

**CARACTERIZACIÓN MECÁNICO-METALÚRGICA
DE LA CONFORMACIÓN EN CALIENTE DEL
ACERO MICROALEADO DE MEDIO CARBONO
38MnSiVS5.**

José María Cabrera Marrero

Memoria de tesis presentada para optar al grado de Doctor Ingeniero Industrial
por la Universitat Politècnica de Catalunya.

Dirigida por el Dr. José Manuel Prado Pozuelo
Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
E.T.S. d'Enginyeria Industrial de Barcelona
Universitat Politècnica de Catalunya

Agosto 1995



E.T.S.E.I.B.



Con todo cariño a mis padres Celso y Juana M^a, y a mi
hermana Luisi y mis hermanos Nacho y Kiki. Sin el apoyo de
todos ustedes no habría sido posible nada de todo esto.
Gracias por estar siempre ahí.

*La casa donde vivo aquí
es el asombro azul,
el mar es la prisión del sol
espejo de la luz.*

*Te digo que circundo paz
y yo te pienso aquí
fundando un árbol de candor
tu voz llegando a mí.*

*Subiendo por el Teide
me quedé pensando
que habitaba Dios allí,
la retama y yo,
el pinar y vos.*

*El valle de la luna
me abrumó con su color
te cuento como vivo
dolido y sin vos.*

*La gente es la tenura igual
que aquella que dejé
tus ojos repitiendo amor
espejo de la fe.*

*La tierra donde piso aquí
me ayuda a caminar,
va floreciendo junto al mar
el aire es todo azul.*

*Ahora, digo hoy que ha pasado el tiempo,
desde esos continentes que España
me descubrió en el alma,
Islas de la Esperanza,
no sé que fuerzas saco,
qué sostenes de pinos hacia arriba,
qué volcanes de amor entre mi gente antigua,
para reconstruir primero la paz entre las ruinas.*

(Hamlet Lima Quintana)

AGRADECIMIENTOS

Es al final del camino, de la escritura de una tesis en este caso, cuando uno recapitula y reflexiona, dirige la mirada hacia el pasado y se da cuenta de quienes han sido sus compañeros de viaje. Y realmente a veces es impresionante la cantidad de gente que han colaborado de uno u otro modo en la realización de este trabajo, lo que corrobora que aunque se personalice en un individuo lo que se presenta es el esfuerzo aunado de un numeroso grupo de personas. La lista que a continuación sigue pretende ser exhaustiva. No obstante, es posible que alguna persona no resulte nombrada. Si ello ocurriese mil perdones, pero en cualquier caso, gracias, mil gracias a todos y a todas.

En primer lugar quisiera agradecer a *D. José Manuel Prado Pozuelo* su magistral dirección. Su paciente disponibilidad, las amigables e intensas reuniones y discusiones, y su confianza en el trabajo que realizaba, fueron un constante estímulo. Creo que el mayor elogio que podría dedicarle es que a su lado aprendí Metalurgia.

A todos los integrantes del incipiente grupo de investigación en el que me integré, y en especial a quien ya considero mi amigo, *Anas Al Omar* (gracias por tu infinita paciencia y colaboración), a *Eva Vaqué* (compañera de despacho, colaboradora en las ingratas tareas de preparación de muestras, y por fin amiga), a *D. Antonio Herrero Palomo* (por su absoluta disponibilidad a colaborar en lo que fuera necesario), a *M^a Dolors Riera* (por su colaboración en todos los temas informáticos), a *D. Jordi Tartera* (por sus enseñanzas sobre fundiciones y la alegría que hacía correr por el Departamento ya de buena mañana). No quiero olvidar a quienes se integraron en una etapa más tardía, como a *Eduardo Flores* que espero recoja el testigo que aquí le dejamos, y a los becarios de colaboración del Ministerio de Educación, *Javier Ariño* (gracias por la colaboración en la preparación de muestras para el TEM) e *Isaac Valls* (magnífica la labor realizada el último año con la mejora del sistema de ensayo de compresión). Sería imperdonable olvidar a *Angel Pujol*, que tanto colaboró en algunos instantes de este estudio, aunque al final te nos pasaras al mundo de la fundición...

A todos los integrantes del grupo de Fatiga por su constante apoyo y amistad, comenzando por *Lucio Iturgoyen*, compañero de carrera, y de "fatigas" durante la realización de los respectivos doctorados. Nunca olvidaré tu completa disposición a ayudar. Tampoco pueden faltar en esta relación *Jorge Alcalá* (nuestro MIT engineer), *Antonio Mateo* (Mr. G-phase como ya le llaman en Nancy), *Luis Llanes*, *Julio González* y *Michael Nagl*. No quiero tampoco olvidar a *Nuria Salán* y *Angels Campillo*, ni a los más recientemente llegados *Rafael* y *Heber*. Y finalmente mil gracias también a *D. Marc Anglada* por su continua disposición para resolver cualquier duda, y por haberme consentido ser del Madrid...

A todos los integrantes del Servicio de Microscopía Electrónica de la UPC, en especial a *José M^a Manero* por su ayuda durante todos los trabajos experimentales de esta tesis en los que se usó la microscopía electrónica de transmisión. Sin duda también debo agradecer las colaboración prestada por *D. Josep Antón Planell*, por las facilidades en el uso del citado Servicio, así como por sus discusiones en algunos momentos de esta tesis. También agradezco la colaboración de *Montse Marsal* y *Julia Simón*.

Asimismo quiero agradecer, especialmente por la amistad que me brindaron, a todos los integrantes del grupo de Biomateriales (*Javier Gil, Enrique Fernández, Pau Ginebra, Dani Rodríguez* y en especial *Montse Ontañón*), y al grupo de Plásticos (*Lluïsa Maspoch, Remei, Toni Gordillo, Nacho, Ricard y Miguel*).

Dentro de las delegaciones del departamento debo agradecer especialmente a *D. Pere Pagés* las facilidades dadas en el uso del analizador de imágenes, así como la colaboración en la citada delegación de *Josep Palou*.

Sin lugar a dudas una de las personas a las que más debo agradecer la ejecución de parte del apartado experimental, es *D. Ramón Martín*. Su colaboración, nunca bien apreciada, ha resultado ser en todo punto decisiva durante la realización de ensayos, o en la preparación de muestras metalográficas.

A las secretarias del departamento, *Ofelia Alba* y *Lluïsa Valls*, por su disponibilidad en ayudarme siempre que les fue posible.

A la gente de SIDENOR I+D, en especial a *Iñaki Aldayturriaga, Carlos Betrand* y *Pablo Mateos*. El proyecto PETRI que iniciamos en conjunto fue el embrión de esta tesis doctoral, y su visión industrial de los problemas fueron siempre de gran ayuda.

To all the people at McGill University (Montreal), CSIRA laboratory, specially to *Prof. John J. Jonas*. I will always remind his kind acceptance to my stays in his research group and his fruitful discussions. I must also acknowledge the facilities that Prof. Jonas provided for the compression tests that I did in his laboratory. His co-operation in the discussion of partial results of this thesis helped to improve it notably. I can not forget either the wonderful help offered by *Patricia Butrón* and *Leo Kestens* during my visits and even later in Barcelona, and I hope and wish that we can maintain our friendship for life.

I also wish to thank *Dr. Don Baragar* and *Jim McKinnon* for the facilities given at CANMET (Ottawa) in the realisation of compression tests with the cam plastometer.

Finalmente, y no por ello menos importante, deseo agradecer a todos mis amigos de dentro y fuera de la Universidad, el haberlos tenido siempre a mi lado, y el haber compartido estos años con ellos.

A tots i a totes, moltes gràcies.

Instituciones

En este punto debo agradecer a los siguientes organismos e instituciones el apoyo financiero que de una u otra forma ofrecieron para la realización de este trabajo de investigación:

Al Comissionat d'Universitats de la Generalitat de Catalunya por la concesión en mi persona de una beca de formación de investigadores durante los años 1992 a 1995.

A la Asociación de Ingenieros Industriales de Catalunya por la concesión de una beca-premio para la realización de la tesis doctoral en 1994.

A la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica y las empresas ACENOR I+D y FORJAS NASARRE por la financiación del proyecto PETRI PTR 0176, germen de esta tesis doctoral.

A la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología por la financiación via el proyecto MAT-94-0433.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudia el comportamiento durante un proceso de termoconformado de un acero microaleado comercial de medio carbono. Debido a la persistente falta de tenacidad de estos aceros se hace especial hincapié en la evolución del tamaño de grano durante el proceso de conformado en caliente. Para ello se divide el estudio en dos partes diferenciadas. La primera estudia la evolución del tamaño de grano durante la etapa de recalentamiento o austenización. La segunda estudia la evolución del grano durante el proceso de deformación.

Durante la etapa de austenización se determina bajo que condiciones aparece crecimiento anormal de grano. Se determina la dependencia de la fracción de volumen de partículas precipitadas con la temperatura, y la velocidad de crecimiento de dichas partículas en función del tiempo y la temperatura. Finalmente se verifica el modelo teórico de control del tamaño de grano que explica mejor el comportamiento observado.

Puesto que el tamaño de grano recristalizado dinámicamente viene determinado por las condiciones de deformación se determinaron las ecuaciones constitutivas del comportamiento a fluencia del acero escogido. Partiendo de ecuaciones clásicas se desarrollan expresiones más generales que tienen en cuenta el estado microestructural de partida, especialmente el tamaño de grano inicial. Las ecuaciones constitutivas son de base física, y se comprueba la excelente bondad del modelo teórico con los resultados experimentales. Se verifica que el tamaño de grano recristalizado es más fino cuando la recristalización dinámica tiene lugar en presencia de partículas de segunda fase. Las ecuaciones desarrolladas permiten una sencilla implementación en un análisis por elementos finitos de cara a una posterior modelización y simulación de las mejores condiciones de deformación sobre piezas reales.

SUMMARY

The behaviour during a thermomechanical forming process of a commercial medium carbon microalloyed steel is studied in this research work. Special focus on the grain size evolution during a heat forming process is done due to the persistently low toughnesses observed in this type of steel. The thesis is divided in two well differentiated parts. The first one studies the grain size evolution in the re-heating or austenitization step. The second one studies the grain size evolution during the forming process.

The conditions of abnormal grain growth appearance during the re-heating step are determined. The dependence of the volume fraction of particles on temperature is derived. The growing rate of particles is also determined as a function of temperature and time. Finally, the theoretical model of grain growth that offers the best fit to the experimental results is chosen.

The constitutive equations of the hot flow behaviour of the selected steel are derived because the dynamically recrystallized grain size depends on the forming conditions. Modified expressions are developed from classical equations to take account of the initial microstructural state, specially through the initial grain size. Constitutive equations are physic-based, and the excellent fit of the theoretical model adopted to the experimental flow curves is verified. It is also shown the effect of second phase particles in refining the dynamic recrystallized grain size. The developed expressions allow an easy implementation on a finite element analysis in order to effectuate simulations on industrial real workpieces.

INDICE

Capítulo I.- INTRODUCCION	1
Capítulo II.- MATERIAL SELECCIONADO	4
2.1.- Evolución histórica	4
2.2.- Selección del acero de estudio	7
Capítulo III.- EL TAMAÑO DE GRANO DURANTE LA AUSTENIZACION	8
3.1.- La cinética de crecimiento de grano	9
3.2.- El control del tamaño de grano	10
3.2.1.- Revisión teórica	11
3.3.- El tamaño de grano crítico	16
3.3.1.- Variación de la fracción en volumen de precipitados	17
3.3.2.- La variación del tamaño del precipitado	20
3.4.- La medición del tamaño de grano	21
Capítulo IV.- ESTUDIO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS DEL COMPORTAMIENTO DEL TAMAÑO DE GRANO Y DE LOS PRECIPITADOS DURANTE LA AUSTENIZACION	24
4.1.- Ensayos efectuados	24
4.2.- Determinación del tamaño de grano	25
4.2.1.- Resultados	26
4.3.- Caracterización experimental de los precipitados	32
4.3.1.- Resultados	33
4.3.1.1.- Estudio de composición química	34
4.3.1.2.- Análisis cristalográfico	39
4.3.1.3.- Evolución experimental del tamaño de los precipitados	42
4.4.- Determinación teórica de la fracción en volumen	47
4.5.- Evolución teórica del tamaño de los precipitados	53

Capítulo V.- DISCUSION DE RESULTADOS DE LA ETAPA DE AUSTENIZACION Y CONCLUSIONES	58
5.1.- Resultados registrados en bibliografía	58
5.2.- Crecimiento anormal de grano. Mapas de heterogeneidad	61
5.3.- El tamaño de los precipitados	73
5.4.- Modelo de predicción de tamaño de grano. Los tamaños de grano críticos	76
5.5.- El crecimiento anormal y el mapa de heterogeneidad de Rios	86
5.6.- Conclusiones	89
Capítulo VI.- EL CONFORMADO EN CALIENTE	91
6.1.- Endurecimiento por deformación	91
6.2.- Los mecanismos de ablandamiento	92
6.3.- La recristalización dinámica	94
6.3.1.- Aproximación clásica a la recristalización dinámica	95
6.3.2.- Aproximación microestructural a la recristalización dinámica	97
6.4.- Fenómenos de ablandamiento después de la deformación en caliente	101
6.5.- Influencia de los elementos de aleación sobre la recristalización dinámica	101
6.5.1.- Efecto de elementos en solución sólida	102
6.5.2.- Efecto de la precipitación	103
6.6.- Interacción precipitación-recristalización	106
6.7.- La tecnología del control del procesado termomecánico	107
6.8.- Modelización de la curva de fluencia en condiciones de deformación en caliente	110
6.8.1.- Introducción	110
6.8.2.- Similitud entre “creep” y conformado en caliente	111
6.8.3.- Ecuaciones cinéticas para el conformado en caliente	113
6.8.4.- Formalismo mecánico de la restauración dinámica	115
6.8.4.1.- Ecuaciones clásicas	116
6.8.4.2.- Modelo de Kocks	117

6.8.4.3.- Modelo de Roberts	118
6.8.4.4.- Modelo de Estrin y Mecking, y Bergström	119
6.8.5.- La cinética de la recristalización dinámica	121
Capítulo VII.- ESTUDIO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS DE LA CONFORMACION EN CALIENTE	123
7.1.- Métodos de ensayo para el estudio de la conformabilidad	123
7.2.- Método experimental puesto en marcha	126
7.3.- Otros sistemas de ensayo utilizados	129
7.4.- Ensayos efectuados	131
7.5.- Resultados	133
Capítulo VIII.- DISCUSION DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CONFORMADO Y CONCLUSIONES	150
8.1.- Interacción entre la recristalización y la precipitación	150
8.2.- Caracterización del inicio de la recristalización dinámica	152
8.3.- La cinética de recristalización dinámica	157
8.4.- Determinación de la ecuación cinética para σ_p y efecto del tamaño de grano inicial	168
8.5.- Determinación de la ecuación cinética para σ_{ss} y efecto del tamaño de grano recristalizado	184
8.6.- Modelización de la etapa de endurecimiento y restauración dinámica	193
8.7.- El tamaño de grano tras la deformación	198
8.8.- Modelización definitiva de la curva de fluencia	199
8.8.- Comparación del modelo con las curvas experimentales	201
8.9.- Conclusiones	208
BIBLIOGRAFÍA	209

I.- INTRODUCCION.

El inicio del estudio y desarrollo de los aceros microaleados se remonta a los años 60-70 con la implementación de los aceros HSLA (“high strength low alloy”), aceros de bajo carbono destinados a chapas y barras, y por lo tanto conformados por laminación. No fue sino hasta la pasada década que se planteó aplicar la filosofía de la microaleación a aceros de medio carbono con objeto de sustituir los tradicionales aceros de temple y revenido en piezas forjadas de responsabilidad (bielas, cigüeñales, palancas, manivelas, etc...)⁽¹⁻⁷⁾. Todo ello debido al ahorro económico que supondría su utilización, puesto que estos nuevos aceros no necesitan tratamiento térmico posterior al conformado.

