



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

TESIS DOCTORAL

Desarrollo de nuevos aceros sinterizados de alta resistencia aleados mecánicamente con Nb

Autora:
Luz Fuentes Pacheco

Directora:
Mónica Campos Gómez

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA

Leganés, 23 de noviembre de 2012

TESIS DOCTORAL

Desarrollo de nuevos aceros sinterizados de alta resistencia aleados mecánicamente con Nb

Autora: Luz Fuentes Pacheco

Directora: Mónica Campos Gómez

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidenta: Elena Gordo Odéiz

Vocal: Eduard Hryha

Secretaria: Cinzia Menapace

Calificación:

Leganés, 23 de noviembre de 2012

Agradecimientos

Esta tesis doctoral es el resultado de varios años de trabajo y esfuerzo que han supuesto todo un reto personal. Entre los momentos de histeria, desesperación y euforia he encontrado instantes de calma que me han permitido disfrutar del mundo de la investigación. Durante todo este tiempo han sido muchas las personas que me han acompañado en el camino, y, por tanto, son muchas las gracias que dar.

A Mónica, por ser mi guía. Porque sólo por ti estoy aquí y porque no podría haberlo hecho con otra persona. Por calmarme en los momentos de histeria, consolarme en los de desesperación y celebrar conmigo los de euforia. Por saberme llevar. Por ser paciente. Por ser una amiga. Esta tesis es tan tuya como mía.

Gracias al grupo de tecnología de polvos. No creo que haya otro mejor para realizar la tesis. A José Manuel, por ser un "jefe" tan especial, por estar pendiente, por cuidarme. Va a ser difícil que me encuentre otro igual. Al resto de "jefas" del GTP: Elena, Elisa, Toñi y Maru. A las nuevas (y no tan nuevas) generaciones: Diógenes, Javi, Elena, Fede, Rober, Carol, Mohammad, Rocío, Alicia, Nerea, Bea, Nacho, Sofía y Eloy. A María, que todo lo sabe, por acudir siempre rauda en mi ayuda.

A los que estaban cuando llegué y ya no están: Pablo, Chema, Sagrario y Juanje. Me encontré tan bien entre vosotros que jamás se me ocurrió marcharme. Pablo, todavía tenemos que encontrar la forma de transformar las cosas en oro, pero todo se andará. Sagrario, jamás olvidaré la semana que pasamos en Kosice. A Raquel y al demonio de la nave. Creo que con pocas personas me río como contigo. A Leandro, siempre dispuesto a ayudar, todo un caballero. Te he echado de menos durante estos últimos meses, espero que aunque sea en la distancia mantengamos el contacto.

A Paula y a Pepe. Sin duda lo mejor de estos años ha sido haberos conocido. He pasado con vosotros algunos de los mejores momentos de mi vida y seguro que muchos están por llegar. Sé que siempre podré contar con vosotros y que nuestra amistad sólo acaba de empezar. Pepe, gracias también por ser mi compañero de conciertos. Pau... ¡lo que tenemos que celebrar!

A todo el departamento de ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química. Sois tantos que es imposible nombraros aquí y seguro que me dejo a alguien. A Juan Carlos, a Luis y a Cristina, porque siempre que os necesité con urgencia supisteis entender mi cara de angustia y me ayudasteis rápido.

A quienes me brindaron la oportunidad de realizar estancias en otros centros de investigación, al Prof. Harry Bhadeshia y al Prof. Alberto Molinari. Alberto, tu seminario en Madrid cambió mi forma de entender mi proyecto de investigación. Gracias por abrirme los ojos cuando estaba un poco perdida. Al Prof. Herbert Danninger, por apoyar mi proyecto de tesis doctoral.

A todos aquellos que me han dado soporte dentro del ámbito experimental. A Diego y a Abrasivos Grinding, por la fabricación de probetas de hot pressing. Del departamento de física, a Inmaculada Colera, por su ayuda con las medidas de XPS y a Ángel Muñoz, por estar siempre disponible. A Luca Girardini y a Mario Zadra, de K4Sint Srl, por las probetas de SPS. A Juan Luis Baldonado y a Esteban Urones, del Centro Nacional de Microscopía

Electrónica de la Universidad Complutense. A Jon Molina y Miguel Monclús, de IMDEA Materiales, por su ayuda con las medidas de nanoindentación.

Al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Comunidad de Madrid, por la financiación a través del proyecto ENE2009-13766-C04-03 y del programa de contratación de personal investigador de apoyo.

A mis amigos de toda la vida, mi otra familia: Sergio, Isa, Alex, Raquel, Bea y Silvia. Por aguantar mis ausencias. Sergio: no, no me caéis mal. A partir de ahora ya no os libraréis de mí. A Gonzalo y a David, mis "niños" adoptados, por estar siempre pendientes de mí.

A mis padres y a mi hermano, por ser una constante en mi vida, por vuestro apoyo incondicional. Porque la familia es la familia, aunque me acuséis de "despegá". A Mercedes y a Alfonso, porque aunque aún no hay anillo en el dedo hace ya años que también sois familia.

A Alfonso. Por apoyarme en todo lo que hago. Por estar siempre conmigo. Por soportarme en general. Por todo lo que hemos pasado, y por lo que está por llegar.

Y por último, pero no menos importante... A Vivaldi por su L'estro Armonico, a Schubert por su quinteto de cuerdas, a Elgar por su concierto de cello y a Chaikovski por el de violín, a Albéniz por la suite Iberia, a Rachmaninov por los conciertos de piano, a Chopin... a Chopin por todo. A Mozart, Beethoven, Schumann, Bach, Liszt, Dvořák, Smetana, Granados, Falla, Mendelssohn, Brahms y a todos los demás que no puedo nombrar. Gracias por acompañarme en innumerables horas de laboratorio. Gracias por tener la increíble habilidad de cambiar mi estado de ánimo.

De nuevo, por fin, **the end.**

A mi familia

A Alfonso

A Mónica

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Resumen	1
Abstract	3
Capítulo 1. Antecedentes	5
Capítulo 2. Motivación y objetivos	57
Capítulo 3. Materiales y métodos	63
Capítulo 4. Resultados preliminares	93
Capítulo 5. Estabilidad térmica	123
Capítulo 6. Desarrollo de los aceros utilizando grafito como PCA	137
Capítulo 7. Estudio de los materiales sin ninguna fuente de carbono	177
Capítulo 8. Conclusiones	189
Capítulo 9. Líneas futuras	193
Summary	197
Publicaciones y contribuciones a congresos	285

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	5
1.1 Aceros microaleados	7
1.1.1 Tratamientos termomecánicos	8
1.1.2 Efecto de los elementos de microaleación	11
1.1.2.1 Control del crecimiento de grano austenítico mediante particle pinning	11
1.1.2.2 Retraso de la temperatura de recristalización	11
1.1.2.3 Endurecimiento por precipitación	13
1.1.2.4 Disminución de la temperatura de transición $\gamma \rightarrow \alpha$	16
1.1.3 Mecanismos de endurecimiento, microaleación y tratamientos termomecánicos	18
1.1.4 El niobio como elemento de microaleación	20
1.1.4.1 Aspectos fundamentales	20
1.1.4.2 El niobio en los aceros microaleados	23
1.2 Crecimiento de grano	38
1.2.1 Particle pinning	32
1.2.2 Solute/impurity drag	35
1.3 Aleación mecánica y polvos nanoestructurados	38
1.3.1 Formación de la nanoestructura	28
1.3.2 Estabilidad térmica de la nanoestructura. Control del crecimiento de grano.	43
1.4 Referencias	46
CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	57
2.1 Motivación	59
2.2 Objetivos	60
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS	63
3.1 Esquema general del proceso experimental	65
3.2 Materiales	66
3.3 Procesado de los polvos prealeados	67
3.3.1 Parámetros de molienda	67
3.3.2 Evolución de los polvos durante la molienda. Determinación del tiempo óptimo de molienda.	70
3.3.3 Caracterización de los polvos aleados mecánicamente	72
3.4 Estudio de la estabilidad térmica de la nanoestructura	73
3.5 Obtención de los materiales sinterizados	73
3.6 Caracterización de los materiales sinterizados	75
3.6.1 Densidad del sinterizado	75
3.6.2 Caracterización microestructural.	75
3.6.3 Tamaño de grano	76
3.6.4 Porosidad	79
3.6.5 Comprobación de la formación del carburo de niobio	79
3.6.6 Propiedades mecánicas	81
3.7 Esquemas por capítulos de resultados	84
3.8 Referencias	89

CAPÍTULO 4. RESULTADOS PRELIMINARES	93
4.1 Microaleación a partir de mezcla de polvos elementales	97
4.2 Microaleación a partir de polvos prealeados mediante molienda mecánica utilizando cera como PCA	98
4.2.1 Optimización del tiempo de molienda	99
4.2.2 Caracterización de los polvos prealeados	105
4.2.3 Caracterización de los materiales consolidados mediante sinterización convencional (1P1S)	106
4.2.4 Caracterización de los materiales consolidados mediante hot pressing.	112
4.3 Discusión	117
4.4 Conclusiones parciales	118
4.5 Referencias	120
CAPÍTULO 5. ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA NANOESTRUCTURA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO EN Nb/NbC	123
5.1 Condiciones de molienda	127
5.2 Estudio de la estabilidad térmica de la nanoestructura	127
5.3 Conclusiones	134
5.4 Referencias	135
CAPÍTULO 6. DESARROLLO DE LOS ACEROS UTILIZANDO GRAFITO COMO PCA	137
6.1 Optimización de las condiciones de molienda	141
6.2 Caracterización de las composiciones de partida	146
6.3 Estabilidad térmica	148
6.4 Estudio de la temperatura de formación del carburo de niobio	149
6.5 Estudio de los materiales sinterizados mediante SPS	151
6.5.1 Optimización de la temperatura de sinterización	151
6.5.2 Aspectos microestructurales y tamaño de grano	154
6.5.3 Caracterización mecánica y fractografía	162
6.5.4 Estudio del endurecimiento por dispersión en Ref+Nb mediante nanoindentación	169
6.6 Conclusiones parciales	172
6.7 Referencias	175
CAPÍTULO 7. ESTUDIO DE LOS MATERIALES SIN NINGUNA FUENTE DE CARBONO	177
7.1 Caracterización de los polvos de partida	181
7.2 Estabilidad térmica	183
7.3 Estudio de los materiales sinterizados	184
7.4 Discusión	187
7.5 Conclusiones	187
7.6 Referencias	188

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	189
<hr/>	
CAPÍTULO 9. LÍNEAS FUTURAS	193
<hr/>	
SUMMARY	197
<hr/>	
1. Introduction	199
2. Objectives	201
3. Materials and experimental procedure	203
3.1 Methodology	203
3.2 Materials	204
3.3 Processing of the powders by mechanical alloying	205
3.4 Study of the thermal stability of the nanostructure	206
3.5 Consolidation of the materials	207
3.6 Characterization of the sintered parts	208
4. Preliminary results	213
4.1 Microalloying from a mixture of elemental powders	213
4.2 Microalloying from prealloyed powders prepared by mechanical milling using wax as PCA	215
4.3 Discussion	231
5. Thermal stability of the nanostructure as a function of Nb/NbC content	233
5.1 Milling conditions	233
5.2 Study of the thermal stability of the nanostructure	234
6. Development of the steels using graphite as PCA	241
6.1 Optimization of the milling conditions	241
6.2 Characterization of the prealloyed powders	247
6.3 Thermal stability	249
6.4 Study of the sintered materials prepared by SPS	250
7. Study of the materials produced without any carbon source	269
7.1 Characterization of the mechanically alloyed powders	270
7.2 Thermal stability	272
7.3 Study of the sintered materials	272
7.4 Discussion	275
8. Conclusions	277
References	279
<hr/>	
PUBLICACIONES Y CONTRIBUCIONES A CONGRESOS	285
<hr/>	

RESUMEN

En aceros estructurales, la reducción del tamaño de grano es el único mecanismo que permite un aumento significativo tanto de la resistencia como de la tenacidad del material. Este criterio ha sido utilizado con éxito en los aceros microaleados, en los que la acción conjunta de tratamientos termomecánicos con la incorporación en la composición de pequeñas cantidades de elementos de microaleación conduce a una microestructura muy fina que proporciona una excelente combinación de propiedades.

La posibilidad de microaleaer mediante técnicas pulvimetalúrgicas no se ha explorado completamente debido a ciertas dificultades técnicas, como la imposibilidad de realizar tratamientos termomecánicos durante un ciclo de sinterización convencional, la dificultad de distribuir uniformemente en la microestructura cantidades tan pequeñas de aleantes, la elevada afinidad por el oxígeno de los elementos de microaleación o la necesidad de que estos reaccionen durante el ciclo de sinterización para formar una distribución de carburos eficaz para controlar el crecimiento de grano.

En este trabajo de investigación se estudia la posibilidad de desarrollar nuevos aceros sinterizados de alta resistencia aleados con niobio, aplicando el concepto de afino de grano desarrollado en los aceros microaleados.

De entre los elementos de microaleación, el niobio es el que posee un mayor potencial para el control del crecimiento de grano en aceros sinterizados. En los aceros microaleados ha demostrado ser eficaz para inhibir el crecimiento de grano austenítico y retrasar la recrystalización de la austenita en forma de carburos o carbonitruros. Además, estando en solución sólida, es uno de los elementos de aleación que produce una mayor reducción de la movilidad de los bordes de grano en aceros mediante *solute drag*.

Mediante el empleo de la molienda mecánica como técnica de aleación se obtienen polvos prealeados nanoestructurados en los que el niobio se puede incorporar de forma elemental o directamente como carburos. De esta manera se posibilita la comparación de los dos mecanismos de control del crecimiento de grano planteados (*particle pinning* y *solute drag*) durante la sinterización. Así mismo, el uso de técnicas de sinterización asistidas por presión (hot pressing, SPS) permite la obtención de un material completamente denso utilizando menores tiempos y temperaturas de sinterización, lo cual conlleva un control adicional del tamaño de grano.

Esta tesis doctoral abarca todo el proceso de diseño de un nuevo material, desde la elección de composiciones y fabricación del polvo prealeado mediante aleación mecánica hasta la evaluación y validación de los materiales sinterizados.

ABSTRACT

Grain refining is the only strengthening mechanism in structural steels that increases both yield strength and toughness. This concept have been applied successfully in microalloyed steels, in which the use of thermomechanical treatments and the addition of small quantities of microalloying elements lead to a very fine microstructure that provides a great combination of properties.

Microalloying in sintered steels have not been fully explored since it involves some difficulties, like the absence of thermomechanical treatments in a conventional sintering process, the high oxygen affinity of the microalloying elements or the need to ensure a good distribution of the microalloying elements in such small quantity. Besides, the sintering process itself, as a diffusive process, requires temperature and time enough to consolidate properly the material, leading to a quite large microstructure.

This work studies the development of new high strength sintered steels alloyed with niobium, and applies the concept of grain refining implemented in microalloyed steels.

Niobium is the microalloying element with a higher potential to control the grain growth of steels. In microalloyed steels, niobium have proven to inhibit the grain growth and the recrystallization of austenite in the form of carbides or carbonitrides by particle pinning. But also in solid solution is one of the alloying elements of steels that provides a stronger effect in the grain boundary mobility by solute or impurity drag.

Mechanical alloying allows to distribute uniformly the alloying elements in a nanostructured iron powder. Through this technique niobium can be incorporated in elemental form or directly as niobium carbide, providing the possibility to compare both mechanisms to control grain growth (particle pinning and solute drag). In addition to that, the use of special consolidation techniques, like pressure assisted sintering (hot pressing, SPS), allows to reduce the sintering temperatures and times, which helps to moderate the grain growth during sintering.

This thesis involves the whole process of design of a new material, from the choice of the composition and the production of the prealloyed powder by mechanical alloying, to the evaluation and validation of the sintered materials.

Antecedentes

1.1 Aceros microaleados	7
1.1.1 Tratamientos termomecánicos	8
1.1.2 Efecto de los elementos de microaleación	11
1.1.2.1 Control del crecimiento de grano austenítico mediante particle pinning ..	11
1.1.2.2 Retraso de la temperatura de recristalización	11
1.1.2.3 Endurecimiento por precipitación	13
1.1.2.4 Disminución de la temperatura de transición $\gamma \rightarrow \alpha$	16
1.1.3 Mecanismos de endurecimiento, microaleación y tratamientos termomecánicos	18
1.1.4 El niobio como elemento de microaleación	20
1.1.4.1 Aspectos fundamentales	20
1.1.4.2 El niobio en los aceros microaleados	23
1.2 Crecimiento de grano	28
1.2.1 <i>Particle pinning</i>	32
1.2.2 <i>Solute/impurity drag</i>	35
1.3 Aleación mecánica y polvos nanoestructurados	38
1.3.1 Formación de la nanoestructura	38
1.3.2 Estabilidad térmica de la nanoestructura. Control del crecimiento de grano	43
1.4 Referencias	46

1.1 ACEROS MICROALEADOS

Los aceros microaleados se han utilizado durante décadas como aceros estructurales gracias a su excelente combinación de propiedades, entre las que se incluyen elevada resistencia, excelente tenacidad y buena ductilidad, soldabilidad y resistencia a la fatiga y a la abrasión. Esta combinación de propiedades se alcanza gracias a un cuidadoso control de la composición y de los tratamientos termomecánicos a los que se somete al acero.

El desarrollo de los aceros microaleados (segunda mitad de la década de los 50 y década de los 60) coincidió con el desarrollo del conocimiento básico de las relaciones entre la microestructura y las propiedades de los aceros, y entre el procesado y la evolución de la microestructura.

Antes de la segunda guerra mundial, la resistencia en los aceros de baja aleación laminados en caliente se conseguía añadiendo carbono hasta un 0,4% y manganeso hasta un 1,5%, dando como resultado aceros ferrítico-perlíticos con un límite elástico alrededor de 350-400MPa. Sin embargo, la perlita responsable de la resistencia de los aceros era también la culpable de la pérdida de otras propiedades requeridas para diversas aplicaciones, como la ductilidad, la tenacidad (Figura I-1, izquierda) y la soldabilidad del material. Este problema condujo a la búsqueda de mecanismos alternativos de endurecimiento que permitieran disminuir el contenido en carbono manteniendo la elevada resistencia.

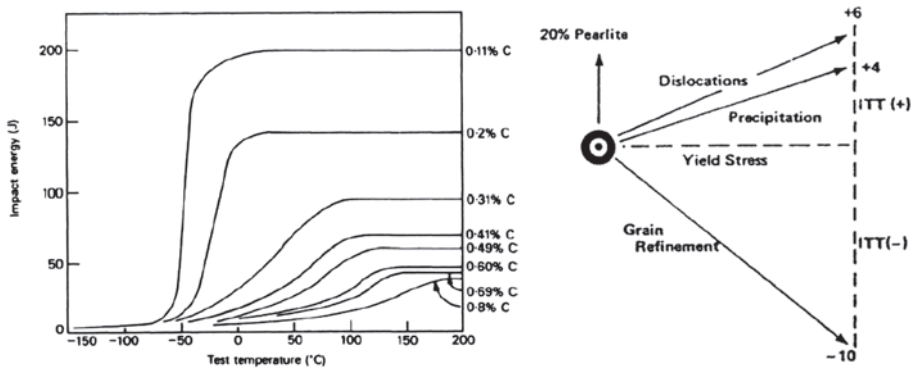


Figura I-1: Influencia en la temperatura de transición dúctil-frágil del contenido en carbono [1] (izquierda) y de distintos mecanismos de endurecimiento [2] (derecha).

El afino de grano ferrítico (Figura I-1, derecha) es el único mecanismo en aceros estructurales que aumenta la resistencia disminuyendo a la vez la temperatura de transición dúctil-frágil (esto es, mejorando la tenacidad). Se comprobó que la adición de pequeñas cantidades de elementos formadores de carburos/nitruros (V, Nb, Ti) a los aceros tratados termomecánicamente permitía controlar el tamaño de grano austenítico durante el procesado y disminuir el tamaño de grano ferrítico final utilizando contenidos en carbono inferiores al 0,1%, de manera que se mantenía e incluso incrementaba el valor de la resistencia, disminuyéndose a la vez la temperatura de transición dúctil-frágil y eliminando los problemas de soldabilidad. Se podían alcanzar límites elásticos superiores a 400MPa y temperaturas de transición de -70°C con contenidos en carbono inferiores a 0,03% [1].

Así, se pueden definir los aceros microaleados como aquellos aceros (normalmente al manganeso) procesados mediante tratamientos termomecánicos controlados (thermomechanical controlled processing, TMCP) que contienen pequeñas cantidades de determinados elementos de aleación (Nb, Ti, V) que producen refino de grano y/o endurecimiento por dispersión gracias a la formación de carburos o nitruros relativamente estables.

El contenido de los elementos de microaleación (*microalloying elements*, MAEs) no supera el 0,1%wt (en masa, *weight percent*) para cada uno de ellos ni el 0,15%wt en total (en el caso de que haya combinación de ellos), y el contenido en carbono habitualmente no supera el 0,1%wt [3].

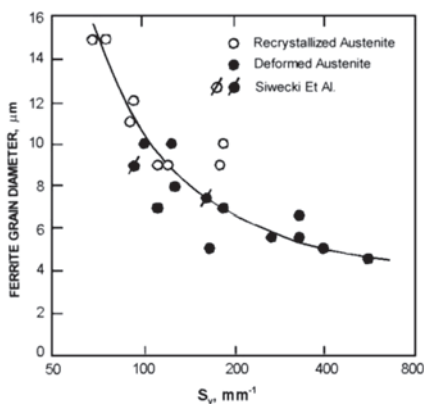
La microestructura y propiedades finales del acero dependerán tanto de la composición (tipo de elemento de microaleación utilizado) como del tratamiento termomecánico controlado utilizado durante su procesado [4]. El resultado es una microestructura ferrítico-perlítica con un tamaño de grano ferrítico de alrededor de $10\mu\text{m}$ y un tamaño mínimo alcanzable de $1\mu\text{m}$ de acuerdo con [5-7], como consecuencia del fenómeno de recalcificación.

Se estima que la producción actual de aceros microaleados constituye alrededor del 10% de la producción mundial de acero [3], y sus principales aplicaciones incluyen acero para tuberías, acero para componentes de automóviles y acero para construcción (plataformas de producción, barcos, edificios de elevada altura, puentes, barras de refuerzo de hormigón armado, etc.) [5].

1.1.1 Tratamientos termomecánicos

El objetivo final de los tratamientos termomecánicos es minimizar el tamaño de grano ferrítico. Para ello, se basan en el acondicionamiento de la austenita (austenite conditioning). Para obtener granos ferríticos de tamaño fino después de la transformación alotrópica $\gamma \rightarrow \alpha$ se necesita una elevada velocidad de nucleación de la ferrita y una baja velocidad de crecimiento y posterior engrosamiento. Acondicionar la austenita implica que la microestructura que la austenita ha adquirido tras la deformación en caliente y antes de la transformación cumpla con estos requisitos.

La velocidad de nucleación de la ferrita será elevada si existe un número elevado de



puntos potenciales de nucleación y si la velocidad de nucleación por sitio es alta [9]. Los puntos potenciales de nucleación de ferrita son los bordes de grano austeníticos, los defectos planares incoherentes y las bandas de deformación. La densidad de estos sitios por unidad de volumen es expresada como el total del área interfacial (incluyendo bordes de grano, defectos y bandas de deformación) por unidad de volumen, se mide en mm^2/mm^3 o mm^{-1} y se representa por el parámetro S_v . En la Figura I-2 se puede observar la influencia de S_v en el tamaño de grano ferrítico. **La meta de los**

Figura I-2: Influencia de S_v en el tamaño de grano ferrítico [8].

tratamientos termomecánicos controlados y el acondicionamiento de la austenita es maximizar S_v , y para hacerlo existen dos aproximaciones completamente diferentes (Figura I-3).

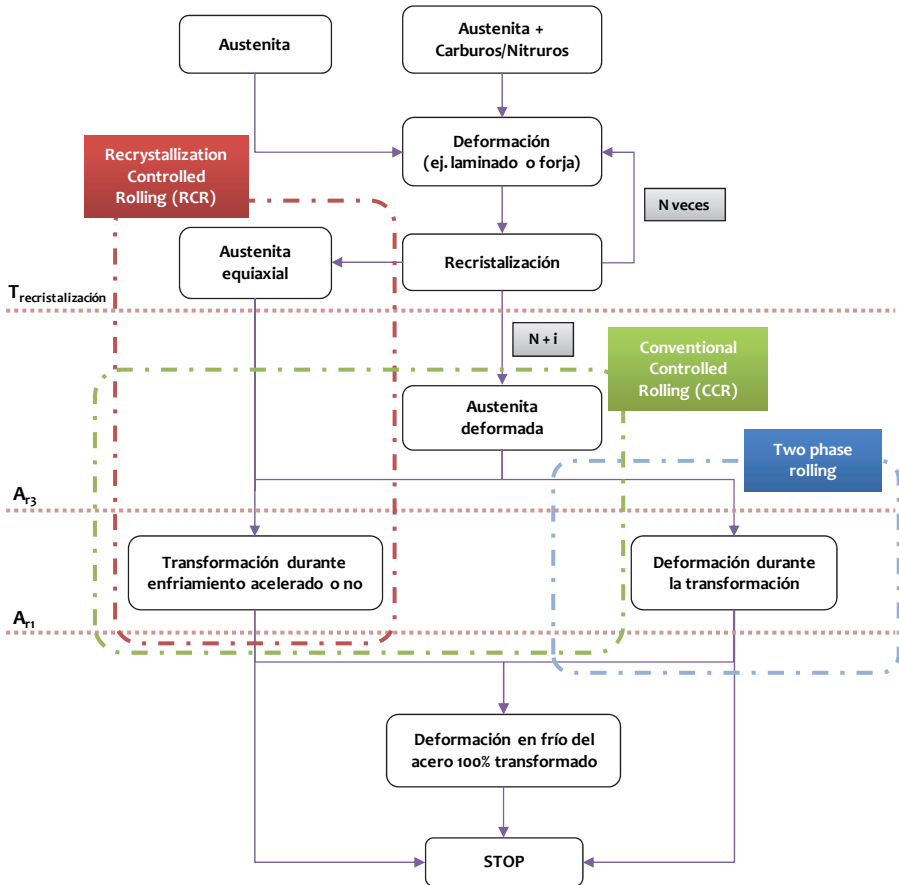


Figura I-3: Esquema-resumen de los tratamientos termomecánicos controlados. Adaptado y modificado a partir de [1].

- Recrystallisation controlled rolling (RCR):** La austenita se somete a N ciclos de deformación-recristalización para producir afino de grano. La deformación tendrá lugar siempre a temperaturas por encima de la temperatura de recrystalización, y de los granos equiaxiales iniciales se pasará a tener una microestructura de granos equiaxiales austeníticos más finos. Dada la elevada temperatura, los nuevos granos tenderán a crecer en los periodos entre los distintos procesos de deformación (ej. entre las distintas pasadas del laminado) y antes de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$. Para que esto no se produzca es necesario que exista un mecanismo para suprimir el crecimiento de grano. Además interesará que la temperatura por debajo de la cual no se produce recrystalización sea lo más baja posible. **Por lo tanto, los aceros diseñados para un acondicionamiento de la austenita mediante RCR deben tener una baja**

temperatura de recristalización (*low recrystallization-stop temperature*) y un mecanismo de inhibición del crecimiento de grano pre-existente. Esta ruta de procesado es adecuada para aquellos procesos que requieran elevadas temperaturas de acabado, como en los casos de grandes secciones o forja.

- **Conventional controlled rolling (CCR):** En este caso, los últimos procesos de deformación se llevan a cabo por debajo de la temperatura de recristalización. La microestructura final de la austenita estará deformada: los granos habrán cambiado su forma, y existirán dislocaciones, defectos planares y bandas de deformación. En este caso, **los aceros diseñados para esta ruta de procesado deberán tener una temperatura de recristalización lo más elevada posible.**

La diferencia entre estos dos tipos de tratamientos termomecánicos radica en la forma que tienen de maximizar S_v . En el caso de RCR, el aumento de los sitios de nucleación proviene del aumento del área de borde de grano como consecuencia de la disminución del tamaño de grano medio. En el caso de CCR, proviene del aumento del borde de grano como consecuencia del cambio de forma de los granos, pero también por la presencia de defectos y bandas de deformación.

La microestructura final obtenida dependerá de la temperatura inicial de austenización, de los parámetros de los ciclos de deformación (deformación en cada pasada de laminado, número de pasadas, tiempo entre pasadas, etc.), de la temperatura final de deformación y de la velocidad de enfriamiento [10]. En la Figura I-4 aparecen esquematizadas las microestructuras iniciales y finales de las distintas rutas de tratamientos termomecánicos.

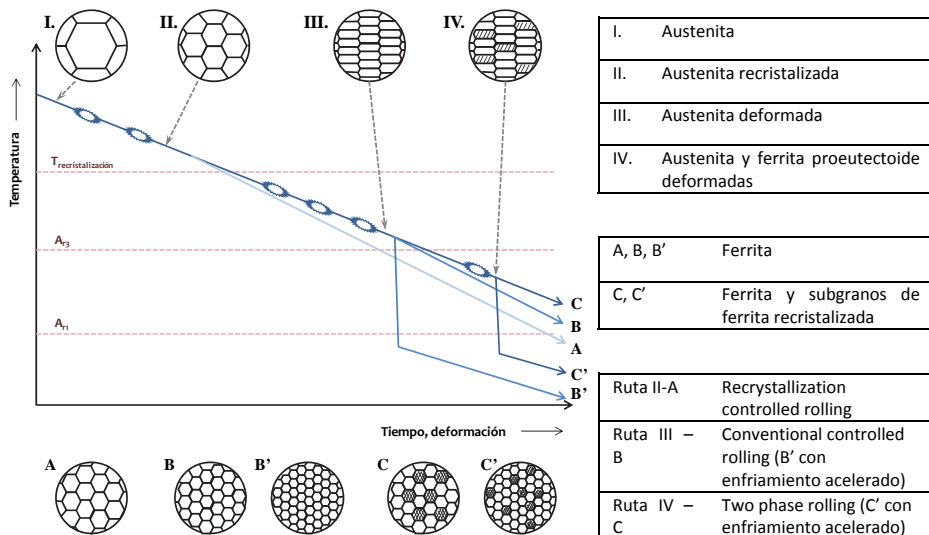


Figura I-4: Esquema de las microestructuras obtenidas tras los diferentes tratamientos termomecánicos.

1.1.2 Efecto de los elementos de microaleación

Los elementos de microaleación (V, Nb, Ti) son formadores de carburos/nitruros que formarán una fina dispersión de precipitados en la microestructura del acero. Su efecto en los procesos que tienen lugar durante la fabricación de los aceros dependerá del elemento de microaleación utilizado y de su combinación con los tratamientos termomecánicos realizados, pero en términos generales se pueden resumir en cuatro:

1.1.2.1 Control del crecimiento de grano austenítico mediante particle pinning

El crecimiento de grano austenítico se produce como consecuencia de la disminución de la energía libre del sistema al reducir la curvatura de los bordes de grano y alcanzar ciertos ángulos. Esta fuerza motriz causa la desaparición de los granos más pequeños y el crecimiento de los más grandes, produciendo así un aumento del tamaño de grano medio al someter al material a temperatura.

Cuando un borde de grano en su movimiento interseca una partícula (carburo o nitruro de los MAEs), una porción de borde de grano es eliminada. Para que el grano se libere de la partícula y siga creciendo es necesario recrear esa porción de borde de grano, para lo cual se necesita la aplicación de una fuerza, que es la propia fuerza motriz del crecimiento de grano. En el caso de austenita de grano fino, la fuerza motriz del crecimiento de grano derivada de la disminución de la energía libre es aproximadamente de 100 kPa [11, 12].

Gladman [13], al establecer un balance energético considerando el crecimiento de los granos más grandes, la reducción de los más pequeños y la fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas de segunda fase, llegó a la ecuación:

$$r_c = \frac{6R_0f}{\pi} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right)^{-1} \quad (1.1)$$

donde r_c es el radio crítico o máximo de la partícula requerido para suprimir el crecimiento de grano, R_0 es el tamaño de grano medio, f es la fracción en volumen de partículas y Z es el ratio R/R_0 , o la relación entre el tamaño de los granos que están creciendo (R) y el tamaño de grano medio (R_0). Es decir, para cada tamaño de grano medio, existe una combinación de tamaño de partícula y fracción en volumen de partículas que puede suprimir el engrosamiento de grano. Así pues, la inhibición del crecimiento de grano se verá favorecida al reducir el tamaño de las partículas de segunda fase y al aumentar su fracción en volumen en la microestructura.

El tamaño de los carburos/nitruros/carbonitruros presentes en los aceros microaleados es inferior a 10 nm, por lo que la presencia de pequeñas cantidades de MAEs es capaz de inhibir o retrasar el crecimiento de grano austenítico.

El control del tamaño de grano mediante la presencia de partículas de segunda fase será tratado con mayor profundidad en el apartado 1.2.1.

1.1.2.2 Retraso de la temperatura de recrystalización

La microestructura desarrollada durante el procesado de los aceros microaleados depende en gran medida de la recrystalización estática que se produce entre las pasadas del laminado. La energía almacenada en el material como consecuencia de la deformación se libera en forma de recuperación, recrystalización y crecimiento de grano.

La fuerza motriz de la recristalización es la diferencia en la densidad de dislocaciones entre los granos deformados, recuperados y recristalizados [14-17]. Keh y Weissman [18] relacionaron el incremento en el límite elástico como consecuencia del endurecimiento por deformación con la densidad de dislocaciones mediante la ecuación:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 + \alpha\mu b(\Delta\rho)^{1/2} \quad (1.2)$$

donde $\Delta\sigma$ es el aumento del límite elástico, σ_0 es el límite elástico inicial, α es una constante, μ es el módulo de cortadura, b es el vector de Burgers y $\Delta\rho$ es el cambio en la densidad de dislocaciones. La fuerza motriz de la recristalización puede escribirse entonces como:

$$F_{Recristalización} = \frac{\mu b^2 \Delta\rho}{2} \quad (1.3)$$

Utilizando estas ecuaciones, la fuerza motriz de la recristalización se ha estimado para aceros microaleados con niobio entre 20 y 30 MPa [11, 19, 20], en función del grado de deformación y de la temperatura (la variación de la densidad de dislocaciones aumenta con el grado de deformación y disminuye con la temperatura de deformación). Estos valores son muy superiores a los de la fuerza impulsora del crecimiento de grano (aprox. 100 kPa).

Los sitios preferenciales de nucleación de los nuevos granos recristalizados serán aquellos con una mayor diferencia en la densidad de dislocaciones, esto es, bordes de grano, superficies entre fases, planos de deslizamiento (maclas), bandas de deformación y la superficie del material [17].

En los aceros microaleados, después de aumentar la temperatura para la disolución de los carburos/nitruros, las temperaturas normales de trabajo suelen estar por debajo de la temperatura de solvus (temperatura a la cual la austenita está supersaturada en especies susceptibles de precipitar). Sin embargo, la cinética de precipitación de los carburos/nitruros es muy lenta (teniendo en cuenta el bajo contenido de especies a precipitar), por lo que el contenido de solutos en la austenita permanece inalterable al enfriar a las temperaturas de trabajo [21].

Este hecho cambia radicalmente al aplicar deformación en caliente. La introducción de defectos, dislocaciones y subgranos de bajo ángulo como consecuencia de la deformación proporciona numerosos puntos de nucleación para los carburos/nitruros y la precipitación se acelera notablemente (de horas a minutos). La cinética de precipitación se verá acelerada aumentando el grado de deformación y la supersaturación de la austenita [22] (esto es, aumentando la diferencia de temperatura con respecto a la temperatura de solvus, teniendo en cuenta que nunca se producirá precipitación por encima de esta temperatura, independientemente del grado de deformación en caliente). Además, bordes de grano, dislocaciones y bandas de deformación son los sitios preferentes de nucleación de los precipitados, de manera que la precipitación aleatoria en la matriz en ausencia de dislocaciones apenas ocurre.

Para que los precipitados inducidos por deformación puedan inhibir la recristalización, es necesario que la fuerza de pinzamiento que generan sea igual o superior a la fuerza motriz de la recristalización (aprox. 20MPa). Hansen [23] cuantifica la fuerza de pinzamiento de los precipitados en su modelo basado en la presencia de subgranos mediante la ecuación:

$$F_{PIN}^S = \frac{3\sigma f_v l}{2\pi r^2} \quad (1.4)$$

donde σ es la energía de borde de grano austenítico, f_v es la fracción en volumen de partículas, l es el tamaño de subgrano y r es el radio de partícula. De nuevo, la fuerza de pinzamiento será tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de las partículas y mayor su fracción en volumen.

Debido a la naturaleza heterogénea de la nucleación de los precipitados inducidos por deformación, la fracción en volumen de precipitados en bordes de grano, subgranos, dislocaciones y bandas de deformación será mucho mayor que en el resto de material, de manera que la fuerza de pinzamiento local en esas zonas es muy superior a la que se esperaría con una distribución uniforme de los precipitados. Esas zonas también son las zonas de nucleación preferente de los granos recristalizados, y se ha comprobado que las fuerzas de pinzamiento ejercidas por los precipitados son del mismo orden que la fuerza motriz de la recristalización [19], con lo que la recristalización quedaría inhibida. La fuerza de pinzamiento aumenta desde el inicio de la precipitación hasta alcanzar un máximo en una etapa intermedia, a partir de la cual comienza a disminuir como consecuencia del engrosamiento de los precipitados y de una distribución más uniforme de los mismos.

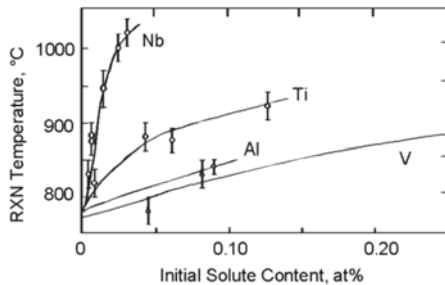


Figura I-5: Aumento en la T^a de recristalización en función del contenido en MAEs en un acero de composición base Fe+0,07C+1,40Mn+0,25Si [24].

El efecto de los distintos elementos de microaleación en la temperatura de recristalización se puede observar en la Figura I-5. Aunque todos retrasan la recristalización en cierta medida, el niobio es el elemento que produce mayor impacto, incluso con contenidos inferiores al 0,05%. Los elementos de microaleación también retrasan la recristalización cuando están en solución sólida mediante *solute drag* (ver apartado 1.2.2) [25], si bien son mucho más eficientes cuando están en forma de precipitados [26].

1.1.2.3 Endurecimiento por precipitación

La disolución de los carburos/nitruros a elevadas temperaturas ofrece diferentes opciones de reprecipitación a menores temperaturas:

- i. Precipitación en fase γ (fundamentalmente inducida por deformación), como se ha expuesto en el apartado anterior.
- ii. Precipitación durante el cambio de fase $\gamma \rightarrow \alpha$ (precipitación interfásica o *interphase precipitation*). Se produce debido al salto de solubilidad de las especies susceptibles de precipitar en la austenita y en la ferrita. Los precipitados nuclean periódicamente en la intercara γ/α durante la transformación y forman líneas de precipitados paralelas a la superficie de transformación entre la ferrita que se está formando y la matriz austenítica como consecuencia del crecimiento en cornisas de la ferrita [21]. En aceros

comerciales se ha demostrado que no se produce precipitación interfásica en todos los granos, sino sólo en una fracción de los granos ferríticos [27].

iii. Precipitación en ferrita supersaturada.

Que se produzca precipitación durante el cambio de fase o en fase ferrítica dependerá de la disponibilidad de los elementos de microaleación en solución sólida a esas temperaturas. Si después de la formación de los precipitados inducidos por deformación aún permanecen disueltos carburos/nitruros, un enfriamiento lento o normalizado producirá la formación de precipitados durante el cambio de fase, mientras que un enfriamiento acelerado inhibirá este tipo de precipitación y favorecerá la formación de precipitados con distribución aleatoria en la ferrita, aunque normalmente será necesario un tratamiento de envejecimiento para su precipitación [21, 28].

Todas las especies susceptibles de precipitar y endurecer la ferrita (carburos, nitruros o carbonitruros de V, Nb y Ti) poseen una estructura tipo NaCl cuya diferencia en el parámetro de red con respecto a la austenita y a la ferrita es tan grande que hace improbable que los precipitados sean coherentes con la ferrita. Así pues, el endurecimiento de la ferrita no se producirá mediante endurecimiento por precipitación de precipitados coherentes [18, 29-33] sino por dispersión de partículas indeformables [34, 35]. Aunque los términos de endurecimiento por precipitación y endurecimiento por dispersión de partículas describen distintos mecanismos de endurecimiento, en la bibliografía relativa a aceros microaleados se usan ambos indistintamente para referirse al endurecimiento por dispersión que se produce como consecuencia del arqueo de las dislocaciones entre partículas duras indeformables (Figura I-6) descrito por Orowan [36] y modificado por Ashby [37]. De acuerdo con el modelo Ashby-Orowan, el incremento en el módulo de elasticidad de un acero microaleado debido al endurecimiento por dispersión vendrá dado por:

$$\Delta\sigma_y(MPa) = \frac{10,8f^{\frac{1}{2}}}{X} \left(\ln \left(\frac{X}{6,125 \cdot 10^{-4}} \right) \right) \quad (1.5)$$

donde X es el diámetro de las partículas en micras y f la fracción en volumen de partículas. Dado que el término $1/X$ predomina sobre $\ln(X/k)$, la reducción del tamaño de las partículas produce un incremento significativo en el módulo elástico.

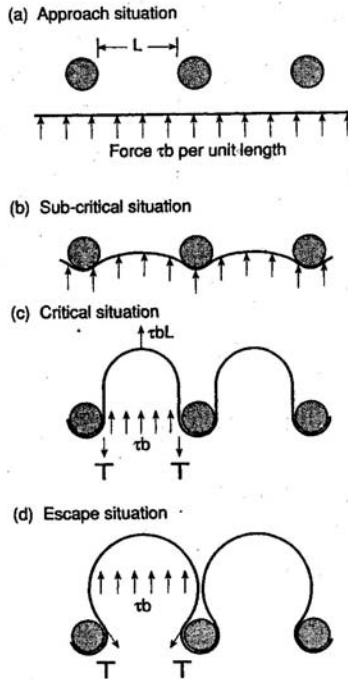


Figura I-6: Modelo Ashby-Orowan de endurecimiento por arqueo de dislocaciones entre partículas duras indeformables [38].

En la Figura I-7 aparece representada la dependencia del endurecimiento por dispersión del tamaño (X) y la fracción en volumen (f) de los precipitados de acuerdo con el modelo de Ashby-Orowan, y los valores experimentales observados para adiciones de distintos microaleantes [34, 38]. Sin embargo, la interpretación de estos datos requiere ciertas consideraciones:

- i. Los valores mostrados representan incrementos máximos de endurecimiento en condiciones "ideales", con precipitación total de los aleantes disponibles.
- ii. La mera presencia de finos precipitados en la ferrita no garantiza el endurecimiento. La distribución de los precipitados debe ajustarse al modelo de Ashby-Orowan para producir cierto grado de endurecimiento [34].
- iii. Los elementos microaleantes que hayan quedado en solución sólida no contribuyen al endurecimiento mostrado en la Figura I-7.
- iv. El potencial endurecedor de los precipitados dependerá de su tamaño. Por ese motivo, está generalmente aceptado que los precipitados inducidos por deformación formados en la austenita (con un tamaño habitual entre 20-30 nm) no contribuyen al endurecimiento por dispersión [11, 34, 39]. Sin embargo, algunos autores también han encontrado bajo determinadas condiciones de procesado precipitados de menor tamaño (<10 nm) que podrían contribuir al endurecimiento [40, 41].

- v. Los precipitados que se forman en fase ferrítica requieren tiempo para su formación y su impacto en el endurecimiento por dispersión dependerá en gran medida de la eficacia del tratamiento de envejecimiento [21, 34].

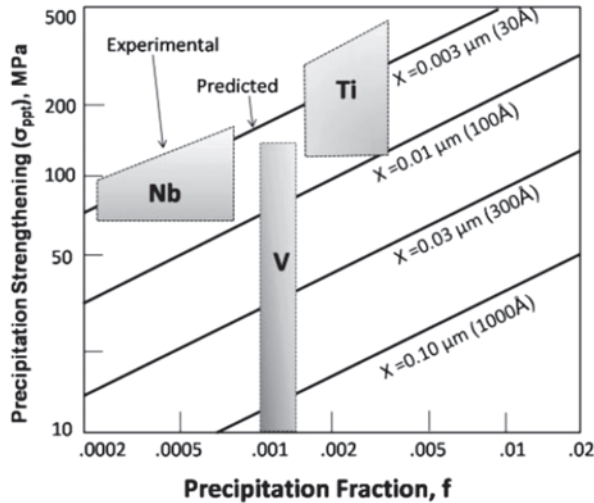


Figura I-7: Dependencia del endurecimiento por dispersión del tamaño (X) y la fracción en volumen (f) de los precipitados de acuerdo con el modelo de Ashby-Orowan, comparado con valores experimentales observados para adiciones de distintos microaleantes [34, 38].

En general, puede afirmarse que el potencial endurecedor de los precipitados formados en ferrita es mayor que el de los formados durante el cambio de fase, y los precipitados con menor potencial endurecedor son aquellos formados en la austenita [42]. En cualquier caso, el efecto del endurecimiento por precipitación en las propiedades mecánicas ha de controlarse con cuidado puesto que el incremento en el módulo elástico lleva asociado una disminución de la ductilidad y la tenacidad [39, 42].

1.1.2.4 Disminución de la temperatura de transición $\gamma \rightarrow \alpha$

La consecución de resistencia en los aceros ferrítico-perlíticos está limitada por su microestructura, y para obtener mayores valores de resistencia es necesario aumentar la velocidad de enfriamiento para obtener microestructuras de menor temperatura de transformación (ferrita acicular, bainita y martensita). A medida que disminuye la temperatura de transformación y aumenta el nivel de resistencia, el carácter del acero cambia de ferrítico-perlítico a ferrítico-bainítico, ferrítico-martensítico, fundamentalmente bainítico y finalmente fundamentalmente martensítico.

Cuando cierta cantidad de elementos de microaleación permanece en solución sólida en la austenita a la temperatura de transformación, se modifica el diagrama CCT (continuous cooling transformation) y la transformación durante el enfriamiento continuo. La influencia de los MAEs en la temperatura de transformación puede ser importante, y es tanto mayor cuanto mayor sea la velocidad de enfriamiento (Figura I-8). Al disminuir la temperatura de transformación (B_s o M_s), aumenta la cantidad de carbono en disolución y la densidad de dislocaciones, por lo que la bainita o la martensita formadas tendrán además mayor resistencia.

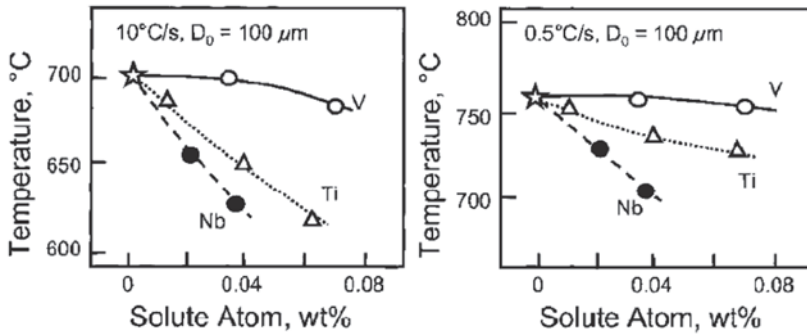


Figura I-8: Influencia de la presencia de elementos de microaleación en la temperatura de transformación, en función de la velocidad de enfriamiento [11, 43].

Los MAEs no solo permiten obtener productos de baja temperatura de transformación con una resistencia más alta, sino que además modifican el proceso de transformación en sí, favoreciendo la formación de mayor cantidad de estas fases (Figura I-9), disminuyendo a la vez el tamaño de grano de la ferrita que permanece en el material.

La combinación de esos tres efectos (disminución del tamaño de grano ferrítico, disminución de la temperatura de transformación y formación de mayor proporción de fases duras) es la responsable de la mejora de las propiedades de los aceros microaleados con enfriamiento rápido. En la Figura I-10 se puede observar la influencia de los MAEs en la resistencia a tracción (TS) y en la temperatura de transición FATT (fracture appearance transition temperature, temperatura a la cual la fractura es aparentemente un 50% frágil y un 50% dúctil) en función de que el enfriamiento sea al aire (AC), acelerado (ACC) o un temple directo (DQ). El efecto de los microaleantes en la resistencia a tracción es tanto mayor cuanto más rápido es el enfriamiento. Además, excepto en el caso del vanadio, el incremento de resistencia va acompañado con una mejora de la tenacidad (disminución de la temperatura de transición dúctil-frágil).

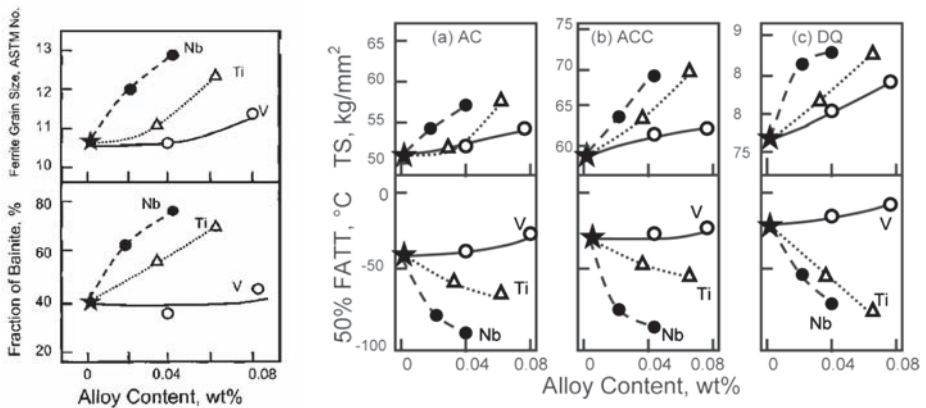


Figura I-9: Efecto de los MAEs en el porcentaje de bainita de la microestructura y en el tamaño de grano ferrítico [11, 43].

Figura I-10: Efecto de los MAEs en la resistencia a tracción (TS) y en la temperatura de transición de fractura aparente (FATT) en función de la velocidad de enfriamiento (AC: enfriamiento al aire; ACC: enfriamiento acelerado; DQ: temple directo) [11, 43].

1.1.3 Mecanismos de endurecimiento, microaleación y tratamientos termomecánicos

Los principales mecanismos de endurecimiento presentes en los aceros microaleados son endurecimiento por solución sólida (Mn, C, Si), endurecimiento por refinamiento de grano, endurecimiento por dispersión, endurecimiento por dislocaciones y endurecimiento debido a subgranos y textura [39]. El refinamiento de grano es el responsable de la mayor contribución al límite elástico y a la tenacidad del acero. Cerca de él, el endurecimiento por dispersión puede contribuir en gran medida al aumento del límite elástico, aunque a expensas de la tenacidad. El endurecimiento por dislocaciones tendrá lugar si existe una etapa de deformación en frío tras el procesamiento del acero o en presencia de microestructuras con elevada densidad de dislocaciones (ferrita acicular, bainita o martensita). El endurecimiento debido a subgranos se producirá fundamentalmente si se ha deformado en la zona de transformación (two phase rolling), de manera que la ferrita proeutectoide deformada puede recuperarse dando lugar a la formación de subgranos.

