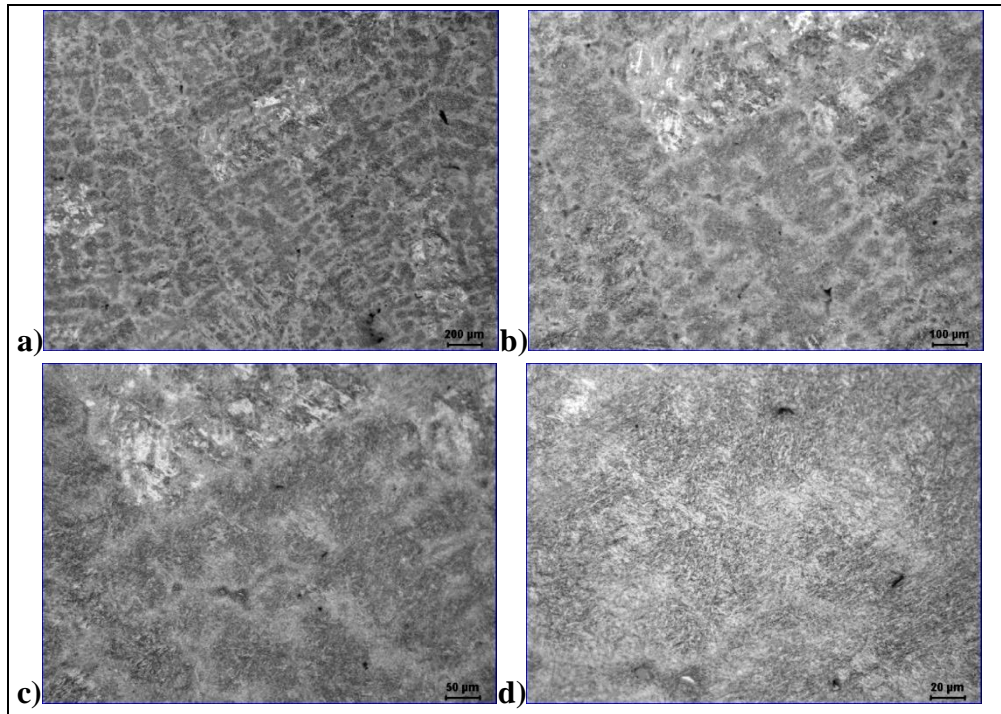


Fig. 6.20. Pieza 1. Corte B1. Microestructura de la pieza recocida a 780°C/1 hora, templada a 1020°C/1 hora y revenida a 580°C/2 horas. a) y b) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida y algo de bainita.

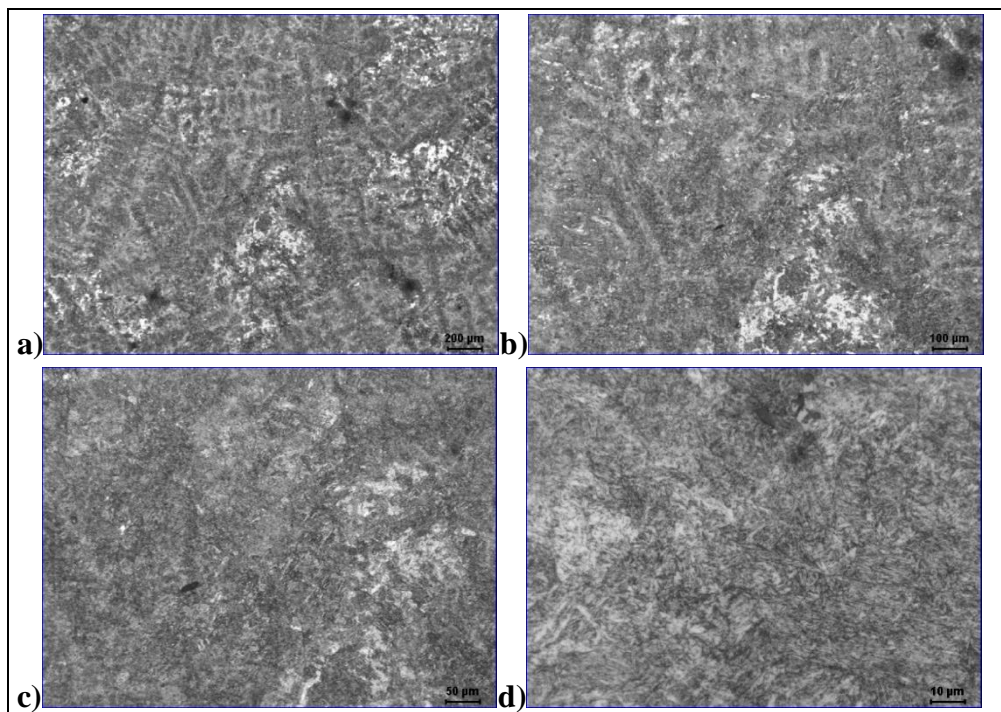


Fig. 6.21. Pieza 1. Corte B2. Microestructura de la pieza recocida a 1000°C /1 hora, templada a 1020°C/1 hora y revenida a 580°C/2 horas. a) y b) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida y algo de bainita.

6.5.3.2 Pieza 2 (Estado de recocido)

La **Fig. 6.22** muestra una micrografía de la superficie sin ataque de dicha pieza, en la que se puede observar una grieta de solidificación. En la **Fig. 6.23** se presenta la estructura metalográfica de la pieza, en la que a bajos aumentos se aprecia su carácter dendrítico. A más aumentos se aprecia la presencia de algunas agujas de ferrita Widmanstätten junto a bainita y algo de martensita.

Posteriormente se le sometió a un tratamiento de temple a **1020°C** durante **1 hora** y revenido a **580°C** durante **2 horas**. Se obtuvo una estructura de martensita revenida, como se puede observar en la **Fig. 6.24**.

Por último se le dio un segundo revenido a la misma temperatura y durante el mismo tiempo para aliviar las tensiones residuales que pudieran permanecer y conseguir la transformación total de la austenita retenida. Como se puede comprobar en la **Fig. 6.25**, sólo se conservan indicios de la estructura dendrítica, obteniéndose una estructura de martensita revenida.

6.5.3.3 Pieza 3 (Estado de temple y revenido)

Esta pieza había sido templada y revenida. La **Fig. 6.26** muestra una imagen de la superficie de dicha pieza sin ataque, en la que se puede observar porosidad a diferentes aumentos. En la **Fig. 6.27** se presenta la estructura metalográfica de la pieza, en la que a bajos aumentos se aprecia su carácter dendrítico. A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida y algo de bainita.

Posteriormente se le dio un segundo revenido a **580°C/2 horas** produciéndose una cierta modificación en su estructura. En la **Fig. 6.28** a bajos aumentos se observan indicios de una estructura dendrítica y a más aumentos se aprecia martensita revenida.

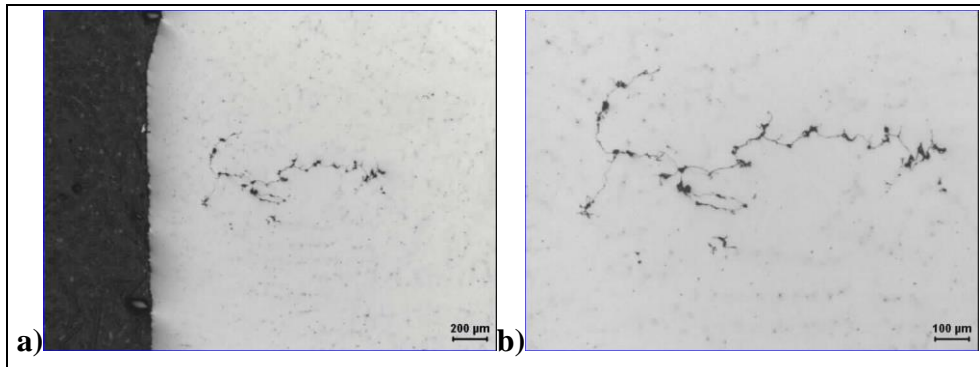


Fig. 6.22. Pieza 2. a) y b) Sin ataque. Grieta de solidificación a diferentes aumentos.

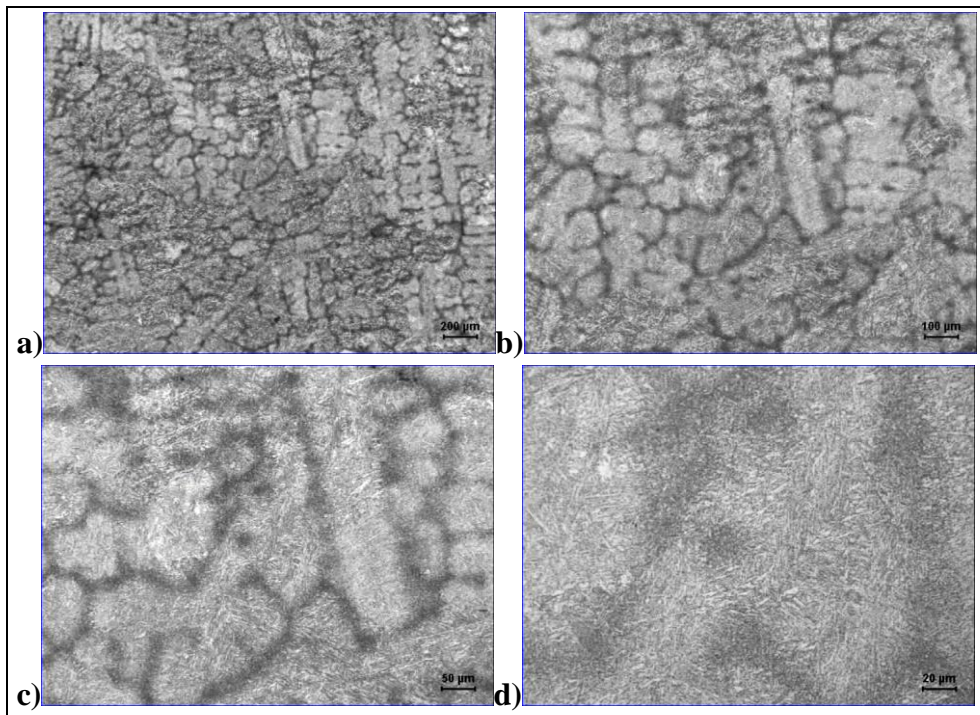


Fig. 6.23. Pieza 2. Microestructura de la pieza en estado de recocido. a) y b) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de algunas agujas de ferrita Widmanstätten junto a bainita y algo de martensita.

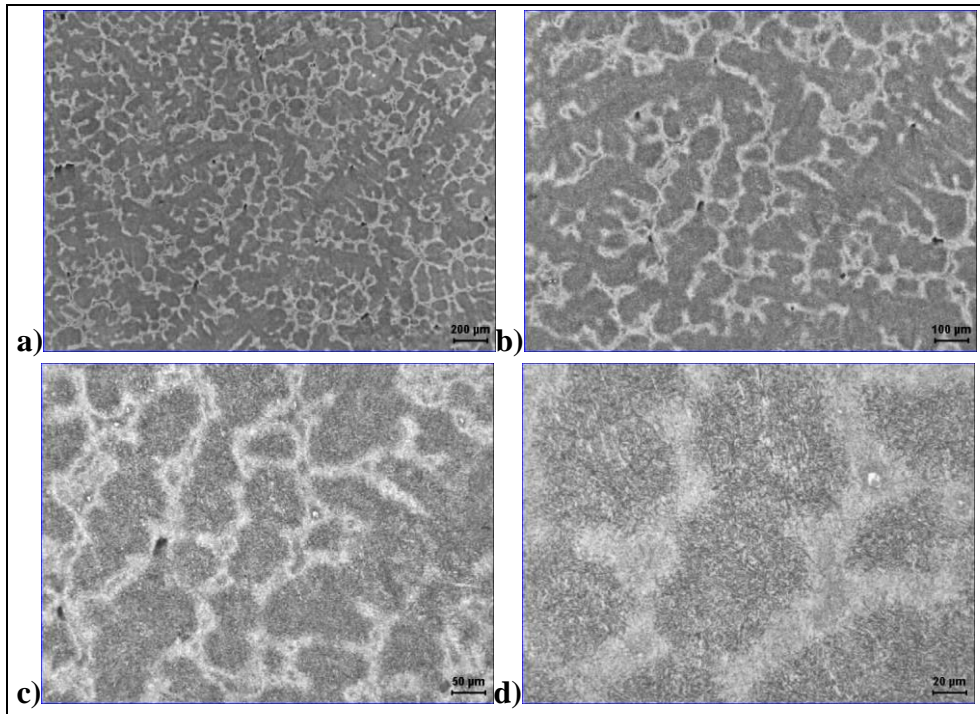


Fig. 6.24. Pieza 2. Microestructura de la pieza después de templada a 1020°C/1hora y revenida a 580°C/2 horas. a) y b) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida.

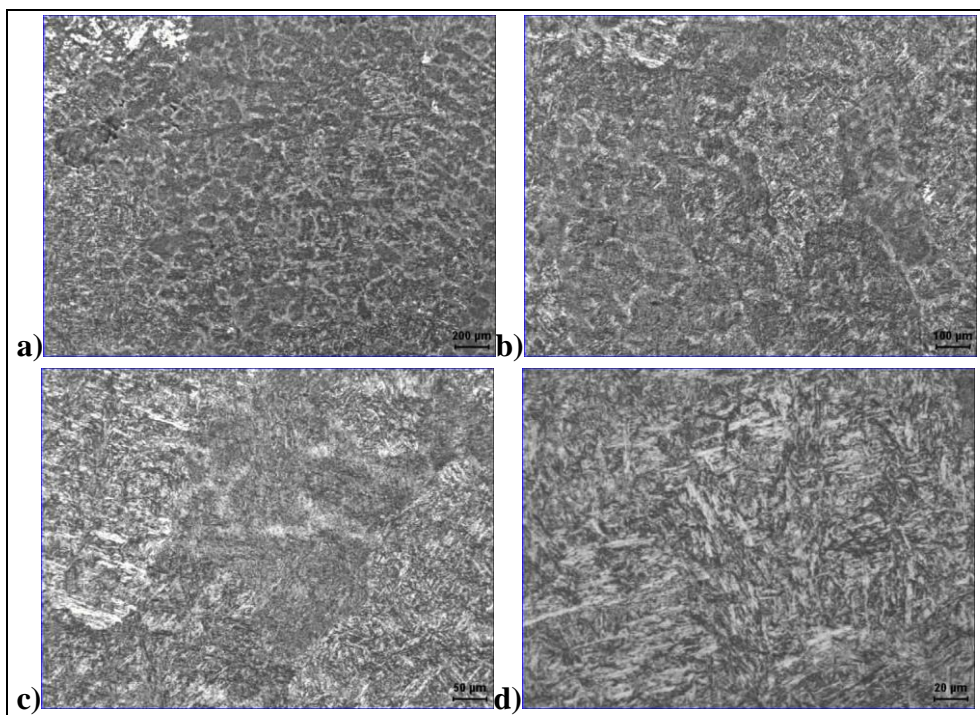


Fig. 6.25. Pieza 2. Microestructura de la pieza después de templada a 1020°C/1hora y doblemente revenida a 580°C/2 horas. a) y b) A bajos aumentos todavía conserva indicios de una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida.

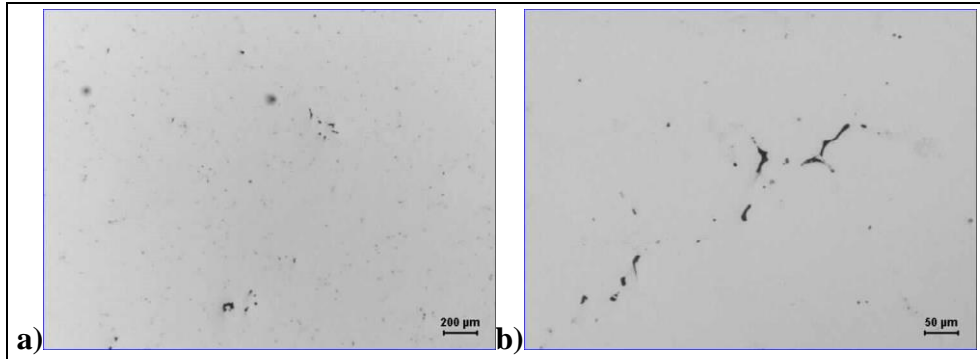


Fig. 6.26. Pieza 3. a) y b) Sin ataque. Porosidad a diferentes aumentos.

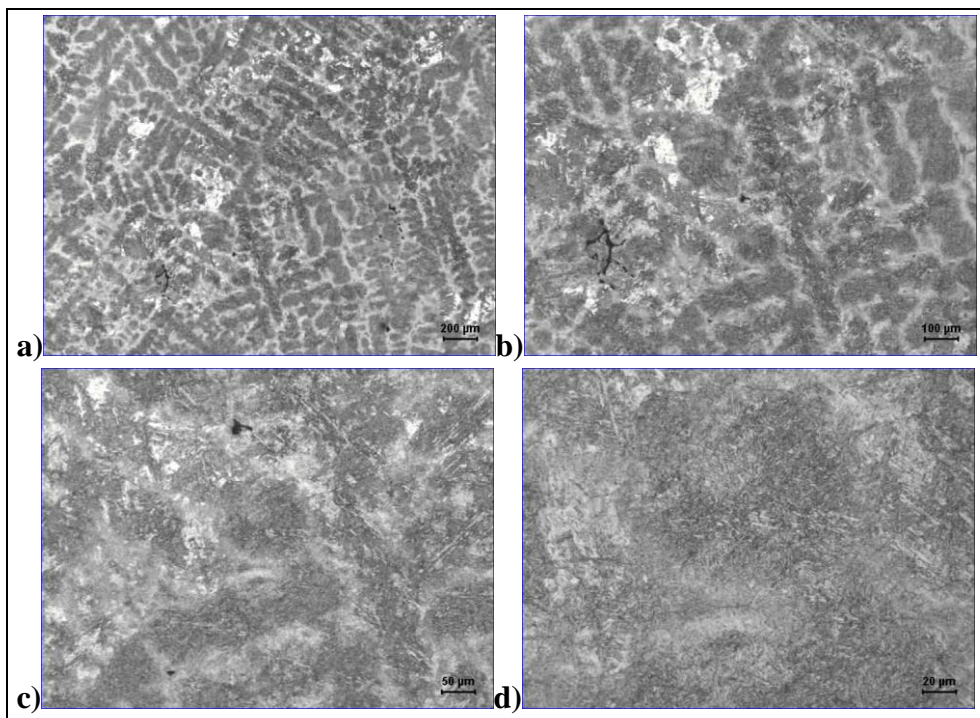


Fig. 6.27. Pieza 3. a) y b) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida y algo de bainita.