Los aceros microaleados pueden definirse como aceros al carbono, con elementos en solución sólida (fundamentalmente manganeso y silicio), con pequeñísimas adiciones (~0.1%) de elementos microaleantes (usualmente vanadio, niobio, titanio y aluminio), y ausencia de los clásicos elementos de aleación de los aceros de bonificación (cromo, molibdeno y níquel). Adquieren sus características mecánicas de resistencia⁽⁸⁻¹¹⁾ por endurecimiento por solución sólida y por endurecimiento por precipitación de carburos, nitruros y/o carbonitruros complejos de los elementos de microaleación. La precipitación puede producirse durante la austenización, durante el cambio alotrópico austenita→ferrita, o directamente en la fase ferrítica. Adicionalmente los microaleantes ayudan a controlar el tamaño de grano mediante su precipitación parcial en el estado austenítico y pueden influir notablemente en los procesos de deformación plástica (fundamentalmente restauración y recristalización) involucrados en la conformación.

Los citados aceros se aplican directamente cuando pueden combinarse a valores adecuados las características mecánicas de resistencia y tenacidad. Para composiciones

I. Introducción.

químicas idénticas las citadas propiedades dependerán de las condiciones del proceso de termoconformado: temperaturas de calentamiento y conformado, deformación y velocidades de deformación involucradas y finalmente velocidades de enfriamiento.

Para obtener unas buenas propiedades de tenacidad con una adecuada resistencia se requiere un tamaño de grano fino junto con una apropiada estructura ferrítico-perlítica, lo cual puede determinarse mediante

- i) el tamaño de grano austenítico a la temperatura de calentamiento.
- ii) las condiciones de conformado en caliente y posterior enfriamiento.

La Fig. 1.1 ilustra esquemáticamente los cambios que tienen lugar en un proceso de conformado en caliente. El tamaño de grano inicial se modifica por el conformado, e inmediatamente después de la deformación se obtiene una estructura no recrystalizada o recrystalizada dinámicamente, dependiendo del material y de las condiciones de conformado. A continuación, y en ambos casos, la estructura recrystalizará metadinámica o estáticamente y finalmente se engrosará por subsiguiente crecimiento de grano. En procesos de conformado de múltiples etapas, el material puede deformarse de nuevo antes de completar las etapas de recrystalización (estática, dinámica o metadinámica) o de la etapa de crecimiento de grano. Para obtener un tamaño de grano fino después de la etapa de recrystalización estática es necesario disminuir el tamaño de grano en las etapas de austenización y/o conformado.

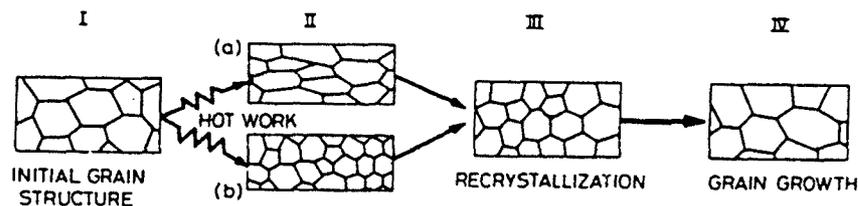


Figura 1.1. Secuencia de cambios microestructurales en un proceso convencional de conformado en caliente.

El éxito e inmediata aplicación de los aceros microaleados HSLA, especialmente en procesos de laminación, se debe a la relativa facilidad con la que se pueden controlar los procesos microestructurales que sufre el material durante la conformación, tal y como se discutirá más adelante. Ello permite ajustar en un balance adecuado las características mecánicas de tenacidad y resistencia.

Los datos de producción de estos aceros permiten ser optimistas de cara a una mayor implantación de los mismos. Así por ejemplo el grupo SIDENOR en España produce actualmente unas 3500Tm/año en aceros microaleados, como sutitutivos de los aceros F-

1. Introducción.

1252, F-1250, 46C2, 41Cr4 e incluso de aceros al carbono como el F-1142⁽¹²⁾. Sin embargo la aplicación de los aceros microaleados de medio carbono en el sector de la forja no ha tenido el éxito esperado puesto que, si bien se obtienen características mecánicas de resistencia suficientes, se observa una persistente falta de tenacidad. En términos globales el error ha consistido en intentar forjar aceros microaleados del mismo modo que los aceros tradicionales que pretende sustituir. En estos últimos aceros no se efectúa un estricto control del proceso de termoconformado puesto que las características mecánicas se obtienen a posteriori por tratamiento térmico (temple más revenido). Si se quiere sustituir los aceros tradicionales por los microaleados y obtener de éstos todo su potencial, se debe proceder a un control y perfecta definición del proceso de termoconformado de cara a obtener el menor tamaño de grano posible.

Este control, no obstante, carece de sentido sin un previo conocimiento del comportamiento intrínseco del material. La presente tesis, por lo tanto, tiene como objetivo la caracterización del comportamiento a deformación en caliente de un acero microaleado destinado al sector de la forja. Se obtendrán las ecuaciones características que especifiquen la evolución del tamaño de grano en función del proceso de termoconformado (etapas I y II de la Fig. 1.1). Se dividirá el estudio en dos partes fundamentales y separadas: el análisis del comportamiento del material durante la etapa de austenización y durante la fase de conformado. Posteriormente, mediante la aplicación de técnicas CAD-CAE (que ya no serán objetivo de este trabajo), se podrá efectuar un estudio del comportamiento que sufre una pieza al ser forjada, y de ese modo intentar optimizar los parámetros del proceso de cara a obtener un tamaño de grano final lo más fino posible, es decir potenciar la tenacidad sin ir en detrimento de la resistencia.

La obtención de estas ecuaciones y el uso de sistemas CAD-CAE permitirá además reducir notablemente los costes de rediseño (o en su caso de diseño) de matrices y piezas, y efectuar éste atendiendo a las características microestructurales y no tan sólo a aspectos puramente mecánicos.

II.- MATERIAL SELECCIONADO.

El correcto diseño de un acero, y en especial de un acero microaleado, exige no sólo una perfecta definición de los parámetros de conformado, sino una correcta elección de la composición química. Para el presente estudio, de una clara vocación industrial, se escoge como acero de estudio un acero comercial de medio carbono apto para sustituir los convencionales aceros de bonificación. Antes de proceder a la descripción y justificación del acero escogido, conviene hacer énfasis en cómo han ido evolucionando con el tiempo los aceros microaleados de medio carbono.

2.1.- EVOLUCION HISTORICA.

La evolución de la composición química de los aceros microaleados de medio carbono muestra su claro desarrollo a partir de los aceros HSLA. Inicialmente, y al igual que en aquéllos, el principal elemento microaleante utilizado era el Nb. Si bien este elemento puede jugar un papel muy importante en procesos de deformación altamente controlados (i.e. laminación), no ocurre lo mismo en aceros de medio carbono destinados al conformado por forja. El Nb, aunque se analizará con más rigor en el capítulo VI, tiene un gran efecto en la modificación de las condiciones de recristalización dinámica durante la deformación en caliente⁽¹³⁻¹⁵⁾, lo cual facilitará el control de la microestructura final. Sin embargo su papel como elemento controlador del tamaño de grano o como elemento endurecedor no es tan efectivo si se compara con otros microaleantes, debido a que precipita a temperaturas relativamente altas⁽⁸⁾, por lo que su engrosamiento subsiguiente es a su vez relativamente rápido, restándole efectividad en su carácter endurecedor.

II. Material seleccionado.

Sin abandonar del todo el Nb, pero ya nunca de manera exclusiva, comenzaron a desarrollarse otro tipo de aceros utilizando V y Ti como microaleantes⁽²⁾. El primero es en general muy soluble en la austenita y el segundo forma carbonitruros insolubles en la citada fase. Ello supone un cambio de filosofía respecto a la microaleación con Nb. Mientras el V se utilizará como elemento endurecedor de la matriz ferrítica, se utilizará el Ti como agente controlador del tamaño de grano⁽¹⁷⁾. A los primeros aceros, microaleados sólo con V y/o Nb se les denomina aceros de primera generación, mientras que a los aceros con Ti y V y/o Nb se les conoce como aceros microaleados de segunda generación. Cabe indicar que el drástico cambio en solubilidad que sufre el V durante la transformación alotrópica le obliga a precipitar siguiendo el frente de transformación⁽⁹⁾, de ese modo (ver Fig. 2.1) es posible conseguir una precipitación alineada muy efectiva de cara al endurecimiento. El inconveniente ahora es el escaso efecto que ambos elementos químicos, V y Ti, tienen sobre el comportamiento en deformación en caliente de la matriz austenítica, especialmente por lo que afecta al retraso de la recristalización dinámica^(13,14,17).

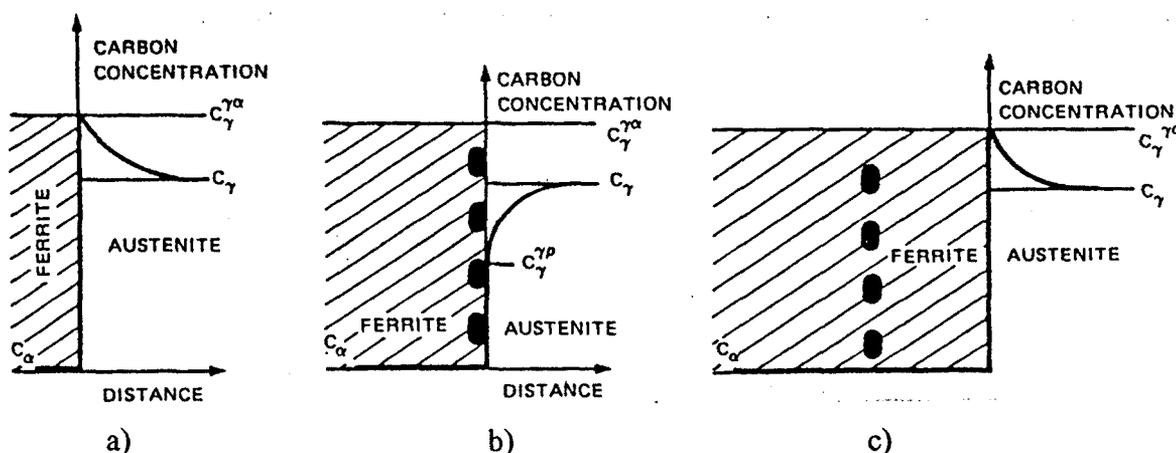


Figura 2.1. Modelo esquemático de precipitación interfásica. a) La concentración de carbono aumenta en la austenita en el límite de transformación ferrítico austenítico. b) La concentración de carbono promueve la nucleación de carburos en el lado ferrítico del límite, anclándolo y disminuyendo la concentración de carbono en la austenita. Esta disminución aumenta la fuerza motriz para la transformación de la austenita, alejando el límite de transformación de los precipitados. c) El proceso comienza de nuevo.

Con respecto a los contenidos de C y otros elementos no microaleantes, es de interés analizar el desarrollo de aceros perlíticos microaleados de primera generación llevado a cabo por THYSSEN⁽¹⁸⁾ (véanse sus composiciones en la tabla 2.1). Inicialmente partieron en su desarrollo de un acero microaleado de medio carbono de denominación 49MnVS3, que por otro lado fue el primero en desarrollarse en Europa durante la década de los 70⁽¹⁹⁾. La Fig. 2.2 muestra las características mecánicas conseguidas tras forja y enfriamiento al aire (en abcisas se representa la carga de rotura y en ordenadas la tenacidad). Los valores de tenacidad obtenidos fueron relativamente bajos por lo que se optó por disminuir el porcentaje de C (acero 38MnVS3). Pero ello, si bien aumenta la

II. Material seleccionado.

tenacidad, disminuye la resistencia a valores que en la práctica no son suficientes (se suele exigir una carga de rotura superior a 750 MPa). En el acero 44MnSiVS6 se elevó el contenido de Mn y Si además del de C, y ello produjo un aumento de resistencia, pero no una mejora de la tenacidad. Es obvio que la mejora de las características mecánicas de tenacidad y resistencia sólo pueden alcanzarse mediante la variación conjunta, en direcciones opuestas, de las composiciones de C, Mn y Si. Así se desarrollaron los aceros 27MnSiVS6 y 38MnSiVS5. En ambos casos se disminuye la concentración de C, pero se aumenta la resistencia gracias al endurecimiento por solución sólida proporcionado por el aumento de concentración de Mn y Si.

% peso	C	Si	Mn	P	S	V
49MnVS3	0.44/0.50	<0.50	0.70/1.00	<0.035	0.040/0.070	0.08/0.13
38MnVS3	0.35/0.40	<0.50	0.70/1.00	<0.035	0.040/0.070	0.08/0.13
38MnSiVS5	0.35/0.40	0.50/0.80	1.20/1.50	<0.035	0.040/0.070	0.08/0.13
27MnSiVS6	0.25/0.30	0.50/0.80	1.30/1.60	<0.035	0.030/0.050	0.08/0.13
44MnSiVS6	0.42/0.47	0.50/0.80	1.30/1.60	<0.035	0.020/0.035	0.10/0.15

Tabla 2.1. Composición química de los primeros aceros microaleados de medio carbono desarrollados.

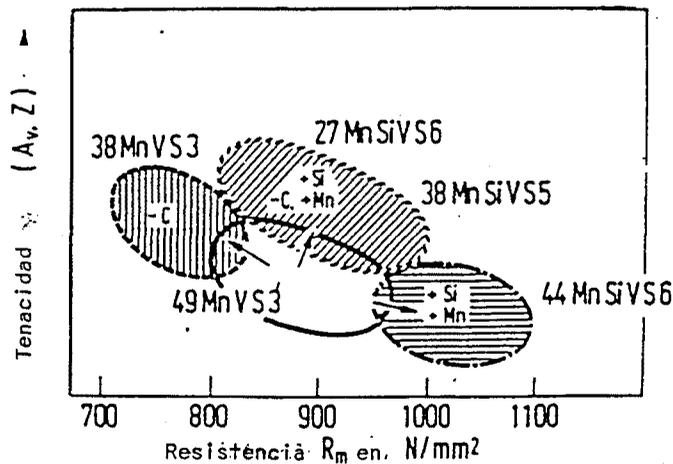


Figura 2.2. Evolución de las propiedades mecánicas tras enfriamiento al aire de los primeros aceros microaleados de medio carbono.

Finalmente cabe decir que se está comenzando a desarrollar la denominada tercera generación de aceros microaleados^(2,19,20). En este tipo de aceros, y con objeto de mejorar aun más la tenacidad, se pretende la obtención de estructuras bainíticas durante el enfriamiento acelerado o al aire de la pieza, justo al final del proceso de conformado. Para ello se aumentan los contenidos de Mn y básicamente de Mo, tratando de ajustar las curvas de transformación en enfriamiento continuo a tiempos más cortos, de modo que durante el enfriamiento la curva de descenso de temperatura de la pieza atraviese la zona

II. Material seleccionado.

bainítica. Incluso se están efectuando estudios⁽²⁰⁾ sobre la posibilidad de templar la pieza directamente después del conformado, lo cual en algunos casos requeriría un tratamiento posterior de revenido.

2.2. - SELECCION DEL ACERO DE ESTUDIO.

Como acero de estudio de esta tesis se seleccionó un acero comercial 38MnSiVS5 de los denominados de segunda generación, esto es, con la presencia de V y Ti como agentes microaleantes. Se escogieron así mismo dos composiciones variables de Al y N. Es conocido el gran efecto que tiene el nitruro de Al como afinador de grano⁽²¹⁾, y es por ello que se quiso averiguar en que medida es capaz de sustituir el papel que teóricamente se reserva para los precipitados de Ti, y hasta que punto podría ser sustitutivo del nitruro de Ti.

El acero, que fue suministrado por SIDENOR I+D, fue laminado en caliente (redondo de 100mm) partiendo de lingotes de 4000Kg. La temperatura de calentamiento fue de 1250°C, y la de final de laminación fue de 900°C. A continuación se enfriaron al aire.

