2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. RELACIÓN ENTRE LA MICROESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES MÉCANICAS

La aplicabilidad y utilidad de un acero estarán determinadas en muchos casos por su resistencia y tenacidad. La resistencia (ligada a su comportamiento plástico, definido por límite elástico y la capacidad de deformarse plásticamente) y la tenacidad que presenta un acero (dada por la capacidad de relajar tensiones, deformándose plásticamente antes de la fractura), no son variables independientes. Estas propiedades quedan caracterizadas por una serie de variables macroscópicas (L.E, COD, integral J....) que se pueden medir de forma reproducible siguiendo las normas creadas para los ensayos de los que se obtienen. Pero la aproximación macroscópica es insuficiente, ya que no aportan información alguna respecto a los procesos locales que se desarrollan en el material. Es imprescindible el entendimiento a nivel microestructural que permita definir cuales son los factores que conducen a niveles de resistencia y tenacidad mayores.

A continuación se verán los fundamentos teóricos de las relaciones establecidas entre las propiedades mecánicas y la microestructura de los aceros.

2.1.1. RESISTENCIA MECÁNICA Y LÍMITE ELÁSTICO

En un principio el elemento de diseño se basó en la resistencia a tracción pero este cambio a favor del límite elástico ante la posibilidad de que los elementos sufrieran de deformaciones permanentes.

Los aceros de bajo carbono ferríticos presentan un límite elástico con una discontinuidad bien conocida. Este fenómeno tiene lugar porque las dislocaciones son detenidas por elementos intersticiales, formándose atmósferas de Cottrell. La deformación plástica requiere la aparición de nuevas dislocaciones que se forman el llamado *upper yield point* y cuyo avance se produce en el *lower yield point* con la formación de las llamadas bandas de Lüders. Es este *lower yield point* el que define el límite elástico de estos aceros. Cuando esta discontinuidad no existe se calcula según convenio, cuando la deformación alcanzada es del 0.2%.

En lo que a resistencia a la tracción se refiere esta se calcula dividiendo la carga máxima entre la sección inicial. La tensión así calculada se denomina ingenieril, distinta de la tensión real que se calcula dividiendo por la sección instantánea. En la Figura 2-1 se representan los distintos parámetros y tensiones definidas.



Figura 2-1. Curvas tensión-deformación típicas obtenidas de un ensayo de tracción.

Las expresiones que definen estos parámetros :

$$\sigma_{real} = F_{A} \qquad Ec. \ 2.1$$

$$\sigma_{ing} = \frac{F}{A_0} \qquad Ec. \ 2.2$$

donde F es la carga, A la sección instantánea y A₀ la sección inicial.

Para las deformaciones :

$$\varepsilon = \sum \left(\frac{\Delta l}{l} \right) = ln \left(\frac{l}{l_0} \right) \qquad Ec. \ 2.3$$

donde ϵ es la deformación, l es la longitud instantánea y l_0 la longitud inicial.

Teniendo en cuenta la conservación del volumen durante la deformación plástica:

$$A l = A_0 l_0 \qquad Ec. 2.4$$

Resulta

$$\varepsilon = ln \binom{l}{l_0} = ln \binom{A_0}{A}$$
 Ec. 2.5

La curva tensión verdadera-deformación obedece a una expresión de tipo Ludwik :

$$\sigma = \sigma_i + k\epsilon^n \qquad Ec. \ 2.6$$

k y n son el coeficiente y el índice de endurecimiento por deformación respectivamente y σ_I es la tensión al comienzo de la deformación plástica.

2.1.2. MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO

Es importante conocer los distintos mecanismos de endurecimiento que tiene lugar en los aceros, ya que si se hace un uso conveniente de ellos, se puede llegar a lograr una relación entre las diversas propiedades mecánicas conveniente para la aplicación en la que se vaya a emplear. Los mecanismos de incremento del límite elástico son básicamente los siguientes:

- endurecimiento por solución sólida
- afino de grano
- partículas de segunda fase
- transformaciones alotrópicas
- endurecimiento por deformación

Así la resistencia de un acero puede considerarse como la suma de las distintas aportaciones realizadas por distintos mecanismos de endurecimiento:

$$\sigma_y = \sigma_i + \sigma_s + \sigma_p + \sigma_d + \sigma_{ss} + K_y d^{-l/2} \qquad Ec. \ 2.7$$

....

siendo σ_i la tensión de fricción que se opone al movimiento de las dislocaciones, σ_s es el endurecimiento por solución sólida, σ_p es el endurecimiento por precipitación, σ_d es el endurecimiento por densidad de dislocaciones, σ_{ss} es el endurecimiento debido a la presencia de una subestructura, K_y es una constante para cada material y d el tamaño de grano de la matriz.

2.1.2.1. ENDURECIMIENTO POR SOLUCIÓN SÓLIDA

Los elementos en solución sólida pueden estar en forma sustitucional, es decir, ocupando lugares de átomos de hierro en la red, o intersticial, en posiciones intermedias de la red. En la Figura 2-2 se puede ver un esquema de estos lugares.

La presencia de átomos intersticiales en la red crea una distorsión que actúa sobre las dislocaciones. Es precisamente este hecho el que crea la discontinuidad del límite elástico.

Los dos elementos intersticiales por excelencia en los aceros son el carbono y el nitrógeno que pueden ocupar estos lugares debido al pequeño tamaño de sus átomos.



Figura 2-2. Esquema de una celda de hierro BCC con los posibles lugares qu ocuparán los elementos en solución sólida.

En la gráfica de la Figura 2-3se puede ver como afecta la presencia de distintos elementos en solución sólida al $L.E.^1$



Figura 2-3. Endurecimiento por solución sólida en la ferrita de algunos elementos.¹

El Cr parece tener un efecto de ablandamiento sobre la ferrita. Esto es debido a la afinidad que este elemento presenta con los intersticiales para formar carburos y nitruros, con lo que la cantidad de C y N en solución sólida disminuye.

La presencia de estos elementos en los aceros no se justifica necesariamente por su efecto en el endurecimiento por solución sólida. El Si se emplea para desoxidar, el Mn para reducir la temperatura de transformación, el Cu por su capacidad de otorgar resistencia a la corrosión, el Ni, el Cr y el Mo para aumentar la templabilidad, etc.

Los elementos presentes por sustitución producen una distorsión simétrica de la red que tiene un cierto efecto endurecedor pero no excesivo. En la Figura 2-3 se aprecia cómo se requieren de importantes cantidades de estos elementos para producir un incremento en el L.E. Por otro lado, la ferrita admite cantidades muy pequeñas en solución de este tipo de elementos. Sin embargo los elementos presentes en forma intersticial generan una distorsión asimétrica que es mucho más efectiva en su acción sobre las dislocaciones, del orden de 10 a 100 veces mayor que los sustitucionales. Igualmente en el gráfico se aprecia que elementos como el carbono y el nitrógeno tienen una mayor influencia en el L.E. para menores cantidades de los mismos. En general, la presencia de elementos en solución sólida intersticial produce una merma en la ductilidad del acero².

2.1.2.2. TAMAÑO DE GRANO

El afino del tamaño de grano es el único mecanismo que permite mejorar al mismo tiempo las propiedades de tenacidad y resistencia³, y es por tanto un factor de vital importancia en la consecución de elevados grados de endurecimiento. La relación entre el L.E. y el tamaño de grano de ferrita de los aceros de bajo contenido en carbono quedó definida por la ecuación de Hall-Petch.^{4,5}

$$\sigma_v = \sigma_0 + k_v d^{-l/2} \qquad Ec. \ 2.8$$

donde σ_y es el límite elástico, σ_0 es la tensión de fricción que se opone al movimiento de las dislocaciones, k_y es un coeficiente dependiente de cada material y d es el tamaño de grano de ferrita.

En la Figura 2-4 se puede ver como afecta el tamaño de grano de la matriz tanto a la Temperatura de Transición dúctil-frágil como al Límite Elástico de un acero, disminuyendo la primera y aumentando el segundo al disminuir el tamaño de grano.



Figura 2-4. Influencia del tamaño de grano de ferrita en el Límite Elástico y en la Temperatura de transición de un acero al carbono.

Este mecanismo de endurecimiento mediante afino de grano es el fundamental y más ampliamente utilizado en aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA).

2.1.2.3. PARTÍCULAS DE SEGUNDA FASE

Las partículas de segunda fase a las se hace referencia en este apartado, son aquellas que se encuentran dispersas en la ferrita como consecuencia de la precipitación. El efecto endurecedor de éstas depende de que se trate de agregados masivos o partículas dispersas, y en este último caso de su deformabilidad.

• Agregados masivos

La presencia de una fase masiva como la perlita obliga a la aplicación de una ley de mezclas⁶ no lineal del tipo .

$$\sigma_{v} = f_{\alpha}^{n} \sigma_{\alpha} + (l - f_{\alpha}^{n}) \sigma_{n} \qquad Ec. \ 2.9$$

en la que f_{α} es la fracción volumétrica de ferrita, σ_{α} es la resistencia de la ferrita, σ_{p} la resistencia de la perlita y n un coeficiente aproximadamente igual al 1/3.

• Partículas deformables

Las partículas deformables, tales como los precipitados coherentes pueden ser cortados por dislocaciones. En estos procesos se produce el endurecimiento debido a la energía necesaria para que la dislocación corte a los precipitados. Para el caso de pequeñas partículas según Brown y Ham⁷, puede expresarse como

$$\tau = k \varepsilon^{3/2} f^{1/2} (r_0 b)^{1/2} \qquad Ec. \ 2.10$$

donde τ es la tensión de cortadura, ϵ es la diferencia de espaciado entre los planos de la matriz y precipitado, f es la fracción volumétrica de precipitados, r₀ es el radio del precipitado, b es el vector de Burgers y k es una constante en la que está incluido el módulo de cortadura (G).

• Partículas no deformables

En materiales que contienen partículas no deformables, por ejemplo partículas de cobre (que no pueden ser cortadas por las dislocaciones), rige el mecanismo propuesto por Orowan ⁸:



Figura 2-5. Interacción de dislocaciones con partícula no deformable.