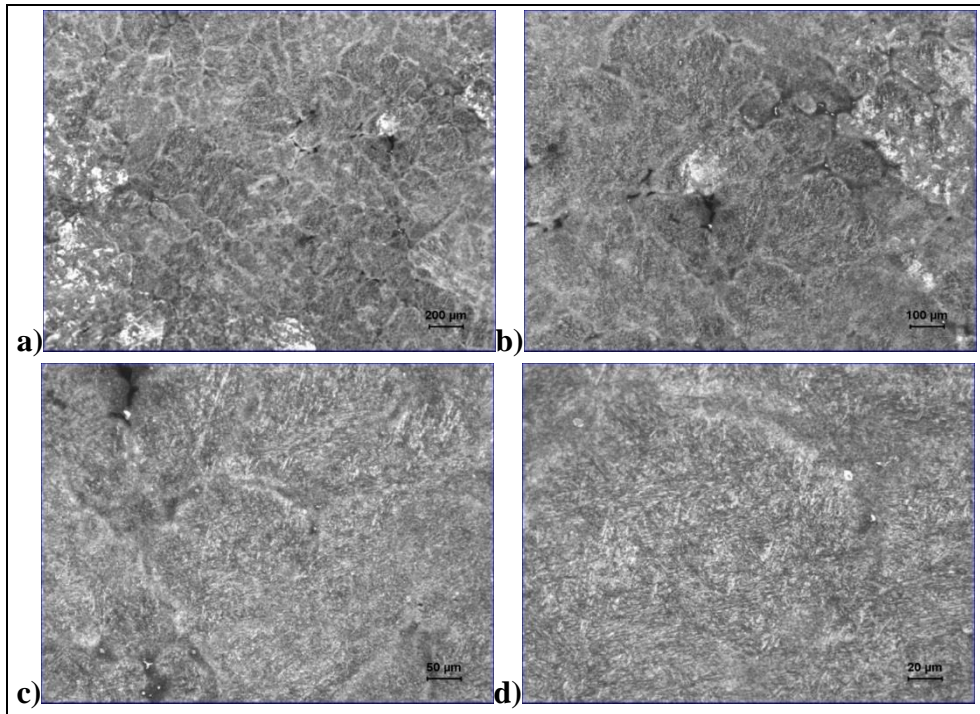


Fig. 6.28. Pieza 3. Revenida a 580°C. a) y b) A bajos aumentos todavía conserva indicios de una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida.

6.5.4 Piezas 4, 5 y 6

Estas piezas, en estado de recocido a 1000°C, se templaron en distintos medios de temple, como aceite, agua y aire, para observar las diferencias en su microestructura.

6.5.4.1 Pieza 4

Esta pieza fue tratada a 1020°C/1h, enfriamiento en aceite y un doble revenido a 580/2h.

Su microestructura aparece en la **Fig. 6.29**, donde se puede apreciar una estructura de martensita revenida y algo de bainita.

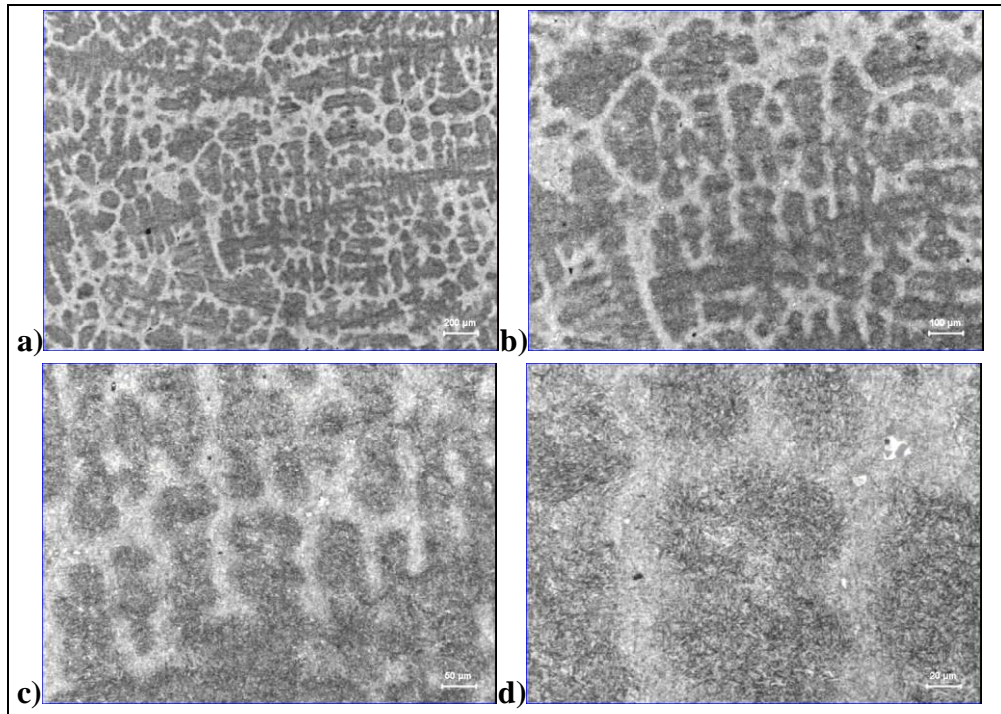


Fig. 6.29. Pieza 4. Microestructura de la pieza después de templada a 1020°C/1hora con enfriamiento en aceite y doblemente revenida a 580°C/2 horas. a), b) y c) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida y algo de bainita.

6.5.4.2 Pieza 5

Al igual que la anterior, esta pieza fue tratada de forma similar, con la única diferencia que el medio de enfriamiento empleado, fue el agua.

La **Fig. 6.30** muestra la microestructura de dicha pieza, donde se observa la presencia de martensita revenida con algo de bainita.

6.5.4.3 Pieza 6

Como en los dos casos anteriores, esta pieza se trató con el mismo tratamiento, utilizando en esta ocasión como medio de temple el aire.

La **Fig. 6.31** muestra la microestructura de dicha pieza, martensita revenida, muy parecida a la de las anteriores.

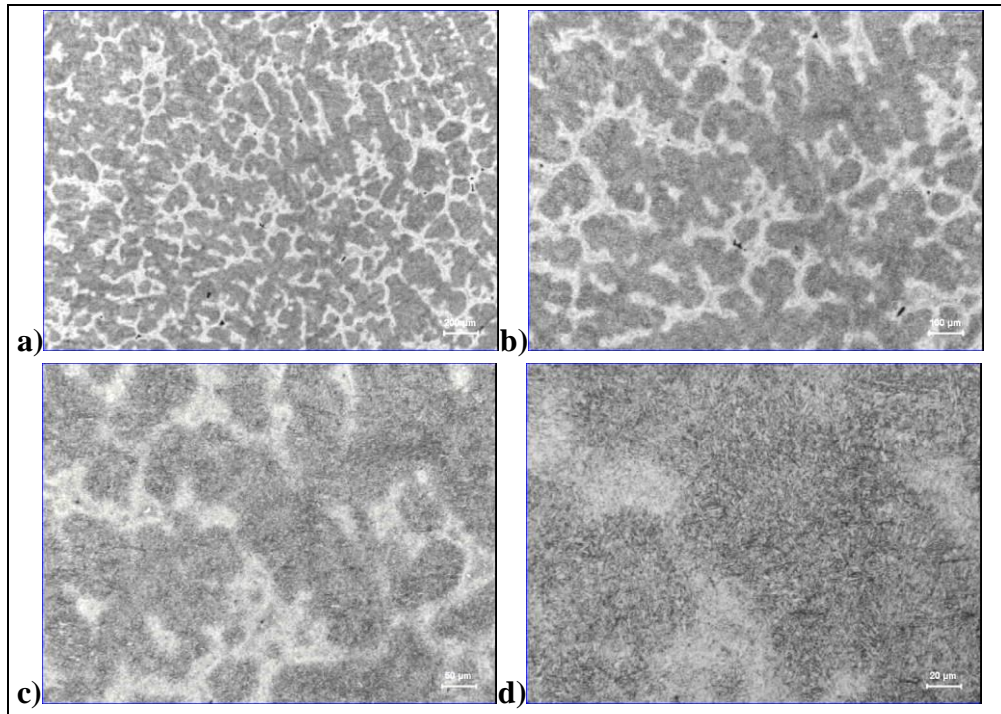


Fig. 6.30. Pieza 5 Microestructura de la pieza después de templada a $1020^{\circ}\text{C}/1\text{hora}$ con enfriamiento en agua y doblemente revenida a $580^{\circ}\text{C}/2\text{ horas}$. a), b) y c) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida y algo de bainita.

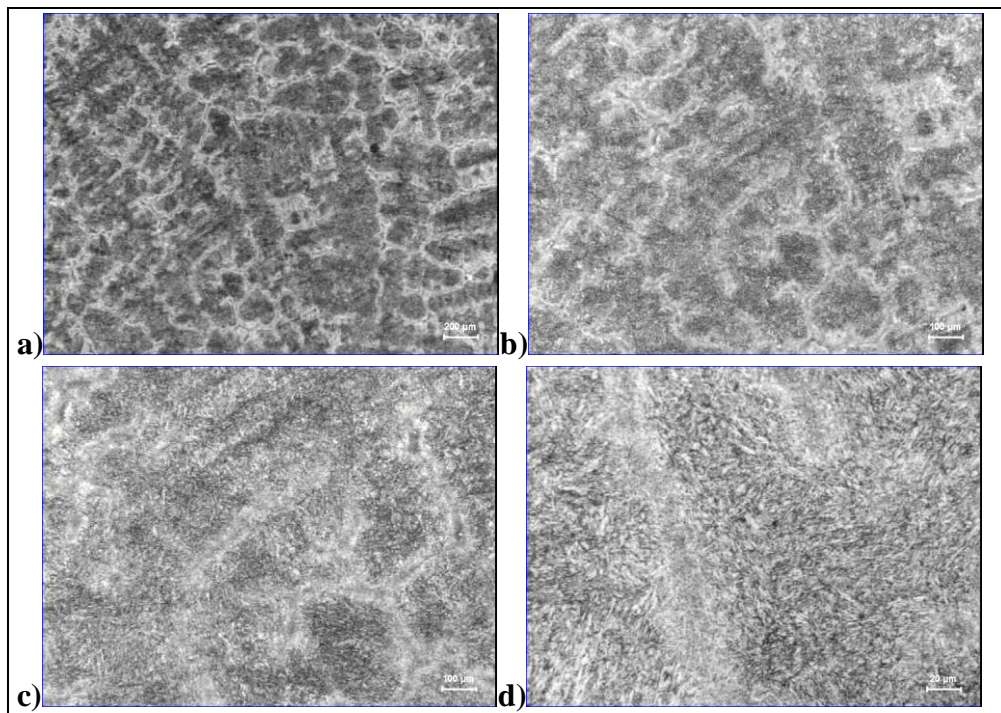


Fig. 6. 31. Pieza 6. Microestructura de la pieza después de templada a $1020^{\circ}\text{C}/1\text{hora}$ con enfriamiento en aire y doblemente revenida a $580^{\circ}\text{C}/2\text{ horas}$. a), b) y c) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. d) A más aumentos se aprecia la presencia de martensita revenida.

6.5.5 Piezas 7, 8 y 9

Estas piezas se encuentran en estado de recocido y se trataron a distintas temperaturas de temple, como son 900°C, 950°C y 1000°C, para observar las diferencias en su microestructura.

6.5.5.1 Pieza 7

Como en los dos casos anteriores, esta pieza fue tratada con el mismo tratamiento aunque en esta ocasión la temperatura de temple fue de **900°C**.

La **Fig. 6.31** muestra la microestructura de dicha pieza, donde se observa la presencia de carburos interdendríticos y fundamentalmente bainita junto a algo de martensita revenida.

6.5.5.2 Pieza 8

Al igual que la anterior, esta pieza fue tratada con el mismo tratamiento aunque la temperatura de temple fue de **950°C**.

La **Fig. 6.32** muestra la microestructura de dicha pieza, donde se observa la presencia de carburos interdendríticos y martensita revenida con algo de bainita.

6.5.5.3 Pieza 9

Esta pieza fue tratada a **1000°C/1 hora** y enfriamiento en aceite y un doble revenido a **580°C/2 horas**.

La **Fig. 6.33** muestra la microestructura de dicha pieza, donde se observa la presencia de martensita revenida con algunos carburos interdendríticos.

Como resumen, se ha observado que después de realizar estos tratamientos térmicos variando el medio de temple, no hay una diferencia significativa entre las microestructuras analizadas. Sin embargo, se observa una ligera diferencia en los valores de dureza obtenidos, como se muestra más adelante.

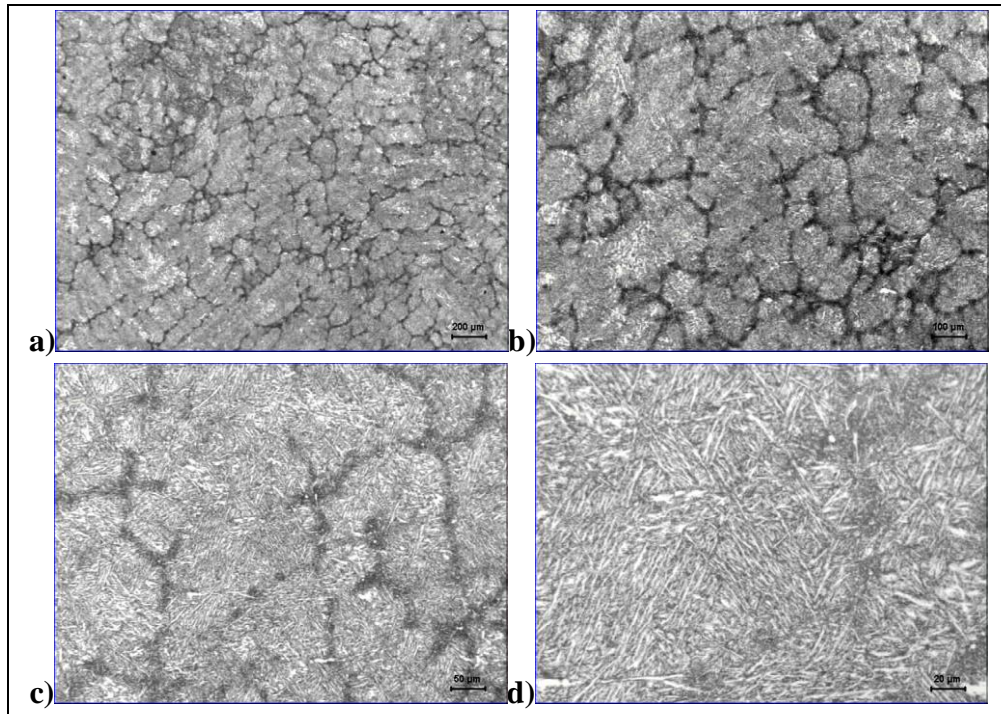


Fig. 6.31. Pieza 7 Microestructura de la pieza después de templada a $900^{\circ}\text{C}/1\text{hora}$ con enfriamiento en aceite y doblemente revenida a $580^{\circ}\text{C}/2\text{ horas}$. a), b) y c) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. d) A más aumentos se aprecian carburos interdendríticos y fundamentalmente bainita y algo de martensita revenida.

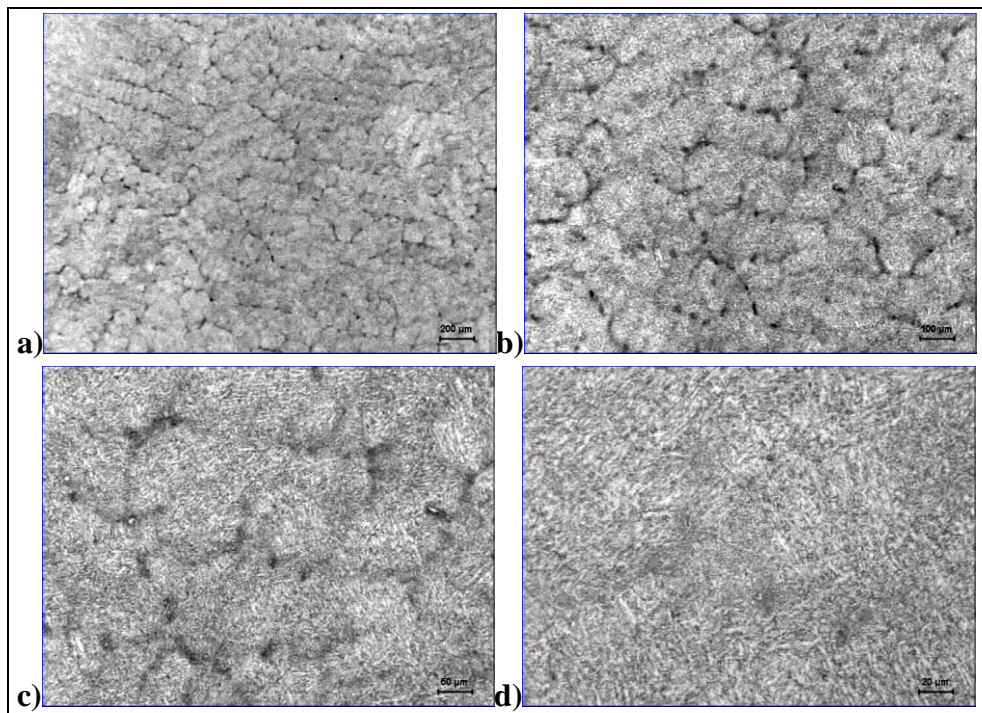


Fig. 6.32. Pieza 8 Microestructura de la pieza después de templada a $950^{\circ}\text{C}/1\text{hora}$ con enfriamiento en aceite y doblemente revenida a $580^{\circ}\text{C}/2\text{ horas}$. a), b) y c) A bajos aumentos se observa una estructura dendrítica. d) A más aumentos se aprecian carburos interdendríticos y martensita revenida junto a bainita.

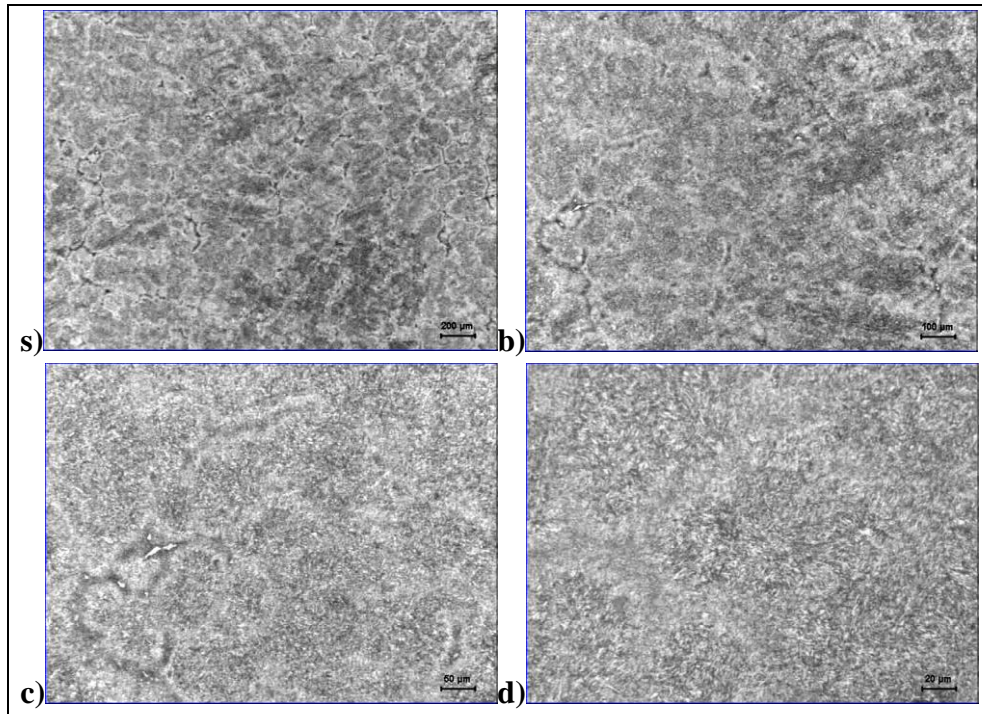


Fig. 6.33. Pieza 9 Microestructura de la pieza después de templada a 1000°C/1hora con enfriamiento en aceite y doblemente revenida a 580°C/2 horas. a) y b) A bajos aumentos se observa que se conservan indicios de una estructura dendrítica. c) y d) A más aumentos se aprecian de martensita revenida, observándose algunos carburos interdendríticos.