Las composiciones químicas así como las denominaciones de los aceros que se seguirá en la presente tesis se indican en la tabla 2.2.

% peso	C	Mn	Si	P	S	V	Al	Ti	N ppm	O ppm
Acero A	0.34	1.52	0.72	0.025	0.025	0.083	0.0145	0.0181	114	15
Acero B	0.36	1.35	0.71	0.018	0.011	0.09	0.0224	0.0171	139	12

Tabla 2.2. Composición química de los aceros escogidos en el presente estudio.

Puede observarse que ambos aceros presentan contenidos casi idénticos excepto en lo que se refiere a las composiciones de N y Al. Es también destacable la escasa presencia de O.

La elección de este acero y no del 27MnSiVS6 estriba en que para este último no existe necesidad de potenciar la tenacidad. El inconveniente de aumentar la tenacidad con la reducción de contenido de C es que la resistencia del acero decrece considerablemente, disminuyendo por tanto su rango de aplicación. El objetivo final de la tesis es el estudio de las transformaciones microestructurales que sufre en acero durante un proceso de termoconformado, de cara a maximizar aquellos fenómenos que potencien la tenacidad. En este sentido es clara la mayor necesidad de aumento de tenacidad del acero finalmente escogido.

III.- EL TAMAÑO DE GRANO DURANTE LA AUSTENIZACION.

Está bien establecido que durante la fase de recalentamiento o austenización del acero, después de la recristalización primaria (o estática) se observa un subsiguiente crecimiento de grano⁽²²⁻²⁵⁾. Los procesos de recristalización se completan cuando los límites de las regiones recristalizadas que se expanden, se extienden por todo el material o chocan entre ellas, reemplazando la estructura original por una nueva libre de deformación. En esta etapa del proceso de austenización, el acero tiene un nuevo tamaño de grano que es el mínimo que puede obtenerse para esa aleación, con la cantidad de deformación previa acumulada y con el tiempo y temperatura de austenización. Sin embargo, aunque la relativamente alta energía interna de deformación se ha liberado en la recristalización, la estructura resultante es todavía metaestable, de modo que aún puede reducirse la energía interna por reducción del área total de límite de grano (y por ende de la energía asociada). Por lo tanto una continuación del proceso de austenización promueve una migración adicional de los límites de grano a través del metal, produciendo una estructura que contiene un menor número de granos de mayor tamaño, o sea, provocando crecimiento de grano.

El fenómeno físico básico involucrado tanto en el crecimiento de grano como en la recristalización primaria es la migración de límites de grano a través de la estructura. A pesar de la similitud del fenómeno de crecimiento de grano con el involucrado en el crecimiento de los núcleos de la recristalización primaria, debe mantenerse como un proceso distinto dada la diferencia en fuerzas motoras para cada fenómeno. En efecto, el motor del crecimiento de los nuevos granos (desde que son núcleos viables hasta que chocan con otros granos durante la recristalización primaria) es la eliminación de la energía libre almacenada en forma de deformación (disminución de la densidad de

dislocaciones), mientras que el motor del crecimiento de grano posterior a la recristalización primaria es la reducción del área total de límite de grano de la estructura ya libre de deformación. Esta diferencia fundamental da lugar a distintas características en ambos fenómenos.

3.1.- LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE GRANO^(*)

Amplios estudios experimentales⁽²⁴⁾ demuestran que el valor del tamaño de grano, durante el crecimiento normal bajo condiciones isotérmicas, puede relacionarse con el tiempo de recocido por una ley potencial simple del tipo:

$$D = K t^n \quad (3.1)$$

donde D es el diámetro de grano medio en cualquier instante durante el crecimiento del mismo, t es el tiempo de recocido y K y n son constantes que dependen de la composición del metal y de la temperatura de recocido, pero son independientes del tamaño de grano. Esta relación particular se aplica mejor si el tamaño de grano inicial es pequeño comparado con el tamaño de grano que se está midiendo durante el crecimiento. Ya que a menudo no es el caso, especialmente en las primeras etapas del crecimiento, se ha propuesto como ecuación una forma más general:

$$D^{1/n} - D_0^{1/n} = C t \quad (3.2)$$

donde D_0 es el diámetro de grano medio inicial y C es una constante.

Estudios adicionales han mostrado que la velocidad de crecimiento isotérmica de los granos depende del tamaño de grano instantáneo, lo cual es evidente por diferenciación de la ec. (3.2):

$$\frac{dD}{dt} = n C D^{1-\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (3.3)$$

siendo dD/dt la velocidad de crecimiento.

Generalmente los valores de n se encuentran entre 0.05 y 0.5 oscilando frecuentemente entre 0.2 y 0.3. Se ha observado que n vale 0.5 en metales casi puros o bien en aleaciones a alta temperatura.

El crecimiento de grano tiene lugar por difusión de átomos a través de las intercaras de límite de grano, y a su vez es proporcional a la curvatura del propio límite de grano. El crecimiento de grano es por lo tanto un fenómeno activado térmicamente, por lo que la constante C de la ec. (3.2) puede escribirse como:

^(*) En la presente tesis como medida del tamaño de grano se usarán indistintamente el radio o el diámetro equivalentes. En cada caso se indica que parámetro se usa. El motivo es ser consecuente con la notación usada por los diversos autores.

III. El tamaño de grano durante la austenización.

$$C = C_0 \exp\left(\frac{-Q_g}{RT}\right) \quad (3.4)$$

donde C_0 es una constante que engloba la energía específica de intercara del límite de grano y Q_g es la energía de activación para la migración de átomos a través del límite.

La ideal estabilidad termodinámica asociada con la menor posible energía interna de la estructura como un conjunto, sólo se alcanza cuando se eliminan todos los límites de grano, es decir, cuando el material se convierte en un monocristal. Sin embargo, el crecimiento de grano usualmente se detiene antes de que el metal se convierta en un monocristal, y hay por lo tanto en la práctica un tamaño de grano máximo, el cual dependerá de la composición de la aleación, de la estructura cristalina y de la temperatura de recocido.

Invariablemente, y durante crecimientos normales, se encuentra que la velocidad de crecimiento de grano disminuye cuando el tamaño de grano va aumentando. Esto se puede explicar por el hecho de que el aumento del tamaño de grano necesariamente significa una disminución del área de límite de grano por unidad de volumen, lo que automáticamente reduce la fuerza motora para sustentar el crecimiento de grano posterior, a una temperatura de recocido dada. Matemáticamente se justifica porque n es inferior a 1 (véase la ec. (3.3)).

Por todo ello se ha sugerido que la velocidad de crecimiento está controlada por la diferencia entre el máximo tamaño de grano alcanzable y el valor instantáneo del mismo⁽²⁴⁾, en vez de sólo por este último parámetro. Se obtiene entonces una ecuación del siguiente tipo:

$$\frac{dD}{dt} = C_1 \left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_u} \right) \exp\left(\frac{-Q_g}{RT}\right) \quad (3.5)$$

donde D_u es el tamaño máximo posible y C_1 es una constante de nuevo relacionada con la energía específica de intercara del límite de grano. Debe notarse como la ecuación anterior es similar a la ec. (3.3), excepto en que se toma un valor de $n=0.5$, y se introduce toda la dependencia de la temperatura en la movilidad del límite de grano.

Sin embargo, todo el razonamiento hasta ahora expuesto es para aleaciones en las que no existe ningún impedimento para el crecimiento del grano, que no es el caso de los aceros microaleados.

3.2.- EL CONTROL DEL TAMAÑO DE GRANO.

Una de las formas más importantes de controlar el tamaño de grano en una aleación, y en un acero en particular, es por medio de la adición de una dispersión de partículas de segunda fase, siendo éste uno de los papeles reservados a los elementos microaleantes del acero objeto de estudio en este trabajo.

III. El tamaño de grano durante la austenización.

Usualmente la presencia de partículas de segunda fase lleva aparejada una serie de fenómenos⁽²⁴⁾, como son:

i) Control del grano: Tiene lugar cuando el material se calienta por debajo de la temperatura de disolución de los precipitados. El grano crece hasta un valor máximo a partir del cual se mantiene constante, controlado. Este tamaño de grano máximo aumenta con la temperatura de calentamiento y/o con cantidades decrecientes de la fase dispersa. Los granos obtenidos en tales condiciones son inferiores a los del material sin precipitados.

ii) Crecimiento anormal de grano: Ocurre cuando el material se calienta a temperaturas justo por debajo de la temperatura de disolución de los precipitados, donde parte de ellos están disueltos y parte coalescen. Su característica fundamental es la no constancia de parámetros topológicos, puesto que se desarrollan distribuciones no uniformes de formas y/o tamaños de grano, de manera que algunos granos crecen más rápidamente que el resto de la matriz en la que se engloban.

iii) Crecimiento normal: Sucede cuando el material se calienta a temperaturas tales que la fase dispersa se disuelve totalmente o bien cuando el tamaño de grano es inferior al tamaño de control de los precipitados. Se caracteriza por el mantenimiento de una estructura de granos uniforme; la distribución de formas y/o tamaños de grano permanece constante mientras el tamaño de grano medio aumenta.

Debe apuntarse que la inhibición del crecimiento de grano por partículas puede ocurrir en aleaciones que contengan más de un tipo de precipitados, en cuyo caso se puede encontrar una dependencia compleja con la temperatura y el tiempo.

3.2.1.- REVISION TEORICA

Zener⁽²⁶⁾ fue el primero en obtener una expresión teórica que relacionaba el tamaño y fracción de volumen de las partículas precipitadas con el tamaño de grano crítico por encima del cual no se ejerce un control del mismo. Su interpretación se basa en que el crecimiento de grano cesa cuando la fuerza de anclaje ocasionada sobre el límite de grano por las partículas precipitadas se iguala con la fuerza motora que produce el crecimiento de grano. De esta manera obtuvo la siguiente ecuación:

$$R_{crit} = \frac{4r}{3f} \quad (3.6)$$

siendo R_{crit} el radio de grano máximo que puede controlar la fase dispersa presente, de fracción de volumen f y radio medio r .

Las hipótesis subyacentes en la teoría de Zener son que las partículas están aleatoriamente distribuidas y tienen forma de esferas uniformes, la energía interfacial partícula-matriz es independiente de la orientación de la matriz, cada partícula ejerce la máxima fuerza restrictiva sobre el movimiento del límite de grano y los granos están aislados de sus vecinos.

III. El tamaño de grano durante la austenización.

La teoría de Zener predice que a partir de una combinación crítica de la fracción en volumen y tamaño de los precipitados cesa el control del tamaño de grano. Usualmente a continuación suele observarse crecimiento anormal, para más tarde volver de nuevo al crecimiento normal. Sin embargo dicha teoría no explica los motivos del crecimiento anormal, aunque puede definir el inicio del mismo.

Fue Hillert⁽²⁷⁾ dentro de su teoría general para el crecimiento de grano quien dio una primera explicación de la aparición del crecimiento anormal de grano. Para ello aplicó teorías clásicas de coalescencia de precipitados al crecimiento de grano, asumiendo que la velocidad de crecimiento de grano es proporcional a la diferencia de presión causada por la variación de curvatura del límite de grano, y que éstos son esféricos. De este modo encontró que para una matriz libre de partículas de segunda fase el tamaño de grano evoluciona con el tiempo según la siguiente ecuación:

$$\frac{dR}{dt} = \alpha \cdot M \cdot \sigma \cdot \left(\frac{1}{R'_{crit}} - \frac{1}{R} \right) \quad (3.7)$$

En esta expresión, formalmente igual a la ec. (3.5), M es la movilidad del límite de grano, α una constante, σ la energía de límite de grano por unidad de área, R el radio de grano actual y R'_{crit} el valor que anula la expresión. Si $R < R'_{crit}$ entonces el grano tiende a ser consumido ($dR/dt < 0$), y si $R > R'_{crit}$ el grano tiende a crecer ($dR/dt > 0$).

Al tener en cuenta el efecto de partículas de segunda fase, Hillert añadió la fuerza de oposición calculada por Zener de modo que obtuvo:

$$\frac{dR}{dt} = \alpha M \sigma \left(\frac{1}{R'_{crit}} - \frac{1}{R} \pm \frac{Z}{\alpha} \right) \quad (3.8)$$

siendo Z el inverso del radio crítico de Zener, esto es, $Z = (3f/4r)$.

El signo debe escogerse de modo que se actúe contra el movimiento del límite de grano, en función de si el grano crece o decrece. En la expresión anterior es fácil ver que hay un intervalo de valores de R (R_1 y R_2 en las ecs. (3.9) y (3.10)) entre los que la fuerza de oposición al movimiento de los límites de grano excede a la fuerza motora para el movimiento de los mismos, lo cual no es físicamente posible. En este rango debe ser $dR/dt = 0$, es decir, los granos están anclados.

$$R_1 = \frac{R'_{crit}}{1 + \frac{Z}{\alpha} R'_{crit}} \quad (3.9)$$

$$R_2 = \frac{R'_{crit}}{1 - \frac{Z}{\alpha} R'_{crit}} \quad (3.10)$$

III. El tamaño de grano durante la austenización.

Así, en aleaciones incluso bajo condiciones de crecimiento normal, el crecimiento está restringido a aquellos granos con radios mayores que R_2 . Mediante razonamientos topológicos (al fin y al cabo los granos llenan el espacio) y el llamado modelo de defectos, Hillert demostró que R'_{crit} es proporcional al radio de grano promedio de toda la estructura. En consecuencia R_2 aumenta con el crecimiento normal y cada vez menos granos grandes pueden crecer. En todo el razonamiento anterior Z se mantiene constante. Si en condiciones de crecimiento normal inhibido varían las características de la fase dispersa (bien su fracción en volumen, bien su tamaño medio), es posible que el valor de R_2 se reduzca y sea menor que el valor máximo dentro del rango existente de tamaños de grano. En estas circunstancias los granos de la cola derecha de la distribución de tamaños de granos anclados podrán crecer mientras que el resto no. Esto dará lugar a un progresivo aumento de los granos más grandes (que son los únicos que pueden crecer pues el resto están anclados) y por lo tanto la aparición de una microestructura dúplex.

Hillert llega a establecer los rangos entre los que se observa cada tipo de crecimiento de grano. Cuando el tamaño de grano medio es inferior a $1/(3Z)$ sólo puede tener lugar crecimiento normal. Si el tamaño de grano medio es superior a $1/(2Z)$ no puede haber crecimiento de grano. Entre ambos valores es posible la existencia de crecimiento anormal si ya existen algunos granos mucho mayores que el valor promedio.

Los modelos hasta ahora comentados no predicen con exactitud el tamaño de grano de la matriz cuando hay presencia de partículas de segunda fase. Así el modelo de Hillert predice mejor los tamaños máximos que los medios, mientras que la teoría de Zener predice valores del tamaño de grano medio que son aproximadamente diez veces superiores a los experimentales.

Es por ello que hasta la fecha se han propuesto diversos modelos⁽²⁸⁻³²⁾, la mayoría de ellos incorporando las ideas de Zener y de Hillert. Dos de los modelos más interesantes son el de Gladman^(30,31) y el más reciente de Rios⁽³²⁾.

Gladman añadió una serie de correcciones a la teoría de Zener dadas las hipótesis simplificadoras de aquél. Su contribución fundamental fue la de considerar que los granos no están aislados, que cuando un grano crece, su vecino decrece y que la forma de los granos es tetrahedrica (ver Fig. 3.1) y por lo tanto rellenan el espacio. Su razonamiento le condujo a la siguiente ecuación:

$$R_{crit} = \frac{\pi r}{6f} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{K} \right) \quad (3.11)$$

donde K es la relación entre los granos que crecen y el tamaño medio de los granos que se consumen, o sea los vecinos de los que crecen, una especie de factor de heterogeneidad de la microestructura.