Se requiere la formación de bucles de dislocaciones de diámetro igual a la distancia de separación entre partículas, por lo que la tensión necesaria para el movimiento de las dislocaciones resulta inversamente proporcional al interespaciado entre partículas (Figura 2-5). La expresión propuesta por Orowan tiene la forma:

$$\tau = \left(\frac{kb}{L}\right) Ln\left(\frac{r}{b}\right) \qquad Ec. \ 2.11$$

donde τ es la tensión de cortadura, k es una constante que depende del módulo de cortadura, L es el espaciado entre partículas, r es el radio medio de intersección de las partículas con el plano de deslizamiento y b es el vector de Burgers de la dislocación.

El endurecimiento por partículas de segunda fase (precipitados de Nb, Ti y V) es otro de los mecanismos ampliamente utilizados para aceros microaleados. El empleo de la microaleación para mejorar la resistencia puede tener otros efectos, como producir un importante afino del tamaño de grano y disminuir la tenacidad del acero.

2.1.2.4. TRANSFORMACIÓN ALOTRÓPICA $\gamma \rightarrow \alpha$

En los aceros, la influencia de la transformación alotrópica de la austenita durante el enfriamiento, depende de la temperatura a la cual se produzca y en general cuanto más baja sea la temperatura de transformación mayor será el endurecimiento del acero, Figura 2-6. Esto se debe a que esta temperatura afecta a todos los mecanismos de enfurecimiento y cuanto más baja sea ésta:

a) más fino es el tamaño de grano, lo cual afecta a aceros ferríticoperlíticos, bainíticos y HSLA.

b) mayor es la densidad de dislocaciones k_y , además de aumentar la cantidad de soluto retenido en solución sobresaturada, Figura 2-7.

c) más fina es la dispersión de carburos precipitados, lo que aumenta la resistencia del material.

La introducción de los distintos efectos provocados por estos mecanismos en la tenacidad, obliga a que la evolución de ésta con la temperatura de transformación no muestre una ley progresiva, observándose en algunas transformaciones máximos y mínimos de tenacidad para determinadas temperaturas de transformación ⁹.



Figura 2-6. Relación entre la temperatura de transformación y la resistencia a la tracción en aceros de contenido 0.05-0.15%C en peso



Figura 2-7. Influencia de solutos y dislocaciones en el límite elástico.

Tanto la temperatura de transformación (para una determinada condición de enfriamiento) como incluso los productos de transformación, son

2-12

críticamente dependientes del estado previo a la transformación de fase. Así, una austenita recristalizada y una austenita deformada no transformarán a la misma temperatura y no darán iguales tamaños de grano de ferrita. La precipitación en la austenita de carbonitruros de V, Nb o Ti en forma demasiado grosera (aunque puede influir en la recristalización de la austenita) lleva a la eliminación de la potencialidad de estos elementos para producir durante o después de la transformación un endurecimiento importante por precipitación de finas partículas. El punto de partida debe ser por tanto el estudio de la austenita previa a la transformación y de la influencia de los diversos parámetros de composición y deformación en la estructura de la misma.

2.1.2.5. ENDURECIMIENTO POR DEFORMACIÓN

La introducción en el acero, mediante deformación, de una alta densidad de dislocaciones favorece el aumento del límite elástico. Al igual que ocurría con otros factores, la influencia de las dislocaciones obedece a una expresión del tipo:^{10,11}

$$\sigma_v = \sigma_0 + k\sqrt{\rho} \qquad Ec. \ 2.12$$

siendo σ_0 la tensión de fricción, k una constante del material relacionada con las tensiones de cortadura de las dislocaciones y el vector de Burgers y ρ la densidad de dislocaciones. La tensión de fluencia aumenta conforme la densidad de dislocaciones lo hace, y la velocidad a la que tiene lugar el endurecimiento por deformación depende de la velocidad a la que la densidad de dislocaciones, ρ , aumenta con la deformación. Esto significa que la velocidad de endurecimiento por deformación es dependiente de la forma en la que las dislocaciones se distribuyen e interactúan entre sí.

Algunos factores que afectan son:

- 1. Tamaño de grano, granos pequeños dan lugar a velocidades de endurecimiento mayores.
- 2. La interacción de las dislocaciones con otros factores microestructurales como solutos o precipitados que pueden anclar las dislocaciones impidiendo su movimiento.

Las formas más habituales de introducir dislocaciones son la deformación en frío y los enfriamientos acelerados que además producen un descenso en la temperatura de transformación de la austenita a ferrita con el consiguiente afino microestructural.

En la Figura 2-8⁹ se muestra el aumento en el límite elástico debido a las dislocaciones en función de la temperatura de transformación. Se puede apreciar que las temperaturas de transformación han de ser muy bajas, en la zona de la ferrita acicular o de la bainita para que el aumento del L.E sea apreciable. Este mecanismo que tiene importancia en las estructuras aciculares, bainíticas y martensíticas apenas interviene en las estructuras de ferrita equiaxica y perlita.

Sin embargo el aumento de la densidad de dislocaciones tiene un efecto nocivo en la tenacidad.



Figura 2-8. Efecto de la temperatura de transformación en el endurecimiento debido a densidad de dislocaciones en estructuras ferritico-perlíticas.

2.1.3. TENACIDAD DE LOS ACEROS

Es importante tener en cuenta que la resistencia y la tenacidad de un acero no son variables independientes. Ya que en los procesos de fractura se alcanzan ciertos niveles de deformación plástica, que por tanto requieren la superación del límite elástico, aunque sea a nivel local, poniéndose en marcha los mecanismos de fractura. Es lógico por tanto que todos aquellos factores que contribuyan a la resistencia del material influyan también en el control de los niveles de deformación necesarios para producir la fractura. Para aumentar la resistencia de un material se dispone de muchos recursos pero en más de un caso éstos repercuten negativamente en la tenacidad del material.

El comportamiento de los aceros en cuanto a tenacidad varía en gran medida con la temperatura. Mientras a altas temperaturas las fracturas se producen mediante mecanismos dúctiles con gran deformación plástica y absorción de energía, a temperaturas bajas los mecanismos son frágiles, sin apenas deformación y controlados por la tensión. Existe un rango de temperaturas en las que existe una competencia entre ambos tipos de rotura, dúctil y frágil, en la que se observa una fuerte dispersión de las medidas experimentales.

2.1.3.1. FRACTURA FRÁGIL

El mecanismo que generalmente actúa en la fractura frágil es el de exfoliación que en el caso de la ferrita y de otras estructuras BCC tiene lugar a través de los planos cristalográficos $\langle 100 \rangle^{12}$.

El inicio de la fractura frágil requiere la nucleación de una microgrieta a partir de la cual se producirá la rotura catastrófica de la pieza. En un principio se atribuyó la nucleación de la microgrieta a un apilamiento de dislocaciones. Estudios posteriores ¹³ comprobaron que la fractura se iniciaba con la rotura de

un carburo, aunque es sabido que éstas pueden nuclear también en fases frágiles o en precipitados o en inclusiones. La nucleación de la microgrieta es imprescindible para que se genere la exfoliación, pero no siempre es suficiente. A continuación se analizan las fases de crecimiento de la microgrieta ^{14,15,16}.

Una vez rota la partícula y generada la microgrieta, la siguiente fase que debe superar la fractura es la propagación de la microgrieta a la matriz que la rodea, para ello deberá superarse la tensión de la junta matriz-matriz. Por tanto cuanto mayor sea la partícula (microgrieta), menor será la tensión de la junta y más fácil será que la grieta prospere.

El siguiente paso para que se de la fractura catastrófica es la propagación de la grieta en la matriz. En este avance la grieta se encontrará con obstáculos en forma de juntas de grano, lo que induce un cambio en el plano de propagación de la microgrieta para acomodarse a la cristalografía local. Por tanto cuanto más grande es el tamaño de grano menor será la tensión de la junta y más fácil será que la grieta prospere a través de la matriz.

Una vez que la grieta ha atravesado varios granos (a veces uno es suficiente) su longitud junto con el estado local de tensiones, es suficiente para la propagación catastrófica hasta rotura. En la práctica, este proceso debe ser dinámico, siendo por tanto necesaria la consecución de las tres etapas. Si la microgrieta se detuviese en alguna de las tres etapas, se produciría un enromamiento como consecuencia de la deformación plástica actuante, con lo que perdería su capacidad de progresar.



Figura 2-9. Esquema de las tres etapas de una fractura por clivaje. (1)- Elemento frágil que da lugar a la microgrieta, (2)- Barrera elemento-matriz, (3)- Barrera matriz-matriz.

La mejora de la tenacidad del acero se logrará si se evita la existencia de elementos frágiles, se abortaría la fase 1, o bien desarrollando una microestructura adecuada que haga difícil la propagación de la microgrieta a través de las fases 2^a y 3^a. Es importante analizar qué factores influyen en la activación de los distintos mecanismos de fractura.

• Partículas no metálicas

En este grupo se incluyen aquellas de origen cerámico o vítreo que no tienen efecto endurecedor (> $0.5 \mu m$). Debido a la baja tenacidad de estas partículas, se fracturán bajo la acción de tensiones con relativa facilidad, dando lugar a microgrietas con tamaños que pueden alcanzar tamaños comprendidos entre 1 y 10 μm . Pero no todas las partículas deben considerarse igualmente perjudiciales. Así, aquéllas que poseen una fuerte unión con la matriz son las mas favorables para iniciar un estallido frágil. Las características de esta unión van a depender del coeficiente de expansión térmica de la inclusión respecto al de la matriz. Si dicho coeficiente es mayor en la partícula que en la matriz mostrará una tendencia a la decohesión durante el enfriamiento. En este grupo se incluirían los óxidos simple, el CaS y el MnS y por tanto serán las menos dañinas. Por contra si el coeficiente de la matriz es mayor que el de la partícula

(alúminas y TiN) ésta quedará totalmente embebida en la matriz durante el enfriamiento, favoreciéndose entonces la propagación de la microgrieta de la partícula a la matriz.

• Microestructura del acero

La eliminación de inclusiones así como de carburos o fases frágiles en la microestructura resulta una tarea de enorme complejidad. Por tanto, es necesario analizar las siguientes fases del crecimiento de la microgrieta para evitar su propagación.

En la segunda fase la microgrieta debe superar la junta partícula-matriz La superación de esta barrera dependerá, además de la longitud de la microgrieta (tamaño de la partícula rota) y de la tensión que actúa, de la desorientación entre el plano de clivaje y la tensión. Si esa desorientación es grande, la microgrieta no podrá avanzar a través del grano, impidiéndose la propagación y como consecuencia de la actuación de la tensión se enromara y perderá su capacidad de generar fractura frágil. Pero la desorientación entre la partícula y el grano no es un parámetro que pueda controlarse.