6.6 Ensayo de Dureza

Se realizaron diversos ensayos de dureza másica Brinell con carga de 5 Kg (**HBW 5/750/20**), en un durómetro Centauro, y de microdureza Vickers con carga de 1 Kg (**HV₁**), en un microdurómetro Future FM-7.

Para simplificación del análisis de los resultados, se ha hecho la transformación a dureza Rockwell C (HRC) y los valores medios obtenidos de tres medidas se recogen en la **Tabla 6.3**.

Tabla 6.3: Valores de dureza de los diferentes tratamientos térmicos aplicados a las piezas.

Probetas	Estado de recepción	Recocido 780°C/1h	Recocido 1000°C/1h	Estado inicial	Temple 1020°C/1h + Revenido 500°C/2h	Temple 1020°C/1h + Revenido 580°C/2h	Temple 1020°C/1h + Doble Revenido 580°C/2h	Revenido 580°C/2h
Pieza A	51	23	45	Recocido 780°C	53	49	---	---
				Recocido 1000°C	46	53	---	---
Pieza B	53	23	45	Recocido 780°C	56	47	---	---
				Recocido 1000°C	48	47	---	---
Pieza 1	52	24	48	Recocido 780°C	---	53	---	---
				Recocido 1000°C	---	54	---	---
Pieza 2	23	---	---	---	---	53	49	---
Pieza 3	52	---	---	---	---	---	---	51
Pieza 4	24	---	---	---	---	---	50(Aceite)	---
Pieza 5	23	---	---	---	---	---	51(Agua)	---
Pieza 6	23	---	---	---	---	---	48(Aire)	---
Pieza 7	24	---	---	---	---	---	39(900°C)	---
Pieza 8	24	---	---	---	---	---	44(950°C)	---
Pieza 9	24	---	---	---	---	---	47(1000°C)	---

Del ensayo de dureza se pueden hacer las siguientes consideraciones:

Observamos que las dos primeras piezas recibidas, la **A** y **B**, no presentaban ninguna diferencia en su dureza en su estado de recepción, así como tampoco ninguna de relevancia en los estados de tratamiento a que se han sometido.

La **pieza 1** en estado bruto de colada, presentaba una dureza elevada. Fue necesario bajar esta dureza para que la pieza pudiera ser mecanizada, por lo que se le dio un tratamiento de recocido a dos temperaturas diferentes, **780** y **1000°C**. La dureza a **1000°C**, **48 HRC**, es

muy superior a la idónea para su mecanizado. La dureza a **780°C, 24 HRC**, es correcta y coincide prácticamente con la de la **pieza 2**, cuyo estado de recepción es el de recocido.

Después de un tratamiento de temple a **1020°C/1 hora** y revenido a **580°C/2 horas**, se consigue una dureza en la **pieza 1** (previamente se le había dado un tratamiento de recocido a **780°C**), y en la **pieza 2**, de **53 HRC**, que es adecuada. El doble revenido a **580°C** realizado sobre la **pieza 2** baja la dureza hasta **49 HRC**.

Las durezas obtenidas en las piezas sometidas al mismo tratamiento pero con velocidades de enfriamiento diferentes, no difieren de forma ostensible entre ellas, pero están de acuerdo con la esperado, ya que a velocidad de enfriamiento superior, agua, **51 HRC** la dureza es algo superior a la obtenida con una velocidad intermedia aceite, **50 HRC**, y ésta es ligeramente superior a la que presenta en aire, **49 HRC**.

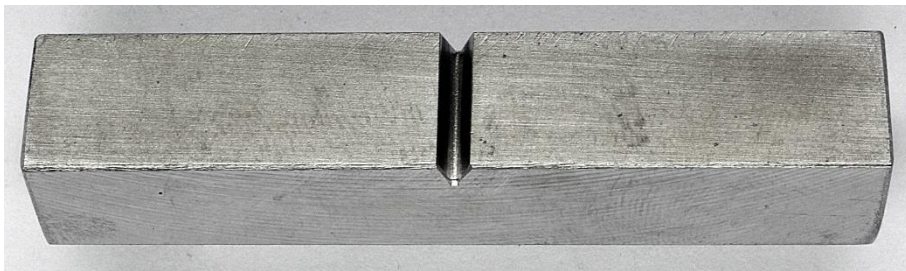
Por último, las durezas obtenidas en las piezas tratadas, pero a una temperatura de temple inferior a la del tratamiento diseñado (**1020°C**), presentan una dureza que va siendo inferior según disminuye dicha temperatura, y están directamente relacionadas con la microestructura que presentan.

6.7 Conclusiones específicas

- Para la utilización de este acero en la fabricación de piezas de seguridad, el acero se sometió a un estudio fractográfico y metalográfico para determinar unas condiciones óptimas de servicio en dicha aplicación. La dureza deseada debía ser ligeramente inferior a 50HRC y la microestructura debía ser martensita revenida.
- Con el fin de llegar a una condición óptima, se realizaron diversos tipos de tratamientos térmicos en piezas que se encontraban en distintos estados de tratamiento, variando la temperatura de recocido y la temperatura y medio de temple.
- Los estudios metalográficos realizados sobre las diversas piezas, así como los resultados de los ensayos de dureza, revelan que el tratamiento térmico más idóneo sobre la pieza en estado bruto de colada, es el siguiente: recocido a 780°C/1 hora y enfriamiento en el horno, seguido de un tratamiento de temple a 1020°C/1 hora y enfriamiento en aceite y un doble revenido a 580°C/2 horas.

7

PROPIEDADES MECÁNICAS



7. PROPIEDADES MECÁNICAS

7.1 Influencia del tamaño de poro en la fractura por clivaje

La microporosidad que se produce en las piezas fabricadas mediante moldeo es una de las principales causas de rotura de las mismas y puede producirse a tensiones muy inferiores al valor del límite elástico del material en ausencia de poros.

La mejor forma para intentar evitar una rotura catastrófica consiste en mejorar el proceso de moldeo, el diseño de las piezas o el método de fabricación de las mismas de tal modo que puede reducirse la presencia de microporos y su tamaño.

Siguiendo la teoría de Griffith, cuya ecuación se muestra a continuación, se puede realizar una predicción sobre la posible tensión de clivaje crítica “ σ_f ” en un material frágil:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{4E\gamma_p}{\pi d(1-\nu^2)}} \quad (7.1)$$

donde “E” es el módulo de Young, “ ν ” es el coeficiente de Poisson ($\nu=0,3$), “ γ_p ” es la energía de fractura por clivaje efectiva de superficie y “d” es un factor de escala relacionado con la microestructura del material, que es igual a la longitud crítica de grieta para una rotura por clivaje. En esta expresión, el parámetro “d” corresponde al tamaño medio de los poros.

La microestructura martensítica se puede asemejar a la típica estructura de agujas de martensita: los granos austeníticos originales se dividen en paquetes, los paquetes se subdividen en bloques y los bloques contienen agujas entrelazadas con la misma variante de Bain [Morris13].

En ausencia de poros y grietas, la causa de rotura por clivaje en una microestructura de martensita autorrevenida no es muy clara y el valor de “ γ_p ” no tiene una interpretación clara. Sin embargo, en la mayoría de los casos la tensión de fractura local está relacionada con el tamaño del paquete microestructural con un valor propuesto para “ γ_p ” de 120-136 J/m² [Brozzo77][Roberts70].

Otros estudios indicaron que el factor que controla la fractura por clivaje es la distribución de carburos en la matriz martensítica. En este caso, el fallo estaría controlado por la distribución y tamaño de los carburos y el análisis del proceso de fractura requiere de análisis estadísticos basados en los carburos más que en los paquetes, aunque este

fenómeno se da más en los aceros bainíticos que en los martensíticos [Zhang99][Wallin84].

Aceptando que en ausencia de microporos y grietas, el valor de “ γ_p ” es de 136 J/m² (por ejemplo, cuando la causa de la fractura por clivaje depende del paquete o del bloque) [Morris13][Rancell11], es posible calcular la tensión de clivaje crítica “ σ_f ” utilizando la ecuación de Griffith. La longitud de los microporos en las piezas moldeadas varía desde las 5 μm hasta un valor máximo de 200 μm y se ha estimado un valor del módulo de Young de 209 GPa para los aceros de alta resistencia templados y revenidos, como es este caso [Villuendas05].

Teniendo en cuenta la ecuación de Griffith, la **Fig. 7.1** muestra los valores de “ σ_f ” frente a la longitud del poro. Estos resultados indican que el fallo catastrófico podría ocurrir con un tamaño de poro de 200 μm y un valor de “ σ_f ” de 419MPa [Pastor14].

Dicho de otro modo, en presencia de poros del orden de 200 μm , la fractura por clivaje puede ocurrir bajo tensiones uniaxiales inferiores al límite elástico (~1260 MPa tomado como media de piezas moldeadas).

La **Fig. 7.1** puede aplicarse no sólo a la presencia de poros sino también a la presencia de unidades cristalinas o fases presentes en el volumen, ya que la unidad de trayectoria de grieta en aceros forjados o laminados está relacionada con el tamaño de alguna de las fases presentes [Rancell11].

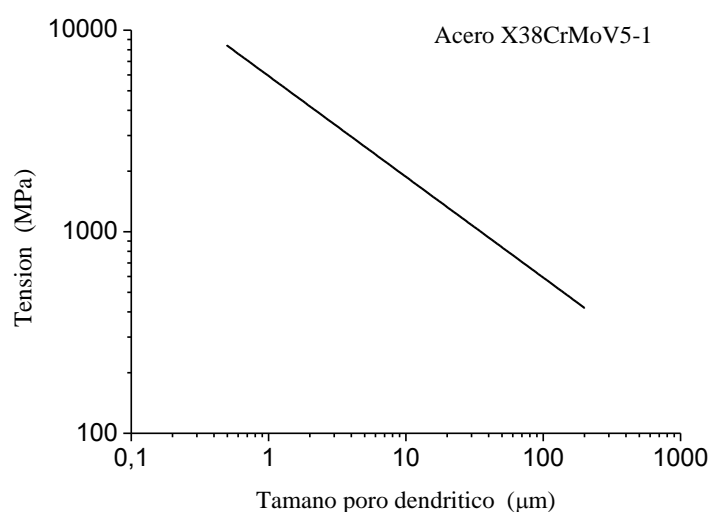


Fig. 7.1. Variación de la tensión crítica de clivaje predicha por la ecuación de Griffith con el tamaño de poro dendrítico.

7.2 Predicción de K_{Ic} y optimización del tratamiento térmico

Se puede asumir que el material falla por tensión local cuando se alcanza una combinación de tensión y deformación, de modo que la fractura tiene lugar al llegar a un valor de intensidad de tensión crítica K_{Ic} . Este valor de K_{Ic} es una medida alternativa de la tenacidad a la fractura. El factor de intensidad de tensión crítica sólo depende del material cuando se alcanzan ciertas condiciones.

Una grieta puede experimentar tres tipos de tensiones [Anderson91]:

Modo I: donde la tensión principal se aplica de forma perpendicular al plano de la grieta, tendiendo a abrir la grieta.

Modo II: correspondiente a una tensión de cizalla en el mismo plano de la grieta, donde una superficie de la grieta tiende a deslizar por encima de la otra.

Modo III: correspondiente a una tensión de cizalla fuera del plano de la grieta.

El factor de intensidad de tensiones normalmente corresponde al modo I. Para materiales con baja tenacidad, el mecanismo de fractura predominante es la fractura frágil y la tensión crítica varía linealmente con la K_{Ic} .

La resistencia y tenacidad de un material se debe tener muy en cuenta a la hora de diseñar moldes, matrices y herramientas empleando aceros de alta resistencia para poder prevenir la posibilidad de una fractura rápida y frágil. Los valores de K_{Ic} se emplean en el diseño de aplicaciones porque pueden ser medidos en términos del nivel de tensión tolerable para un tamaño de defecto dado. Leskovsek [Medina13][Leskovsek06] encontró una correlación entre K_{Ic} , la dureza y los valores de resiliencia (CVN) del ensayo de impacto para aceros de herramientas, mediante la siguiente expresión:

$$K_{Ic} = A * CVN^{1,11} * HRC^{-0,135} \quad (7.2)$$

donde "CVN" está expresado en J, " K_{Ic} " en MPa $m^{1/2}$. El valor de "A" es 4,53, obtenido ajustando la correlación entre " K_{Ic} " y "HRC".

Los conceptos de mecánica de la fractura se emplean para desarrollar relaciones tensión-defecto-tamaño para varias aplicaciones y posteriormente usar esa correlación para seleccionar el nivel óptimo de tenacidad y definir la dureza de trabajo de dicha herramienta. La tensión de fractura de materiales frágiles, como los aceros de herramientas para trabajos en caliente, depende del tamaño y orientación de los defectos, y decrece

rápidamente cuando el tamaño del defecto aumenta. En mecánica de la fractura elástica y lineal, la tensión de fractura se calcula siguiendo la ecuación:

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{Y\sqrt{\pi c}} \quad (7.3)$$

donde " K_{Ic} " es la tenacidad a la fractura, " c " es el tamaño del defecto, " σ_f " es la tensión de fractura, " Y " es el factor de corrección que depende de la geometría y la relación entre los ejes elípticos del defecto o poro (generalmente tiene un valor " Y " de 1,11).

El valor de K_{Ic} puede utilizarse para estimar la relación entre la tensión de fractura y el tamaño del defecto para un material en servicio donde se esperan unas condiciones de cargas severas. El estado de tensión cerca del frente de grieta se aproxima a una deformación plana y triaxial, como en la ecuación de Griffith, y la punta de la grieta es una región plástica pequeña comparada con el tamaño de la grieta y las dimensiones de la muestra en la dirección de la tensión. El valor de " K_{Ic} " representa el límite inferior de la tenacidad a la fractura.

Para poder comparar los valores calculados en las ecuaciones 7.1 y 7.2, el tamaño del defecto en la ecuación 7.3 debería ser " $c = 2d$ ", dado que " K_{Ic} " se calcula de forma empírica mediante la ecuación 7.3 y las muestras utilizadas presentan una grieta superficial generada por una carga cíclica.

Las ecuaciones 7.2 y 7.3 muestran el modo de evitar fracturas frágiles debido a la presencia de microporos. Por otra parte, el valor de " σ_f " de la ecuación 7.3 no debería ser inferior al límite elástico en ausencia de microporos, lo que permite calcular un valor de " K_{Ic} " utilizando la ecuación 7.2. Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones de los aceros se requiere un valor mínimo de dureza no inferior a 45 HRC para evitar la deformación plástica en servicio. Una disminución en la dureza, sin sobrepasar el límite inferior debido al tratamiento de revenido incrementa el valor de "CVN".

Las propiedades mecánicas de este acero son muy sensibles al tamaño de grano austenítico (**Fig. 7.2**). Un incremento en la temperatura de austenización conlleva un aumento de la disolución de carbonitruros de vanadio y un engrosamiento de la estructura del grano [Pastor14].

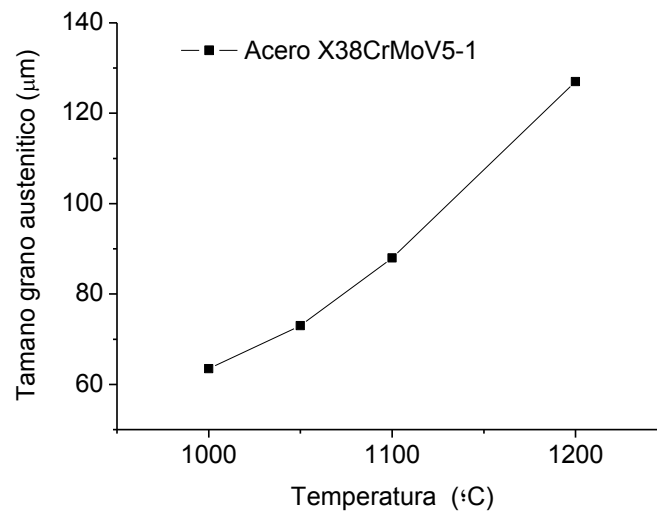


Fig.7.2. Variación del tamaño de grano con la temperatura de austenización.

Con el objetivo de optimizar el tratamiento térmico y evitar una fractura por clivaje de las piezas fabricadas por moldeo, se realizó un nuevo tratamiento térmico, que incluía un temple en aceite desde la temperatura de austenización y un doble revenido, ya descrito en el capítulo 6, determinando el módulo elástico y la energía absorbida en el ensayo de Charpy. Para comparar las propiedades mecánicas, éstas también se determinaron para piezas tratadas con un temple y un solo revenido.

Las muestras obtenidas mediante el tratamiento optimizado con un doble revenido poseen unos valores de 14 J como media de "CVN", 49 HRC y un " K_{Ic} " de 50 MPa m^{1/2} (calculado utilizando la ecuación 7.2). Para este valor de K_{Ic} , la ecuación 7.3 predice un valor de " σ_f " de 1271 MPa en presencia de microporos de 200 µm muy cercano al valor del límite elástico de 1260 MPa.

Por otro lado, con el tratamiento de un solo revenido se obtiene un valor de 4J como media de "CVN", 53 HRC de media y se calcula un valor de " K_{Ic} " de 12 MPa m^{1/2}. Sustituyendo los valores en la ecuación 7.3, se calcula un valor de " σ_f " en función de la longitud del microporo (**Fig. 7.3**).

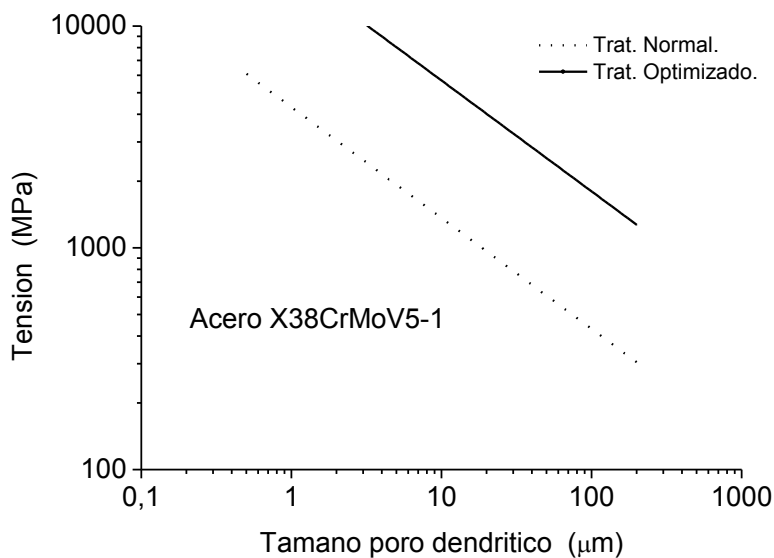


Fig.7.3. Variación de la tensión crítica de clivaje predicha por la ecuación 7.3 con el tamaño del poro dendrítico.