Según Gladman el crecimiento anormal tendrá lugar una vez superado R_{crit} , lo cual a su vez promueve mayor crecimiento anormal, puesto que K aumenta, manteniéndose constante el tamaño de grano de la matriz, que en este caso es R_{crit} . Por lo tanto para mantener constante el término de la derecha de la ec. (3.11) cuando K aumenta, y manteniéndose constante la

III. El tamaño de grano durante la austenización.

fracción de volumen, ha de ocurrir que r decrezca, es decir que las partículas más grandes dejan de tener efecto de anclaje y así seguirán promoviendo el crecimiento anormal. Gladman encontró experimentalmente que valores de K entre $\sqrt{2}$ y 2 ya eran capaces de producir crecimiento anormal. Su teoría aunque predice con cierta exactitud los tamaños de grano de la matriz, depende del parámetro K , un término que puede ser de difícil determinación.

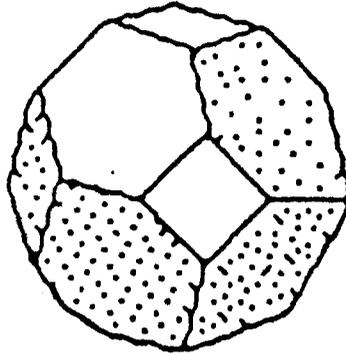


Figura 3.1. Forma de un tetracahidecaedro, comúnmente aceptada como geometría del grano.

Los trabajos de Rios han disminuido la discrepancia entre los estudios teóricos y los comportamientos experimentales al proponer un modelo en el que se considera la energía disipada durante el movimiento de una intercara a través de una dispersión de partículas, en lugar de considerar modelos de equilibrios de fuerzas como hizo Zener.

Rios calcula la variación total del área superficial como la variación del área de los granos más la creación de la intercara grano-precipitado. Así obtiene que el crecimiento de grano cesa cuando el radio de grano medio es igual a un tamaño de grano crítico, R_{crit} , y de valor:

$$R_{crit} = \frac{l}{2S_v^p} \quad (3.12)$$

siendo S_v^p la superficie por unidad de volumen que ocupan las partículas. Para el caso de partículas esféricas de radio r y fracción de volumen f , la expresión anterior se transforma en:

$$R_{crit} = \frac{r}{6f} \quad (3.13)$$

Debe notarse como este R_{crit} es inferior al de Zener.

Para el análisis del crecimiento anormal, Rios estudia el crecimiento de un grano aislado en una matriz homogénea siguiendo un planteamiento similar al de Hillert. Su análisis le lleva, al igual que a Gladman, a tener que usar un parámetro de heterogeneidad del sistema R_{max}/R_{med} , siendo R_{max} el radio de grano máximo de la matriz y R_{med} el tamaño de grano medio de la matriz. De este modo define la heterogeneidad crítica H_c , por encima de la cual es posible la existencia de crecimiento anormal de grano, y de valor:

III. El tamaño de grano durante la austenización.

$$H_c = 8 \cdot \left(3 - \frac{R_{med}}{R_{crit}} \right)^{-1} \quad (3.14)$$

(R_{crit} es el radio crítico de la ec.(3.13)).

De esta manera Rios llega a establecer un mapa de mecanismos de crecimiento de grano en el que pueden identificarse 3 regiones diferentes (ver Fig. 3.2) en función de R_{med} , R_{crit} y R_{max} . La aparición de los distintos tipos de crecimiento de grano es ahora más compleja que la propuesta por Hillert, pues no depende sólo del tamaño de grano crítico sino de la heterogeneidad del sistema.

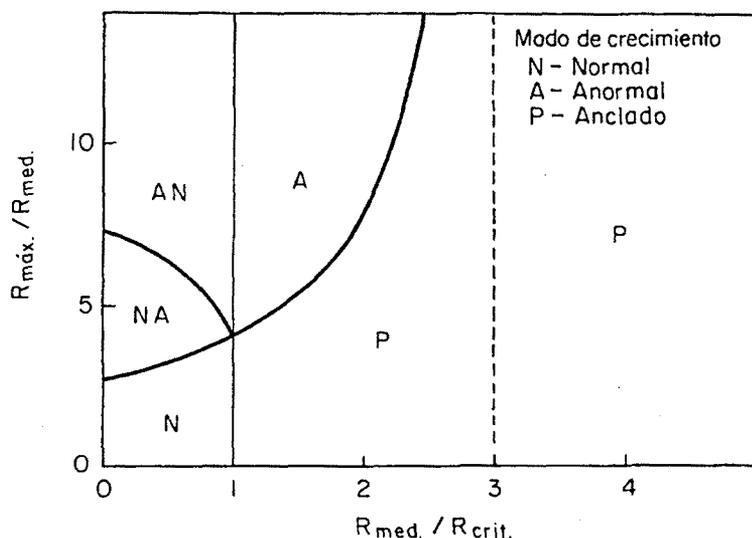


Figura 3.2. Mapa de mecanismos de crecimiento de grano según Rios⁽³²⁾.

Aunque ya se apuntó en la descripción de la teoría de Hillert, conviene hacer énfasis en que usualmente (y en el caso de aceros microaleados también ocurre) las partículas de segunda fase son inestables, es decir se disuelven o crecen en función de la temperatura y el tiempo. Ello hace que el tamaño de grano crítico, R_{crit} , también sea dependiente de ambos factores. Una correcta determinación del tamaño de grano crítico pasa por determinar la evolución de la fracción de precipitados y su tamaño con el tiempo y la temperatura.

También es importante resaltar que R_{med} es el tamaño de grano medio de una matriz en la que hay unos granos grandes creciendo. Para distribuciones, en las cuales el volumen ocupado por los granos más grandes es pequeño, probablemente no habrá mucha dificultad en medir un R_{med} promedio para toda la muestra. Sin embargo cuando la distribución consiste en unos pocos granos grandes que ocupan una alta proporción del volumen total, no debe esperarse que el tamaño de grano medio sea representativo del tamaño de grano de la matriz. Y un problema similar surge con la caracterización de R_{max} . Su determinación será un claro problema en situaciones transitorias entre crecimiento normal, anclaje y crecimiento anormal de los granos.

En los siguientes apartados se analizarán estos dos puntos, la dificultad teórica en determinar R_{crit} y en medir y caracterizar los tamaños de grano.

3.3.- EL TAMAÑO DE GRANO CRITICO.

De la revisión anterior es claro que el tamaño de grano en presencia de partículas de segunda fase, así como la aparición de crecimiento anormal, es dependiente del tamaño de grano crítico, y éste a su vez lo es de la relación entre la fracción en volumen de partículas y el tamaño de las mismas. Tal dependencia puede expresarse independientemente de la teoría escogida como:

$$R_{crit} = K_t \left(\frac{r}{f} \right) \quad (3.15)$$

donde la constante K_t depende del modelo teórico considerado.

Es evidente que cuando las partículas de segunda fase son estables el tamaño de grano crítico es constante. La complicación surge cuando las partículas son inestables, es decir, se disuelven con la temperatura o crecen con el tiempo, lo que a su vez produce un tamaño de grano crítico variable. En estas condiciones el grano no crece de forma libre, según las ecs. (3.1) a (3.5), puesto que crece según aumenta el tamaño de grano crítico, el tamaño de grano de control. En este punto cabe puntualizar la Fig. 3.2. En efecto, ¿cómo es posible la existencia de un tamaño de grano de la matriz superior al tamaño de grano crítico, y que no haya crecimiento de grano, o sea que esté anclado?. La respuesta es que ello es posible, sobre todo en las etapas iniciales. El crecimiento de grano es un mecanismo posterior a la recristalización que bien procede de deformación o de un cambio de fase. En ambos casos se produce un tamaño de grano mínimo que puede ser perfectamente superior al tamaño de grano crítico. El crecimiento de grano en tal circunstancia no puede progresar porque la energía que se relajaría en el crecimiento no compensa la barrera de obstáculos de los precipitados. En todo caso el grano medio de la matriz se mantiene constante, hasta que el tamaño de grano se iguala con el crítico. En ese momento ambos tienen el mismo comportamiento y crecen conjuntamente, tal y como se refleja en la Fig. 3.3.

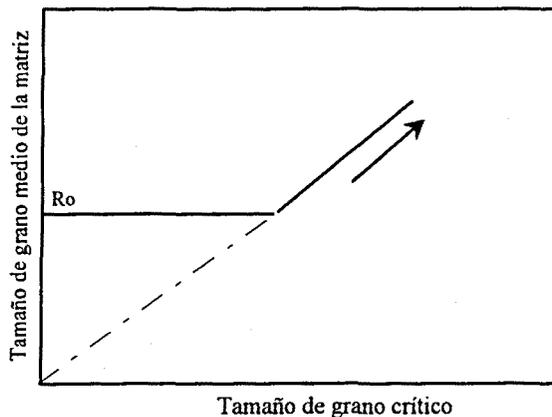


Figura 3.3. Evolución del crecimiento de grano cuando el tamaño de grano inicial es superior al crítico.

III. El tamaño de grano durante la austenización.

El problema de la determinación del tamaño de grano crítico puede centrarse en el estudio separado de la evolución de la fracción de volumen por un lado, y del tamaño de los precipitados por otro, tal y como se efectúa en los siguientes apartados.

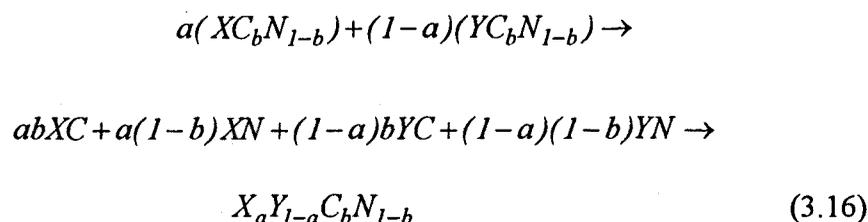
3.3.1.- VARIACION DE LA FRACCION EN VOLUMEN DE PRECIPITADOS.

El conocimiento de la termodinámica de la precipitación y solubilización de los precipitados es de gran importancia para el diseño correcto del tratamiento termomecánico de los aceros microaleados.

La solubilización o no de los carbonitruros de los elementos de aleación en la austenita determinará la temperatura de austenización del proceso industrial. Cabrá acudir a temperaturas en las que se garantice control del tamaño de grano a la par que se favorezca el posterior endurecimiento por precipitación, situaciones no siempre convergentes.

El comportamiento durante el recalentamiento del material, al realizarse a temperaturas elevadas y períodos largos de tiempo, puede considerarse que tiene lugar en equilibrio termodinámico, y por tanto, es susceptible de tratamiento teórico más o menos sencillo.

Existe una aparente tendencia en literatura, basada en resultados experimentales⁽³³⁻³⁸⁾, a admitir, en el caso de dos microaleantes, la formación de un carbonitruro complejo del tipo $X_aY_{1-a}C_bN_{1-b}$, siendo X e Y los elementos microaleantes involucrados (vanadio y titanio respectivamente en el caso que nos ocupa). Ello es debido a que los distintos carburos o nitruros simples tienen la misma estructura cristalina (FCC) y comportamiento en todo muy similares. Así los parámetros de red^(39,40) son 4.23Å para el nitruro de titanio (TiN), 4.32Å para el carburo de titanio (TiC), 4.13Å para el nitruro de vanadio (VN) y 4.36Å para el carburo de vanadio (VC) por citar los compuestos involucrados en el acero que se estudia en este trabajo. Es lógico por tanto que muestren mutua solubilidad. Para analizar la evolución con la temperatura de la fracción en volumen de los precipitados se han desarrollado diversos modelos termodinámicos^(38,41-46), la mayoría de ellos adoptando las ideas del modelo propuesto por Hillert y Staffanson⁽⁴⁷⁾. Aceptando la aproximación de Rios⁽⁴⁴⁾ se puede suponer que el carbonitruro es el resultado de una solución sólida de los carburos y nitruros elementales según la reacción:



III. El tamaño de grano durante la austenización.

El uso del modelo de Rios supone que:

i) Las actividades de cada elemento en la austenita son proporcionales a las concentraciones. Esta es una aproximación razonable dado el nivel de concentraciones de elementos microaleantes.

ii) Los carburos y nitruros tienen la misma estequiometría y una relación 1:1. Esto probablemente no es verdad pero no introducirá grandes errores en el cálculo.

iii) Hay una energía libre de mezcla ideal.

iv) Los carburos tienen la misma estructura cristalina y los mismos parámetros de red.

No es fácil ver como estas aproximaciones afectan al resultado final, pero al menos el modelo dará una guía práctica del comportamiento de los precipitados. Modelos más completos, que tienen en cuenta los efectos de interacción entre compuestos^(38,41,42), efectos de tensión superficial o capilaridad⁽⁴³⁾, o incluso influencia de terceras especies⁽⁴⁵⁾ (tales como azufre y manganeso) si bien en teoría son más exactos, introducen mayor complicación en el cálculo.

Con el planteamiento anterior es relativamente sencillo encontrar un sistema de ecuaciones que permita conocer los valores de a y b en la ec. (3.16) así como los de la fracción de volumen f de carbonitruros precipitados a una temperatura, y los contenidos de carbono, nitrógeno y los elementos microaleantes disueltos en la austenita. En el caso del acero que aquí nos ocupa, la presencia de aluminio producirá la precipitación de nitruro de aluminio, restando por tanto nitrógeno disponible para la formación de carbonitruros. Para un cálculo más afinado debe incluirse este efecto en el cálculo, de una manera similar a la propuesta por Adrian⁽⁴¹⁾. En las ecuaciones que siguen p hará referencia a la fracción de volumen de nitruro de aluminio precipitada.

Las ecuaciones necesarias para completar el cálculo de las fracciones de volumen de los precipitados presentes se obtienen del balance de masa, el cuál es sencillo de efectuar sabiendo que la cantidad total de un elemento (subíndice T en las ecs. (3.17) a (3.21)) se encuentra repartida entre lo que está precipitado (primer término del lado derecho de las citadas ecuaciones) y lo que está disuelto en la austenita (segundo término). El factor $\frac{1}{2}$ se debe a que la mitad de los moles del precipitado corresponden al elemento considerado. Así se obtiene:

III. El tamaño de grano durante la austenización.

$$\{V\}_T = f\left(\frac{a}{2}\right) + (1-f)\{V\} \quad (3.17)$$

$$\{Ti\}_T = f\left(\frac{1-a}{2}\right) + (1-f)\{Ti\} \quad (3.18)$$

$$\{Al\}_T = \left(\frac{p}{2}\right) + (1-p)\{Al\} \quad (3.19)$$

$$\{C\}_T = f\left(\frac{b}{2}\right) + (1-f)\{C\} \quad (3.20)$$

$$\{N\}_T = \left(\frac{1}{2}\right)(f(1-b) + p) + (1-(f+p))\{N\} \quad (3.21)$$

que es un sistema de cinco ecuaciones con nueve incógnitas. Las otras cuatro ecuaciones necesarias se pueden obtener de los productos de solubilidad (que de hecho proporcionan cinco):

$$K_{VC} = \frac{[V][C]}{ab} \quad (3.22)$$

$$K_{VN} = \frac{[V][N]}{a(1-b)} \quad (3.23)$$

$$K_{TiC} = \frac{[Ti][C]}{(1-a)b} \quad (3.24)$$

$$K_{TiN} = \frac{[Ti][N]}{(1-a)(1-b)} \quad (3.25)$$

$$K_{AlN} = [Al][N] \quad (3.26)$$

Al resolver estas ecuaciones, hay que tener en cuenta que $\{x\}$ y $[x]$ son respectivamente la fracción atómica y el porcentaje en peso del elemento x en la austenita. La conversión entre ambos es sencilla sin más que saber que :

$$\{x\} = \frac{[x]}{\sum_x \left(\frac{[x]}{PA_x} \right)} \quad (3.27)$$

donde PA_x es el peso atómico del elemento x .

3.3.2.- LA VARIACION DEL TAMAÑO DEL PRECIPITADO.