La resistencia final de los aceros microaleados será una combinación de las distintas contribuciones, y suele expresarse en términos de la ecuación de Hall-Petch expandida:

$$Y_{S_{obs}} = [Y_{S_{P-N}} + \Delta Y_{S_{SS}} + \Delta Y_{S_{textura}} + \Delta Y_{S_{disl}}] + \Delta Y_{S_{precipitación}} + k_y D_\alpha^{-1/2} \quad (1.6)$$

donde $Y_{S_{obs}}$ es el módulo de elasticidad observado; $Y_{S_{P-N}}$ es la propia resistencia de la estructura cristalina; $\Delta Y_{S_{SS}}$, $\Delta Y_{S_{textura}}$, $\Delta Y_{S_{disl}}$ y $\Delta Y_{S_{precipitación}}$ son los incrementos de resistencia causados por solución sólida, textura, dislocaciones y endurecimiento por precipitación (en este caso, por dispersión); y $k_y D_\alpha^{-1/2}$ es la contribución del tamaño de grano ferrítico.

Que predomine un término u otro dependerá de la estrategia de procesamiento elegida (tratamientos termomecánicos) y del tipo de elemento de microaleación utilizado.

Las diferencias entre los distintos elementos de microaleación provienen de la distinta solubilidad y estabilidad de sus compuestos en la austenita. En la Figura I-11 aparece representada la secuencia de precipitación de un acero microaleado con V, Nb y Ti [39, 44]. Los precipitados más estables (TiN, NbCN) sólo se disuelven a temperaturas muy altas, incluso cuando su contenido es muy bajo. El TiN permanece como precipitado incluso a temperaturas en las que el acero se ha fundido. Los compuestos de vanadio son los más solubles en la austenita, y sólo permanecen como precipitados hasta 700°C (VC) y 900°C (VN). Los compuestos del Nb tienen una solubilidad intermedia. En general, los nitruros son más estables que los carburos.

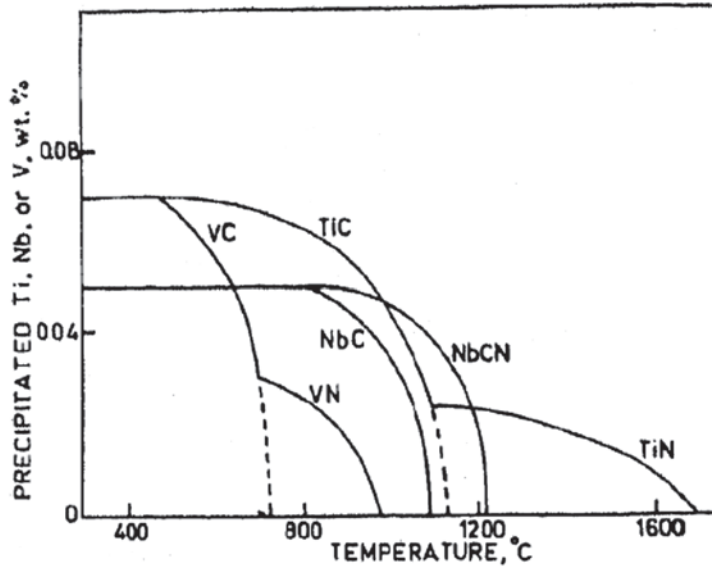


Figura I-11: Secuencia de precipitación en un acero microaleado [39, 44].

Teniendo esto en cuenta, la contribución de cada uno de los elementos de microaleación será distinta (Tabla I-1) [45, 46].

Elemento	Solubilidad en γ	Efecto de los precipitados
V	Elevada	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Endurecimiento por dispersión ▪ Aumenta la nucleación intragranular de α
Nb	Dependiente de T	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Endurecimiento por dispersión ▪ Control del crecimiento de grano austenítico mediante particle pinning ▪ Inhibición de la recristalización
Ti	Baja	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Control del crecimiento de grano austenítico mediante particle pinning

Tabla I-1: Contribución de los distintos elementos de microaleación. Adaptado de [46].

La mayor solubilidad de los compuestos de vanadio en la austenita aumenta probabilidad de precipitación a menor temperatura, por lo que la mayor contribución a la resistencia de los aceros microaleados con vanadio será a través del endurecimiento por dispersión [47]. En este tipo de aceros, no se aprecia diferencia en el tamaño de grano ferrítico final si se ha obtenido a partir de austenita recristalizada o deformada [48], por lo que la ruta de procesado termomecánico suele ser RCR (*recrystallisation controlled rolling*). Se ha comprobado que el vanadio no sólo contribuye a la reducción del tamaño de grano ferrítico a través de la nucleación en bordes de grano, sino también a través de la nucleación intragranular de la ferrita en los precipitados [48-50].

La ruta de procesado de los aceros microaleados con titanio es RCR puesto que la elevada estabilidad de sus precipitados y su resistencia al engrosamiento permiten controlar el crecimiento de grano austenítico mediante *particle pinning* a elevadas temperaturas de deformación [51, 52].

El rol principal del niobio como elemento de microaleación es el acondicionamiento de la austenita mediante el retraso de la temperatura de recristalización en aceros procesados mediante laminado controlado en caliente (CCR). Es el elemento que produce una mayor reducción del tamaño de grano final. Sin embargo, gracias a su solubilidad intermedia en la austenita, es posible utilizarlo además para controlar el crecimiento de grano austenítico con tratamientos termomecánicos RCR (sobre todo en forma de carbonitruros) o para producir endurecimiento por dispersión [4].

Además, la utilización conjunta de distintos elementos de microaleación (normalmente no superando un contenido en microaleantes del 0,15%) permite obtener sinergias fruto del efecto combinado de sus contribuciones a la microestructura y las propiedades finales del material [53-58].

En los aceros con enfriamiento acelerado en los que predominan fases de baja temperatura de transformación con elevada densidad de dislocaciones (ferrita acicular, bainita o martensita), existe un número relativamente bajo de bordes de grano de alto ángulo (más allá de los austeníticos), por lo que el efecto del tamaño de grano será pequeño. Por otro lado, la probabilidad de endurecimiento por precipitación tras un enfriamiento acelerado es remota, al menos en ausencia de un tratamiento de envejecimiento. Debido a ello, las contribuciones principales a la ecuación de Hall-Petch expandida en este tipo de aceros serán las de endurecimiento por dislocaciones y por solución sólida, quedando las contribuciones por refinamiento de grano y por endurecimiento por dispersión en un segundo plano [34].

1.1.4 El niobio como elemento de microaleación

1.1.4.1 Aspectos fundamentales

Diagrama de fases Fe-Nb.

La característica más importante del diagrama de fases Fe-Nb es la existencia de un bucle γ que limita la existencia de austenita a aleaciones con un contenido de Nb inferior al 0,83%wt (0,50%at), por lo que el niobio es un elemento claramente alfégeno. Sin embargo, en contenidos alrededor de un 0,1-0,2%, disminuye la temperatura A_3 (el bucle γ muestra un mínimo similar al que aparece en el diagrama Fe-Cr), por lo que a bajos contenidos el niobio es ganmágeno. En el diagrama Fe-Nb-C, la característica más relevante es la reducción de la solubilidad del carbono en la austenita y en la ferrita como consecuencia de la formación del carburo de niobio (NbC).

Difusión del Nb en Fe.

De los estudios de difusión de Nb en Fe realizados pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- i. En ausencia de intersticiales, el coeficiente de difusión del Nb en γ -Fe no está muy influenciado por la presencia de otros elementos (Si, Mn) en solución sólida en la matriz de hierro [59].
- ii. El coeficiente de difusión del Nb en Fe es superior al de autodifusión del Fe, tanto en fase austenítica [21, 59] como en fase ferrítica [60].
- iii. El coeficiente de difusión del Nb en α -Fe (con estructura bcc) es significativamente superior al de difusión en γ -Fe (con estructura fcc), como

consecuencia del menor empaquetamiento de la red del hierro en fase ferrítica [11].

El coeficiente de difusión suele expresarse con una expresión de Arrhenius de la forma:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1.7)$$

donde D_0 es una constante que depende tanto del elemento como de la composición de la matriz, R es la constante de los gases ideales, T la temperatura y Q la energía de activación. En la Tabla I-2 aparecen los datos de difusión de C y Nb y de autodifusión de Fe en ferrita y austenita [21].

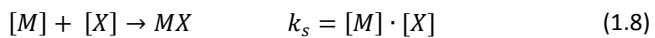
Tabla I-2: Datos de difusión del C y Nb y de autodifusión de Fe en α y γ . Las últimas dos columnas corresponden a los coeficientes de difusión de esos elementos en ferrita (a 700°C) y en austenita (1200°C) [21].

Elemento/fase	D_0 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Q (kJ mol^{-1})	D_α 700°C ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	D_γ 1200°C ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
C/ α	$0,62 \cdot 10^{-6}$	80,4	$3,00 \cdot 10^{-11}$	-
C/ γ	$0,10 \cdot 10^{-4}$	135,7	-	$1,59 \cdot 10^{-10}$
Nb/ γ	$5,30 \cdot 10^{-2}$	344,6	-	$1,56 \cdot 10^{-13}$
Fe/ α	$1,67 \cdot 10^{-4}$	256,7	$2,79 \cdot 10^{-4}$	-
Fe/ γ	$0,49 \cdot 10^{-4}$	284,1	-	$4,13 \cdot 10^{-15}$

Solubilidad

Dado que tanto el endurecimiento por reducción de tamaño de grano como el endurecimiento por dispersión de partículas de segunda fase dependen de la solubilización y posterior precipitación de los carburos/nitruros de los elementos de microaleación en el momento adecuado, es importante conocer la solubilidad de los compuestos en la austenita y en la ferrita para el diseño de la estrategia de procesamiento del acero.

La solubilidad suele expresarse en términos de producto de solubilidad, donde la constante de equilibrio (k_s) puede calcularse como el producto de las concentraciones de los elementos en disolución:



La dependencia del producto de solubilidad con la temperatura sigue una ecuación tipo Arrhenius:

$$\ln k_s = c - \frac{Q}{RT} = A - \frac{B}{T} \quad (1.9)$$

donde Q es el calor de disolución y R la constante de los gases ideales.

Conociendo las constantes A y B se puede establecer un límite entre las regiones en las que los compuestos se encuentran disueltos en la austenita (o ferrita) y en las que se encuentran como precipitados. En cada isoterma (Figura I-12) la concentración de M y X (en la figura Nb y C) será igual al producto de solubilidad a esa temperatura, de manera que en cualquier composición que se encuentre a la izquierda de la curva los elementos se encontrarán en solución sólida, mientras que si está a la derecha se encontrarán como precipitados.

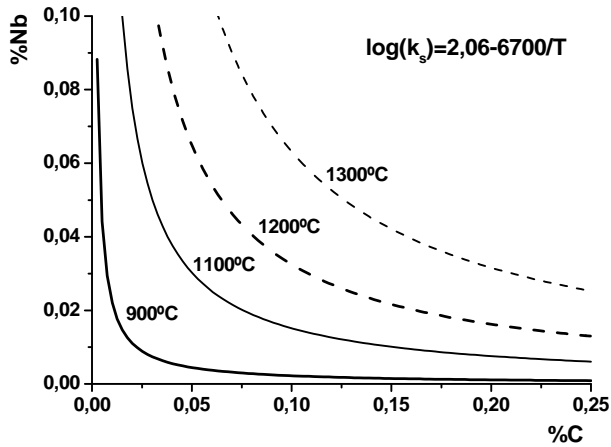


Figura I-12: Límites de solubilidad mutua de niobio y carbono en austenita. No se muestra la solubilidad en la ferrita debido a sus bajos valores ($k_s \approx 10^{-6}$ a 700°C) [61].

En el caso concreto del carburo de niobio, existe mucha literatura relativa al cálculo de los productos de solubilidad, sobre todo durante las primeras décadas de desarrollo de los aceros microaleados (1960-1970). En [11, 62] se pueden encontrar recopilaciones bibliográficas de productos de solubilidad del NbC en la austenita y en la ferrita. Las diferencias entre los distintos productos de solubilidad son consecuencia de la composición del acero y de las distintas técnicas utilizadas para su cálculo. Uno de los últimos productos de solubilidad de NbC en la austenita fue calculado por Palmiere et al. en [61] para un acero de composición $\text{Fe} + 0,08\text{C} + 1,5\text{Mn} + 0,008\text{N} + 0,02\text{Nb}$. En la Figura I-12 aparece representada la solubilidad mutua de Nb y C en la austenita a partir del producto de solubilidad obtenido.

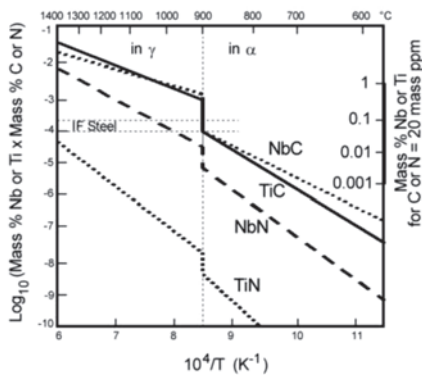


Figura I-13: Solubilidad de distintos compuestos en la ferrita y en la austenita [11].

La solubilidad del carburo de niobio en la ferrita es muy inferior a la de la austenita, mostrando un salto al producirse el cambio de fase (Figura I-13). Este salto en la solubilidad es el responsable de la precipitación interfásica que se produce durante la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$.

Dado que NbC y NbN tienen una elevada solubilidad mutua, la presencia de nitrógeno en el acero supondrá la formación de carbonitruros (NbC_xN_y). El nitruro de niobio tiene una solubilidad significativamente menor que el carburo (Figura I-13) y el carbonitruro mostrará una solubilidad intermedia en función del contenido en nitrógeno en su composición [62]: cuanto mayor sea el ratio N/C en el acero, mayor será el contenido de nitrógeno en el carbonitruro [11].

Aunque la utilización del producto de solubilidad es importante para conocer el comportamiento de la solubilización/precipitación de los elementos de microaleación, es necesario tener en cuenta que las reacciones de precipitación pueden estar gobernadas por la composición local en un determinado punto más que por la composición general del acero, por lo que ha de tenerse en cuenta el efecto de segregaciones al utilizar la información del producto de solubilidad [20].

1.1.4.2 El niobio en los aceros microaleados

El niobio es uno de los elementos de microaleación más utilizados gracias a su impacto en la mejora de la microestructura y las propiedades de los aceros. Ya sea en solución sólida o como precipitado, influye sobre el crecimiento de grano, la recrystalización y la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$. La microestructura y las propiedades mecánicas finales del material dependerán de la composición, de los parámetros de deformación en caliente y de las condiciones de enfriamiento a los que se someta al acero [63].

El rol más importante del niobio en los aceros microaleados es el de acondicionamiento de la austenita mediante el retraso de la temperatura de recrystalización, aumentando los puntos de nucleación de α -Fe gracias a que la austenita permanece deformada antes de la transformación. En aceros microaleados con Nb, se ha demostrado que la microestructura final es mucho más fina cuando proviene de austenita deformada que cuando proviene de austenita recrystalizada (ver Figura 1-2).

El niobio retrasa la recrystalización tanto en solución sólida mediante *solute drag* como en forma de precipitados mediante *particle pinning* [64]. Aunque en principio no estaba claro cual de los dos mecanismos era el responsable del retraso de la recrystalización, hoy en día está demostrado que el niobio en forma de precipitados inducidos por deformación es más efectivo [11, 26, 65, 66]. Ensayos de reblandecimiento muestran que los precipitados no solo retrasan más el comienzo de la recrystalización, sino que también ralentizan en gran medida su progreso. Sin embargo, el niobio en solución sólida también juega un papel importante en la nucleación de los precipitados que inhibirán la recrystalización.

Ya se ha explicado anteriormente la relación entre deformación, precipitación y recrystalización. La deformación a la que se somete al material es la responsable de la elevada densidad de defectos que inducirán tanto a la recrystalización como a la precipitación inducida por deformación, de manera que ambos procesos compiten por el exceso de energía de deformación acumulada en el material para tener lugar. Además, los sitios preferenciales de nucleación de los nuevos granos recrystalizados y de los precipitados coinciden (bordes de grano y defectos). El niobio en solución sólida aumenta en gran medida la energía de activación de la recrystalización estática [67, 68], favoreciendo así la formación de los precipitados inducidos por deformación que serán los responsables de un mayor retraso en el inicio y progreso de la recrystalización.

Es importante señalar aquí que solo los precipitados que hayan sido inducidos por deformación son los responsables del retraso de la recrystalización [69]. Los precipitados que se encuentren previamente en la microestructura no tienen ningún efecto en la recrystalización probablemente debido a la combinación de dos efectos: el tamaño de los precipitados (mayor, debido a su engrosamiento con la temperatura) y a la no concentración localizada de precipitados en los puntos de nucleación de la nueva microestructura recrystalizada.

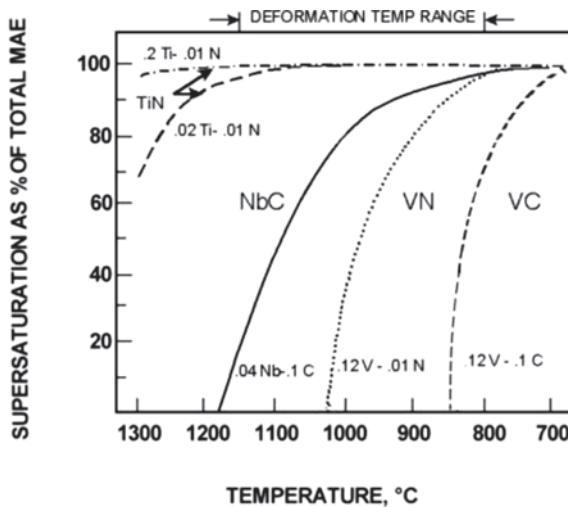


Figura I-14: Potencial de precipitación de varios sistemas de microaleación [11, 70].

La Figura I-5 muestra la influencia de cada uno de los elementos de microaleación en la temperatura de recrystalización. El niobio es claramente el elemento que produce un mayor retraso de la recrystalización en contenidos mucho menores que el resto de MAEs. Aunque están claros los mecanismos por los cuales el niobio afecta a la temperatura de recrystalización, permanecen sin conocerse los motivos que expliquen la diferencia de eficacia entre los distintos elementos de microaleación. Una posible explicación es la propuesta por DeArdo en [11, 70] esquematizada en la Figura I-14, donde aparece representada la supersaturación de las especies susceptibles de precipitar (fuerza motriz de la precipitación) en función de la temperatura. De todos los posibles sistemas de precipitación, sólo el NbC puede tener una elevada supersaturación en la austenita a las temperaturas típicas de deformación en caliente. Los compuestos del titanio ya se encontrarían en forma de precipitados en ese rango de temperaturas, mientras que la elevada solubilidad de los del vanadio hace que estos permanezcan en solución sólida.

La precipitación de NbC en ferrita (durante o después de la transformación) se ha considerado tradicionalmente como uno de los mayores mecanismos de endurecimiento de la ferrita. Sin embargo, la mera presencia de niobio en un acero no garantiza la existencia de endurecimiento por dispersión.

Los estudios llevados a cabo para estudiar el potencial endurecedor de los precipitados interfásicos formados durante la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ incluyen calentamiento hasta temperaturas de disolución de los carburos, enfriamiento rápido hasta las temperaturas de transformación y posteriormente bien una etapa de transformación isoterma [42] o bien enfriamiento lento durante el rango de temperaturas de transformación [71]. Para estudiar el potencial endurecedor de los precipitados formados en la ferrita después de la transformación, el enfriamiento ha de ser acelerado también durante la transformación y es necesaria la realización de un tratamiento de envejecimiento posterior [21, 28, 71, 72]. La eficacia del tratamiento de envejecimiento será el resultado del balance entre la fracción en volumen y el tamaño de los precipitados (Figura I-15): si el envejecimiento es insuficiente, el tamaño de los precipitados será menor pero no precipitará todo el niobio disponible en solución sólida, mientras que si hay sobre-

envejecimiento el potencial endurecedor será menor debido al engrosamiento de los precipitados, a pesar de la mayor fracción en volumen de los mismos. Los valores máximos de endurecimiento por dispersión se encuentran típicamente tras un tratamiento térmico de 30-60 minutos a temperaturas entre 600-650°C en función de la composición y de la historia termo-mecánica previa del acero, observándose incrementos del límite elástico de alrededor de 100MPa.

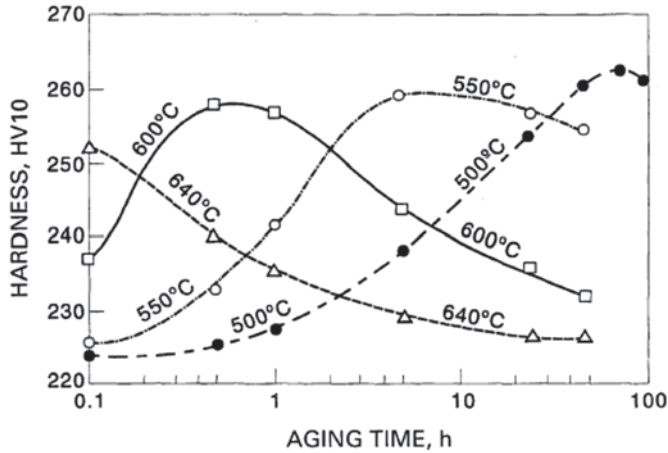


Figura I-15: Dureza en función del tiempo de envejecimiento a varias temperaturas en un acero de composición Fe+0,29Si+1,63Mn+0,34Nb+0,023C+0,0098N enfriado al aire [71].

Sin embargo, hay que tener en cuenta que estos valores se han obtenido en condiciones óptimas de laboratorio para maximizar el endurecimiento por dispersión de precipitados (NbC(N)) en la ferrita, y que apenas existen evidencias de este tipo de endurecimiento en aceros microaleados con niobio comerciales, especialmente en bandas de acero [11, 34].

En primer lugar, el papel fundamental del niobio en los aceros microaleados es el del acondicionamiento de la austenita mediante el retraso de la temperatura de recrystalización gracias a los precipitados inducidos por deformación (PID), por lo que parte del niobio disponible en solución sólida ya se habrá consumido en la formación de precipitados en la austenita. Este hecho no sólo supone que la cantidad de niobio susceptible de precipitar en ferrita sea menor, sino que también disminuye el nivel de supersaturación disponible para activar la precipitación en la ferrita. Además, los PID constituirán puntos de nucleación heterogénea de los precipitados en la ferrita, y su engrosamiento no contribuirá al endurecimiento por dispersión. Todos estos efectos contribuyen a que rara vez se observe precipitación interfásica si previamente ha habido precipitación inducida por deformación en la austenita [71].

En segundo lugar, el camino de enfriamiento desde el laminado final será crítico para la formación de partículas que contribuyan al endurecimiento por dispersión. La Figura I-16 representa el diagrama temperatura-tiempo-transformación obtenido por Sakuma y Honeycombe [73, 74] al estudiar la transformación isoterma de aceros microaleados con niobio, que posteriormente fue confirmado por Thillou et al. [75]. Los resultados confirman que la precipitación interfásica tiene una cinética relativamente lenta y que sólo se produce en las áreas sombreadas en el diagrama. Para que se produzca este tipo

de precipitación es necesario una velocidad de crecimiento lenta de la ferrita y una elevada supersaturación.

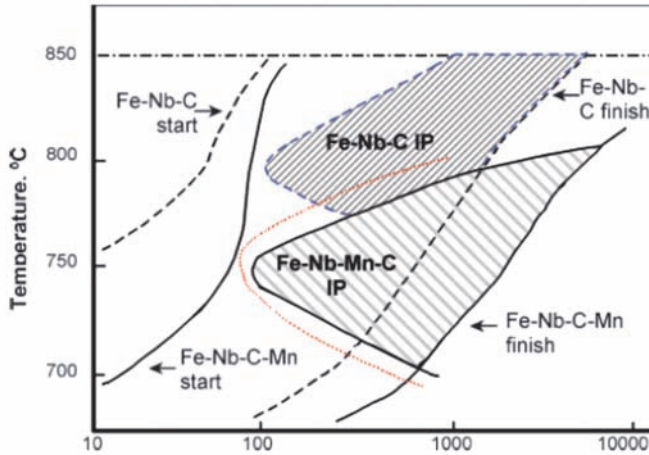


Figura I-16: Diagramas TTT para aceros de composición $\text{Fe}+0,036\text{Nb}+0,09\text{C}$ y $\text{Fe}+0,036\text{Nb}+0,09\text{C}+1,07\text{Mn}$. La precipitación interfásica (IP) sólo se produce en las áreas sombreadas [73, 74].

Las posibilidades de encontrar precipitación interfásica en productos comerciales son por tanto remotas, especialmente en bandas de acero en las que es habitual un enfriamiento acelerado de entre $30\text{-}80 \text{ Ks}^{-1}$ hasta temperaturas de $650\text{-}600^\circ\text{C}$ [11, 34]. Sólo el enfriamiento al aire de planchas de acero con una velocidad inferior a 1 Ks^{-1} podría penetrar en la región de precipitación.

En cuanto a la precipitación generalizada en ferrita después de la transformación, la diferencia en el parámetro de red entre el NbC y la matriz ferrítica (Tabla I-3) hace que los precipitados sean incoherentes y de nucleación heterogénea: requieren la presencia de un elevado número de sitios potenciales de nucleación (dislocaciones, partículas de segunda fase, bordes de grano) para ayudar a la formación de nuevos precipitados en la ferrita. De esta forma, el potencial de endurecimiento por dispersión en la ferrita está controlado principalmente por la densidad de dislocaciones, y en menor medida por la supersaturación. Será necesaria una velocidad de enfriamiento lo suficientemente alta como para obtener productos de baja temperatura de transformación con una elevada densidad de dislocaciones (ferrita acicular, bainita) para favorecer la nucleación de precipitados en el posterior tratamiento de envejecimiento. En [71] fue necesaria una densidad de dislocaciones de $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ para generar un incremento del límite elástico de 90MPa , teniendo en cuenta que el contenido en niobio (0,34%) es muy superior al de los aceros comerciales. En el procesado convencional de aceros comerciales, las temperaturas de transformación suelen ser más elevadas, dando como resultado la formación de ferrita poligonal con una densidad de dislocaciones muy baja, por lo que la posibilidad de encontrar precipitados nucleados en ferrita es escasa.

Tabla I-3: Estructura, parámetro de red y volumen molar de NbC, austenita y ferrita [21].

Compuesto (estructura)	Parámetro de red (nm)	Moléculas por celda unitaria	Densidad (g/cm ³)	Volumen molar (cm ³)
NbC (f.c.c.)	0,4462	4	7,84	13,39
γ-Fe (f.c.c.)	0,357	4	8,15	6,85
α-Fe (b.c.c.)	0,286	2	7,85	7,11

Tradicionalmente se ha considerado que los carburos precipitados en la austenita, con un tamaño medio entre 20 y 30 nm, no contribuyen al endurecimiento por dispersión. Sin embargo, algunos estudios han detectado la presencia de precipitados inducidos por deformación de tamaño inferior a 10nm formados durante la última etapa de laminado que pueden ser responsables de un aumento de 50-80MPa del límite elástico mediante este tipo de endurecimiento [40, 41, 76].

La cuantificación del efecto del endurecimiento por dispersión en el límite elástico se realiza tradicionalmente mediante una estimación indirecta bien a partir de la ecuación de Ashby-Orowan (1.5) o bien despejando de la ecuación de Hall-Petch expandida (1.6). Las diferencias encontradas por los distintos autores con respecto al impacto del endurecimiento por dispersión en las propiedades pueden atribuirse a la utilización de métodos distintos y a la dificultad de asignar cada partida en la ecuación de Hall-Petch expandida, teniendo en cuenta que normalmente las distintas contribuciones (endurecimiento por tamaño de grano, por dispersión, por dislocaciones, etc.) están relacionadas unas con otras.

A través de estos mecanismos de endurecimiento, la adición de Nb en aceros ferrítico-perlíticos aumenta los valores de resistencia alcanzándose límites elásticos de alrededor de 400MPa, pero difícilmente se puede ir más allá, especialmente con el bajo contenido en carbono de estos aceros. Para conseguir aceros de mayor resistencia es necesario recurrir a aceros microaleados bainíticos o aceros multifásicos (como dual phase steels y TRIP steels), en los que tras un enfriamiento acelerado la perlita se substituye por fases de menor temperatura de transformación (bainita y martensita) [2, 53, 77, 78]. El niobio también es importante en la consecución de una microestructura y propiedades adecuadas en este tipo de aceros, actuando principalmente de dos formas:

- i. Afinando la microestructura final, tanto de la ferrita poligonal como de los productos de menor temperatura de transformación.
- ii. Alterando la naturaleza de la microestructura final, no solo aumentando el porcentaje de fases duras (ferrita acicular, bainita y martensita), sino aumentando también su resistencia (al aumentar la densidad de dislocaciones).

En las figuras Figura I-9 y Figura I-10 se puede apreciar que el niobio es el elemento de microaleación que más influencia tiene en la microestructura y las propiedades de los aceros microaleados con enfriamiento acelerado, no sólo produciendo un aumento de la resistencia, sino también influyendo positivamente en la tenacidad del acero. Además, en aceros dual phase y TRIP, se mejora de manera significativa la formabilidad al producir una mejor distribución de la austenita retenida en la microestructura.

El papel exacto del niobio en la mejora de las microestructuras de baja temperatura de transformación aún no está claro, aunque en principio se baraja una combinación de sus

efectos como elemento refinador del grano austenítico y como endurecedor en solución sólida.

Además de su uso en aceros microaleados, durante los últimos años también es importante su adición a aceros inoxidables ferríticos y aceros de ultra-bajo contenido en carbono (*ultralow carbon steels* or *interstitial free steels*) para la estabilización de carbono y nitrógeno (esto es, eliminar el carbono y el nitrógeno en solución sólida) [11]. Sin embargo, sus efectos van más allá. En los aceros inoxidables ferríticos, además de prevenir el envejecimiento por deformación (principal objetivo de la estabilización), reduce e incluso elimina la sensibilización o corrosión intergranular y mejora la resistencia a fluencia y acabado superficial. Y en los aceros de ultra-bajo contenido en carbono, ayuda a la formación de texturas adecuadas para mejorar su formabilidad.

1.2 CRECIMIENTO DE GRANO

El crecimiento de grano es un proceso canibalístico en el que el crecimiento de determinados granos va necesariamente acompañado por la reducción del tamaño de sus vecinos. Para que exista un movimiento del borde de grano es necesario, además de la existencia de un flujo de átomos a través del borde, que se creen nuevas posiciones de red en la superficie del grano que crece y se destruyan en la superficie del grano que decrece.

Aunque el borde de grano no es más que una discontinuidad en la orientación del cristal definida por las orientaciones de los dos granos adyacentes, para su tratamiento se le considera una fase ordenada (cuya ordenación vendrá determinada por los sitios de coincidencia de los granos adyacentes), de espesor definido (de orden atómico), a la que se asocian propiedades como energía, entropía o movilidad.

A pesar de la gran cantidad de bibliografía al respecto, hasta la fecha se desconoce el mecanismo por el cual los átomos migran de una superficie a la opuesta del borde de grano, y, por tanto, no existe una teoría de migración de bordes de grano como tal [79]. Los intentos teóricos de describir el movimiento de los bordes de grano se basan en el cálculo de la velocidad a la cual átomos cruzarían el borde de grano con una ganancia neta de energía, asumiendo que el átomo que se separa del cristal para unirse a la superficie opuesta destruye un sitio de red en lugar de generar una vacante, y que al unirse al grano adyacente crea un nuevo sitio de red en lugar de ocupar una vacante. De esta manera, el movimiento de borde de grano queda reducido a la difusión de átomos a través del borde de grano.

En el caso más simple, en el que el borde de grano es estrecho y los átomos lo atraviesan de uno en uno a través de un único salto, la velocidad de borde de grano puede expresarse como [79, 80]:

$$v = \frac{d^4 v_D}{kT} e^{-\frac{G_m}{kT}} P \equiv m_b \cdot P \quad (1.10)$$

donde d es el diámetro de un átomo, v_D la frecuencia de Debye, G_m la energía libre de activación de la migración, P la fuerza motriz del movimiento del borde de grano y m_b la movilidad del borde de grano. Las simplificaciones hechas para llegar a esta expresión afectarían al cálculo de la movilidad, pero la proporcionalidad entre la velocidad de migración y la fuerza motriz de la migración es correcta. Este modelo asume que la

energía libre de activación para que se produzca el salto de átomos a través del borde de grano es la energía libre de activación para la difusión en volumen. Este sería un límite superior para la energía libre de activación para la migración de bordes de grano en metales puros, puesto que el exceso de energía libre en el borde de grano facilita la difusión y disminuye la energía de activación.

El movimiento de los bordes de grano es un proceso activado térmicamente (se produce normalmente a temperaturas superiores o iguales al 30% de la temperatura de fusión) y como tal su cinética muestra una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura:

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right) \quad (1.11)$$

donde H_m es la entalpía de activación del movimiento de bordes de grano. Puesto que la fuerza motriz no depende de la temperatura, es la movilidad la que es dependiente de la temperatura:

$$m_b = m_0 \exp\left(-\frac{H_m}{kT}\right) \quad (1.12)$$

La fuerza motriz para el movimiento de los bordes de grano (P) tiene unidades de energía por unidad de volumen, lo cual equivale a una presión (fuerza por unidad de área de borde de grano). En principio, el gradiente de cualquier variable termodinámica, física o química intensiva (temperatura, presión, densidad de defectos, densidad de impurezas, la presencia de un campo magnético, etc.) puede considerarse una fuente de fuerza motriz para el movimiento de bordes de grano. En la Tabla I-4 aparecen algunos ejemplos. El movimiento inducido en los bordes de grano por la fuerza motriz tenderá a la reducción de la energía libre total del sistema, lo cual no siempre conduce a un crecimiento de grano.

La fuerza motriz responsable del crecimiento de grano proviene de la propia curvatura de los bordes de grano, como consecuencia de la diferencia de presión en las dos superficies que delimitan el borde de grano. Puede calcularse como el producto de la energía superficial (γ) y la curvatura (κ), y asumiendo que la superficie curva es esférica de radio R puede expresarse como:

$$P = \gamma \cdot \kappa = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.13)$$

El movimiento inducido en los bordes de grano como consecuencia de la curvatura tenderá a la reducción del área total de bordes de grano (crecimiento neto del tamaño de grano).

Tabla 1-4: Fuerzas motrices para la migración de bordes de grano. Adaptado de [79].

Fuente	Ecuación	Parámetros
Energía de deformación almacenada	$P = \frac{1}{2} \rho \mu b^2$	ρ = densidad de dislocaciones ($\sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$) $\frac{\mu b^2}{2}$ = energía de dislocaciones ($\sim 10^{-8} \text{ J/m}$)
Energía de borde de grano (curvatura)	$P = \frac{2\gamma}{R}$	γ = energía de borde de grano R = radio de curvatura
Fuerza motriz química	$P = R(T_1 - T_0)c_0 \ln(c_0)$	c_0 = concentración = máx. solubilidad a T_0 T_1 = temperatura de recocido
Campo magnético	$P = \frac{\mu_0 H^2 \Delta\chi}{2} (\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2)$	H = campo magnético $\Delta\chi$ = diferencia de las susceptibilidades magnéticas θ_i = ángulos con la dirección del campo
Energía elástica	$P = \frac{\tau^2}{2} \left(\frac{1}{E_1} - \frac{1}{E_2} \right)$	τ = tensión elástica E_1, E_2 = límite elástico de los granos vecinos
Gradiente de temperatura	$P = \frac{\Delta S \cdot 2\lambda \cdot \text{grad } T}{\Omega_a}$	ΔS = diferencia de entropía entre el borde de grano y el cristal $\text{grad } T$ = gradiente de temperatura 2λ = espesor del borde de grano Ω_a = volumen molar

Como ya se ha comentado, el crecimiento de grano es un proceso canibalístico en el que el crecimiento de determinados granos (los más grandes) va acompañado por la reducción de otros (los más pequeños). Para determinar qué granos crecerán, existen distintos enfoques:

- Consideraciones topológicas (ángulos de equilibrio). En un modelo bidimensional, asumiendo que tres bordes de grano se encuentran en un punto y que la energía libre de todos los bordes es igual y constante, los bordes se encontrarán en equilibrio cuando formen ángulos de 120° [81, 82]. Esto supondría una estructura de equilibrio formada por granos hexagonales de lados planos cuyos vértices forman ángulos de 120° . Evidentemente, este tipo de estructura es difícil de encontrar, y como consecuencia se producirá un movimiento de las esquinas de los granos para alcanzar el equilibrio: las esquinas con ángulos inferiores a 120° se moverán hacia el interior del grano, y aquellas con ángulos superiores se moverán hacia el exterior. En un modelo con granos equiaxiales la fuerza motriz para el movimiento de las esquinas es por tanto proporcional a $n-6$, donde n es el número de lados: si $n > 6$ el grano crecerá y si $n < 6$ decrecerá [80].

Dado que los granos más grandes son los que tienen un mayor número de lados, tendrán a crecer a expensas de los más pequeños (con menor número de lados) que disminuirán su tamaño. La aplicación de este concepto conduce a un crecimiento (o reducción) dado por:

$$\frac{da}{dt} = m_b \sigma_b \pi \frac{n-6}{3} \quad (1.14)$$

donde m_b es la movilidad del borde de grano, σ_b es la energía del borde de grano, n el número de lados del grano y da/dt es la velocidad del cambio de área en un policristal bidimensional.

- Consideraciones de curvatura. Como consecuencia del movimiento de las esquinas para alcanzar el ángulo de equilibrio, se genera curvatura en los bordes de grano. La fuerza motriz generada por la curvatura (ecuación 1.13) inducirá un movimiento de los bordes de grano hacia su centro de curvatura, dando lugar a una reducción global de área de grano.
- Modelos energéticos. Hillert [83] desarrolló un modelo para el crecimiento de grano en el que la fuerza motriz era dependiente del radio de curvatura del borde de grano, al que igualaba al radio del grano. En él ya incluía la existencia de un radio crítico (R_c) que establecía qué granos crecerían ($R > R_c$):

$$\frac{dE}{dR} = k \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_c} \right) \quad (1.15)$$

Gladman [13, 81] consideró los cambios energéticos que acompañan al crecimiento de un grano con geometría de octaedro truncado de radio R en una matriz de granos más pequeños de radio medio R_0 . Su modelo tiene en cuenta que a medida que un grano crece (aumentando su borde de grano y la energía asociada a él) los granos vecinos tienen que decrecer (destruyéndose bordes de grano y generando una disminución de energía). El balance energético da como resultado la ecuación:

$$\frac{dE}{dR} = \left(\frac{2}{R} - \frac{3}{2R_0} \right) \gamma \quad (1.16)$$

Para que el grano crezca, es necesario que la variación de energía sea negativa y por tanto $R > \frac{4}{3}R_0$. Así, el modelo establece que es necesario que exista una heterogeneidad de tamaños de grano para que se produzca crecimiento y confirma que los granos más grandes crecen a expensas de los más pequeños, dando un significado físico al radio crítico introducido por Hillert. La fuerza motriz para el crecimiento disminuirá a medida que el tamaño medio de grano se vaya haciendo mayor, y a medida que disminuya el ratio R/R_0 .

Existen diversos modelos para explicar la cinética de crecimiento de grano [80, 82-91]. La mayor parte de ellos hacen mención al modelo de Burke y Turnbull [80], en el que la cinética de crecimiento de grano en condiciones isoterma puede expresarse mediante una ley parabólica:

$$D^2 - D_0^2 = K\sigma Vt \quad (1.17)$$

donde D es el diámetro de grano, D_0 el diámetro de grano inicial, σ la energía superficial del borde, V el volumen de un átomo-gramo, t el tiempo y K una constante dependiente de la temperatura (mediante una relación tipo Arrhenius). Cuando $D \gg D_0$ (una vez que el grano ha crecido lo suficiente), la ecuación puede simplificarse a:

$$D = (K\sigma Vt)^{1/2} \quad (1.18)$$

Sin embargo, la ecuación (1.17) sólo describe el crecimiento de grano de la mayoría de metales si poseen elevada pureza y a elevadas temperaturas. A temperaturas más bajas la desviación puede ser muy importante [84, 92]. Por ello Beck [93] propuso la utilización de una ecuación más genérica:

$$D = (Kt)^n \quad (1.19)$$

donde n es una constante de valor inferior a 0,5 que depende del metal y de su pureza, y que puede depender de la temperatura.

En materiales sinterizados, en los que la porosidad interfiere en el crecimiento de grano, la cinética de crecimiento durante la etapa isoterma de la sinterización suele expresarse como una ley cúbica del tipo [94]:

$$D^3 - D_0^3 = Kt \quad (1.20)$$

La existencia de imperfecciones en el cristal (vacantes, dislocaciones, impurezas) y la presencia de otras fases influirán en la movilidad de los bordes de grano. En el desarrollo de esta tesis doctoral los dos mecanismos de control de crecimiento de grano más relevantes son el pinzamiento de bordes de grano mediante partículas de segunda fase (*particle pinning*) y el arrastre de solutos (*solute drag*).

1.2.1 Particle pinning

El primero en abordar el crecimiento de grano en presencia de pequeñas partículas de segunda fase fue C. Zener en una comunicación privada a C.S. Smith, que este incluyó en una de sus publicaciones [90]. Zener propuso que la fuerza motriz para el crecimiento de grano podía ser contrarrestada por una fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas situadas en borde de grano. Como consecuencia, el crecimiento podía ser completamente inhibido cuando el tamaño de grano alcanza un tamaño crítico (R_c) dado por:

$$R_c = \frac{4r}{3f} \quad (1.21)$$

donde R_c es el límite de Zener, r el radio de las partículas y f la fracción en volumen de partículas.

La ecuación de Zener no es una teoría de crecimiento de grano en presencia de partículas de segunda fase, sino el valor de un radio crítico de grano que no crecerá ni disminuirá como consecuencia de un equilibrio entre la fuerza impulsora del crecimiento y la fuerza de pinzamiento ejercida por las partículas. Su importancia radica en el hecho de que por primera vez se demostró que en un material con partículas dispersas, la reducción del tamaño de las partículas y/o el aumento de su fracción en volumen podía dar lugar a una reducción del tamaño de grano final del material.

Para el simplificar el desarrollo de su teoría, Zener realizó una serie de asunciones que aparecen resumidas en la Tabla I-5. Desde su publicación, han sido numerosos los autores que han intentado mejorar su aplicabilidad en distintos materiales modificando alguna de las asunciones hechas por Zener [13, 95-98]. En [99] se puede encontrar una revisión completa sobre los distintos modelos que han aparecido durante los cincuenta años posteriores a la publicación de la ecuación de Zener. En general, en la mayoría de las ecuaciones obtenidas posteriormente se ha encontrado que la fuerza motriz para el crecimiento de grano es menor que la que utilizó Zener en su desarrollo, y que la fuerza de pinzamiento debida a la presencia de partículas es muy superior, por lo que el radio

crítico es menor que el obtenido en la ecuación original. Sin embargo, en todas ellas se mantiene la dependencia del radio crítico con r/f .

Tabla 1-5: Hipótesis en las que se basa la teoría de Zener y algunas referencias que las modifican. Adaptado de [99].

Geometría de la interacción partícula – borde de grano	Distribución de partículas	Relación entre la curvatura del BG (ρ) y el radio del grano (R)	Distribución de tamaño de grano inicial
<ul style="list-style-type: none"> • Los granos y las partículas son esféricos. • Las partículas son incoherentes. • Tuvo en cuenta la tensión superficial entre granos (γ) pero no tensión interfacial entre los granos y las partículas • No consideró la forma precisa de la intercara partícula-BG. 	<ul style="list-style-type: none"> • Todas las partículas tienen el mismo tamaño. • Las partículas están distribuidas aleatoriamente. • Cada partícula interacciona sólo con un BG. 	<ul style="list-style-type: none"> • Al definir la fuerza motriz del crecimiento de grano, llegó a la expresión $P = \frac{2\gamma}{\rho}$, donde ρ es el radio de curvatura considerando una geometría esférica. Sin embargo no dejó clara la relación entre el radio de curvatura (ρ) y el radio del grano (R), dando lugar a diferentes expresiones. 	<ul style="list-style-type: none"> • El desarrollo original de Zener no tuvo en cuenta el efecto de la distribución de tamaño de grano inicial en la fuerza motriz del crecimiento de grano.
[13, 98, 100, 101]	[102]	[86]	[13, 83]

En el ámbito de los aceros microaleados, es habitual la mención a la teoría desarrollada por Gladman [13, 103]. Gladman concluyó que el borde de grano no podía permanecer plano cerca de una partícula sino que sería arrastrado hacia la partícula causando curvatura. Además tuvo en cuenta el efecto de la distribución de tamaño de grano en la fuerza motriz para el crecimiento de grano en los términos expresados en el apartado anterior. Estableció que cuando un borde de grano es capaz de dejar atrás una partícula (generando una nueva porción de borde) la energía del sistema aumenta, y tiene que ser equilibrada con la disminución de energía debida al crecimiento de grano. A través del balance de energía y asumiendo una distribución homogénea de las partículas en la microestructura llegó a la ecuación:

$$r_c = \frac{6R_0 f}{\pi} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{Z} \right)^{-1} \tag{1.22}$$

donde r_c es el radio crítico o máximo de la partícula requerido para suprimir el crecimiento de grano, R_0 es el tamaño de grano medio, f es la fracción en volumen de partículas y Z es el ratio R/R_0 , o la relación entre el tamaño de los granos que están creciendo (R) y el tamaño de grano medio (R_0).

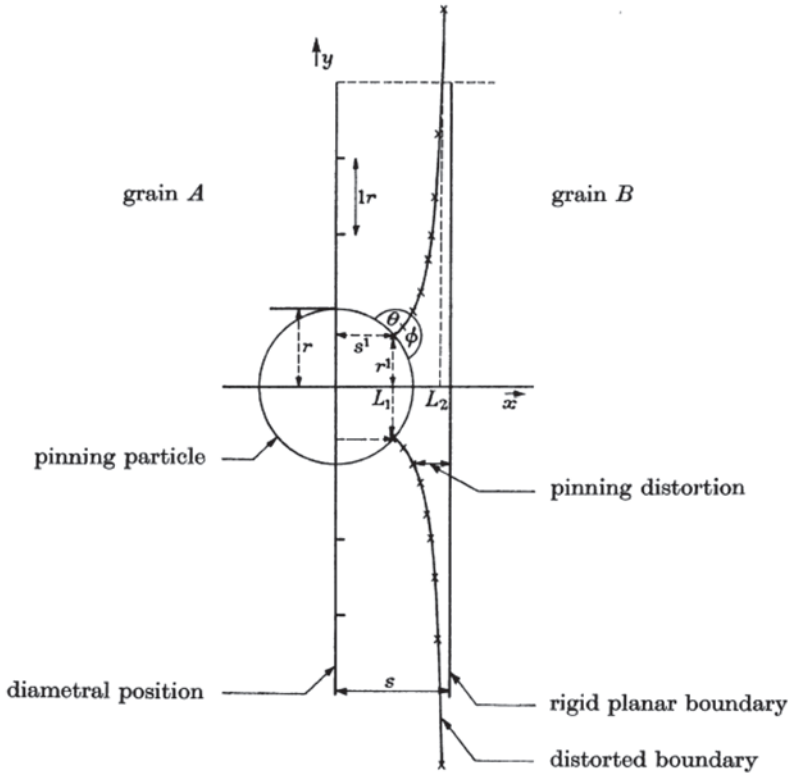


Figura I-17: Modelo de Gladman para el crecimiento de grano en presencia de partículas de segunda fase [13].

Atendiendo a esta teoría, la inhibición del crecimiento de grano se verá facilitada si el material posee un tamaño de grano medio grande (R_0), una elevada fracción en volumen de partículas (f) y baja heterogeneidad en la distribución de tamaño de grano (Z). Para que la fracción en volumen sea elevada es necesario que las partículas tengan baja solubilidad en la matriz, lo cual vendrá determinado por la composición, el producto de solubilidad y la temperatura. Las partículas podrán inhibir el crecimiento siempre que su tamaño no supere el valor de r_c . Una vez que las partículas engrosen por encima de ese valor, el crecimiento de grano continuará. Por tanto, las partículas más adecuadas para inhibir el crecimiento de grano serán aquellas que engrosen lentamente. La velocidad de engrosamiento viene dada por [104-106]:

$$r^3 - r_0^3 = \frac{8V^2\gamma C^*Dt}{9kT} \quad (1.23)$$

donde r es el tamaño medio de partícula al tiempo t , r_0 es el tamaño medio de partícula inicial, V es el volumen atómico del precipitado, γ es la energía superficial matriz/precipitado, C^* suele tomarse como la concentración del átomo metálico en solución sólida en la intercara del precipitado, D el coeficiente de difusión del metal en la matriz, t el tiempo de engrosamiento, k la constante de Boltzmann y T la temperatura en kelvin.

De acuerdo con la ecuación (1.23), para que el engrosamiento sea lento será necesario que γ , C^* y D sean lo más pequeños posibles, lo cual vendrá determinado por la elección de la partícula. γ viene determinada por la estructura de la intercara matriz/precipitado, de forma que cuanto más coherente sea la intercara, menor será su valor. La magnitud de C^* dependerá de la composición de la partícula, su naturaleza y el producto de solubilidad. Para que C^* sea lo menor posible es necesario que la cantidad de átomos del metal en solución sólida en equilibrio con las partículas sea lo menor posible, y esto se consigue bien usando sistemas con bajo producto de solubilidad o aumentando el contenido de intersticiales asegurando así que todo el soluto se encuentre en estado precipitado. Los sistemas con bajo producto de solubilidad no solo tendrán una elevada fracción en volumen de precipitados, sino que además estos crecerán muy lentamente.

En los aceros microaleados se ha demostrado que la temperatura a la que se produce el crecimiento de grano austenítico depende enormemente del tamaño, distribución, fracción en volumen y estabilidad de los precipitados de los elementos de microaleación [61, 107, 108].

1.2.2 Solute/impurity drag

Es bien conocido que la adición de solutos o impurezas a un metal puede reducir la movilidad de sus bordes de grano en varios órdenes de magnitud. La migración de los bordes de grano se puede ver afectada incluso en metales ultrapuros [109], donde la presencia de impurezas se reduce a pocas partes por millón, puesto que la movilidad depende de la concentración de impurezas en borde de grano, más que por la concentración total en el volumen del material.

La asunción básica de las teorías de *solute drag* es que existe una interacción entre el borde de grano y los átomos de soluto [79, 84, 110], de manera que los átomos de soluto segregados al borde de grano intentan permanecer en él. Al moverse el borde de grano lo hace cargado de impurezas o solutos, por lo que la velocidad de migración será inferior a la de un borde libre de ellos.

La primera teoría cuantitativa de movimiento de bordes de grano en soluciones sólidas pertenece a Lücke y Detert [111]. En ella los solutos presentes en borde de grano ejercen una fuerza de arrastre que se opone al movimiento y predice dos modos de migración:

- i. Si la fuerza de migración excede la fuerza de interacción de los solutos con el borde de grano, el borde se acelerará y se separará de los átomos de soluto segregados.
- ii. En el caso de bajas temperaturas y elevadas concentraciones de soluto, la velocidad de migración del borde de grano estará controlada por la velocidad a la cual los solutos pueden difundir con el borde de grano. La energía de activación para la migración de borde de grano debería ser aproximadamente igual a la de difusión en volumen y la velocidad proporcional a $1/c$, donde c es la concentración de soluto en la matriz.

A pesar de que algunos resultados coincidían con lo predicho por esta teoría, también existían discrepancias. La teoría predice que los solutos con menor velocidad de difusión serán los que más reducirán la velocidad de migración de los bordes de grano, lo cual no se corresponde con los resultados experimentales obtenidos por Rutter y Aust en [112].

Además, la energía de activación para la migración medida experimentalmente se desviaba considerablemente de la utilizada en la teoría (energía de activación para la difusión en volumen), aproximándose más a la energía de difusión en borde de grano o a valores intermedios entre las dos. Sin embargo, estos desacuerdos no implican necesariamente que el mecanismo propuesto (la existencia de una fuerza de arrastre) sea incorrecto, y pueden ser debidos a las simplificaciones asumidas para realizar los cálculos.