En la tercera y ultima fase de la propagación de la microgrieta esta poseerá una longitud d, tamaño de grano, en el instante en que tenga que atravesar la junta para seguir propagándose. Cuanto menor sea el tamaño del grano d menor será la microgrieta y, por tanto, su capacidad de alcanzar la energía suficiente para superar la junta.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, con objeto de mantener inocuas las partículas frágiles, la microestructura del acero debe ser lo mas fina posible. Resulta imprescindible el desarrollo de cinturones de seguridad microestructurales en torno a esta partículas frágiles, ya sea mediante microestructuras que muestren grandes desorientaciones con las partículas, o mediante una distancia "D" entre las barreras matriz-matriz lo más pequeña posible. Esta barrera matriz-matriz en el caso de los aceros ferríticos coincide con el tamaño de grano de la ferrita, pero en el caso de tratarse de una microestructura ferrítico-perlítica el elemento que controla la tercera fase de la propagación esta constituida por la denominada "unidad". Esta unidad microestructural posee la misma orientación que la ferrita, independientemente de pertenecer a un grano de ferrita proeutectoide o a un bloque de perlita, la grieta no se desviará, cortando todas las placas de cementita que encuentre a su paso. Por tanto es importante tener un tamaño de austenita previo a la transformación pequeño que de lugar a unidades ferríticas pequeñas.

• Influencia de la temperatura

Aunque la variación de la temperatura no modifica los parámetros microestructurales, tiene gran influencia en las propiedades mecánicas. Se ha comprobado que aunque la energía especifica partícula-matriz es independiente de la temperatura, la correspondiente entre matriz-matriz disminuye conforme esta lo hace ^{17,18}.

2.1.3.2. FRACTURA DÚCTIL

La fractura dúctil se suele asociar a procesos de nucleación, crecimiento y coalescencia de cavidades. Como consecuencia de la deformación plástica actuante en el material se forman cavidades a partir de inclusiones y partículas de segunda fase. Estas cavidades crecen hasta formar una grieta macroscópica que conduce finalmente a rotura. Se trata por tanto de un proceso controlado por la deformación, que da lugar a un crecimiento estable de grieta. A continuación se analizarán las distintas etapas de los procesos dúctiles.

Para que en torno a una inclusión o partícula nuclee una cavidad es necesario romper los enlaces establecidos entre la partícula y la matriz. Este enlace depende, entre otros, de la naturaleza de la partícula y la matriz, y de la

diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica que provoca que se encuentren sometidos a estado tractivos o compresivos. Debe puntualizarse que la nucleación de cavidades no solo tiene lugar por decohesión partícula-matriz, también por el agrietamiento de la partícula. En este sentido las partículas mas grandes son más propensas a agrietarse por efecto de la deformación plástica.

Una vez nucleadas, las cavidades crecen hasta que coalescen unas con otras. La deformación plástica se concentra a lo largo de un determinado plano de cavidades y se desarrolla una inestabilidad local que conduce a la fractura.

En el caso de las probetas Charpy la zona cercana a la entalla desarrolla tensiones y deformaciones suficientes para la nucleación de cavidades entorno a las partículas. Estas cavidades crecen a medida que la grieta se enroma, y pueden conectar con la grieta principal. El proceso continuo de nucleación y crecimiento de cavidades trae consigo un crecimiento estable de la grieta.

2.1.3.3. TRANSICIÓN DÚCTIL FRÁGIL

Hasta ahora se han analizado los extremos del comportamiento a tenacidad de los aceros. Entre ambas situaciones de fragilidad o ductilidad total existe un amplio abanico de posibilidades en las que ambos mecanismos conviven.

La diferenciación de estas zonas se puede ver con claridad en las curvas de Resiliencia Charpy. Es la forma más común de valorar la tenacidad de los aceros. Con este ensayo se obtienen datos como la energía absorbida a una temperatura dada o la temperatura de transición dúctil-frágil denominada ITT.

Esta propiedad es muy dependiente de la cantidad de carbono presente en el acero ya que los contenidos altos suponen grandes cantidades de perlita que es un constituyente mucho menos tenaz que la ferrita. En el siguiente gráfico,

Figura 2-10, aparecen distintas curvas de resiliencia Charpy para distintos niveles de carbono según Bunrs y Pickering.¹⁹



Figura 2-10. Curvas Charpy para aceros de distintos contenidos en carbono. (estructuras ferrítico/perliticas).

En estas curvas se aprecia la clara dependencia de la tenacidad con la temperatura. Así, a altas temperaturas predominan los mecanismos de fractura dúctil que requieren mucha deformación plástica y absorben gran energía. Dependiente de la resistencia del acero, cuanto mayor sea la resistencia menor será la energía de la meseta dúctil, y del grado de limpieza, acero con mayor fracción volumétrica de inclusiones se fracturan de manera dúctil para una energía menor. A temperaturas más bajas predominan mecanismos frágiles con una absorción de energía pequeña. A temperaturas intermedias confluyen ambos mecanismos formando la zona de transición.

En esta zona de transición las fracturas se pueden desarrollar en un principio mediante mecanismos dúctiles. Al ir avanzando la grieta puede encontrarse con algún elemento microestructural sobre el que nuclea una microgrieta que en circunstancias favorables puede ser el origen de una propagación frágil.

El comportamiento de los aceros en la zona de transición es de vital importancia ya que en este estado son utilizados en gran cantidad de aplicaciones.

En los aceros estructurales, la ITT se define como la temperatura a la cual la energía absorbida en el ensayo Charpy es de 27 julios. La temperatura de transición también se define como aquella para la cual el aspecto superficial de la probeta Charpy rota es aproximadamente un 50 % dúctil (de aspecto fibroso)²⁰.

2.1.4. ACEROS DE CONTENIDO MEDIO-ALTO EN CARBONO

Una vez conocidos los mecanismos de endurecimiento que intervienen en el límite elástico y en la resistencia a la tracción de los aceros, ha sido posible desarrollar expresiones empíricas para los casos de estructuras constituidas fundamentalmente por ferrita y perlita. En el caso de aceros α +p con contenidos medio-alto en carbono es conveniente utilizar las fracciones corregidas con un exponente que describe la contribución no lineal de cada una de las fases:

$$L.E = f_{\alpha}^{n} \sigma_{\alpha} + (l - f_{\alpha}^{n}) \sigma_{p} \qquad Ec. \ 2.13$$

El valor de n para el límite elástico y la resistencia a la tracción es n=1/3, lo que significa que la fracción de ferrita contribuye más que lo que la ley de mezclas predice¹.

La expresión más utilizada para el límite elástico es ⁶:

L.E =
$$f^{\frac{1}{3}} \left[35 + 58.5(\% Mn) + 17.4d^{-\frac{1}{2}} \right] + \left(1 - f^{\frac{1}{3}} \right) \left[178 + 3.85\lambda^{-\frac{1}{2}} \right]$$

+ 63.1(%Si) + 4.25(%N_f)^{1/2} (MPa)

siendo f la fracción volumétrica de ferrita, d el tamaño de grano de la ferrita en mm, λ el espaciado interlaminar de la perlita, también en mm, y N_f el nitrógeno libre. En esta expresión vemos como están incluidos los factores correspondientes a la solución sólida.

En el siguiente gráfico, Figura 2-11, aparece la influencia de los términos de esta expresión para distintos valores de perlita considerando constante el valor del resto de los parámetros microestructurales.



Figura 2-11. Aportación de los distintos términos en el Límite Elástico para distintas cantidades de perlita⁶.

De igual manera existe la expresión para la resistencia a la tracción ⁶

R.T =
$$f^{\frac{1}{3}} \left[246 + 1142(\%N_f)^{\frac{1}{2}} + 18.2d^{-\frac{1}{2}} \right]$$

+ $\left(1 - f^{\frac{1}{3}} \right) \left[719 + 3.56\lambda^{-\frac{1}{2}} \right] + 97(\%Si)$ (MPa) *Ec. 2.15*

siendo f la fracción volumétrica de ferrita, d el tamaño de grano de la ferrita en mm, λ el espaciado interlaminar de la perlita, también en mm, y N_f el nitrógeno libre.

Al igual que existen expresiones que ligan las propiedades de límite elástico y resistencia a la tracción con los parámetros microestructurales y la composición también existen relaciones empíricas que lo hacen con la temperatura de transición dúctil-frágil medida en un ensayo Charpy.⁶.

$$ITT = (1 - f_{\alpha}) \left[-335 + 5.6\lambda^{-\frac{1}{2}} - 13.3p^{-\frac{1}{2}} + 3.48x10^{6} t \right] + f_{\alpha} \left[-46 - 11.5d^{-\frac{1}{2}} \right] + 49(\%Si) + 762(\%N_{f})^{\frac{1}{2}}$$
 Ec. 2.16

En este caso la ITT viene dada en °C y se corresponde con la temperatura en la que el nivel de energía absorbida es de 27 J. p es el tamaño en mm de la colonia de perlita y t es el espesor de la lámina de cementita, también en mm. Al igual que en las expresiones anteriores d y s vienen dadas en mm.

En este caso hay dos nuevos factores que afectan a la temperatura de transición, como son el tamaño de la colonia de perlita y el espesor de la cementita. Al disminuir el espaciado de la perlita s disminuye también t lo que supone una disminución en el factor 3.48×10^6 t, pero también un aumento en el factor $5.6\lambda^{-1/2}$, con lo que tienen efectos contrarios en la ITT Por tanto existirá una combinación óptima de ambos para la misma ¹.

En ninguna de las anteriores expresiones se tiene en cuenta el endurecimiento por precipitación debido a elementos de microaleación. Para incluir este efecto se debe recurrir a expresiones que ligan el incremento del límite elástico con la fracción volumétrica y el tamaño de los precipitados²¹.

$$\Delta L.E = \left(\frac{5.9f^{1/2}}{X}\right) ln\left(\frac{X}{2.5 \times 10^{-4}}\right) \qquad Ec. \ 2.17$$

siendo X el tamaño de las partículas expresado en μ m y f la fracción volumétrica de las mismas.