Cabe destacar que el valor de “ σ_f ” correspondiente al tratamiento térmico óptimo alcanza valores próximos al límite elástico cuando el tamaño del poro es de 200 μm , mientras que para tamaño del poro menores la tensión de fractura se incrementa y el riesgo de rotura por clivaje desciende.

En el caso del tratamiento de un solo revenido, el valor de “ σ_f ” es inferior al límite elástico para tamaños de poro superiores a 10 μm . Esto indica que el valor de K_{Ic} alcanzado (12 $\text{MPa m}^{1/2}$) no garantiza la vida en servicio de las piezas. Finalmente, las tensiones “ σ_f ” calculadas por las ecuaciones de Griffith (7.1) y (7.3) prácticamente coinciden cuando el valor de K_{Ic} es muy bajo, indicando que la microestructura es muy frágil, lo que es una condición esencial para poder aplicar la teoría de Griffith.

7.3 Ensayo de tracción

Para analizar las diferencias en el comportamiento mecánico entre las dos alternativas de los procesos de fabricación de piezas con el tratamiento térmico optimizado, se realizó un estudio estadístico en un ensayo de tracción.

Este ensayo de tracción se realizó sobre 10 probetas mecanizadas de piezas moldeadas, otras 10 probetas de piezas mecanizadas directamente de la barra en dirección perpendicular a la dirección de laminación y otras 10 probetas mecanizadas directamente de la barra en dirección paralela a la dirección de laminación. Ver **Fig. 7.4**.

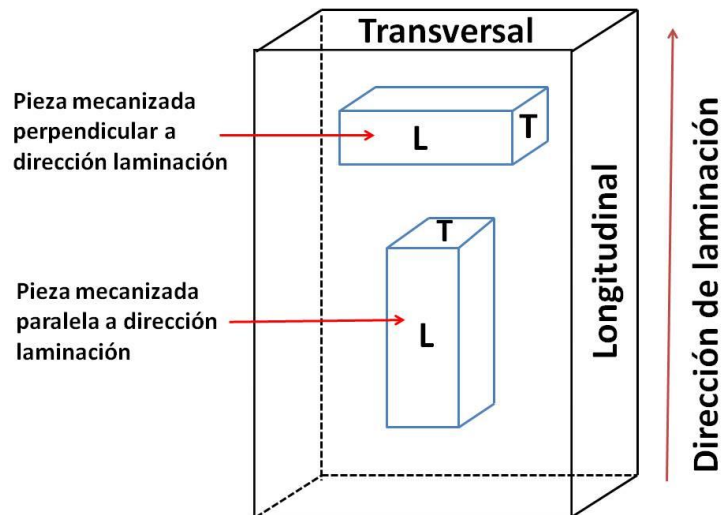


Fig. 7.4. Esquema de la mecanización de las piezas.

En la **Fig. 7.5** se muestra una imagen de una de las probetas de tracción.



Fig. 7.5. Probeta de tracción de una pieza mecanizada.

Las probetas se sometieron a un ensayo de tracción utilizando una máquina servohidráulica MTS de 100 KN de capacidad máxima, según la norma ASTM E8-04. Ver **Fig. 7.6**.

En los ensayos, las probetas fueron sometidas a una tracción en control por fuerza de 5 KN/min hasta una deformación del 2,5%. A partir de este momento los ensayos se pasaron a realizar en control por desplazamiento a una velocidad de 10 mm/min hasta la rotura. Los alargamientos se determinaron para una longitud inicial de cuatro veces el diámetro.

La captación de deformaciones se realizó con un extensómetro MTS modelo 632.31F-24 n/s 227, clasificado como clase B1 según norma ASTM E-83. La longitud galgada fue de cuatro veces el diámetro.



Fig. 7.6. Máquina de ensayo de tracción.

Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas siguientes:

Tabla 7.1: Valores de las propiedades mecánicas para probetas mecanizadas de piezas moldeadas.

Probeta	Resistencia (MPa)	Límite elástico (MPa)	Alargamiento (%)	Estricción (%)	Observaciones
1	1407	1310	1,5	4,4	
2	1372	1257	1,3	5,9	(*)
3	1420	1235	0,6	10,2	(*)
4	1478	1278	3,4	11,6	(*)
5	1305	1294	0,2	3,9	(*)
6	1485	1274	4,3	16,7	(*)
7	1453	1237	5,9	14,1	
8	1396	1245	1,6	5,4	
9	1409	1237	2,6	4,5	
10	1273	1225	0,7	4,4	

(*)Rompe a menos del 25% de la longitud galgada de una de las marcas

Tabla 7.2: Valores de las propiedades mecánicas de la barra en dirección perpendicular a la dirección de laminación

Probeta	Resistencia (MPa)	Límite elástico (MPa)	Alargamiento (%)	Estricción (%)	Observaciones
1	1574	1334	7,9	30,5	(*)
2	1592	1366	9,0	31,1	
3	1574	1372	6,4	26,0	
4	1599	1408	5,6	26,7	
5	1629	1391	5,8	25,8	
6	1545	1341	5,6	31,1	
7	1577	1357	7,1	29,9	
8	1580	1363	6,4	30,3	
9	1561	1315	5,5	29,3	(*), (**)
10	1567	1353	5,9	29,7	

(*)Rompe a menos del 25% de la longitud galgada de una de las marcas

(**)Posible fallo de la extensimetría

Tabla 7.3: Valores de las propiedades mecánicas de la barra en dirección paralela a la dirección de laminación

Probeta	Resistencia (MPa)	Límite elástico (MPa)	Alargamiento (%)	Estricción (%)	Observaciones
1	1463	1247	7,3	39,6	(*)
2	1480	1261	--	41,6	(**)
3	1496	1245	8,5	45,5	(*)
4	1458	1270	--	49,6	(**)
5	1489	1258	--	50,8	(**)
6	1531	1278	10,5	31,2	(*)
7	1532	1292	9,8	47	(*)
8	1544	1300	9,4	27,1	(*)
9	1537	1292	9,5	48,2	(*)
10	1525	1291	10,9	43,3	(*)

(*)Rompe a menos del 25% de la longitud galgada de una de las marcas

(**)Imposible determinar el alargamiento

Los valores de resistencia mecánica son significativamente superiores en las probetas mecanizadas de piezas procedentes de la barra laminada que en las probetas mecanizadas de piezas moldeadas, como cabría suponer inicialmente.

No existe mucha diferencia entre los valores de la resistencia mecánica para las probetas mecanizadas perpendicular o paralelamente a la dirección de laminación de la barra originaria, como se muestra en la **Fig. 7.7**.

En la **Fig. 7.8**, se muestran los valores del límite elástico de las piezas, siendo muy similares entre sí, independientemente de su método de fabricación.

Sin embargo, la estricción posee un valor muy diferente dependiendo del proceso de fabricación y direccionalidad de las probetas mecanizadas. Los valores más bajos corresponden a las probetas mecanizadas de piezas moldeadas (valor medio de 8,1%), pasando por valores intermedios de las probetas mecanizadas en la dirección perpendicular a la dirección de laminación de la barra original (valor medio de 29%), mientras que los valores más altos corresponden con las probetas mecanizadas en la dirección paralela a la dirección de laminación de la barra original (valor medio de 42,4%). Ver **Fig. 7.9**.

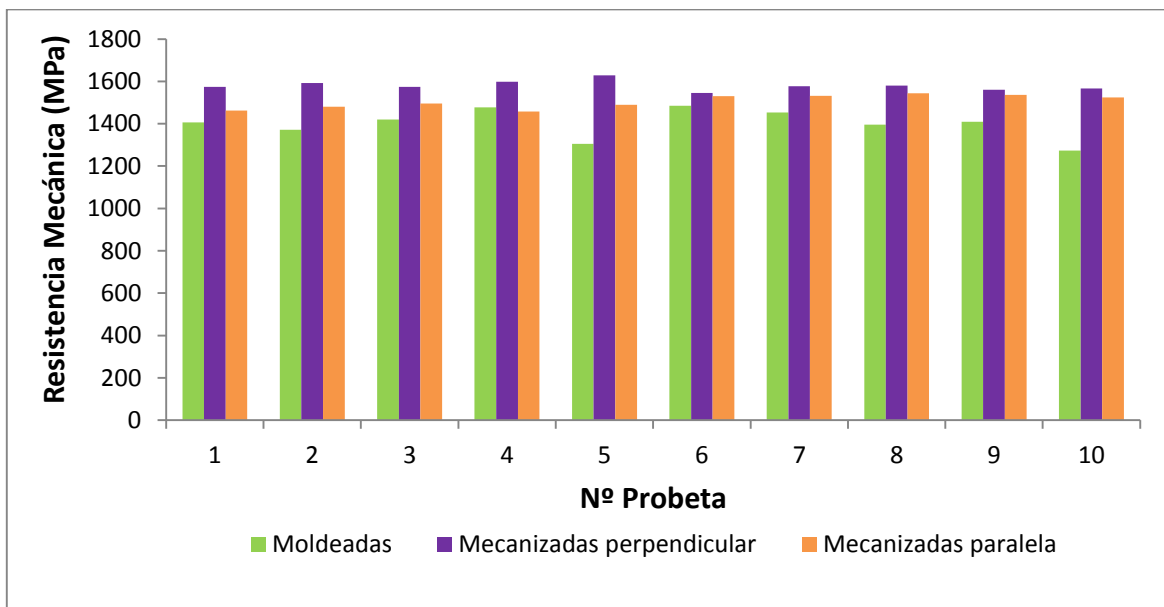


Fig. 7.7. Comparación de valores de resistencia mecánica.

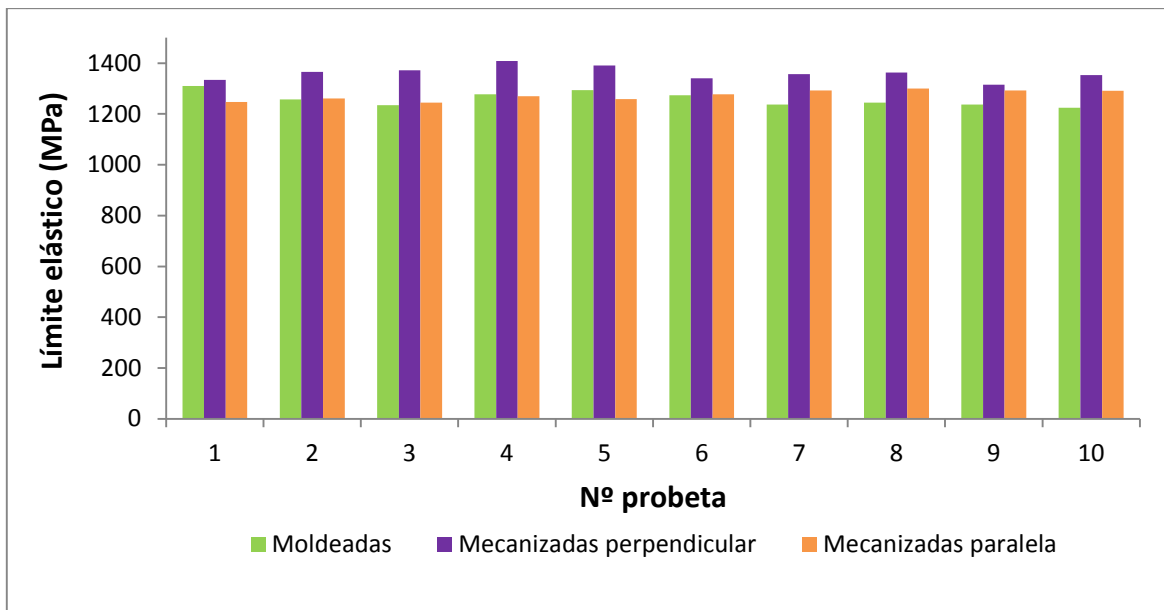


Fig. 7.8. Comparación de valores del límite elástico.

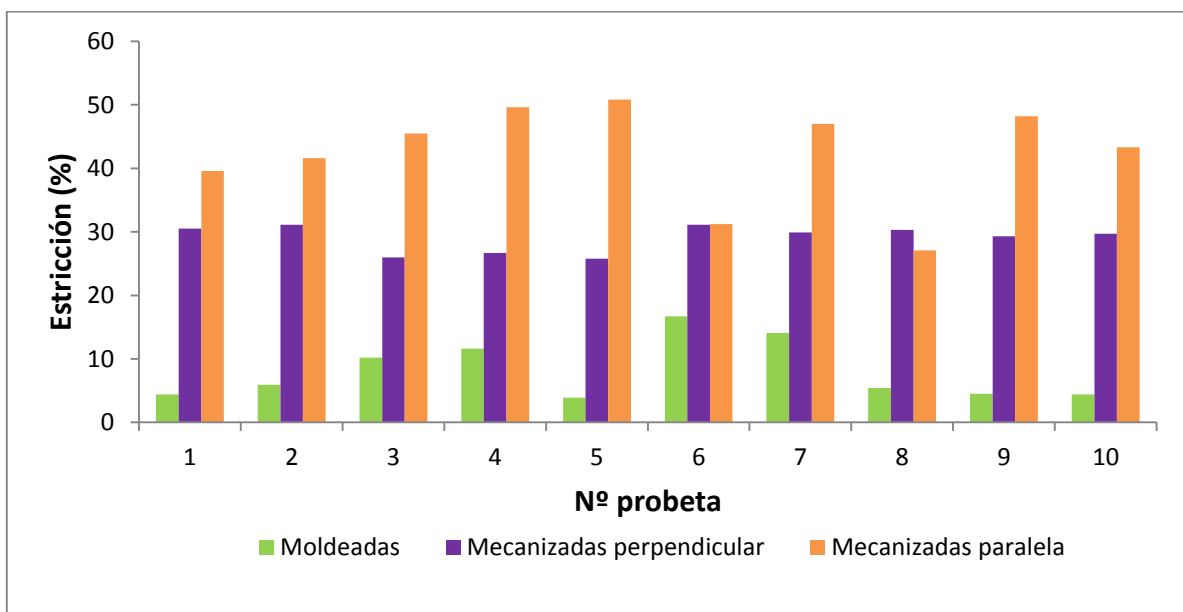


Fig. 7.9. Comparación de valores de la estricción.

7.4 Ensayo de resiliencia

El ensayo de impacto Charpy determina la cantidad de energía absorbida durante la rotura de un material a alta velocidad de deformación y es una medida de la resistencia del material a la fractura frágil.

Para observar la diferencia de esta propiedad mecánica entre las dos alternativas de los procesos de fabricación de las piezas tratadas con el tratamiento térmico optimizado, se realizó un estudio estadístico sobre 10 probetas mecanizadas de piezas moldeadas, otras 10 probetas de piezas mecanizadas directamente de la barra en dirección perpendicular a la dirección de laminación y otras 10 probetas mecanizadas directamente de la barra en dirección paralela a la dirección de laminación. Ver **Fig.7.4**.

Las probetas de ensayo se mecanizaron a dimensiones finales de 10 mm x 10 mm x 55 mm con una entalla en V de 2 mm de profundidad y ángulo de 45°, según la norma ASTM E23.

En la **Fig. 7.10** se muestra una imagen de una de las probetas de resiliencia.

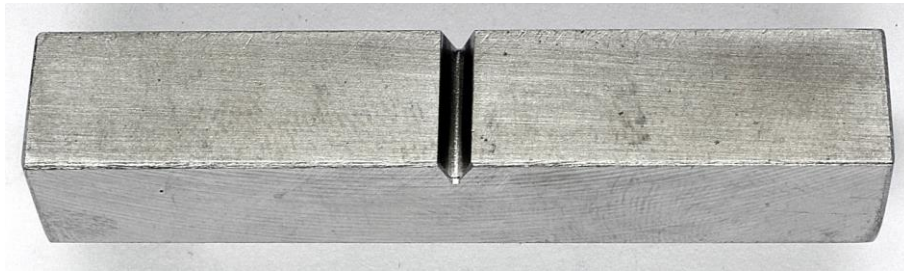
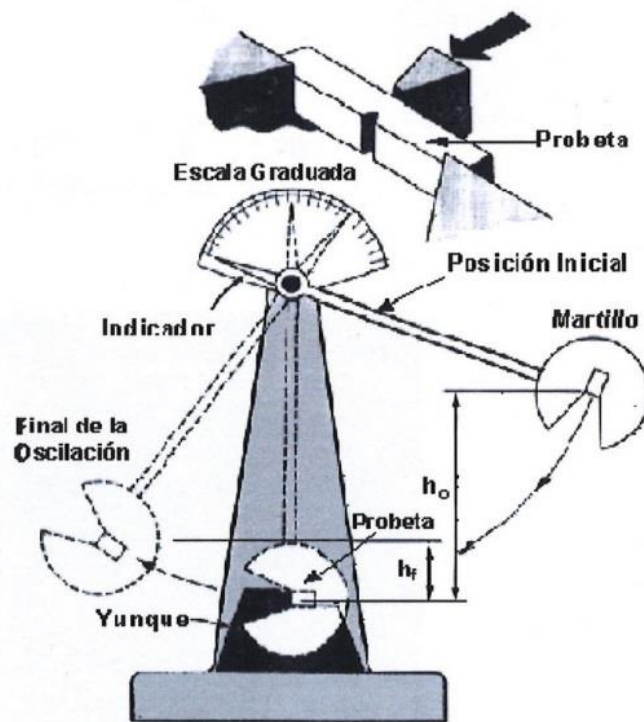


Fig. 7.10. Probeta de resiliencia mecanizada de la barra original.

El equipo utilizado para los ensayos, conjuntamente con un esquema del mismo, se muestra en la **Fig. 7.11**. La energía absorbida en el ensayo de impacto Charpy viene dada por $P(h_o - h_f)$, siendo P el peso de la masa, h_o , la altura inicial del péndulo y h_f la altura final. Por lo tanto, la energía absorbida es la variación de la energía potencial del péndulo en las dos alturas mencionadas.



(a)



(b)

Fig. 7.11. (a) Máquina de ensayo Charpy; (b) Esquema del ensayo Charpy.

Los resultados del ensayo de resiliencia se presentan en las siguientes tablas:

Tabla 7.4: Valores del ensayo de resiliencia para probetas mecanizadas directamente de piezas moldeadas.

N° Probeta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Resiliencia (J)	7	7	6	6	6	6	7	5	5	6

Tabla 7.5: Valores de resiliencia para probetas mecanizadas de la barra en dirección perpendicular a la de laminación.

N° Probeta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Resiliencia (J)	10	8	11	9	10	8	10	9	11	10

Tabla 7.6: Valores de resiliencia para probetas mecanizadas de la barra en dirección paralela a la de laminación.

N° Probeta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Resiliencia (J)	16	20	20	22	24	18	18	20	22	18

A continuación, se muestra un gráfico en la **Fig. 7.12** de la comparativa de los valores de resiliencia obtenidos para los diferentes procesos de fabricación.