Una mejora de este modelo, manteniendo el concepto de fuerza de arrastre, fue publicada independientemente por Cahn [113] (para bajas concentraciones) y por Lücke y Stüwe [114]. En su modelo, Cahn encontró que la concentración de impurezas en borde de grano y, por tanto, la fuerza de arrastre que ejercen, es función de la velocidad de movimiento del borde de grano (V). La ecuación resultante ($P = P(V)$, donde P=fuerza motriz) es una ecuación de tercer grado con difícil solución analítica, y los resultados sólo se plantean en los extremos (Tabla I-6).

	Bajas velocidades	Altas velocidades	Parámetros
Ecuaciones	$P = (\lambda + \alpha c_0) \cdot V$ O, alternativamente $V = \frac{P}{(\lambda + \alpha c_0)}$	$P = \lambda V + \frac{\alpha c_0}{\beta^2 V}$ O, alternativamente $V = \frac{P}{\lambda} + \frac{\alpha c_0}{\beta^2 P}$	$\alpha = 4N_v kT \int \frac{\sinh^2 \frac{E(x)}{2kT}}{D(x)} dx$ $\frac{\alpha}{\beta^2} = \frac{N_v}{kT} \int D(x) \left(\frac{dE}{dx} \right) dx$
Condiciones	Baja fuerza motriz: $\frac{P}{\lambda} < \frac{1}{\beta}$ O bien: Elevada concentración de soluto: $\frac{P}{\alpha c_0} < \frac{1}{\beta}$	Elevada fuerza motriz: $P \gg \lambda \beta^2 + \alpha c_0$ O bien: Baja concentración de soluto: $c_0 \ll \frac{P - \lambda \beta^2}{\alpha}$	

Tabla I-6: Ecuaciones del modelo de Cahn [113].

Se proponen, por tanto, dos regímenes de movimiento (Figura I-18): un régimen de baja velocidad (alcanzado cuando la fuerza motriz es pequeña o cuando la concentración de soluto es elevada), en el que la movilidad difiere de la de un sistema puro en varios órdenes de magnitud, y un régimen de alta velocidad (alcanzado cuando la fuerza motriz es elevada o cuando la concentración de soluto es pequeña), donde el efecto de arrastre es relativamente pequeño (la movilidad se reduce en un factor entre 0,5 y 1) [115]. En el régimen de baja velocidad la concentración de impurezas en borde de grano puede ser muy elevada, ya que los átomos de soluto tienden a permanecer en él, mientras que en el régimen de alta velocidad la concentración de solutos en el borde es similar a la global en el material, ya que es capaz de separarse de ellos a medida que avanza. Entre ambos regímenes se encuentra una zona de comportamiento errático, en la que los bordes de grano pueden moverse a altas o bajas velocidades en función de las circunstancias.

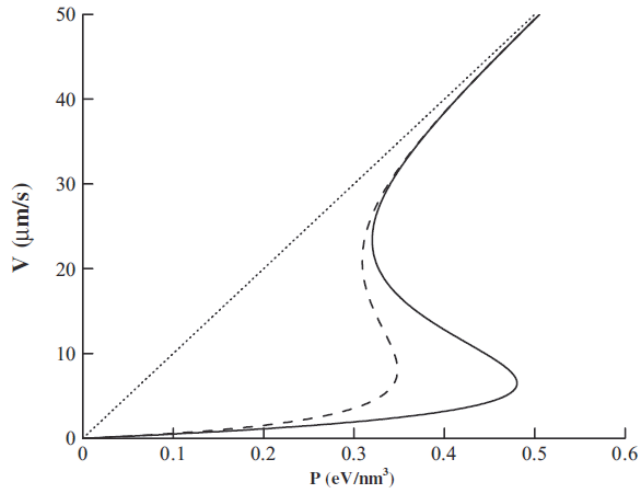


Figura I-18: Relación entre velocidad y fuerza motriz de movimiento de grano en ausencia de impurezas (.....) y con presencia de ellas (- - y —), calculado según el modelo de Cahn [115].

Otro hecho que explica el modelo Cahn es el efecto de la difusividad de los solutos. En el régimen de bajas fuerzas motrices los solutos que difundan lentamente tendrán un mayor efecto composicional en la velocidad, ya que los bordes de grano tenderán a ajustar su velocidad a la de los átomos más lentos en su interior. Sin embargo, cuando la fuerza motriz es elevada y la velocidad de migración alta, las especies con mayor coeficiente de difusividad tendrán un mayor efecto en la velocidad ya que podrán permanecer durante más tiempo en el borde de grano.

El modelo de Cahn es el más utilizado para proporcionar una descripción de los efectos de los átomos de soluto en la movilidad de los bordes de grano gracias a su sencillez. Precisamente las hipótesis realizadas para simplificar el modelo hacen que este no considere al menos dos observaciones importantes. Por un lado, no tiene en cuenta la interacción entre los átomos de soluto y los bordes de grano: hay impurezas que tienen tendencia a segregarse en bordes de grano y otras que son repelidas por ellos. Y, por otro lado, la movilidad es inversamente proporcional a la concentración global de soluto en el material independientemente del valor de la concentración. Esto es, no tiene en cuenta que una vez que la concentración de soluto en el material es lo suficientemente grande como para que los bordes de grano se hayan saturado en solutos, cualquier incremento extra en la concentración no debería tener ningún efecto añadido en la movilidad.

A pesar de estas observaciones, el modelo de Cahn/Lücke-Stüwe es el más utilizado como base para posteriores desarrollos concernientes a *solute drag* [84, 115-120].

1.3 ALEACIÓN MECÁNICA Y POLVOS NANOESTRUCTURADOS

La molienda mecánica es una técnica muy versátil que tiene gran número de aplicaciones en la ciencia e ingeniería de materiales [121-124]. Originalmente desarrollada por Benjamin [125, 126] para la producción de aleaciones endurecidas por dispersión (aleaciones ODS), actualmente se utiliza para la síntesis, generalmente a partir de mezcla de polvos elementales, de soluciones sólidas (incluso supersaturadas), aleaciones amorfas [127-129] o con fases metaestables, cuasicristales [130], compuestos intermetálicos [128], composites y nanocomposites metal/cerámica [131, 132], polvos de tamaño nanométrico [133, 134], etc. En particular, es una de las técnicas más utilizadas para la fabricación de polvos nanocristalinos o nanoestructurados.

Los materiales nanoestructurados han despertado gran interés durante las últimas décadas [135-142], tanto a nivel científico como tecnológico. La elevada fracción en volumen de átomos situados en bordes de grano hace que estos cobren mayor importancia y que las propiedades sean muy distintas a las del mismo material policristalino con tamaño de grano en el rango de las micras.

De entre las técnicas para fabricar materiales nanoestructurados [139-143], la molienda mecánica destaca por ser un método sencillo y barato, que permite fabricar grandes cantidades de polvo (lo que hace que sea fácilmente escalable a escala industrial [144, 145]) y que es aplicable prácticamente a cualquier tipo de material. Entre sus inconvenientes, se encuentran la posible contaminación del material bien por los cuerpos molidores o bien por la atmósfera de molienda, y la necesidad de consolidar posteriormente los polvos sin que se pierda la nanoestructura. Aunque en ocasiones la contaminación es uno de los motivos por los cuales se descarta esta técnica de procesado, en muchos casos puede minimizarse mediante una correcta elección de la atmósfera de molienda y del material de las bolas y la vasija [146]. Por otro lado, actualmente existen varias técnicas de consolidación que permiten la consolidación de los polvos manteniendo un tamaño de grano en la escala nanométrica (<100 nm) o ultrafina (100 nm-1 μ m).[147-149].

1.3.1 Formación de la nanoestructura

Durante la molienda mecánica el polvo se ve sometido a impactos con una elevada velocidad de deformación. Como consecuencia la red cristalina se tensiona y la deformación se distribuye en bandas de deformación que se extienden por toda la partícula [146]. La formación de la nanoestructura es el resultado de esta deformación, y los procesos que conducen al afino de grano pueden incluirse en tres etapas [146, 150] que se esquematizan en la Figura I-19:

- Etapa I: La deformación se localiza en bandas de deformación con una elevada densidad de dislocaciones.
- Etapa II: A un cierto nivel de deformación, las dislocaciones se aniquilan y recombinan formando bordes de grano de bajo ángulo dentro de cada grano. El tamaño de estos subgranos se encuentra ya en la escala nanométrica (con diámetros en torno a 20-30 nm).
- Etapa III: La orientación de cada grano con respecto a sus vecinos se vuelve completamente aleatoria gracias a la aparición de nuevos mecanismos de

deformación, como la rotación o el deslizamiento de granos. De esta forma, la estructura del material queda definida por granos de tamaño nanométrico separados entre sí mediante bordes de grano de alto ángulo.

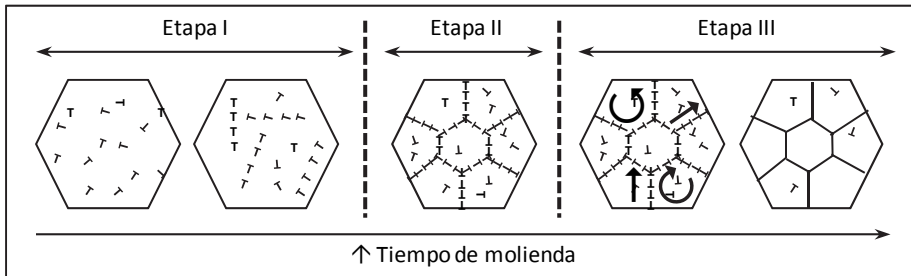


Figura I-19: Formación de la nanoestructura mediante molienda mecánica [151, 152].

La Figura I-20 muestra la evolución típica del tamaño de dominio cristalino y la microdeformación a medida que aumenta el tiempo de molienda [153-156]. El tamaño de dominio cristalino experimenta una rápida disminución hasta valores dentro del rango nanométrico para después decrecer más lentamente y estabilizarse en torno a un valor mínimo. La microdeformación crece hasta alcanzar un valor máximo y después muestra cierta relajación si la molienda persiste.

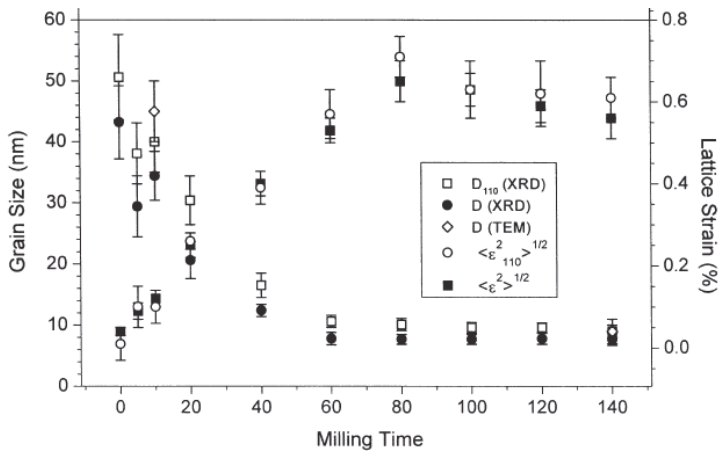


Figura I-20: Evolución del tamaño de dominio cristalino (D) y de la microdeformación ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$) con el tiempo de molienda.

El valor mínimo en torno al cual se estabiliza el tamaño de dominio cristalino es característico de cada metal puro. La primera relación entre el tamaño de grano mínimo alcanzable mediante molienda y la temperatura de fusión del metal (T_m) fue publicada por Eckert et al. en [157], donde se estableció que para determinados metales con estructura FCC (Al, Cu, Ni, Pd, Rh e Ir) existía una relación inversamente proporcional con la temperatura de fusión. Sin embargo, Koch [145, 158] comprobó que para aquellos con temperatura de fusión por encima de 2000 K el tamaño de grano mínimo alcanzable era prácticamente igual. Además, al estudiar metales con otras estructuras cristalinas (BCC,

HCP), descubrió que siguen curvas diferentes y que el tamaño mínimo alcanzable por elementos con temperatura de fusión similar depende de su estructura cristalina ($d_{min}(FCC) < d_{min}(BCC) < d_{min}(HCP)$).

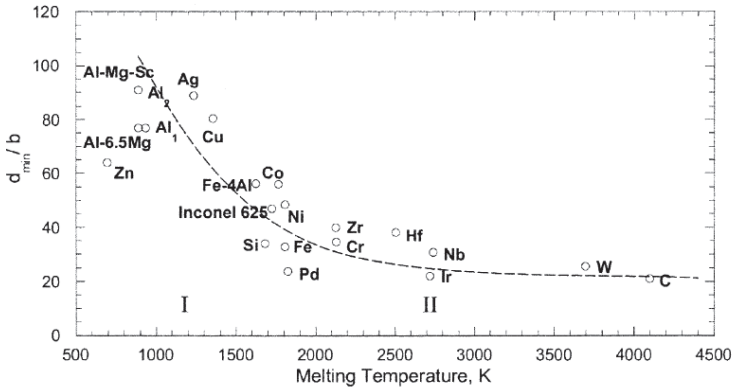


Figura I-21: Tamaño de grano mínimo normalizado (d_{min}/b) obtenible por molienda vs. temperatura de fusión [159].

Finalmente, Mohamed y Xun [159] encontraron que normalizando el diámetro mínimo con el vector de burgers todos los metales se ajustaban a una única curva, independientemente de su estructura cristalina (Figura I-21). En la curva se pueden identificar dos regiones: la región I ($T_m < 2000K$), en la que el diámetro mínimo normalizado decrece rápidamente con la temperatura de fusión, y la región II, en la que decrece lentamente.

De acuerdo con el proceso de formación de la nanoestructura descrito por Fetch [146, 150], en [157, 159] proponen que el tamaño de grano mínimo alcanzable mediante molienda mecánica es el resultado del balance entre la acumulación de dislocaciones introducidas por la deformación y la recuperación térmica de las mismas. El proceso de recuperación térmica es muy lento en metales con elevada temperatura de fusión, de manera que cuanto mayor es la temperatura de fusión, más lenta es la recuperación térmica y menor el tamaño mínimo alcanzable. Teniendo en cuenta que la recuperación térmica está directamente relacionada con procesos difusivos, no es de extrañar que se haya encontrado la misma relación entre el tamaño de grano mínimo y la energía de activación para la difusión [159].

Basándose en este concepto (equilibrio entre acumulación y recuperación de dislocaciones), en [160] presentan un modelo para predecir el valor del tamaño de grano mínimo en función de los parámetros del material:

$$\frac{d_{min}}{b} = A_3 \left(e^{-\frac{\beta Q}{4RT}} \right) \left(\frac{D_{po} G b^2}{v_o k T} \right)^{0.25} \left(\frac{\gamma}{Gb} \right)^{0.5} \left(\frac{G}{H} \right)^{1.25} \quad (1.24)$$

donde A_3 es una constante adimensional, Q la energía de activación para la autodifusión, v_o la velocidad inicial de dislocaciones, G el módulo de cortadura, γ la energía de formación de defectos de empaquetamiento, H la dureza y T la temperatura de molienda. De acuerdo con el modelo y los datos experimentales, existe una relación directa con la energía de formación de defectos de empaquetamiento y la distancia

crítica de equilibrio entre dos dislocaciones de arista, y una relación inversa con la energía de activación para la difusión, la temperatura de fusión y la dureza del material.

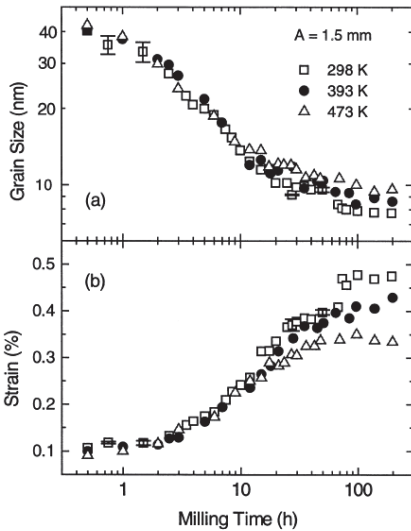


Figura I-22: Evolución del tamaño de dominio cristalino y la microdeformación de un polvo de Fe con el tiempo de molienda en función de la temperatura [154].

Además de los parámetros inherentes al material, la ecuación también recoge la dependencia con la temperatura de molienda. El término dominante es el exponencial, de manera que cuanto menor sea la temperatura de molienda, menor será el tamaño de grano alcanzable. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el término exponencial también depende de Q , por lo que la magnitud de la disminución en d_{\min} será significativa cuando la energía de activación para la difusión sea elevada. En ese caso, la velocidad de recuperación será muy baja y el tamaño de grano final estará gobernado fundamentalmente por la deformación inducida mediante la molienda.

Al igual que con la temperatura, también existe bastante literatura que relaciona otros parámetros de molienda [145, 161], como la energía de molienda [162] o el ratio bolas:polvo [158], con el tamaño de grano mínimo alcanzable. Parece que cuanto más energético sea el molino y mayor el ratio de bolas:polvo, menor es el valor en torno al cual se estabiliza el tamaño de dominio cristalino. Sin embargo, los resultados de [156] demuestran que el tamaño mínimo alcanzable con un molino de baja energía es similar al obtenido con molinos de alta energía. Esto indica que es la energía de deformación total suministrada al sistema la que determina el tamaño de grano final, y no la energía de molienda o la frecuencia de colisión de bolas-polvo. Sin embargo, estos parámetros sí influyen en gran medida la cinética de formación de la nanoestructura, siendo necesario utilizar tiempos de molienda varios órdenes de magnitud mayores si se utilizan condiciones de baja energía (en [163], con un molino de alta energía, necesitan 24 horas para alcanzar un TDC de 8nm en un polvo de Fe, mientras que en [156] son necesarias 1000 horas al utilizar un molino de baja energía).

Otro factor que puede influenciar el tamaño de grano alcanzable a través de la dureza es la presencia de elementos de aleación. De acuerdo con [145, 164], el tamaño de grano disminuye al incorporar elementos que producen endurecimiento por solución sólida (como la adición de Cu a Ti o a Nb) y aumenta si los elementos producen reblandecimiento (como la adición de Cu a Ni, Fe o Cr).

Una característica diferenciadora de los materiales nanoestructurados desarrollados mediante molienda mecánica con respecto a los fabricados por otras técnicas es la elevada microdeformación [165]. Los materiales con tamaño de grano nanométrico poseen una gran cantidad de átomos asociados a bordes de grano, y el método utilizado

para generar la nanoestructura tiene una gran influencia en la estructura de bordes de grano resultante. De esta manera, dos materiales de igual composición y tamaño de dominio cristalino pueden tener propiedades muy diferentes si se han fabricado mediante métodos distintos [136, 137].

Durante las primeras fases de la molienda, la deformación inducida en el material como consecuencia de los impactos se acumula en forma de defectos y dislocaciones en el interior de los granos. Sin embargo, la capacidad de acumular dislocaciones es proporcional al tamaño de grano y, a medida que este disminuye, se alcanza un tamaño de grano crítico por debajo del cual ya no puede mantener dislocaciones en su interior [166]. Aparecen entonces nuevos mecanismos de deformación, como la rotación o el deslizamiento de granos [145, 150, 167], que si bien no influyen en el tamaño de grano, sí lo hacen en la estructura y la deformación acumulada en borde de grano.

A medida que el tamaño de grano se acerca a valores mínimos, la microdeformación registrada en la red cristalina ya no proviene del interior de los granos, virtualmente libres de defectos o con una baja densidad de los mismos, sino de tensiones en bordes de grano [168, 169]. En granos grandes, la deformación inducida por las tensiones en bordes de grano se limita a pocos sitios de red adyacentes al borde y tiene poca influencia en la deformación total de la estructura cristalina. Sin embargo, cuando el tamaño de grano se acerca a pocos nanómetros, la profundidad de la red deformada para acomodar las tensiones en bordes de grano constituye una fracción significativa del volumen total del grano, y contribuye a la microdeformación total de la estructura cristalina [165].

Los bordes de grano desarrollados por molienda mecánica son bordes de grano de no-equilibrio [170, 171], con una elevada cantidad de dislocaciones en su estructura y con un exceso de energía de deformación almacenada, lo que genera un campo de tensiones de largo alcance en los nanogranos que rodean. Este hecho condiciona tanto las propiedades mecánicas como la difusión cerca de los bordes de grano del material, pero hay que tener en cuenta que puesto que son consecuencia de la estructura de los bordes de grano, cambiarán si se produce relajación térmica durante un recocado, aunque el tamaño de dominio cristalino permanezca constante.

Los cambios en los mecanismos de deformación y en la fuente de tensiones internas son los responsables del aumento acusado de la microdeformación del material a medida que aumenta el tiempo de molienda (Figura I-20 y Figura I-22). La capacidad de almacenar energía de deformación en borde de grano es muy superior a la que se almacena en procesos de deformación convencionales (por medio de dislocaciones), alcanzándose valores de entalpía almacenada de deformación de hasta un 40% de la entalpía de fusión del material [135, 150, 172]. Como consecuencia, la microdeformación crece a medida que el tamaño de dominio cristalino entra en la escala nanométrica y la red tiene que acomodar la elevada cantidad de dislocaciones acumuladas en borde de grano.

La existencia de un máximo en la microdeformación seguido de relajación está ampliamente recogida en la literatura [145, 153, 155, 156], así como la existencia de un máximo en la entalpía de deformación acumulada. Si la molienda progresa el tiempo necesario, la relajación puede ser tan grande como para eliminar prácticamente la totalidad de la microdeformación acumulada [156]. Sin embargo, las causas de esta relajación aún no están claras, teniendo en cuenta que ambos máximos no coinciden necesariamente entre sí ni con el mínimo del tamaño de dominio cristalino [145]. Una

posible causa para la disminución (al menos parcial) de la microdeformación es la formación de nanoporos en juntas triples y bordes de grano para liberar parte de las tensiones acumuladas [150, 173].

1.3.2 Estabilidad térmica de la nanoestructura. Control del crecimiento de grano.

Como se ha mencionado previamente, la aleación mecánica es una técnica barata y sencilla de producir polvos nanoestructurados. Sin embargo, los polvos requieren de un proceso de consolidación posterior en el que se verán sometidos a temperatura, por lo que el estudio de la estabilidad térmica de la nanoestructura (su evolución con la temperatura) adquiere una relevancia importante.

La estabilidad térmica puede evaluarse mediante la evolución del tamaño cristalino y la deformación interna obtenidos mediante análisis de DRX a distintas temperaturas de recocido (Figura I-23) [174, 175]. Al someter a temperatura a un polvo nanoestructurado obtenido mediante molienda mecánica, la nanoestructura evoluciona de forma inversa a como se había formado. Primero se recuperan los defectos almacenados en bordes de grano, lo que se traduce en una reducción paulatina de las tensiones internas de la red cristalina (microdeformación) y después se produce el crecimiento de grano. La evolución de la nanoestructura también puede evaluarse mediante calorimetría diferencial de barrido (Figura I-24), donde el pico exotérmico que aparece al aumentar la temperatura se debe a la reducción de área de borde de grano, y por tanto será tanto mayor cuanto menor sea el tamaño de grano de partida [157, 174].

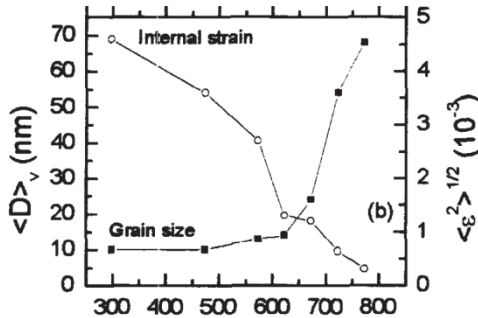


Figura I-23: Análisis de la evolución de la nanoestructura mediante DRX [175]. El eje inferior se corresponde con T^º en K.

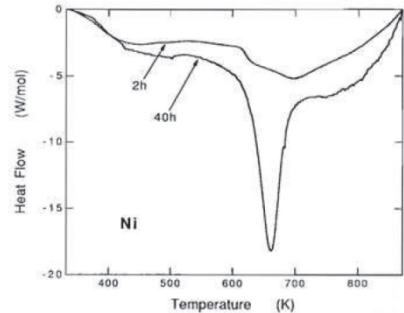


Figura I-24: Estudio de la estabilidad térmica mediante DSC [157].

Al estudiar la estabilidad térmica de un material nanoestructurado hay que tener en cuenta que la fuerza motriz del crecimiento de grano es al menos tres órdenes de magnitud mayor que en un material de grano micrométrico, por lo que se puede producir un crecimiento de grano significativo desde temperaturas muy bajas a pesar de la pequeña activación térmica.

La utilización de mecanismos de control de crecimiento de grano será necesaria si se quiere preservar un pequeño tamaño de grano después de la consolidación de los polvos, y existen numerosos ejemplos en la literatura de estabilización de la nanoestructura tanto mediante *particle pinning* [148, 173, 176, 177] como mediante *solute drag* [157, 174, 178-180].

Además de los mecanismos habituales para el control del crecimiento de grano, la propia estructura de dominios cristalinos/bordes de grano en los materiales nanoestructurados puede ralentizar la cinética de crecimiento. En este sentido, tienen gran importancia el exceso de defectos y el exceso de volumen libre acumulados en los bordes de grano.

- I. Efecto de los defectos acumulados en borde de grano. Los bordes de grano generados mediante aleación mecánica son bordes de no equilibrio, en los que se acumula una elevada cantidad de defectos. En el estudio de la estabilidad térmica de la nanoestructura, se observa que no se produce crecimiento de grano hasta que se ha liberado parte de la microdeformación generada por las tensiones provenientes de los bordes de grano. Teniendo esto en cuenta, Molinari propone en [173] un modelo en el que, entendiendo esquemáticamente el borde de grano como un conjunto de dislocaciones, la resistencia al crecimiento de grano ofrecida por la acumulación de deformación en borde de grano puede expresarse como la fuerza requerida para moverse en contra de dichas dislocaciones (τ_s):

$$\tau_s = \frac{Gb\rho^{1/2}}{8\pi(1-\nu)} \quad (1.25)$$

donde G es el módulo de cortadura, b es el módulo del vector de Burgers, ρ es la densidad de dislocaciones y ν el módulo de Poisson. Esta fuerza se suma al resto de contribuciones que se oponen al crecimiento de grano (como la presencia de partículas de segunda fase, solutos, poros, etc.) y es muy superior a ellas cuando la microdeformación es grande (esto es, cuando la densidad de defectos acumulados en bordes de grano es muy elevada).

- II. Efecto del volumen libre acumulado en borde de grano. La densidad de los bordes de grano es menor que la del interior de los granos, de manera que a medida que crece el grano el exceso de volumen libre que existe en los bordes de grano ha de acomodarse en el material en forma de vacantes. De acuerdo con Estrin en [181-184], si la acumulación de vacantes en el interior de los granos supera a la concentración de equilibrio (c^{eq}) se aumentará la energía libre del sistema y el crecimiento de grano quedará inhibido mientras las vacantes se aniquilan en los puntos sumidero. Como resultado, el crecimiento será intermitente, lo que derivará en una reducción de la velocidad efectiva (V_{eff}) de crecimiento de grano (Figura I-25).

$$V_{eff} = \frac{t^*}{\tau} V = \frac{1}{24} \cdot \frac{\sigma D_{SD}}{NkTZ(\beta\delta)^2} \cdot \left(\frac{R}{d}\right)^2 \quad (1.26)$$

donde σ es la energía libre por unidad de área de borde de grano, D_{SD} es el coeficiente de autodifusión, N el número de sitios atómicos por unidad de volumen, k la constante de Boltzmann, Z el número de coordinación, β el exceso relativo de volumen libre de los bordes de grano, δ la anchura de los bordes de grano, R el tamaño de grano y d la distancia entre puntos sumidero de vacantes.

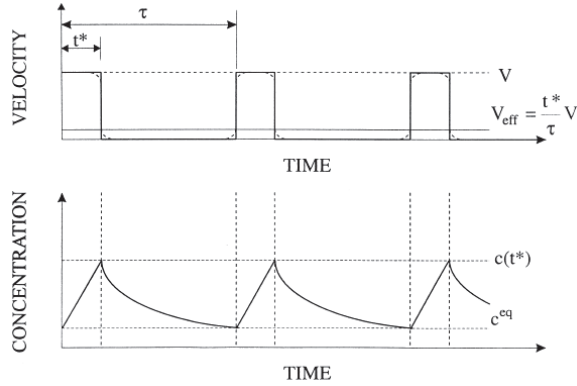


Figura 1-25: Variación con el tiempo de la velocidad de migración de los bordes de grano (arriba) y la concentración de vacantes en el interior de los granos (abajo) [181]. Mientras que el grano crece a una velocidad V se incrementa la concentración de vacantes en el interior de los granos (c). Alcanzada una cierta concentración de vacantes ($c(t^*)$), el incremento de la energía libre del sistema inhibirá el crecimiento de grano ($V=0$) y mientras tanto las vacantes se irán aniquilando en los puntos sumidero. Una vez alcanzada de nuevo la concentración de vacantes en el equilibrio (c^{eq}) el grano puede volver a crecer a una velocidad V . Como resultado el crecimiento es intermitente y la velocidad efectiva de crecimiento puede expresarse como $V_{eff} = (t^*/\tau)V$.

A medida que vaya creciendo el grano, el valor de t^* se irá incrementando hasta que finalmente a partir de un determinado tamaño de grano crítico (R_c) el crecimiento será continuo. El valor del radio crítico puede expresarse como:

$$R_c = 24NkTZ(\beta\delta)^2 \frac{m}{D_{SD}} \quad (1.27)$$

donde m es la movilidad. Por debajo del radio crítico, el crecimiento será acelerado, como muestra la dependencia de V_{eff} con el cuadrado de R . Sin embargo, un caso particular lo constituyen los materiales nanoestructurados, donde en principio el único sumidero de vacantes coincide con los bordes de grano ($d \approx R$). La velocidad efectiva no dependerá entonces del tamaño de grano, por lo que la evolución de R con el tiempo será lineal:

$$V_{eff} = \frac{1}{24} \cdot \frac{\sigma D_{SD}}{NkTZ(\beta\delta)^2} \quad (1.28)$$

1.4 REFERENCIAS

1. Bhadeshia, H.K.D.H. and R.W.K. Honeycombe, *Steel. Microstructure and Properties*. 3rd Edition ed. 2006, Oxford (UK), Burlington (USA): Elsevier Ltd.
2. Deardo, A.J., *Multiphase microstructures and their properties in high-strength low-carbon steels*. Isij International, 1995. **35**(8): p. 946-954.
3. Morrison, W.B., *Microalloy steels - the beginning*. Materials Science and Technology, 2009. **25**(9): p. 1066-1073.
4. Matlock, D.K. and J.G. Speer, *Microalloying concepts and application in long products*. Materials Science and Technology, 2009. **25**(9): p. 1118-1125.
5. Bhadeshia, H., *Alternatives to the ferrite-pearlite microstructures*, in *Proceedings of the International Conference on Microalloying in Steels*, J.M.G.I.L.B. Rodriguezlabe, Editor. 1998. p. 39-50.
6. Bhadeshia, H., *52nd Hatfield Memorial Lecture - Large chunks of very strong steel*. Materials Science and Technology, 2005. **21**(11): p. 1293-1302.
7. Yokota, T., C.G. Mateo, and H. Bhadeshia, *Formation of nanostructured steels by phase transformation*. Scripta Materialia, 2004. **51**(8): p. 767-770.
8. Cuddy, L.J., *Grain-refinement of Nb steels by control of recrystallization during hot-rolling*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1984. **15**(1): p. 87-98.
9. Manohar, P.A., T. Chandra, and C.R. Killmore, *Continuous cooling transformation behaviour of Microalloy steels containing Ti, Nb, Mn and Mo*. Isij International, 1996. **36**(12): p. 1486-1493.
10. Panigrahi, B.K., *Processing of low carbon steel plate and hot strip - an overview*. Bulletin of Materials Science, 2001. **24**(4): p. 361-371.
11. DeArdo, A.J., *Niobium in modern steels*. International Materials Reviews, 2003. **48**(6): p. 371-402.
12. Pouly, P., *Unpublished research*, University of Pittsburgh, PA. 1993.
13. Gladman, T., *On theory of effect of precipitate particles on grain growth in metals*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1966. **294**(1438): p. 298-&.
14. Bailey, J.E. and P.B. Hirsch, *Recrystallization process in some polycrystalline metals*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1962. **267**(1328): p. 11.
15. Beck, P.A. and P.R. Sperry, *Effect of recrystallization texture on grain growth*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1949. **185**(3): p. 240-241.
16. Cahn, R.W., *Recrystallisation, grain growth and textures*, ASM, Editor. 1966, H. Margolin: New York. p. 99.
17. Honeycombe, R.W.K., *The plastic deformation of metals, 2nd edition*, ASM, Editor. 1984: Metal Park, OH. p. 287.
18. Keh, A.S. and S. Weissmann, *The impact of transmission electron microscopy on theories of the strength of crystals*, Wiley, Editor. 1963: New York. p. 231.
19. Kwon, O. and A.J. Deardo, *Interactions between recrystallization and precipitaion in hot-deformed microalloyed steels*. Acta Metallurgica Et Materialia, 1991. **39**(4): p. 529-538.
20. Palmiere, E.J., C.I. Garcia, and A.J. DeArdo, *The influence of niobium supersaturation in austenite on the static recrystallization behavior of low carbon microalloyed steels*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1996. **27**(4): p. 951-960.

21. Gladman, T., *The physical metallurgy of microalloyed steels*. 1997, Maney for The Institute of Materials: London, UK. p. 185-211.
22. Jonas, J.J. and I. Weiss, *Effect of precipitation on recrystallization in microalloyed steels*. Metal Science, 1979. **13**(3-4).
23. Hansen, S.S., J.B. Vandersande, and M. Cohen, *Niobium carbonitride precipitation and austenite recrystallization in hot-rolled microalloyed steels*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1980. **11**(3): p. 387-402.
24. Cuddy, L.J., in *Thermomechanical processing of microalloyed austenite*, (ed. A.J. DeArdo et al.). 1982, Metallurgical Society of AIME: Warrendale, PA. p. 129-140.
25. Yamamoto, S., C. Ouchi, and T. Otsuka, in *Thermomechanical processing of microalloyed austenite*, (ed. A.J. DeArdo et al.). 1982, Metallurgical Society of AIME: Warrendale, PA. p. 613.
26. Dunne, D.P., *Interaction of precipitation with recrystallisation and phase transformation in low alloy steels*. Materials Science and Technology, 2010. **26**(4): p. 410-420.
27. Campos, S.S., E.V. Morales, and H.J. Kestenbach, *Detection of interphase precipitation in microalloyed steels by microhardness measurements*. Materials Characterization, 2004. **52**(4-5): p. 379-384.
28. Klinkenberg, C., K. Hulka, and W. Bleck, *Niobium carbide precipitation in microalloyed steel*. Steel Research International, 2004. **75**(11): p. 744-752.
29. Kurosawa, F. and T. Akimoto, *Influence of crystal lattice misfit between precipitate and matrix phases on critical size of coherent precipitates in metallic materials*. Journal of the Japan Institute of Metals, 2007. **71**(8): p. 641-645.
30. Niu, J., J. Dong, and J. Xue, *Precipitation-hardening and toughness of precipitation-hardening stainless steel FV520(B)*. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2007. **43**(12): p. 78-8383.
31. Terentyev, D.A., G. Bonny, and L. Malerba, *Strengthening due to coherent Cr precipitates in Fe-Cr alloys: Atomistic simulations and theoretical models*. Acta Materialia, 2008. **56**(13): p. 3229-3235.
32. Zhou, X.Z. and Y.C. Su, *A novel Cu-Ni-Zn-Al alloy with high strength through precipitation hardening*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2010. **527**(20): p. 5153-5156.
33. Livingston, J.D., *Critical particle size for precipitation hardening*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1959. **215**(4): p. 566-571.
34. DeArdo, A.J., et al., *On strength of microalloyed steels: an interpretive review*. Materials Science and Technology, 2009. **25**(9): p. 1074-1082.
35. Hart, E.W., *Theory of dispersion hardening in metals*. Acta Metallurgica, 1972. **20**(2): p. 275-8.
36. Orowan, E., in *Internal Stress in Metals and Alloys*. 1948, The Institute of Metals: London. p. 451.
37. Ashby, M.F., in *Oxide Dispersion Strengthening*. 1969, Gordon and Breach: New York. p. 143.
38. Gladman, T., *The physical metallurgy of microalloyed steels*. 1997, Maney for The Institute of Materials: London, UK. p. 47-56.
39. Panigrahi, B.K., S. Mishra, and S. Sen, *Microalloyed high-strength steels - Physical metallurgy and applications*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 1986. **39**(3): p. 241-272.
40. Kestenbach, H.J. and J. Gallego, *On dispersion hardening of microalloyed hot strip steels by carbonitride precipitation in austenite*. Scripta Materialia, 2001. **44**(5): p. 791-796.

41. Sobral, M.D.C., P.R. Mei, and H.J. Kestenbach, *Effect of carbonitride particles formed in austenite on the strength of microalloyed steels*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2004. **367**(1-2): p. 317-321.
42. Brito, R.M. and H.J. Kestenbach, *On the dispersion hardening potential of interphase precipitation in micro-alloyed niobium steel*. Journal of Materials Science, 1981. **16**(5): p. 1257-1263.
43. Okaguchi, S., T. Hashimoto, and H. Ohtani. *Effect of Nb, V and Ti on transformation behaviour of HSLA steel in accelerated cooling*. in *Thermec'88*. 1988. Tokio: ISIJ.
44. Irving, R.R., *Microalloying: the route to stronger, tougher steels*. Iron Age, 1983. **226**(5): p. 41-45.
45. Uranga, P., B. Lopez, and J.M. Rodriguez-Ibabe, *Microalloying and austenite evolution during hot working in near net shape processed steels*. Materials Science and Technology, 2009. **25**(9): p. 1147-1153.
46. Van Tyne, C.J., D.K. D.K. Matlock, and J.G. Speer, *Microalloyed Forging Steels for Automotive Applications*, in *International Conference on Automotive Materials & Manufacturing*. 2010: Chakan. p. 51-56.
47. Lagneborg, R., et al., *The role of vanadium in microalloyed steels*. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1999. **28**(5): p. 186-241.
48. Baker, T.N., *Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels*. Materials Science and Technology, 2009. **25**(9): p. 1083-1107.
49. Hernandez, D., B. Lopez, and J.M. Rodriguez-Ibabe, *Ferrite grain size refinement in vanadium microalloyed structural steels*, in *Microalloying for New Steel Processes and Applications*, J.M.G.I.L.B.I.I. Rodriguez-Ibabe, Editor. 2005. p. 411-418.
50. Medina, S.F., M. Gomez, and L. Rancel, *Grain refinement by intragranular nucleation of ferrite in a high nitrogen content vanadium microalloyed steel*. Scripta Materialia, 2008. **58**(12): p. 1110-1113.
51. Arribas, M., B. Lopez, and J.M. Rodriguez-Ibabe, *Additional grain refinement in recrystallization controlled rolling of Ti-microalloyed steels processed by near-net-shape casting technology*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **485**(1-2): p. 383-394.
52. Siwecki, T. and G. Engberg. *Recrystallization Controlled Rolling of Steels*. in *Thermomechanical processing in theory, modelling and practice*. 1996. Stockholm, Sweden: The Swedish Society for Materials Technology.
53. Liu, X., et al., *High performance low cost steels with ultrafine grained and multi-phased microstructure*. Science in China Series E-Technological Sciences, 2009. **52**(8): p. 2245-2254.
54. Zhou, C. and R. Priestner, *The evolution of precipitates in Nb-Ti microalloyed steels during solidification and post-solidification cooling*. Isij International, 1996. **36**(11): p. 1397-1405.
55. Du, L., et al., *Growth behavior of ultrafine austenite grains in microalloyed steel*. Acta Metallurgica Sinica-English Letters, 2009. **22**(1): p. 7-12.
56. Speer, J.G., J.R. Michael, and S.S. Hansen, *Carbonitride precipitation in niobium vanadium microalloyed steels*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1987. **18**(2): p. 211-222.
57. Klinkenberg, C., *Niobium in microalloyed structural and engineering steels*, in *THERMEC 2006, Pts 1-5*, T.T.K.M.M.R.C. Chandra, Editor. 2007. p. 4261-4266.
58. Hashimoto, S. and M. Nakamura, *Effects of microalloying elements on mechanical properties of reinforcing bars*. Isij International, 2006. **46**(10): p. 1510-1515.
59. Kurokawa, S. and J.E. Ruzzante. *Niobium diffusion in iron and some iron base alloys*. in *36th Annual Congress of ABM*. 1981. Sao Paulo: Associação Brasileira de Metais.

60. Oono, N., H. Nitta, and Y. Iijima, *Diffusion of niobium in alpha-iron*. Materials Transactions, 2003. **44**(10): p. 2078-2083.
61. Palmiere, E.J., C.I. Garcia, and A.J. Deardo, *Compositional and microstructural changes which attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1994. **25**(2): p. 277-286.
62. Gladman, T., *The physical metallurgy of microalloyed steels*. 1997, Maney for The Institute of Materials: London, UK. p. 97-100.
63. Cabibbo, M., et al., *Effect of thermo-mechanical treatments on the microstructure of micro-alloyed low-carbon steels*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(21): p. 6857-6865.
64. Hutchinson, C.R., et al., *The comparative effectiveness of Nb solute and NbC precipitates at impeding grain-boundary motion in Nb steels*. Scripta Materialia, 2008. **59**(6): p. 635-637.
65. Vervynck, S., et al., *Recrystallization-precipitation interaction during austenite hot deformation of a Nb microalloyed steel*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2011. **528**(16-17): p. 5519-5528.
66. Vervynck, S., et al., *Control of the Austenite Recrystallization in Niobium Microalloyed Steels*, in *Thermec 2009, Pts 1-4*, T.W.N.R.W.I.M. Chandra, Editor. 2010. p. 3567-3572.
67. Zhang, Z.-h., et al., *The effect of Nb on recrystallization behavior of a Nb micro-alloyed steel*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **474**(1-2): p. 254-260.
68. Luton, M.J., R. Dorvel, and R.A. Petkovic, *Interaction between deformation, recrystallization and precipitation in niobium steels*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1980. **11**(3): p. 411-420.
69. Beladi, H. and P.D. Hodgson, *The recrystallization behaviour of Nb microalloyed steels*. Materials Science Forum, 2007. **561-565**.
70. DeArdo, A.J., in *Microalloying '95: Proceedings of the International Conference "Microalloying '95" 1995*, Iron and Steel Society: Warrendale, P.A. p. 15-34.
71. Kestenbach, H.J., *Dispersion hardening by niobium carbonitride precipitation in ferrite*. Materials Science and Technology, 1997. **13**(9): p. 731-739.
72. Altuna, M.A., A. Iza-Mendia, and I. Gutierrez, *Precipitation strengthening produced by the formation in ferrite of Nb carbides*. Metallurgia Italiana, 2009(6): p. 41-47.
73. Sakuma, T. and R.W.K. Honeycombe, *Microstructures of isothermally transformed Fe-Nb-C alloys*. Metal Science, 1984. **18**(9): p. 449-454.
74. Sakuma, T. and R.W.K. Honeycombe, *Effect of manganese on microstructure of an isothermally transformed Fe-Nb-C alloy*. Materials Science and Technology, 1985. **1**(5): p. 351-356.
75. Thillou, V., et al., *Precipitation of NbC and effect of Mn on the strength properties of hot strip HSLA low carbon steel*, in *Proceedings of the International Conference on Microalloying in Steels*, J.M.G.I.L.B. Rodriguezlabe, Editor. 1998. p. 311-318.
76. Valencia, E. and H.J. Kestenbach, *Origin and dispersion strengthening of carbonitrides in a commercial hot strip microalloyed niobium steel*. Revista De Metalurgia, 1998. **34**(6): p. 488-498.
77. Shanmugam, S., et al., *Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical properties of Nb-microalloyed steels*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. **460**: p. 335-343.
78. Senuma, T., *Physical metallurgy of modern high strength steel sheets*. Isij International, 2001. **41**(6): p. 520-532.

79. Gottstein, G. and L.S. Shvindlerman, *Grain boundary motion (chapter 3)*, in *Grain boundary migration in metals. Thermodynamics, kinetics, applications. 2nd edition.* 2010, CRC Press. Taylor & Francis Group: Boca Raton. p. 135-327.
80. Burke, J.E. and D. Turnbull, *Recrystallization and grain growth.* Progress in Metal Physics, 1952. **3**: p. 220-292.
81. Gladman, T., *Grain size control (chapter 4)*, in *The physical metallurgy of microalloyed steels.* 1997, Maney for The Institute of Materials: London, UK. p. 137-184.
82. Atkinson, H.V., *Theories of normal grain-growth in pure single-phase systems.* Acta Metallurgica, 1988. **36**(3): p. 469-491.
83. Hillert, M., *On theory of normal and abnormal grain growth.* Acta Metallurgica, 1965. **13**(3): p. 227-238.
84. Gleiter, H. and B. Chalmers, *Grain boundary migration*, in *Progress in materials science. Vol.16. High-angle grain boundaries.* 1973. p. 127-178.
85. Thompson, C.V., *Grain growth and evolution of other cellular structures.* Solid State Physics: Advances in Research and Applications, Vol 55, 2001. **55**: p. 269-314.
86. Feltham, P., *Grain growth in metals.* Acta Metallurgica, 1957. **5**(2): p. 97-105.
87. Cocks, A.C.F. and S.P.A. Gill, *A variational approach to two dimensional grain growth .1. Theory.* Acta Materialia, 1996. **44**(12): p. 4765-4775.
88. Saetre, T.O., *On the theory of normal grain growth in two dimensions.* Acta Materialia, 2002. **50**(6): p. 1539-1546.
89. Louat, N.P., *Theory of normal grain-growth.* Acta Metallurgica, 1974. **22**(6): p. 721-724.
90. Smith, C.S., *Grains, phases and interfaces - an interpretation of microstructure.* Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1948. **175**: p. 15-51.
91. Pande, C.S., *On a stochastic theory of grain-growth.* Acta Metallurgica, 1987. **35**(11): p. 2671-2678.
92. Nichols, F.A., *Theory of grain growth in porous compacts.* Journal of Applied Physics, 1966. **37**(13): p. 4599-&.
93. Beck, P.A., et al., *Grain growth in high-purity aluminum and in an aluminum magnesium alloy.* Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1948. **175**: p. 372-400.
94. German, R.M., *Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems.* Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010. **35**(4): p. 263-305.
95. Hillert, M., *In theory of normal and abnormal grain growth.* Acta Metallurgica, 1965. **13**(3): p. 227-&.
96. Haroun, N.A. and D.W. Budworth, *Modifications to the Zener Formula for Limitation of Grain Size.* Journal of Materials Science, 1968. **3**(3): p. 326-328.
97. Wold, K.G. and F.M. Chambers, *Grain-size control by dispersed phases.* Journal of the Australasian Institute of Metals, 1968. **13**(2): p. 79-&.
98. Ashby, M.F., J. Harper, and J. Lewis, *Interaction of crystal boundaries with second-phase particles.* Transactions of the Metallurgical Society of Aime, 1969. **245**(2): p. 413-&.
99. Manohar, P.A., M. Ferry, and T. Chandra, *Five decades of the Zener equation.* Isij International, 1998. **38**(9): p. 913-924.
100. Ryum, N., O. Hunderi, and E. Nes, *On grain-boundary drag from 2nd-phase particles.* Scripta Metallurgica, 1983. **17**(11): p. 1281-1283.

101. Ringer, S.P., W.B. Li, and K.E. Easterling, *On the interaction and pinning of grain-boundaries by cubic shaped precipitate particles*. Acta Metallurgica, 1989. **37**(3): p. 831-841.
102. Louat, N., *The resistance to normal grain-growth from a dispersion of spherical-particles*. Acta Metallurgica, 1982. **30**(7): p. 1291-1294.
103. Gladman, T. and Pickerin.Fb, *Grain-coarsening of austenite*. Journal of the Iron and Steel Institute, 1967. **205**: p. 653-8.
104. Lifshitz, I.M. and V.V. Slyozov, *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1961. **19**(1-2): p. 35-50.
105. Greenwood, G.W., *The growth of dispersed precipitates in solutions*. Acta Metallurgica, 1956. **4**(3): p. 243-248.
106. Russell, K.C., *Precipitate coarsening and grain growth in steels*. Symposium on the Thermodynamics, Kinetics, Characterization and Modeling of Austenite Formation and Decomposition, 2003: p. 437-56.
107. Gladman, T., *The theory and inhibition of abnormal grain-growth in steels*. Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 1992. **44**(9): p. 21-24.
108. Gladman, T., *Physical metallurgy of microalloyed medium carbon engineering steels*. Ironmaking & Steelmaking, 1989. **16**(4): p. 241-245.
109. Molodov, D.A., et al., *On the effect of purity and orientation on grain boundary motion*. Acta Materialia, 1998. **46**(2): p. 553-564.
110. Gottstein, G., D.A. Molodov, and L.S. Shvindlerman, *Grain boundary migration in metals: Recent developments*. Interface Science, 1998. **6**(1-2): p. 7-22.
111. Lucke, K. and K. Detert, *A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities*. Acta Metallurgica, 1957. **5**(11): p. 628-637.
112. Rutter, J.W. and K.T. Aust, *Kinetics of grain-boundary migration in high-purity lead containing very small additions of silver and gold*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1960. **218**(4): p. 682-688.
113. Cahn, J.W., *Impurity-drag effect in grain boundary motion*. Acta Metallurgica, 1962. **10**(SEP): p. 789-798.
114. Lücke, K. and H.P. Stüwe, *Recovery and recrystallization of metals*. Interscience Publications., L. Himmel, Editor. 1963. p. 171.
115. Mendeleev, M.I. and D.J. Srolovitz, *Impurity effects on grain boundary migration*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2002. **10**(6): p. R79-R109.
116. Hillert, M., *Solute drag in grain boundary migration and phase transformations*. Acta Materialia, 2004. **52**(18): p. 5289-5293.
117. Brechet, Y.J.M. and G.R. Purdy, *Solute drag in ternary solid solutions*. Acta Materialia, 2003. **51**(18): p. 5587-5592.
118. Vilenkin, A., *Interaction of solute impurity with grain boundary: The impurity drag effect*. Interface Science, 2001. **9**(3-4): p. 323-329.
119. Hillert, M. and B. Sundman, *Treatment of solute drag on moving grain-boundaries and phase interfaces in binary-alloys*. Acta Metallurgica, 1976. **24**(8): p. 731-743.
120. Hutchinson, C.R. and Y. Brechet, *Solute drag: A review of the 'force' and 'dissipation' approaches to the effect of solute on grain and interphase boundary motion*. Thermodynamics, Microstructures and Plasticity, ed. A. Finel, D. Maziere, and M. Veron. Vol. 108. 2003. 155-164.
121. Zhang, D.L., *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling*. Progress in Materials Science, 2004. **49**(3-4): p. 537-560.