La representación gráfica de estas expresiones son rectas en escala doblelogarítmica, como puede verse en la Figura 2-12. En estas rectas se aprecia como el efecto endurecedor crece al aumentar la fracción volumétrica de partículas. También lo hace, de manera muy notable, al disminuir el tamaño de las mismas. Si el tamaño de estas partículas es excesivo pierden la capacidad de endurecer la matriz.



Figura 2-12. Incremento del Límite Elástico para distintas fracciones y tamaños de partículas según la expresión de Ashby-Orowan.

2.1.5. MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Con todo lo anteriormente descrito se puede concluir con una serie de procedimientos para la mejora de las propiedades mecánicas de los aceros, tanto en lo referente a la resistencia como a la tenacidad.

Para mejorar la resistencia mecánica se puede optar por las siguientes opciones:

- 1. Aumentar la proporción de perlita mediante mayores contenidos en carbono.
- 2. Que estas sean lo más finas posibles, por ejemplo mediante enfriamientos acelerados que disminuyen la temperatura de transformación.
- 3. Desarrollar tamaños de grano y de colonias perlíticas lo más pequeñas posibles.
- 4. Añadir elementos que precipiten en la ferrita en forma de carburo o nitruro.

Si se quiere mejorar la tenacidad se propone:

- 1. Disminuir la proporción de perlita en favor de la ferrita, disminuir el contenido de carbono.
- 2. Conseguir estructuras lo más finas posibles.
- 3. Buscar el optimo entre el espaciado laminar de la perlita y el espesor de la cementita.
- 4. Eliminar del acero el N en solución sólida mediante aleación con elementos que precipiten en forma de nitruro.

Tal y como ya se a mencionado repetidas veces, de todos estos caminos el único que mejora tanto la tenacidad como la resistencia del acero es el afino del grano de ferrita o de bainita. Este se consigue a través de del afino del grano de austenita. Existen tres caminos habituales para conseguir el afino. El primero consiste en optimizar la temperatura a la que se produce la deformación en caliente y las últimas deformaciones aplicadas, de modo que haya el mayor número de posibles puntos de nucleación de ferrita. Un segundo camino es la adición de elementos microaleantes, Nb, Ti, V que anclen las juntas de grano y actúen como barreras para las dislocaciones mediante una precipitación fina y dispersa. Y por último el empleo de enfriamientos acelerados que al disminuir la temperatura de transformación afinen el grano ferrítico.

2.2. PRECIPITACIÓN

La precipitación es uno de los mecanismos más efectivos en el endurecimiento del acero. La presencia de partículas finas y dispersas por precipitación puede actuar de distinta forma, mejorando sustancialmente la resistencia del acero en función del tamaño de los precipitados. Las más pequeñas actúan como freno para el movimiento de las dislocaciones mientras que las de mayor tamaño anclarán las juntas de grano impidiendo el crecimiento de grano. Con el fin de entender estos efectos, es necesario comprender los factores que controlan la disolución de los carburos y nitruros que pueden formar los distintos elemento de aleación presentes en el material, así como su cinética de precipitación.

Las partículas de precipitados deben ser pequeñas y estar finamente dispersas. Si tras la precipitación se mantiene el material a temperaturas relativamente altas puede ocurrir que dichas partículas crezcan, generalmente las mas grandes a costa de las mas pequeñas, es el llamado proceso de *Ostwald Ripening*.

2.2.1. Solubilidad y Producto de Solubilidad en el Sistema Ternario Fe-M-X

A continuación se va a tratar la solubilidad de los elementos de aleación en austenita.

Los compuestos que forman estas partículas son metales M, y elementos intersticiales X, que serán el C y el N. Ambos formarán el compuesto MX a la temperatura T.

$$[M] + [X] \leftrightarrow (MX)$$
 Ec. 2.18

Donde [M] y [X] son las concentraciones del elemento metálico y el intersticial disueltos en austenita, respectivamente.

Se define el producto de solubilidad como :

$$k_s = [M] \cdot [X]^n \qquad Ec. \ 2.19$$

Donde n representa la cantidad de moles necesarios para la formación de un mol de compuesto MX (por ejemplo $V_4C_3 \equiv VC_{0.75} \Rightarrow n = 0.75$). Estrictamente [M] y [X] representan las fracciones molares, pero cuando se trata de pequeñas concentraciones se pueden aproximar al porcentaje en peso. El producto de solubilidad es constante a una temperatura dada.

La dependencia que este muestra con la temperatura viene dada por expresiones del tipo Arrhenius, siendo su forma general :

$$\log k_s = A - \frac{B}{T} \qquad \qquad Ec. \ 2.20$$

Donde A y B representan constantes para un compuesto determinado y T es la temperatura absoluta.

(MX)	A	В	Autores
TiN	0.32	8000	Matsuda y Okumura (1978) ²²
TiC	5.33	10475	Narita (1975) ²³
NbN	4.04	10230	Williams et al. $(1984)^{24}$
NbC	2.26	6770	Gladman et al. $(1977)^{25}$
VN	3.02	7840	*Roberts y Sandberg (1985) ²⁶
VC	6.72	9500	Narita (1975) ²³
AlN	1.03	6770	Galdman et al. $(1977)^{25}$

Tabla 3-I. Productos de solubilidad en austenita de algunos carburos y nitruros.

*Cuando el porcentaje de Mn en el acero es representativo (>0.5%) se hace uso de la siguiente expresión²⁷.

$$log k_s = 3.40 - \frac{8330}{T} + 0.12[\% Mn]$$
 Ec. 2.21

En la Figura 2-13 se muestra la variación con la temperatura de los productos de solubilidad de los precipitados propuestos en la Tabla 3-I.



Figura 2-13. Variación del producto de solubilidad de distintos precipitados con la temperatura.

En la gráfica puede observarse que los productos de solubilidad más bajos corresponden al TiN y los mas altos al VC. Ello implica que para tener un porcentaje importante de Ti disuelto en austenita hacen falta temperaturas elevadas. Como consecuencia, a temperaturas más bajas es el precipitado más estable. Otra característica importante a resaltar de la gráfica anterior es que los productos de solubilidad del nitruro de un elemento son menores que los del correspondiente carburo, lo que viene a decir que los nitruros son mucho más estables y precisan de temperaturas de disolución mayores que los carburos.

Se define la razón estequiométrica del compuesto MX_n como :

$$R_e = \frac{Peso\ Atómico\ de\ M}{n \cdot (Peso\ Atómico\ de\ X)} \qquad Ec.\ 2.22$$

Con las expresiones de la Tabla 3-I se puede definir la frontera entre la región monofásica (austenita) y la bifásica (austenita+MX) en un sistema ternario Fe-M-X tal y como se muestra en la Figura 2-14. En ella se puede observar como para unas cantidades de elementos M y X en la composición del acero y una temperatura dada, se pueden representar las cantidades disueltas y precipitadas de cada elemento.

Para cada temperatura el producto de [M] por [X] es igual al producto de solubilidad k_s . Cualquier composición situada a la izquierda o por debajo de la curva correspondiente al producto de solubilidad, existirá en equilibrio como una sola fase de austenita, es decir todo estará disuelto. Si por contra la composición se encuentra por encima o a la derecha, coexistirán ambas fases, austenita y precipitado MX.



Figura 2-14. Diagrama de solubilidad de un compuesto MX y cantidades disueltas y precipitadas de cada uno de los elementos.

Considérese la aleación definida por el punto P, la razón estequiométrica dada por la Ec. 2.22 es la recta que pasa por el origen. Es evidente que la aleación se encuentra en la zona bifásica (austenita+MX). Una composición estequiométrica se define como aquella cuya relación entre M y X es igual a la relación estequiométrica. Por el punto P pasa una paralela a la línea que marca la relación estequiométrica. La composición de la matriz viene dada por la intersección de esta recta y la curva correspondiente al producto de solubilidad.

Teniendo presente que el porcentaje total debe ser igual al porcentaje disuelto mas el precipitado:

$$M_T = M_d + M_p \qquad Ec. \ 2.23$$

$$X_T = X_d + X_p \qquad \qquad Ec. \ 2.24$$

Haciendo uso de expresiones ya utilizadas, Ec. 2.19 y Ec. 2.22, se tiene

$$k_{s} = M_{d} \cdot X_{d}^{n}$$

$$R_{e} = \frac{Peso \ Atómico \ de \ M}{n \cdot (Peso \ Atómico \ de \ X)} = \frac{P_{M}}{n \cdot P_{X}} = \frac{M_{p}}{X_{p}}$$

Donde P representa los pesos atómicos.

Luego

$$M_p = X_p \frac{P_M}{n \cdot P_X} \qquad Ec. \ 2.25$$

$$X_p = M_p \frac{nP_X}{\cdot P_M} \qquad Ec. \ 2.26$$

Dado que:

$$MX_n = f_w = X_p + M_p = M_p \frac{P_M + nP_X}{P_M}$$
$$MX_n = f_w = X_p + M_p = X_p \frac{P_M + nP_X}{nP_X}$$

Donde MX_n representa el % en peso. Simplificamos la notación introduciendo p y q siendo estos :

$$p = \frac{P_M}{P_M + nP_X}$$
$$q = \frac{nP_X}{P_M + nP_X}$$

Por lo que las Ec. 2.23 y Ec. 2.24 se escriben respectivamente como :

$$M_T = M_d + f_w p \qquad \qquad Ec. \ 2.27$$

$$X_T = X_d + f_w q \qquad \qquad Ec. \ 2.28$$

del producto de solubilidad es inmediato obtener

$$M_d = \frac{k_s}{X_d^n}$$

y de la Ec. 2.28

$$f_w = \frac{X_T - X_d}{q}$$

Sustituyendo en la ecuación Ec. 2.27 queda

$$M_T = \frac{k_s}{X_d^n} + p \frac{X_T - X_d}{q} \qquad Ec. \ 2.29$$

Tras operar se obtiene la siguiente ecuación :

$$p X_d^{n+1} - (p X_T - q M_T) X_d^n - q k_s = 0 \qquad Ec. \ 2.30$$

En el caso que n sea 1 o 2 la solución de la ecuación es sencilla. Si por el contrario se trata de un número no entero ha de recurrirse a resoluciones por métodos numéricos. Una vez conocida la incógnita X_d el resto de las concentraciones pueden determinarse usando las ecuaciones anteriormente planteadas.