Es comúnmente aceptado que el crecimiento de partículas de segunda fase puede expresarse según la ley derivada por Lifshitz y Slyozov⁽⁴⁸⁾. Dicha ley se aplica al crecimiento de partículas cuando éste tiene lugar por difusión (fenómeno también conocido en inglés como “Ostwald ripening”). La citada teoría establece que el cubo del tamaño del precipitado es proporcional con el tiempo según:

$$r_m^3 - r_{m0}^3 = \left(\frac{4}{9}\right) k_{LS} t \quad (3.28)$$

$$k_{LS} = \frac{2D\sigma V_m^2 C}{RT} \quad (3.29)$$

donde r_m es el radio medio de las partículas en el instante de tiempo t , r_{m0} es el radio medio de las partículas en el instante de tiempo $t=0$, σ es la energía de intercara partícula-matriz por unidad de volumen, V_m es el volumen molar del precipitado, C es la solubilidad del elemento que forma la partícula considerada, o bien su concentración disuelta en la matriz, D es el coeficiente de difusión del elemento en cuestión y R es la constante universal de los gases. Es claro que la generalización de las ecuaciones anteriores a sistemas de multicomponentes se convierte en un problema complejo, debido a la fuerte interrelación entre la cinética y la termodinámica. Un primer factor a comentar es cómo influyen las fracciones de volumen y las distribuciones de tamaño de partículas sobre la constante k_{LS} . Diversos autores han mostrado teórica^(49,50) y experimentalmente⁽⁵¹⁻⁵³⁾ como las desviaciones observadas en las predicciones de la ecuación de Lifshitz y Slyozov pueden explicarse teniendo en cuenta los factores mencionados. En cualquier caso cuando las fracciones de volumen presentes son relativamente pequeñas^(49,54) (i.e. < 0.01) si es posible mantener la validez general de las ecs. (3.28) y (3.29).

Una complicación adicional surge del hecho de la presencia de composiciones variables en las partículas precipitadas, caso habitual en la práctica de aceros microaleados. Recientemente Ríos⁽⁵⁴⁾ ha tratado el problema demostrando que si las desviaciones en composición de las partículas precipitadas son pequeñas también puede darse validez a la ecuación de Lifshitz y Slyozov. En su análisis llega aún más lejos al estudiar el crecimiento de un carburo complejo de vanadio-niobio, de modo que consigue calcular el valor de la constante k_{LS} para el citado precipitado, siendo:

$$k_{LS} = k_{NbVC} = \frac{(2D_{Nb}\sigma V_m^2 C_{Nb})}{RT} x^2 \quad (3.30)$$

donde el coeficiente x hace referencia a la estequiometría del compuesto $(Nb_x V_{1-x}) C \rightarrow (NbC)_x (VC)_{1-x}$. En rigor el valor de D y C en la ec. (3.29) es el del elemento metálico cuyo producto $D \cdot C$ sea inferior. En el caso de composiciones usuales de aceros microaleados tal elemento es el niobio. Y aunque el trabajo de Ríos se centra en un carburo complejo de vanadio-niobio es claro que se puede aplicar a sistemas similares, esto es, sistemas cuasi-

III. El tamaño de grano durante la austenización.

estequiométricos de compuestos $P_x Q_{1-x}$ casi insolubles en una matriz de un elemento M . Las hipótesis intrínsecas a su trabajo son:

- a) La fracción en volumen de los precipitados es $<0.5\%$.
- b) El hierro es insoluble en el carburo metálico, cosa que no ocurre en carburos como la cementita.
- c) El carbono se difunde mucho más rápido que el niobio o vanadio.
- d) El crecimiento de las partículas es un proceso mucho más lento que su precipitación, y el tamaño del carburo es pequeño, o dicho de otro modo, la composición del carburo se mantiene homogénea durante el crecimiento para un precipitado dado.
- e) La fracción en volumen de precipitados presentes es cercana a la de equilibrio.

3.4. - LA MEDICION DEL TAMAÑO DE GRANO.

Teóricamente el tamaño de grano puede expresarse en términos de parámetros lineales, planimétricos o volumétricos. En metalografía es usual representar el tamaño de grano por el diámetro medio del mismo, por su volumen (muchas veces se usa la inversa del volumen, esto es, el número de granos por unidad de volumen N_V) o bien por el número equivalente ASTM⁽⁵⁵⁾.

Habitualmente los tamaños de grano se determinan en 2-D por alguno de los siguientes métodos:

- * contando el número de granos comprendidos en un área dada.
- * contando la longitud de las intersecciones de rectas trazadas sobre la muestra.
- * contando puntos triples (intersección de 3 granos) en un área dada.
- * comparando con patrones standard.

Pero la hipótesis oculta⁽⁵⁶⁾ en estas formas de medir el grano es que hay un tamaño de grano medio que es verdaderamente representativo de la estructura. Como ya se ha avanzado no siempre los tamaños de grano son uniformes y aún menos en presencia de crecimiento de grano anormal. El uso de estos métodos en tales situaciones puede dar lugar a resultados erróneos.

En general las medidas en 3-D (que por otra parte son las verdaderamente interesantes) son proporcionales a medidas 2-D ó 1-D y se han desarrollado múltiples expresiones correlativas^(56,57) aunque todas ellas exigen el conocimiento de un factor de forma.

Sin embargo como demostraron Núñez y Domingo^(58,59) no todos los granos de una misma matriz han de tener el mismo factor de forma, de modo que puede determinarse una distribución de factores de forma para una muestra dada. En su estudio experimental además dejan claro que los granos no tienen formas geométricas sencillas. Del mismo modo tampoco apreciaron ningún tipo de correlación entre los tamaños de los granos y su factor de forma, es decir todas las formas son posibles a todos los tamaños.

III. El tamaño de grano durante la austenización.

Aceptado por lo tanto que un material policristalino homogéneo no tiene por que presentar una uniformidad de tamaños de grano (aun en ausencia de crecimiento anormal) cabe preguntarse que tipo de distribución siguen los granos. Son numerosas las observaciones experimentales, en 2-D, que aproximan tal distribución a una de tipo lognormal o similar^(24,25). En otras palabras, el logaritmo de los tamaños de grano se ajusta a una ley normal. Similares resultados han sido reportados también en simulaciones de crecimiento de grano efectuadas por ordenador⁽⁶⁰⁾ o en teorías de base estadística⁽⁶¹⁾. Ello hace que sea más correcto caracterizar la muestra por la media geométrica que por la media aritmética. La práctica experimental no obstante enseña que desde un punto de vista funcional las diferencias entre ambas no son tan notables.

Aunque el problema de medir el grano es en sí independiente de la normalidad o anormalidad del mismo, lo que tiene un verdadero interés práctico es poder dilucidar cuantitativamente cuando un grano es normal o anormal, es decir, distinguir las dos familias de grano cuando éstos son medidos (aunque sea en 2-D). Teóricamente debe esperarse una distribución de tipo bi-modal (véase la Fig. 3.4). Sin embargo esto es para toda la población y en la práctica uno dispone de una muestra finita donde los valores de tamaños de grano anormal son poco frecuentes, es decir, están prácticamente integrados en la cola derecha de la distribución global.

Cabe entonces pensar en una forma diferente de representación para poner de manifiesto estos granos anormales. Habitualmente algunos autores ponderan la frecuencia por el tamaño de grano⁽⁶²⁾ siguiendo un procedimiento similar al recogido en la norma ASTM⁽⁶³⁾. Sin embargo estas metodologías implican una separación arbitraria de ambas familias, una separación gráfica y visual, sin ningún criterio matemático claro.

Otros autores⁽⁶⁴⁾ utilizando complejos formalismos estadísticos son capaces de determinar unas funciones de distribución promediadas que reflejan la bimodalidad de la distribución, a costa de una cierta dificultad de cálculo. Tratamientos más sencillos^(65,66) estudian la morfología de la distribución a través del coeficiente de variación CV , cociente entre la media de la distribución y su desviación estándar, o a través de la relación entre el tamaño de grano máximo registrado y el tamaño de grano medio, aunque apuntan que este último parámetro varía un tanto erráticamente, o bien a través de los momentos de la distribución (coeficientes de Kurtosis y de sesgo)^(68,69).

Parece claro que para efectuar una caracterización del tamaño de grano anormal debe procederse a efectuar un estudio detallado de las colas de la distribución de los tamaños de grano de toda la muestra.

III. El tamaño de grano durante la austenización.

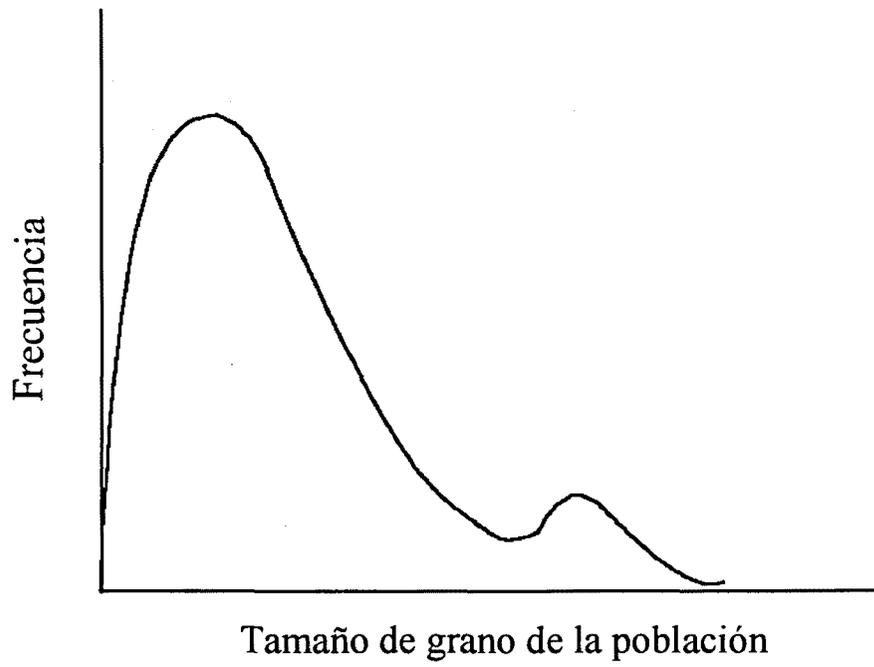


Figura 3.4. Hipotética distribución bi-modal que cabría esperar en presencia de crecimiento anormal de grano.

IV.- ESTUDIO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS DEL COMPORTAMIENTO DEL TAMAÑO DE GRANO Y DE LOS PRECIPITADOS DURANTE LA AUSTENIZACION.

Con objeto de estudiar el comportamiento del tamaño de grano durante la etapa de austenización del acero microaleado escogido, y con idea de determinar que papel efectúa cada microaleante, se efectuó un completo estudio de la evolución del mismo en función del tiempo y la temperatura. Asimismo mediante microscopía electrónica de transmisión se estudió la evolución del tamaño de los precipitados. Por medio de los modelos teóricos descritos en el capítulo III se determinó la fracción de volumen teórica de los precipitados presentes a cada temperatura, así como la dependencia del tamaño de los mismos con la temperatura y el tiempo.

4.1.- ENSAYOS EFECTUADOS.

Para la obtención de probetas para la realización de los ensayos de solubilización de precipitados y determinación del tamaño de grano, se mecanizaron redondos de 35 mm. de diámetro y 150 mm. de longitud, extraídos en sentido longitudinal del material de partida (redondos de 100 mm. de diámetro y 150 mm. de longitud). A continuación se cortaron discos de 3 mm. de espesor (aproximadamente) y finalmente se dividieron en ocho sectores circulares, siendo cada sector la probeta objeto de estudio. De este modo la zona que se estudió fue la sección transversal a la dirección de laminación.

IV. Estudio experimental y resultados del comportamiento del tamaño grano...

Cada probeta fue sometida a un ciclo de calentamiento consistente en austenizarla durante un tiempo dado a una temperatura dada, siendo los tiempos de mantenimiento ensayados 5, 10, 15, 30, 60, 90 y 180 minutos.

Las temperaturas escogidas fueron las siguientes:

Acero "A": 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 y 1250°C.

Acero "B": 950, 1000, 1050, 1100, 1150 y 1250 °C.

Los tratamientos se efectuaron en un horno tubular capaz de alcanzar 1500°C, y en atmósfera protectora de argón para evitar posibles decarburaciones. Las probetas se introducían directamente en el horno cuando éste alcanzaba la temperatura de ensayo. El tiempo de mantenimiento se iniciaba cuando el horno volvía a estabilizar su temperatura, esto es, entre 30 y 45 seg. después de introducida la probeta en el horno. Para que este lapso de tiempo fuese menor, la probetas que iban a ser austenizadas menos de 30 min. eran previamente precalentadas en un pequeño horno tubular a 600°C. Acabada la solubilización se procedía a un temple directo en agua a temperatura ambiente. Una vez realizado el tratamiento térmico se procedía a la preparación de la muestra.

4.2. - DETERMINACION DEL TAMAÑO DE GRANO.

La determinación del tamaño de grano austenítico se efectuó por microscopía óptica con ayuda de un sistema de análisis de imagen. Tras desbaste y pulido las probetas se sometían a ataque químico para revelar los bordes de grano austenítico. Los mejores resultados se obtuvieron por ataque en una solución saturada de ácido pícrico (80 cm³.) con adición de jabón líquido tipo MISTOL (20 cm³.) como agente humectante y ácido clorhídrico (4 gotas de HCl al 35%). El ataque debe efectuarse en caliente ($\approx 80^{\circ}\text{C}$) y la superficie de la probeta debe irse limpiando de forma sistemática, con un pincel por ejemplo, para eliminar la capa pasivante que se produce.

Una vez puesto de relieve el grano austenítico, se observaba y fotografiaba la muestra mediante un microscopio óptico ZEISS (unas tres fotos por muestra) para posteriormente proceder a su medición. A partir de la fotografía se calcaban los bordes de grano austenítico sobre una transparencia, que finalmente se utilizaba para la determinación del tamaño de grano.

Para la medición del grano se utilizó un analizador de imágenes computerizado, con software MIP (Micron Image Processing). Se determinó el área que ocupaba cada grano y se calculó su diámetro equivalente, obteniéndose las correspondientes distribuciones de tamaño de grano (una media de 300 granos por condición de ensayo). Este método de determinación del tamaño de grano es evidentemente planimétrico, y es equivalente a la clásica determinación por intersección de líneas^(56,57). El programa de análisis de imagen disponible no efectuaba el cálculo por este último método, por lo que se optó por la determinación de diámetros equivalentes.

4.2.1.- RESULTADOS.

Un primer análisis y estudio de los datos medidos mostró que en líneas generales las distribuciones de tamaño de grano seguían una ley log-normal, o en otros términos, el logaritmo del tamaño de grano se acomodaba a una ley normal, tal y como es usualmente reportado^(24,25). La Fig. 4.1 muestra esta situación para alguna de las condiciones ensayadas.