122. Chawla, V., S. Prakash, and B.S. Sidhu, *State of the art: Applications of mechanically alloyed nanomaterials - A review*. Materials and Manufacturing Processes, 2007. **22**(4): p. 469-473.
123. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
124. Murty, B.S. and S. Ranganathan, *Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling*. International Materials Reviews, 1998. **43**(3): p. 101-141.
125. Benjamin, J.S. and T.E. Volin, *Mechanism of mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1974. **5**(8): p. 1929-1934.
126. Benjamin, J.S., *Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1970. **1**(10): p. 2943-&.
127. Koch, C.C., *Amorphization by mechanical alloying*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **117**: p. 670-678.
128. Lee, P.Y., J. Jang, and C.C. Koch, *Amorphization by mechanical alloying - The role of mixtures of intermetallics*. Journal of the Less-Common Metals, 1988. **140**: p. 73-83.
129. Schultz, L., *Formation of amorphous metals by mechanical alloying*. Materials Science and Engineering, 1988. **97**: p. 15-23.
130. Eckert, J., L. Schultz, and K. Urban, *Formation of quasicrystals by mechanical alloying*. Applied Physics Letters, 1989. **55**(2): p. 117-119.
131. Alizadeh, A., E. Taheri-Nassaj, and H.R. Baharvandi, *Preparation and investigation of Al-4 wt% B4C nanocomposite powders using mechanical milling*. Bulletin of Materials Science, 2011. **34**(5): p. 1039-1048.
132. Marques, M.T., et al., *XRD, XPS and SEM characterisation of Cu-NbC nanocomposite produced by mechanical alloying*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **109**(1): p. 174-180.
133. Adzila, S., I. Sopyan, and M. Hamdi, *Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite nanopowder: Effects of rotation speed and milling time on powder properties*, in *Mechanical and Aerospace Engineering, Pts 1-7*, W. Fan, Editor. 2012. p. 3639-3644.
134. Khakpour, Z., et al., *Synthesis of nanosized gadolinium doped ceria solid solution by high energy ball milling*. Powder Technology, 2011. **214**(1): p. 117-121.
135. Gleiter, H., *Nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 1989. **33**(4): p. 223-315.
136. Gleiter, H., *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000. **48**: p. 1-29.
137. Gleiter, H., *Nanostructured materials: State of the art and perspectives*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 3-14.
138. Suryanarayana, C., *Nanocrystalline materials*. International Materials Reviews, 1995. **40**(2): p. 41-64.
139. Suryanarayana, C. and C.C. Koch, *Nanocrystalline materials - Current research and future directions*. Hyperfine Interactions, 2000. **130**(1-4): p. 5-44.
140. Wilde, G., et al., *New ways to obtain bulk nanostructured materials*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2007. **449**: p. 825-828.
141. Koch, C.C., *Processing-Structure-Property Relationships in Ultrafine Grain and Nanocrystalline Materials - art. no. 012081*. 13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials, 2009. **144**: p. 12081-12081.
142. Koch, C.C., *Structural nanocrystalline materials: an overview*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(5): p. 1403-1414.
143. Shaw, L.L., *Processing nanostructured materials: An overview*. Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2000. **52**(12): p. 41-45.

144. Koch, C.C., et al., *Nanostructured materials by mechanical alloying: new results on property enhancement*. Journal of Materials Science, 2010. **45**(17): p. 4725-4732.
145. Koch, C.C., *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 13-22.
146. Fecht, H.J., *Nanophase materials by mechanical attrition: Synthesis and characterization*. Nanophase Materials: Synthesis - Properties - Applications, 1994. **260**: p. 125-144.
147. Rawers, J., *Comparison of attrition milled, nanostructured, powder-compaction techniques*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(4): p. 513-522.
148. Libardi, S., et al., *Mechanical properties of nanostructured and ultrafine-grained iron alloys produced by spark plasma sintering of ball milled powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **478**(1-2): p. 243-250.
149. Menapace, C., et al., *Nanostructured/ultrafine multiphase steel with enhanced ductility obtained by mechanical alloying and spark plasma sintering of powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2009. **517**(1-2): p. 1-7.
150. Fecht, H.J., *Nanostructure formation by mechanical attrition*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 33-42.
151. Witkin, D.B. and E.J. Lavernia, *Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling*. Progress in Materials Science, 2006. **51**(1): p. 1-60.
152. Yuwei, X., E.J. Lavernia, and F.A. Mohamed, *Synthesis of nanocrystalline Zn-22 pct Al using cryomilling*. Metallurgical and Materials Transactions A (Physical Metallurgy and Materials Science), 2004. **35A**(2): p. 573-581.
153. Martinez-Blanco, D., et al., *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2008. **20**(33).
154. Tian, H.H. and M. Atzmon, *Kinetics of microstructure evolution in nanocrystalline Fe powder during mechanical attrition*. Acta Materialia, 1999. **47**(4): p. 1255-1261.
155. Zhao, Y.H., H.W. Sheng, and K. Lu, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*. Acta Materialia, 2001. **49**(2): p. 365-375.
156. Oleszak, D. and P.H. Shingu, *Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(6): p. 2975-2980.
157. Eckert, J., et al., *Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline FCC metals prepared by mechanical attrition*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(7): p. 1751-1761.
158. Koch, C.C., *The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: a review*. Nanostructured Materials|Nanostructured Materials, 1993. **2**(2): p. 109-29.
159. Mohamed, F.A. and Y.W. Xun, *Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **354**(1-2): p. 133-139.
160. Mohamed, F.A., *A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling*. Acta Materialia, 2003. **51**(14): p. 4107-4119.
161. Rawers, J.C., D. Govier, and D. Cook, *Microstructure development and stability of iron powder mechanically alloyed in a nitrogen atmosphere*. Journal of Materials Synthesis and Processing|Journal of Materials Synthesis and Processing, 1995. **3**(4): p. 263-83.

162. Borner, I. and J. Eckert, *Nanostructure formation and steady-state grain size of ball-milled iron powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1997. **226**: p. 541-545.
163. Malow, T.R. and C.C. Koch, *Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition*. Acta Materialia, 1997. **45**(5): p. 2177-2186.
164. Shen, T.D. and C.C. Koch, *Formation, solid solution hardening and softening of nanocrystalline solid solutions prepared by mechanical attrition*. Acta Materialia, 1996. **44**(2): p. 753-761.
165. Rawers, J. and D. Cook, *Influence of attrition milling on nano-grain boundaries*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(3): p. 331-342.
166. Bouaziz, O., et al., *Critical grain size for dislocation storage and consequences for strain hardening of nanocrystalline materials*. Scripta Materialia, 2010. **63**(5): p. 477-479.
167. Mohamed, F.A. and H. Yang, *Deformation Mechanisms in Nanocrystalline Materials*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2010. **41A**(4): p. 823-837.
168. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *Application of Mossbauer spectroscopy in the characterization of nanostructured materials*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998. **248**(1-2): p. 212-220.
169. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *X-ray diffraction and Mossbauer characterization of attrition-milled nanostructured iron and iron-nitrogen powders*. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1998. **78**: p. 965-977.
170. Nazarov, A.A., A.E. Romanov, and R.Z. Valiev, *On the structure, stress-fields and energy of nonequilibrium grain-boundaries*. Acta Metallurgica Et Materialia, 1993. **41**(4): p. 1033-1040.
171. *The effect of internal stresses on diffusion in nanostructured materials*.
172. Rees, G.I., et al., *The effect of niobium in solid-solution on the transformation kinetics of bainite*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1995. **194**(2): p. 179-186.
173. Molinari, A., et al., *Role of lattice strain on thermal stability of a nanocrystalline FeMo alloy*. Acta Materialia, 2010. **58**(3): p. 963-966.
174. Moelle, C.H. and H.J. Fecht, *Thermal stability of nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 421-424.
175. Bonetti, E., et al., *Thermal evolution of ball milled nanocrystalline iron*. Nanostructured Materials, 1999. **12**(5-8): p. 685-688.
176. Menapace, C., et al., *Microstructure and Tensile Properties of Nanostructured and Ultrafine Grained FeMoB Alloys Produced by Spark Plasma Sintering of Mechanically Alloyed Powders*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2010. **19**(4): p. 533-540.
177. Cabibbo, M., et al., *A microstructure study of nanostructured Fe-Mo+1.5 wt.%SiO₂ and+1.5 wt.%TiO₂ powders compacted by spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **496**(1-2): p. 121-132.
178. Weissmuller, J., *Alloy effects in nanostructures*. Nanostructured Materials, 1993. **3**(1-6): p. 261-272.
179. Koch, C.C., et al., *Stabilization of nanocrystalline grain sizes by solute additions*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(23-24): p. 7264-7272.

180. Michels, A., et al., *Modelling the influence of grain-size-dependent solute drag on the kinetics of grain growth in nanocrystalline materials*. Acta Materialia, 1999. **47**(7): p. 2143-2152.
181. Estrin, Y., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, *Intermittent 'self-locking' of grain growth in fine-grained materials*. Scripta Materialia, 1999. **41**(4): p. 385-390.
182. Estrin, Y., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, *Thermodynamic effects on the kinetics of vacancy-generating processes*. Acta Materialia, 1999. **47**(13): p. 3541-3549.
183. Estrin, Y., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, *Inhibition of void dissolution by vacancies*. Scripta Materialia, 1999. **41**(4): p. 415-420.
184. Estrin, Y., et al., *On the kinetics of grain growth inhibited by vacancy generation*. Scripta Materialia, 2000. **43**(2): p. 141-147.

2

Motivación y objetivos

2.1	Motivación	59
2.2	Objetivos.....	60



2.1 MOTIVACIÓN

Desde su desarrollo, los aceros microaleados han despertado un gran interés derivado de sus excelentes propiedades, lo que ha dado lugar a numerosas publicaciones científicas y a la ampliación de su uso desde los primeros aceros para tuberías hasta ser uno de los materiales habitualmente utilizados en las industrias de la construcción, automovilística, naval, etc. La combinación de elevada resistencia y tenacidad es consecuencia del afino de su microestructura, obtenido gracias a la acción conjunta de los tratamientos termomecánicos y los elementos de microaleación.

En los aceros sinterizados la pérdida de tenacidad debida a la presencia de porosidad es uno de sus principales hándicaps, y la reducción del tamaño de grano de su microestructura podría atenuar este efecto. Sin embargo, los conceptos aplicados en los aceros microaleados no se han desarrollado en aceros sinterizados probablemente como consecuencia de diversas dificultades.

En primer lugar, la imposibilidad de la realización de tratamientos termomecánicos en la vía pulvimetalúrgica convencional supone que no se puede lograr el acondicionamiento de la austenita mediante recristalización ni mediante el aumento de los puntos de nucleación heterogénea de la ferrita al producirse la transformación a partir de austenita deformada. Además, no se producirá precipitación inducida por deformación en la austenita, lo que tendrá consecuencias directas en la composición del acero. Por un lado, será necesaria una **mayor supersaturación de la austenita** (contenido de microaleantes) para favorecer la precipitación en ausencia de deformación, ya que debido a la lenta cinética de precipitación ésta no tendría lugar a tiempos razonables con contenidos de microaleantes tan bajos. Por otro lado, la precipitación inducida por deformación es la responsable de la elevada concentración local de precipitados en los sitios de nucleación preferencial de nuevos granos, lo cual permite el control tanto de la recristalización como del crecimiento de grano austenítico con una fracción en volumen de precipitados tan baja. En ausencia de precipitación preferencial, la fracción en volumen de precipitados necesaria para evitar el crecimiento de grano austenítico sería muy superior a la que existe en los aceros microaleados convencionales.

Por otro lado, la sinterización en sí es un proceso difusivo en estado sólido que requiere tiempo y temperatura para tener lugar, lo que conduce inevitablemente a un crecimiento de grano. Las energías de activación de la sinterización y del crecimiento de grano son muy similares: la densificación se produce fundamentalmente mediante de difusión a lo largo de bordes de grano, mientras que el crecimiento de grano se produce por difusión a través de borde de grano, y es imposible que lo uno tenga lugar sin lo otro.

Los elementos de microaleación tienen elevada afinidad por el oxígeno, lo que dificulta su inclusión como elementos de aleación en aceros sinterizados, al menos mediante la vía de mezcla de polvos elementales. Además, es difícil asegurar una distribución homogénea de los elementos de aleación en tan pequeña cantidad. Así mismo, es necesario que los elementos de microaleación y los intersticiales, difundan, reaccionen y precipiten durante el ciclo de sinterización.

Sin embargo, la metalurgia de polvos también ofrece técnicas avanzadas capaces de solventar en parte estas dificultades. La **molienda mecánica** permite la obtención de aleaciones supersaturadas y la distribución homogénea de los elementos de aleación, ya sea en forma elemental para generar una solución sólida o en forma de compuestos para

producir una dispersión homogénea de partículas de segunda fase. Además, como consecuencia de la elevada deformación se obtendrá un polvo nanoestructurado con alta microdeformación, lo que permitirá comenzar el proceso de sinterización con un tamaño de grano inferior al de polvos fabricados por otras vías, como la atomización. Por otro lado, el desarrollo de **técnicas de sinterización asistidas por presión** (compactación en caliente, compactación isostática en caliente, spark plasma sintering, etc.) permite la obtención de sinterizados con densidad similar a la teórica utilizando menores temperaturas y tiempos de sinterización, lo que ayudará a controlar el tamaño de grano final del material.

De entre los elementos de microaleación, el niobio es el que ofrece mejores expectativas para el control del tamaño de grano en aceros sinterizados. Los carburos de vanadio son menos estables que los de niobio y titanio, y su mayor solubilidad en la austenita favorecerá su crecimiento durante la sinterización. Y aunque los compuestos del titanio (tanto nitruros como carburos) son más estables que los del niobio, también lo son sus óxidos y su tendencia a la oxidación. El niobio tiene una elevada tendencia a formar carburos, lo cual favorecerá su formación mediante la reacción con el carbono presente en el acero, y su estabilidad es elevada a las temperaturas usuales de sinterización, lo que asegurará su lento crecimiento. Además, la presencia de un exceso de intersticiales (carbono) con respecto a los valores estequiométricos (para la formación de NbC) reducirá aún más la solubilidad del niobio en la austenita y evitará en mayor medida el crecimiento de los carburos. El niobio es el elemento de microaleación que produce un mayor afinado de grano en aceros, tanto en forma de compuestos como en solución sólida. De hecho, es uno de los elementos de aleación que en solución sólida proporciona una mayor resistencia al avance de bordes de grano en aceros.

2.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de la presente tesis doctoral es el desarrollo de un acero de altas prestaciones procesado por técnicas pulvimetalúrgicas que posibiliten la reducción del tamaño de grano como consecuencia de la incorporación de pequeñas cantidades de niobio, sin la necesidad de tratamientos termomecánicos durante o después de su consolidación. Para ello, el niobio se introducirá en los polvos de partida mediante molienda mecánica tanto en forma elemental (Nb) como en forma de carburos (NbC) y los polvos resultantes se consolidarán mediante técnicas de sinterización que permitan la obtención de un material con las adecuadas propiedades mecánicas.

Este objetivo general se puede dividir en los siguientes objetivos parciales:

- Optimización del proceso de molienda mecánica para la obtención de polvos prealeados de partida de adecuadas características, entre las que se incluyen morfología del polvo, distribución de tamaño de partícula, distribución uniforme de los elementos/compuestos de aleación, tamaño de dominio cristalino y microdeformación.
- Evaluación de la estabilidad térmica de la nanoestructura de los polvos prealeados en función del tipo y contenido de elementos de aleación y del tipo de agente controlador del proceso utilizado durante la molienda.

- Optimización del proceso de sinterización para la obtención de materiales que muestren una buena combinación de propiedades mecánicas, incluyendo límite elástico, dureza, resistencia y tenacidad.

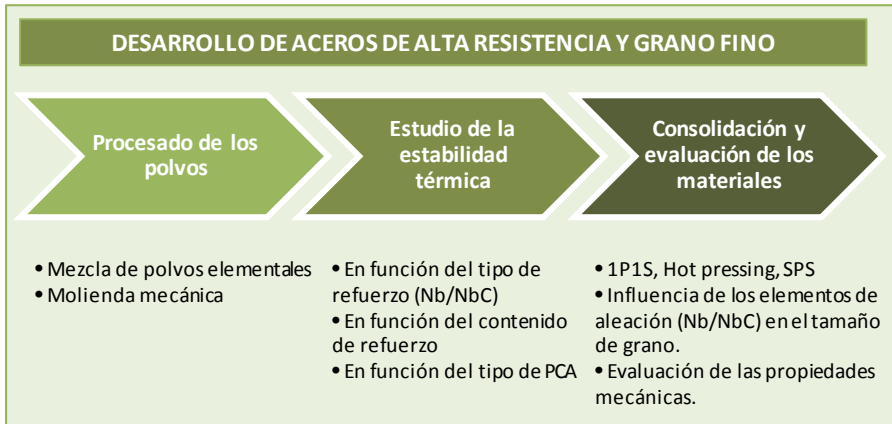


Figura II-1: Esquema del proceso experimental.

 Materiales y métodos

3.1	Esquema general del proceso experimental	65
3.2	Materiales	66
3.3	Procesado de los polvos prealeados	67
3.3.1	Parámetros de molienda.....	67
3.3.2	Evolución de los polvos durante la molienda. Determinación del tiempo óptimo de molienda.	70
3.3.3	Caracterización de los polvos aleados mecánicamente	72
3.4	Estudio de la estabilidad térmica de la nanoestructura.....	73
3.5	Obtención de los materiales sinterizados	73
3.6	Caracterización de los materiales sinterizados.....	75
3.6.1	Densidad del sinterizado	75
3.6.2	Caracterización microestructural.	75
3.6.3	Tamaño de grano	76
3.6.4	Porosidad	79
3.6.5	Comprobación de la formación del carburo de niobio.....	79
3.6.6	Propiedades mecánicas.....	81
3.7	Esquemas por capítulos de resultados.....	84
3.8	Referencias	89

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL

El proceso experimental seguido (esquemático en la Figura III-1) abarca todo el proceso de diseño de un nuevo material, desde la elección de composiciones y la fabricación del polvo prealeado mediante aleación mecánica, hasta la evaluación y validación de los materiales sinterizados.

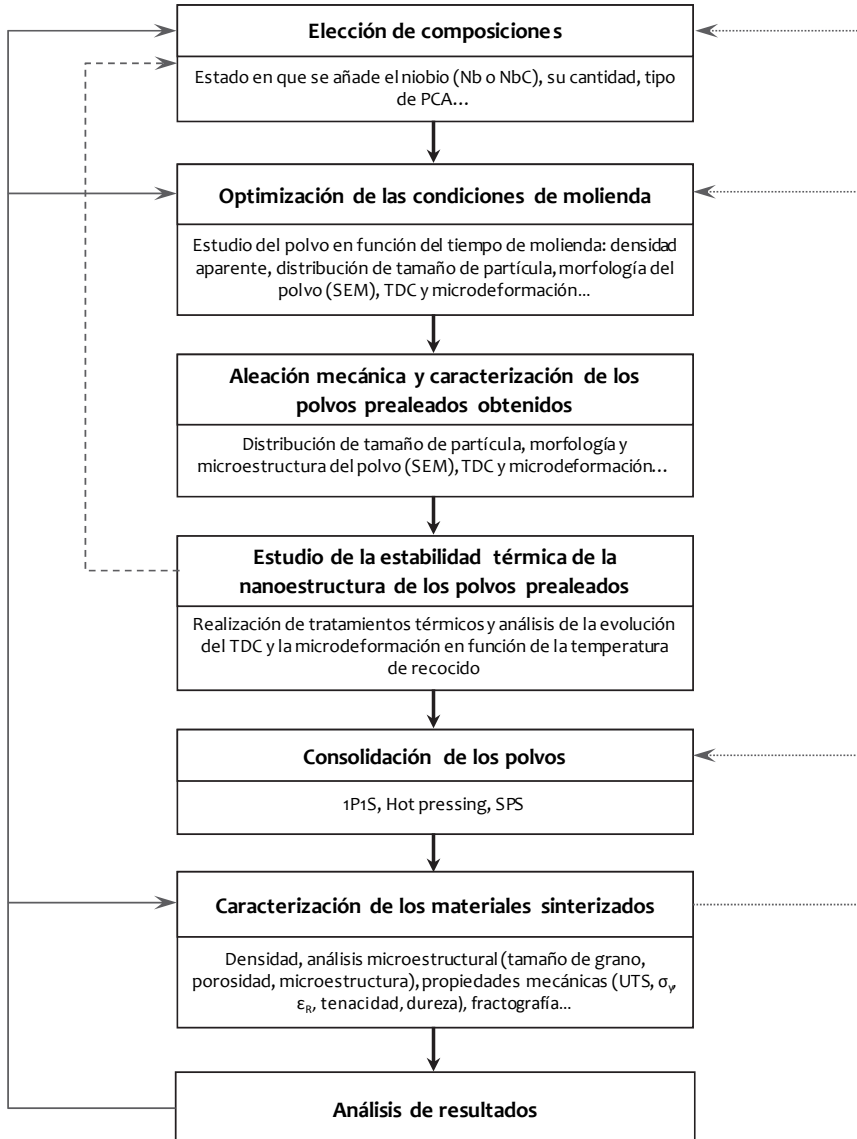


Figura III-1: Esquema general del proceso experimental. 1P1S: compactación y sinterización (1 Pressing step, 1 Sintering step). Hot pressing: compactación en caliente. SPS: Spark Plasma Sintering.

La metodología utilizada para el desarrollo de la investigación se ha basado en el establecimiento y desarrollo de una serie de etapas diferenciadas siguiendo el orden lógico del proceso de fabricación. De esta manera, a medida que se obtienen resultados y conclusiones en cada una de ellas se pueden modificar las anteriores (composiciones, parámetros de molienda, condiciones de sinterización, etc.) para optimizar todo el proceso y mejorar las propiedades finales del material.

3.2 MATERIALES

Para la realización del trabajo de investigación se han utilizado polvos de hierro, niobio y carburo de niobio, además de los polvos de grafito y cera utilizados como fuentes de carbono y agentes controladores del proceso de molienda.

El polvo de hierro escogido es el grado ABC 100.30, comercializado por Höganäs AB. Se trata de un polvo atomizado en agua con elevada compresibilidad y pureza química. En la Tabla III-1 se muestran las propiedades del polvo y en la Tabla III-2 algunas propiedades de sinterizado suministradas por el fabricante.

Tabla III-1: Propiedades del polvo ABC 100.30 suministradas por el fabricante

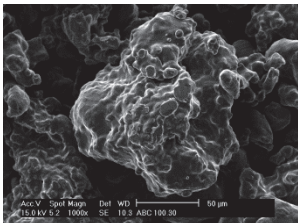
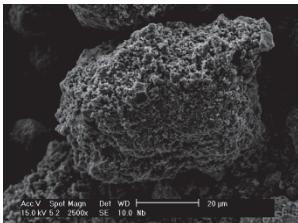
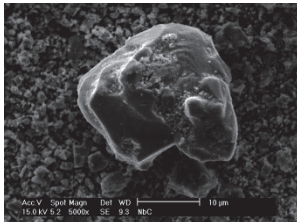
	ABC 100.30
Rango de tamaño de partícula (μm)	30 – 200
Densidad aparente (g/cm^3)	3.02
Velocidad de flujo (s/50g)	24
%Carbono	0.002
Densidad en verde (compactación 600MPa)	7.27

Tabla III-2: Propiedades del sinterizado suministradas por Höganäs AB. $P_{\text{compactación}} = 600\text{MPa}$. $T_{\text{sint}} = 1120^\circ\text{C}$. $t_{\text{sint}} = 30 \text{ min}$. Atmósfera 90%N₂ - 10%H₂. $dT/dt = 0.8^\circ\text{C}/\text{s}$.

	Propiedades del sinterizado
%C (tras sinterizar)	0.80
%Cu	2.00
Densidad (g/cm^3)	7.02
HV10	185
YS (MPa)	470
TS (MPa)	590
Elongación (%)	2.40

Los polvos de niobio (pureza del 99,8% y rango de tamaño de partícula 1-5 μm) y carburo de niobio (pureza superior al 99% y tamaño de partícula inferior a 10 μm) fueron suministrados por Alfa Aesar (Tabla III-3). El grafito utilizado fue grafito natural (UF4) de Kropfmühl.

Tabla III-3: Micrografías y contenido en oxígeno medido de los polvos de Fe, Nb y NbC utilizados.

ABC 100.30	Nb	NbC
		
%O: 0,0385±0,0001	%O: 0,600±0,010	-

La cera utilizada como agente controlador del proceso de molienda en los capítulos 4 y 5 es Microwax C (Hoechst). Se trata de una cera utilizada habitualmente como lubricante en procesos de compactación de polvo, para mejorar la eyección de las piezas tras la compactación en frío y la resistencia en verde de los compactos. Según la información del fabricante, tiene una densidad de 1 g/cm^3 a temperatura ambiente, funde a 140°C y descompone por encima de 500°C sin dejar residuos.

3.3 PROCESADO DE LOS POLVOS PREALEADOS

3.3.1 Parámetros de molienda

Para establecer los parámetros óptimos de molienda, lo primero que hay que tener en cuenta es el tipo de molino que se está utilizando. Existen numerosos tipos de molinos, tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial, y en la presente tesis doctoral se han utilizado dos de ellos: planetario y attritor.

El molino planetario (Pulverisette 6 [1] – de un cuerpo – y Pulverisette 7 [2] – de dos cuerpos –) recibe su nombre por el movimiento de las vasijas en su interior. Estas giran alrededor de su propio eje además de girar, en sentido contrario, sobre el disco de soporte en el que se apoyan. La fuerza centrífuga producida por esta doble rotación provoca el movimiento de las bolas hacia la superficie interna de la vasija y genera fuerzas de fricción e impacto entre las bolas, el polvo y la pared de la vasija.

En el molino de atricción o attritor (Simoloyer CM01 [3], molino de tipo horizontal), el proceso de molienda es distinto. La vasija es un tambor fijo y las bolas se mueven gracias a un árbol de palas o rotor que gira en su interior. Al golpear a las bolas se genera una fuerza centrífuga que supera a la fuerza de la gravedad, permitiendo su movimiento por todo el volumen del tambor y facilitando el impacto con el polvo.

Además de la forma en que se produce el movimiento de las bolas, existen numerosas diferencias entre ambos molinos, como el volumen de producción, la velocidad de molienda, la eficiencia de la molienda y el tipo de refrigeración:

- El volumen de producción está directamente relacionado con el tamaño de la vasija del molino (el volumen de llenado oscila entre el 30-50% del volumen de la vasija). En los molinos planetarios, las vasijas tienen una capacidad máxima de 500 ml, lo que limita la producción por molienda a decenas o pocos cientos de gramos. La capacidad de las vasijas de un molino tipo attritor es muy superior (el tambor más pequeño para laboratorio tiene una capacidad de 1 litro), lo cual asegura volúmenes de producción mayores, que pueden llegar a cantidades por encima de los 40 kg para tambores más grandes.
- La velocidad de molienda difiere en ambos tipos de molino. En los molinos planetarios la velocidad de molienda (velocidad de giro del disco de soporte) está limitada habitualmente entre 100 y 600 revoluciones por minuto (rpm), aunque ya existen determinados molinos que permiten velocidades de hasta 1100 rpm (para ciertos tipos de vasija y cuerpos molidores). La velocidad de molienda de un attritor (velocidad de giro del rotor) de laboratorio varía entre 200 y 1800 rpm, siendo habituales velocidades entre 700 y 1300 rpm. Evidentemente, cuanto mayor es el molino, mayor es el volumen de bolas/polvo que hay que mover y menor es la velocidad máxima disponible (en

molinos de capacidades superiores a 100 l la velocidad máxima suele estar limitada a 500 rpm).

- Es habitual leer que la molienda es más energética en un molino planetario que en un attritor. Si se entiende la eficiencia energética de la molienda en términos del tiempo de molienda necesario para que el polvo adquiera unas determinadas características, es cierto que normalmente los tiempos de molienda en molinos planetarios son más cortos. Sin embargo, habría que tener en cuenta que las características de cada molino son distintas. Los fabricantes de molinos tipo attritor argumentan que con mayores velocidades de molienda y mayor ratio bolas/polvo, los tiempos de molienda pueden reducirse a pocas horas, haciendo la molienda más eficiente. Además, habría que considerar que en este tipo de molino la cantidad de material obtenida en cada molienda es significativamente superior. Teniendo todo esto en cuenta, es difícil establecer qué molino es energéticamente más eficiente, pero sí se puede afirmar que en las condiciones normales de funcionamiento de cada molino, los tiempos efectivos de molienda en un molino planetario son sustancialmente inferiores a los de un molino de atricción.
- En cuanto a la refrigeración, el attritor cuenta con un circuito interno de refrigeración por agua, así como con varios termopares que permiten controlar la temperatura tanto del motor como de la cara interna de la vasija, asegurando así que la temperatura de molienda siempre se mantiene a temperatura ambiente (por debajo de 25°C). En el molino planetario no existe refrigeración, lo cual condiciona en gran medida la secuencia de molienda. Aunque existen tapas de vasijas con sistemas para control de presión y temperatura, no están disponibles con válvulas para control de la atmósfera de molienda. La única forma de estimar la temperatura de la molienda es abriendo la tapa externa del molino y medir la temperatura de la cara exterior de la vasija mediante un termómetro de superficie. Mediante esta técnica se han estudiado distintas rutinas de molienda (molienda/parada), y finalmente se adoptó la secuencia de 15 min de molienda seguido de 45 min de parada, para asegurar que la temperatura exterior de la vasija nunca superaba los 80°C.

La optimización del proceso de molienda se basa en la elección de los parámetros de molienda adecuados para que el polvo obtenido adquiera las características deseadas. Para ello, en el presente trabajo se han fijado todos los parámetros de molienda excepto el tiempo, se han extraído muestras a distintos tiempos de molienda, y se han estudiado las propiedades de esas muestras para poder establecer un tiempo óptimo de molienda que permita obtener el polvo prealeado con unas determinadas características.

En la Tabla III-4 y la Tabla III-5 se especifican los parámetros de molienda utilizados para cada tipo de molino. Suryanarayana en [4] proporciona una explicación detallada de cada una de estas variables y su influencia en el proceso de molienda. La elección de los distintos valores propuestos se ha hecho teniendo en cuenta tanto la bibliografía como la experiencia previa dentro del grupo de investigación.

Tabla III-4: Parámetros de molienda utilizados en el molino planetario (capítulo 5).

Tipo de molino	Planetario de uno y dos cuerpos
Vasija de molienda	Vasija de acero inoxidable 316L, con una capacidad de 250ml.
Cuerpos moledores	Bolas de 15 mm de diámetro de acero inoxidable 316L
Ratio bolas:polvo	15:1
Cantidad de polvo procesada	20 g/molienda
Velocidad de molienda	400 rpm
Atmósfera de molienda	Argón
PCA	Cera
Temperatura de molienda	Inferior a 80°C
Rutina de molienda	15 min de molienda efectiva, 45 min de parada
Tiempo de molienda	Optimizado experimentalmente

Tabla III-5: Parámetros de molienda utilizados en el molino de atricción (capítulos 4, 6 y 7).

Tipo de molino	Attritor horizontal
Vasija de molienda	Vasija de acero inoxidable, con una capacidad de 2l.
Cuerpos moledores	Bolas de 5 mm de diámetro de acero inoxidable 316L
Ratio bolas:polvo	15:1
Cantidad de polvo procesada	150 g/molienda
Velocidad de molienda	700 rpm
Atmósfera de molienda	Argón
PCA	Cera (capítulo 4), grafito (capítulo 6) y ninguno (capítulo 7)
Temperatura de molienda	Temperatura ambiente (23-25°C)
Rutina de molienda	1h de molienda efectiva a 700 rpm, 8 min de reposo a 200 rpm
Tiempo de molienda	Optimizado experimentalmente en función del tipo de PCA.

Otra variable a tener en cuenta es la utilización de un agente controlador del proceso (PCA). La molienda llega a un estado estacionario cuando se alcanza un equilibrio entre los procesos de soldadura en frío y fractura de las partículas. El PCA se añade a los polvos durante la molienda para reducir el efecto de la soldadura en frío, disminuyendo así en gran medida el tiempo de molienda y minimizando la cantidad de polvo que se pierde al quedarse soldado en las paredes de la vasija y en la superficie de las bolas [4]. Existe gran variedad de PCAs, en su mayoría compuestos orgánicos (ácido esteárico, metanol, etanol, hexano, distintos tipos de cera...), que se añaden en contenidos de alrededor del 1-5% en masa. La elección del agente controlador del proceso dependerá del tipo de material a moler y de la pureza que se quiera obtener en el material tras la molienda, puesto que en la mayoría de los casos el PCA descompondrá, reaccionará y formará compuestos o se introducirá por difusión en la microestructura bien durante la molienda o bien durante la posterior consolidación de los polvos.

En el caso de este trabajo de investigación, se han molido polvos sin PCA y con PCA, utilizando en este último caso cera (microwax C) y grafito. El mecanismo para controlar el proceso de molienda es distinto para cada uno de los PCAs utilizados:

- La cera actúa como agente surfactante que se adsorbe en la superficie de los polvos, disminuyendo así la tensión superficial del material y minimizando la soldadura en frío entre las partículas. El uso de este tipo de PCA favorece la disminución de los tiempos de molienda y/o la generación de polvos más finos. Después de la molienda, parte de la cera permanecerá en la superficie de los nuevos polvos, y parte habrá quedado “atrapada” dentro de ellos. Al someter a los polvos a temperatura para su consolidación, la cera que permanece en la

superficie y parte de la que se encuentra en el interior se eliminará a la atmósfera de sinterización. Sin embargo, aquella que permanezca en el interior del material una vez alcanzada la temperatura de difusión del carbono en el hierro, quedará incorporada al material como fuente de carbono.

- El grafito se incorporará a los polvos de hierro mediante aleación mecánica, endureciendo así los polvos por medio de solución sólida, además del endurecimiento por deformación inducido por el proceso de molienda. Así pues, en este caso, el agente controlador del proceso no actúa disminuyendo la soldadura en frío, sino favoreciendo los procesos de fractura gracias al endurecimiento del material. Todo el grafito añadido pasará a formar parte del material como fuente de carbono, y no se eliminará durante el proceso de consolidación de los polvos.

3.3.2 Evolución de los polvos durante la molienda. Determinación del tiempo óptimo de molienda.

El estudio de la evolución de los polvos durante la molienda permite conocer cómo se van desarrollando los procesos de aleación y formación de la nanoestructura, así como establecer cuáles son los mecanismos predominantes (deformación, soldadura en frío, fractura) en cada momento. De esta forma, se podrá determinar un tiempo óptimo de molienda tras el cual el polvo prealeado obtenido cumple con las características deseadas. Las propiedades estudiadas para la caracterización de los polvos son las que se detallan a continuación.

a) Densidad aparente y densidad de polvo vibrado.

Durante la aleación mecánica, las partículas de polvo experimentaran cambios en su tamaño y morfología como consecuencia de los procesos de deformación, soldadura en frío y fractura que se producen durante la molienda. Estos cambios están relacionados con la densidad aparente (o con la densidad de polvo vibrado) a través de la capacidad de empaquetamiento de los polvos.

De esta manera, el estudio de la densidad aparente y de vibrado en función del tiempo de molienda es un método sencillo para conocer la evolución de la molienda y establecer cuáles son los mecanismos predominantes (deformación, soldadura, fractura) en cada momento [5-7].

La determinación experimental de la densidad aparente y la densidad de polvo vibrado se realizó de acuerdo con las normas MPIF 04:1985 [8] y MPIF 46:1986 [9] respectivamente.

b) Distribución de tamaño de partícula.

El tamaño de partícula se ha obtenido utilizando el Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.) equipado con la unidad de dispersión en húmedo Hydro SM (Malvern Instruments Ltd.), que permite obtener la distribución en volumen del tamaño de partícula a partir de pequeñas cantidades de polvo mediante la técnica de difracción de láser, regulada por la norma ISO 13320 [10].

Aunque los datos se han representado como una distribución continua, lo que se obtiene de la medida es el porcentaje en volumen de partículas que tienen un tamaño incluido en determinados intervalos (histograma). El tamaño medio de partícula será por tanto:

$$\phi_{medio} = \sum_i \phi_i \omega_i \quad (3.1)$$

donde ϕ_i es el tamaño medio de cada intervalo y ω_i el peso relativo de ese intervalo.

c) Microscopía electrónica de barrido.

Se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) muestras tanto de polvo suelto como de polvo embutido a distintos tiempos de molienda. El estudio del polvo suelto permite analizar cualitativamente el tamaño y la morfología del polvo en función del tiempo de molienda, y establecer en qué etapa del proceso nos encontramos (predominio de deformación, de soldadura en frío o de fractura). Mediante el estudio del polvo embutido se puede observar cómo se va produciendo el proceso de aleación, desde la unión “física” de los polvos altamente deformados formando aglomerados sin unión química entre ellos, hasta la formación del polvo totalmente denso y de composición uniforme en el que ya no se aprecia niobio/carburo de niobio libre en la microestructura.

El microscopio utilizado ha sido un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 con filamento de wolframio provisto de un analizador EDAX DX-4, que permite el estudio semicuantitativo de la composición del material. El potencial utilizado para el análisis se ha encontrado siempre dentro del rango 15-25 kV.

Para la observación de la microestructura, el polvo se embutió en resina y se preparó metalográficamente de forma convencional: desbastado y pulido hasta un acabado final de 0,3 μm con alúmina. Con el objetivo de hacer las probetas conductoras para su análisis en el SEM, se recubrieron con una fina capa de oro mediante deposición utilizando el recubridor Polaron SC7610 Sputter-Coater.

d) Análisis químico: contenido en oxígeno.

El contenido en oxígeno es importante en la metalurgia de polvos puesto que un elevado porcentaje en oxígeno en el material puede dificultar en gran medida el proceso de sinterización y comprometer las propiedades finales del material. El control de la ganancia de oxígeno es especialmente importante durante la molienda, puesto que continuamente se están generando nuevas superficies altamente reactivas. Debido a ello será necesario un control exhaustivo de la atmósfera de molienda.

El equipo utilizado para medir el contenido en oxígeno es un LECO TC-500, cuyo proceso de medida está basado en la técnica de fusión en un gas inerte [11]. La muestra, situada en un crisol de grafito, se introduce en un horno de inducción donde se funde, liberando así el oxígeno (y el nitrógeno) disueltos en la matriz del polvo. El oxígeno liberado se combina formando CO y CO₂ y es arrastrado por el gas inerte (He) hasta un detector de infrarrojos.

El proceso de preparación y medida es el mismo tanto para polvos como para muestras consolidadas, salvo por el hecho de tener que envolver los polvos en una lámina de estaño para su correcta medición.

e) Análisis químico: contenido en carbono.

El equipo utilizado para medir el contenido en carbono fue un LECO CS-200, basado en la fusión en oxígeno de las muestras. La muestra, de masa previamente determinada, se sitúa en un crisol de alúmina y se introduce en un horno de inducción al que se le aplica un voltaje en radiofrecuencia para producir su combustión. El carbono liberado por la muestra reacciona con el oxígeno formando dióxido de carbono que es transportado a varias trampas y catalizadores para su transformación y medida mediante detectores de infrarrojos [12, 13].

f) Difracción de rayos X: tamaño de dominio cristalino y microdeformación.

La utilización de la difracción de rayos-X (DRX) es habitual para el estudio de la formación de la nanoestructura y su evolución durante la molienda [14, 15]. A medida que el proceso de molienda avanza, se observa disminución de la intensidad y ensanchamiento de los picos de difracción, como consecuencia de la gran cantidad de defectos introducidos en el polvo.

El ensanchamiento de los picos correspondientes a las reflexiones de α -Fe es consecuencia del pequeño tamaño de los granos que difractan, de las deformaciones en la red de Fe (microdeformaciones) y de las aberraciones instrumentales. Una vez calculada y eliminada la componente instrumental (en este caso mediante la calibración del equipo con un patrón de silicio altamente cristalino), se pueden calcular las componentes correspondientes al tamaño del dominio cristalino y las microdeformaciones.

El equipo de DRX utilizado ha sido un difractómetro Philips X'Pert, que utiliza el método de dispersión de ángulos. Se trabaja con una longitud de onda fija utilizando un haz de rayos-X monocromado (en este caso se ha empleado radiación $K\alpha$ de Cu, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) y se miden los ángulos de difracción (θ) en concordancia con la ley de Bragg. El difractómetro tiene una configuración geométrica de Bragg-Brentano y las medidas se llevan a cabo mientras la probeta y el detector giran con velocidad angular θ y 2θ respectivamente, y el tubo de rayos X permanece fijo. Las medidas se han realizado en condiciones de tensión de 40 kV y de intensidad de 40 mA, con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo por paso de 2,4 s.

Para el análisis de los difractogramas se ha utilizado el software libre MAUD® (Materials Analysis Using Diffraction) [16], que está basado en el método de Rietveld combinado con análisis de Fourier y que es ampliamente utilizado para la caracterización de parámetros estructurales de polvos procesados mediante molienda mecánica [17-20]. Los parámetros ajustados fueron el tamaño medio de dominio cristalino, (TDC), en nanómetros, y la microdeformación.

3.3.3 Caracterización de los polvos aleados mecánicamente

Una vez establecido el tiempo óptimo de molienda en cada una de las condiciones estudiadas, se procedió a la molienda de las composiciones elegidas. Los polvos prealeados obtenidos se caracterizaron en términos de distribución de tamaño de partícula, contenido en oxígeno y carbono, microscopía electrónica, tamaño de dominio cristalino y microdeformación tal y como se ha explicado en el apartado anterior.

3.4 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA NANOESTRUCTURA

Para evaluar la estabilidad de la nanoestructura de los polvos prealeados obtenidos mediante molienda mecánica, se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y se evaluó la evolución del tamaño de dominio cristalino y de las microdeformaciones en función de la temperatura de recocido.

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno tubular de laboratorio, bajo atmósfera controlada reductora ($N_2-10\%H_2-0,1\%CH_4$), con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de $5^\circ C/min$ y un tiempo de recocido de 30 min a temperatura máxima. Los recocidos se llevaron a cabo a temperaturas entre $100^\circ C$ y $600^\circ C$ con un intervalo de $100^\circ C$.

Los polvos recocidos se estudiaron mediante difracción de rayos-X y los difractogramas se analizaron con el software MAUD®.

3.5 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

Durante la realización de esta tesis doctoral se han utilizado diferentes técnicas de consolidación. Las particularidades de los polvos prealeados mediante molienda mecánica han hecho necesaria la búsqueda y aplicación de técnicas de sinterización que se ajustasen mejor a sus características.

a) Sinterización convencional (ciclo 1P1S)

Debido al elevado endurecimiento de los polvos tras la molienda, fue necesario realizar un tratamiento de recocido previo a la compactación. Tras probar con varios tiempos y temperaturas, finalmente el recocido se realizó a $800^\circ C$ durante 30 min, en un horno tubular de laboratorio, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ C/min$ y en atmósfera reductora ($N_2-10H_2-0.1CH_4$).

El polvo recocido se compactó en frío a 700MPa en prensa uniaxial y matriz flotante para obtener primas rectangulares de 5mm de espesor y de geometría de probetas de flexión. Los compactos en verde se sinterizaron a $1120^\circ C$ durante 30 minutos, en atmósfera reductora ($N_2-10H_2-0.1CH_4$), con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $5^\circ C/min$.

b) Hot pressing

Con el objetivo de disminuir la porosidad del sinterizado, se procedió a utilizar técnicas de sinterización asistidas por presión.

El proceso de sinterizado mediante hot pressing se realizó en las instalaciones de la empresa Abrasivos Grinding. A modo esquemático, para la consolidación los compactos en verde se sitúan entre plaquitas de grafito dentro de un molde de grafito. La presión se ejerce en toda la superficie y la temperatura se alcanza mediante efecto Joule al hacer pasar una corriente a través del molde y las probetas. De esta forma se pueden obtener sinterizados con mayor densidad utilizando menores tiempos y temperaturas de sinterización.

Puesto que el proceso requiere de una preforma, fue necesario recocer y compactar los polvos en las mismas condiciones que en el apartado anterior. Una vez situadas las preformas en los moldes de grafito, se sinterizaron a dos temperaturas distintas ($900^\circ C$ y

975°C). Los ciclos de presión/temperatura realizados están representados en la Figura III-2. El enfriamiento se realizó al aire en el interior de los moldes de grafito.

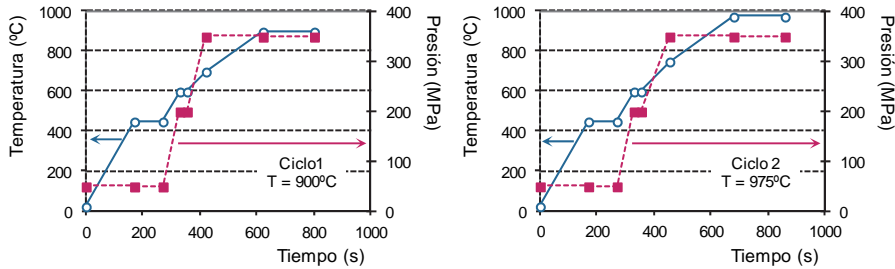


Figura III-2: Ciclos de presión/sinterización mediante hot pressing inductivo.

c) Spark plasma sintering (SPS)

Desde hace años el spark plasma sintering [21-29] se ha afianzado como técnica pulvimetalúrgica avanzada que permite consolidar con éxito incluso aquellos materiales difíciles de sinterizar.

La sinterización se llevó a cabo en un equipo Dr.Sinter SPS1050 (Sumitomo Coal & Mining, ahora Syntex Inc.), con matriz y punzones de grafito, en la empresa K4Sint Srl (Italia). Los polvos se introducen directamente en la matriz de sinterizado, por lo que se pueden aprovechar todos los beneficios de la nanoestructura heredada del proceso de molienda. El proceso está asistido por presión y la temperatura se alcanza, igual que en el apartado anterior, mediante efecto Joule al hacer pasar una corriente a través del polvo y la matriz de sinterizado. Esta técnica permite obtener materiales completamente densos utilizando elevadas velocidades de calentamiento y tiempos de sinterización muy cortos, minimizando así el crecimiento de grano durante el procesado del material.

La sinterización se realizó en vacío, con una velocidad de calentamiento de 100°C/min, un tiempo de mantenimiento a máxima temperatura de 1 min y enfriamiento libre dentro de la matriz de grafito. En los casos en los que la temperatura de sinterización superó los 1000°C, a partir de los 950°C la velocidad de calentamiento se redujo a 50°/min para minimizar posibles derivas en la temperatura final. La presión, de 60 MPa, se aplicó a partir de los 600°C en dos minutos, para posibilitar la desgasificación de los polvos y evitar que queden gases ocluidos en la porosidad.

Para calcular la temperatura óptima de sinterización (apartado 6.5.1), se sinterizaron muestras de composición Fe+0,6Nb+0,28C a seis temperaturas distintas (825°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1050°C y 1100°C) y se estudiaron su densidad, su microestructura, su tamaño de grano y su dureza (HV30). Los criterios utilizados para la elección de la temperatura fueron homogeneidad microestructural (difusión completa del carbono en la austenita para asegurar la formación de perlita), menor tamaño de grano, máxima densidad (*full density/near full density*) y máxima dureza.

Las probetas fabricadas para la optimización de la temperatura de sinterización (capítulo 6, apartado 6.5.1) y las utilizadas en el capítulo 7 fueron discos de 20 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Las probetas fabricadas para el análisis microestructural y la caracterización de propiedades mecánicas en el capítulo 6 (apartados 6.5.2 y siguientes) fueron discos de 30 mm de diámetro y 5 mm de espesor.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

3.6.1 Densidad del sinterizado

Para determinar la densidad de los materiales sinterizados en los capítulos 6 y 7 se ha utilizado un picnómetro de helio.

El método se basa en colocar la muestra de masa conocida en una celda de volumen conocido. Se introduce entonces una sobrepresión de helio en la celda de manera que ocupe todo el volumen que no está ocupado por la muestra. De esta forma se puede conocer el volumen de la muestra y, por tanto, su densidad. El equipo utilizado es el modelo AccuPuc 1330 de Micromeritics, cuyo rango de medida se encuentra comprendido entre $0,01 \text{ cm}^3$ y 35 cm^3 .

Esta técnica es adecuada para conocer la densidad real de piezas porosas siempre y cuando no exista porosidad abierta. De su medida se puede calcular el porcentaje de porosidad cerrada (P_C) mediante la fórmula:

$$P_C = 100 - \left(\frac{\rho_{\text{picnómetro}}}{\rho_{\text{teórica}}} \cdot 100 \right) [\%]$$

3.6.2 Caracterización microestructural.

La caracterización microestructural permite conocer las fases presentes en el material y su distribución. Puesto que el objetivo de la presente tesis doctoral es la mejora de las propiedades del material mediante la disminución del tamaño de grano de su microestructura gracias a la presencia de partículas de segunda fase, el estudio microestructural es especialmente relevante.

La preparación metalográfica se realizó siguiendo procedimientos estándar: tras embutir, desbastar y pulir las probetas hasta un acabado de $0,3 \mu\text{m}$ de alúmina, se atacaron con nital al 2% (2 ml de HNO_3 concentrado en 98 ml de etanol) para revelar los bordes de grano ferríticos y los constituyentes presentes en el acero.

El estudio metalográfico se llevó a cabo mediante:

- a) Microscopía óptica (LOM, light optical microscopy). Mediante un microscopio óptico con una cámara de alta resolución acoplada (Olympus SC20), que permite tomar imágenes a distintos aumentos.
- b) Microscopía electrónica de barrido (SEM). Permite además un estudio semicuantitativo de la composición de las diferentes fases gracias a la sonda ESD.
- c) Microscopía electrónica de transmisión (TEM, transmission electron microscopy) y microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM, scanning transmission electron microscopy). Se han utilizado en el capítulo 6 en la caracterización de la distribución de carburos de tamaño nanométrico desarrollada en los aceros. El TEM utilizado es un modelo JEOL JEM 2100, con un voltaje de aceleración de 200kV, una resolución entre puntos de $0,25\text{nm}$, equipado con un cañón de electrones termiónico de LaB6 y un sistema de microanálisis por XEDS (OXFORD INCA). Las micrografías tomadas mediante STEM se realizaron en un microscopio de transmisión modelo JEOL JEM 3000F, con un voltaje de aceleración de 300kV, una resolución de $0,14\text{nm}$ en modo

STEM, equipado con un cañón de electrones de emisión de campo tipo Schottky y un sistema de microanálisis por XEDS (OXFORD INCA). El STEM se utiliza fundamentalmente para la caracterización de nanoestructuras y estructuras cristalinas.

3.6.3 Tamaño de grano

La obtención de una medida cuantitativa lo suficientemente exacta del tamaño de grano ferrítico de los materiales sinterizados es especialmente importante cuando el objetivo es relacionar la mejora de las propiedades mecánicas con la reducción del tamaño de grano conseguida a partir de la introducción de niobio en la composición del acero.

La utilización de los métodos más habituales para determinar el tamaño de grano recogidos en las normas ISO 643:2003 [30] y ASTM E112 [31] no es adecuada en este caso puesto que la microestructura no está compuesta por granos de una sola fase. La presencia de regiones de perlita y de porosidad en algunos de los materiales impide la obtención de un valor representativo para el tamaño de grano medio si se utilizan técnicas como la intercepción de un segmento lineal o el método planimétrico.

Por ese motivo, se han utilizado técnicas alternativas que permitan una medición más exacta del tamaño de grano medio ferrítico, como la utilización de difracción de electrones retrodispersados (EBSD, Electron Backscatter Diffraction) o el tratamiento de imágenes obtenidas mediante microscopía óptica para realizar un análisis de imagen asistido por ordenador.

a) EBSD

La difracción de electrones retrodispersados es una técnica de difracción muy versátil para la ciencia de materiales [32] que permite, a partir de la obtención de patrones de orientación, la identificación de fases [33], el análisis de texturas, la caracterización de microestructuras deformadas [34, 35], estudios de solidificación [36], etc. La utilización de EBSD para medir el tamaño de grano posee varias ventajas sobre las técnicas basadas en microscopía óptica, sobre todo para aquellos materiales con microestructuras complejas [37, 38], en aquellos en los que es difícil obtener una buena preparación metalográfica [39], o para los metales con estructura fcc que suelen presentar defectos planares en su microestructura.

Básicamente, se escanea una zona representativa de la microestructura, pixel por pixel, y se desarrolla un patrón de difracción en cada posición [40]. Un grano se define entonces como todos los píxeles adyacentes que poseen un mismo patrón de difracción con un cierto grado de desorientación, y un borde de grano como el límite entre dos regiones adyacentes con la misma orientación dentro de cada región, pero una orientación distinta a lo largo de la frontera compartida.

De esta manera, la identificación de los bordes de grano (especialmente de los pequeños) es más sencilla mediante EBSD puesto que no depende de la calidad del ataque químico utilizado para revelar los bordes de grano ni de las técnicas de análisis de imagen utilizadas, por lo que normalmente el tamaño de grano obtenido es menor que el calculado mediante LOM (hasta un 40% [38] en materiales con un tamaño de grano pequeño – <10 μm – como consecuencia de las dificultades del ataque).