Hay que destacar que la formación de precipitados estará limitada por uno o dos elementos, M y X, en todas aquellas aleaciones que no tengan una relación estequiométrica. Si se tiene que :

$$\frac{M_T}{P_M} \rangle \frac{X_T}{P_X}$$

Nos encontramos ante una situación de hiperestequiometria respecto al elemento X, es decir hay M en exceso y la precipitación durante el enfriamiento estará controlada por el contenido de X disuelto. Si la situación fuera la contraria la precipitación estaría controlada por la cantidad de M disuelto. Cuando el acero posee una composición tal que dispone de elementos libres disueltos en la austenita, éstos pueden dar lugar al engrosamiento de las partículas ya precipitadas.

La precipitación en los aceros puede tener lugar en la austenita, aunque ésta es extremadamente lenta incluso varias horas, pudiéndose acelerar por la aplicación de una deformación a altas temperaturas (precipitación inducida por deformación) tanto más cuanto mayor sea la deformación ²⁸. La generación de dislocaciones por deformación aporta gran número de sitios para la precipitación.

La precipitación también puede ocurrir durante la transformación. Esta precipitación retrasara la transformación haciendo que ésta se complete a temperaturas más bajas, generando una microestructura mas fina. Pero es la precipitación en ferrita la que produce un alto endurecimiento y es por tanto la deseable.

Otro factor que afecta la precipitación en austenita es la presencia de Mn. Este retarda la precipitación de los carbonitruros de Nb, del VN y del AlN. Este efecto se atribuye al descenso de la actividad del C debido a las adiciones de Mn^{29} .

2.2.2. MECANISMOS DE PRECIPITACIÓN

La disolución de carburos/nitruros a temperaturas elevadas, en el rango austenítico, ofrece una serie de opciones para la consiguiente reprecipitación a temperaturas más bajas. Estas son:

- Precipitación en austenita seguida de una reducción en temperatura, ya sea durante un enfriamiento lento, o durante un mantenimiento isotermo en el rango austenítico.
- Precipitación durante la transformación austenita-ferrita, donde la solubilidad disminuye de forma discontinua en la frontera entre ambas fases.
- Precipitación en ferrita como consecuencia de un enfriamiento acelerado.

2.2.2.1. PRECIPITACIÓN EN AUSTENITA

La precipitación de carburos/nitruros de los distintos elementos microaleantes es lenta en la austenita recristalizada o no-deformada, aunque se puede ver incrementada por efecto de la deformación.

La intensidad de los precipitados está controlada por la cantidad de deformación acumulada, que determina la densidad de dislocaciones y su distribución, y por el grado de sobresaturación determinadas por las relaciones de solubilidad-temperatura. Las dislocaciones, celdas de dislocaciones y fronteras de subgrano de gran ángulo generan gran cantidad de sitios para la precipitación, tanto mas rápida será cuanto mayor sea la deformación. La presencia de precipitados no disueltos consecuencia de una disolución parcial, acelerará la precipitación ya que estas partículas actúan como núcleos para la reprecipitación posterior.

Los efectos más importantes de la precipitación en austenita son:

- Retrasar la recristalización por la interacción con las dislocaciones y con las juntas de grano.
- Inhibir el crecimiento de grano por anclaje de las juntas.

2.2.2.2. PRECIPITACIÓN DURANTE LA DESCOMPOSICIÓN DE LA AUSTENITA

Se ha comprobado que esta precipitación tiene lugar de forma periódica en la intercara γ/α durante la transformación. Las partículas se forman en bandas paralelas a la intercara, siguiendo la dirección de la intercara incluso cuando esta cambia abruptamente de dirección. Por tanto se observarán distribuciones de precipitados en líneas tal y como se muestra en el esquema de la Figura 2-15.



Figura 2-15. Esquema de la precipitación en la intercara durante la descomposición de la austenita.

Las distintas morfologías de carbonitruros que pueden tener lugar dependerán esencialmente de la temperatura de transformación. En general los enfriamientos acelerados y la presencia de microaleantes bajan la temperatura de transformación, lo que lleva a una distribución fina de precipitados con un espaciado entre las líneas pequeño.

2.2.2.3. PRECIPITACIÓN EN FERRITA

Si se baja progresivamente la temperatura de transformación, ya sea por aumento del contenido de aleantes presentes en el acero o por enfriamientos acelerados, se llegará a una temperatura límite en la que la difusividad de los microaleantes es insuficiente para que la precipitación tenga lugar. Bajo estas circunstancias el microaleante permanece en solución sólida. Manteniendo la temperatura en el rango ferrítico, se observara una reacción de endurecimiento por precipitación, con los carburos y nitruros precipitando tanto en la matriz como en las dislocaciones.

2.3. ENGROSAMIENTO DE PARTICULAS (OSTWALD RIPENING)

Se entiende por proceso de *Ostwald ripening* el crecimiento selectivo de algunas partículas de segunda fase, normalmente las grandes, a costa de otras partículas del mismo tipo, generalmente las más pequeñas, mediante la disolución progresiva de éstas hasta su completa desaparición. Durante este proceso no hay cambio sustancial del contenido de soluto en la matriz.

Este proceso juega un papel muy importante en los tratamientos a alta temperatura de aceros microaleados, ya que aquellas partículas de segunda fase que hayan quedado sin disolver pueden sufrir de un proceso de engrosamiento por ripening, pudiendo llegar a perder su efecto inhibidor del crecimiento de grano.

Al igual que en el crecimiento de grano, el proceso de Ostwald ripening, supone una importante reducción de energía. Durante el crecimiento de grano es la energía de junta de grano la que disminuye, mientras que en el engrosamiento de los precipitados es la energía de la intercara matriz-precipitado la que disminuye. Mientras que en el caso de crecimiento de grano en todo momento hay un contacto entre los granos vecinos, en el proceso de Ostwald las partículas están separadas por una determinada cantidad de matriz.

Por tanto la cuestión que se plantea es como una partícula pequeña rodeada de fase matriz tiene "*conocimiento*" de donde hay otra más grande y viceversa¹.

La respuesta esta en la ecuación de Gibbs-Thomson, Ec. 2.31 que relaciona la solubilidad local de la intercara partícula-matriz con el tamaño de la partícula.

$$ln\left(\frac{S_r}{S}\right) = \frac{2 \cdot \Omega \cdot \sigma}{R \cdot T \cdot r} \qquad Ec. \ 2.31$$

Donde S_r representa el contenido de soluto en equilibrio con una partícula de radio r, S solubilidad real en equilibrio (partícula de tamaño ∞), Ω es el volumen molar del precipitado, σ la energía asociada a la intercara partícula-matriz, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

La formulación se ha hecho llevando a cabo una serie de suposiciones que aunque no sean necesarias para la validez de la ecuación simplifican sobremanera la matemática de la expresión. Las citadas hipótesis son :

- Los precipitados son esféricos.
- La energía asociada a la intercara es independiente de las relaciones de orientación entre la partícula y la matriz, así como de la orientación de la intercara propiamente dicha.
- La energía asociada a la intercara es constante.

De la Ec. 2.31 se deduce de forma inmediata que una partícula pequeña dará un alto nivel de soluto en la matriz cercana a la superfície, mientras que una

más grande dará niveles inferiores. En ausencia de partículas infinitamente grandes el nivel medio de soluto en la matriz estará entre ambas situaciones. De esta forma el flujo de soluto tendrá lugar entre las zonas de alta concentración (partículas pequeñas) a las zonas de menor concentración (partículas grandes).

La difusión de soluto de las zonas cercanas a las partículas pequeñas llevará a romper el equilibrio local descrito por Gibbs. Para restablecer dicho equilibrio la partícula comenzará a disolverse. Se trata de un proceso de difusión y disolución continuo que llevará a hacer desaparecer las partículas más pequeñas. La difusión a zonas donde la concentración de soluto es más pequeña llevará a una supersaturación local seguida de una precipitación y crecimiento de la partícula para restablecer el equilibrio descrito por Gibbs-Thomson.

Al aumentar el tamaño disminuye el equilibrio local de soluto en la matriz, y de nuevo, el ciclo de difusión y precipitación da lugar al crecimiento estable de la partícula. Esto llevará a situar a algunas de las partículas que han crecido en la categoría de *pequeñas* por lo que empezarán a disolverse.

En la Figura 2-16 se muestra el camino de la difusión, aunque no muestra adecuadamente la complejidad de una serie de partículas tridimensionales de distintos tamaños.



Figura 2-16. Camino efectivo de la difusión cuando partículas de distinto tamaño muestran distintas concentraciones. a)Mecanismo controlado por la intercara. b) Controlado por difusión con gran espaciado entre partículas. c) Controlado por difusión con espacio entre partículas pequeño.

Para los aceros microaleados, el proceso de *Ostwald ripening* esta controlado por difusión. Dada la baja fracción volumétrica de partículas de segunda fase presente en estos aceros, es razonable asumir que el espaciado entre partículas es grande respecto a su tamaño.

Bajo condiciones de control por difusión la velocidad a la que cambia el radio de una partícula viene dado por la expresión³⁰ :

$$\frac{dr}{dt} = D \cdot \Omega \left(\frac{dc}{dx}\right)_r \qquad Ec. \ 2.32$$

Donde D es el coeficiente de difusión del soluto y $(dc/dx)_r$ es el gradiente de concentración en la superficie de una partícula de radio r. Una de las soluciones mas rigurosas presentadas a la integración de la Ec. 2.32, es la dada por Wagner ³⁰.

$$r^{3} - r_{o}^{3} = \frac{8DS\Omega\sigma}{9RT}t$$
 Ec. 2.33

Donde S es la concentración de soluto en equilibrio con la matriz.

Hay que tener en cuenta una serie de aspectos cualitativos :

• Los coeficientes de difusión de los solutos intersticiales (N y C) son mayores que los de los solutos substitucionales. Por tanto la velocidad del flujo de difusión de los microaleantes será el que controle el proceso de *ripenin*g de los precipitados.

El coeficiente de difusión D, para una temperatura dada viene dado por

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \qquad Ec. \ 2.34$$

Donde D_0 es una constante, Q es la energía de activación para la difusión, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

• El flujo de difusión de un soluto dependerá del producto de D por S. Por tanto la concentración S es de suma importancia para la velocidad de engrose. Ambos, D y S, muestran una fuerte dependencia con la temperatura y estos serán factores determinantes en la dependencia con la temperatura de la velocidad de engrosamiento de las partículas.