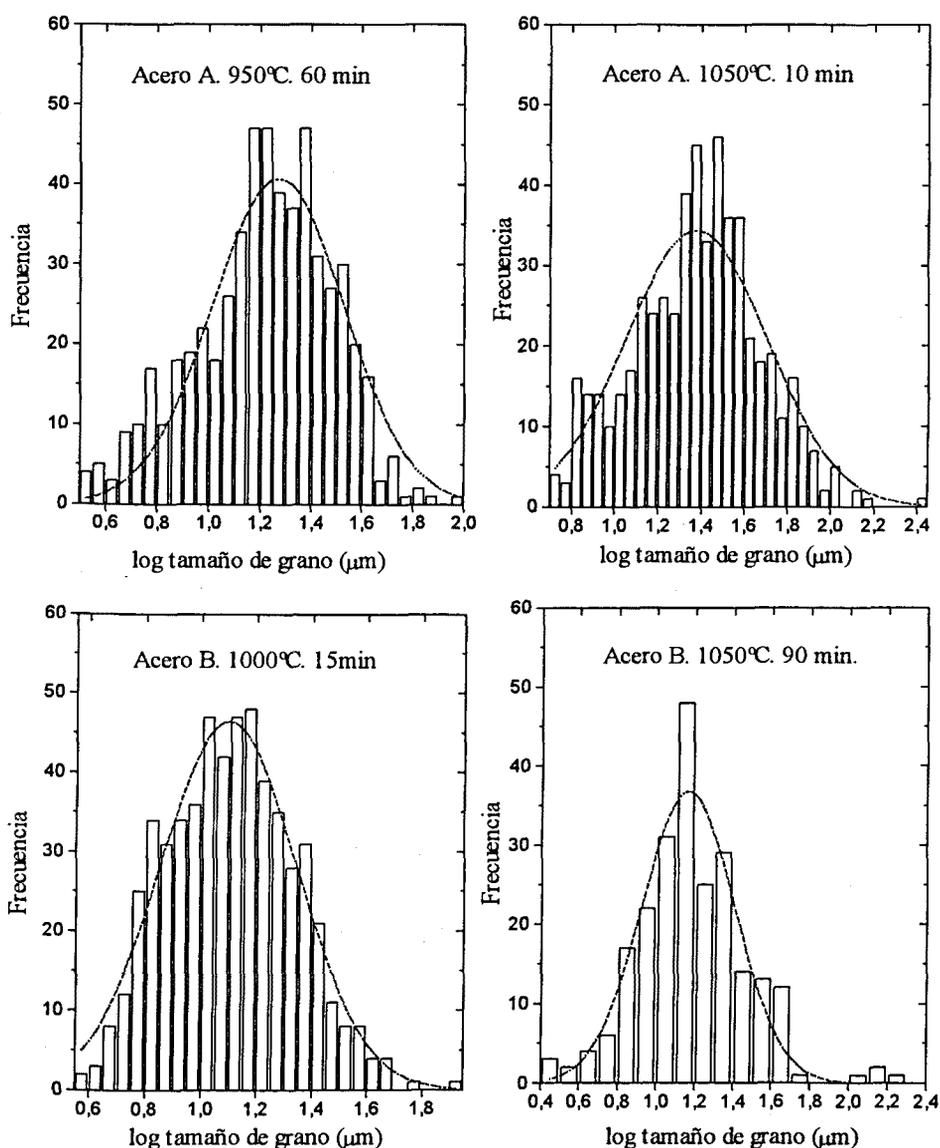


Fig. 4.1. Distribuciones del logaritmo del tamaño de grano (diámetro) para algunas de las situaciones ensayadas. Se sobrepone la distribución de Gauss correspondiente.

La observación de las muestras ensayadas reveló que en algunas situaciones aparecen granos extraordinariamente más grandes que los de la matriz en que se engloban, dando a entender la aparición de crecimiento anormal de grano, lo cual no es de extrañar en presencia de partículas de segunda fase⁽²⁷⁻³²⁾. Similares observaciones sobre la aparición de crecimiento anormal de grano en aceros microaleados de medio y bajo carbono han sido recogidas en literatura^(62,69-73). En las Figs. 4.2.a a 4.2.j se muestran diversas situaciones de tamaño de grano observadas en el presente estudio: crecimiento normal, crecimiento anormal moderado y crecimiento anormal usual.

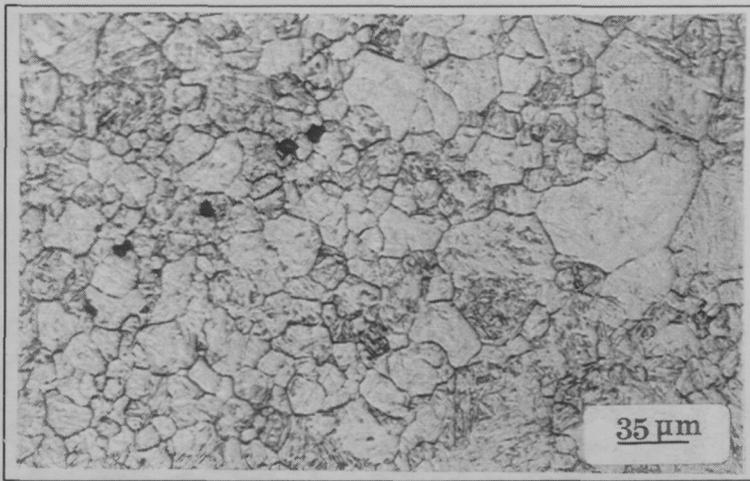


Figura 4.2.a Acero A, austenizado a 900°C durante 180 minutos

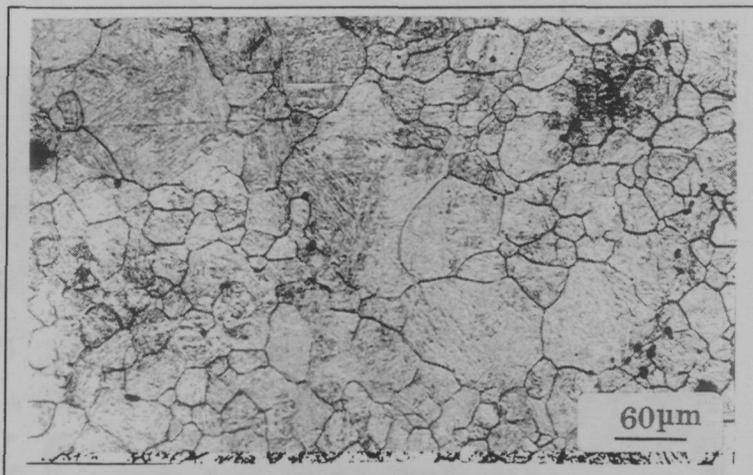


Figura 4.2.b Acero A, austenizado a 1000°C durante 30 minutos

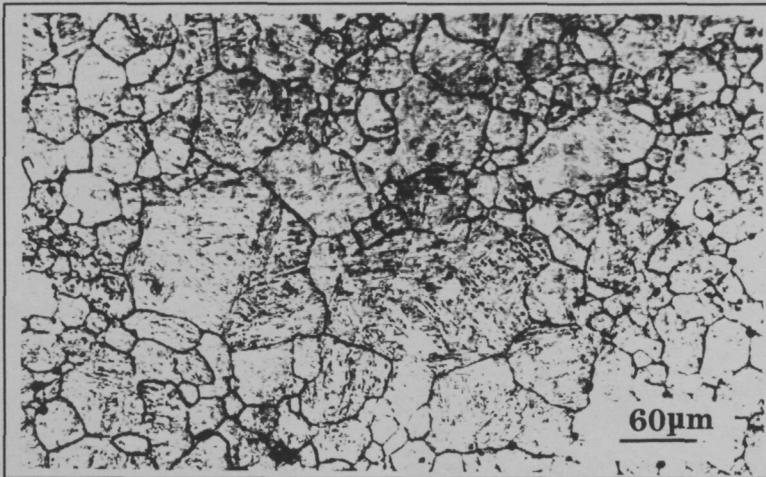


Figura 4.2.c Acero A, austenizado a 1000°C durante 60 minutos

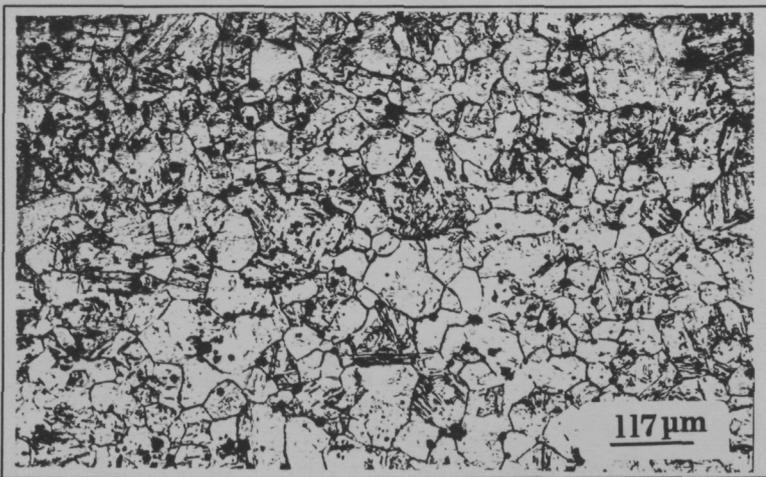


Figura 4.2.d Acero A, austenizado a 1050°C durante 60 minutos

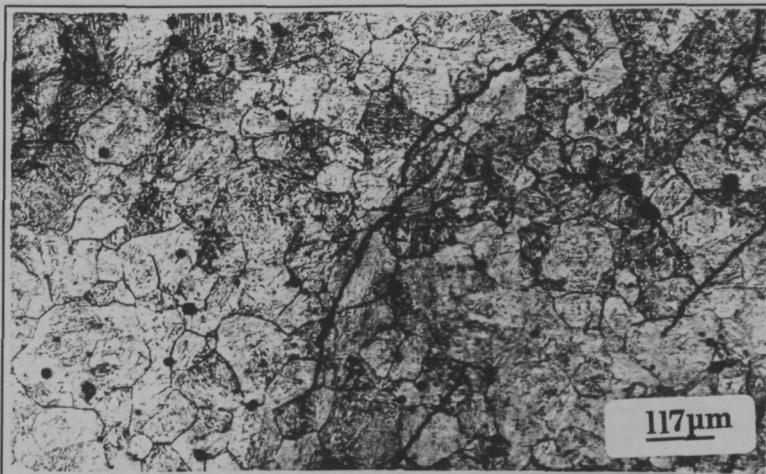


Figura 4.2.e Acero A, austenizado a 1100°C durante 30 minutos

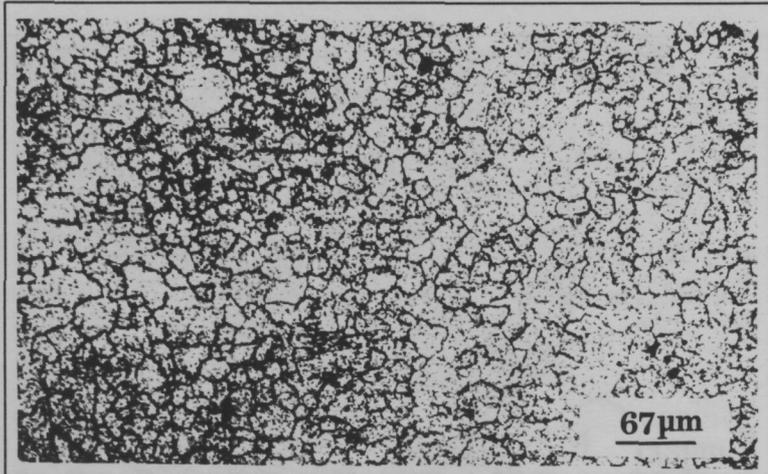


Figura 4.2.f Acero B, austenizado a 950°C durante 10 minutos

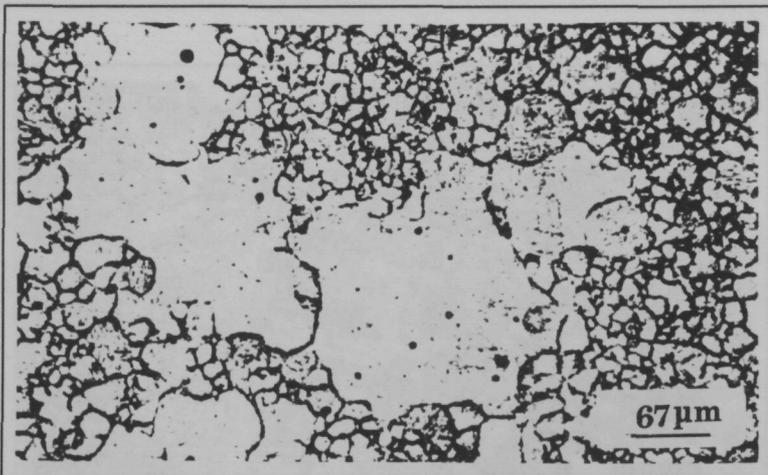


Figura 4.2.g Acero B, austenizado a 950°C durante 90 minutos

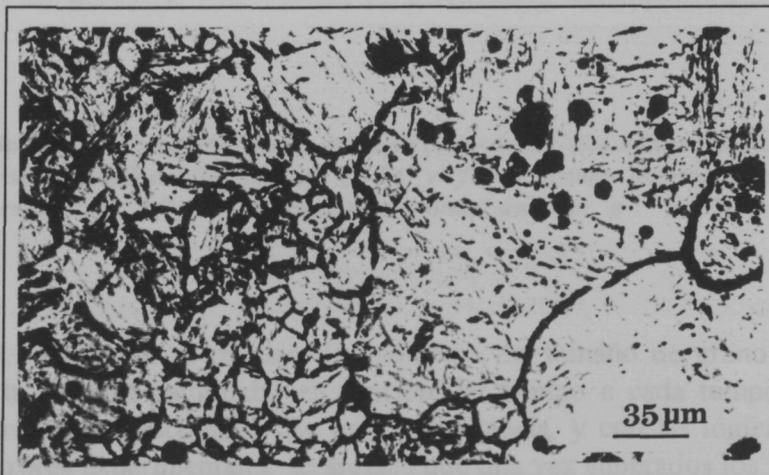


Figura 4.2.h Acero B, austenizado a 1050°C durante 180 minutos

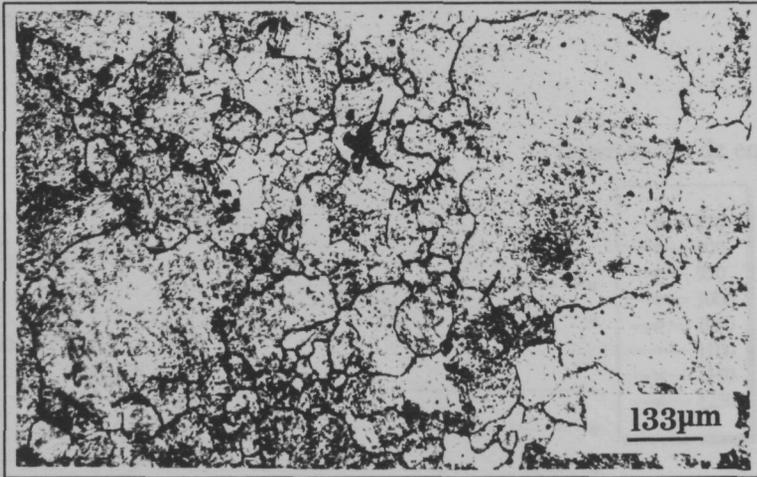


Figura 4.2.i Acero B, austenizado a 1100°C durante 15 minutos

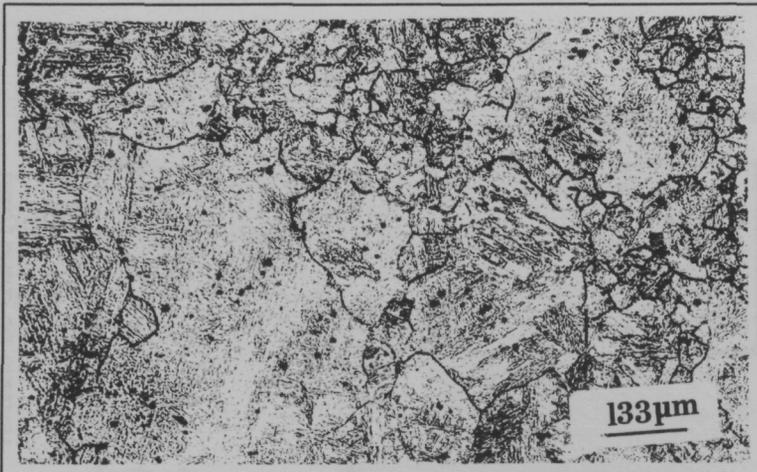


Figura 4.2.j Acero B, austenizado a 1100°C durante 30 minutos

Figura 4.2. Micrografías de algunas de las muestras observadas. Nótese la presencia de crecimiento normal o granos anclados en las figuras "d", "e" y "f", crecimiento anormal moderado en las muestras "a", "b" y "c" y crecimiento anormal usual en "g", "h", "i" y "j".