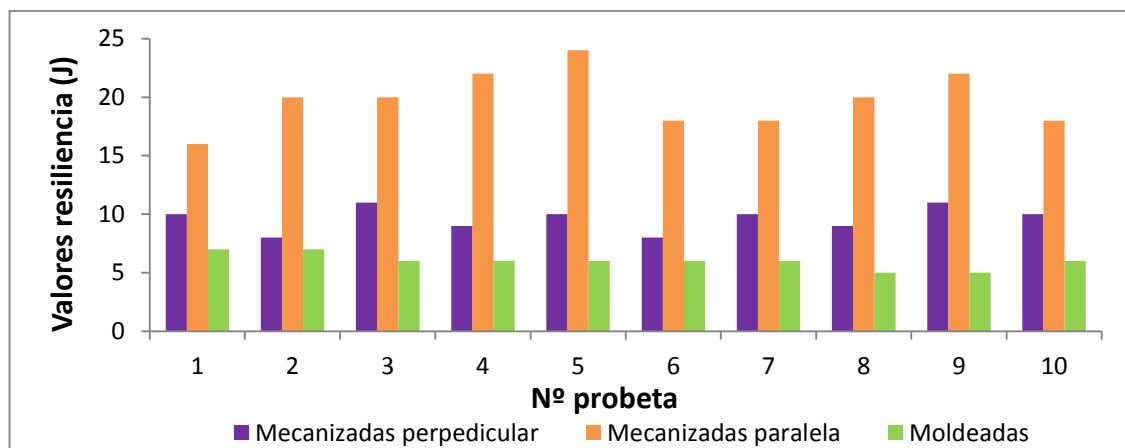


Fig. 7.12. Comparación de valores del ensayo de resiliencia.

Los resultados son muy uniformes en las tres series de probetas y no muestran mucha dispersión de valores entre ellas dentro de cada proceso de fabricación y mecanizado.

El análisis de los valores obtenidos en el ensayo de resiliencia demuestra claramente, que el proceso de fabricación mediante moldeo es el menos aconsejado para piezas sometidas a altas resistencias debido a la presencia de poros en su microestructura y su deficiente resistencia al impacto.

En cuanto a las piezas mecanizadas a partir de una barra laminada, y como era de esperar, la resistencia al impacto de las piezas mecanizadas paralelamente a la dirección de laminación presenta un valor muy superior al de las piezas mecanizadas perpendicularmente a la dirección de laminación.

En la **Fig. 7.13** se muestran unas micrográficas de la superficie de fractura de las probetas de resiliencia después del ensayo.

En ella, se observa claramente una morfología dendrítica de gran tamaño en la superficie de fractura de la probeta mecanizada de la pieza moldeada.

En la probeta mecanizada perpendicularmente a la dirección de laminación de la barra original, se observan descohesiones y una ligera microdeformación plástica en la superficie de fractura de la probeta, además de observarse claramente las bandas de deformación de la barra original.

Por último, en la superficie de fractura de la probeta mecanizada paralelamente a la dirección de laminación de la barra original, se observa una mayor deformación plástica, lo que concuerda con un valor más elevado de la energía absorbida en el impacto.

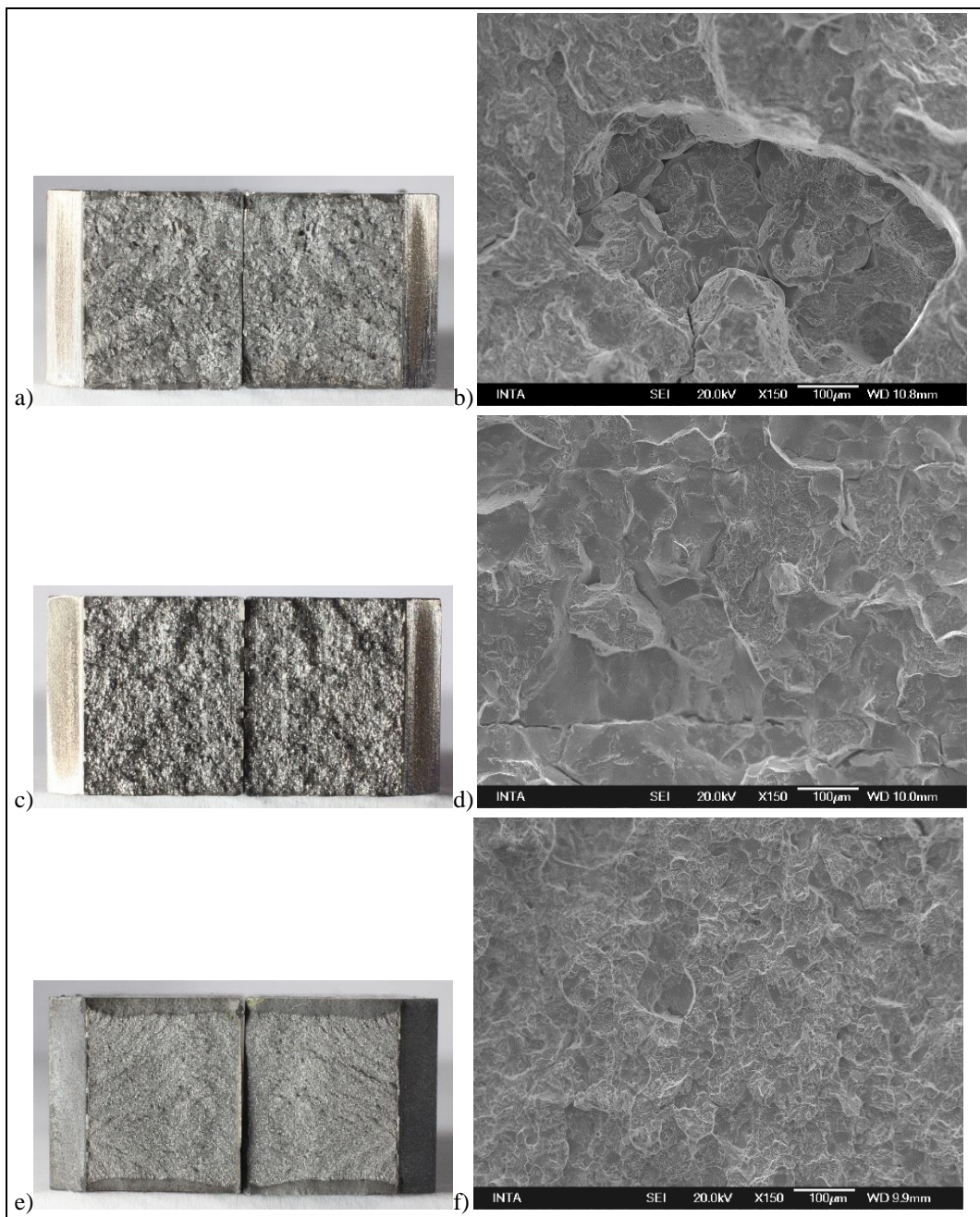


Fig. 7.13. a) y b) Superficie de fractura de la probeta Charpy de la pieza moldeada, c) y d) Superficie de fractura de la probeta Charpy de la pieza mecanizada en dirección perpendicular a la dirección de laminación de la barra y e) y f) Superficie de fractura de la probeta Charpy de la pieza mecanizada en dirección paralela a la dirección de laminación de la barra.

7.5. Conclusiones específicas

De los ensayos mecánicos realizados, se puede deducir las siguientes conclusiones:

- Según el estudio realizado para evitar la fractura por clivaje de las piezas en servicio, éstas deben ser tratadas térmicamente mediante recocido a 780°C/1 hora y enfriamiento en el horno, seguido de un tratamiento de temple a 1020°C/1 hora y enfriamiento en aceite y un doble revenido a 580°C/2 horas, llegando a valores de tenacidad a la fractura " K_{Ic} " de 50 MPa m^{1/2}.
- De acuerdo con la ecuación de Griffith, los poros de tamaño cercano a las 200 µm pueden causar fractura por clivaje a tensiones próximas al límite elástico, incluso en piezas sometidas al tratamiento térmico optimizado.
- De los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos de tracción y de resiliencia, se puede concluir que para obtener unas propiedades mecánicas óptimas, las probetas deben mecanizarse paralelamente a la dirección de laminación de la barra original, donde se observa una mayor absorción de energía al impacto y mayor estricción, siendo la pieza final mucho más tenaz, y, manteniendo además unos valores elevados de resistencia mecánica y límite elástico.

8

CONCLUSIONES GENERALES

8. CONCLUSIONES GENERALES

En cada capítulo han sido anotadas las conclusiones específicas que se han considerado más importantes. Por tanto, en este apartado sólo serán consideradas las conclusiones generales y sólo aquellas de interés práctico.

- Según han demostrado los difractogramas de rayos X, la única fase presente en el acero X38CrMoV5-1/AISI H11 es la martensita, sin detectar presencia de austenita retenida.
- La microestructura moldeada de este acero corresponde a una matriz dendrítica con ligera porosidad en los espacios interdendríticos y que dependiendo de la velocidad de enfriamiento, puede ser desde ferrítica, perlítica y bainítica hasta martensítica, que es el caso más habitual. Las segundas fases de este acero corresponden a precipitados redondos y de pequeño tamaño, tipo VCN, así como precipitados irregulares ricos en Mo, inclusiones de MnS y alúmina y precipitados poligonales de TiN.
- El diagrama CCT obtenido por técnicas dilatométricas coincide en buena aproximación con el diagrama CCT determinado por análisis térmico diferencial, ya que la transformación martensítica ocurre a bajas velocidades de enfriamiento.
- El tratamiento térmico más idóneo sobre la pieza moldeada en estado bruto de colada, es el siguiente: recocido a 780°C/1 hora y enfriamiento en el horno, seguido de un tratamiento de temple a 1020°C/1 hora y enfriamiento en aceite y un doble revenido a 580°C/2 horas.
- A través de la teoría de Griffith, se ha obtenido que el tamaño de poro máximo permitido para evitar una rotura catastrófica es cercano a las 200µm, incluso en piezas sometidas al tratamiento térmico optimizado.
- Se ha aplicado la ecuación de Leskovsek que determinó que la tenacidad a la fractura (K_{Ic}) para piezas moldeadas es de 50 MPa m^{1/2}, un valor relativamente bajo.

- El comienzo de la precipitación de las partículas CVN ocurre a altas temperaturas próximas a 1250°C, suponiendo una fracción de volumen apreciable superior a 10^{-4} . Los precipitados de AlN comienzan a precipitar a temperaturas algo superiores y esto contribuye a una pérdida de calidad del acero, ya que el papel de desoxidante del Al puede ser reemplazado con éxito por el Si y su papel controlador de grano es reemplazado también con éxito por los precipitados VCN. Por otra parte, el contenido de V podría ser reducido, bajando previamente el contenido de Al, para evitar un excesivo crecimiento de los precipitados a la temperatura de austenización.
- El uso de piezas moldeadas fabricadas con este acero debería limitarse debido a la presencia de porosidad interdendrítica inherente al proceso mismo de moldeo.
- Sería recomendable cambiar el método de fabricación de las mismas a un mecanizado en dirección longitudinal a la dirección de laminación, siendo la pieza final mucho más tenaz, y, manteniendo además unos valores elevados de resistencia mecánica y límite elástico.
- Este trabajo supone un avance en el conocimiento de este tipo de acero y tendrá un fuerte impacto en el sector que lo utiliza para la fabricación de muy diversos componentes.

9

BIBLIOGRAFÍA

Clave	Autor(es)	Título, revista/libro, volumen, año, páginas, etc.
Adrian91	Adrian, H.; Pickering, F. B.	Effect of titanium additions on austenite grain growth kinetics of medium carbon V-Nb steels containing 0,008-0,018 %N, Journal of Materials Science & Technology, 7, 2, (1991) 176-182.
Adrian92	Adrian, H.	Thermodynamic model for precipitation of carbonitrides in high strength low alloy steels containing up to three microalloying elements with or without additions of aluminium, Journal of Materials Science & Technology, 8, (1992) 406-420.
Alam54	Alam, M.N.; Blackman, M.; Pashley, D.W.	High-angle Kikuchi patterns. Proceedings of the Royal Society 221, (1954) 224-242.
Anderson91	Anderson, T.L.	Fracture Mechanics, fundamentals and applications, Texas, CRC Press 1991.
Andrews56	Andrews, K.W.	Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures, Journal of the Iron and Steel Institute, 183, (1956) 349-359.
Andrews65	Andrews, K.W.	Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures, Journal of the Iron and Steel Institute, 203, (1965) 721-727.
Angel54	Angel, T.J.	Formation of martensite in austenitic stainless steels, Journal of the Iron and Steel Institute, 177, (1954) 165-174.
Apraiz61	Apraiz, J.	Tratamientos térmicos de los aceros, Editorial Dossat, 1961.
Ardell72	Ardell, A. J.	The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations, Acta Metallurgica, 201, (1972) 61-71.
Ardell85	Ardell, A. J.	Precipitation hardening, Metallurgical Transactions A, 16, (1985) 2131-2165.
Arif01	Arif, A.F.M.; Sheikh, A.K.; Qamar, S.Z.; Al-Fuhaid, K.M.	Modes of dies failure and tool complexity in hot extrusion of Al-6063. Proceeding of the 16th International Conference on Production Research, Praga, (2001).
Arif03	Arif, A.F.M.; Sheikh, A.K.; Qamar, S.Z.	A study of die failure mechanisms in aluminium extrusion, Journal of Materials Processing Technology. 134, (2003) 318-328.
Arosson69	Arosson, B.	Steels strengthening mechanisms. Symposium Climax Molibdenum. Zurich, (1969) 161-182.

Barnard81	Barnard, S. J.; Smith, G.D.W.; Garratt-Redd, A.J.; Vandersande, J.	Proceedings of the Conference on Advances in the Physical Metallurgy and Applications of Steels, Liverpool, London, (1981) 33.
Beatty91	Beatty, J. H.; Shiflet, G. J.	Strain distribution effects on the low-cycle fatigue behavior of Fe-C-Mo steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 22, (1991) 675.
Berns03	Berns, H.	Comparison of wear resistant MMC and white cast iron, Wear, 254, (2003) 47-54.
Bhadeshia01	Bhadeshia, H. K.D.H.	Bainite in steels, 2 nd Edition, Editorial IOM Communications, 2001 London.
Bhadeshia06	Bhadeshia, H.K.D.H.; Honeycombe, R.	Steels, 3 th Edition, Editorial Butterworth-Heinemann, 2006, 95-128 y 183-207.
Bhadeshia90	Bhadeshia, H. K.D.H.; Christian, J. W.	Bainite in steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 21, 1990, 767.
Bhadeshia92	Bhadeshia, H. K.D.H.	Bainite in steels, Institute of Materials, London, 1992.
Bilby61	Bilby, B.A.; Christian, J.W.	The crystallography of martensite transformations, Journal of the Iron and Steel Institute, 197, (1961) 122-131.
Billgren90	Billgren, P.	Hot isostatic pressing of high speed steels. Proceedings of the First International on High Speed Steel conference, Loeben, Austria (1990) 115-122.
Blazek73	Blazek, A.	Thermal analysis, Van Nostrand Reinhold Series in Analytical Chemistry, New York, 1973.
Bodsworth72	Bodsworth, C.; Bell, H. B.	Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture. Chp.1-4. 2 nd Edition. Great Britain. Logman (1972) 3- 99.
Brown01	Brown, M.E.	Introduction to thermal analysis, Kluwer academic publishers, Netherlands, 2001.
Brozzo77	Brozzo, P.; Buzichelli, G.; Mascanzoni, A.; Mirabile, M.	Microstructure and cleavage resistance of low carbon bainitic steels. Metal Science and Heat Treatment 11, (1977) 123-129.
Bungardt66	Bungardt, R., Mülders,K.; Meyer-Rhotert, O.	Einfluss der abkühlgeschwindigkeit beim härten auf die zähigkeit von warmarbeitsstählen, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 37, (1966) 318-389.
Caballero05	Caballero, F. G.; García-Mateo, C.; García de Andrés, C.	Dilatometric study of re-austenitisation of high silicon bainitic steels: decomposition of retained austenite, Materials Transactions, 46, (2005) 581-586.

Caballero08	Caballero, F.G.; Miller, M.K.; García-Mateo, C.; Capdevilla, C.; Babu, S.S.	Redistribution of alloying elements during tempering of a nanocrystalline steel, Acta Materialia, 56, (2008) 188-199.
Caballero10	Caballero, F.G.; Miller, M.K.; Clarke, A.J.; García-Mateo, C.	Examination of carbon partitioning into austenite during tempering of bainite, Scripta Materialia, 63, (2010) 442-445.
Caballero11	Caballero, F. G.; Miller, M. K ; García-Mateo, C.	Atom probe tomography: analysis of precipitation during tempering of a nanostructured bainitic steel, Metallurgical and Materials Transactions A, 42, (2011) 3660-3668.
Cabrera95	Cabrera, J.M.	Caracterización mecánico-metalúrgica de la conformación en caliente del acero microaleado de medio carbono 38MnSiVS5, Tesis doctoral, UPC, Barcelona (1995).
Cabrera97	Cabrera, J. M.; Omar, A. A.; Prado, J. M.	Effect of second phase particles on the grain size of a multi-microalloyed medium carbon steel, International Journal of Materials Research, 88, 11, (1997) 1-7.
Cabus07	Cabus, C.; Régli H.; Bacroix, B.	Orientation relationship between austenite and bainite in a multiphased steel, Materials Characterization, 58, (2007) 332-338.
Callister00	Callister, W. D. Jr.	Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. 3ª Edición, Tomo I, Cap. 7. Editorial. Reverte 2000.
Camey96	Camey, K.	Ph. D. Thesis, Colorado School of Mines, (1996).
Cayron06	Cayron, C.; Artaud, B.; Briottet, L.	Reconstruction of parent grains from EBSD data, Materials Characterization, 57, (2006) 386.
CBMM98	Companhia Brasileira De Metalurgia E Mineração (CBMM)	Niobium information 17/98. Characteristic feature of titanium, vanadium and niobium as microalloy additions to steel. (1998). http://www.us.cbmm.com.br/english/sources/techlib/info/f_info.html
Chamont84	Chamont, B.	Le titane comme element de microalliage en forte teneur dans les aciers. Rapport IRSID n° RI-961 (1984) 2-7.
Chang88	Chang, W.	Applying similarity methods to fracture mechanism-measurement of fracture toughness K_{Ic} , K_q values by small-scale single specimen, Engineering Fracture Mechanics, 31, (1988) 807-816.
Chang90	Chang, W.	An improvement of applying similarity methods to fracture mechanism-measurement of fracture toughness K_{Ic} , K_q values by small-scale single specimen, Engineering Fracture Mechanics, 36, (1990) 313-320.