• Como $k_s = M_d \cdot X_d$ a una temperatura dada es constante, una forma de reducir la velocidad de crecimiento, consiste en aumentar el contenido de C y/o N, así M_d debe disminuir para mantener el valor de K_s a esa temperatura.

• Ante similares coeficientes de difusión para distintos elementos microaleantes, es lógico esperar que las velocidades de crecimiento mas lentas las den aquellos que presenten los productos de solubilidad mas bajos. En este sentido es el TiN el que presenta la velocidad de crecimiento mas lenta.

2.4. ANCLAJE DE JUNTAS DE GRANO MEDIANTE PARTÍCULAS

La esencia del control del tamaño de grano es prevenir la migración de sus fronteras. Esto puede conseguirse mediante la segregación de soluto a la junta de grano, lo que introduce una fricción en el movimiento de la junta (efecto relativamente pequeño), o bien mediante la presencia de partículas en la frontera que disminuyen el área de junta de grano y por tanto la energía total asociada a ésta.

En este último efecto, una pequeña porción de área de junta desaparece cuando ésta intersecta una partícula, Figura 2-17. Si la partícula es esférica la situación de mínima energía se da cuando se intercepta de forma diametral la partícula. Zener definió la fuerza de pinning, p, para separar la matriz de la partícula, como:

$$p = \pi r \gamma$$
 Ec. 2.35

donde r es el radio de la partícula y γ es la energía superficial de la frontera. A medida que la frontera, respondiendo a las fuerzas impulsoras que la hacen crecer, intenta moverse mas allá de la partícula, la necesidad de crear una nueva área de frontera hace que se distorsione tal y como se muestra en la Figura 2-17. La distorsión que sufre respecto a su situación inicial, rígida y plana, disminuye inversamente proporcional a la distancia de la partícula. Se llegara a una situación en la que la frontera alcanza un aumento en área (en energía) que la permita desanclarse de la partícula. El nuevo área generado por desanclarse de la partícula es suministrado por la disminución en distorsión.



Figura 2-17. Anclaje de una junta de grano por partículas de segunda fase.

En el caso de partículas distribuidas aleatoriamente se tiene que la fuerza de anclaje viene dada por

2-42

$$P = \frac{3f\gamma}{2r} \qquad \qquad Ec. \ 2.36$$

Donde f es la fracción volumétrica de partículas.

La energía que hace que el grano crezca es

$$-\frac{2\gamma}{R}$$
 Ec. 2.37

siendo R el tamaño de grano de la matriz.

En el momento en que la suma de ambas fuerzas sea nula estaremos en la situación límite entre el crecimiento del grano y el anclaje total del mismo. Bajo estas condiciones se tiene

$$R = \frac{4r}{3f} \qquad \qquad Ec. \ 2.38$$

Que es la expresión propuesta por Zener.

En la Figura 2-18 queda reflejada la influencia de distintos microaleantes así como la temperatura a la que austenita comienza a crecer por falta de anclaje de partículas precipitadas en su junta.



Figura 2-18. Efecto de diferentes elementos de aleación en el crecimiento del grano de austenita y temperatura de crecimiento de grano para aceros HSLA.

Existe por tanto una relación directa entre la temperatura a la que los precipitados se disuelven, perdiendo su efecto inhibidor, y aquella a la que el grano austenítico comienza a crecer. De la anterior gráfica se deduce que los aceros microaleados con V muestran temperaturas de crecimiento en torno a los 1000°C, próxima a la de disolución de los precipitados de vanadio. Para aceros con Al o Nb la temperatura aumenta hasta los 1100°C y 1150°C respectivamente. Los aceros C-Mn por no tener ningún precipitado que impida el crecimiento de grano muestran un comportamiento de crecimiento continuo. Son los aceros al Ti los que mayor temperatura de crecimiento presentan, superiores a los 1250°C.

Aunque posteriormente han sido desarrollados modelos más sofisticados, el propuesto por Gladman³¹ tiene especial interés ya que introduce el tamaño de partícula crítico, por encima del cual las fronteras de grano no permanecen fijas y tiene lugar el crecimiento del grano:

$$\mathbf{r}_{c} = \frac{\mathbf{6} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{f}}{\pi} \cdot \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z}\right)^{-1} \qquad Ec. \ 2.39$$

 $\label{eq:cond} \mbox{Con } r_c \mbox{ como radio critico de las partículas y } Z \mbox{ el factor de heterogeneidad } del tamaño de grano.$

Todos los modelos que existen al respecto coinciden en afirmar que la mayor efectividad en el anclaje de las juntas de grano se logra con una fracción volumétrica grande de partículas lo mas finas posibles, Figura 2-19.



Figura 2-19. Efecto de la fracción volumétrica y el tamaño en el grano austenítico.

Por tanto el control de grano durante el precalentamiento estriba en la presencia de suficientes partículas finas de segunda fase, las cuales no solo deben resistir la disolución sino que además engrosarán poco por Ostwald ripening.

La disolución parcial de partículas de segunda fase puede dar lugar al crecimiento anormal ^{32,33} de la austenita, por la perdida de su efectividad en el anclaje.

El crecimiento de grano se alcanza antes de llegar a la temperatura de disolución de los precipitados y tiene lugar cuando los precipitados alcanzan un tamaño critico r_c dado por la Ec. 2.39.

Un modelo que permite una estimación de la temperatura de crecimiento de grano (GCT) fue propuesto por Gladman y Pickering³⁴. Tal y como puede apreciarse en la Ec. 2.39 un aumento de la temperatura hace que las partículas que anclan las juntas comiencen a disolverse, disminuyendo r_c . Pero

aumentando la temperatura o el tiempo provoca un engrose de los precipitados. Al alcanzar ciertas temperaturas, r es mayor que r_c y las fronteras de grano se desanclan de los precipitados, comenzando el proceso de crecimiento. La temperatura a la que $r \ge r_c$ se denomina temperatura de crecimiento de grano, 2-3. La cinética de crecimiento de precipitados queda descrita por la expresión de Wagner, Ec. 2.33.



Figura 2-20. Modelo para la predicción de la temperatura de crecimiento de grano (GCT).

Respecto a la GCT pueden hacerse los siguientes comentarios:

- La GCT es siempre menor que la temperatura de disolución de las partículas responsables del anclaje de las juntas de grano. La GCT aumentará cuando exista un máximo en la fracción volumétrica de partículas de anclaje.
- Al aumentar la velocidad de crecimiento de las partículas, siendo constantes otros factores, el tamaño crítico es alcanzado a menor temperatura luego la GCT es menor.

Se ha comentado que una elevada fracción volumétrica de partículas de anclaje de reducidas dimensiones, disminuye el tamaño de grano. Pero las fronteras de grano pueden moverse incluso a temperaturas inferiores a la GCT si los precipitados crecen, lo que provoca el crecimiento del grano. En general, cuanto más alta sea la GCT, más estable es el tamaño de grano por debajo de ésta, ya que una elevada temperatura de crecimiento de grano es debida a la existencia de partículas termodinámicamente estables y poco solubles a altas temperaturas (partículas que engordarán despacio y darán tamaños de grano estables y bajas movilidades de juntas de grano por debajo de la GCT).

Para lograr controlar el tamaño de grano, la composición del acero debe ser elegida de tal forma que las partículas que van a anclar la junta de grano se formen a la temperatura más baja posible ya que esto dará como resultado un tamaño de partícula pequeño.

2.5. METALURGIA FISICA DE LA DEFORMACIÓN EN CALIENTE

La simulación a escala de laboratorio de los procesos de deformación permite estudiar con todo detalle la estructuras desarrolladas durante la propia deformación como consecuencia directa de los distintos procesos operantes durante la misma, fenómenos de ablandamiento dinámicos, o su posterior evolución tras la deformación, procesos estáticos.

Cuando un material es conformado plásticamente los granos se deforman en la dirección del flujo plástico. Se generan dislocaciones que se van agrupando en configuraciones o muros tridimensionales: estructura celular. Si se da tiempo y temperatura suficientes estas estructuras tienden a un mayor grado de perfección por la anulación de las dislocaciones de signo contrario, formándose una estructura de subgranos. Por tanto la característica fundamental de este proceso de ablandamiento reside en que todos los cambios microestructurales que tiene lugar lo hacen en el interior del grano sin que las juntas experimenten cambios detectables. Si al material se le confiere más energía, temperatura o deformación, el ablandamiento que acusa es mayor, pudiéndose llegar a recuperar las características mecánicas del material sin deformar. Un examen detallado de los cambios que acontecen en el material permitiría comprobar la presencia de pequeños núcleos de material prácticamente libre de dislocaciones. Estos núcleos irán creciendo a costa del material deformado. La estructura de granos deformados dará paso a una estructura de pequeños granos equíaxicos.

Durante la deformación en caliente y dependiendo de la reducción que se esté aplicando, se dan de forma simultánea la deformación y los procesos de ablandamiento como son la restauración, e incluso en algunos materiales, la recristalización. Estos procesos se denominan *dinámicos*, dado que tienen lugar al mismo tiempo que la deformación.

Tras el conformado en caliente, si no se enfría inmediatamente el material, éste restaurará y/o recristalizará con el objeto de eliminar energía, dado que la estructura de dislocaciones inducida por el propio proceso de deformación lo hace termodinámicamente inestable. Estos fenómenos reciben el nombre de *restauración y recristalización estáticas*, respectivamente.

Cuando la recristalización ha finalizado, puede tener lugar el crecimiento de grano para reducir la energía asociada a las juntas.

Tradicionalmente, se han asociado los procesos de restauración y recristalización a la deformación en frío: un material endurecido por deformación experimenta, tras sufrir la acción de estos fenómenos, un ablandamiento que conduce a una recuperación total o parcial de las propiedades anteriores a la deformación.

En este apartado se van a tratar los procesos de ablandamiento estático que pueden tener lugar en los intervalos entre deformaciones, ya que el fenómeno de la recristalización estática juega un papel fundamental en el presente trabajo ^{1, 40, 42, 35, 36}.

2.5.1. RESTAURACIÓN ESTÁTICA

Los cambios microestructurales producidos por la restauración estática son pequeños, aunque puede ayudar a la recristalización estática proporcionando lugares para la nucleación de nuevos granos recristalizados. La restauración estática también conlleva cierto ablandamiento, ablandamiento que puede detectarse si se aplica una segunda deformación después del final de la primera y tras un periodo de espera. Ahora bien, para los rangos de deformación comúnmente empleados en una pasada de laminación, el efecto de la restauración estática en la reducción del nivel de tensión, es muy pequeño. Esto quiere decir que generalmente los fenómenos de restauración estática de las microestructuras inducidas en la deformación en caliente, revisten poca importancia.