En las Figs. 4.3.a y 4.3.b se muestra la evolución del tamaño de grano medio (media aritmética de la muestra estudiada) en función del tiempo a cada temperatura, y para cada uno de los aceros escogidos. En primera instancia, y con las lógicas excepciones atribuibles a errores experimentales, se aprecia que una vez superados los tiempos cortos el tamaño de grano tiende a estabilizarse. En algunos casos a alta temperatura parece que

incluso el tamaño de grano decrece con el tiempo, lo cual pudiera deberse a oscilaciones experimentales.

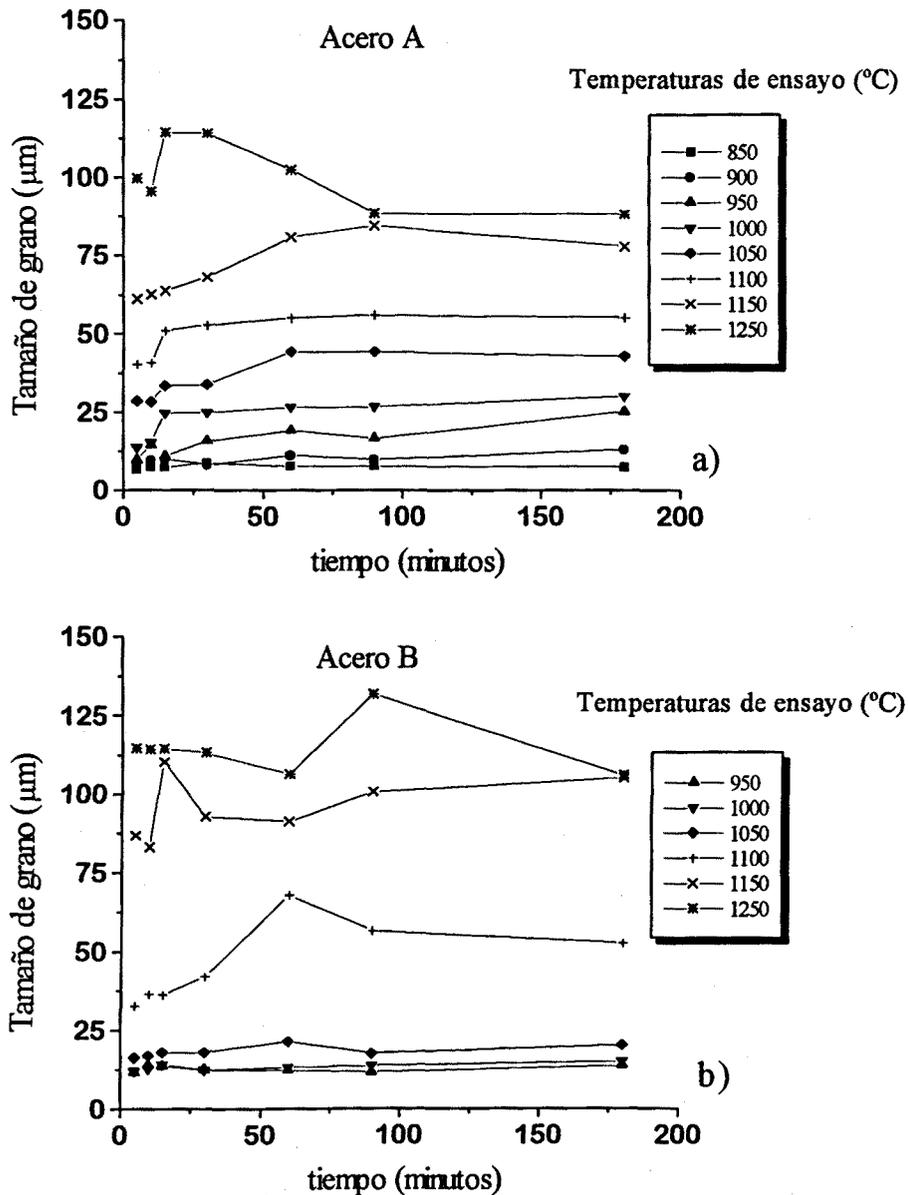


Figura 4.3. Evolución del tamaño de grano medio (diámetro equivalente) en función del tiempo, para cada temperatura de ensayo y para ambos aceros.

Es también notorio en la figura anterior que altas temperaturas producen tamaños de grano superiores a los obtenidos a temperaturas más bajas. Debe asimismo destacarse que hasta temperaturas inferiores a 1100°C ambos aceros presentan tamaños de grano similares a la misma temperatura, aunque algo inferiores en el acero B. Sin embargo a temperaturas superiores a la reseñada, el acero B muestra tamaños de grano superiores a los del acero A. Cabe añadir que los tamaños de grano aquí recogidos son similares a valores reportados por otros autores para aceros microaleados⁽⁶⁹⁻⁷³⁾.

En cualquier caso, queda bien claro que una representación como la anterior no es capaz de poner de relieve la aparición del crecimiento anormal observado. La simple observación de la Fig. 4.3 no evidencia la presencia de tamaños anormales. Ello es claro puesto que los citados granos anormales son poco frecuentes en términos relativos, lo que hace que no tengan una especial incidencia en la determinación de la media aritmética de la distribución de tamaños de grano (en términos estadísticos, la media aritmética es robusta frente a valores anómalos). Parece evidente la necesidad de un análisis de las colas derechas de las distribuciones, que es donde se concentran los granos anormales. Este análisis se efectúa en el capítulo V.

4.3.- CARACTERIZACION EXPERIMENTAL DE LOS PRECIPITADOS.

Para el estudio de caracterización de los precipitados se seleccionaron las muestras austenizadas 10, 15, 30 y 60 minutos a las siguientes temperaturas:

Acero "A": 900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150 y 1250°C.

Acero "B": 950, 1000, 1050, 1100, 1150 y 1250°C.

Como muestras se usaron, previo repulido, las mismas que para la determinación del tamaño de grano.

La técnica empleada en la determinación y caracterización de los precipitados fue la de extracción de los mismos mediante réplica de carbono. Dicha técnica⁽⁷⁴⁾ (ver Fig. 4.4) consiste en:

- pulido de la muestra
- ataque durante unos 30 segundos en Nital 2%, con objeto de disolver parte de la matriz metálica donde se alojan los precipitados. Estos quedan sobresaliendo de la misma (Fig. 4.4, etapa I).
- deposición en vacío ($<10^{-5}$ mbar) de una fina película de carbono de 25nm aproximadamente (Fig. 4.4, etapa II). Para ello se usó un evaporador "MINI COAT UNIT MEP 010 TURBO".
- mallado, mediante un "cutter", de la película evaporada sobre la superficie de la probeta para facilitar la posterior etapa.
- reataque de la muestra en Nital 12% durante unos 15-25 seg. hasta notar que la película de carbono tendía a separarse de la muestra (Fig. 4.4, etapa III).
- separación de la película de carbono por flotación en agua destilada y recolección de los pedacitos de película en rejillas de cobre de 3mm. de diámetro para su

posterior análisis en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Fig. 4.4, etapa IV).

Los microscopios utilizados fueron fundamentalmente un TEM JEOL 1200EX y ocasionalmente un STEM HITACHI H800T. Este último se usó en los estudios de determinación de la composición química.

De cada muestra se fotografiaron suficientes campos (no menos de tres) como para poder caracterizar lo observado.

Para la medición de los precipitados se utilizó el mismo analizador de imágenes que para la medición de los tamaños de grano. En algunas circunstancias (muestras suficientemente "limpias") la medición se efectuó de la misma fotografía, sin necesidad de acudir al paso intermedio de las transparencias.

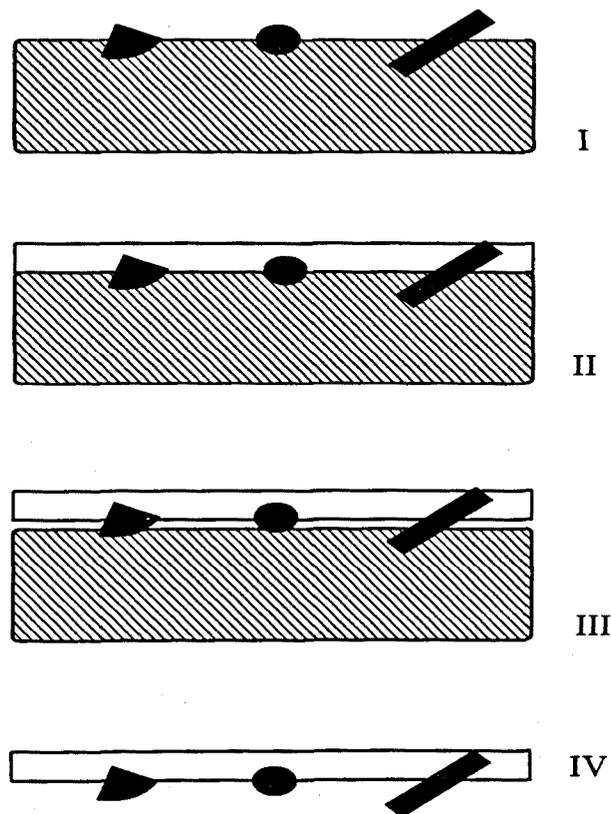


Figura 4.4. Secuencia de operaciones en la técnica experimental de extracción de precipitados por réplica de carbono.

4.3.1. - RESULTADOS.

Si bien la técnica de preparación de muestras por "thin foil" hubiese resultado igualmente válida que la aquí escogida, se decidió descartarla por la mayor complejidad que

entrañaba la obtención de muestras válidas. Tampoco debe pensarse que la técnica de extracción de precipitados por réplicas de carbono es perfecta. Como luego se comprobará no siempre fue posible obtener extracciones exitosas aún a pesar de que en casos negativos se llegasen a efectuar hasta tres tentativas. Cualquiera de los dos métodos de preparación de muestras supone en todo caso el uso de microscopía de transmisión, esto es, finalmente medición de proyecciones, por lo que las mediciones efectuadas en 2-D deben mantenerse como orientativas y nunca exactas. De manera similar a lo indicado para los granos en el capítulo III, si se conociera exactamente la forma del precipitado, podría entonces determinarse su verdadera dimensión en 3-D^(56,57).

El estudio efectuado con los precipitados extraídos incluyó la determinación del tamaño de los precipitados e identificación de los mismos, bien por difracción de electrones bien por análisis de energía dispersiva de rayos-x. En cualquier caso no se determinó de forma experimental la fracción en volumen de precipitados extraídos por la lógica dificultad en el cálculo del volumen involucrado en la propia extracción (aunque ello es posible si se establecen algunas hipótesis)^(56,57,72). Esto no obstante se solventó con la determinación teórica de dichas fracciones, como se explica en el apartado 4.4 de este mismo capítulo.

En la Fig. 4.5 se muestra una amplia recopilación de las fotografías obtenidas durante el estudio de la caracterización de los precipitados de los elementos microaleantes.

De entrada pudo observarse claramente dos familias de precipitados: una familia de morfología redondeada y que en general tienden a ser pequeños, y otra familia de morfología cuboide, que suelen ser los más grandes. (Véanse las Figs. 4.5.a a 4.5.l). Ambas formas son usualmente reportada para aceros multi-microaleados⁽³³⁻³⁶⁾.

Aunque no fue una observación generalizada, en algunos casos pudo apreciarse un cierto ordenamiento en la posición de los precipitados, bien alineados (Figs. 4.5.b, h, i), bien bordeando un límite de grano (Fig. 4.5.e). El alineamiento de los precipitados (ver Fig. 2.1) debido al frente de transformación austenítico→ferrítico, bien documentado experimentalmente^(37,38), parece poder producirse, o mejor dicho, heredarse, incluso en la fase de austenización (i.e. de calentamiento). Por contra la precipitación en borde de grano es lógico que ocurra tanto en la etapa de enfriamiento como en la de calentamiento, especialmente en esta última, pues es el modo de provocar el control del crecimiento de grano.

4.3.1.1.- ESTUDIO DE COMPOSICION QUIMICA.

La primera parte del estudio se centró en averiguar si como se recoge en bibliografía^(33-38,41-46) existe solubilidad mutua entre los elementos microaleantes (vanadio y titanio en este caso) a la hora de formar un precipitado. Para ello se seleccionó una de las muestras preparadas, en concreto del acero A austenizado a 900°C, durante 30 minutos. De la citada muestra se seleccionó un precipitado marcadamente cuboide y otros claramente esféricos, y se efectuaron diversos análisis en el STEM por energía dispersiva de rayos-x (microanálisis). Pudo determinarse (véanse los resultados de los análisis en la Fig 4.6) como el principal elemento microaleante presente en los precipitados cuboides era el

titanio, y en menor medida, confirmando la mutua solubilidad, el vanadio. La presencia de nitrógeno, como tal elemento ligero no pudo determinarse con claridad, al igual que el carbono, que en todo caso quedaría enmascarado por el carbono utilizado en la preparación de la muestra. La bibliografía⁽³³⁻³⁶⁾ indica que ante tal morfología y con presencia de titanio, el precipitado debe ser fundamentalmente un nitruro de titanio (TiN). Posteriores estudios por difracción de electrones confirmaron este punto.

El mismo sistema se siguió con los precipitados redondeados. La práctica experimental reveló la gran dificultad en la determinación de su análisis debido a su reducido tamaño. No obstante para la muestra seleccionada fue posible efectuar en algún caso tal análisis. En este tipo de precipitados se determinó que el principal elemento constituyente era vanadio (ver Fig. 4.6.b). No pudo determinarse si el precipitado tenía más carácter de carburo que de nitruro o viceversa.

No pudo evidenciarse claramente la presencia de aluminio en la forma usual de nitruro. Ello puede deberse a que 1) debido a la técnica de preparación de muestras, los nitruros de aluminio a veces no se extraen, pues parecen presentar una cierta solubilidad en agua⁽²⁰⁾, 2) a la temperatura de la muestra considerada los nitruros de aluminio pueden estar disueltos, situación que a la vista de los resultados mostrados en la Fig. 4.12 (fracción de volumen de precipitados de nitruro de aluminio y de carbonitruros complejos) debe descartarse y 3) por azar en la muestra seleccionada y en los precipitados escogidos ninguno era de aluminio.

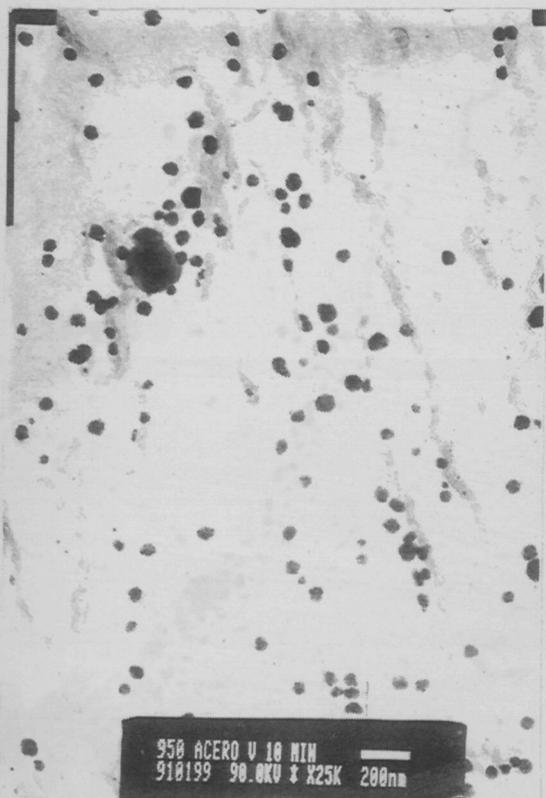


Figura 4.5.a. Acero A, austenizado a 950°C durante 10 minutos.



Figura 4.5.b. Acero A, austenizado a 950°C durante 30 minutos.