Aunque aparentemente la difracción de electrones retrodispersados es una técnica automatizada y sencilla para medir el tamaño de grano, hay que tener en cuenta determinadas cuestiones a la hora de utilizarla con éxito:

- i. Mediante EBSD se pueden detectar cambios de orientación muy pequeños ($<2^\circ$), por lo que a la hora de medir tamaño de grano conviene preguntarse qué se entiende por grano. Los bordes de grano de bajo ángulo (low-angle grain boundaries), son aquellos que están formados por una disposición periódica de dislocaciones en la red (Figura III-3). Los bordes de grano en los que el cambio de orientación es mayor (bordes de grano de alto ángulo – high-angle grain boundaries-) ya no pueden explicarse mediante la teoría de las dislocaciones. A la hora de definir el grado de desorientación que supone una frontera de grano al utilizar EBSD, es interesante establecer un criterio que tenga en cuenta cuál es el tamaño de grano efectivo que afecta a las propiedades mecánicas (*mechanically relevant grain size*, [42]). Este criterio puede definirse como la habilidad del borde de grano de actuar como barrera a la deformación o a la propagación de grietas. Cuando el cambio de orientación entre dos granos adyacentes es pequeño, la deformación o la grieta se transmite fácilmente a través del borde de grano, por lo que en ese caso ambos granos pueden considerarse una única entidad. En [43], comprueban que el tamaño de grano obtenido al considerar una desorientación de 15° coincide con el tamaño de las facetas de la superficie de fractura de un acero ensayado a -100°C . Esta desorientación (15°) coincide con aquella para la que la energía de borde de grano ya no puede calcularse mediante la teoría de las dislocaciones [41]. Por lo tanto, a la hora de medir tamaño de grano se tendrán en cuenta sólo los bordes de grano de alto ángulo, con un cambio de orientación entre granos adyacentes igual o superior a 15° .

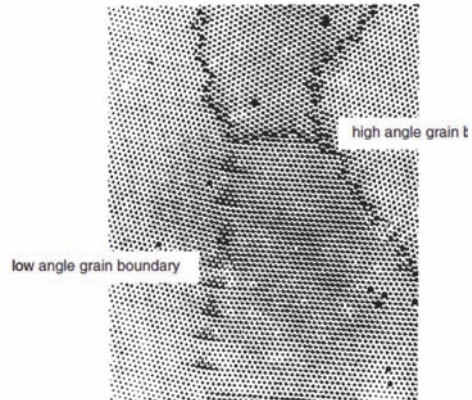


Figura III-3: Ejemplos de bordes de grano de alto ángulo y de bajo ángulo [41].

- ii. Otro de los factores a tener en cuenta a la hora de medir el tamaño de grano mediante EBSD es el tamaño de paso de los píxeles (puntos en los que se recoge un patrón de difracción), que debe evaluarse en función del tamaño de grano a medir. El cambio del tamaño de paso tiene un efecto importante sobre todo en los valores más pequeños de la distribución [38], lo cual puede introducir diferencias importantes a la hora de calcular el tamaño de grano medio. Lo ideal sería utilizar un tamaño de paso lo más pequeño posible, pero de esta manera se incrementaría enormemente el tiempo para la obtención de la información. De acuerdo con [44, 45], para obtener un error inferior al 10% es necesario tener 5 píxeles por grano, y para que el error sea inferior al 5%,

aproximadamente 8 píxeles por grano, lo que es equivalente a utilizar un tamaño de paso inferior al 20% y al 12% del tamaño de grano respectivamente.

- iii. No todos los píxeles analizados quedarán indexados, bien porque la calidad del patrón de difracción sea baja (en zonas altamente deformadas, por la presencia de inclusiones, etc.) o bien porque existe más de una orientación cristalográfica que contribuya al patrón de difracción (bordes de grano). Si el número de píxeles no indexados es grande y se encuentran formando clusters, puede ser difícil obtener datos cuantitativos exactos, especialmente si se usan tamaños de paso grandes, muestras con varias fases o muestras deformadas [46]. Sin embargo, si el número de píxeles no indexados es pequeño, los datos pueden ser “reparados” asignando a esos píxeles no indexados la orientación de un grano vecino. Humphreys en [45] ha comprobado que al calcular el tamaño de grano se incurre en un error importante si se dejan los datos sin tratar y menos del 85% de los píxeles están indexados. Sin embargo, si se asignan los píxeles no indexados a vecinos con las rutinas habitualmente utilizadas en EBSD, el error en la medida es inferior al 5% incluso cuando sólo se han resuelto la mitad de los píxeles.

Aunque la utilización de EBSD para la determinación del tamaño de grano ferrítico en el caso concreto de los aceros propuestos no es la más adecuada, puesto no permite diferenciar la ferrita de la perlita [40], se utilizó en el caso concreto del estudio para la determinación de la temperatura de sinterización de SPS (capítulo 6). El motivo fue comprobar si la diferencia observada en la dureza de los materiales sinterizados a diferentes temperaturas podía deberse a la presencia de diferencias de orientación (bordes de grano de bajo ángulo) dentro de los granos ferríticos en las muestras sinterizadas a menor temperatura.

Las medidas se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de alta resolución Nova Nano SEM230 (FEG-SEM) equipado con una cámara CCD DigiView III para EBSD combinado con EBSP, y software Pegasus XM4. Se analizó un área de $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ con una inclinación de 70° (20° con respecto al haz incidente), utilizando un tamaño de paso de $0,5 \mu\text{m}$ y estableciendo la desorientación de borde de grano en 15° . Los datos obtenidos fueron tratados mediante el software del EBSD para asignar los píxeles no indexados a granos vecinos.

b) Análisis de imagen

Para la determinación del tamaño de grano en el resto de materiales se utilizó el análisis de imagen asistido por ordenador. La preparación de las imágenes para su estudio se realizó de forma similar a la expuesta en [47]. Las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica o electrónica de barrido se transformaron a escala de grises y se ajustaron los valores de brillo, contraste, etc. para mejorar la identificación de los bordes de grano. La imagen resultante se binarizó manteniendo los granos ferríticos en blanco (zonas a estudiar) y los poros y la perlita en negro (Figura III-4).

Mediante el software de análisis de imagen se identifican cada uno de los granos (sólo los interiores) y se cuantifica su área, a partir de la cual se puede obtener un diámetro de grano circular equivalente (ϕ_{cir}). Del análisis de todos los granos se obtiene la distribución de tamaño de grano y el tamaño de grano medio (ϕ_{medio}).

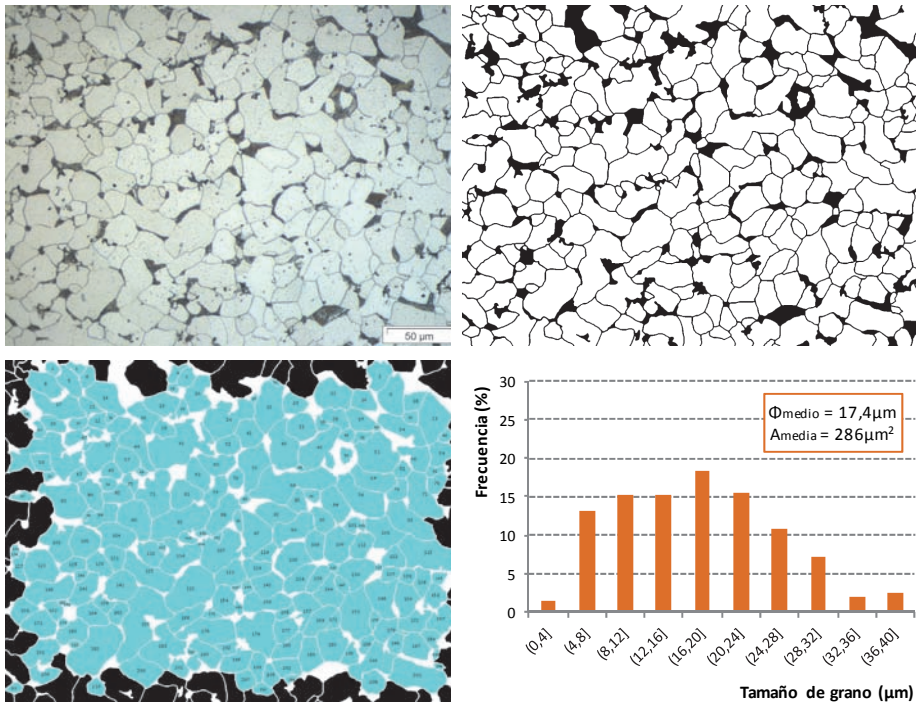


Figura III-4: Cálculo del tamaño de grano mediante análisis de imagen. a) Imagen original; b) imagen binarizada; c) identificación de los granos mediante el software de análisis de imagen; d) distribución de tamaño de grano obtenida.

El programa utilizado para el análisis de imagen fue el software libre ImageJ (*Image Processing and Analysis in Java*) [48]. Se analizaron un mínimo de 250 granos para establecer el diámetro de grano medio.

3.6.4 Porosidad

En el capítulo 4 la porosidad se ha calculado mediante análisis de imagen, utilizando microscopía óptica y el software libre de análisis de imagen ImageJ. Para ello, se han tomado imágenes de las probetas pulidas y sin atacar (con un acabado de $0,3 \mu\text{m}$ y asegurándose de que la porosidad estuviera completamente abierta), se han binarizado y se ha analizado la porosidad en dos dimensiones.

3.6.5 Comprobación de la formación del carburo de niobio

En aquellos polvos en los que el niobio se ha añadido en forma elemental, el objetivo es que reaccione con el carbono presente en el material durante el proceso de consolidación para formar los carburos que permitan el control del crecimiento de grano. Para ello es necesario que niobio y carbono difundan y reaccionen bajo las condiciones de presión, tiempo y temperatura específicas de cada una de las técnicas de consolidación utilizadas. Para comprobar su formación, se han utilizado las técnicas de difracción de rayos X y de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*).

a) Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Al bombardear una muestra con fotones de rayos X (con una energía de 1-2keV) se excitan electrones de las capas internas de los átomos del blanco, induciendo la emisión directa de fotoelectrones. La energía de los fotoelectrones emitidos (medida en energía cinética o en energía de ligadura) es característica del átomo emisor, de manera que conociendo la posición y el área de los picos del espectro de energía se puede determinar no sólo la composición química, sino también su enlace químico (a través de los desplazamientos).

El espectrómetro utilizado fue un PHOIBOS 100 Hemispherical Analyzer equipado con un detector multicanal (MCD) y una fuente de rayos-X SPECS XR50 con ánodo de Mg ($h\nu=1253,6$ eV) como fuente de radiación. La potencia se fijó en 125 W (12,5 kV) y la energía de paso en 20 eV. Las medidas se realizaron en una cámara de ultra-alto vacío ($P<10^{-9}$ mbar) a temperatura ambiente. El desplazamiento de carga se corrigió utilizando la energía de ligadura del grafito C 1s (285,5 eV).

b) Difracción de rayos X

Debido a la pequeña cantidad de elementos de aleación añadidos, la presencia de NbC o Nb libre era imposible de detectar mediante DRX. Por ese motivo, se decidió preparar polvos y probetas con el mismo procesado (aleación mecánica y consolidación bajo las mismas condiciones) pero con un contenido más elevado en niobio (y consecuentemente de carbono).

Al utilizar cera como PCA (capítulo 4) se decidió emplear un 1% de niobio, prealeándose polvos mediante molienda mecánica de composición Fe+1%Nb+0,8%cera. Esta cantidad fue suficiente para apreciar la aparición de los picos de difracción correspondientes al NbC. Sin embargo, para que existiera la posibilidad de cuantificar, en los polvos en los que se utilizó grafito como PCA (capítulo 6) se decidió utilizar un 3%wt de niobio. Así, se prepararon polvos mediante molienda mecánica en las mismas condiciones de composición Fe+3%Nb+0,6%C, donde 0,4% de carbono es la cantidad estequiométrica que necesita el niobio añadido para formar los carburos y el 0,2% restante es la cantidad añadida a las demás composiciones para formar la perlita en el acero, que servirá además para compensar las posibles pérdidas de carbono que pueden ocurrir durante el procesado de los polvos.

Los polvos prealeados con alto contenido en niobio se consolidaron bajo las mismas condiciones que el resto de los materiales (1P1S, hot pressing o spark plasma sintering, dependiendo del caso) y se estudió su composición mediante difracción de rayos-X. Estas probetas se utilizaron como muestras de control de las técnicas de consolidación propuestas, para asegurarse de que la formación de los carburos de niobio tenía lugar en las condiciones de temperatura-tiempo-presión de cada uno de los procesos de conformado.

3.6.6 Propiedades mecánicas

a) Dureza aparente

Las medidas de dureza Vickers (HV30) se realizaron en un durómetro universal *Universal Hardness Tester 930* de *Wilson Wolpert*, siguiendo las instrucciones de la norma UNE-EN ISO 6507-1:2006 [49]. Se aplicó una carga de 30Kg durante 10 segundos, y se realizaron un mínimo de 5 medidas por material.

b) Propiedades derivadas del ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron utilizando miniprobetas de tracción discutidas en [50], empleadas habitualmente para caracterizar las propiedades mecánicas de materiales de grano fino y nanoestructurados. El cálculo de las propiedades a partir de las curvas tensión-deformación se realizó de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 6892-1 [51].

- i. Límite elástico (σ_y , expresado en MPa). El cálculo del límite elástico se realizó de acuerdo a la norma en función de la morfología de la curva de tensión deformación (Figura III-5). En aquellas curvas en las que aparecía cedencia, el límite elástico se calculó como el límite inferior de cedencia, y en aquellas en las que no, se calculó el límite elástico convencional trazando una línea paralela a la sección elástica de la curva a una distancia del 0,2% de deformación.

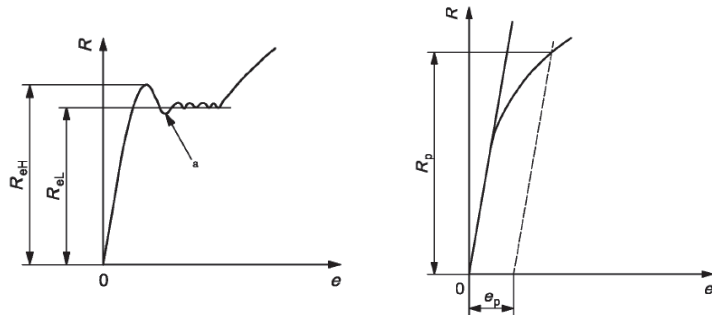


Figura III-5: Cálculo del límite de cedencia inferior (R_{eL} , izquierda) y del límite elástico convencional (R_p , derecha) de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 6892-1.

- ii. Resistencia a tracción (*Ultimate tensile strength* – UTS –, expresado en MPa): valor de tensión máximo en la curva tensión-deformación.
- iii. Deformación a rotura (ϵ_R , expresada en %), calculada como el alargamiento porcentual de rotura de acuerdo con:

$$\epsilon_R = \frac{L_f - L_0}{L_0} \cdot 100 [\%]$$

donde L_0 es la longitud útil inicial de la probeta y L_f es la longitud útil en el momento de rotura.

- iv. Módulo de tenacidad (expresado en MPa). Para cuantificar la tenacidad se ha utilizado el módulo de tenacidad, que se calcula como el área total bajo

la curva tensión-deformación hasta fractura. El término módulo se utiliza porque tiene unidades de energía de deformación por unidad de volumen ($\frac{N \cdot m}{m^3}$ ó $\frac{N \cdot mm}{mm^3} = MPa$), que son las mismas que las del módulo de elasticidad. Así pues, el módulo de tenacidad es la energía por unidad de volumen necesaria para producir la fractura en el material en las condiciones del ensayo de tracción.

La geometría de las probetas de tracción utilizadas está esquematizada en la Figura III-6. En los materiales sinterizados se mecanizaron probetas de longitud total 18 mm y longitud útil de 7,5 mm, con un espesor de 1,2 mm y una anchura útil de 1,5 mm. Los ensayos se realizaron en una máquina electromecánica de ensayo provista de una célula de carga de 10 kN, a una velocidad de desplazamiento de 5 $\mu m/s$.

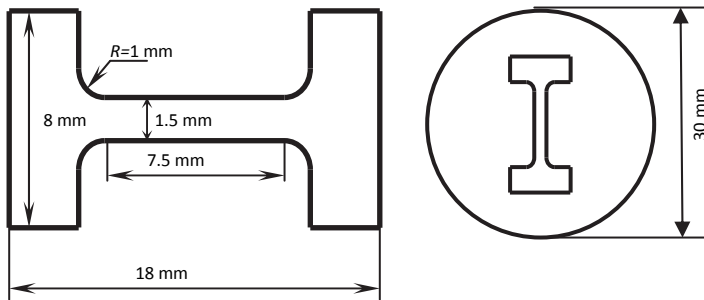


Figura III-6: Probetas de tracción mecanizadas en las piezas sinterizadas mediante SPS

c) Nanoindentación

Los carburos de niobio de tamaño nanométrico desarrollados en la microestructura de los materiales en los que el niobio se añadió de forma elemental son susceptibles de producir endurecimiento por dispersión [52, 53]. Para comprobar la existencia de este tipo de endurecimiento se utilizó la técnica de nanoindentación, ya que las pequeñas dimensiones de las huellas realizadas permiten cuantificar la nanodureza de los granos ferríticos sin que exista influencia de los bordes de grano.

Para evaluar la existencia de endurecimiento por dispersión se realizó una matriz de 10x10 nanoindentaciones separadas entre sí una distancia de 6 μm en los materiales Ref y Ref+Nb (ver apartado 6.5.4 del capítulo 6). Las medidas se realizaron en el triboindentador TI 950 de *Hysitron*, fijando un desplazamiento máximo de 300 nm durante 5 segundos y siguiendo la curva de desplazamiento representada en la Figura III-7.

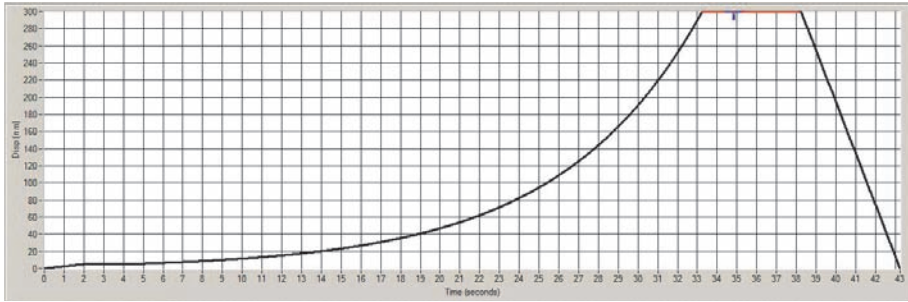


Figura III-7: Curva de desplazamiento utilizada en la realización de las medidas de nanodureza.

Con las medidas obtenidas se realizaron mapas de nanodureza utilizando MATLAB 6.0 con el objetivo de poder comparar la dureza con la microestructura del material. Para evaluar el endurecimiento por dispersión en fase ferrítica, en la obtención de la distribución de nanodureza se consideraron sólo aquellas indentaciones realizadas en el interior de granos ferríticos con una distancia al borde de grano más cercano de al menos la dimensión de una huella.

Se utilizó microscopía de fuerza atómica (AFM, *atomic force microscopy*) en modo *tapping* para evaluar la geometría de las huellas y establecer si era necesario una corrección de los resultados obtenidos [54, 55] como consecuencia de la aparición de fenómenos tipo pile-up (apilamiento) o sink-in (hundimiento) en la superficie de la huella. El microscopio utilizado fue un modelo XE-150 de *Park Systems*.

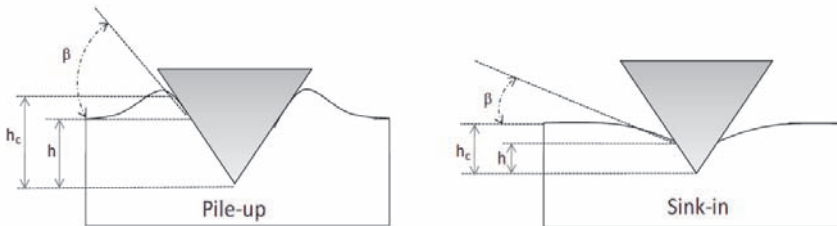


Figura III-8: Esquema de las posibles respuestas de un material ante una indentación cónica/piramidal [56].

3.7 ESQUEMAS DEL PROCESO EXPERIMENTAL POR CAPÍTULOS DE RESULTADOS

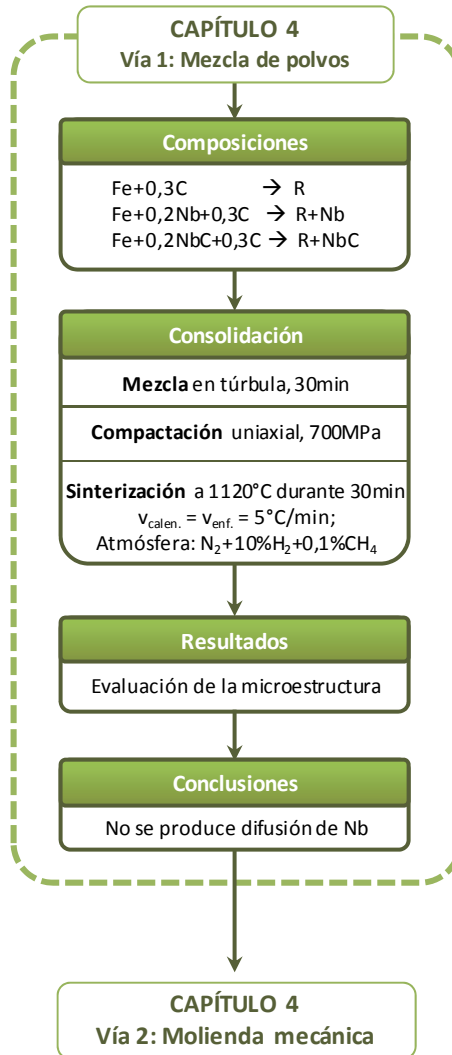


Figura III-9: Esquema parcial del capítulo 4.

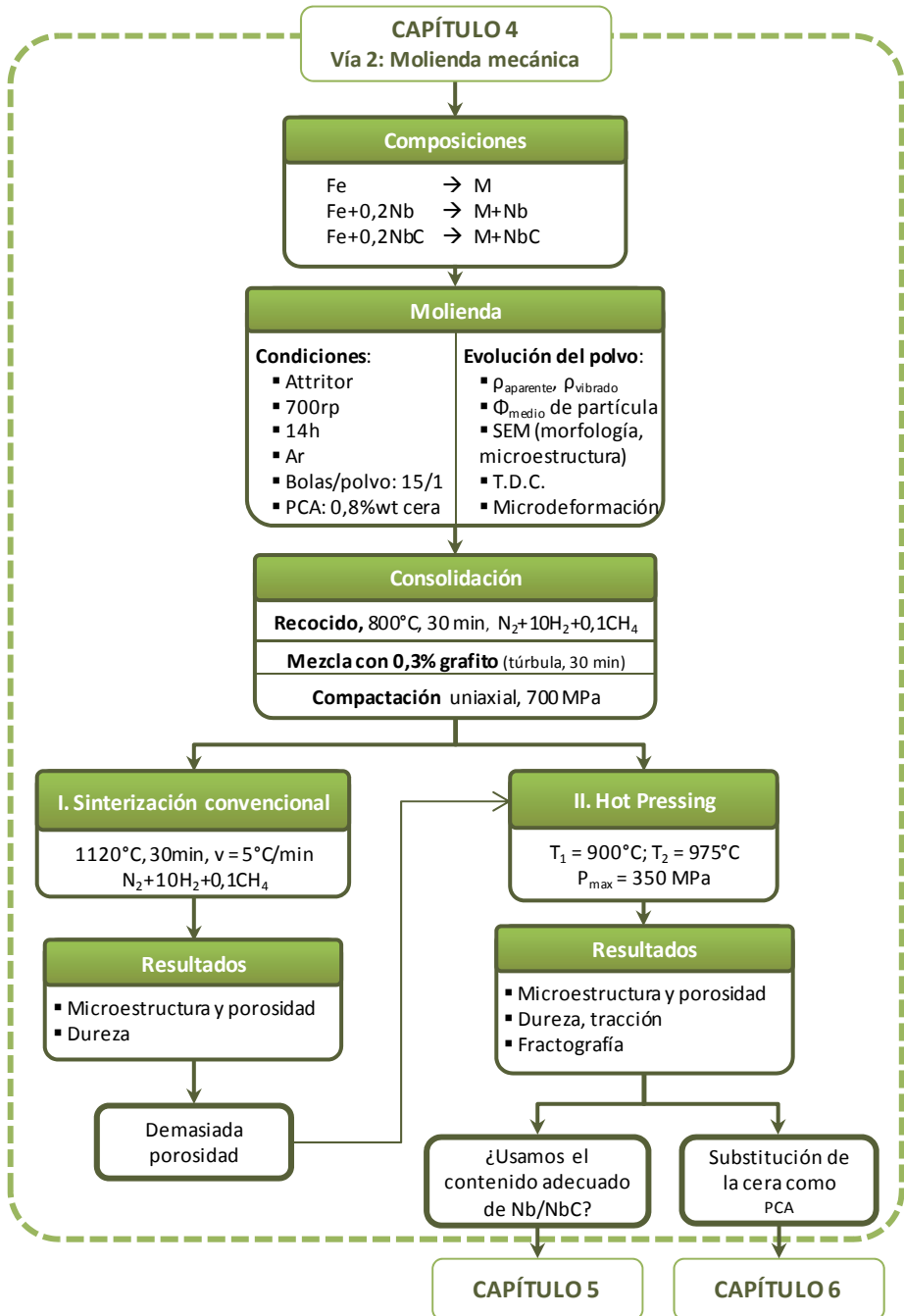


Figura III-10: Esquema parcial del capítulo 4.

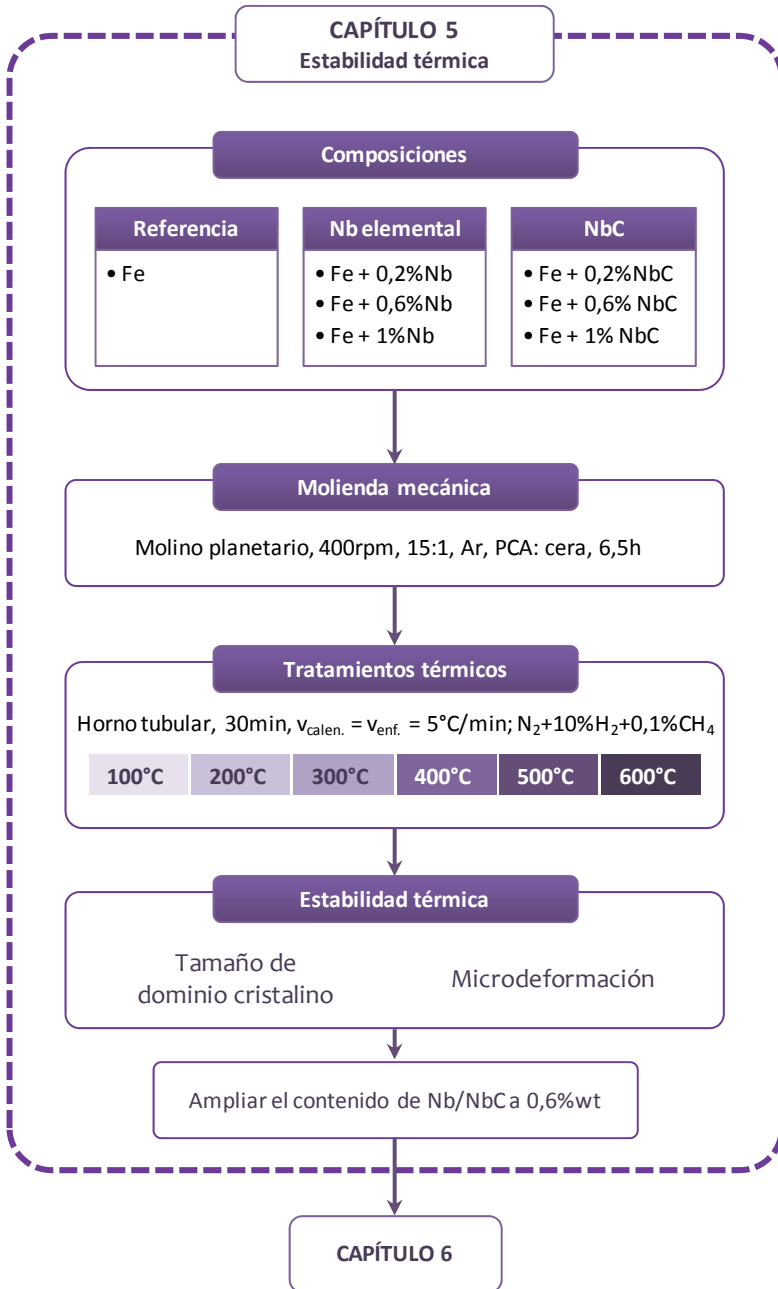


Figura III-11: Esquema del capítulo 5.

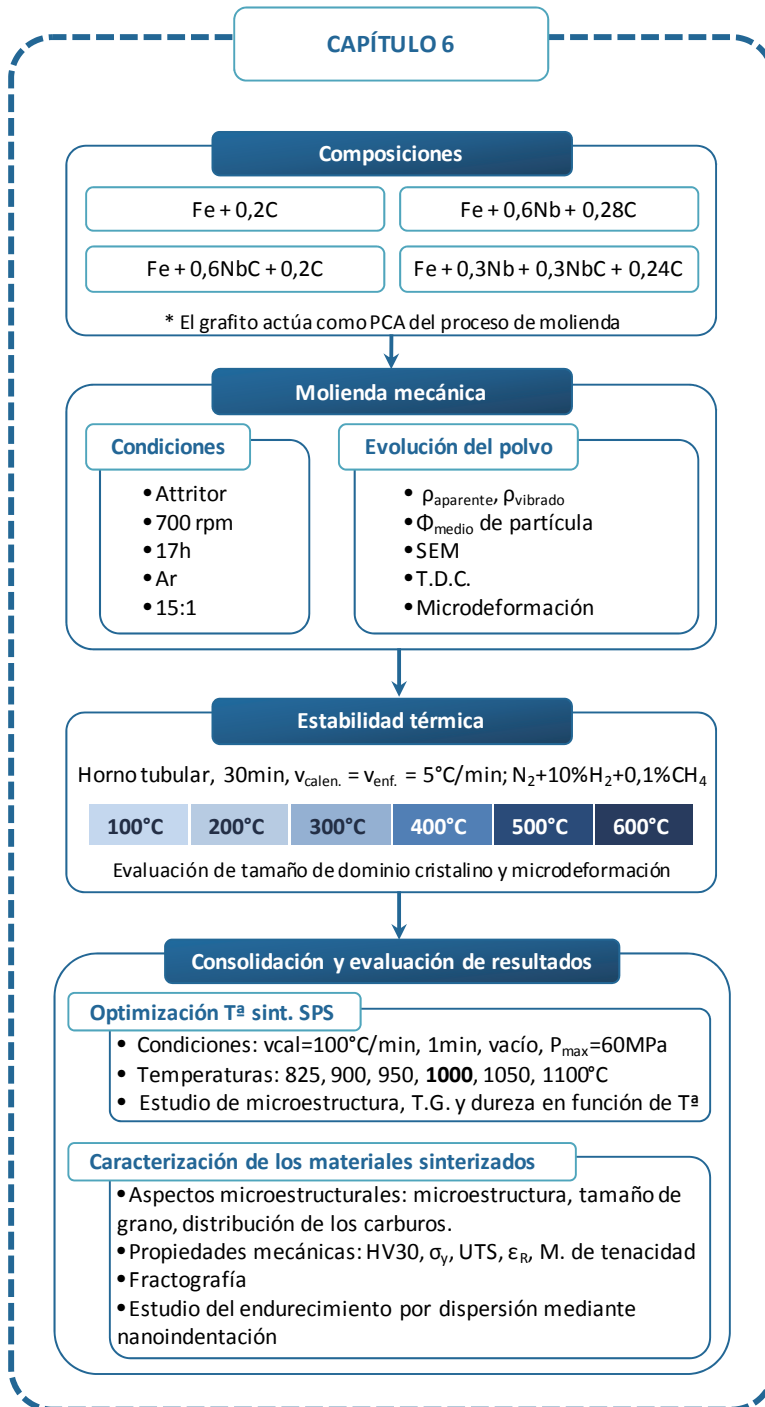


Figura III-12: Esquema del capítulo 6

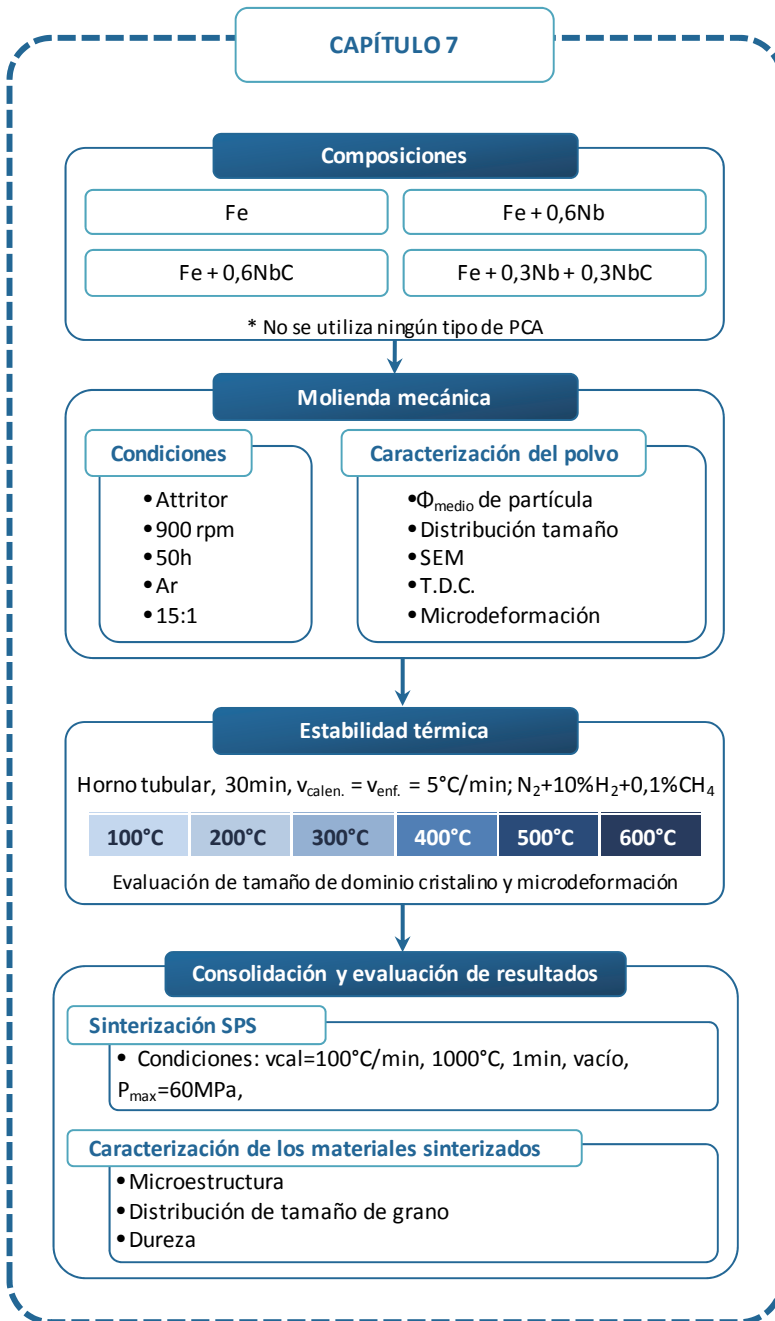


Figura III-13: Esquema del capítulo 7.

3.8 REFERENCIAS

1. <http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-planetarios/pulverisette-6-classic-line/>.
2. <http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-planetarios/pulverisette-7-classic-line/>.
3. <http://www.zoz-group.de/zoz.engl/zoz.main/content/view/38/51/lang,en/>.
4. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
5. Fogagnolo, J.B., et al., *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **342**(1-2): p. 131-143.
6. Amador, D.R. and J.M. Torralba, *Morphological and microstructural characterisation of low-alloying Fe powder obtained by mechanical attrition*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143**: p. 776-780.
7. Alizadeh, A., E. Taheri-Nassaj, and H.R. Baharvandi, *Preparation and investigation of Al-4 wt% B4C nanocomposite powders using mechanical milling*. Bulletin of Materials Science, 2011. **34**(5): p. 1039-1048.
8. *MPIF 04:1985. Determination of apparent density of free-flowing metal powders using the Hall apparatus*. 1985, Metal Powder Industries Federation.
9. *MPIF 46:1986. Determination of Tap Density of Metal Powders*. 1986, Metal Powder Industries Federation.
10. *ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods*. 2009, International Organization for Standardization.
11. *LECO TC-500 Nitrogen/Oxygen determination instruction manual*. LECO Corporation. 2001.
12. *LECO CS-200 Carbon and Sulfur Analyser Instruction Manual*. LECO Corporation. 2000.
13. *Carbon and Sulfur Determination - LECO Induction Furnace Instruments*. LECO Corporation. 2007.
14. Martínez-Blanco, D., et al., *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2008. **20**(33).
15. Zhao, Y.H., H.W. Sheng, and K. Lu, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*. Acta Materialia, 2001. **49**(2): p. 365-375.
16. Lutterotti, L., *MAUD*. CPD Newsletter (IUCr), 2000(24).
17. Moumeni, H., S. Alleg, and J.M. Greneche, *Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying*. Journal of Alloys and Compounds, 2005. **386**(1-2): p. 12-19.
18. Ozcan, S., M.M. Can, and A. Ceylan, *Single step synthesis of nanocrystalline ZnO via wet-milling*. Materials Letters, 2010. **64**(22): p. 2447-2449.
19. Sahu, P., M. De, and M. Zdujic, *Microstructural characterization of the evolved phases of ball-milled alpha-Fe₂O₃ powder in air and oxygen atmosphere by Rietveld analysis*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **82**(3): p. 864-876.
20. Hadeif, F., et al., *Structural and microstructural study of nanostructured Fe(50)Al(40)Ni(10) powders produced by mechanical alloying*. Materials Characterization, 2011. **62**(8): p. 751-759.
21. Anselmi-Tamburini, U., J.E. Garay, and Z.A. Munir, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process III. Current effect on reactivity*.

- Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **407**(1-2): p. 24-30.
22. Anselmi-Tamburini, U., et al., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process - II. Modeling of current and temperature distributions*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **394**(1-2): p. 139-148.
 23. Chen, W., et al., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process - I. Effect of dc pulsing on reactivity*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **394**(1-2): p. 132-138.
 24. Garay, J.E., *Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials*, in *Annual Review of Materials Research, Vol 40*, D.R. Clarke, M. Ruhle, and F. Zok, Editors. 2010. p. 445-468.
 25. Groza, J.R. and A. Zavaliangos, *Sintering activation by external electrical field*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2000. **287**(2): p. 171-177.
 26. Munir, Z.A., U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(3): p. 763-777.
 27. Olevsky, E.A., S. Kandukuri, and L. Froyen, *Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(11).
 28. Omori, M., *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2000. **287**(2): p. 183-188.
 29. Saheb, N., et al., *Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review*. Journal of Nanomaterials, 2012.
 30. *UNE-EN ISO 643. Aceros. Determinación micrográfica del tamaño de grano aparente. (ISO 643:2003)*. Mayo 2004, Asociación Española de Certificación y Normalización (AENOR).
 31. *ASTM E112. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. 2010, American Society for Testing and Materials.
 32. Schwartz, A.J., M. Kumar, and B.L. Adams, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. 2000, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.
 33. Zaefferer, S., P. Romano, and F. Friedel, *EBS D as a tool to identify and quantify bainite and ferrite in low-alloyed Al-TRIP steels*. Journal of Microscopy, 2008. **230**.
 34. Calvillo, P.R., et al., *Microstructure characterization by EBSD of hot rolled high-silicon steel*, in *Diffusion in Solids and Liquids Iii*, A.M.G.E. Ochsner, Editor. 2008. p. 69-74.
 35. Mishra, R.K. and R.J. Kubic, *In situ EBSD of microstructure evolution during deformation*. Microscopy and Microanalysis, 2008. **14**(Suppl. 2): p. 552-553.
 36. Boehm-Courjault, E., et al., *EBS D: a powerful microstructure analysis technique in the field of solidification*. Journal of Microscopy-Oxford, 2009. **233**(1): p. 160-169.
 37. Altuna, M.A. and I. Gutierrez, *Aplicación de nanoindentation and EBS D techniques in complex microstructures steels*. Revista De Metalurgia, 2008. **44**(1): p. 19-28.
 38. Mingard, K.P., et al., *Grain size measurement by EBS D in complex hot deformed metal alloy microstructures*. Journal of Microscopy, 2007. **227**.
 39. Davis, J.R., *Aluminum and Aluminum Alloys (ASM Specialty Handbook)*. 1998: The Materials Information Society.
 40. Vander Voort, G.F., M. Nowell, and E.P. Manilova, *Delineation and measurement of grain size by EBS D*. Microscopy and Microanalysis, 2008. **14**(Suppl. 2): p. 548-549.

41. Gottstein, G. and L.S. Shvindlerman, *Grain boundary migration in metals. Thermodynamics, kinetics, applications. 2nd edition.* 2010, Boca Raton: CRC Press. Taylor & Francis Group.
42. Song, R., et al., *Grain boundary characterization and grain size measurement in an ultrarfine-grained steel.* Zeitschrift Fur Metallkunde, 2004. **95**(6): p. 513-517.
43. Kim, M.C., Y.J. Oh, and J.H. Hong, *Characterization of boundaries and determination of effective grain size in Mn-Mo-Ni low alloy steel from the view of misorientation.* Scripta Materialia, 2000. **43**(3): p. 205-211.
44. Humphreys, F.J., *Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD).* Scripta Materialia, 2004. **51**(8): p. 771-776.
45. Humphreys, F.J., *Review - Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction.* Journal of Materials Science, 2001. **36**(16): p. 3833-3854.
46. Mingard, K.P., et al., *Challenges in microstructural metrology for advanced engineered materials.* Metrologia, 2010. **47**(2): p. S67-S82.
47. Ricote-Santamaría, J., *Relaciones microestructura - propiedades ferropiezoeléctricas en cerámicas de titanato de plomo modificado (Tesis doctoral),* in Instituto de Ciencia de Materiales. 1994, Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC): Madrid.
48. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
49. *UNE-EN ISO 6507-1:2006. Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: método de ensayo (ISO 6507-1:2005).* 2006, Asociación Española de Certificación y Normalización (AENOR).
50. Zhao, Y.H., et al., *Influence of specimen dimensions and strain measurement methods on tensile stress-strain curves.* Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2009. **525**(1-2): p. 68-77.
51. *UNE-EN ISO 6892-1. Materiales metálicos. Ensayo de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente. (ISO 6892-1:2009).* 2010, Asociación Española de Certificación y Normalización (AENOR).
52. Ashby, M.F., in *Oxide Dispersion Strengthening.* 1969, Gordon and Breach: New York. p. 143.
53. Orowan, E., in *Internal Stress in Metals and Alloys.* 1948, The Institute of Metals: London. p. 451.
54. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments.* Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
55. Sicre-Artalejo, J., et al., *Quantification of hardening in Fe-Mn master alloys prepared by a mechanical alloying process via nanoindentation experiments.* Journal of Materials Research, 2011. **26**(14): p. 1726-1733.
56. Sicre-Artalejo, J., *Obtención de aleaciones maestras mediante molienda mecánica para la modificación de aceros de baja aleación,* in Ciencia e Ing. de Materiales. 2009, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés.

Resultados preliminares

4.1	Microaleación a partir de mezcla de polvos elementales	97
4.2	Microaleación a partir de polvos prealeados mediante molienda mecánica utilizando cera como PCA	98
4.2.1	Optimización del tiempo de molienda	99
4.2.2	Caracterización de los polvos prealeados	105
4.2.3	Caracterización de los materiales consolidados mediante sinterización convencional (1P1S)	106
4.2.4	Caracterización de los materiales consolidados mediante hot pressing	112
4.3	Discusión	117
4.4	Conclusiones parciales.....	118
4.5	Referencias	120

Capítulo 4

En este capítulo se recogen los resultados relativos a las primeras tentativas de alear con niobio a partir de mezcla de polvos elementales y mediante aleación mecánica utilizando cera como agente controlador del proceso

4.1 MICROALEACIÓN A PARTIR DE MEZCLA DE POLVOS ELEMENTALES

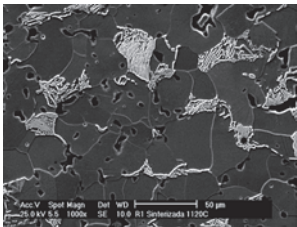
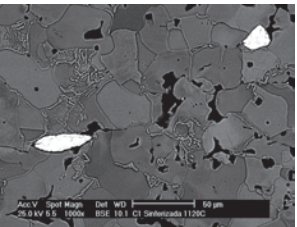
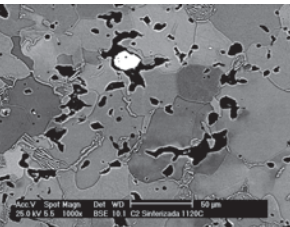
Para comprobar la posibilidad de desarrollar aceros microaleados sinterizados a partir de mezcla de polvos elementales, se escogieron tres composiciones (Tabla IV-1). La primera de ellas, utilizada como referencia, contiene solo hierro y carbono. En las otras dos composiciones el niobio se ha añadido en forma elemental (R+Nb) y directamente en forma de carburos (R+NbC). Las probetas se consolidaron mediante un proceso de sinterización convencional 1P1S, con una presión de compactación de 700 MPa y una temperatura de sinterización de 1120°C.

Tabla IV-1: Composiciones seleccionadas para estudiar la posibilidad de microaleaar a partir de mezcla de polvos elementales. Los porcentajes corresponden a porcentajes en masa.

Nomenclatura	Composición
R (Referencia)	Fe + 0,3% grafito
R+Nb	Fe + 0,2% Nb + 0,3% grafito
R+NbC	Fe + 0,2%NbC + 0,3% grafito

Como se puede observar en las micrografías de la Tabla IV-2, tanto el niobio elemental como el carburo de niobio añadidos en mezcla permanecen aislados en la microestructura y no se ha formado ningún tipo de intercara entre ellos y la matriz de hierro. Además, la porosidad es mayor que en la referencia en ambos aceros, lo que junto a la ausencia de interdifusión de Nb/NbC con la matriz da como resultado una disminución de la dureza aparente.

Tabla IV-2: Micrografías, dureza y porosidad de las probetas preparadas a partir de mezcla de polvos elementales.

Referencia	Referencia + Nb	Referencia + NbC
		
Dureza: 89 HV30 (± 1)	Dureza: 79 HV30 (± 2)	Dureza: 82 HV30 (± 1)
Porosidad: 7,0% ($\pm 0,4$)	Porosidad: 9,6% ($\pm 0,6$)	Porosidad: 8,4% ($\pm 0,5$)

Existen trabajos que avalan la ruta tradicional de mezcla, prensado y sinterización como adecuada para el procesado de este tipo de aceros [1-3]. En principio, el elevado coeficiente de difusión del niobio en hierro (superior incluso al coeficiente de autodifusión del Fe) puede asegurar un elevado grado de homogeneidad en su distribución en la microestructura directamente por difusión en estado sólido durante la sinterización.

Sin embargo, los resultados que se recogen en la Tabla IV-2 constatan que existen otros conceptos prioritarios que determinan la microestructura (y por tanto las propiedades) del producto final:

- La elevada estabilidad térmica de los óxidos del niobio. Aunque la difusividad del niobio sea muy alta, es necesario eliminar la capa de óxido superficial que rodea a los polvos de niobio elemental para que este pueda difundir. Para que esto ocurra a las temperaturas normales de sinterización sería necesario utilizar polvos de niobio con una pureza muy elevada.
- La escasa solubilidad mutua de niobio y carbono en la austenita, menor aún en presencia de un exceso de intersticiales. Tal y como se exponía en el apartado 1.1.4.1 de la introducción, el mayor efecto de la adición de carbono en el diagrama de fases Fe-Nb es la drástica reducción de la solubilidad del niobio en la austenita. En los aceros microaleados convencionales, con un contenido en niobio habitual de 0,05%wt y de carbono inferior al 0,1%wt, calentar a 1200°C es suficiente para la solubilización de los carburos (ver Figura IV-1). Sin embargo, el mayor contenido en Nb y C necesario en aceros sinterizados hace prácticamente imposible la distribución homogénea de los elementos de aleación en la microestructura por difusión en estado sólido a partir de polvos elementales, incluso utilizando elevadas temperaturas de sinterización.

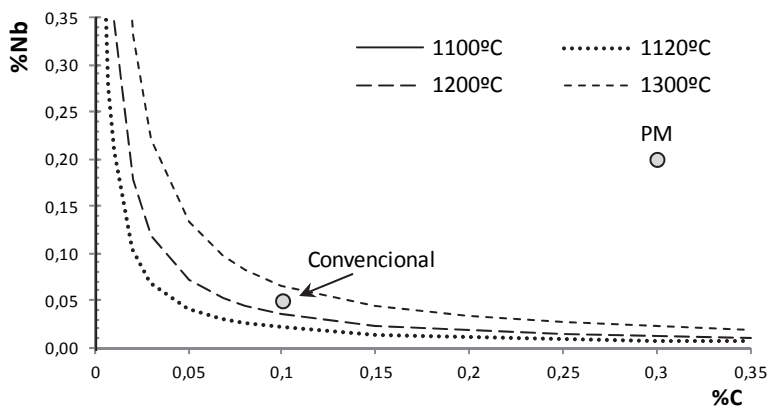


Figura IV-1: Límites de solubilidad mutua de niobio y carbono en austenita calculados a partir de la expresión obtenida en [4]. Convencional: contenidos de niobio y carbono utilizados habitualmente en aceros microaleados convencionales. PM: composición propuesta para la ruta pulvimetalúrgica.

Estas dos cuestiones junto con los resultados obtenidos conducen a la propuesta de la utilización de polvos prealeados como vía de aleación más favorable para microaleaar con niobio en aceros sinterizados.

4.2 MICROALEACIÓN A PARTIR DE POLVOS PREALEADOS MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA UTILIZANDO CERA COMO PCA

Utilizando los mismos contenidos en niobio y carburo de niobio que en el apartado anterior, se procedió a la molienda mecánica en un molino tipo attritor de las distintas composiciones empleando un 0,8%wt de cera como agente controlador del proceso [5-7](Tabla IV-3).

Tabla IV-3: Composiciones utilizadas para microlear mediante molienda mecánica utilizando cera como agente controlador del proceso.

Nomenclatura	Composición molienda	Grafito añadido en mezcla antes de la consolidación	Observaciones
M (Referencia)	Fe	0,3%wt	
M+Nb	Fe+0,2%Nb	0,3%wt	Composición utilizada para la optimización de la molienda mecánica.
M+NbC	Fe+0,2%NbC	0,3%wt	

La optimización de los parámetros del proceso de molienda se realizó utilizando la composición que contiene Nb en forma elemental (Fe+0,2%Nb) y las condiciones obtenidas se aplicaron para moler el resto de composiciones. Los polvos prealeados obtenidos se mezclaron con un 0,3% de grafito como fuente de carbono antes de su consolidación.

4.2.1 Optimización del tiempo de molienda

Para la optimización del tiempo de molienda se fijan todos los parámetros y se extraen muestras de polvo a distintos tiempos. El objetivo es caracterizar las muestras morfológica, dimensional y microestructuralmente para poder establecer el tiempo mínimo de molienda tras el cual el polvo adquiere las características deseadas.