2.5.2. RECRISTALIZACIÓN ESTÁTICA

Tras la deformación del material, si éste se mantiene a temperaturas elevadas, tiene lugar la recristalización estática. Se pueden distinguir dos casos:

- Si la deformación aplicada está por debajo del valor de deformación crítico necesario para que se produzca la recristalización dinámica, ε_c, tiene lugar la llamada recristalización estática.
- Si la deformación aplicada supera el valor crítico y por tanto se produce recristalización dinámica, la recristalización que acontece tras la deformación se denomina *metadinámica*.

Los granos recristalizados nuclean preferentemente en las antiguas juntas de grano de austenita; a medida que el proceso avanza tiene lugar una nucleación limitada en el interior de los granos, en regiones con alta deformación; como pueden ser las bandas de deformación, posteriormente,

crecen a expensas del material deformado hasta que éste es sustituido totalmente por una nueva estructura de granos libres de defectos.

La evolución que experimenta la fracción de material recristalizado respecto al tiempo de permanencia a la temperatura de recristalización, se ajusta a una ecuación de tipo Avrami:

$$X = I - exp\left[-\beta \cdot t^{k}\right] \qquad \qquad Ec. \ 2.40$$

Donde X representa la fracción recristalizada, t es el tiempo, k es una constante que toma valores entre 1 y 2 y $\beta \equiv f(Z, T_{rex}, D_0, \varepsilon)$ es una función del parámetro Z (Zener-Hollomon), de la temperatura, del tamaño de grano inicial D₀ y de la deformación aplicada ε .

A su vez el parámetro de Zener-Hollomon viene dado por la expresión:

$$Z = \dot{\varepsilon} \cdot exp\left[\frac{Q_{def}}{R \cdot T}\right] \qquad \qquad Ec. \ 2.41$$

siendo $\dot{\varepsilon}$ la velocidad de deformación (s⁻¹), Q_{def} la energía de activación para la deformación (J/mol), R la constante de los gases (J/mol·K) y T la temperatura absoluta (K).

El tiempo necesario para la recristalización de una fracción volumétrica X de material, t_X , es función de los parámetros que caracterizan el proceso de conformado (Z y ε), de la temperatura de recristalización (T_{rex}), y del tamaño de grano de partida (D₀):

$$t_X \equiv f\left(Z, T_{rex}, D_0, \varepsilon\right)$$

Los factores que controlan la recristalización son :

- Deformación : la energía almacenada en forma de aumento de área de junta de grano, celdas de dislocaciones, cluster de dislocaciones y subgranos proporcionan la energía impulsora para la recristalización. Por tanto un aumento en la deformación llevará a un aumento de esta energía y como consecuencia a procesos más rápidos.
- *Temperatura*: tanto el proceso de nucleación como el de crecimiento son procesos térmicamente activados. Un aumento en la temperatura lleva a mayores velocidades de recristalización.
- Velocidad de deformación : La velocidad de generación de defectos, responsables del almacenamiento de la energía, proviene del equilibrio entre el endurecimiento por deformación y del proceso de relajación. Así una velocidad de deformación alta proporciona una alta energía almacenada para una deformación plástica dada. El efecto del la velocidad de deformación esta incluido en el parámetro de Zener-Hollomon.
- Tamaño de grano previo: la nucleación de granos recristalizados esta generalmente asociada a las juntas de grano previas. Una microestructura de partida fina aumentará la velocidad de nucleación y por tanto acelerará la recristalización.

El modelo propuesto por Sellars para la cinética de la recristalización estática está basado en la ecuación de Avrami e incorpora una constante de tiempo empírica, $t_{0.5}$. Así, puede expresarse mediante la ecuación³⁷:

$$X = 1 - exp\left[-0.693 \cdot \left(\frac{t}{t_{0.5}}\right)^n\right] \qquad Ec. \ 2.42$$

siendo:

$$t_{0.5} = A \cdot \varepsilon^{p} \cdot D_{0}^{q} \cdot Z^{r} \cdot exp\left[\frac{Q_{rex}}{R \cdot T}\right] \qquad Ec. \ 2.43$$

y con $t_{0.5}$ tiempo necesario para que recristalice el 50 % del material, A, p, q, r representan distintas constantes dependientes del material y Q_{rex} energía de activación para la recristalización (J/mol).

Por otra parte, el *tamaño de grano recristalizado*, es decir, el tamaño de grano al término del proceso de recristalización, depende de:

- La energía almacenada durante la deformación, caracterizada por el parámetro de Zener-Hollomon y la deformación, Z y ε.
- La densidad de posibles lugares de nucleación, tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de grano de partida, D₀.

La influencia de estos parámetros en el tamaño de grano recristalizado se puede plantear de la forma que se muestra a continuación ³⁸:

$$d_{rex} = C \cdot \varepsilon^{-f} \cdot Z^{-g} \cdot D_0^{\ h} \qquad Ec. \ 2.44$$

Donde d_{rex} es el tamaño de grano recristalizado y C, f, g, h son constantes dependientes del material

Particularizando, para deformaciones inferiores a ε_c (valor de deformación estática a partir del cual comienza la recristalización dinámica) y aceros C-Mn, los valores propuestos para las diversas constantes son: C = 0.35 ÷ 0.83, f = 1, g = 0, h = 0.67; es decir:

$$\mathbf{d}_{\text{rex}} = \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}^{-1} \cdot \mathbf{D}_0^{0.67}$$

Se deduce que el tamaño de grano recristalizado será tanto menor cuanto mayor sea la deformación aplicada al material y menor sea el tamaño de grano de austenita de partida. Análogamente, la velocidad del proceso de recristalización aumenta al disminuir el tamaño de grano inicial, ya que al incrementar el área de junta de grano por unidad de volumen se incrementa el número de lugares posibles de nucleación de granos recristalizados. Por último puede darse un proceso de crecimiento del grano recristalizado: consumida la totalidad del material deformado y concluido el proceso de recristalización, si la microestructura resultante se mantiene a una temperatura suficientemente elevada, el material recristalizado puede disminuir más su energía presentando una menor superficie de grano por unidad de volumen.Esto lo consigue aumentando el tamaño de grano. Ahora bien, en aceros C-Mn-Nb a temperaturas por debajo de 1100 °C, el crecimiento de grano es despreciable ³⁹, así como en aceros con una fina dispersión de precipitados de TiN ³⁸.

2.5.3. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN: Retraso en la Recristalización

La presencia de elementos microaleantes, tales como el Nb, el Al, el Ti y el V retrasan la recristalización. La presencia de precipitados no disueltos de estos elementos llevará a un tamaño de grano previo a la deformación pequeño, con el consiguiente efecto sobre la cinética de recristalización. Además si su distribución es fina y dispersa, la interacción con las dislocaciones y las juntas de grano durante la migración de las mismas retrasarán la recristalización. Si se encuentran en solución retrasaran la recristalización por el efecto "drag" que estas ejercen en las fronteras recristalizadas. Pero el efecto retardador mas importante se consigue cuando estos elementos en solución precipitan durante la deformación, anclando las juntas y pudiendo llegar incluso a la inhibición total de la recristalización. La aplicación práctica más importante de este fenómeno es la laminación controlada de aceros, en la que la precipitación de carbonitruros inducida por deformación tiene lugar a temperaturas elevadas, de forma que los tiempos de comienzo de recristalización se vuelven tan largos que la recristalización de la austenita no tiene lugar entre las pasadas de laminación, acumulándose la deformación⁴⁰.

Así, se define la *temperatura de no recristalización* como la temperatura por debajo de la cual el material no recristaliza o sólo lo hace de forma parcial. En la Figura 2-21⁴¹ se muestra la influencia de la concentración de diversos elementos de aleación en la citada temperatura.



Figura 2-21. Influencia de la concentración y tipo de elemento microaleante en la temperatura de no recristalización⁴¹.

Puede observarse cómo el niobio es el elemento más efectivo en el retraso de la recristalización obteniéndose elevados valores de T_{nr} con pequeñas cantidades de elemento de aleación. También el titanio tiene un efecto inhibidor de la recristalización, aunque en un rango de temperaturas menor. Por último, tanto el aluminio como el vanadio presentan un comportamiento parecido al del titanio pero a más baja temperatura⁴².

La interacción entre la recristalización y la precipitación tradicionalmente se ha explicado mediante la ayuda del diagrama RPTT (Recristalización Precipitación Temperatura Tiempo) donde se representan las curvas correspondientes a las cinéticas de recristalización y precipitación. En la Figura $2-22^{43}$ se muestra un diagrama de este tipo, en él se marcan tres temperaturas designadas por T_o, T['] y T_r que corresponden a:

*T*_o: Temperatura de disolución de los precipitados.

T: Temperatura por debajo de la cual tiene lugar la recristalización y la precipitación.

 T_r : Temperatura por debajo de la que la precipitación tiene lugar antes de la recristalización.



Figura 2-22. Diagrama RPTT (Recristalización Precipitación Temperatura Tiempo) en el que se muestra la interacción entre la precipitación y la recristalización⁴³.

Tal y como propusieron Hansen y colaboradores, se pueden distinguir tres estados o zonas diferentes según sea la interacción entre la precipitación y la recristalización ^{42, 43, 44}:

<u>Zona I</u>: (T₀ >T>T'). Tras austenizar por encima de T₀, cuando se mantiene isotérmicamente a una temperatura T, la recristalización se completa antes de que la precipitación tenga lugar. La recristalización esta controlada por la cantidad y tipo de elementos en solución. Como la precipitación tiene lugar en una austenita totalmente recristalizada, fina, la precipitación se acelera pasando de P_s (precipitación en una austenita no-deformada y grosera) a P_s^d.

<u>Zona II</u>: (T'>T>T_r). Aunque la recristalización precede a la precipitación ésta tiene lugar antes de que se complete la recristalización. Se observa una aceleración de la precipitación por la presencia de una subestructura deformada en la austenita parcialmente recristalizada. La recristalización comienza en R_s y finaliza en R_f^p.