Chang94	Chang, H.J.; Tsai, C.H.; Kai, J.J.	Effects of temperature on the cyclic deformation behaviour and microstructural changes of 12Cr-1MoVW martensitic stainless steel, International Journal of Pressure Vessels and Piping, 59, (1994) 31-40.
Chattopadhyay90	Chattopadhyay, S.; Michell, A.	Thermochemistry of calcium oxide and calcium hydroxide in fluoride slags. Metallurgical and Materials Transactions B, 21, 8, (1990) 621-627.
Chen00	Chen, X., Gui, J.; Wang, R.; Wang, J.; Liu, J.; Chen, F.; Wang, D.	Orientation relationships of martensite variants determined by electron backscatter diffraction, Micron 31, (2000) 17-25.
Christian70	Christian, J.W.	Martensite: Fundamentals and Technology, Ed. Petty, E.R., Longmans, UK, 1970.
Clarke08	Clarke, A.J.; Speer, J.G.; Miller, M.K.; Hackenberg, R.E.; Edmons, D.V.; Matlock, D.K.; Rizzo, F.C.; Clarke, K.D.; De Moor, E.	Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q&P) process, Acta Materialia, 56, (2008) 16-22.
Cohen62	Cohen, M.	Division lectures - The thirty-ninth Henry Marion Howe memorial lecture - The strengthening of steel, Transactions of the metallurgical society of AIME 224, (1962) 638-656.
Cohen74	Cohen, M.	Materials and man's Needs. COSMAT Summary Report, National Academy of Science, Washington DC, 1974.
Cotterill76	Cotterill, P.; Mould, P. R.	Recrystallization and grain growth in metals. Ed. Surrey Univ. Press. London, 1976, Caps. 4, 7 y 9.
Cubadda05	Cubadda, F.; Raggi, A.; Marconi, E.	Effects of processing on five selected metals in the durum wheat food chain, Microchemical Journal 79, (2005) 97-102.
Das01	Das, C. R.; Albert, S.K.; Bhaduri, A.K.; Murty, B.S.	Characterization of ferrite in tempered martensite of modified 9Cr-1Mo steel using the electron backscattered diffraction technique, Metallurgical and Materials Transactions A, 42, (2001) 3849-3852.
Delagnes05	Delagnes, D.; Lamesle, P.; Mathon, M.H.; Mebarki, N.; Levaillant, C.	Influence of silicon content on the precipitation of secondary carbides and fatigue properties of a 5%Cr tempered martensitic steel, Materials Science and Engineering A, 394, (2005) 435-444.

Delagnes98	Delagnes, D.	Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1998.
Desalos77	Desalos, Y.; Laurent, R.	Mise en solution du titane dans les aciers en carbone-manganese. Conséquences sur la trepebilité et le durcissement par précipitation. Rapport IRSID n° RI-662 (1977).
Dieter86	Dieter, G. E.	Mechanical Metallurgy. 3 th Edition, Editorial McGraw-Hill, London (1986).
Dingley84	Dingley, D.J.	Diffraction from sub-micron areas using electron back-scattering in a scanning electron microscopy, Scanning Electron Microscopy, 2, (1984) 569-575.
Dingley95	Dingley, D.J.; Baba-Kishi, K.Z.; Randle, V.	Atlas of backscattering Kikuchi diffraction patterns, Institute of Physics Publishing, Bristol y Philadelphia, (1995).
Dong99	Dong, X.L.; Zhang, Z.D.; Zhao, X.G.; Chuang, Y.C.	The preparation and characterization of ultrafine Fe–Ni particles, Journal of Materials Research, 14(2), (1999) 398-407.
Dutta01	Dutta, B.; Palmiere, E. J.; Sellars, C. M.	Modelling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels, Acta Materialia, 49, (2001) 785-794.
Dutta87	Dutta, B.; Sellars, C. M.	Effect of composition and process variables on Nb(C;N) precipitation in niobium microalloyed austenite, Journal of Materials Science & Technology, 3, (1987) 197-207.
Dutta92	Dutta, B.; Valdes, E.; Sellars, C. M.	Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of Nb(C, N) in austenite. Acta Metallurgica et Materialia, 40, (1992) 653-662.
Earthman89	Earthman, J.C.; Eggler, G.; Ilschner, B.	Deformation and damage processes in a 12%CrMoV steel under high temperature low cycle fatigue conditions in air and vacuum, Materials Science and Engineering A, 110, (1989) 103-114.
Easterling71	Easterling, K.E.; Swamn, P.R.	Nucleation of martensite in small particles, Acta Materialia, 19(2), (1971) 117-124.
Easterling97	Easterling, K.	Materials del futuro. The Institute of Materials, Londres (1997) 38.
Eggeler89	Eggeler, G.	The effect of long-term creep on particle coarsening in tempered martensite ferritic steels, Acta Metallurgica et Materialia, 37, (1989) 3225-3234.
EUROFER99	European Confederation of Iron and Steel Industries (EUROFER)	Technology road map to determine the research priorities of the european steel industry. Enero (1999). Disponible en http://www.eurofer.org/publications/index.htm

Evans65	Evans, D.B.; Pehlke, R. D.	Equilibria of nitrogen with the refractory metals titanium, zirconium, columbium, vanadium and tantalum in liquid iron, Transactions of the Metallurgical Society of AIME 233, 8, (1965) 1620-1624.
Fares12	Fares, M.L.; Athmani, M.; Khelfaoui, Y.; Khettache, A.	IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering, 28, (2012) 012042.
Felbeck68	Felbeck, D. K.	Introduction to strengthening mechanisms. Ed. Prentice-Hall Cop., New Jersey (1968).
Fischmeister80	Fischmeister, H. F.; Olson, L.R.	Cutting tool materials. Proceedings of the International Conference on Cutting Tool Material, Mitchell, Kentucky, 1980, 111.
Gao97	Gao, N; Baker, T. N.	Influence of AlN precipitation on thermodynamic parameters in C-Al-V-N microalloyed steels, The Iron and Steel Institute of Japan International, 37, 6 (1997) 596-604.
García de Andrés98	García de Andrés, C.; Caruana, G. ; Alvarez, L.F.	Control of $M_{23}C_6$ carbides in 0,45C-13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters, Materials Science and Engineering A, 241, (1998) 211-215.
Garrison87	Garrison, W.M.; Moody, N.R.	Ductile fracture, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 48, (1987) 1035-1074.
Gensamer42	Gensamer, M.; Pearsall, E. B.; Pellini, W. S.; Low Jr., J. R.	The tensile properties of pearlite, bainite and spheroidite, Transactions of the American Society for Metals (ASM), 30, 4 (1942) 983-1020.
Ghino65	Ghino, H.; Wada, K.	Thermodynamic study of the deoxidation and precipitation of carbides and nitrides, Yahat Technical Report n° 251, (1965) 75-100.
Gladman66	Gladman, T.	On the theory of the effect of precipitate particles on grain growth in metals. Proc. Royal Society, 294, (1966) 298-309.
Gladman67	Gladman, T.; Pickering, F. B.	Grain coarsening of austenite, Journal of the Iron and Steel Institute, 205, 6 (1967) 653-664.
Gladman72	Gladman, T.; McIvor, I. D.; Pickering, F. B.	Some aspects of the structure-property relationships in high-carbon ferrite-pearlite steels, Journal of the Iron and Steel Institute, 210, (1972) 916-930.
Gladman89	Gladman, T.	The physical metallurgy of microalloyed medium carbon engineering steels, Ironmaking and Steelmaking, 16, (1989) 241-245.
Gladman92	Gladman, T.	Abnormal grain growth during the heat treatment of steel, Materials Science Forum, 94 y 96 (1992) 113-128.
Gladman97	Gladman, T.	The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels, Ed. The Institute of Materials, 1997, London.

Glezer03	Glezer, A.M.; Blinova, E.N.; Pozdnyakov, V.A.; Shelyakov, V.	Martensite transformation in nanoparticles and nanomaterials, Journal of Nanoparticle Research, 5, (2003) 551-560.
Glezer95	Glezer, A.M.; Pankova, M.N.	Martensitic transformation in microcrystalline melt-quenched Fe-Ni alloys, Journal de Physique IV, 5, 12, (1995) C8-229-305.
Grange45	Grange, R.A.; Stewart, H.M.	The temperature range of martensite formation, Transactions of the American Society for Metals, 167, (1945) 467-490.
Grange77	Grange, R.A.; Hribal, C.R.; Porter, L.F.	Hardness of tempered martensite in carbon and low-alloy steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 8, (1977) 1775-1785.
Gray75	Gray, J. M.	Effect of niobium (columbium) on transformation and precipitation processes in high-strength low-alloy steels, Proceedings of Heat Treatment'73, The Institute of Metals et al. The Metals Society, London (UK), (1975) 19-28.
Gray86	Gray, J. M.; DeArdo, A. J.	HSLA Steels metallurgy and applications, ASM Int., USA, (1986) 83-96.
Greninger49	Greninger, A.B.; Troyano, A.R.	The mechanism of martensite formation, Transactions of the American Society for Metals, 185, (1949) 590-598.
Grüning10	Grüning, A.; Lebsanft, M.; Scholtes, B.	Cyclic stress-strain behavior and damage of tool steel AISI H11 under Isothermal and thermal fatigue conditions, Materials Science and Engineering A, 527, (2010) 1979-1985.
Hall51	Hall, E.O.	Steel: III discussion of results. Proceedings of the Physical Society, 64B, (1951) 747-753.
Handbook73		Handbook of chemistry and physics, cap. 12, Ed. CRC Press, Florida 1973.
Hansen80	Hansen, S. S.; Van der Sande, J. B.; Cohen, M.	Niobium carbonitride precipitation in hot-rolled microalloyed steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 11, 3, (1980) 387-402.
Harris49	Harris, W.H.; Cohen, M.	Stabilization of austenite-martensite transformation, Transactions of the American Society for Metals, 180, (1949) 447-570.
Harrison97	Harrison, P. L.; Bateson, P. H.	Observations on the effects of titanium treatment on HAZ microstructure and toughness, Titanium Technology in Microalloyed Steels, The Institute of Materials of London, (1997) 180-196.
Hart97	Hart, P. H. M.; Ferguson, G.	The role of titanium on the weldability of microalloyed structural steels, Titanium technology in microalloyed steels, The Institute of Materials of London, (1997) 169-179

Heisterkamp71	Heisterkamp, F.; Meyer, L.	Mechanical properties of low-pearlite steels. Thyssenforschung, 3, (1-2), (1971) 44-65.
Hernández92	Hernández, C.A.; Medina, S. F.; Mancilla, J. E.; Blázquez, V.	Fundamentos metalúrgicos de los aceros microaleados, Revista de Metalurgia de Madrid, 28 (6) (1992) 369-382.
Hillert65	Hillert, M.	On the theory of normal and abnormal grain growth, Acta Metallurgica, 13, (1965) 227-238.
Hillert70	Hillert, M.; Staffanson, L. I.	The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts, Acta Chemica Scandinavica, 24, 10, (1970) 3618-3626.
Honeycombe72	Honeycombe, R.W.K. ; Pickering F. B.	Ferrite and bainite in alloy steels, Metallurgical Transactions, 3, (1972) 1099-1112.
Honeycombe76	Honeycombe, R. W. K.	Transformation from austenite in alloy steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 7, (1976) 915-936.
Honeycombe83	Honeycombe, R. W. K.	Some aspects of microalloying, Transactions of the Japan Institute of Metals, 24, 4, (1983) 177-189.
Honeycombe95	Honeycombe R. W. K. ; Bhadeshia, H. K. D. H.	Steels: microstructure and properties, 2 nd Edition. Metallurgy and Materials Science Series. Ed. Edward Arnold, 1995.
Horn78	Horn, R. M.; Ritchie, R.O.	Mechanisms of tempered martensite embrittlement in low alloy steels, Metallurgical Transactions A, 9, 1978, 1039-1053.
Hornbogen86	Hornbogen, E.	A systematic description of microstructure, Journal of Materials Science, 21, (1986) 3737-3747.
Houghton93	Houghton, D. C.	Equilibrium solubility and composition of mixed carbonitrides in microalloyed austenite, Acta Metallurgica, 41, 10, (1993) 2993-3006.
Hoyle83	Hoyle, G.	Electroslag processes. Caps. 2 y 3. Editorial Applied Science Publishers, London, (1983) 8-54.
Hudd71	Hudd, R. C.; Jones, A.; Kale, M. N.	A method for calculating the solubility and composition of carbonitride precipitates in steel with particular reference to niobium carbonitride, Journal of the Iron and Steel Institute, 209, 2, (1971) 121-125.
Hulka97	Hulka, K.; Heisterkamp, F.	Titanium in high strength low alloy steel research, development and application in Germany. Titanium technology in microalloyed steels. Editorial T.N. Baker., London (1997) 74-77.

Hyde98	Hyde, R.S.; Matlock, D.K.; Krauss, G.	Proc. 40th Mechanical Working and Steel Processing Conf., ISS, Warrendale, PA, (1998) 83-92.
Inoue81	Inoue, A.; Kojima, Y.; Minemura, T.; Matsumoto, T.	Microstructures and mechanical properties of austenite in melt-quenched Fe-Ni-C alloys, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 21, (1981) 656.
Irvine60	Irvine, K.J.; Crowe, D.J.; Pickering, F.B.	The physical metallurgy of 12 % chromium steels, Journal of the Iron and Steel Institute, 195, (1960) 386-405.
Irvine67	Irvine, K. J.; Pickering, F. B.; Gladman, T.	Grain-refined C-Mn steels, Journal of the Iron and Steel Institute, 205, (1967) 161-182.
Ishida88	Ishida, I.	Martensitic transformation of very fine iron precipitates by cold-rolling in copper base alloys, Transactions of the Japan Institute of Metals, 29(5), (1988) 365-372.
Jaquemont75	Jaquemont, A.; Gatellie, C.	Aspects fondamentaux du comportement de l'azote dans le fer et les aciers. Cas des aciers alliés au Cr-Ni. Rapport IRSID, PCM RE-395 (1975).
Jensen91	Jensen, J.; Schmidt, N.H.	Local textures measurements by EBSP: new computer procedures. Textures and Microstructures, 14-18, (1991) 97-102.
Jesperon09	Jesperon, H.	Influence of the cooling rate during quenching on the toughness at typical working temperatures of die-casting dies, Metallurgia italiana, 101, (2009) 55-60.
Joarder92	Joarder, A.; Cheruvu, N. S.; Sarma, D.S.	Influence of high temperature low cycle fatigue deformation on the microstructure of a CrMoV rotor steel subjected to long-term service exposure at 425°C and retempering at 677°C, Materials Characterization, 28, (1992) 121-131.
Kaieda85	Kaieda, Y.; Oguchi, A.	Strain-induced transformation and plastic deformation behaviour of 17Cr-7Ni-1Al Steel at high hydrostatic pressure, Journal of Materials Science, 20, (1985) 1847-1858.
Kajiwara91	Kajiwara, S.; Ohmo S.; Honna, K.	Martensitic transformations in ultra-fine particles of metals and alloys, Philosophical Magazine A 63(4), 1991, 625-644.
Kamikawa04	Kamikawa, N., Tsuji, N. y Minamino, Y.	Microstructure and texture through thickness of ultralow carbon IF steels sheet severely deformed by accumulative roll-bonding, Science and Technology of Advanced Materials 5, (2004) 163-172.
Kanazawa79	Kanazawa, K.; Yamaguchi, K.; Kobayashi, K.	The temperature dependence of low cycle fatigue behaviour of martensitic stainless steels, Materials Science and Engineering A, 40, (1979) 89-96.

Kang97	Kang, K. B.; Kwon, O.; Lee, W. B.; Park, C.G.	Effect of precipitation on the recrystallization behavior of a Nb containing steel, Scripta Materialia, 36, (1997) 1303-1308.
Kara04	Kara, A.; Tobyn, M.J.; Stevens, R.	An application for zirconia as a pharmaceutical die set, Journal of the European Ceramic Society, 24, (2004) 3091-3101.
Karagoz87	Karagoz, S.; Fischmeister, H.	Microstructure and toughness in high speed tool steels- the influence of hot reduction and austenization temperature, Steel Research, 58, (1987) 353-361.
Kay88	Kay, D. A. R.; Junpu, J.	Proceedings of 3rd International Conference on Molten Slags and Fluxes. Glasgow, University of Strathclyde, (1988) 263-269.
Kikuchi28	Kikuchi, S.	Diffraction of cathode rays by micra, Japanese Journal of Physics, 5, (1928) 83-96.
Kimura99	Kimura, T.; Kawabata, F.; Amano, K.; Ohmori, A.; Okatsu, M.; Uchida, K.; Ishii, T.	Heavy gauge H-shapes with excellent seismic resistance for building structures produced by the third generation TMCP. International Symposium on Steel for Fabricated Structures. Conf. Proc. from Material Solutions'99, ASM, Cincinnati, Ohio 1-4 Nov., (1999).
Kinsman75	Kinsman, K.R.; Spyrs, J.W.; Asaro, R.J.	Structure of martensite in very small iron-rich precipitates, Acta Metallurgica, 23, (1975) 1431-1442.
Kitahara05	Kitahara, H.; Ueji, R.; Ueda, M.; Tsuji N.; Minamino, Y.	Crystallographic analysis of plate martensite in Fe-28.5 at.% Ni by FE-SEM/EBSD, Materials Characterization, 54, (2005) 378-386.
Kocks03	Kocks, U.F.; Mecking, H.	Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case, Progress in Materials Science, 48, (2003) 171-273.
Koistinen59	Koistinen, D. P.; Marburger, R.E.	A general equation prescribing the extent of the austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels, Acta Metallurgica, 7, (1959) 59-60.
Korchynsky01	Korchynsky, M.	A new role for microalloyed steels: adding economic value. Infacon 9. Quebec City, Canadá. 6 Junio (2001).
Kozeschnik08	Kozeschnik, E.; Bhadeshia, H.K.D.H.	Influence of silicon on cementite precipitation in steels, Materials Science and Technology A, 24, (2008) 343-347.
Krauss01	Krauss, G.	Martensite before and after tempering, deformation and fracture, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 6A, (2001) 5195-5197.

Krauss78	Krauss, G.	Martensitic transformation, structure, and properties in hardenable steels, AIME, Warrendale PA, 1978, 229-248.
Krauss90	Krauss, G.	Steels: heat treatment and processing principles, Ohio, ASM international, 1990.
Krauss92	Krauss, G.; McMahon Jr, C.J.	Martensite, ASM International, Chapter 15, 1992, 295-321.
Krauss95	Krauss, G.	Heat treated martensitic steels: microstructural system for advanced manufacture, The Iron and Steel Institute of Japan International, 35, (1995) 349-359.
Kubaschewsky79	Kubaschewsky, O.; Alcock, C. B.	Metallurgical Thermo-Chemistry. Chp. I, II 5th Edition. Oxford, Pergamon Press. (1979) 1-168.
Kunze82	Kunze, J.	Solubility product of titanium nitride in γ -iron, Metal Science, 16, (1982) 217-218.
Labusch70	Labusch, R.	A Statistical theory of solid solution hardening, Physica Status Solidi, 41, (1970) 659-669.
Lagneborg99	Lagneborg, R.; Siwecki, T.; Zajac, S.; Hutchinson, B.	The role of vanadium in microalloyed steels, The Scandinavian Journal of Metallurgy, 28, (1999) 186-241.
Lee01	Lee, K.B.; Yang, H.R.; Kwon, H.	Effects of alloying additions and austenitizing treatments on secondary hardening and fracture behavior for martensitic steels containing both Mo and W, Metallurgical and Materials Transactions A, 32, (2001) 1659.
Lemster06	Lemster, K.; Graule, T.; Minghetti, T.; Shelle, C; Kuebler, J.	Mechanical and machining properties of X38CrMoV5-1/ Al_2O_3 metal matrix composites and components, Materials Science and Engineering A, 420, (2006) 296-305.
Lerchbacher12a	Lerchbacher, C.; Zinner, S.; Leitner, H.	Retained austenite decomposition and carbide formation during tempering a hot-work tool steel X38CrMoV5-1 studied by dilatometry and atom probe tomography, Metallurgical and Materials Transactions A, 43, (2012) 4989-4998.
Lerchbacher12b	Lerchbacher, C.; Zinner, S.; Leitner, H.	Atom probe study of the carbon distribution in a hardened martensitic hot-work tool steel X38CrMoV5-1, Micron 43, (2012) 818-826.
Lerchbacher13	Lerchbacher, C.; Zinner, S.; Leitner, H.	Direct or indirect: Influence of type of retained austenite decomposition during tempering on the toughness of a hot-work tool steel, Materials Science and Engineering A, 564, (2013) 163-168.
Leskovsek06	Leskovsek, V.; Sustarsic, B.; Jutrisa, G.	The influence of austenizing and tempering temperature on the hardness and fracture toughness of hot-worked H11 tool steel, Journal of Materials Processing Technology, 178, (2006) 328-334.