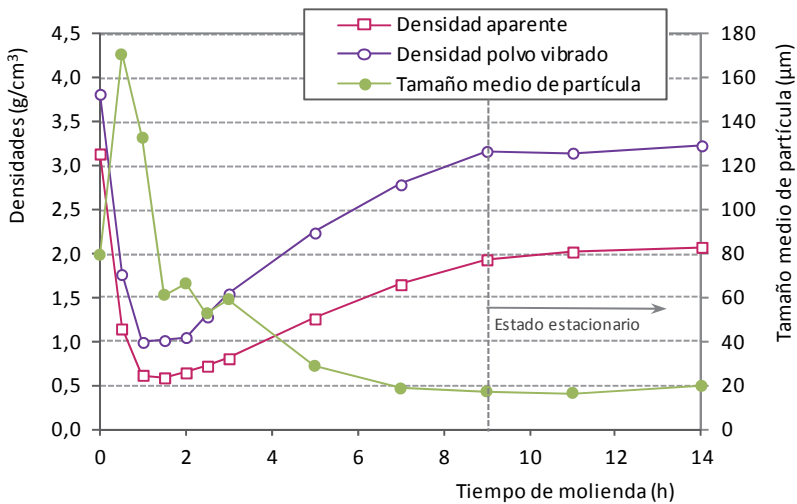


Figura IV-2: Evolución de la densidad aparente, densidad de polvo vibrado y tamaño medio de partícula durante la molienda.

Si se dispone de la cantidad suficiente de polvo, el estudio de la densidad aparente y la densidad de vibrado (Figura IV-2) constituye un método sencillo para evaluar el estadio en el que se encuentra la molienda ya que engloba información sobre el tamaño y la morfología de las partículas a través de la capacidad de empaquetamiento del polvo.

Durante la aleación mecánica, las partículas de polvo experimentan cambios en su tamaño y morfología como consecuencia de los procesos de deformación, soldadura en frío y fractura que tienen lugar. Al comienzo de la molienda los mecanismos predominantes son deformación y soldadura en frío: las partículas se deforman adquiriendo forma de escamas o copos (Figura IV-3) y se sueldan unas con otras dando como resultado un aumento del tamaño medio de partícula (Figura IV-2). Se produce así una reducción de la capacidad de empaquetamiento del polvo y, como consecuencia, disminuyen las densidades aparente y de vibrado.

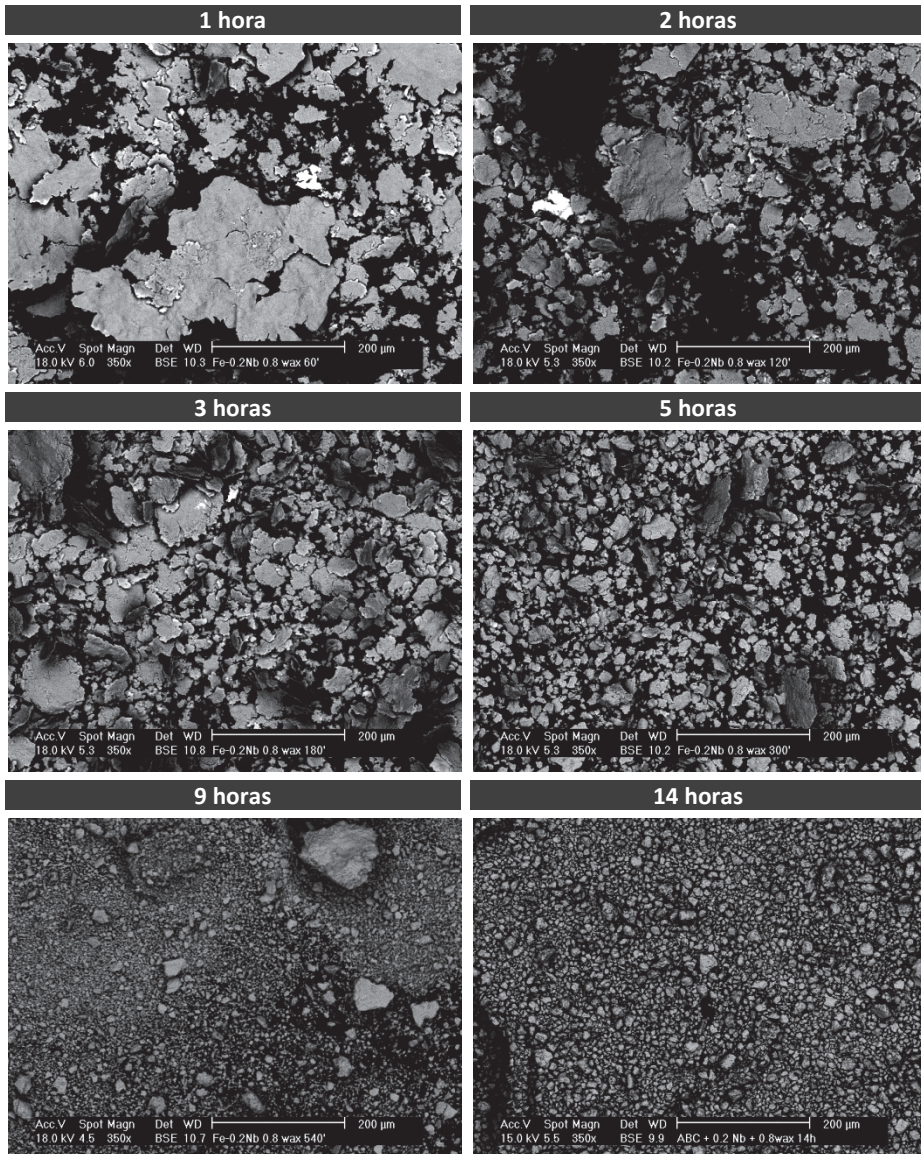


Figura IV-3: Evolución morfológica y dimensional de las partículas de polvo durante la molienda.

Al progresar la molienda, la acritud adquirida por el polvo como resultado de la deformación favorece la fractura frágil de las partículas por encima de la soldadura en frío: las escamas se hacen más pequeñas y el polvo va adquiriendo una forma más equiaxial, disminuye el tamaño medio de partícula y mejora la capacidad de empaquetamiento del polvo produciendo un aumento las densidades aparente y de vibrado. El tiempo de molienda en el que se produce el cambio de tendencia en las densidades es bastante corto (1,5 horas) como consecuencia de la actuación de la cera como agente controlador del proceso: al reducir el efecto de la soldadura en frío, la fractura de las partículas comienza a predominar a tiempos más cortos.

Finalmente, a mayores tiempos de molienda (tras 9 horas), se establece un equilibrio entre los procesos de soldadura en frío y fractura. Los polvos adquieren una forma equiaxial uniforme, el tamaño medio de partícula permanece estable y, por lo tanto, las densidades aparente y de vibrado se mantienen constantes con el tiempo de molienda.

La microestructura de la sección transversal de los polvos (Figura IV-4) muestra un mecanismo de aleación típico de componentes dúctil-dúctil [8, 9]. Durante las primeras horas de molienda los polvos se deforman y comienzan a formar conglomerados de láminas. En las micrografías correspondientes a las 2 y 3 horas de molienda puede apreciarse cómo los polvos de niobio deformados van quedando atrapados entre los de hierro. A medida que progresa la molienda las láminas se van soldando mediante procesos de micro-forja y la acritud adquirida como consecuencia de la deformación deriva en la fractura de los polvos. Como resultado del proceso continuado de soldadura-fractura, el polvo adquiere finalmente una composición homogénea y queda completamente aleado, siendo imposible diferenciar el niobio dentro de su microestructura mediante microscopía electrónica de barrido.

La utilización de cera como agente controlador del proceso dificulta los procesos de soldadura entre las partículas deformadas al quedar adsorbida en la superficie de los polvos, y es necesario prolongar la molienda una vez alcanzado el estado estacionario para asegurar que los polvos resultantes tengan una microestructura homogénea y sean completamente densos. Aunque el tamaño medio de partícula es similar tras 11 horas y 14 horas de molienda, en la sección transversal puede observarse claramente cómo a las 11 horas los polvos están formados a partir de partículas más pequeñas que aún no se han soldado completamente y cuyos bordes son perfectamente visibles. A las 14 horas ya no se observan partículas más pequeñas dentro de los polvos y sólo se aprecian grietas que aparecen como consecuencia de los impactos que tienen lugar durante la molienda.

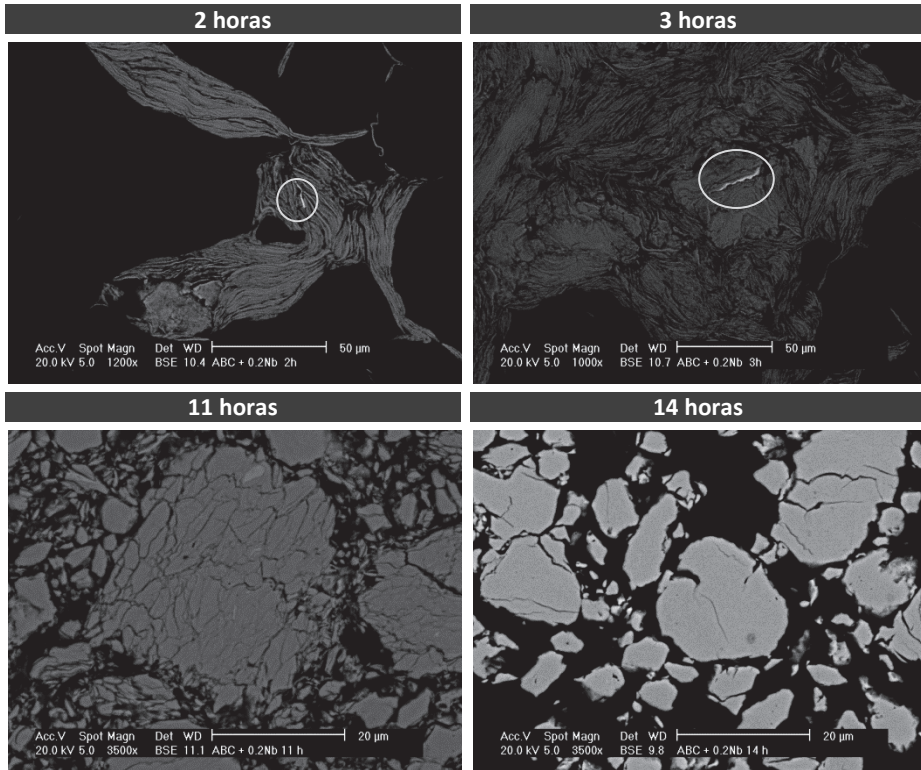


Figura IV-4: Sección transversal de los polvos en función del tiempo de molienda.

Los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X permiten estudiar la formación de la nanoestructura y la evolución de la microdeformación de la red del hierro (Figura IV-5). A medida que se van introduciendo defectos en la red disminuye el número de cuentas (intensidad) y aumenta el ancho de los picos de difracción. El ensanchamiento de los picos es consecuencia de la disminución del tamaño de los granos que difractan y del aumento de la deformación en la red.

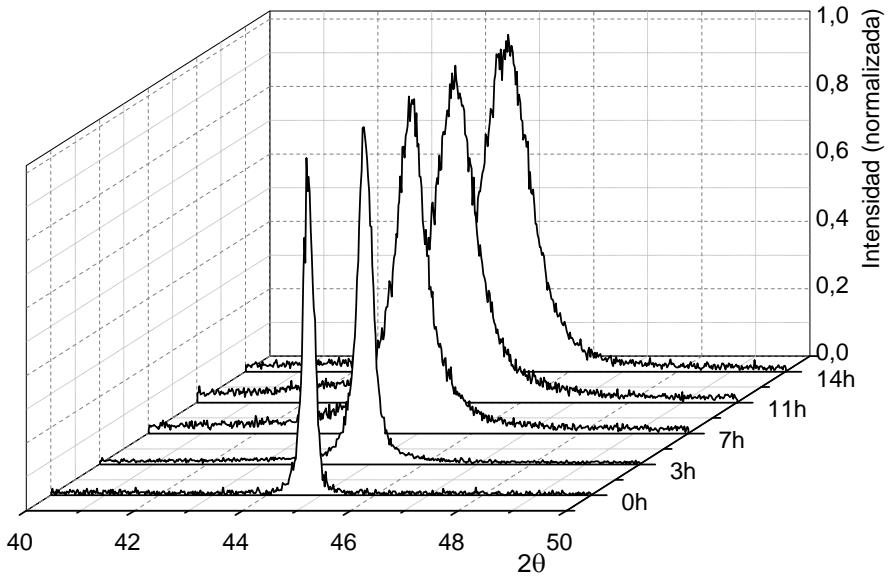


Figura IV-5: Picos de difracción correspondientes al plano (110) de α -Fe de los polvos Fe+0,2%Nb en función del tiempo de molienda. Los picos se han normalizado para poder observar mejor el ensanchamiento a media altura.

En la Figura IV-6 se pueden observar los valores del tamaño de dominio cristalino (TDC) y de la microdeformación en función del tiempo de molienda obtenidos a partir del análisis de los difractogramas mediante el software MAUD®. El TDC muestra una disminución paulatina con el tiempo de molienda hasta llegar a las 7 horas. A partir de entonces su valor permanece aproximadamente constante alrededor de 18 nm. La evolución de la microdeformación muestra una etapa de valor constante (cerca de 10^{-3}) hasta las 5 horas de molienda seguida de un crecimiento rápido. Por encima de las 9 horas el ritmo de crecimiento disminuye, y la curva se va acercando a un máximo.

Al comienzo de la molienda la deformación inducida en el material se acumula en forma de bandas de deformación con una elevada densidad de dislocaciones. Si la deformación continúa, se produce una recombinación/anihilación/reorganización de las dislocaciones que dará lugar a la formación de una estructura de subgranos de tamaño nanométrico (<100nm) [10, 11] (ver apartado 1.3.1). Durante estas primeras etapas de formación de la nanoestructura la microdeformación en la red se debe fundamentalmente a la existencia de defectos en el interior de los granos (dislocaciones y faltas de apilamiento). Este periodo se corresponde aproximadamente con las primeras 5 horas de molienda representadas en la Figura IV-6.

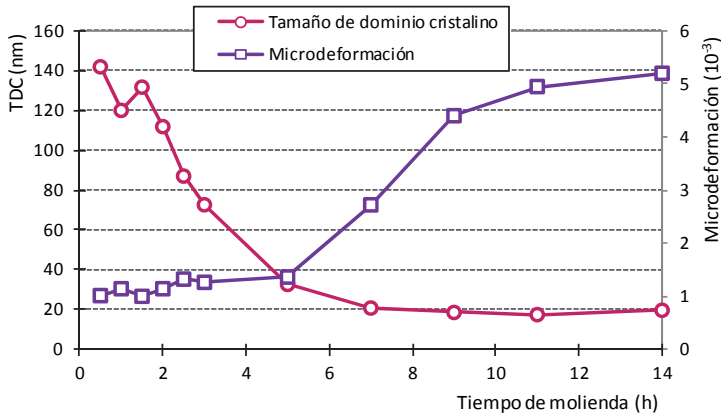


Figura IV-6: Evolución del tamaño de dominio cristalino (TDC) y de la microdeformación durante la molienda.

A medida que disminuye el tamaño de dominio cristalino aumentan los bordes de grano y estos adquieren una mayor importancia en las propiedades de la nanoestructura [10, 12-16]. Llega un momento en que el ratio de aniquilación iguala la tasa de multiplicación de dislocaciones [10]. El interior de los granos de tamaño nanométrico queda prácticamente libre de defectos y el origen de la microdeformación de la estructura cristalina proviene fundamentalmente de tensiones en los bordes de grano. El rol de las dislocaciones se vuelve entonces despreciable y aparecen nuevos mecanismos de deformación, como el deslizamiento y la rotación de los granos [10, 17, 18]. Estos mecanismos, además de hacer que la orientación entre granos vecinos se vuelva aleatoria, permiten aumentar la microdeformación sin que se produzca una variación en el tamaño de dominio cristalino [19]. La energía de deformación almacenada durante la molienda mecánica en forma de defectos en bordes de grano es muy superior a la almacenada vía dislocaciones en un proceso de deformación en frío convencional, pudiendo llegar a valores entre el 30 y 40% de la entalpía de fusión del metal [10].

El cambio en los mecanismos de deformación y en la fuente de las tensiones de la red cristalina se aprecia en la Figura IV-6 a partir de las 5 horas de molienda. Hasta entonces las dislocaciones y defectos surgidos como consecuencia de la deformación eran los responsables de las tensiones internas de la red, generando una microdeformación de aproximadamente 10^{-3} . Una vez que el tamaño de dominio cristalino se hace tan pequeño que los defectos internos son despreciables, los nuevos mecanismos de deformación comienzan a tener lugar y las tensiones provenientes de los bordes de grano son las responsables de un aumento acusado de la microdeformación sin que se produzca una disminución significativa del TDC.

El tamaño de dominio cristalino obtenido tras las 14 horas de molienda, 18 nm, está muy cerca del mínimo alcanzable para el hierro puro mediante molienda mecánica (8 nm) [20]. Aunque la diferencia existente entre ambos sugiere que las dislocaciones todavía juegan cierto papel y que aún es posible una mayor reducción del TDC, a la vista de la evolución observada en la Figura IV-6 los tiempos de molienda requeridos bajo las condiciones impuestas serían muchísimo más largos. Por otro lado, el valor de microdeformación alcanzado, $5.2 \cdot 10^{-3}$, se encuentra dentro de los máximos publicados para el hierro ($4-6 \cdot 10^{-3}$) [12, 21]. La existencia de un máximo en la microdeformación

seguido de relajación a medida que progresa la molienda está ampliamente recogida en la literatura [12, 17, 19, 22], además del hecho de que este máximo no coincide necesariamente con el mínimo TDC [17, 19]. Aumentar los tiempos de molienda para conseguir una mayor reducción del TDC conduciría también a una reducción de la microdeformación. Dado que esta juega un papel importante en la estabilidad térmica de la nanoestructura [23], este hecho no es deseable.

A la vista de todos los resultados obtenidos, el tiempo de molienda bajo las condiciones estudiadas se estableció en 14 horas. En la Tabla IV-4 se recogen las condiciones de molienda utilizadas finalmente para el procesamiento de los polvos prealeados utilizados en este capítulo.

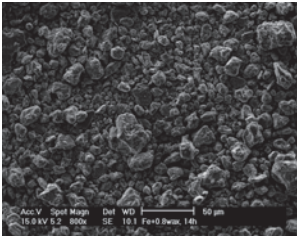
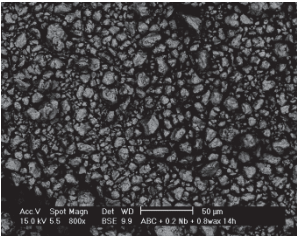
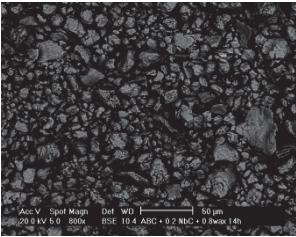
Tabla IV-4: Condiciones de molienda optimizadas utilizando un molino tipo attritor y cera como agente controlador del proceso.

Tipo de molino	Attritor horizontal
Cuerpos moledores	Bolas de 5 mm de diámetro de acero inoxidable 316L
Ratio bolas:polvo	15:1
Velocidad de molienda	700 rpm
Atmósfera de molienda	Argón
Temperatura de molienda	Temperatura ambiente (23-25°C)
Rutina de molienda	1h de molienda efectiva a 700 rpm, 8 min de reposo a 200 rpm
Tiempo de molienda	14 horas
Agente controlador del proceso	0,8%wt cera

4.2.2 Caracterización de los polvos prealeados

En la Tabla IV-5 se resumen las características de los polvos procesados mediante molienda mecánica. Las pequeñas diferencias en la composición junto con la utilización de la cera como agente controlador del proceso de molienda hacen que todos los polvos desarrollen una nanoestructura similar, con un tamaño de dominio cristalino en torno a 20 nm y unos niveles de microdeformación de $5 \cdot 10^{-3}$.

Tabla IV-5: Características de los polvos prealeados mediante molienda mecánica

Fe	Fe + 0,2%wt Nb	Fe + 0,2%wt NbC
		
<p>Φmedio: 16 μm T.D.C.: 21,1 nm Microdef.: $4,9 \cdot 10^{-3}$ %O: 0,307±0,005</p>	<p>Φmedio: 20 μm T.D.C.: 19,5 nm Microdef.: $5,2 \cdot 10^{-3}$ %O: 0,371±0,004</p>	<p>Φmedio: 24 μm T.D.C.: 20,2 nm Microdef.: $5,0 \cdot 10^{-3}$ %O: 0,289±0,005</p>

Las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas están representadas en la Figura IV-7. Todos los polvos poseen una distribución de tamaños similar a la de los polvos de partida (ABC 100.30), simétrica en escala logarítmica, pero centrada en valores más pequeños debido a la fractura de los polvos durante la molienda.

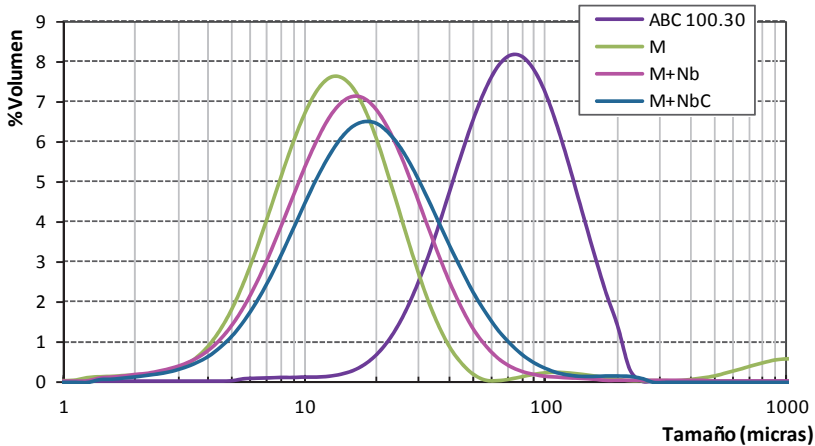


Figura IV-7: Distribución de tamaño de partícula de los polvos de partida (ABC 100.30) y de las tres composiciones procesadas mediante molienda mecánica (M, M+Nb, M+NbC).

4.2.3 Caracterización de los materiales consolidados mediante sinterización convencional (1P1S)

Los polvos obtenidos se compactaron en prensa uniaxial a 700 MPa y se sinterizaron en horno tubular de laboratorio a 1120°C durante 30 minutos en atmósfera reductora controlada ($N_2 + 10\%vol H_2 + 0,1\%vol CH_4$). Para poder compactar los polvos en frío, fue necesario eliminar la acritud adquirida durante la molienda mediante un recocido a 800°C durante 30 minutos en las mismas condiciones que la sinterización.

Las microestructuras de las probetas sinterizadas (Figura IV-8) muestran una reducción importante del tamaño de grano ferrítico en las muestras fabricadas a partir de polvos que han sido molidos mecánicamente. A pesar de haber eliminado toda la acritud del polvo y de haber perdido la nanoestructura con el recocido previo a la compactación, el menor tamaño de grano inicial permite obtener un menor tamaño de grano tras la sinterización. Pero también se observa cierta reducción de tamaño de grano en las muestras que contienen niobio (M+Nb y M+NbC) con respecto al acero de referencia molido (M) que sólo puede atribuirse a la presencia de este elemento en la composición.

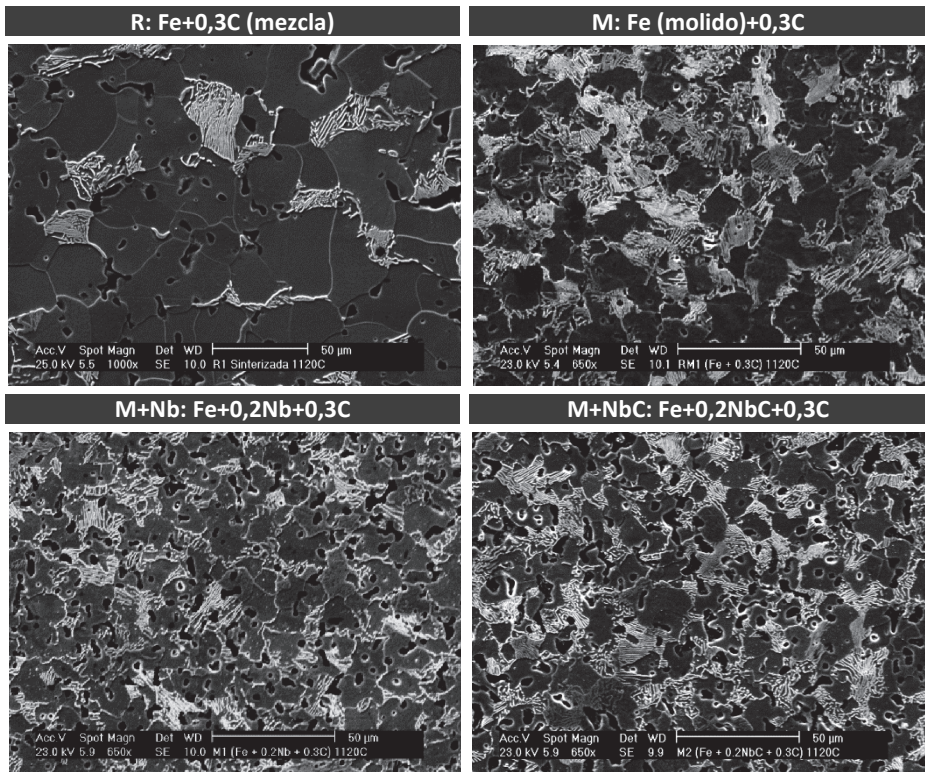


Figura IV-8: Micrografías de los materiales obtenidos tras la sinterización a 1120°C.

El mayor problema que presentan los materiales fabricados a partir de molienda mecánica es su elevada porosidad. Incluso después del recocido la compresibilidad de estos polvos sigue siendo muy baja, lo que implica que la densidad en verde de los compactos obtenidos tras la compactación uniaxial (83%) es muy inferior a la obtenida con los polvos atomizados de referencia (91%). La densidad del compacto en verde limita en gran medida la densidad que se puede obtener en el sinterizado, sobre todo en un proceso de sinterización sin asistencia de presión. Como consecuencia, la elevada porosidad remanente tras la sinterización en las muestras M, M+Nb y M+NbC perjudica en gran medida a las propiedades mecánicas.

	Probetas sinterizadas a 1120°C (1P1S)					
	R	R+Nb	R+NbC	M	M+Nb	M+NbC
$\rho_{\text{verde}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7,15±0,06	7,16±0,09	7,13±0,05	-	6,54±0,01	6,49±0,01
$\rho_{\text{verde}} \text{ (%)}$	91%	91%	91%	-	83%	83%
$\Delta_{\text{dimensional}} \text{ (%)}$	-0,5%	-0,6%	-1,0%	-	-1,1%	-0,9%
$\Delta_{\text{masa}} \text{ (%)}$	0%	-0,1%	0%	-	-0,6%	-0,5%
Porosidad (%)	7%	9,5%	8,3%	10,4%	13,5%	16,8%
%C	0,280 ±0,01	-	-	0,330 ±0,04	0,438 ±0,01	0,492 ±0,01
HV30	89,1±0,9	78,9±1,6	82,1±0,7	115,0±2,0	90,9±0,5	84,7±0,7
$\sigma_R \text{ (MPa)}$	267±23	-	-	312±32	323±25	299±28
$\epsilon_R \text{ (%)}$	5,0±1,0	-	-	1,9±0,2	2,3±0,7	1,2±0,4

Tabla IV-6: Propiedades de las probetas fabricadas mediante 1P1S a 1120°C. R: mezcla de polvos elementales. M: molienda.

En la Figura IV-9 aparecen representados los valores de dureza aparente en función de la porosidad. Es evidente que hay una relación inversamente proporcional entre la dureza y la porosidad, de manera que en las muestras M+Nb y M+NbC, con una porosidad muy elevada, la reducción en el tamaño de grano no conduce a un aumento de la dureza. Sí se puede apreciar el impacto del tamaño de grano al comparar las muestras R y M (ambas con la misma composición). Las diferencias de porosidad entre las muestras M, M+Nb y M+NbC pueden explicarse por la diferente compresibilidad de los polvos: los polvos de partida de las muestras que contienen niobio están endurecidos por solución sólida o por dispersión de carburos, lo que reduce su compresibilidad y la densidad en verde de los compactos. También es consecuencia de la porosidad la disminución de la deformación a rotura en el ensayo de tracción, además de generar mucha dispersión en los resultados.

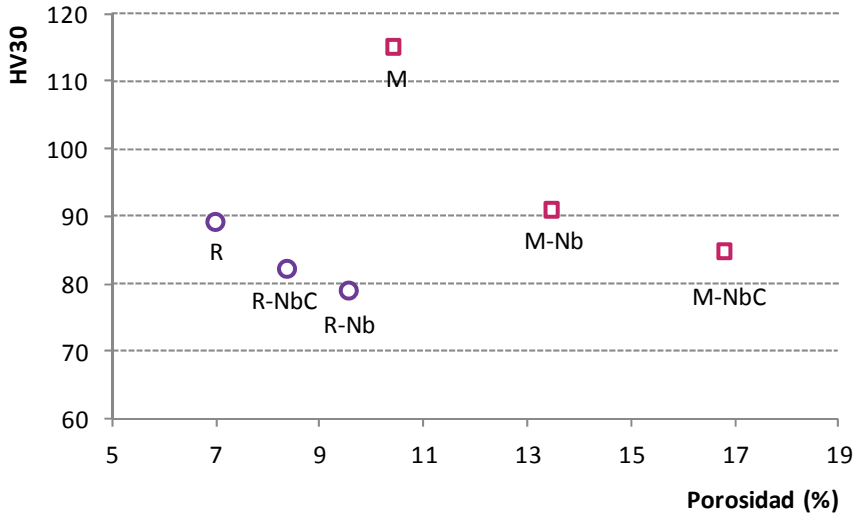


Figura IV-9: Dureza aparente (HV30) vs. Porosidad (%) de los materiales sinterizados a 1120°C.

Macrocópicamente los cuatro materiales ensayados a tracción presentan una fractura frágil, sin presencia de cuello de estricción, característica de materiales porosos. Sin embargo, el micromecanismo de fractura dominante es fractura dúctil de los cuellos de sinterización, caracterizada por la coalescencia de microvacíos y la formación de aristas de deformación (Figura IV-10). Las diferencias existentes entre la muestra fabricada a partir de mezcla de polvos atomizados (R) y las muestras fabricadas a partir de polvos molidos (M+x) se deben fundamentalmente a la diferencia de tamaño de partícula inicial y al tamaño y cantidad de la porosidad. Al ser menor el tamaño de los polvos molidos mecánicamente también lo son el tamaño de la porosidad y el tamaño de los cuellos que se han formado entre las partículas. Por eso se ve una mayor cantidad de aristas de deformación en las muestras procedentes de la molienda.

El hecho de que en los materiales procedentes de molienda (M+x) la porosidad sea redondeada y de que el micromecanismo predominante de fractura sea dúctil indica que los cuellos que se han formado durante la sinterización son resistentes y que, por tanto, la sinterización se ha producido correctamente. Es la porosidad primaria, heredada del proceso de compactación, la que está determinando el comportamiento del material.

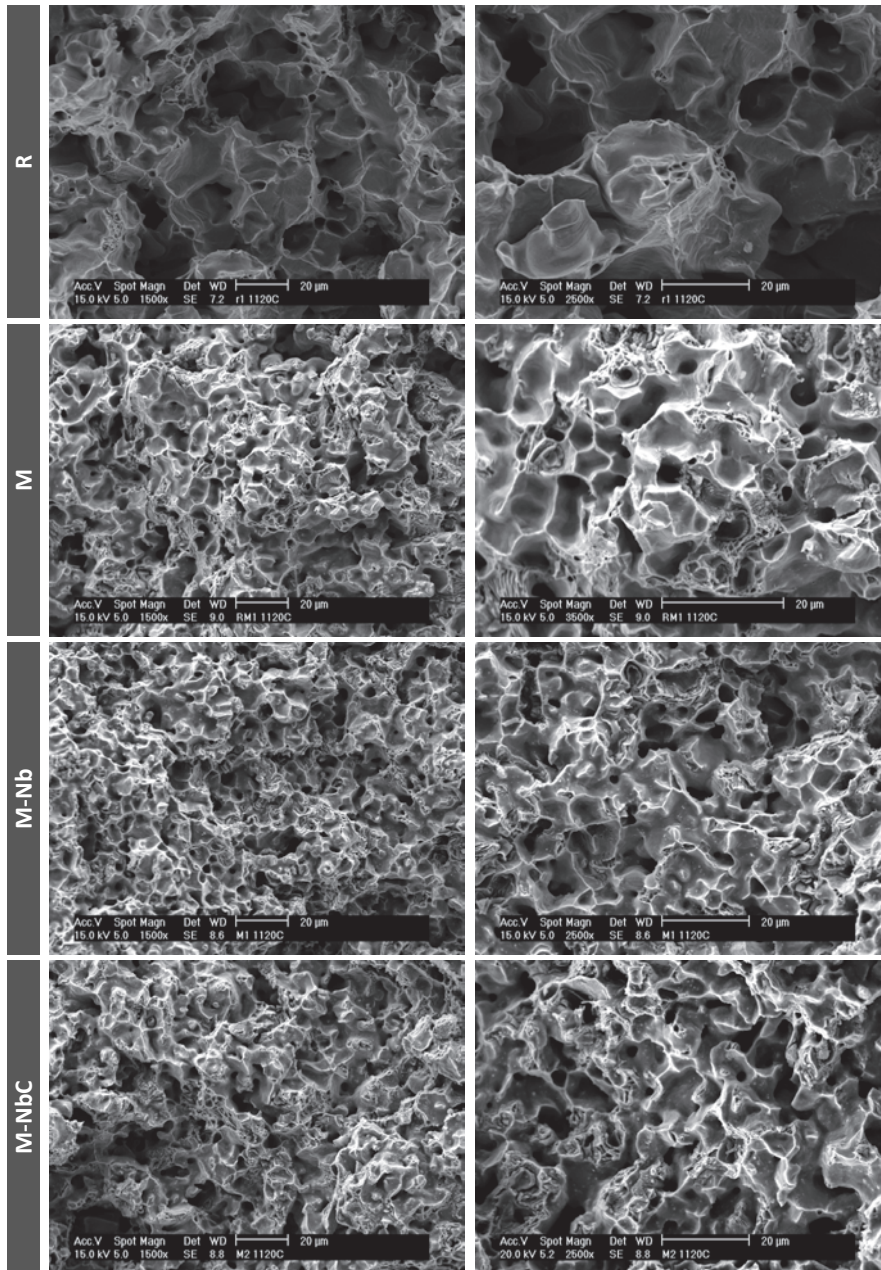


Figura IV-10: Superficie de fractura de las probetas ensayadas a tracción de los materiales sinterizados a 1120°C.

En este punto conviene preguntarse si el niobio elemental añadido a los polvos M+Nb durante la molienda mecánica ha reaccionado con el carbono durante la sinterización para formar NbC tal y como se esperaba. La Figura IV-11 representa el espectro de XPS de la región Nb 3d del material fabricado a partir de los polvos M+Nb. El pico Nb 3d es un doblete con una separación de 2,6 eV. El espectro muestra que el niobio presente en el

material corresponde fundamentalmente a NbC, que presenta un pico centrado en 204,45eV. También hay presentes menores cantidades de óxidos de niobio, en la forma de Nb₂O₅ (centrado en 207,7 eV) y NbO₂ (centrado en 206,7 eV). De acuerdo con [24], Nb₂O₅ es el óxido que ya está presente en los polvos de Nb de partida, mientras que NbO₂ es el óxido que se desarrolla preferencialmente durante el proceso de molienda. La presencia de pequeños óxidos bien distribuidos en la microestructura no tiene por qué ser perjudicial, puesto que pueden contribuir al control del tamaño de grano mediante *particle pinning*. No hay evidencia de la presencia de niobio metálico (Nb⁰) en el material, lo que indica que todo el niobio elemental añadido ha reaccionado con el carbono para formar NbC tal y como se esperaba, o bien con oxígeno en una menor medida.

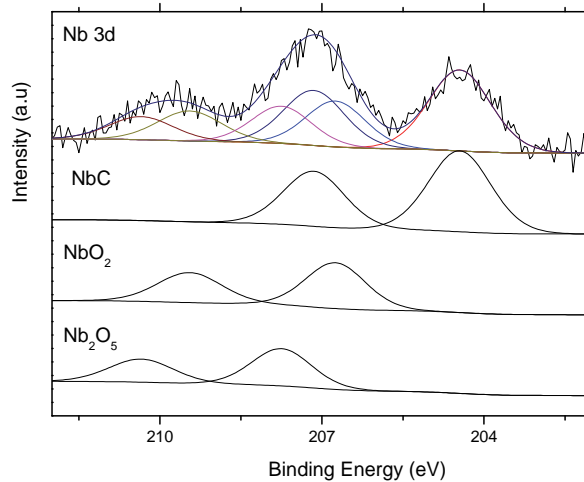


Figura IV-11: Espectro XPS de la región Nb 3d del material M-Nb sinterizado a 1120°C.

A pesar de que esta técnica es excelente para la comprobación de la formación de los carburos, la consecución de las condiciones de ultra alto vacío no es sencilla cuando se trata de caracterizar materiales porosos. Es mucho más fácil la utilización de difracción de rayos-X, pero no es posible detectar cantidades tan pequeñas de carburos. Por ese motivo se preparó una muestra en las mismas condiciones que M+Nb (mismos procesos de molienda y consolidación) pero con un 1% en masa de niobio. Los resultados (Figura IV-12) muestran que todo el niobio se ha convertido en NbC (picos a 34,7° y 40,3°). El pequeño pico que aparece en 37,5° puede asociarse con NbO₂. En este caso, no se ha detectado Nb₂O₅, lo que indica que la cantidad de óxidos heredados del polvo de niobio de partida es relativamente pequeña.

Puesto que los resultados obtenidos mediante difracción de rayos-X se corresponden con los observados mediante XPS, en posteriores capítulos se utilizará este método de comprobación de formación de carburos, utilizando incluso un mayor contenido en niobio (3%) para facilitar la detección e identificación de los picos de difracción.

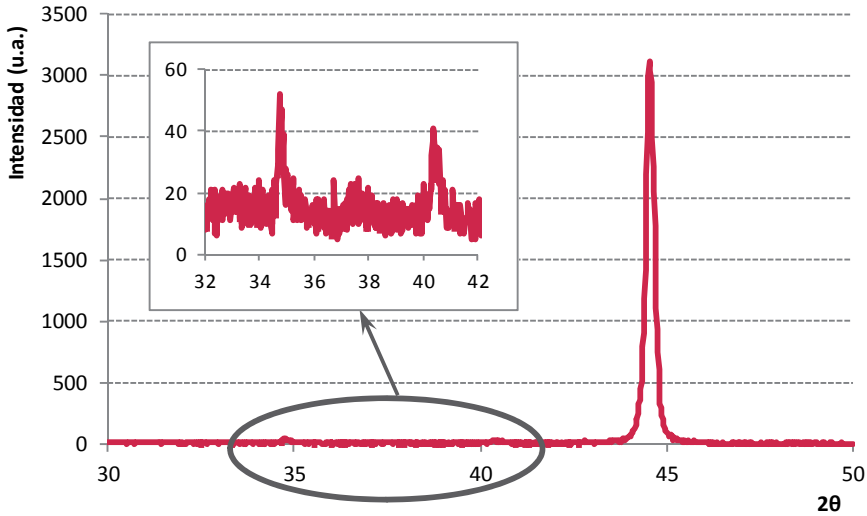


Figura IV-12: Formación de los carburos de niobio durante la sinterización en el material con un 1%Nb. Difracción de rayos-X [25].

4.2.4 Caracterización de los materiales consolidados mediante hot pressing.

Para poder mejorar el comportamiento del material se plantea el uso de técnicas de consolidación que ejerzan presión y temperatura simultáneamente. De esta forma, los polvos procesados mediante aleación mecánica se consolidaron mediante hot pressing tal y como se detalló en el capítulo 3.

Las probetas sinterizadas mediante hot pressing muestran una disminución del tamaño de grano como consecuencia de la utilización de menor temperatura y tiempo de sinterización, además de una reducción importante de la porosidad debido a la aplicación de presión durante la sinterización (Figura IV-13). Pero además es evidente que en las probetas fabricadas con polvos provenientes de molienda mecánica la fracción de perlita es mucho mayor.

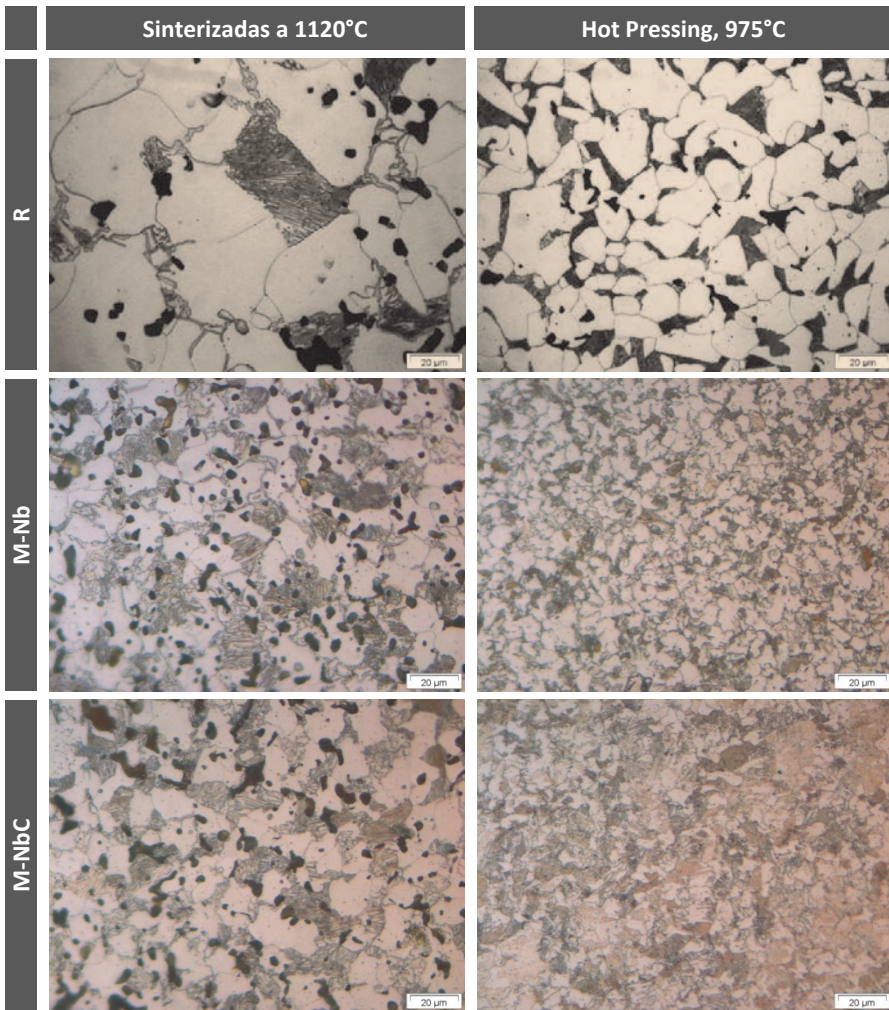


Figura IV-13: Comparación de las microestructuras obtenidas mediante sinterización 1P1S a 1120°C y hot pressing a 975°C.

Los datos relativos al contenido en carbono que aparecen en la Tabla IV-6 y en la Tabla IV-7 indican que en las muestras M+x sinterizadas mediante hot pressing el contenido en carbono es muy superior. Aunque parte de ese carbono puede deberse a contaminación por los moldes de grafito (en prácticamente todos los materiales sinterizados mediante hot pressing existe una ligera ganancia de masa), la mayor parte ha de venir de la cera utilizada como agente controlador del proceso de molienda.

	Probetas sinterizadas mediante Hot Pressing					
	900°C			975°C		
	R	M-Nb	M-NbC	R	M-Nb	M-NbC
ρ_{verde} (g/cm ³)	7,14±0,01	6,49±0,03	6,37±0,05	7,02±0,05	6,50±0,02	6,37±0,01
ρ_{verde} (%)	91%	83%	81%	90%	83%	81%
Δ dimensional (%)	-5,4%	-10,8%	-13,3%	-7,4%	-13,5%	-16,6%
Δ masa (%)	0%	+0,1%	+0,1%	+0,1%	+0,1%	+0,1%
Porosidad (%)				6,2%	8,8%	7%
%C	0,276 ±0,002	0,711 ±0,040	0,788 ±0,060	0,349 ±0,020	0,728 ±0,004	0,836 ±0,009
HV30				100,7±1,5	207,2±4,7	248,3±1,8
σ_R (MPa)	291±5	634±8	720±3	358±11	744±19	820±15
ϵ_R (%)	8,8±1,2	1,4±0,3	2,1±0,05	4,2±0,6	2,4±0,6	3,5±0,5

Tabla IV-7: Propiedades de las probetas fabricadas mediante hot pressing.

Si bien parte de la cera se ha podido eliminar por descomposición durante el recocido (fundamentalmente la que quedaba libre o estaba adsorbida en la superficie de los polvos), la gran mayoría ha quedado incorporada en el polvo como consecuencia de los procesos de soldadura que tienen lugar durante la molienda mecánica. La Figura IV-14 muestra como tras el recocido ya se ha formado perlita en los polvos utilizando la cera como fuente de carbono. Este es posiblemente el motivo de la baja compresibilidad de los polvos incluso después de la eliminación de la acritud de la molienda después del recocido.

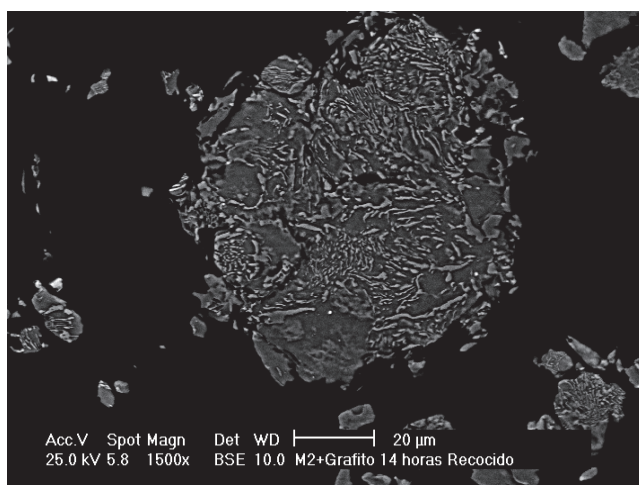


Figura IV-14: Micrografía del polvo M-NbC después del recocido.

La diferencia en el contenido en carbono entre las probetas sinterizadas mediante 1P1S y las probetas sinterizadas mediante hot pressing ha de deberse entonces a la descarburación que se produce como consecuencia de la reducción carbotérmica ($\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{Me} + \text{CO}$) que tiene lugar durante la sinterización [26-28]. Durante la

sinterización 1P1S, los gases producidos durante la reducción de los polvos son liberados a la atmósfera generando pérdida de carbono en la composición. Al ser el contenido en oxígeno muy elevado en los polvos provenientes de la molienda, esto genera una pérdida de masa importante (ver Tabla IV-6). En los compactos procesados por hot pressing, la presión ejercida durante la sinterización impide en cierta medida la desgasificación, lo cual influirá negativamente en la calidad de los contactos que se establecen entre las partículas e impedirá la densificación total del material, ya que siempre quedarán gases ocluidos en poros internos.

Aunque podría pensarse en utilizar la cera directamente como fuente de carbono durante la sinterización, el contenido final de carbono en las distintas piezas sinterizadas es muy disperso, teniendo en cuenta que todas han tenido el mismo procesado y que no hay una relación directa con el contenido en oxígeno inicial ni con el tamaño medio de partícula. Por tanto, es difícil controlar la composición final utilizando la cera como fuente de carbono.

A la vista de los resultados obtenidos es evidente que la utilización de cera como agente controlador del proceso no es adecuada para el procesado de aleaciones en las que el contenido en carbono es crítico. Esto no significa que no lo sea en otros casos, como para la reducción del tamaño medio de partícula de polvos relativamente frágiles [7] o para la generación de una corteza nanoestructurada en polvos metálicos mediante molienda de baja energía [29, 30]. La cera actúa entonces evitando la soldadura y reduce en gran medida los tiempos de molienda, pudiendo eliminarse en un tratamiento térmico posterior. Pero si lo que se pretende con la molienda es alear mecánicamente es imprescindible que se produzca soldadura entre las distintas partículas de polvo y hay necesariamente que llevar el proceso de molienda hasta ese estadio. Es, por tanto, inevitable que quede cera atrapada en el interior de los polvos.

Es evidente que la utilización de una técnica de sinterización asistida por presión ha permitido mejorar la densificación de los compactos fabricados a partir de polvos molidos, como ponen de manifiesto los valores de variación dimensional y densidad de la Tabla IV-7. Sin embargo, hay que tener en cuenta que densificación no implica necesariamente consolidación o cohesión entre las partículas.

La Figura IV-15 muestra la superficie de fractura del material M+Nb tras ser consolidado a 900°C. En la zona inferior izquierda puede apreciarse toda una región en la que las partículas iniciales de polvo son perfectamente distinguibles y no se ha establecido ningún tipo de contacto entre ellas. En el resto de la superficie de fractura, el micromecanismo dominante es fractura dúctil en los cuellos de sinterización, que son en general de pequeño tamaño. Aunque este hecho también se produce en el material M+NbC consolidado a la misma temperatura (Figura IV-16), lo hace en mucha menor medida. La diferencia en el contenido en oxígeno de los polvos de partida (muy superior en M+Nb) puede explicar la diferencia en la calidad de los contactos establecidos durante la sinterización.

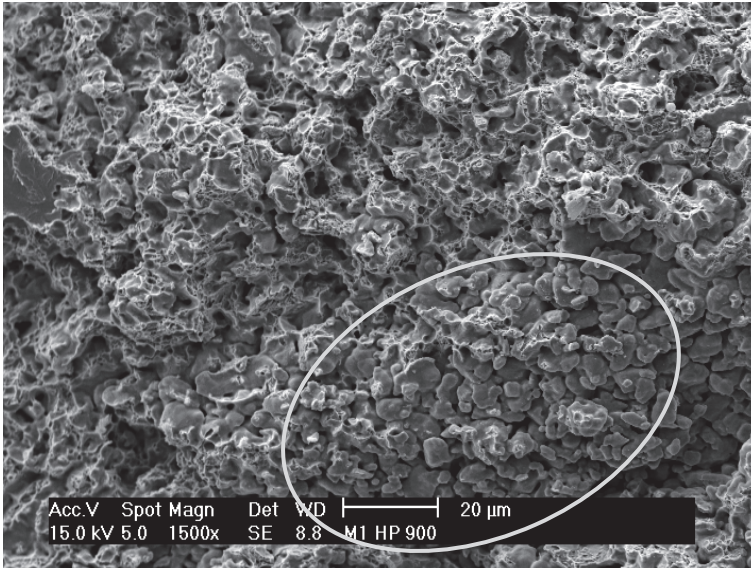


Figura IV-15: Superficie de fractura del material M+Nb procesado mediante hot pressing a 900°C. En la parte inferior derecha puede apreciarse una zona donde no se ha producido ningún tipo de contacto entre las partículas durante la sinterización.

A 975°C todos los materiales están perfectamente consolidados, sin que se puedan apreciar en ningún caso las partículas iniciales de polvo en la superficie de fractura (Figura IV-16). Mientras que en los materiales R y M+Nb el micromecanismo de fractura dominante es fundamentalmente dúctil, en M+NbC aparecen grandes zonas de clivaje en más del 50% de la superficie de fractura, lo cual es razonable teniendo en cuenta que su microestructura está formada casi en su totalidad por perlita fina.

En general, esta técnica de sinterización ha conseguido mejorar la densidad y la consolidación de los materiales fabricados a partir de polvos molidos con baja compresibilidad, pero tiene al menos dos desventajas:

- i. La necesidad de una preforma que implica el recocido de los polvos para su compactación hace que se pierda la nanoestructura conseguida durante la molienda mecánica, con lo que se pierden parte de los beneficios de aleación mediante esta técnica.
- ii. La aplicación de presión desde el comienzo de la consolidación impide la desgasificación del compacto, con lo que se empeorará la calidad de los contactos y siempre quedará porosidad remanente.