<u>Zona III</u>: (T_r>T). La recristalización del material esta precedida de la precipitación. La fuerza de anclaje, debida a los precipitados, es suficientemente elevada como para retardar la recristalización Ahora tanto el comienzo como el final del proceso se ven retrasados (R_s^p , R_f^p).

2.6. EFECTO DEL VANADIO EN ACEROS DE CONTENIDO MEDIO/ALTO EN CARBONO.

Uno de los elementos de aleación más empleados en los aceros de alta resistencia y baja aleación de contenido en carbono medio-alto, es el vanadio (solo o combinado). Entre los efectos que el vanadio puede producir, se encuentran:

- Endurecimiento por precipitación (aumento de la resistencia).
- Retraso en la recristalización.
- Obtención de finas estructuras de transformación con buenas propiedades mecánicas.

Al igual que ocurre en el caso de otros aceros microaleados, en los aceros al vanadio la temperatura de precalentamiento tiene una marcada influencia en el comportamiento de recristalización del material. Así ^{45, 46, 47}:

- Una temperatura de precalentamiento elevada, por encima de la temperatura de solución de los nitruros de vanadio, proporciona un alto valor de T_{nr} debido al efecto del aumento de la cantidad de soluto disponible para la precipitación y por tanto, a la sobresaturación a temperaturas de trabajo más bajas.
- A temperaturas medias, una proporción de los precipitados puede quedar sin disolver en la austenita, provocando la disminución tanto de la sobresaturación, como del volumen de partículas reprecipitadas en las dislocaciones y/o en las fronteras de subgrano, a una temperatura dada. Es precisamente la menor sobresaturación y la disponibilidad de lugares para la precipitación fuera de las dislocaciones (precipitados no disueltos, por ejemplo nitruros de aluminio) lo que puede debilitar el efecto retardador de la precipitación.
- A bajas temperaturas de precalentamiento, por debajo de la temperatura de disolución de los carbonitruros de vanadio, la existencia de una fina dispersión de este tipo de precipitados, puede retardar seriamente el proceso de recristalización.

Ahora bien, en cuanto al tamaño de grano de austenita se refiere, hay que tener presente que la temperatura a la que comienza a crecer, coincide con la temperatura de disolución de los precipitados. Lógicamente un tamaño de grano de austenita de partida grosero, puede conllevar una serie de desventajas posteriores (tamaño de grano recristalizado grande, estructura de transformación grosera), lo que a su vez puede desembocar en unas propiedades mecánicas finales malas ^{45, 48}. Según esto, no sería recomendable el empleo de temperaturas de precalentamiento que disuelvan las partículas responsables del anclaje de las juntas de grano de austenita. Esto ha conducido a que en muchas aplicaciones industriales se utilicen aceros al Ti-V, asignándole al Ti el efecto controlador del tamaño de grano de austenita.

2.7. REFERENCIAS

- ¹ T. GLADMAN. The Physical Metallurgy of Microalloyed Steels. The Institute of Materials 1997, p 34.
- ² F. B. PICKERING. Towards Improved Toughness and Ductility. Climax Molybdenum Co. Symp., Kyoto, 1973, p. 9.
- ³ F. B. PICKERING Y T. GLADMAN. Iron and Steel Inst. Spec. Rep. Nº 81, 1963, p. 10.
- ⁴ E. O. HALL. Proc. Phys. Soc., 1951, 64B, p. 747.
- ⁵ N. J. PETCH. Journ. Iron Steel Inst. 1953, 174, p. 25.

⁶T.GLADMAN, I.D MCIVOR Y F.B. PICKERING. JISI. 1972, 210, p. 916.

⁷ L.M. BROWN Y R.W. HAM. "Strengthening Methods in Crystals". Ed. A.Kelly and R.B. Nicholson, 1971, Elsevier, p.9.

⁸ E. OROWAN. Internal Stresses in Metals and Alloys, Institute of Metals, London, 1948, p.451.

⁹ F. B. PICKERING. "Physical Metallurgy and the Design of Steels"; Applied Science Publishers Ltd., 1978.

¹⁰ W. CARRINGTON ET AL. Proc. Roy. Soc. 1960, A259, p.203.

¹¹ A. S. KEH. Direct Observations of Imperfections in Crystals. Interscience. 1962. p.213.

¹² J. F. KNOTT. Proceedings of a NATO Advances Research Institute on Atomistic of Fracture. Plenum Press. 1981, p. 209.

¹³ C. J. MCMAHON Y M. COHEN. Acta Metall. 1965, 13, p. 591.

¹⁴ M.A LINAZA, J.L. ROMERO, J.M. RODRÍGUEZ-IBABE Y J.J. URCOLA, Script. Met. and Mat. 1993, 29, p. 451.

¹⁵ M.A. LINAZA, J.L. ROMERO, J.M. RODRÍGUEZ-IBABE Y J.J. URCOLA. Script. Met. and Mat. 1993, 29, p. 1217

¹⁶ M.A. LINAZA, J.L. ROMERO, J.M. RODRÍGUEZ-IBABE Y J.J. URCOLA. Proceedings of the Conference: "36th Mechanical Working and Steel Processing", Ed. P.A. Warrendale, Publ. Iron and Steel Society, 1995, p. 483.

¹⁷ M.A. LINAZA, J.L. ROMERO, J.M. RODRÍGUEZ-IBABE Y J.J. URCOLA. Script. Met. and Mat., 1995, 32, p. 395.

¹⁸ M.A. LINAZA, J.L. ROMERO, J.M. RODRÍGUEZ-IBABE Y J.J. URCOLA., "36th Mechanical Working and Steel Processing Conference", ISI ,1995b, p. 483.

¹⁹ K. W. BURNS Y F. B. PICKERING. Journ. Iron Steel Inst., 1964, 202, p. 899.

²⁰ "Transformaciones de Fase y Tratamientos Térmicos", Curso organizado por CEIT y ESII, San Sebastián, 1995.

²¹ M. F. ASHBY. Oxide Dispersion Strengthening. Eds. G. S. Ansell, T. D. Cooper y F. V. Lenel, Gordon and Breach, New York, 1958, p. 143.

²² S. Matsuda y N. Okumura. ISIJ, 1978, 18, p. 198.

²³ K. NARITA. ISIJ, 1975, 15, p. 145.

²⁴ D.B. WILLIAMS, D.E. NEWBURY, J.I. GOLDSTEIN Y C.E. FIORI. "J. Microscopy 136", 1984, p. 209. ²⁵ T. GLADMAN, D. DULIEU Y I.D MCIVOR. Proceedings of the International Symposium:
"Microalloying 75", Ed. M. Korchynsky, Nueva York: Union Carbide Corporation, 1977, p. 25.

²⁶ W. ROBERTS, A. SANDBERG. Report No. IM-1489, Stockholm: Swedish Institute for Metals Research, 1985.

²⁷ K.J. IRVINE, F.B. PICKERING Y T. GLADMAN. Journ. Iron Steel Inst., 1967, 205, p. 161.

²⁸ T. HOOGENDORN Y M. J. SPANRAFT. Microalloying' 75. M. Korrchynsky, ed. Union Carbide Corporation. New York, 1977, p. 75.

²⁹ S. KOYANA, T. ISHII Y K. NARITA. J. Japan Inst. Metals. 1971, 35, p. 1098

³⁰ C. WAGNER. Z.Electrochemie, 1961, 65, p.243.

³¹ T. GLADMAN. Proc. Roy. Soc., A. 1966, 294, p. 298.

³² J.M Cabrera, A. Al. Omar y J.M Prado. J. Mater. Sci. 1996, 31, p. 1303.

³³ J.M Cabrera, A. Al. Omar y J.M Prado. Z. Metallkd. 1998, 89, p. 47.

³⁴ T. GLADMAN Y F.B. PICKERING. J. Iron Steel Inst. London. 1967, 205, p. 653.

³⁵ J.J URCOLA Y M. FUENTES. Rev. Metal. 1980, 16, p. 263.

³⁶ J.J URCOLA Y M. FUENTES. Rev. Metal. 1981, 17, p. 9.

³⁷ P.D. HODGSON Y R.K GIBBS. ISIJ, 1992, 32, p. 1329.

³⁸ J.H. BEYNON Y C.M. SELLARS. Proceedings of the International Conference on: "High Strength Low Alloy Steels", Eds. D.P. Dunne y T. Chandra, Australia, 1984, p. 142.

³⁹ C.M SELLARS. "Hot Working and Forming Processes", The Metals Society, Londres, 1980, p. 3.

⁴⁰ "Mejora de la Competitividad de los Aceros Mediante Microaleación y Tratamientos Termomecánicos", Curso organizado por CEIT y ESII, San Sebastián, 1996.

⁴¹ T. SIWECKI, A. SANDBERG, W. ROBERTS Y R. LAGNEBORG. Proceedings of the Conference: "Thermomechanical Processing of Microalloyed Austenite", Eds. A.J. DeArdo, G.A. Ratz, P.J. Wray, TMS-AIME, Warrendale, 1982, p. 163.

⁴² J.M. RODRÍGUEZ-IBABE Y J.J. URCOLA. Altzairuen Diseinurako Metalurgia Fisikoa, ELHUYAR-ELKAR, San Sebastián, 1993.

⁴³ O. KWON Y A.J. DEARDO. Acta Metall. et Mater. 1991, 39, p. 529.

⁴⁴ S.S. HANSEN, J.B. VANDER SANDE Y M. COHEN. Metal. Trans. 1980, 11A, p. 387.

⁴⁵ F.J. REVIDRIEGO. Tesis Master en Metalurgia Física y Mecánica, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Universidad de Navarra, San Sebastián, 1995.

⁴⁶ F.J. REVIDRIEGO, R. ABAD, B. LÓPEZ Y J.J. URCOLA. Proceedings of the 16th Ris
 International Symposium on Materials Science: "Microstructural and Crystallographic Aspects of Recrystallisation", Eds. N. Hansen et al., Roskilde, Dinamarca, 1995, p. 531.

⁴⁷ F.J. REVIDRIEGO, R. ABAD, B. LÓPEZ, I. GUTIÉRREZ Y J.J. URCOLA. Scrip. Mat. 1996, 34, p. 1589.

⁴⁸ J. ADAMCZYK, E. KALINOWSKA-OZGOWICZ, W. OZGOWICZ Y R. WUSATOWSKI. J. Mat. Proces. Technol. 1995, 53, p. 23.