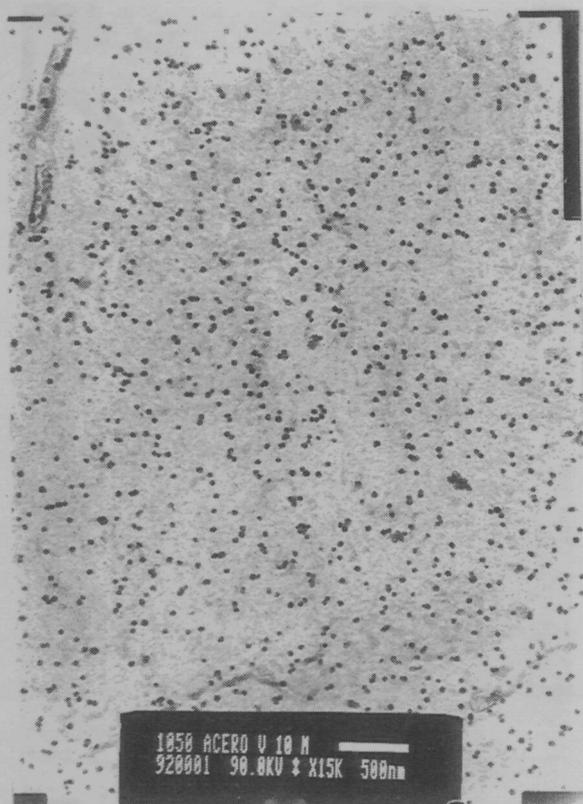


Figura 4.5.c. Acero A, austenizado a 1050°C durante 10 minutos.

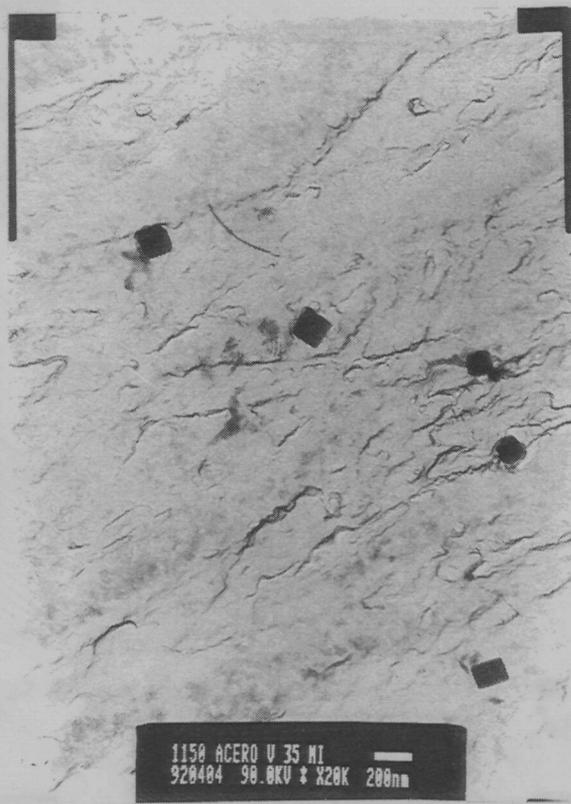


Figura 4.5.d. Acero A, austenizado a 1150°C durante 30 minutos.

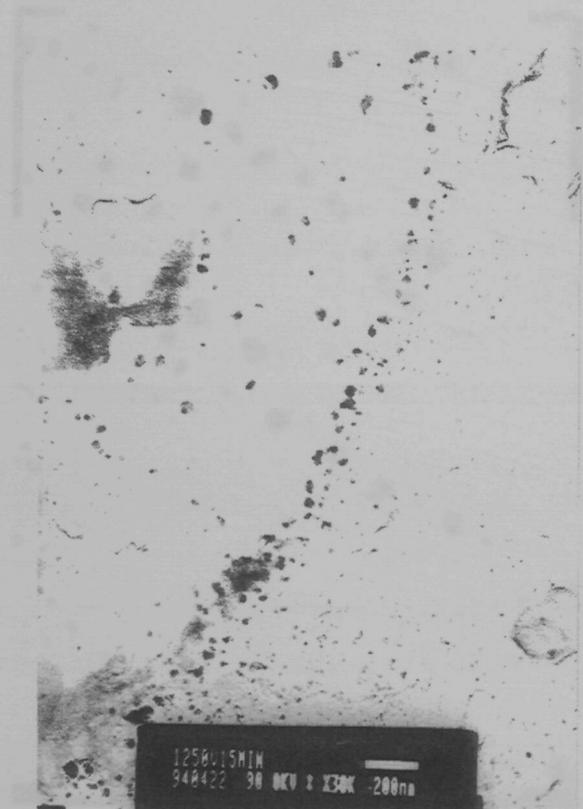


Figura 4.5.e. Acero A, austenizado a 1250°C durante 15 minutos.

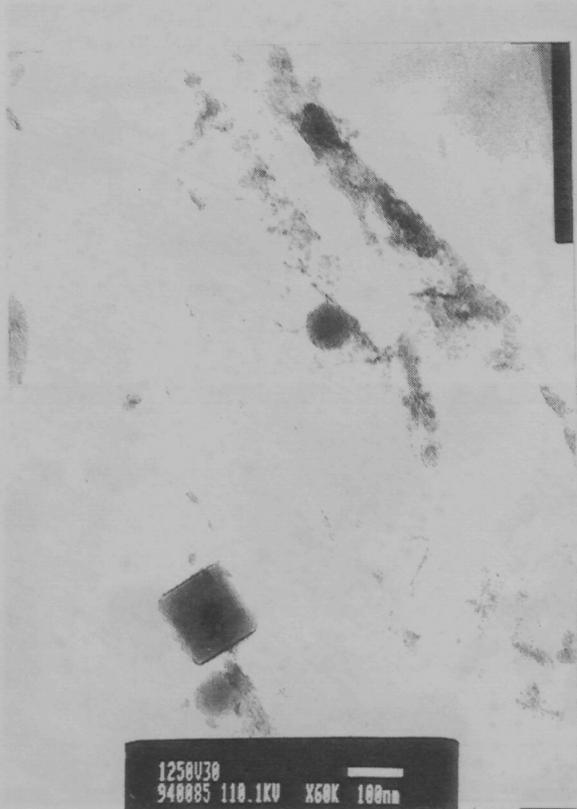


Figura 4.5.f. Acero A, austenizado a 1250°C durante 30 minutos.

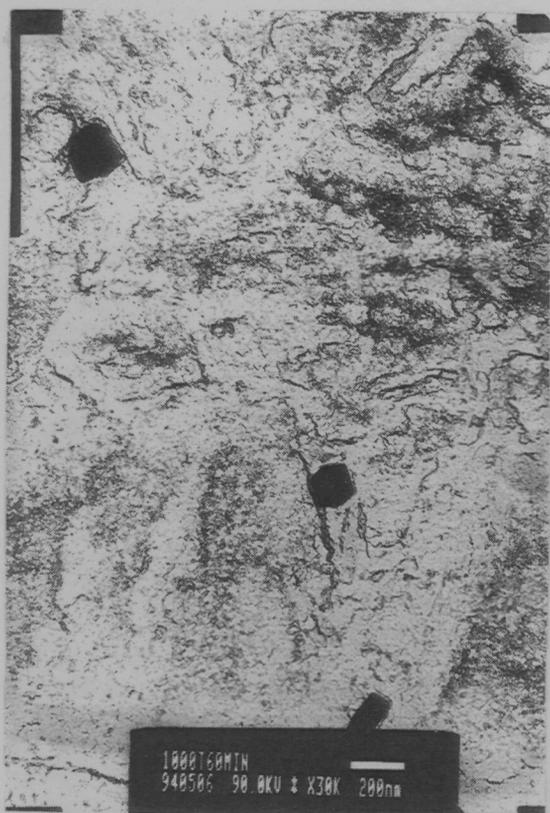


Figura 4.5.g. Acero B, austenizado a 1000°C durante 60 minutos.

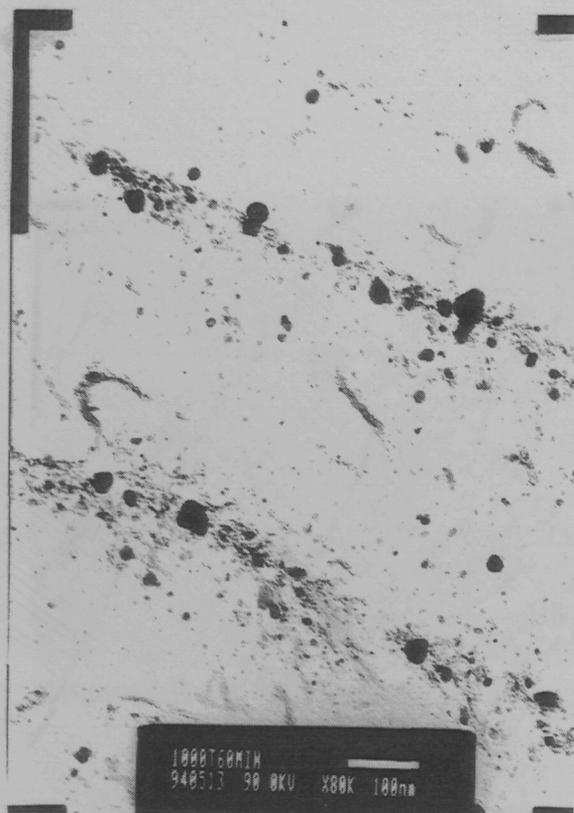


Figura 4.5.h. Acero B, austenizado a 1000°C durante 60 minutos.

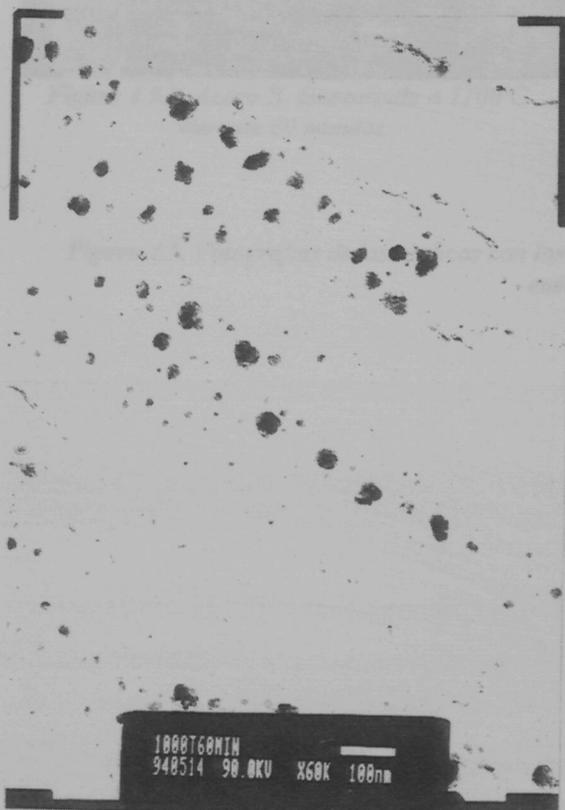


Figura 4.5.i. Acero B, austenizado a 1000°C durante 60 minutos.

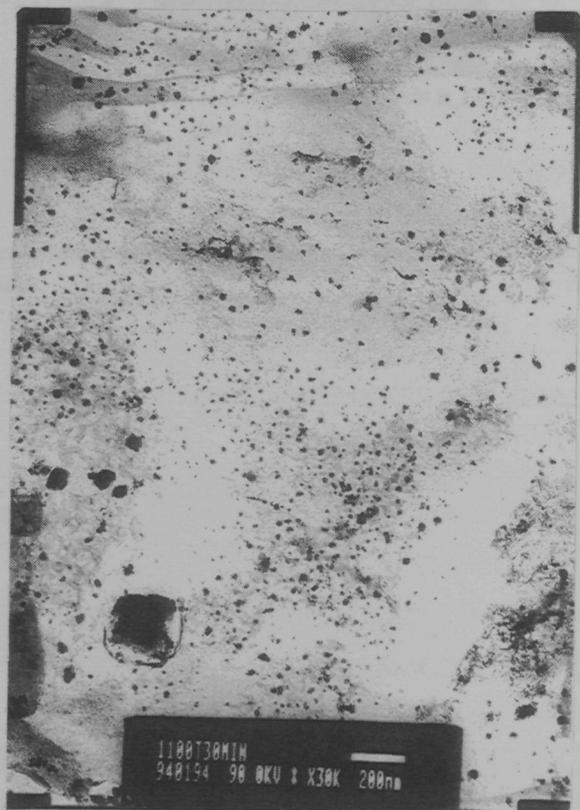


Figura 4.5.j. Acero B, austenizado a 1100°C durante 30 minutos.

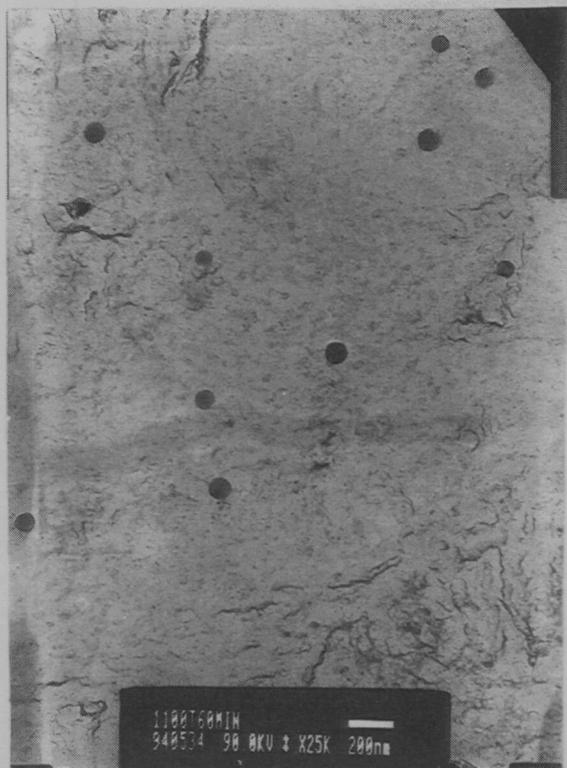


Figura 4.5.k. Acero B, austenizado a 1100°C durante 60 minutos.

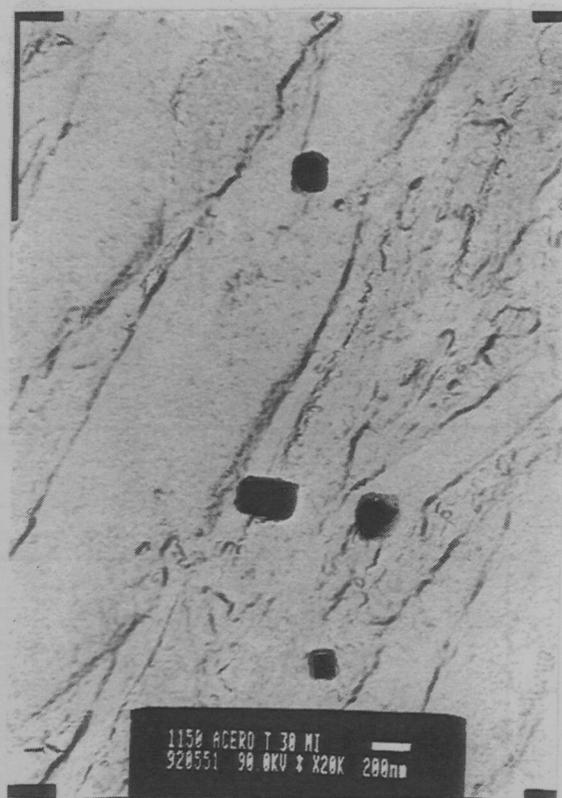


Figura 4.5.l. Acero B, austenizado a 1150°C durante 30 minutos.

Figura 4.5. Fotografías de las réplicas con los precipitados extraídos de diversas muestras de las ensayadas.

Figura 4.6. Análisis por energía dispersiva de rayos-X de la composición química de a) un precipitado cuboide y de b) precipitados redondeados en una muestra del acero X austenizado a 900°C durante 30 minutos.

4.3.1.2. ANALISIS CRISTALOGRAFICO

Con idea de clarificar si se obtiene aluminio-TiN en los precipitados cuboide y con objeto de intentar alternativamente la determinación de nitruros de aluminio (de estructura cristalina hexagonal compacta, MCP), y de carburos o nitruros de vanadio (de