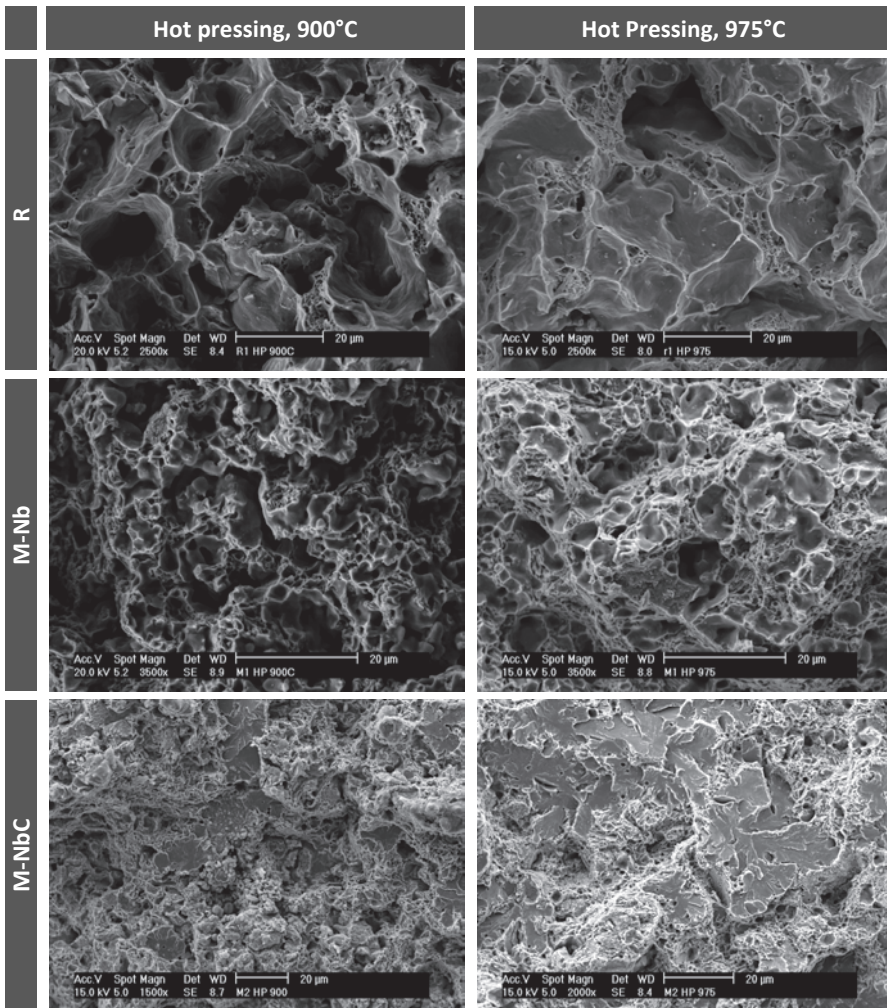


Figura IV-16: Superficie de fractura de los materiales sinterizados mediante hot pressing a 900°C (izquierda) y a 975°C (derecha).

4.3 DISCUSIÓN

En los aceros microaleados convencionales, la clave para el efecto tan pronunciado del niobio en la microestructura está en la precipitación inducida por deformación (que hace que los precipitados nucleen y lo hagan justo donde son necesarios) y en el pequeño tamaño de los precipitados que se forman.

Ya se ha comentado que para que se produzca la precipitación de los carburos de niobio en la austenita en ausencia de deformación es necesario aumentar la supersaturación, ya que en caso contrario la lenta cinética de precipitación requeriría tiempos muy largos de tratamiento térmico. Más aún, es necesario que los carburos que se formen sean capaces de inhibir o al menos limitar el crecimiento de la austenita. Tal y como se expone en el capítulo de antecedentes, hay una relación directamente proporcional entre el tamaño

de los precipitados y la fracción en volumen necesaria para inhibir el crecimiento de grano. Al no conocer el tamaño de los carburos que se forman, ¿cómo saber la cantidad de Nb/NbC que hay que añadir para controlar el crecimiento de grano? También si el mecanismo de control de tamaño de grano es mediante arrastre de solutos, existe una relación entre la concentración de soluto (contenido en niobio) y la velocidad de migración del borde de grano.

Es por tanto interesante realizar un estudio de la estabilidad térmica de la nanoestructura de los polvos de partida en función del contenido en Nb/NbC para conocer cómo y en qué medida se está actuando sobre el control del tamaño de grano.

4.4 CONCLUSIONES PARCIALES

I. Relativas a la microaleación mediante la mezcla de polvos elementales.

- A la vista de los resultados obtenidos, ni el niobio ni el carburo de niobio añadidos en mezcla difunden en la matriz de hierro, ni generan ningún tipo de intercara. Teniendo en cuenta los límites de solubilidad mutua de Nb y C en la austenita es poco probable que se produzca difusión a las temperaturas habituales de sinterización.

II. Relativas a la optimización del tiempo de molienda utilizando cera como PCA.

- La utilización de la densidad aparente o de la densidad de polvo vibrado es un método eficaz para determinar cuáles son los mecanismos predominantes que tienen lugar durante la molienda. Atendiendo a los resultados, es posible establecer 3 etapas:
 - Etapa I (hasta 1,5 horas): predominio de deformación y soldadura en frío.
 - Etapa II (entre 1,5h y 9h): predominio de fractura.
 - Etapa III (a partir de 9h): estado estacionario, equilibrio entre soldadura en frío y fractura.
- El análisis de los picos de difracción permite monitorizar la formación y la evolución de la nanoestructura durante la molienda. Tras 5 horas de molienda efectiva, el tamaño de dominio cristalino se estabiliza alrededor de 18nm. El cambio en el modo de microdeformación (de dislocaciones a tensiones en borde de grano) se produce a partir de las 5 horas de molienda: se produce en primer lugar un aumento acusado de la microdeformación y posteriormente un acercamiento un máximo (alrededor de $5 \cdot 10^{-3}$ tras 14 horas de molienda).
- Teniendo en cuenta todos los resultados obtenidos, el tiempo de molienda en las condiciones prefijadas se estableció en 14 horas. El polvo obtenido de esta forma tiene una morfología regular y una composición uniforme, la distribución de tamaño de partícula es similar a la inicial pero de menor tamaño, y el TDC y la microdeformación se encuentran cerca del mínimo y el máximo alcanzables respectivamente.

III. Relativas a la caracterización de las tres composiciones molidas.

- La pequeña cantidad de elementos de aleación (Nb o NbC) añadidos junto con el efecto de la cera hace que las características de los polvos de las diferentes composiciones sean muy similares.

IV. Relativas a la consolidación mediante 1P1S a 1120°C.

- Las microestructuras obtenidas tras la sinterización muestran una reducción del tamaño de grano como consecuencia tanto de la utilización de polvos procesados mediante molienda como por la presencia de Nb/NbC en la composición. Sin embargo, la baja densidad de los sinterizados impide que esa reducción en el tamaño de grano conduzca a una mejora de las propiedades mecánicas.
- La baja compresibilidad de los polvos molidos de partida hace que la porosidad de los sinterizados sea muy elevada, habiendo además mucha dispersión entre los distintos materiales. Para poder comparar bien el efecto de la composición en las propiedades es necesaria la utilización de técnicas de sinterización asistida por presión que permitan obtener valores de porosidad similares en las distintas composiciones.
- Todo el niobio añadido de forma elemental durante la molienda se ha combinado con carbono (y en menor medida con oxígeno) durante la sinterización. No existe constancia de la presencia de niobio libre o en solución sólida en el material sinterizado.

V. Relativas a la utilización de cera como agente controlador del proceso.

- Los resultados muestran que si bien parte de la cera se ha podido eliminar por descomposición, la mayor parte se ha incorporado al polvo durante la molienda y se ha convertido en una fuente de carbono tras los tratamientos térmicos. La presencia de perlita en los polvos tras el recocido es una causa más de su baja compresibilidad.
- Las diferencias observadas entre los contenidos de carbono de las probetas sinterizadas mediante 1P1S y hot pressing se debe fundamentalmente a descarburación por reducción carbotérmica. Las pérdidas de carbono en las probetas sinterizadas a 1120°C son elevadas como consecuencia del alto contenido en oxígeno de los polvos.
- La utilización de cera como PCA durante la molienda dificulta el control de la composición final del acero al actuar como fuente de carbono. Este hecho hace necesaria una búsqueda de un PCA alternativo más adecuado para el procesamiento de este sistema de aleación.

VI. Relativas a la consolidación mediante hot pressing inductivo.

- A la hora de utilizar técnicas de sinterización asistida por presión es necesario tener en cuenta que una elevada densificación no implica necesariamente una correcta consolidación. Para determinar los parámetros de sinterización (fundamentalmente la temperatura) habrá que tener en cuenta, además de la homogeneidad microestructural y la elevada densidad, la formación de contactos resistentes entre las partículas.
- La utilización de esta técnica de sinterización, aunque conduce a una elevada densidad y a una buena cohesión entre las partículas, presenta dos inconvenientes: la necesidad de utilizar una preforma (que implica tener que

recocer los polvos) y la aplicación de la presión durante todo el proceso de sinterización (que dificulta la desgasificación).

4.5 REFERENCIAS

1. Orban, M. and A. Palfalvi. *Some aspects of the structural sintered steels of an increased mechanical resistance obtained by microalloying*. in *Euro PM2001*. 2001. Nice, France: EPMA.
2. Orban, M. and A. Palfalvi. *On the application of microalloying technique to the sintered HSLA steels production*. in *RoPM 2000*. 2000. Cluj-Napoca, Romania.
3. Orban, M. *Sintered structural steels microalloyed with niobium and titanium*. in *PM2Tec 2002, World Conference of Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2002. Orlando, U.S.A.: MPIF, Metal Powder Industries Federation.
4. Palmiere, E.J., C.I. Garcia, and A.J. Deardo, *Compositional and microstructural changes which attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium*. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 1994. **25**(2): p. 277-286.
5. Fogagnolo, J.B., et al., *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2003. **342**(1-2): p. 131-143.
6. Amador, D.R. and J.M. Torralba, *Morphological and microstructural characterisation of low-alloying Fe powder obtained by mechanical attrition*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003. **143**: p. 776-780.
7. Bolzoni, L., et al., *Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders*. *Materials Chemistry and Physics*, 2012. **131**(3): p. 672-679.
8. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. *Progress in Materials Science*, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
9. Benjamin, J.S. and T.E. Volin, *Mechanism of mechanical alloying*. *Metallurgical Transactions*, 1974. **5**(8): p. 1929-1934.
10. Fecht, H.J., *Nanostructure formation by mechanical attrition*. *Nanostructured Materials*, 1995. **6**(1-4): p. 33-42.
11. Fecht, H.J., *Nanophase materials by mechanical attrition: Synthesis and characterization*. *Nanophase Materials: Synthesis - Properties - Applications*, 1994. **260**: p. 125-144.
12. Zhao, Y.H., H.W. Sheng, and K. Lu, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*. *Acta Materialia*, 2001. **49**(2): p. 365-375.
13. Gleiter, H., *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*. *Acta Materialia*, 2000. **48**: p. 1-29.
14. Valiev, R.Z., M.Y. Murashkin, and I.P. Semenova, *Grain Boundaries and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Metals*. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2010. **41A**(4): p. 816-822.
15. Padmanabhan, K.A., *Mechanical properties of nanostructured materials*. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2001. **304**: p. 200-205.
16. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *Application of Mossbauer spectroscopy in the characterization of nanostructured materials*. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 1998. **248**(1-2): p. 212-220.

17. Koch, C.C., *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 13-22.
18. Mohamed, F.A. and H. Yang, *Deformation Mechanisms in Nanocrystalline Materials*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2010. **41A**(4): p. 823-837.
19. Oleszak, D. and P.H. Shingu, *Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(6): p. 2975-2980.
20. Mohamed, F.A. and Y.W. Xun, *Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **354**(1-2): p. 133-139.
21. Tian, H.H. and M. Atzmon, *Kinetics of microstructure evolution in nanocrystalline Fe powder during mechanical attrition*. Acta Materialia, 1999. **47**(4): p. 1255-1261.
22. Martinez-Blanco, D., et al., *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2008. **20**(33).
23. Molinari, A., et al., *Role of lattice strain on thermal stability of a nanocrystalline FeMo alloy*. Acta Materialia, 2010. **58**(3): p. 963-966.
24. Marques, M.T., et al., *XRD, XPS and SEM characterisation of Cu-NbC nanocomposite produced by mechanical alloying*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **109**(1): p. 174-180.
25. *Ficha JCPDS No. 38-1364 (1999) correspondiente a NbC*. International Centre for Diffraction Data.
26. Danninger, H. and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 49-55.
27. Danninger, H., et al., *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. **2**(3): p. 125-140.
28. Kremel, S., H. Danninger, and Y. Yu, *Effect of sintering conditions on particle contacts and mechanical properties of PM steels prepared from 3%Cr prealloyed powder*. Powder Metallurgy Progress, 2002. **2**(4): p. 211-221.
29. Ameyama, K. and H. Fujiwara, *Creation of Harmonic Structure Materials with Outstanding Mechanical Properties*. Materials Science Forum, 2012. **706-709**: p. 9-1616.
30. Fujiwara, H., et al., *Effects of Nano/Meso Harmonic Microstructure on Mechanical Properties in Austenitic Stainless Steel Produced by MM/HRS Process*, in *Thermec 2009, Pts 1-4*, T. Chandra, et al., Editors. 2010, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 1790-1795.

*Estabilidad térmica de la nanoestructura
en función del contenido en Nb/NbC*

5.1	Condiciones de molienda	127
5.2	Estudio de la estabilidad térmica de la nanoestructura.....	127
5.3	Conclusiones	134
5.4	Referencias	135

Capítulo 5

En los aceros microaleados convencionales, el proceso de acondicionamiento de la austenita no comienza hasta que no se realizan los tratamientos termomecánicos. No importa la microestructura de partida ni su evolución durante la primera parte del tratamiento térmico (calentamiento hasta temperatura de disolución de carbonitruros), puesto que el control del tamaño de grano austenítico no se lleva a cabo hasta que no empiezan los procesos de deformación en caliente y recrystalización de la austenita.

Sin embargo, en el procesado de estos aceros por la vía pulvimetalúrgica, la microestructura de los polvos de partida y su evolución es fundamental durante todo el ciclo térmico. En ausencia de tratamientos termomecánicos que permitan una reducción drástica del tamaño de grano austenítico durante el ciclo de sinterización, los únicos mecanismos de control de que se dispone son el arrastre de solutos y la presencia de partículas de segunda fase. En este escenario, el tener un tamaño de grano austenítico inicial lo más pequeño posible es esencial. Para que esto suceda, es necesario que el tamaño de grano ferrítico antes de la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ sea lo más pequeño posible, por lo que se podría hablar también de acondicionamiento de la ferrita. Hay que asegurar que los mecanismos de control del tamaño de grano no sólo actúen en la austenita, sino que hagan que la ferrita comience a crecer lo más tarde y a la menor velocidad posible.

El efecto de los carburos de niobio en la inhibición del crecimiento austenítico está ampliamente contrastado y se sabe que son más eficientes que el niobio en solución sólida. Pero no está claro cuál de los dos mecanismos será más efectivo para retener el crecimiento de grano ferrítico.

Por otro lado, tal y como se introdujo en el capítulo 4, la eficacia de ambos mecanismos depende de la cantidad de Nb/NbC presente en el acero: en el caso las partículas de segunda fase (NbC), en función del tamaño del carburo será necesaria una fracción en volumen mínima para inhibir el crecimiento de grano, y en el caso de arrastre de solutos (Nb), la velocidad de crecimiento dependerá de la concentración de soluto en borde de grano. Así pues, es necesario comprobar que la cantidad añadida de Nb/NbC es la adecuada para prevenir el crecimiento de grano.

El estudio de la estabilidad térmica del polvo en función del contenido de Nb y NbC (a través del tamaño de dominio cristalino y la microdeformación obtenidos por análisis de difracción de rayos-X) persigue conocer la evolución de la nanoestructura de los polvos de partida a bajas temperaturas, cuando aún se está en fase ferrítica. En función de los resultados, se podrá establecer el contenido de Nb/NbC necesario para controlar el crecimiento de grano.

5.1 CONDICIONES DE MOLIENDA

En esta ocasión, para procesar de forma efectiva cantidades de polvo más pequeñas, se decidió utilizar un molino planetario, con una producción de 20 gramos por molienda. Para determinar el tiempo óptimo de molienda, se utilizó la misma composición que en el capítulo anterior (Fe+0,2Nb) y se siguieron los mismos criterios. El análisis del pico de difracción correspondiente al plano (110) de α -Fe a distintos tiempos de molienda muestra que tras 6,5 horas de molienda efectiva el tamaño de dominio cristalino es de 21nm, con una microdeformación de $5 \cdot 10^{-3}$ (Figura V-1), valores muy similares a los obtenidos tras 14 horas de molienda en el molino tipo attritor.

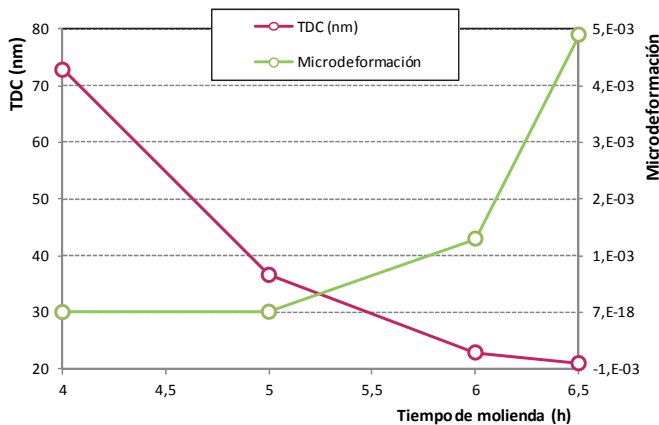


Figura V-1: Evolución del tamaño de dominio cristalino (eje izquierdo) y de la microdeformación (eje derecho) con el tiempo de molienda del polvo de composición Fe+0,2Nb.

5.2 ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA NANOESTRUCTURA

Una vez establecidos los parámetros de molienda, se prepararon las siete composiciones que aparecen en la Tabla V-1 y se realizaron recocidos desde 100°C hasta 600°C en intervalos de 100°C durante 30 minutos en un horno tubular de laboratorio con atmósfera controlada. La estabilidad térmica se estudio cuantitativamente a través del tamaño de dominio cristalino y la microdeformación obtenidos a partir del análisis del pico de difracción correspondiente al plano (110) de α -Fe.

Acero	Composición (% en masa)
Referencia	Fe
Incorporación de Nb elemental	Fe + 0,2% Nb Fe + 0,6% Nb Fe + 1% Nb
Incorporación de NbC	Fe + 0,2% NbC Fe + 0,6% NbC Fe + 1% NbC

Tabla V-1: Composiciones utilizadas para el estudio de la estabilidad térmica.

La Figura V-2 muestra la evolución de los picos de difracción con la temperatura de recocido en el polvo de referencia (Fe) y en las dos composiciones con mayor contenido en Nb y NbC. La evolución de la forma del pico al aumentar la temperatura es contraria a la observada al aumentar el tiempo de molienda. A medida que aumenta la temperatura de recocido se van relajando las tensiones internas de la red y aumenta el tamaño de dominio cristalino. Como consecuencia, aumenta la intensidad de los picos de difracción y su anchura a media altura se reduce. Aunque la tendencia es la misma en todas las composiciones, no todos los materiales estudiados evolucionan de la misma manera, debido a la presencia bien de partículas de segunda fase (NbC), bien de Nb en solución sólida.

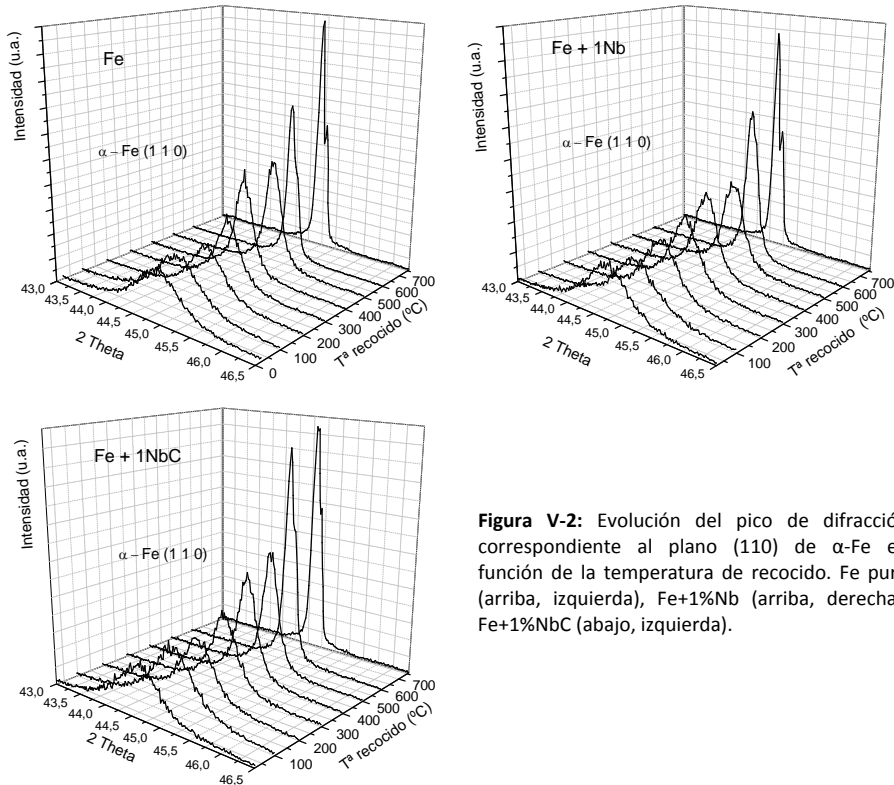


Figura V-2: Evolución del pico de difracción correspondiente al plano (110) de α -Fe en función de la temperatura de recocido. Fe puro (arriba, izquierda), Fe+1%Nb (arriba, derecha), Fe+1%NbC (abajo, izquierda).

En la Figura V-3 aparecen representadas la microdeformación (arriba) y el tamaño de dominio cristalino (abajo) de las distintas composiciones en función de la temperatura de recocido.

La evolución de la microdeformación es similar en todas las composiciones: disminuye desde la primera temperatura de recocido hasta los 400°C, hay una ligera “meseta” entre 400°C y 500°C (que se observa mejor en las composiciones que contienen Nb) y desde ahí disminución significativa a valores ya por debajo de 10^{-3} . No se observa una diferenciación clara entre los polvos con distintos contenidos de NbC. Sin embargo, la microdeformación de las composiciones que contienen Nb es mayor que la de la referencia, y es tanto mayor cuanto mayor es el contenido en Nb.

El tamaño de dominio cristalino inicial de todos los polvos es similar (entre 20 y 22 nm). La baja cantidad de elementos de aleación incorporados junto con la presencia de un agente controlador del proceso pueden ser los responsables de que el TDC inicial sea independiente de la composición.

Tras el recocido a 100°C el tamaño de grano permanece constante, pero a partir de ahí comienza a crecer. De 100°C a 500°C el crecimiento es pequeño y se va incrementando lentamente con la temperatura de recocido. En los polvos que contienen NbC el TDC a 500°C es de unos 80 nm, mientras que en los de referencia y los que tienen Nb es de 70 nm, excepto en el polvo de composición Fe+1%Nb, donde la pendiente de crecimiento es significativamente menor y el TDC permanece por debajo de 50 nm. A partir de ahí el crecimiento de grano se acelera, y tras el recocido a 600°C ya se pueden observar diferencias como consecuencia de la composición.

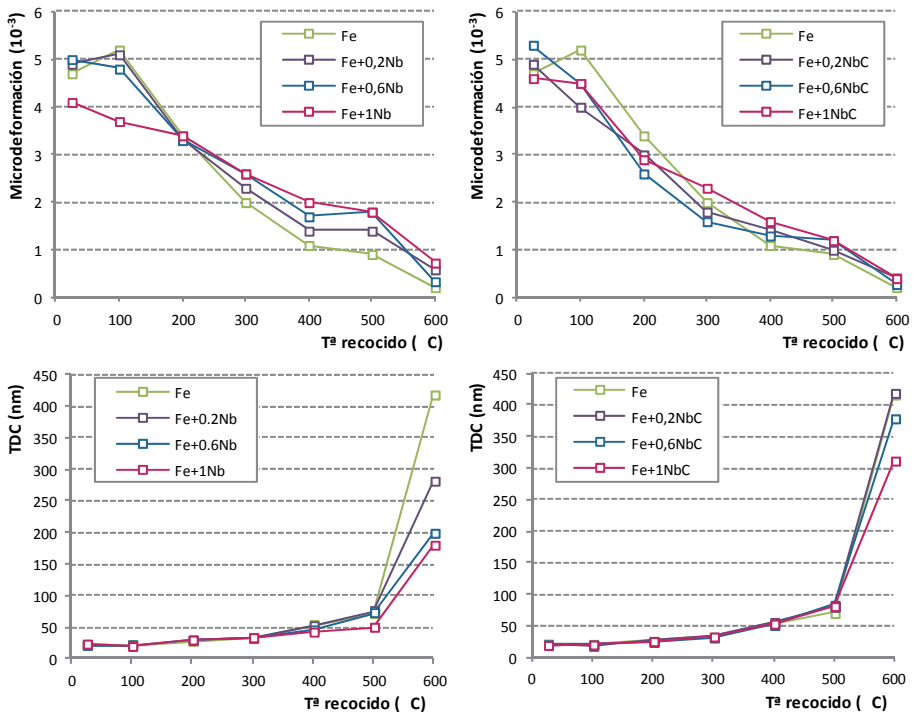


Figura V-3: Microdeformación (arriba) y tamaño de dominio cristalino (abajo) en función de la temperatura de recocido. Izquierda: composiciones con Nb, derecha: composiciones con NbC.

A pesar de que a primera vista puede parecer que los valores de microdeformación y TDC obtenidos no tienen una relación directa, las microdeformaciones son prácticamente proporcionales a la inversa del TDC (Figura V-4). Evidentemente a medida que aumenta el tamaño de dominio cristalino y se reduce la fracción de bordes de grano, menores son las tensiones transmitidas a la red de α -Fe desde los bordes de grano.

En la evolución del TDC con la temperatura de recocido se pueden diferenciar tres regiones:

- Región I (hasta 100°C): crecimiento de grano inhibido por la elevada microdeformación.
- Región II (de 200°C a 500°C): crecimiento de grano controlado por la elevada generación de vacantes.
- Región III (por encima de 500°C): crecimiento rápido del tamaño de grano debido a la mayor activación térmica.

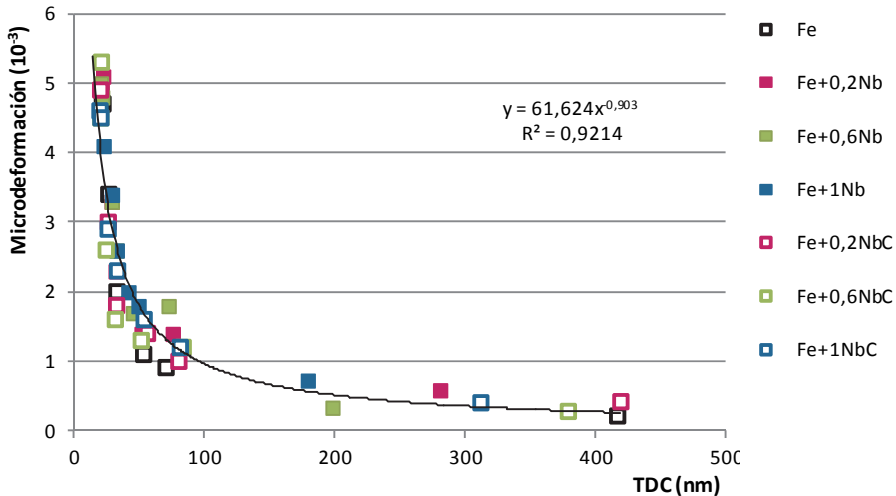


Figura V-4: Relación entre microdeformación y tamaño de dominio cristalino.

Región I (hasta 100°C): crecimiento de grano inhibido por la elevada microdeformación.

Los materiales nanoestructurados son materiales heterogéneos a escala nanométrica, y de cara a sus propiedades son tan importantes los dominios cristalinos como los bordes de grano [1-4]. Las propiedades de dos materiales nanoestructurados con igual composición y tamaño de dominio cristalino pueden ser muy diferentes debido fundamentalmente a la diferencia de energía de deformación almacenada en los bordes de grano. Las diferencias en la estructura y la deformación acumulada en bordes de grano pueden cuantificarse estudiando la microdeformación que aparece en los dominios cristalinos como consecuencia de las tensiones transmitidas desde los bordes de grano.

Tal y como se ha visto en el capítulo I, la microdeformación juega un papel importante en la estabilidad térmica y es la responsable de que el tamaño de dominio cristalino no crezca a las temperaturas más bajas de recocido [5]. Aquí, aunque pequeño, ya se observa un pequeño incremento del TDC tras el recocido a 200°C (de entre 4-6nm). La microdeformación crítica por debajo de la cual el TDC puede crecer se ha debido alcanzar entonces entre 100°C y 200°C. Al no tratarse de un ensayo in-situ en el que se registran de forma continua microdeformación y TDC en función de la temperatura, no es posible establecer con exactitud esa microdeformación crítica. Aún así, y a tenor de los

resultados, puede afirmarse que se ha observado crecimiento de grano a microdeformaciones por debajo de $3,5 \cdot 10^{-3}$.

Sin embargo, el hecho de haber alcanzado la microdeformación crítica no implica que ésta deje de jugar un papel importante en el proceso de crecimiento de grano. De acuerdo con el modelo propuesto por Molinari en [5], entendiendo esquemáticamente el borde de grano como un conjunto de dislocaciones, la resistencia al crecimiento de grano ofrecida por la acumulación de deformación en borde de grano puede expresarse como la fuerza requerida para moverse en contra de dichas dislocaciones (τ_s). Esta fuerza se suma al resto de contribuciones que oponen al crecimiento de grano (por la presencia de partículas de segunda fase, solutos, poros, etc.) y es muy superior a ellas cuando la microdeformación es grande. Aunque una vez que se alcanza la microdeformación crítica la fuerza motriz del crecimiento de grano (τ_{motriz}) supera a τ_s y el crecimiento puede progresar (asumiendo despreciables el resto de contribuciones), mientras siga existiendo una microdeformación significativa se estará reduciendo la fuerza efectiva que genera el movimiento de borde de grano (ecuación 5.1),

$$\tau_{efectiva} = \tau_{motriz} - \tau_s \quad (5.1)$$

Esto implica que aunque la microdeformación esté por debajo del valor crítico y el crecimiento de grano pueda producirse, la velocidad de crecimiento ($v = m \cdot \tau_{efectiva}$) se verá reducida por la existencia de defectos en borde de grano mientras estos sigan estando presentes.

Región II (de 200°C a 500°C): crecimiento de grano controlado por la elevada generación de vacantes.

Una vez que el tamaño de grano comienza a aumentar (a partir de 200°C), y a pesar de la elevada fuerza motriz, el crecimiento estará restringido por la gran cantidad de vacantes que se generan para acomodar el exceso de volumen libre que existe en los bordes de grano. De acuerdo con Estrin [6-8], la acumulación de vacantes por encima de la concentración de equilibrio hará aumentar la energía libre del sistema y el crecimiento de grano quedará inhibido mientras las vacantes se aniquilan en los puntos sumidero. Como resultado, el crecimiento de grano será intermitente, lo que derivará en una reducción de la velocidad efectiva de crecimiento.

En los materiales nanocristalinos, en los que la ausencia de defectos en el interior de los dominios cristalinos hace que los únicos sumideros de vacantes sean los propios bordes de grano, el modelo prevé una velocidad constante de crecimiento para una temperatura dada, independiente del valor del tamaño de grano, y por tanto, del tiempo de recocido. Como resultado, habrá una relación lineal entre el tamaño de grano y el tiempo de recocido para una temperatura dada.

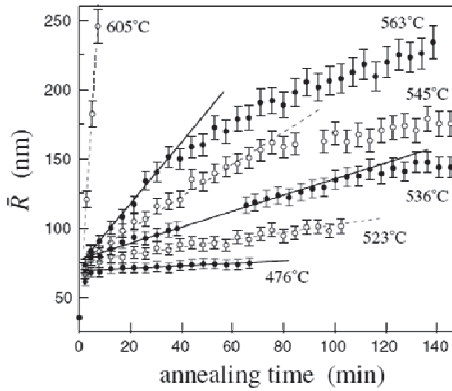


Figura V-5: Evolución isotérmica del TDC de Fe nanocristalino producido por molienda mecánica [9].

Los resultados experimentales obtenidos por Krill et al. en [9] avalan el modelo lineal de crecimiento controlado por vacantes en materiales nanocristalinos, y establecen que en el caso concreto de Fe nanoestructurado la linealidad se pierde cuando el tamaño de dominio cristalino alcanza aproximadamente los 150 nm (Figura V-5). A partir de ese valor, el crecimiento de grano vuelve a estar controlado por la curvatura de los granos y la velocidad de crecimiento deja de ser constante con el tiempo ($v(t) \propto 1/R(t)$).

Así pues, y dado que tras el recocido a 500°C el TDC de todas las composiciones se encuentra por debajo de 150 nm, el crecimiento en toda esta etapa se encuentra restringido por la generación de vacantes y la capacidad del material de conducirlos a los sitios de aniquilación.

La velocidad a la que se aniquilan las vacantes vendrá determinada por el coeficiente de autodifusión del Fe, y este depende de la temperatura. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor es coeficiente de autodifusión, más rápido se eliminan las vacantes y, por tanto, mayor es la velocidad de crecimiento de grano (pendiente de las rectas en la Figura V-5). Este hecho explica por qué el incremento del TDC en la Figura V-3 es tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura de recocido.

Por otro lado, la dependencia lineal del tamaño de dominio cristalino con el tiempo de recocido pone de manifiesto otro hecho relevante. En la literatura existen numerosos estudios de la estabilidad térmica de materiales nanoestructurados [5, 10-15]. Sin embargo, no hay uniformidad en cuanto a cómo se han realizado los tratamientos térmicos para estudiarla. El tamaño de dominio cristalino obtenido no depende sólo de la temperatura de recocido, sino también de la velocidad de calentamiento, de la velocidad de enfriamiento y, sobre todo, del tiempo que se mantiene al material en la temperatura máxima de recocido. No es posible, por tanto, una comparación directa de los resultados obtenidos en diferentes estudios si las condiciones no han sido las mismas.

Región III (por encima de 500°C): crecimiento rápido del tamaño de grano.

Tras el recocido a 600°C se observa un crecimiento acusado del TDC en todos los materiales y existen claras diferencias en función de la composición del polvo.

Al ser mayor la activación térmica, se supera rápido la barrera de los 150nm que limita la etapa de crecimiento controlado por vacantes. Al ir aumentando el tamaño de grano, disminuye el volumen libre que hay que acomodar y la concentración de vacantes juega cada vez un papel menos importante en el control del tamaño de grano, lo cual equivale a decir que la fuerza que se opone al crecimiento de grano como consecuencia de la elevada concentración de vacantes tiende a cero. Por otro lado, la ausencia de

microdeformación (en todos los casos se encuentra por debajo de 10^{-3}) indica que la fuerza debida a la deformación acumulada en borde de grano se ha eliminado.

En este contexto, en el que las contribuciones de la microdeformación y las vacantes dejan de ser dominantes, el crecimiento de grano está controlado por la curvatura de los bordes de grano (fuerza motriz del crecimiento) y comienzan a ser relevantes los efectos del arrastre de solutos (Nb) y del anclaje de bordes de grano por partículas de segunda fase (NbC). En la Figura V-6 están representados los picos de difracción correspondientes al plano (110) tras el recocido a 600°C en función de la composición del polvo. Mientras que en los polvos que contienen Nb se observa una clara dependencia entre el contenido en Nb y la anchura del pico, en los que contienen NbC las diferencias ya no son tan evidentes a simple vista.

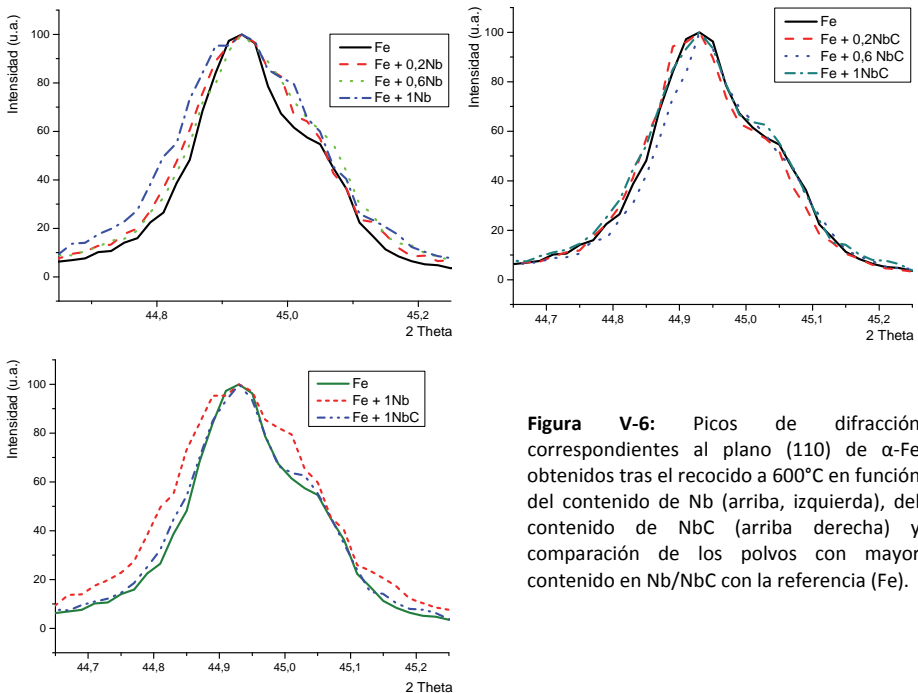


Figura V-6: Picos de difracción correspondientes al plano (110) de α -Fe obtenidos tras el recocido a 600°C en función del contenido de Nb (arriba izquierda), del contenido de NbC (arriba derecha) y comparación de los polvos con mayor contenido en Nb/NbC con la referencia (Fe).

El polvo que contiene 0,2% de carburo de niobio evoluciona igual que la referencia, lo que sugiere que la pequeña cantidad introducida de carburos no es suficiente para producir ningún efecto en la movilidad de borde de grano. La presencia de 0,6% de NbC solo produce una disminución de 35 nm en el tamaño de dominio cristalino con respecto a la referencia y sólo con un 1% se consigue una reducción significativa del 25% (aproximadamente 100 nm).

El caso de los polvos que contienen niobio elemental evoluciona de manera distinta. La adición de 0,2% de niobio resulta en una reducción del tamaño de dominio cristalino superior al 30% (140 nm) y con un 0,6% la reducción ya es superior al 50%, manteniéndose el TDC por debajo de los 200 nm. El tamaño de dominio cristalino del polvo que contiene un 1% de Nb apenas difiere del que contiene 0,6% (la diferencia es de 20 nm), lo que sugiere que la utilización de mayores cantidades de niobio no tendrán un efecto tan significativo en la estabilidad térmica de la nanoestructura.

Los resultados obtenidos conducen a la conclusión de que en fase ferrítica, y teniendo en cuenta el método de aleación utilizado, el niobio elemental es más eficiente para controlar el crecimiento de grano mediante arrastre de solutos que el carburo de niobio mediante anclaje de bordes de grano.

De entre los elementos de aleación más comunes tanto en aceros de baja aleación como en microaleados, el niobio es el que ejerce un mayor control sobre el tamaño de grano estando en solución sólida [16-20], reduciendo tanto la energía de activación como la velocidad del movimiento de bordes de grano. Además, de acuerdo con los resultados de Rawers en [21-23], en los polvos aleados mecánicamente la concentración de solutos sustitucionales en posiciones de equilibrio dentro de la red del hierro es muy pequeña, y la mayoría de ellos se encuentran situados en bordes de grano. Partiendo de esta hipótesis, y teniendo en cuenta que en la teoría de arrastre de solutos la concentración de soluto relevante es la que existe en borde de grano, la mayor parte del niobio estará disponible para oponerse al crecimiento de grano, y la fuerza de arrastre será mucho mayor que la estimada para aleaciones en equilibrio [24-26]. Por otro lado, los resultados obtenidos concuerdan con los cálculos realizados por Hutchinson et al. en [27], que concluyen que si bien el carburo de niobio puede ser más efectivo para inhibir el crecimiento de grano austenítico (en función de su tamaño), en ferrita el niobio en solución sólida es más eficiente para retrasar el movimiento de bordes de grano.

5.3 CONCLUSIONES

En la evolución del tamaño de dominio cristalino con la temperatura de recocido se pueden diferenciar tres regiones en las que el tamaño de grano está controlado por distintas fuerzas que se oponen a su crecimiento:

- Región I (hasta 100°C). El crecimiento de grano está inhibido como consecuencia de la elevada deformación acumulada en borde de grano. El TDC no puede crecer hasta que no se relajen dichas tensiones.
- Región II (de 200 a 500°C). El TDC está controlado por la elevada concentración de vacantes que se generan al tener que acomodar el exceso de volumen libre de los bordes de grano. Como consecuencia la velocidad de crecimiento es mucho menor que la que correspondería con una fuerza motriz tan elevada. La velocidad de crecimiento es constante a una temperatura dada y tanto mayor cuanto mayor sea la temperatura.
- Región III (600°C). La velocidad de crecimiento es más elevada como consecuencia de la mayor activación térmica. Una vez eliminada la contribución de la microdeformación y reducida en gran parte la contribución de las vacantes, comienzan a tomar relevancia los mecanismos de control del tamaño de grano debidos a la presencia de partículas de segunda fase y a átomos de soluto en solución sólida. Como consecuencia, se observan diferencias en el tamaño de grano final en función de la composición del polvo.

A la vista de los resultados obtenidos tras el recocido a 600°C, el niobio incorporado de forma elemental es más efectivo para controlar el tamaño de grano ferrítico que el carburo de niobio. Con sólo un 0,2% de Nb se obtiene una mayor reducción del TDC que con un 1% de NbC, y si se incorpora un 0,6% de Nb la reducción del TDC con respecto a la referencia es superior al 50%, manteniéndose el TDC por debajo de 200nm.

5.4 REFERENCIAS

1. Suryanarayana, C., *Nanocrystalline materials*. International Materials Reviews, 1995. **40**(2): p. 41-64.
2. Gleiter, H., *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000. **48**: p. 1-29.
3. Gleiter, H., *Nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 1989. **33**(4): p. 223-315.
4. Gleiter, H., *Nanostructured materials: State of the art and perspectives*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 3-14.
5. Molinari, A., et al., *Role of lattice strain on thermal stability of a nanocrystalline FeMo alloy*. Acta Materialia, 2010. **58**(3): p. 963-966.
6. Estrin, Y., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, *Intermittent 'self-locking' of grain growth in fine-grained materials*. Scripta Materialia, 1999. **41**(4): p. 385-390.
7. Estrin, Y., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, *Thermodynamic effects on the kinetics of vacancy-generating processes*. Acta Materialia, 1999. **47**(13): p. 3541-3549.
8. Estrin, Y., et al., *On the kinetics of grain growth inhibited by vacancy generation*. Scripta Materialia, 2000. **43**(2): p. 141-147.
9. Krill, C.E., et al., *Size-dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline Fe*. Physical Review Letters, 2001. **86**(5): p. 842-845.
10. Zhao, Y.H., H.W. Sheng, and K. Lu, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*. Acta Materialia, 2001. **49**(2): p. 365-375.
11. Moelle, C.H. and H.J. Fecht, *Thermal stability of nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 421-424.
12. Bonetti, E., et al., *Thermal evolution of ball milled nanocrystalline iron*. Nanostructured Materials, 1999. **12**(5-8): p. 685-688.
13. Shen, T.D., J.Z. Zhang, and Y.S. Zhao, *What is the theoretical density of a nanocrystalline material?* Acta Materialia, 2008. **56**(14): p. 3663-3671.
14. Oleszak, D. and P.H. Shingu, *Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(6): p. 2975-2980.
15. Malow, T.R. and C.C. Koch, *Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition*. Acta Materialia, 1997. **45**(5): p. 2177-2186.
16. Medina, S.F. and A. Quispe, *Improved model for static recrystallization kinetics of hot deformed austenite in low alloy and Nb/V microalloyed steels*. Isij International, 2001. **41**(7): p. 774-781.
17. Somani, M.C. and L.P. Karjalainen, *Validation of the new regression model for the static recrystallisation of hot-deformed austenite in special steels*, in *Recrystallization and Grain Growth, Pts 1 and 2*, B.D.J.H.L.R.M.C.P.R.R.H. Bacroix and L. Tabourot, Editors. 2004. p. 335-340.
18. Karjalainen, L.P., M.C. Somani, and D.A. Porter, *Regression and solute drag models for the activation energy of static recrystallisation in hot-worked steels*, in *Thermec'2003, Pts 1-5*, T.T.J.M.S.T. Chandra, Editor. 2003. p. 1181-1187.
19. Luton, M.J., R. Dorvel, and R.A. Petkovic, *Interaction between deformation, recrystallization and precipitation in niobium steels*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1980. **11**(3): p. 411-420.
20. Andrade, H.L., M.G. Akben, and J.J. Jonas, *Effect of molybdenum, niobium and vanadium on static recovery and recrystallization and on solute strengthening in microalloyed steels*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1983. **14**(10): p. 1967-1977.

21. Rawers, J.C., et al., *Differences in the microstructure of iron mechanically processed powder alloyed with interstitial and substitutional elements*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 145-148.
22. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *Application of Mossbauer spectroscopy in the characterization of nanostructured materials*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998. **248**(1-2): p. 212-220.
23. Rawers, J. and D. Cook, *Influence of attrition milling on nano-grain boundaries*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(3): p. 331-342.
24. Cahn, J.W., *Impurity-drag effect in grain boundary motion*. Acta Metallurgica, 1962. **10**(SEP): p. 789-&.
25. Mendeleev, M.I. and D.J. Srolovitz, *Impurity effects on grain boundary migration*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2002. **10**(6): p. R79-R109.
26. Vilenkin, A., *Interaction of solute impurity with grain boundary: The impurity drag effect*. Interface Science, 2001. **9**(3-4): p. 323-329.
27. Hutchinson, C.R., et al., *The comparative effectiveness of Nb solute and NbC precipitates at impeding grain-boundary motion in Nb steels*. Scripta Materialia, 2008. **59**(6): p. 635-637.

6

Desarrollo de los aceros utilizando grafito como PCA durante la molienda

6.1 Optimización de las condiciones de molienda.....	141
6.2 Caracterización de las composiciones de partida	146
6.3 Estabilidad térmica.....	148
6.4 Estudio de la temperatura de formación del carburo de niobio	149
6.5 Estudio de los materiales sinterizados mediante SPS.....	151
6.5.1 Optimización de la temperatura de sinterización	151
6.5.2 Aspectos microestructurales y tamaño de grano.....	154
6.5.3 Caracterización mecánica y fractografía	162
6.5.4 Estudio del endurecimiento por dispersión en Ref+Nb mediante nanoindentación.	169
6.6 Conclusiones parciales.....	172
6.7 Referencias	175

Capítulo 6

Los resultados obtenidos en los dos capítulos anteriores han sugerido una serie de cambios en las composiciones de partida, como la eliminación de la cera como PCA (capítulo 4) y el incremento del contenido de Nb/NbC a un 0,6% en masa (capítulo 5). En este capítulo se introducen esos cambios: se incorpora el grafito directamente a la molienda como agente controlador del proceso y se varía el contenido en niobio, de manera que las composiciones estudiadas son las siguientes:

Tabla VI-1: Composiciones utilizadas en el presente capítulo de resultados. Los porcentajes se corresponden a porcentajes en masa.

Nomenclatura	Composición	Preparación
Base	Fe + 0,2% grafito	Mezcla de polvos
Ref	Fe + 0,2% grafito	Molienda
Ref+Nb	Fe + 0,6% Nb + 0,28% grafito	Molienda
Ref+NbC	Fe + 0,6%NbC + 0,2% grafito	Molienda
Ref+Mix	Fe + 0,3%Nb + 0,3%NbC + 0,24%grafito	Molienda

El porcentaje en grafito extra añadido en las composiciones que contienen niobio de forma elemental se corresponde con el necesario estequiométricamente para que todo el niobio incorporado reaccione para formar NbC. De esta forma el porcentaje de carbono disponible para formar perlita es el mismo en todos los materiales (0,2% en masa). Si todo el niobio precipita en forma de carburos, y teniendo en cuenta que la densidad del carburo de niobio es muy similar a la del hierro ($\rho_{\text{NbC}} = 7,6 \text{ g/cm}^3$), la fracción en volumen de precipitados es prácticamente igual a la fracción en masa (en porcentaje, 0,6% en masa de NbC equivale a 0,61% en volumen de NbC en el acero).

En este capítulo se recogen todos los resultados relativos al desarrollo de los materiales con las nuevas composiciones, desde la optimización de las condiciones de molienda hasta la caracterización del material final.

6.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE MOLIENDA

Al modificar las composiciones de partida, y en particular el agente controlador del proceso, es necesario volver a optimizar el tiempo de molienda. Al igual que en el capítulo 4, se seleccionó la composición que sólo contiene niobio de forma elemental ($\text{Fe}+0,6\text{Nb}+0,2\text{C}$, Ref+Nb) y se estudiaron las características del polvo a distintos tiempos de molienda.

En la Figura VI-1 se muestran la densidad aparente, la densidad de polvo vibrado y el tamaño medio de partícula. De nuevo se pueden observar las tres fases por las que pasa la molienda: predominio de soldadura en frío (hasta las 3 horas), predominio de fractura (hasta las 14 horas) y equilibrio entre ambas (a partir de las 14 horas). Si se comparan los resultados con los obtenidos en el capítulo 4 (figura IV-2), se observan dos diferencias claras. Por un lado, el tamaño medio de partícula que se alcanza es mucho mayor, y por otro, se incrementan los tiempos en los que se produce el cambio de una fase a otra. En la Figura VI-1 se ha incluido el tamaño de partícula obtenido en las condiciones del capítulo 4 (T. partícula con cera) para facilitar la comparación.

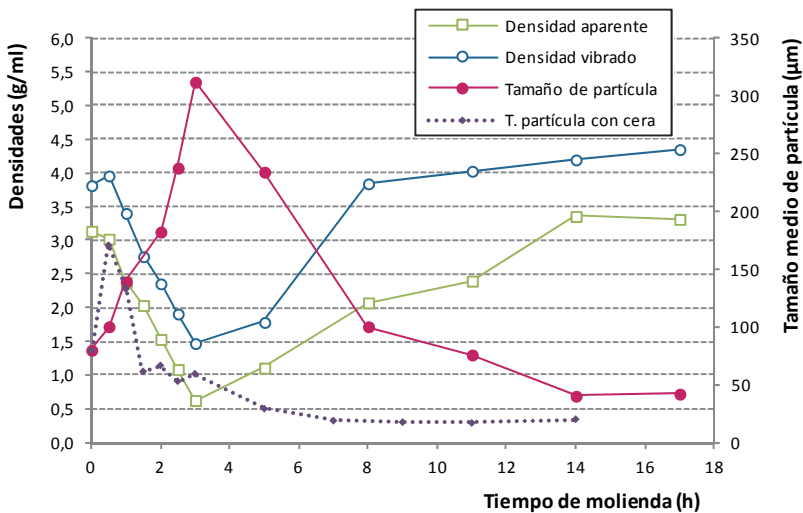


Figura VI-1: Evolución de la densidad aparente, densidad de polvo vibrado y tamaño medio de partícula durante la molienda de $\text{Fe}+0,6\text{Nb}+0,2\text{C}$. T. partícula con cera se corresponde con los resultados obtenidos para $\text{Fe}+0,2\text{Nb}$ utilizando cera como PCA (capítulo 4).