Leskovsek99	Leskovsek, V.	Optimization of the vacuum heat treatment of high speed steels. Ph.D. Thesis, Universidad de Zagreb, 1999.
Leslie 64	Leslie, W.C.; Miller, R.L.	The stabilization of austenite by closely spaced boundaries, Transactions of the American Society of Metals 57, (1964) 972-977.
Li01	Li, Y.; Crowther, D. N.; Green, M. J. W.; Mitchell, P. S.; Baker, T. N.	Effect of vanadium and niobium on the properties and microstructure of the intercritically reheated coarse grained heat affected zone in low carbon microalloyed steels, The Iron and Steel Institute of Japan International, 41, (2001) 46-55.
Lifshitz61	Lifshitz, L. M.; Slyozov, V. V.	The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 19, (1961) 35-50.
Liu88	Liu, W. J.; Jonas, J. J.	A stress relaxation method for following carbonitride precipitation in austenite at hot working temperature, Metallurgical and Materials Transactions A, 19, (1988) 1403-1413.
Liu89	Liu, W. J.; Jonas, J. J.	Nucleation kinetics of Ti carbonitride in microalloyed austenite, Metallurgical and Materials Transactions A, 20, (1989) 689-697.
Liu94	Liu, X.; Solberg, J.K.; Gjengedal, R.; Kluken A.O.	An expression for solubility product of complex carbonitrides in multicomponent microalloyed austenite, Scripta Metallurgica et Materialia, 31, (1994) 1607-1612.
Lorenz81	Lorenz, K.; Hof, W. M.; Hulka, K.; Kaup, K.; Litzke, H.; Schrape, U.	Thermomechanisches und temperaturgeregeltes Walzen von Grobblech und Warmband. Stahl und Eisen, 101, (1981) 593-600.
Manohar98	Manohar, P. A.; Ferry, M.; Chandra, T.	Five decades of the Zener equation, The Iron and Steel Institute of Japan International, 38, (1998) 913-924.
Marder67	Marder, A.R.; Krauss, G.	The morphology of martensite in iron-carbon alloys, Transactions of the American Society of Metals, 60, (1967) 651-660.
Martin76	Martin, J.W.; Doherty, R.D.	Stability of microstructure in metallic systems, Cambridge University Press, Cambridge, 1976.
Martin83	Martin, F.; Petit, J.; de Fouquet, J.	Cyclic behaviour of a medium carbon micro-alloyed steel, Materials Science and Engineering A, 61, (1983) 237-246
Matsuda78	Matsuda, S.; Okumura, N.	Effect of distribution of TiN precipitate particles on the austenite grain size of low carbon low alloy steels, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 18, 2 (1978) 198-205.
Mayer07	Mayer, S.; Cheu, C.; Leitner, H.; Clemens, H.; Siller, I.	Influence of the cooling rate on the mechanical properties of a hot work tool steel. BHM Berg-Und Hüttenmännische Monatshefte, 152, (2007) 132-136.

Mayer09	Mayer, S.	Einfluss einer bainitischen/martensitischen mikrostruktur auf die mechanischen eigenschaften von warmarbeitsstählen. Doktorarbeit, 2009, Universidad de Leoben, Leoben.
Mebarki03	Mebarki, N.	Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2003.
Mebarki04	Mebarki, N.; Delagnes, D.; Lamesle, P.; Delmas, F.; Levaillant, C.	Relationship between microstructure and mechanical properties of a 5% Cr tempered martensitic tool steel, Materials Science and Engineering A, 387-389, (2004) 171-175.
Medina03b	Medina, S. F.; Quispe, A.	Static recrystallisation-precipitation interaction in microalloyed steels, Materials Science Forum, 426-432, (2003) 1139-1144.
Medina05	Medina S.F.; Quispe A.; Gómez M.	Model of precipitation kinetics induced by strain for microalloyed steels, Steel Research International. Steel Research International, 76, (2005) 527-531.
Medina10a	Medina, S.F. ; Gómez, M.;	Effect of V and Nb on static recrystallisation of austenite and precipitate size in microalloyed steels, Material Science Technology, 45, (2010) 5553 – 5557.
Medina10b	Medina, S.F. ; Gómez, M.; Valles, P.	Effects of TiN and AlN nanoparticles in hot deformation of austenite steels, Steel Research International, 11, (2010) 81 (11).
Medina11	Medina, S.F. ; Rancel, L.; Gómez, M.; Ruiz, I.	Acero bainítico 38MnV6, procedimiento de obtención y uso. Patente PCT/ES2012/070236; N° 201130680, (CSIC), España (2011).
Medina13	Medina, S.F.; Rancel, L.; Gómez, M.; Amo, J.M.	Prediction of K_{Ic} in a strength bainitic Steel, Engineering Failure Analysis, 35, (2013) 524-532.
Medina87	Medina S.F.; de Andrés M.P.	Electrical field in the resistivity medium (slag) of the ESR process: influence on ingot production and quality, Ironmaking and Steelmaking, 14, (1987) 110-121.
Medina93	Medina, S. F.; Cores, A.	Thermodynamic aspects in the manufacturing of microalloyed steels by the electroslag remelting process, The Iron and Steel Institute of Japan International, 33, (1993) 1244-1251.
Medina97	Medina, S. F.; López, F.; Coedo, A. G.	Manufacture by electroslag remelting of microalloyed steels with two precipitating metals elements, Ironmaking Steelmaking, 24, (1997) 329-336.

Medina98	Medina, S. F.	Interacción recristalización-precipitación en la laminación de los aceros microaleados y efecto de los elementos microaleantes. II Seminario de Tecnología Metalúrgica. Editado por R. Colás y J.M. Cabrera. (1998) 145-157.
Meyer70	Meyer, L.; Heisterkamp, F.; Strassburger, C.	Symposium low alloy high strength steel. The Metallurgical Companies. Dusseldorf BRD, Nuremberg, (1970).
Meyer78	Meyer, L; De Boer, H.	Welding of HSLA structural steel, ASM, Metals Park, Ohio, 1978, 42-62.
Michaud06	Michaud, P.	Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
Michaud07	Michaud, P.; Delagnes, D.; Lamesle, P.; Mathon, M.H. ; Levaillant, C.	The effect of the addition of alloying elements on carbide precipitation and mechanical properties in 5% chromium martensitic steels, Acta Materialia, 55, (2007) 4877-4889.
Miller81	Miller, M. K.; Beaven, P.A.; Brenner, S.S.; Smith, G.D.W.	A study of the early stages of tempering of iron-carbon martensite by atom probe field ion microscopy, Metallurgical Transactions A, 12, (1981) 1197-1204.
Miller83	Miller, M. K.; Beaven, P.A.; Brenner, S.S.; Smith, G.D.W.	An atom probe study of the aging of iron-nickel-carbon martensite, Metallurgical Transactions A, 14, (1983) 1021-1024.
Mitchell84	Mitchell, A.; Carmona, F. R.; Samuelsson, E.	The deoxidation of low-alloy steel ingots during ESR, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 24, (1984) 547-556.
Miyamoto10	Miyamoto, G.; Iwata, N.; Takayama, N.; Furuhara, T.	Mapping the parent austenite orientation reconstructed from the orientation of martensite by EBSD and its application to ausformed martensite, Acta Materialia, 58, (2010) 6393-6403.
Miyata03	Miyata, K.; Omura, T.; Kushida, T.; Komizo, Y.	Coarsening kinetics of multicomponent MC-type carbides in high strength low-alloy steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 34, (2003) 1565-1573.
Mohles01	Mohles, V.	Orowan process controlled dislocation glide in materials containing incoherent particles, Materials Science and Engineering A, 309-310, (2001) 265-269.
Mohles02	Mohles, V.; Fruhstorfer, B.	Computer simulations of Orowan process controlled dislocation glide in particle arrangements of various randomness, Acta Materialia, 50, (2002) 2503-2516.

Mohles99	Mohles, V.; Ronnpagel, D.; Nembach, E.	Simulation of dislocation glide in precipitation hardened materials, Computational Materials Science, 16, (1999) 144-150.
Moll59	Moll, H.; Ogilvie, E.	Solubility and diffusion of titanium in iron, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 215, (1959) 613-618.
Morita78	Morita, Z.; Kunisada, K.	Solubility of nitrogen and equilibrium of titanium nitride forming reaction in liquid Fe-Ti alloys, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 18, 5, (1978) 648-654.
Morito03	Morito, S.; Tanaka, H.; Konoshi, H.; T. Fruhara, T. ; Maki, T.	The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys, Acta Materialia, 51, (2003) 1789-1799.
Morra01	Morra, P.V.; Böttger, A. J.; Mittemeijer, E.J.	Decomposition of iron-based martensite. a kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 64, (2001) 905-914.
Morris13	Morris, J.W.; Kinney, C.; Pytlewski, K.; Adachi, Y.	Microstructure and cleavage in lath martensitic steels, Science and Technology of Advanced Materials, 14, (2013) 208-216.
Morrison63	Morrison, W. B.	The influence of small niobium additions on the properties of carbon-manganese steels, Journal of the Iron and Steel Institute, 201, (1963) 317-325.
Muddle01	Muddle, B.C.; Nie, J.F.	Martensite, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 6, 2 nd Edition, 2001, 5189-5193.
Nam90	Nam T.H.; Saburi T.; Nakata Y.; Shimizu K.	Shape memory characteristics and lattice deformation in Ni-Ti-Cu alloys, Materials Transactions Japan Institute of Metals, 31, (1990) 1050-1056.
Narita75	Narita, K.	Physical chemistry of groups IVa (Ti; Zr); Va (V; Nb; Ta) and the rare earth elements in steel, Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, 15, 2 (1975) 145-152.
Naylor89	Naylor, D. J.	Review of international activity on microalloyed engineering steels, Ironmaking and Steelmaking, 16, (1989) 246-252.
Nishiyama71	Nishiyama, Z.	Martensite Transformation. 1 ^a Edición, Editorial Maruzen Co. Tokio, 1971.
Nordberg68	Nordberg, H.; Aronsson, B.	Solubility of Niobium Carbide in Austenite, Journal of the Iron and Steel Institute, 206, (1968) 1263- 1266.
Okaguchi92	Okaguchi, S.; Hashimoto, T.	Computer model for prediction of carbonitride precipitation during hot working in Nb-Ti bearing HSLA steels, The Iron and Steel Institute International, 32, 3 (1992) 283-290.

Olson06	Olson, G.B.	Advances in theory: martensite by design, Materials and Science Engineering A, 438-440, (2006) 48-54.
Olson99	Olson, G.B.	New directions in martensite theory, Materials and Science Engineering A, 273-275, (1999) 11-20.
Orowan48	Orowan, E.	Discussion on internal stresses, Symp. Internal Stresses in Metals and Alloys, The Institute of Metals, London, (1948) 451-453.
Ortin88	Ortin, J.; Planes, A.	Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations, Acta Metallurgica, 36, (1988) 1873-1889.
Owen54	Owen, W.S.	The effect of silicon on the kinetics of tempering. Transactions of the American Society for Metals, 46, (1954) 812.
Pastor14	Pastor, A.; Valles, P.; Amurrio, I.; Medina, S.F.	Heat treatment conditions to prevent failure in die cast X38CrMoV5 steel parts. Submitted to Engineering Failure Analysis (2014). http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2014.11.016
Palmiere94	Palmiere, E.J.; García, C.I.; DeArdo, A.J.	Compositional and microstructural changes with attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium, Metallurgical and Materials Transaction, 25A, 2 (1994) 277-286.
Paules91	Paules, J. R.	Development in HSLA steel products, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, JOM, 43, (1991) 41-44.
Payson44	Payson, P.; Savage, C.H.	Martensite reactions in alloy steels, Transactions of the American Society for Metals, 33, (1944) 261-281.
Pearson58	Pearson, W. B.	A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys. Ed. Pergamon Press, 1958.
Peckner64	Peckner, D.	The strengthening of metals. Ed. Reinhold, Cop. New York. 1964.
Pereda09	Pereda B.	Study of the effect of Mo addition on the austenite microstructure evolution during hot rolling of Nb microalloyed steels. Application to thin slab direct rolling technologies, Doctoral Thesis, Escuela Superior de Ingenieros-TECNUM, San Sebastián, 2009.
Pereloma08	Pereloma, E.V.; Miller, M. K.; Timokhina, L.B.	On the decomposition of martensite during bake hardening of thermomechanically processed transformation-induced plasticity steels, Metallurgical Transactions A, 39, (2008) 3210-3216.
Perez98	Perez-Saez R.B.	Tesis Doctoral, Euskal Herriko Unibertsitatea (1998).

Pesicka03	Pesicka, J.; Kuzel, R.; Dronhofer, A.; Eggeler, G.	The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels, <i>Acta Materialia</i> , 51, (2003) 4847-4862.
Petch53	Petch, N. J.	The cleavage strength of polycrystals, <i>Journal of The Iron and Steel Institute</i> , 174, (1953) 25-28.
Pickering78	Pickering, F. B.	Physical metallurgy and the design of steels. Chapter. 4. Ed. Science Publishers Ltd. Londres, 1978, 66-88.
Pickering97	Pickering, F. B.	Overview of titanium microalloyed steels. <i>Titanium Technology in Microalloyed Steels</i> , The Institute of Materials of London, (1997) 10-43.
Rancel08	Rancel, L.; Gómez, M.; Medina S.F.	Influence of microalloying elements (Nb, V, Ti) on yield strength in bainitic steels, <i>Steel Research Institute</i> , 79 (2008), 947-953.
Rancel11	Rancel, L.; Gómez, M.; Medina, S.F.; Gutiérrez I.	Measurement of bainite packet size and its influence on cleavage fracture in a medium carbon bainitic steel, <i>Materials Science and Engineering A</i> , 530, (2011) 21-7.
Randle86	Randle, V.; Ralph, B.	Interactions of grain boundaries with coherent precipitates during grain growth, <i>Acta Metallurgica</i> , 35, (1986) 891-898.
Randle92	Randle, V.	Microtexture determination and its application, Institute of Materials, London, 1992.
Randle93	Randle, V.	Measurement of grain boundary geometry, IOP, Bristol, 1993.
Reed-Hill71	Reed-Hill, R.E.	Physical Metallurgy Principles, Ed. Van Nostrand Company, Princeton, New Jersey, 1971.
Reggiani10	Reggiani, B.; Donati, L.; Zhou, J.; Tomesai, L.	The role of creep and fatigue in determining the high-temperature behaviour of AISI H11 tempered steel for aluminium extrusion dies, <i>Journal of Materials Processing Technology</i> , 210, (2010) 1613-1623.
Rios87	Rios, P. R.	A theory for grain boundary pinning by particles, <i>Acta Metall.</i> 35, (1987) 2805-2814.
Rios88	Rios, P.R.	Expression for solubility product of niobium carbonitride in austenite, <i>Materials Science and Technology</i> , 4, (1988) 324-327.
Rios92	Rios, P. R.	Effect of aluminium on the equilibrium precipitation of a multicomponent f.c.c. carbonitride in microalloyed steels, <i>Materials Science and Engineering A</i> , 156, (1992) L5-L8.
Rios95	Rios, P.R.	Comments on “An expression for solubility product of complex carbonitrides in multicomponent microalloyed austenite”, <i>Scripta Metallurgica et Materialia</i> , 33, (1995) 337-339.

Roberts70	Roberts, M.J.	Effect of transformation substructure on the strength and toughness of Fe-Mn alloys, Metallurgical and Materials Transactions, 1A (1970) 3287-3294.
Roberts80	Roberts, G.A.; Cary, R.A.	Tool Steels, 4 th Edition, Editorial Metals Park, American Society of Metals, 1980.
Rowenhorst06	Rowenhorst, D. J.; Gupta, A.; Feg, C. R.; Spanos, G.	3D crystallographic and morphological analysis of coarse martensite: combining EBSD and serial sectioning, Scripta Materialia, 55, (2006) 11-16.
Rusell80	Russell, K. C.	Nucleation in solids: the induction and steady state effects, Advances in Colloid and Interface Science, 13, (1980) 205-318.
Saeglitz97	Saeglitz, M. ; Krauss, G.	Deformation, fracture, and mechanical properties of low-temperature-tempered martensite in SAE 43xx steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 28, (1997), 377-387.
Saha10	Saha Podder, A.; Bhadeshia, H.K.D.H.	Thermal stability of austenite retained in bainitic steels, Materials Science and Engineering A, 527, (2010) 2121-2128.
Sankaran03	Sankaran, S.; Subramanya Sarma, V.; Padmanabhan, K. A.	Low cycle fatigue behavior of a multiphase microalloyed medium carbon steel: comparison between ferrite-pearlite and quenched and tempered microstructures, Materials Science and Engineering A, 345, (2003) 328-335.
Sarikaya83	Sarikaya, M.; Jhingan, A.K.; Thomas, G.	Retained austenite and tempered martensite embrittlement in medium carbon steels, Metallurgical Transactions A, 14, (1983) 1121-1133.
Schwarzer97	Schwarzer, R.A.	Automated crystal lattice orientation mapping using a computer-controlled SEM. Micron, 28, (1997) 249-265.
Schwind01	Schwind, M.; Agren, J.	A random walk approach to Ostwald ripening, Acta Materialia, 49, (2001) 3821-3828.
Sherman07	Sherman, D.H.; Cross, S.M.; Kim, S.; Grandjean, F.; Long, G.J.; Miller, M.K.	Characterization of the carbon and retained austenite distributions in martensitic medium carbon, high silicon steel, Metallurgical and Materials Transactions A, 38, (2007) 1698-1711.
Shim99	Shim, J.H.; Cho, Y.W.; Chung, S.H.; Shim, J.D.; Lee, D.N.	Nucleation of intragranular ferrite at Ti ₂ O ₃ particle in low carbon steel, Acta Materialia, 47, (1999) 2751-2760.
Sigwort74	Sigwort, G. T.; Elliot, J. F.	The thermodynamics of liquid dilute iron alloys, Metal Science and Heat Treatment, 8, (1974) 298-310.

Siwecki95	Siwecki, T.; Hutchinson, B.; Zajac, S.	Recrystallization controlled rolling of HSLA steels. Microalloying '95; 11-14 June, 1995; Conference Proceedings, Iron and Steel Society; Pittsburgh, Pennsylvania; USA. (1995) 197-211.
Siwecki96	Siwecki, T.; Zajac, S.; Engberg, G.	Recrystallization characteristics and grain growth behavior in Nb(C-N) microalloyed steels. 37th. M. W. S. P. Conf. Proc., ISS. Ed. The Iron & Steel Society, Hamilton, Ontario, Canada, 33 (1996) 721-734.
Sleeswyk66	Sleeswyk, A. W.	The crystallography of the austenite-cementite transition, Philosophical Magazine, 13, (1966) 1223-1237.
Smith48	Smith, C.S.	Grain, phases and interphases: an interpretation of microstructure, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 175. n° 15 (1948), 15-51. Ref. 24 citada en pág. 47: Comunicación Privada de C. Zener a C.S. Smith.
Speer87	Speer, S. G.; Michael, J. R.; Hansen, S. S.	Carbonitride precipitation in niobium/vanadium steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 18, (1987) 211-222.
Speich72	Speich, G.R.; Leslie, W.C.	Tempering of steel, Metallurgical and Materials Transactions A, 3, (1972), 1043-1054.
Standard ASTM 399	ASTM International Standards	Standard ASTM E 399. Annual book of ASTM Standards, section 3, Metals Test Methods and analytical Procedures, ASTM International, Vol. 0.3.01, p.p. 451-482.
Standard ASTM E-112	ASTM International Standards	Physical Testing Standards and Mechanical Testing. Standards. Test Methods for Determining Average Grain Size, 96 (2004).
Standard UNE75	AENOR	Standard UNE 36-012-75, Madrid, 1975.
Steven56	Steven, W; Haynes, A.G.	The temperature of formation of martensite and bainite in low-alloy steels, Journal of the iron and Steel Institute, 183, (1956) 349-359.
Stuart91	Stuart, H.	The properties and processing of microalloyed HSLA steels, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 43, (1991) 35-40.
Subramanian97	Subramanian, S.V.; Weatherly, G. C.	Precipitation behaviour of Ti-V and Ti-Nb microalloyed steels. Titanium Technology in Microalloyed Steels. Ed. T. N. Baker. The Institute of Materials, Londres, (1997) 133-149.
Sun92	Sun, W.P.; Militzer, M; Jonas, J.J.	Diffusion-controlled growth and coarsening of MnS during hot deformation, Materials Science and Technology, 12, (1996), 121-125.
Sustarsic03	Sustarsic, B.; Leskovsek, V.; Jutrisa, G.	Fracture toughness K_{Ic} of HSS AISI M2 type, Journal of Engineering Materials and Technology, 37, (2003) 369-376.

Takashi08	Takashi, O.; Takashi, W.; Masanori, A.; Kazumi, A.	Effect of V and Nb on precipitation behavior and mechanical properties of high Cr Steel, Nuclear Engineering and Design, 238, (2008) 408-416.
Tarui94	Tarui, T.; Takahashi, T.; Ohashi, S.; Uemori, R.	Effect of silicon on the age softening of high carbon steel wire, Iron Steelmaker, 21, (1994) 25.
Taylor63	Taylor, A.; Kagle, B.J.	Crystallographic data on metal and alloy structures, Ed. Dover publications, New York, 1963.
Taylor89	Taylor, K.A.; Chang, L.; Olson, G. B.; Smith, G.D.W.; Cohen, M.; Sande, J.B.V.	Spinodal decomposition during aging of Fe-Ni-C martensites, Metallurgical Transactions, A20, (1989) 2717-2737.
Thomas74	Thomas, B. J.	Mechanisms of precipitation of carbonitrides in low-alloy construction steels, Circulaire d'Informations Techniques, Centre de Documentation Siderurgique, 31, 6, (1974) 1483-1504.
Thomson95a	Thomson, R. C.; Miller, M. K.	The partitioning of substitutional solute elements during the tempering of martensite in Cr and Mo containing steels, Applied Surface Science, 87-88, (1995) 185-193.
Thomson95b	Thomson, R.C.; Miller, M. K.	An atom probe study of carbon distribution in martensite in 2,25Cr1Mo steel, Acta Materialia, 32, (1995) 149-154.
Thomson98	Thomson, R.C.; Miller, M. K.;	Carbide precipitation in martensite during the early stages of tempering Cr and Mo containing low alloy steels, Acta Materialia, 46, (1998) 2203-2213.
Timokhina10	Timokhina, L.B.; Pereloma, E.V.; Ringer, S.P.; Zheng, R.K.; Hodgson, P.D.	Characterization of the bake-hardening behaviour of transformation induced plasticity and dual phase steels using advanced analytical techniques, The Iron and Steel Institute International, 50, (2010) 574-582.
Titorov07	Titorov, D.B.	Simulation of various possible cementite structures, The Physics of Metals and Metallography, 103, (2007) 395-400.
Todd91	Todd, J.	The interphase precipitation reaction in HSLA Steels, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 43, (1991) 45-48.

Tomita90	Tomita, Y.	Effect of microstructure on fracture toughness J_{Ic} of heat treated 0-4C–Cr–Mo–Ni structural low alloy steel, <i>Journal of Material Science and Technology</i> , 6, (1990) 349-356.
Totten06	Totten, G.E.	<i>Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies</i> , 2 nd Edition, Editorial CRC Press, 2006.
Tsuji02	Tsuji, N.; Ueji, R.; Minamino, Y.	Nanoscale crystallographic analysis of ultrafine grained IF steels fabricated by ARB process, <i>Scripta Materialia</i> , 47, (2002) 69-76.
Turkdogan89	Turkdogan, E.T.	Causes and effects of nitride and carbonitride precipitation during continuous casting, <i>Iron and Steelmaker</i> , 3, 5 (1989) 61-75.
Ueda01	Ueda, M.; Yasuda, H.Y.; Umakoshi, Y.	Effect of the grain boundary character in the martensitic transformation in Fe-32%at Ni by crystal, <i>Acta Materialia</i> , 49, (2001) 3421-3432.
Ule00	Ule, B.; Leskovsek, V.; Tuma, B.	Estimation of plain strain fracture toughness of AISI M2 steel from precracked round-bar specimens, <i>Engineering Fracture Mechanics</i> , 65, (2000) 559-572.
ULSAB01	ULSAB-Avc Consortium	Technical Transfer Dispatch #6. ULSAB-AVC Body Structure Materials. (2001). Disponibile en www.autosteel.org/pdfs/avc_ttd6.pdf
Umemoto74	Umemoto, M.; Owen, W.S.	Effects of austenitizing temperature and austenite grain size on the formation of athermal martensite in an iron-nickel and an iron-nickel-carbon alloy, <i>Metallurgical and Materials Transactions</i> , 5, (1974) 2041-2046.
Valles13	Valles, P.; Medina, S.F.; Pastor, A.; Vilanova, O.	Conference Proceedings “Microscopy at the frontiers of science” University of Tarragona, Spain, 2013.
VanGenderen97	Van Genderen, M.J.; Isaac, M.; Böttger, A.; Mittemeijer, E.J.	Aging and tempering behavior of iron-nickel-carbon and iron-carbon martensite, <i>Metallurgical and Materials Transactions A</i> , 28, (1997) 545-561.
Vega02	Vega, M. I.	Influencia del titanio y el nitrógeno en la evolución de la austenita deformada en caliente de los aceros estructurales. Tesis Doctoral; E.T.S.I.M. U.P.M., Madrid (2002).
Venables73	Venables, J.A.; Harland, C.J.	Electron back-scattering patterns- a new technique for obtaining crystallographic information in the SEM, <i>Philosophical Magazine</i> 27, (1973) 1193-1200.

Villuendas05	Villuendas, A.; Jorba, J.; Roca, A.	Change on Young's modulus of hypoeutectoid carbon steels with heat treatment, <i>Revista de Metalurgia de Madrid</i> (2005) 46-52.
Vogt88	Vogt, J.B.; Degallaix, G.; Foct, J.	Cyclic mechanical behaviour and microstructure of a 12Cr-Mo-V martensitic stainless steel, <i>Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures</i> , 11, (1988) 435-446.
Vogt99	Vogt, J. B.; Argilier, S.; Leon, J.; Massoud, J. P.; Prunier, V.	Mechanisms of cyclic plasticity of a ferrite-bainite 21/4Cr1 Mo steel after long-term service at high temperature, <i>The Iron and Steel Institute International</i> , 39, (1999) 1198-1203.
Wagner61	Wagner, C.	Theorie der alterung von niederschlagen durch umlosen (Ostwald-reifung), <i>Zeitschrift fur Elektrochememie.</i> , 65, (1961) 581-591.
Wallin84	Wallin, K.; Saario, T.; Torronen, K.	Statistical model of carbide induced brittle fracture in steel, <i>Metal Science and Heat Treatment</i> , 18, (1984) 13-16.
Wang85	Wang, Z.G.M.; Rahka, K.M.; Nenonen, P.; Laird, C.	Changes in morphology and composition of carbides during cyclic deformation at room and elevated temperature and their effect on mechanical properties of CrMoV steel, <i>Acta Metallurgica</i> , (1985) 33-2129.
Weiss73	Weiss, H; Gittins, A.; Brown, G. G.; Mcg. Tegart, W. J.	Recrystallization of a niobium-titanium in the austenite range, <i>Journal of the Iron and Steel Institute</i> , 211, (1973) 703-709.
Wen13	Wen, T.; Hu, X.; Song, Y.; Yan, D.; Rong, L.	Carbides and mechanical properties in a Fe-Cr-Ni-Mo high-strength steel with different V contents, <i>Materials Science Engineering A</i> , 588, (2013) 201-207.
Wollants93	Wollants, P.; Roos J. R.; Delaey L.	Thermally-and stress-induced thermoelastic martensitic transformations in the reference frame of equilibrium thermodynamics, <i>Progress in Materials Science</i> , 37, (1993) 227-288.
Wright91	Wright, S. I.; Zhao, J.; Adams, B. L.	Automated determination of lattice orientation from electron backscattered Kikuchi diffraction patterns, <i>Textures and Microstructures</i> , 13, (1991) 123-131.
Wusarowska98	Wusarowska-Sarek, A.M.; Miura, H.; Sakai, T.	Martensitic transformation of γ -Fe particles during compression of Cu-Fe single crystals in connection with prior coherency loss, <i>Scripta Materialia</i> , 39, (1998) 1457-1464.

Xie06	Xie, J.; Shen, J.; Chen, N.; Seetharaman, S.	Site preference and mechanical properties of $Cr_{23-x}T_xC_6$ and $Fe_{21}T_2C_6$ (T = Mo, W), <i>Acta Materialia</i> , 54, (2006) 4653-4658.
Yamasaki03	Yamasaki, S.; Bhadeshia, H.K.D.H.	Modelling and characterization of molybdenum carbide precipitation and cementite dissolution during the tempering of Fe-C-Mo martensitic steel, <i>Materials Science and Technology</i> , 19, (2003) 723-735
Yin03	Yin, Y. F.; Faulkner, R. G.	Simulations of precipitation in ferritic steels, <i>Materials Science and Technology</i> , 19, (2003) 91-98.
Yung82	Yung, C. Y.; Rayment, J.J.	An examination of the validity of existing empirical formulae for the calculation of Ms temperature, <i>Metallurgical and Materials Transactions A</i> , 13, (1982) 328-331.
Zajac98	Zajac, S.; Siwecki, T.; Hutchinson, W. B.; Lagneborg, R.	Strengthening Mechanisms in Vanadium Microalloyed Steels Intended for Long Products. <i>Iron and Steel Institute International</i> , 38, (1998) 1130-1139.
Zhang02	Zhang, Z.; Delagnes, D.; Bernhart, G.	Anisothermal cyclic plasticity modelling of martensitic steels, <i>International Journal of Fatigue</i> , 24, (2002) 635-648.
Zhang07	Zhang, Y.	Ph.D. Thesis, Universidad Dalian Maritime, 2007.
Zhang99	Zhang, X.Z.; Knott, J.F.;	Cleavage fracture in bainitic and martensitic steel microstructures, <i>Acta Materialia</i> , 47, (1999) 3483-3495.
Zhao96	Zhao, X.; Liang, Y.; Hu, Z.; Liu, B.	Thermodynamic interpretation of the martensitic transformation in ultrafine γ -Fe(N) particles, <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , 35, (1996) 4468-4474.
Zhou90	Zhou, Y.; Harmellin, M.; Bingot, J.	Martensitic transformation in ultrafine FeNi powders, <i>Materials Science Engineering A</i> , 124, (1990) 241-249.
Zou92	Zou, H.; Kirkaldy, J. S.	Thermodynamic calculation and experimental verification of the carbonitride-austenite equilibrium in Ti-Nb microalloyed steels, <i>Metallurgical and Materials Transactions A</i> , 23, (1992) 651-657.

RESUMEN DE LA TESIS

La presente tesis trata sobre el "Estudio de la transformación martensítica, optimización de la microestructura y prevención de la rotura frágil en piezas coladas de acero X38CrMoV5-1 de alta resistencia".

El acero X38CrMoV5-1/AISI H11 es un acero martensítico al cromo-vanadio-molibdeno para trabajo en caliente fácilmente endurecible, que se fabrica generalmente por moldeo con la consiguiente presencia de porosidad interdendrítica.

La primera parte de la tesis consiste en una introducción donde se expone la motivación existente en la industria para la realización de este estudio, ya que tratará de encontrar una alternativa a la fabricación de piezas por moldeo para aplicaciones en sistemas con garantía de uso, tanto a nivel teórico, teniendo en cuenta la teoría de la fractura frágil, como práctico a través de la optimización del tratamiento térmico y, en consecuencia, de la obtención de buenas propiedades mecánicas, tanto de resistencia como de ductilidad y tenacidad.

La tesis se desarrolla en nueve capítulos. El primero de ellos presenta una descripción de la martensita y de sus características principales, como su estructura cristalográfica, microestructura, cinética, termodinámica, tratamiento térmico y la influencia de los elementos aleantes, propiedades mecánicas y nuevas técnicas de caracterización. También se trata de dar una visión global y general de los aceros microaleados, la relación existente entre su microestructura y propiedades, la influencia del tipo de aleantes, la solubilidad de carburos y nitruros y su precipitación. Finalmente se recoge un resumen amplio de los estudios realizados hasta la actualidad del acero X38CrMoV5-1.

El segundo capítulo explica las características y propiedades de este acero, así como su método de fabricación y aplicaciones más habituales.

En los capítulos tercero y cuarto, se estudia en profundidad las transformaciones de fase de este acero haciendo uso de las técnicas de dilatometría y análisis térmico diferencial. Se analiza la microestructura (matriz y segundas fases) mediante microscopía óptica y la variación de la dureza en función de las distintas variables (temperatura de austenización, tamaño de grano austenítico, velocidad de enfriamiento, etc.) que intervienen en los tratamientos térmicos.

En el capítulo quinto se realizan medidas de la porosidad (tamaño y distribución) de las piezas fabricadas por moldeo, seguidas de una caracterización exhaustiva de la microestructura mediante técnicas tales como difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Este capítulo muestra numerosas micrografías tanto de la matriz como de las segundas fases del acero, dependiendo del método de fabricación elegido: moldeo o mecanizado a partir de una chapa, ya sea en dirección paralela o perpendicular a la de laminación. También se recogen los cálculos realizados para la obtención de la fracción de volumen de los precipitados presentes en el acero.

El capítulo sexto trata sobre la optimización del tratamiento térmico aplicado a las piezas fabricadas por moldeo. Tomando como referencia un ensayo de simulación del comportamiento real de estas piezas, se realiza un amplio estudio metalográfico considerando las diferentes variables que influyen para conseguir unas propiedades óptimas, llegando a la determinación del tratamiento térmico más idóneo para esta aplicación.

El último capítulo realiza un estudio de las propiedades mecánicas de las piezas fabricadas por moldeo y mediante la teoría de Griffith, se consigue obtener el tamaño de poro máximo permitido para un funcionamiento con garantías de uso. También se aplica la ecuación de Leskovsek para calcular el factor de concentración de tensiones (K_{Ic}) y por último, se comparan las propiedades mecánicas de resistencia, límite elástico, estricción y resiliencia ya sea para piezas moldeadas como para piezas mecanizadas en la dirección paralela o perpendicular a la de laminación de una chapa de este acero.

Por último, se obtienen unas conclusiones generales y se detalla la bibliografía empleada en esta tesis en los capítulos octavo y noveno, respectivamente.

THESIS SUMMARY

This present thesis is titled "Martensitic transformation, optimization of the microstructure and prevention of a brittle fracture of high strength X38CrMoV5-1 steel die cast parts".

X38CrMoV5-1 steel is a hot worked martensitic chromium-vanadium-molybdenum steel, easily air hardenable, that it is manufactured by die casting, presenting interdendritic porosity due to the shrinkage during solidification.

The first part of this study consists on an introduction that exposes the industry motivation to investigate this issue, trying to achieve an alternative manufacturing process in order to avoid die casting for applications that a good mechanical behaviour is mandatory. This point will be treated both theoretically applying brittle fracture calculations, but also, in a practical way, optimizing heat treatment and consequently mechanical properties, such as strength, ductility and toughness.

This thesis develops in nine chapters. The first one presents a description of the martensite and its main characteristics, such as crystallographic structure, kinetics, thermodynamics, heat treatment and the influence of alloying elements on it, mechanical properties and new characterization techniques. The next part of this chapter gives a general approach to microalloyed steels, its relationship between microstructure and properties, the influence of alloying elements, carbides and nitrides solubility and precipitation. Finally, an extent summary of X38CrMoV5-1 steel studies carried out are presented.

In the second chapter, the characteristics and properties of this steel are showed, as well as its manufacturing process and its more common applications.

An extensive study of phase transformations of this steel is presented using dilatometric and differential thermal analysis in chapters third and fourth. Microstructure (matrix and second phases) are analysed by optical microscopy and hardness test is performed in function of several variables that are involved in a heat treatment process (austenization temperature, austenitic grain size, cooling rate.etc.).

In chapter fifth porosity (size and distribution) measurements were carried out, as well as a microstructure characterization by X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques. This chapter shows matrix and second phases micrographs, depending on the manufacturing process: die-casting or direct mechanization from a steel plate parallel or

perpendicular to the rolling direction. Calculations of the precipitate volume fraction are presented in the last part of this chapter.

An optimization of the heat treatment applied to a die cast part is showed in chapter sixth. Considering as a reference a simulation of real behaviour test, a wide metallographic study is carried out modifying different variables that have influence in order to achieve good mechanical properties, determining an optimized heat treatment of this application.

Chapter seventh consists on a study of mechanical properties of die cast parts, and using Griffith theory and Leskovsek equation, the maximum pore size and the stress concentration factor (K_{Ic}) were determined for this application with guarantee of use. In the last part of this chapter, mechanical properties, such as strength, yield strength, reduction of area and re silience, are compared for die cast and direct mechanized parts manufactured parallel and perpendicular to the rolling direction of a steel plate.

Finally, conclusions and bibliography are presented in chapters eighth and ninth, respectively.