Estas diferencias son consecuencia del cambio en el agente controlador del proceso. La cera utilizada en el capítulo 4 actúa como agente surfactante dificultando los procesos de soldadura en frío. El tamaño de las partículas crece poco y lo hace fundamentalmente debido al cambio de morfología del polvo, y, como resultado, la fase de predominio de la soldadura es muy corta. El grafito, en cambio, actúa como agente controlador del proceso favoreciendo la fractura una vez que se ha introducido en el polvo gracias al endurecimiento por solución sólida. No actúa, por tanto, como PCA durante las primeras horas de la molienda y la soldadura progresa libremente alcanzándose tamaños de partícula muy grandes. Una vez que el grafito se incorpora al polvo y este adquiere la acritud necesaria, se produce preferencialmente la fractura de las partículas frente a la soldadura, disminuyendo el tamaño medio del polvo y aumentando la densidad

aparente. El valor medio de tamaño de partícula obtenido una vez que se establece el equilibrio es mayor que el alcanzado cuando se utiliza cera como PCA, puesto que los procesos de soldadura son mucho más activos durante toda la molienda.

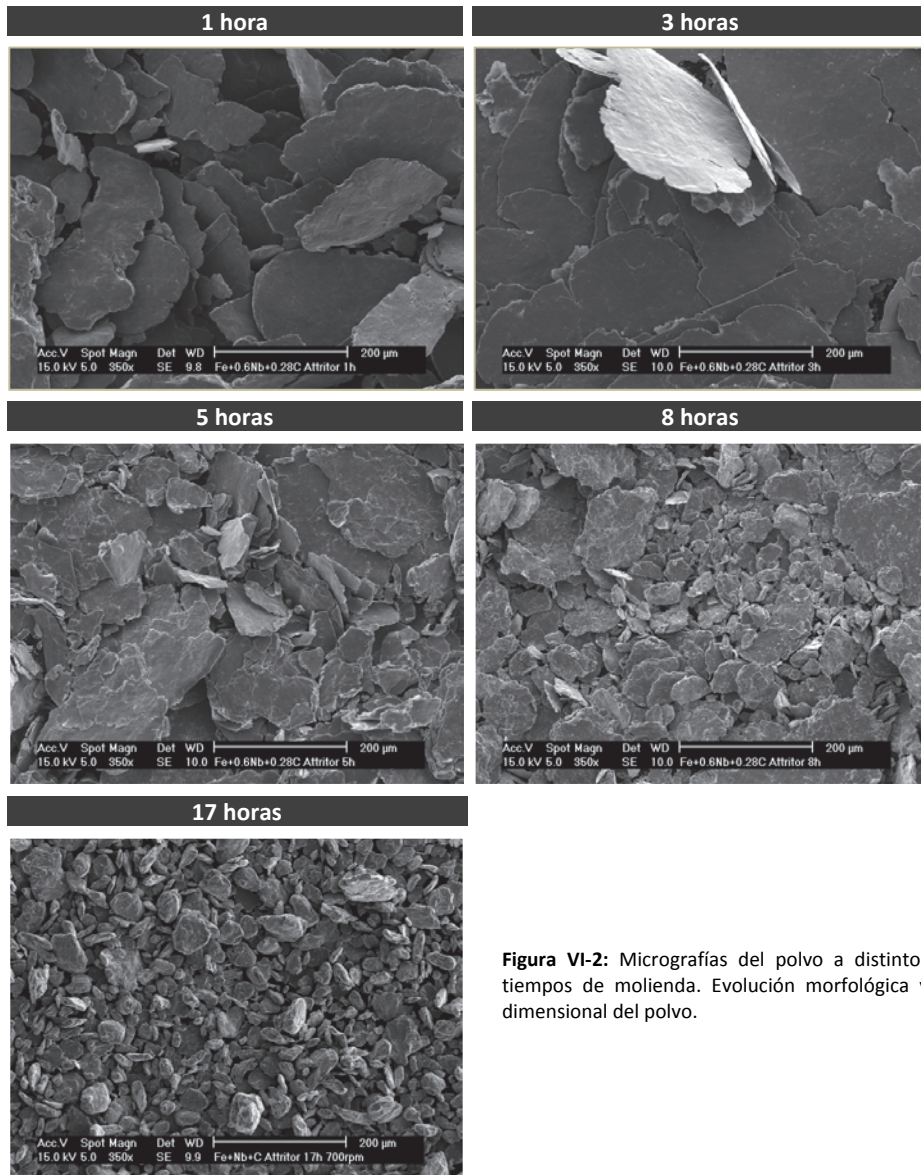


Figura VI-2: Micrografías del polvo a distintos tiempos de molienda. Evolución morfológica y dimensional del polvo.

La Figura VI-2 muestra la evolución morfológica y dimensional del polvo durante la molienda. Durante las primeras horas (1-3 horas) el predominio de la deformación y la soldadura es evidente, dando como resultado partículas muy grandes, altamente deformadas, con forma de copo. Tras 5 horas de molienda aparecen los primeros signos de fractura, coexistiendo partículas pequeñas (y aún deformadas) con otras de mayor tamaño. La superficie de los polvos muestra que las partículas más grandes están

formadas por la unión de partículas más pequeñas ya fracturadas, lo cual es indicativo de la importancia de la soldadura durante todo el proceso molienda a pesar de estar favoreciendo la fractura por la adición de grafito. Una vez que se alcanza el estado estacionario, las partículas tienen un tamaño más uniforme y una morfología más equiaxial (17 horas).

La distribución del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda (Figura VI-3) confirma los resultados observados en las micrografías. La soldadura inicial hace que la distribución se desplace hacia valores muy superiores a los iniciales (3h). A medida que tiene lugar la fractura y aumenta el porcentaje de finos la distribución se ensancha y se va desplazando hacia valores más pequeños. Una vez alcanzado el equilibrio (17h) la distribución es muy similar a la inicial, simétrica, pero con el máximo situado en $31\mu\text{m}$.

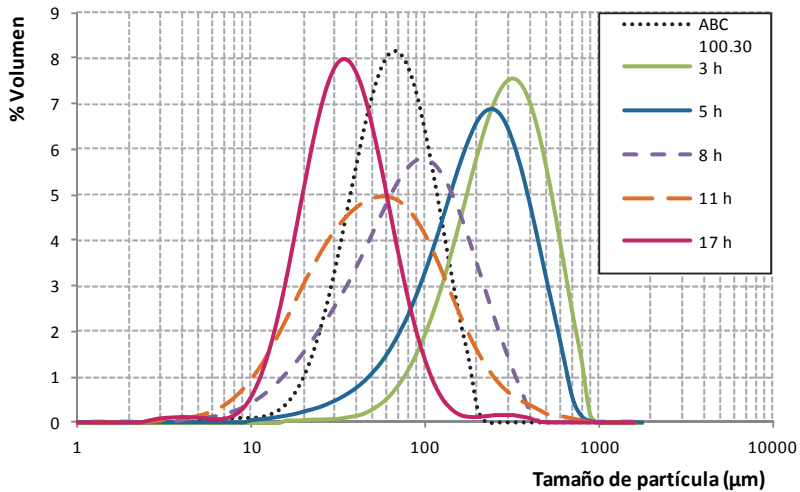


Figura VI-3: Evolución de la distribución de tamaño de partícula durante la molienda.

La microestructura de la sección transversal de las partículas (Figura VI-4) permite evaluar cómo progresa el proceso de aleación mecánica. Los polvos de Fe y Nb (de contraste más claro) inicialmente independientes (2 horas) comienzan a soldarse unos con otros de manera que el niobio queda embebido dentro de los polvos de hierro (5, 8, 11 horas). Tras 17 horas de molienda, no se aprecian trazas de niobio visibles en la microestructura, lo cual es indicativo de que se ha introducido eficazmente en la estructura del hierro. Además, las partículas de polvo son completamente densas y, salvo las grietas consecuencia de los impactos de las bolas, no se observan superficies sin soldar en su interior.

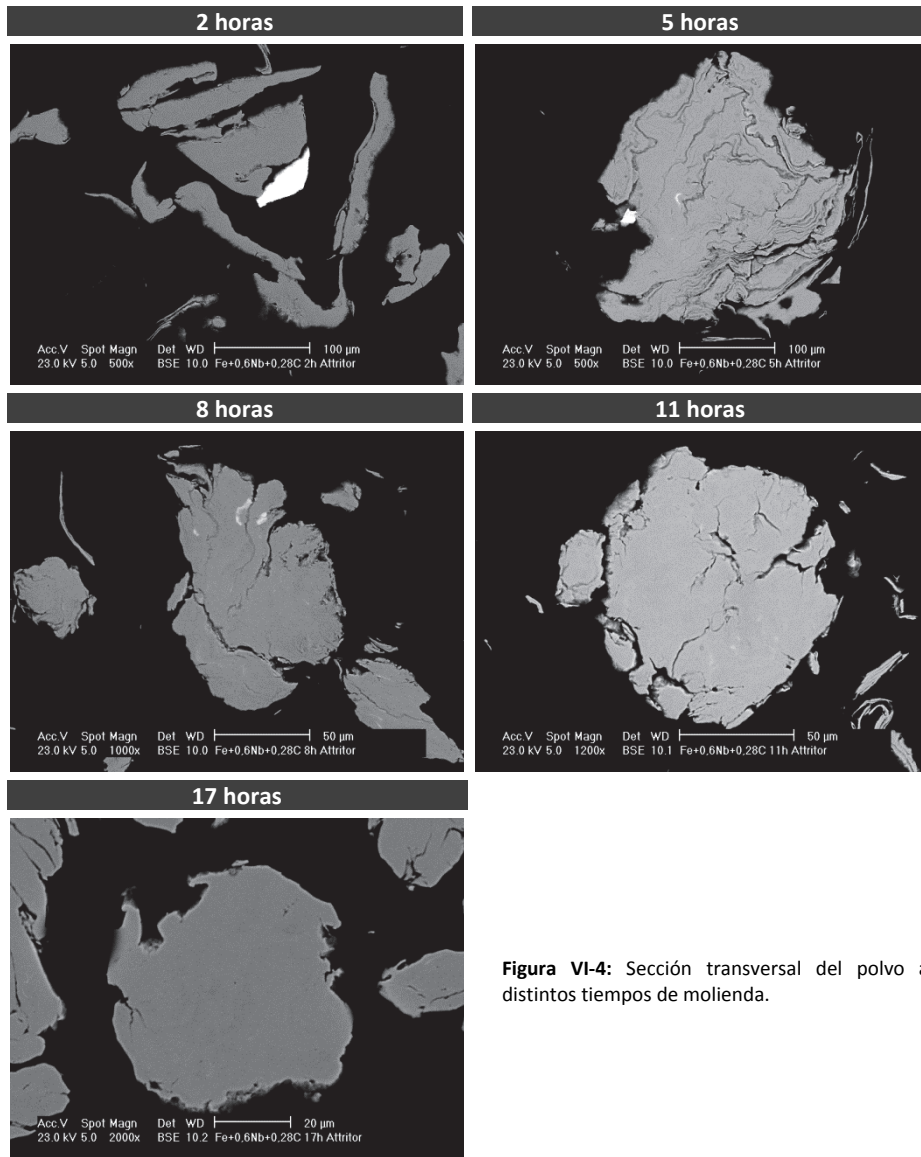


Figura VI-4: Sección transversal del polvo a distintos tiempos de molienda.

La evolución del tamaño de dominio cristalino y la microdeformación (Figura VI-5) es la típica que se produce durante la molienda mecánica ya explicada en detalle en el capítulo 4. En este caso el tamaño de dominio cristalino disminuye rápidamente hasta las 8 horas, y después más lentamente hasta estabilizarse en torno a 25 nm tras 17 horas de molienda. La microdeformación crece durante todo el proceso y a partir de las 11 horas se aprecia cómo va aproximándose a un máximo, alcanzándose un valor de $3,2 \cdot 10^{-3}$ tras 17 horas de molienda.

Si se compara la Figura VI-5 con la obtenida en el capítulo 4 al utilizar cera como PCA (Figura IV-6), la mayor diferencia se encuentra en la microdeformación. La

microdeformación alcanzada durante la molienda no depende de la capacidad del material de acumular defectos en el interior de la red cristalina, sino de acumular tensiones en bordes de grano. Al contrario de lo que ocurre con el tamaño mínimo de dominio cristalino alcanzable, que es único para cada metal puro, la disparidad de valores máximos de microdeformación que existe en la bibliografía [1-6] sugiere que la capacidad de acumular tensiones en borde de grano (que es el resultado del equilibrio entre la formación y la aniquilación de defectos en esas zonas) sí depende de las condiciones de molienda.

En este caso, es evidente que el cambio en la composición de partida (Fe+0,2%Nb+0,8%cera en el capítulo 4 a Fe+0,6%Nb+0,2%C en el presente capítulo) ha modificado el valor del máximo alcanzable. Hay que tener en cuenta que aunque en masa la variación en la composición es muy pequeña, la baja densidad de la cera hace que en volumen la diferencia sea mucho mayor. Considerando que la mayor parte de los elementos que se incorporan al polvo base permanecen en borde de grano tras la molienda [7-9], estos modificarán la estructura de los bordes de grano y, por tanto, su capacidad de acumular defectos. Los resultados sugieren que la presencia de un mayor contenido en volumen de elementos de aleación permite que se acumulen más defectos en bordes de grano, lo cual se traduce en una mayor tensión transmitida al interior de los nanogranos de ferrita.

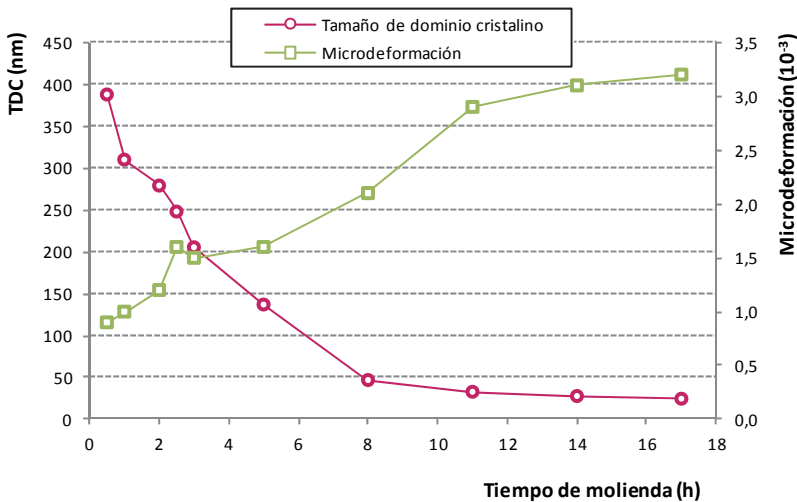


Figura VI-5: Evolución del tamaño de dominio cristalino y de la microdeformación en función del tiempo de molienda.

El análisis de los resultados recogidos en este apartado permite concluir que el grafito actúa eficazmente como agente controlador en el proceso de molienda. Con los parámetros de molienda utilizados, en 17 horas se alcanza el estado estacionario, obteniéndose un polvo de morfología regular y microestructura homogénea, y con valores de TDC y microdeformación cerca del mínimo y máximo obtenibles respectivamente.

6.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS COMPOSICIONES DE PARTIDA

En la Tabla VI-2 se encuentran resumidas las características de los polvos obtenidos tras 17 horas de molienda.

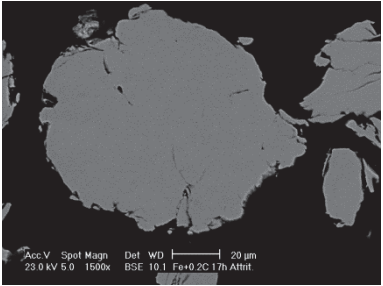
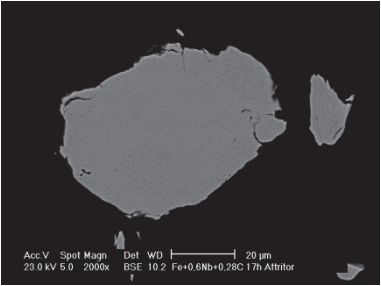
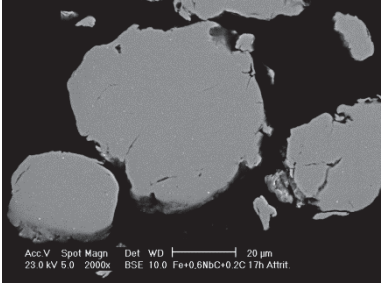
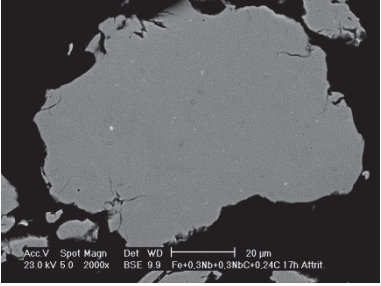
Ref	Ref+Nb
	
<p>$\Phi_{\text{medio}} = 81,05 \mu\text{m}$ T.D.C. = 27,7 nm Microdeformación = $3,2 \cdot 10^{-3}$ %O = $0,135 \pm 0,008$ %C = $0,185 \pm 0,002$</p>	<p>$\Phi_{\text{medio}} = 42,08 \mu\text{m}$ T.D.C. = 24,6 nm Microdeformación = $3,2 \cdot 10^{-3}$ %O = $0,154 \pm 0,001$ %C = $0,257 \pm 0,001$</p>
Ref+NbC	Ref+Mix
	
<p>$\Phi_{\text{medio}} = 51,20 \mu\text{m}$ T.D.C. = 25,7 nm Microdeformación = $3,8 \cdot 10^{-3}$ %O = $0,156 \pm 0,003$ %C = $0,256 \pm 0,001$</p>	<p>$\Phi_{\text{medio}} = 38,04 \mu\text{m}$ T.D.C. = 23 nm Microdeformación = $4,3 \cdot 10^{-3}$ %O = $0,193 \pm 0,002$ %C = $0,265 \pm 0,001$</p>

Tabla VI-2: Características de los polvos aleados tras la molienda mecánica.

La micrografía del polvo de composición Fe+Nb+C (Ref+Nb) muestra que no quedan trazas de niobio visibles, lo cual es indicativo de que se ha incorporado eficazmente en solución sólida durante la molienda. Sin embargo, en las composiciones que contienen NbC (Ref+NbC y Ref+Mix) los pequeños puntitos brillantes que se aprecian en los polvos se corresponden a carburos de niobio, con un tamaño inferior a 400 nm.

Los mecanismos de incorporación del niobio y del carburo de niobio en el hierro son distintos. El niobio se incorpora mediante un mecanismo dúctil-dúctil [10]: durante la molienda ambos componentes (Fe y Nb) se deforman, se sueldan unos con otros y a medida que adquieren acritud los procesos continuos de soldadura-fractura dan como resultado un polvo completamente aleado. El carburo de niobio lo hace mediante un mecanismo dúctil-frágil [11, 12]: mientras que el componente dúctil (Fe) se deforma y se suelda, el frágil (NbC) se fragmenta debido al impacto de las bolas y a medida que progresa la molienda queda embebido en el interior del componente dúctil. El resultado es una dispersión de las partículas de NbC uniformemente distribuidas en los polvos de hierro. Una vez que las partículas de NbC se incorporan al polvo de hierro, la posibilidad de reducir su tamaño disminuye debido a que disminuye la probabilidad de impacto directo de las bolas y a que la mayor parte de la energía suministrada la absorbe el hierro en forma de deformación.

En los resultados obtenidos previamente al utilizar cera como PCA no se observaban los carburos en la microestructura, ni siquiera después de sinterizar (figura IV-8). En ese caso, la cera actúa dificultando los procesos de soldadura, y las partículas de NbC pueden fragmentarse mucho más antes de quedar embebidas en los polvos de hierro. Al cambiar la cera por grafito como PCA, la soldadura es muy activa desde el comienzo de la molienda y los carburos se incorporan pronto al polvo de hierro, por lo que su tamaño es significativamente mayor y se pueden apreciar en las micrografías.

La diferencia que existe en el contenido en carbono entre la composición de referencia (Fe+C) y las que contienen Nb/NbC se corresponde con la cantidad de carbono necesaria para la formación de carburos, de manera que la composición del acero base es la misma en todos los casos (Fe+0,2%C).

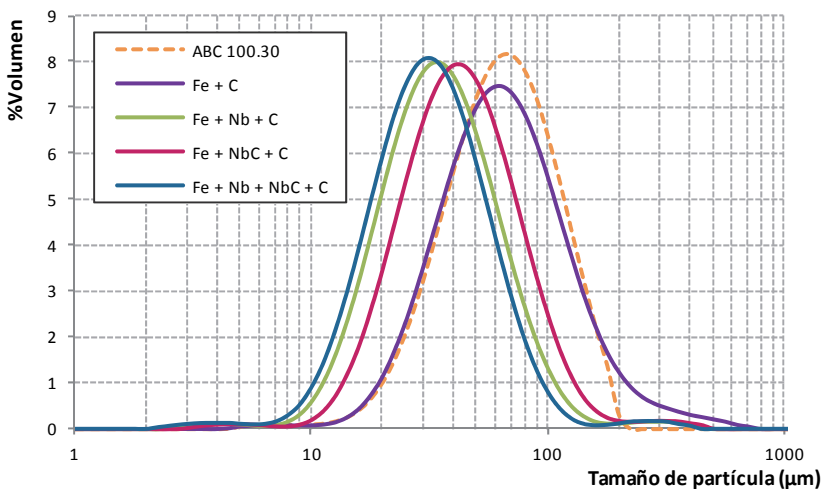


Figura VI-6: Distribución de tamaño de partícula de los polvos de partida (ABC 100.30) y de los polvos aleados mecánicamente.

La Figura VI-6 muestra la distribución de tamaño de partícula tanto del polvo de hierro de partida (ABC 100.30) como de las composiciones preparadas mediante molienda mecánica. El hecho de que las composiciones que contienen Nb en forma elemental posean un menor tamaño de partícula es indicativo de que los polvos se han endurecido

más al incorporar el niobio en solución sólida que al dispersar carburo de niobio en su microestructura.

6.3 ESTABILIDAD TÉRMICA

Los resultados obtenidos referentes a microdeformación (izquierda) y tamaño de dominio cristalino (derecha) después de la realización de los tratamientos de recocido a distintas temperaturas se recogen en la Figura VI-7.

La microdeformación experimenta una disminución prácticamente lineal con la temperatura de recocido, sin que existan claras diferencias entre las distintas composiciones. La recuperación térmica de los defectos acumulados en borde de grano comienza a producirse a temperaturas muy bajas (desde 100°C), lo que supone una disminución paulatina de las tensiones transferidas al interior de la red del hierro.

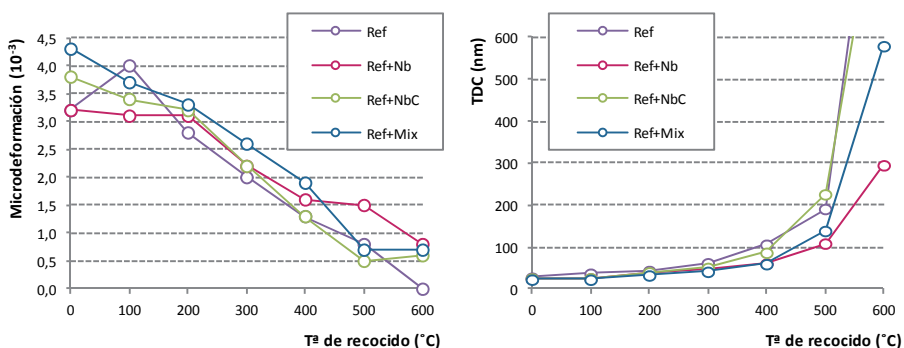


Figura VI-7: Evolución de la microdeformación (izquierda) y del tamaño de dominio cristalino (derecha) en función de la temperatura de recocido y la composición.

El tamaño de dominio cristalino de todas las composiciones evoluciona de forma similar hasta los 200°C, pasando de los 25nm iniciales a aproximadamente 40nm. A partir de los 300°C el crecimiento del TDC de los polvos que no contienen niobio elemental se acelera y sus curvas se separan de las de los que sí contienen niobio. Además, tras el recocido a 500°C comienza a apreciarse la dependencia entre el contenido en niobio y el tamaño de dominio cristalino tras el recocido.

Después del recocido a 600°C el tamaño de dominio cristalino de las composiciones Ref y Ref+NbC se encuentra fuera del rango obtenible mediante análisis de DRX. En cuanto a las composiciones que contienen niobio elemental, el TDC es inversamente proporcional al contenido en niobio: el TDC del polvo de composición Ref+Mix (con 0,3% en masa de Nb) es aproximadamente el doble que el del polvo de composición Ref+Nb (con un 0,6%).

Los resultados evidencian de nuevo que el niobio en solución sólida permite controlar eficientemente el tamaño de grano mediante *solute drag*, y que cuanto mayor es el contenido de niobio presente más se dificulta la migración de los bordes de grano.

Aparentemente, la adición de NbC no ha tenido ninguna influencia en el crecimiento de grano. De acuerdo con la teoría de *particle pinning* [13, 14], la capacidad de una distribución de partículas de segunda fase para inhibir el crecimiento de grano depende del tamaño de las partículas, de su fracción en volumen y del tamaño de grano de la matriz. En este caso, y con las condiciones de molienda dadas, se puede concluir que las partículas de NbC no tienen el tamaño adecuado como para que la fuerza de pinzamiento

que ejercen dificultad el crecimiento de grano. Hay que tener en cuenta que debido a que el tamaño de grano es muy pequeño, la fuerza motriz que impulsa su crecimiento es muy elevada. Sin embargo, el hecho de que esta distribución de partículas no haya sido capaz de inhibir el crecimiento de grano en estas condiciones no implica que no sea capaz de hacerlo una vez que el grano crezca y supere el valor del radio crítico o radio de Zener [15].

6.4 ESTUDIO DE LA TEMPERATURA DE FORMACIÓN DEL CARBURO DE NIOBIO

Para comprobar a partir de qué temperatura se forma el carburo de niobio a partir del niobio y el carbono disponibles en solución sólida en el polvo de hierro, se realizaron tratamientos térmicos a distintas temperaturas al polvo de composición $\text{Fe}+3\%\text{Nb}+0,6\%\text{C}$ procesado mediante molienda mecánica en las mismas condiciones que las expuestas en el este capítulo de resultados. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, un tiempo a temperatura máxima de 10 minutos y bajo atmósfera controlada de argón. La formación de NbC se evaluó mediante difracción de rayos X.

La Figura VI-8 muestra los difractogramas obtenidos tras la realización de los tratamientos térmicos a 700, 800 y 900°C . Los picos correspondientes al carburo de niobio son visibles en los difractogramas a partir de una temperatura de recocido de 800°C . El contenido en carbono de los polvos tras el recocido es el suficiente para asegurar que todo el niobio disponible ha podido reaccionar para formar carburos (la cantidad estequiométrica que requiere el 3% de niobio para formar NbC es de 0,4% C). La ausencia de picos de difracción correspondientes al Nb elemental confirma que la práctica totalidad del niobio se ha transformado en NbC durante el tratamiento térmico.

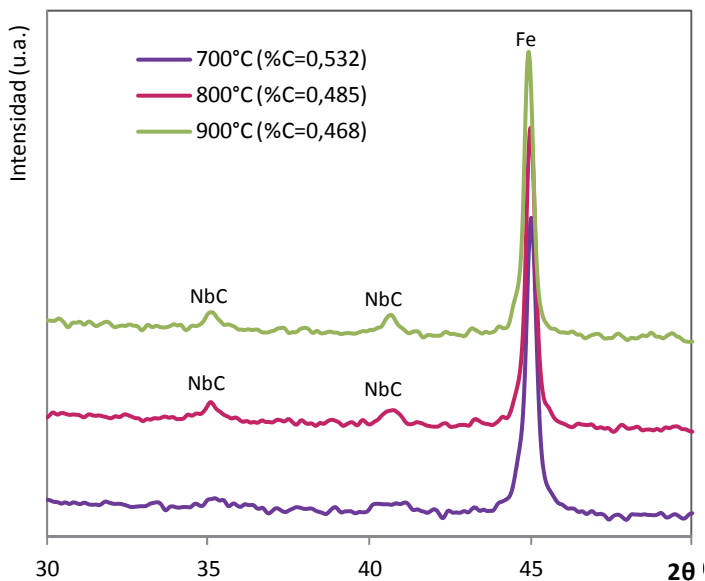


Figura VI-8: Difractogramas obtenidos en el polvo de composición $\text{Fe}+3\text{Nb}+0,6\text{C}$ después de la realización de los tratamientos térmicos a 700, 800 y 900°C [16, 17].

En el caso de que parte del niobio no hubiera reaccionado para formar carburos, este quedaría libre en la microestructura debido su baja solubilidad en la matriz de hierro, y deberían aparecer los picos de difracción correspondientes al niobio elemental. En la Figura VI-9 y la Figura VI-10 se muestran ejemplos de difractogramas obtenidos cuando el contenido en carbono no es suficiente para que reaccione todo el niobio disponible.

En la Figura VI-9, el contenido en carbono sólo es suficiente para que reaccione la mitad del niobio disponible. En el difractograma se aprecian los picos correspondientes tanto a NbC como a Nb. En el polvo de la Figura VI-10 apenas hay carbono disponible para reaccionar con el niobio, por lo que apenas se aprecian los picos correspondientes al NbC.

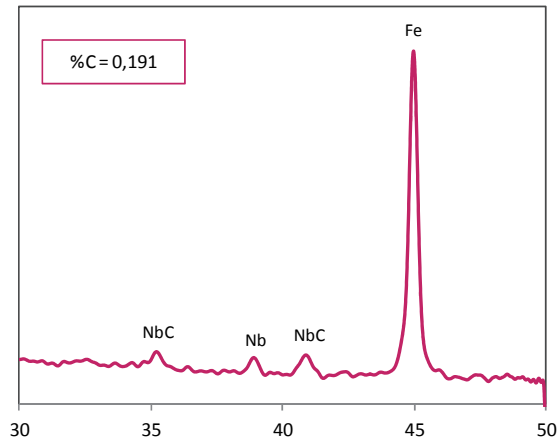


Figura VI-9: Difractograma obtenido cuando el contenido en carbono disponible es aproximadamente la mitad del necesario para que todo el niobio forme NbC [16, 17].

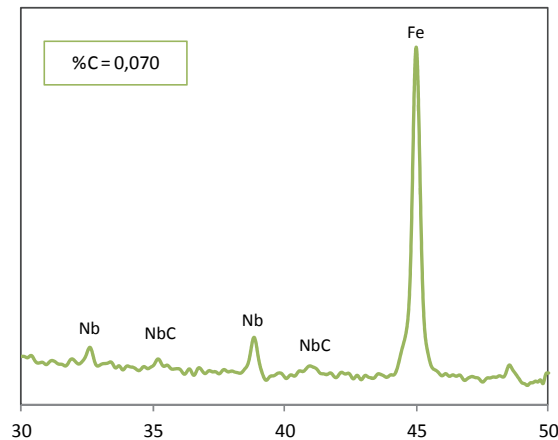


Figura VI-10: Difractograma obtenido cuando el contenido en carbono disponible sólo supone el 15% del necesario para que todo el niobio forme NbC [16, 17].

6.5 ESTUDIO DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS MEDIANTE SPS

6.5.1 Optimización de la temperatura de sinterización

Para determinar la temperatura de sinterización óptima mediante SPS se han evaluado la microestructura (Figura VI-11), el tamaño de grano, la densidad y la dureza aparente (Figura VI-12) de muestras del acero de composición Ref+Nb sinterizadas a distintas temperaturas.

La muestra sinterizada a 825°C presenta una microestructura ferrítica con cementita en borde de grano. Con un contenido en carbono superior a 0,25% en masa, la temperatura de transición A_3 se sitúa aproximadamente en 825°C, con lo que durante la sinterización se debería haber alcanzado la austenización casi completa del material (a pesar del corto tiempo de sinterización) y tras el enfriamiento debería aparecer perlita en la microestructura y no cementita en borde de grano. El hecho de que esto no haya sido así sugiere que tal y como afirman en [7-9, 18] durante la aleación mecánica el carbono no se introduce como solución sólida intersticial, sino que queda uniformemente distribuido como átomos o clústers de átomos en borde de grano. De esta forma, los granos de hierro libres de carbono permanecen en fase ferrítica a 825°C y, al no haberse alcanzado la temperatura de difusión del carbono hacia el interior de la red del hierro, los átomos de carbono sólo pueden difundir a lo largo de los bordes de grano y reaccionar con los átomos vecinos para formar cementita. La presencia de cementita en borde de grano fragiliza mucho al acero y, al no haberse obtenido la homogeneidad microestructural que se pretendía, se descartó esta temperatura de sinterización.

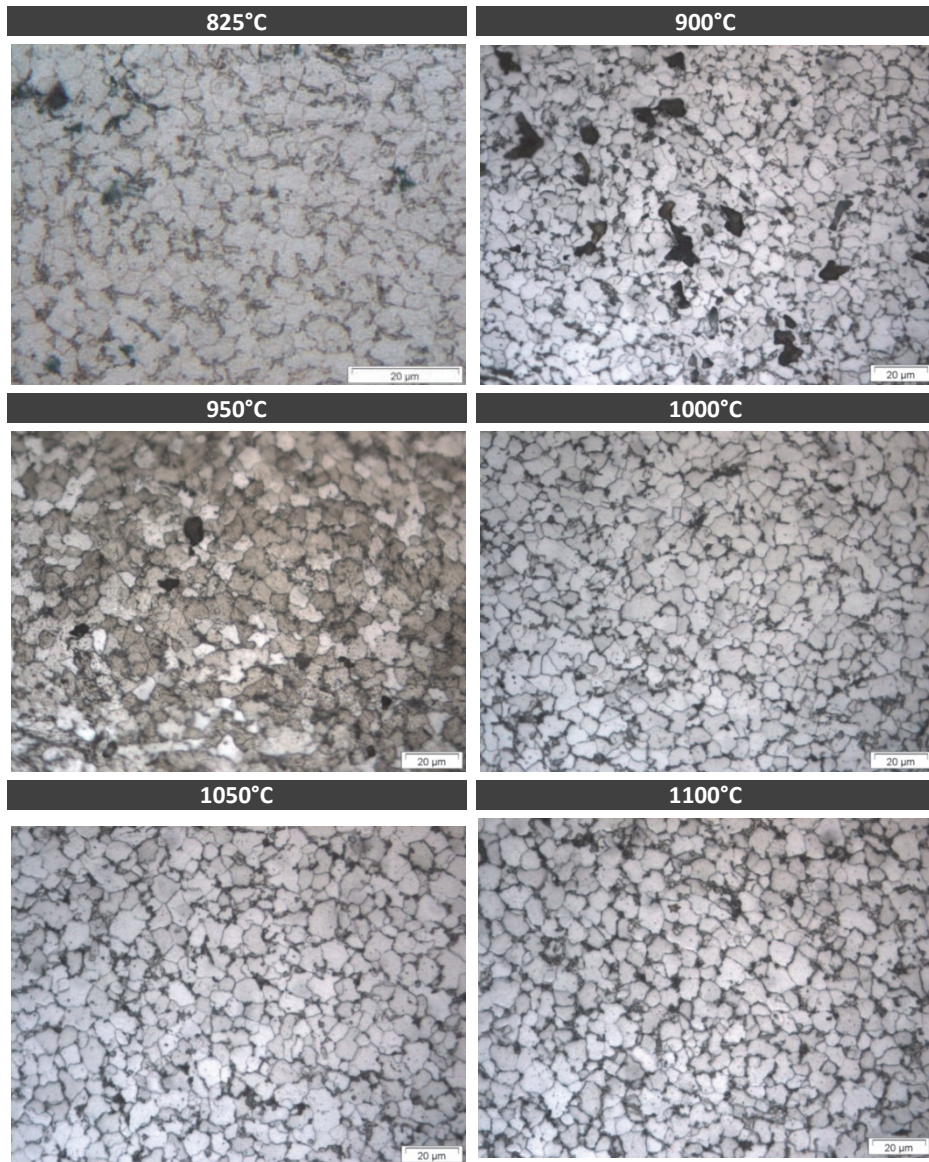


Figura VI-11: Micrografías del acero de composición Fe+0,6Nb+0,2C sinterizado mediante SPS a distintas temperaturas.

Las muestras sinterizadas a 900°C y 950°C sí presentan ya una microestructura ferrítico-perlítica, lo cual confirma que se ha llegado a austenizar el material y que se ha producido la difusión del carbono hacia el interior de los granos de hierro. Además, estos dos materiales poseen los valores más altos de dureza aparente (por encima de 220 HV30). Sin embargo, no son completamente densos y la presencia de porosidad afecta negativamente a la ductilidad y la tenacidad del acero, por lo que también se descartaron.

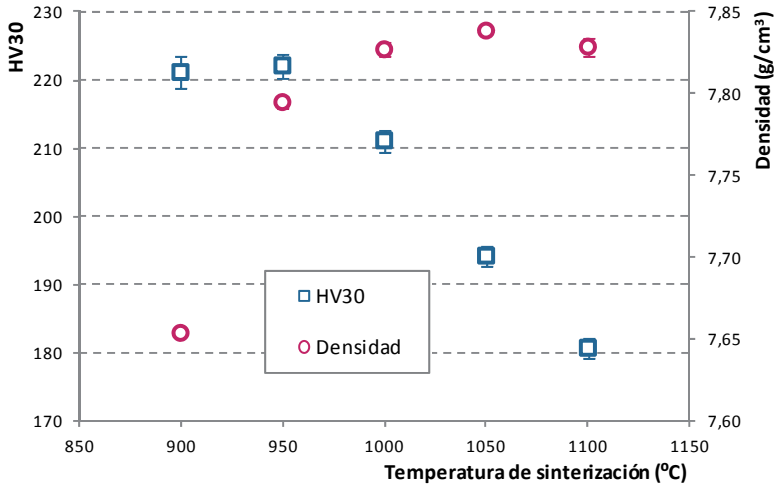


Figura VI-12: Densidad y dureza aparente del acero de composición Fe+0,6Nb+0,2C en función de la temperatura de sinterización.

Las muestras sinterizadas a 1000, 1050 y 1100°C son completamente densas y presentan una microestructura ferrítico-perlítica muy similar. Sin embargo, se observa una disminución prácticamente lineal de la dureza al aumentar la temperatura de sinterización. Para comprobar si la reducción de la dureza se corresponde con un engrosamiento de la microestructura se utilizó EBSD para cuantificar el tamaño de grano. En la Figura VI-13 se muestran ejemplos de los barridos realizados.

Todos los bordes de grano detectados son de alto ángulo (>15°), por lo que cualquier cambio de orientación de menor ángulo heredado de la molienda ha quedado eliminado tras la sinterización. El valor medio de tamaño de grano obtenido para las muestras sinterizadas a 1000°C, 1050°C y 1100°C es de 5.79µm, 6.38µm, 6.22µm respectivamente. La pequeña diferencia que existe entre los valores obtenidos sugiere que la disminución de la dureza puede deberse en parte a una pérdida de endurecimiento por dispersión debida al engrosamiento de los carburos que se hayan podido formar en la microestructura además de al crecimiento de grano ferrítico.

Tras la evaluación global de los resultados, la temperatura de sinterización se fijó en 1000°C.

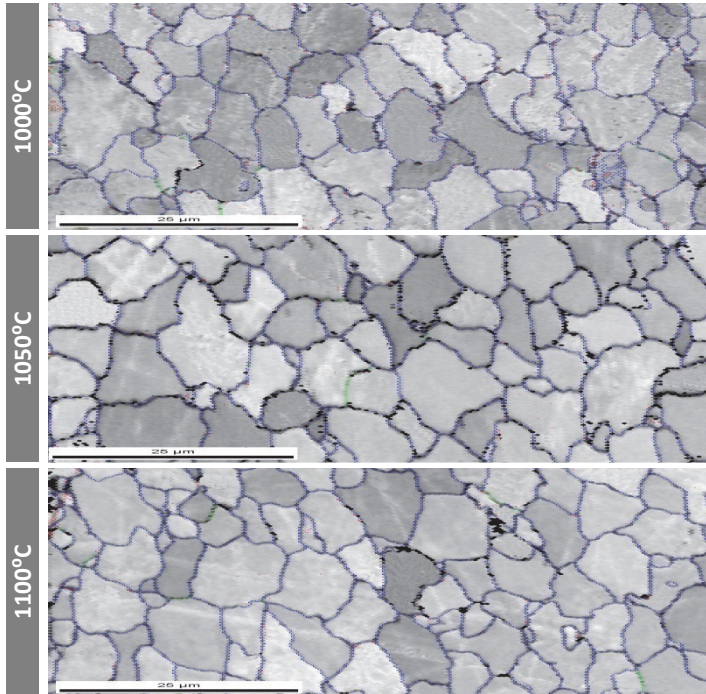
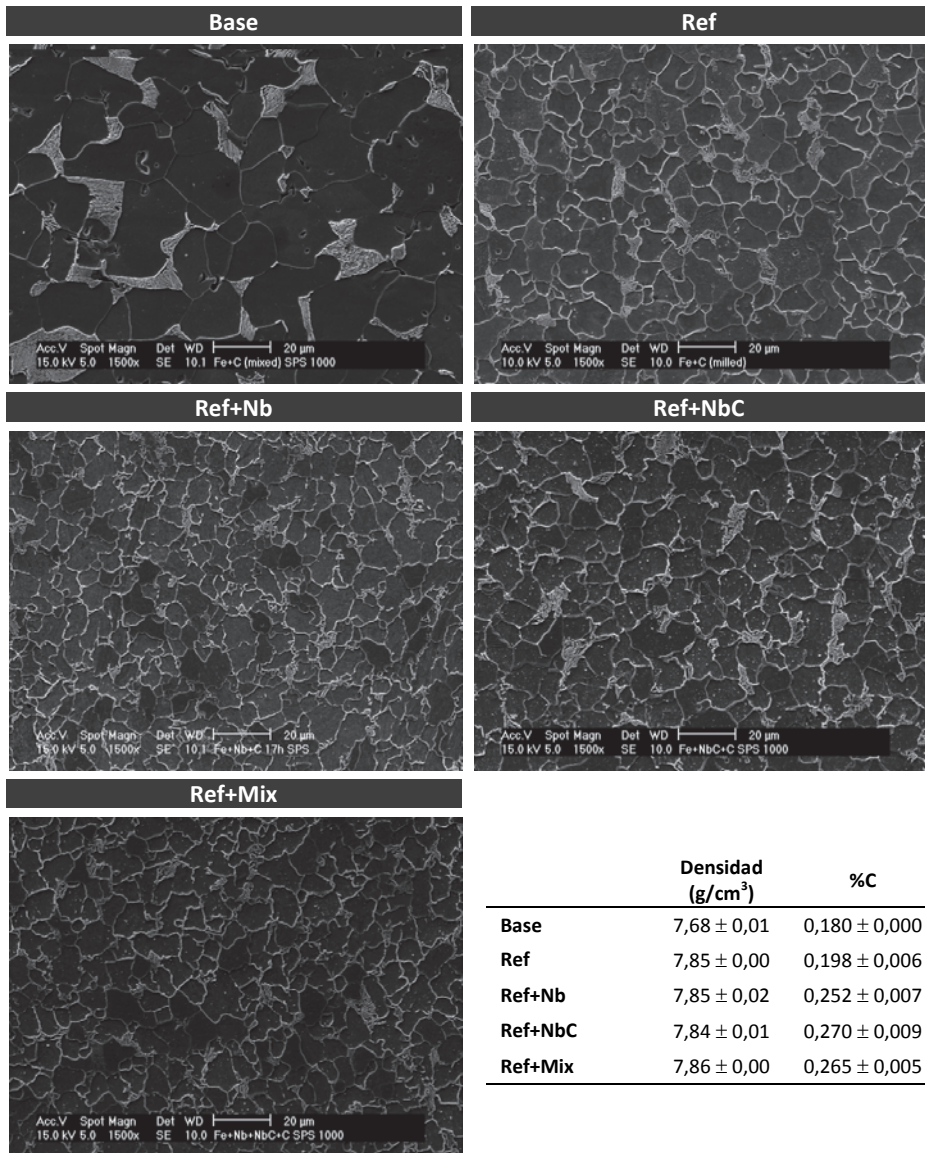


Figura VI-13: Identificación de los bordes de grano obtenida tras el barrido con EBSD de las muestras sinterizadas a 1000, 1050 y 1100°C.

6.5.2 Aspectos microestructurales y tamaño de grano

En la Figura VI-14 se muestran micrografías de la microestructura de los materiales fabricados mediante SPS, así como su densidad y el contenido en carbono. Todos los materiales son completamente densos y presentan una microestructura ferrítico-perlítica con un contenido en perlita similar ya que el carbono presente para formar el acero base es el mismo en todos los casos (el contenido extra de carbono que poseen los materiales que contienen Nb/NbC se corresponde con el añadido estequiométricamente para que todo el Nb reaccione para formar NbC).



	Densidad (g/cm ³)	%C
Base	7,68 ± 0,01	0,180 ± 0,000
Ref	7,85 ± 0,00	0,198 ± 0,006
Ref+Nb	7,85 ± 0,02	0,252 ± 0,007
Ref+NbC	7,84 ± 0,01	0,270 ± 0,009
Ref+Mix	7,86 ± 0,00	0,265 ± 0,005

Figura VI-14: Micrografías de los distintos materiales tras la sinterización mediante SPS a 1000°C. Valores de densidad y contenido en carbono.

Las imágenes de la microestructura también permiten evaluar cualitativamente las modificaciones en el tamaño de grano. Si se comparan las micrografías correspondientes a los materiales de composición Fe+C (Base y Ref), se observa que se ha producido una reducción muy importante del tamaño de grano por el mero hecho de utilizar polvos procesados mediante molienda mecánica. Al partir de un tamaño de grano inicial menor en una estructura altamente deformada se consigue obtener también un tamaño de grano menor tras la sinterización, a pesar de que la fuerza motriz para el crecimiento (y por tanto la velocidad de crecimiento de grano) sea significativamente superior. Además,

también se observa una reducción del tamaño de grano en los materiales en los que se añadió niobio elemental durante la molienda (Ref+Nb y Ref+Mix), no así en el material al que se le añadió niobio únicamente en forma de carburos (Ref+NbC).

Para cuantificar el tamaño de grano se utilizó análisis de imagen y las distribuciones obtenidas así como los valores medios de diámetro y área de grano se muestran en la Figura VI-15. El acero base fabricado a partir de mezcla de polvos elementales posee un diámetro de grano medio de 17,4 μm y una distribución de tamaño muy ancha (los intervalos considerados en esta distribución son distintos a los del resto de distribuciones), con la moda situada en el intervalo (16,20], aunque los intervalos adyacentes tienen una frecuencia similar.

Las distribuciones de tamaño de grano de los materiales fabricados a partir de polvos aleados mecánicamente son significativamente más estrechas y centradas en valores más pequeños. Las de los aceros Ref y Ref+NbC son muy similares, con el máximo de la distribución situado en el intervalo de (8,10] μm , un diámetro medio superior a 8 μm y un área media de grano por encima de 60 μm^2 . En contraposición, las distribuciones de los materiales a los que se les añadió niobio en forma elemental están desplazadas hacia la izquierda, con el máximo situado en el intervalo (6,8] μm , el diámetro medio en torno a 7 μm y un área media de grano alrededor de 45 μm^2 .

Las diferencias en las distribuciones se aprecian mejor considerando la frecuencia acumulada (Figura VI-16). Las distribuciones de los aceros Ref+Nb y Ref+Mix siguen un camino diferente, y sus curvas están desplazadas hacia arriba y hacia la izquierda. En la gráfica se muestra un ejemplo con 8 μm : mientras que en el acero Ref+NbC el 45% de sus granos tienen un diámetro inferior a 8 μm , en el acero con mayor contenido inicial de niobio elemental, Ref+Nb, el valor es del 65%.

Aunque puede parecer que la reducción en el tamaño de grano es pequeña (en términos relativos el diámetro se ha reducido un 15% en el material Ref+Nb con respecto a la referencia), la reducción en términos de área de grano es del 30%. Esto supone un incremento considerable del área de borde de grano por unidad de volumen del material, responsable del incremento de propiedades mecánicas como el límite elástico, la resistencia a tracción o la dureza.

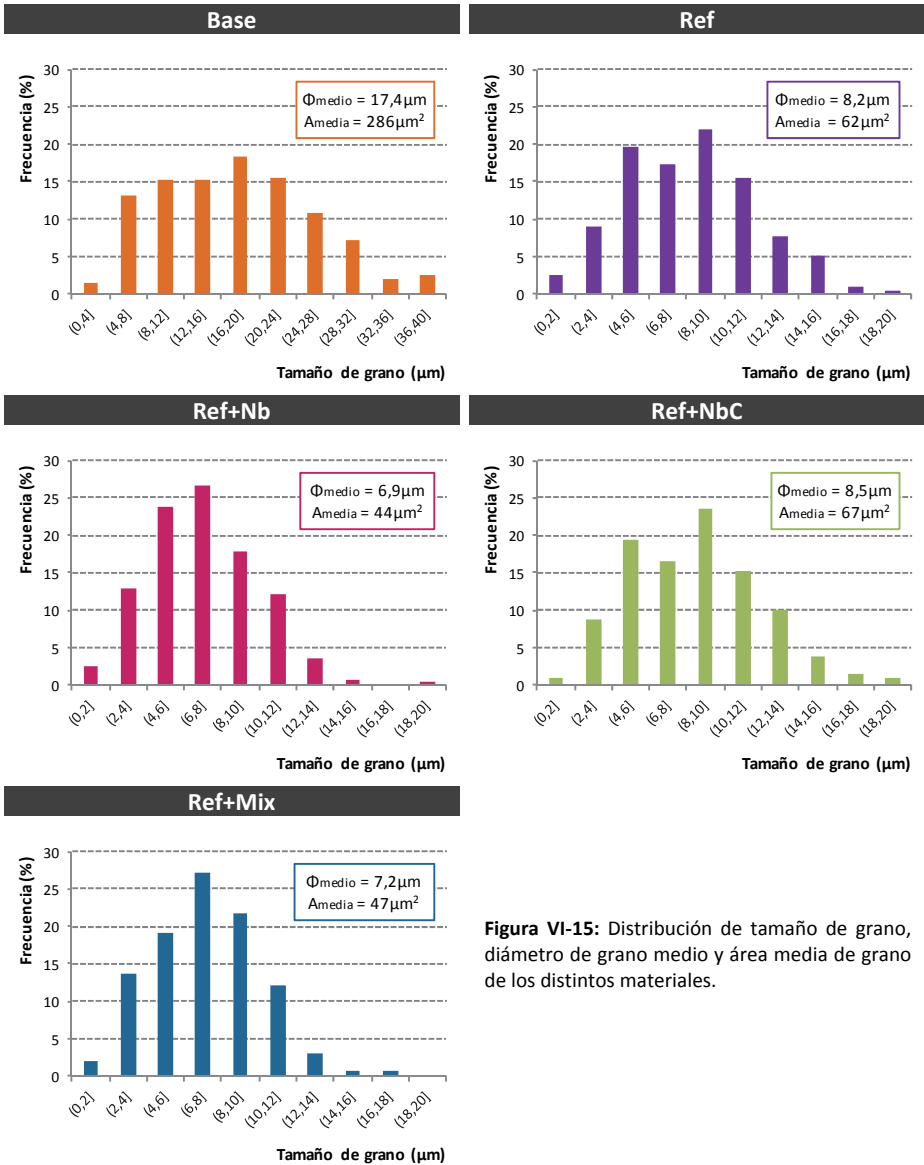


Figura VI-15: Distribución de tamaño de grano, diámetro de grano medio y área media de grano de los distintos materiales.

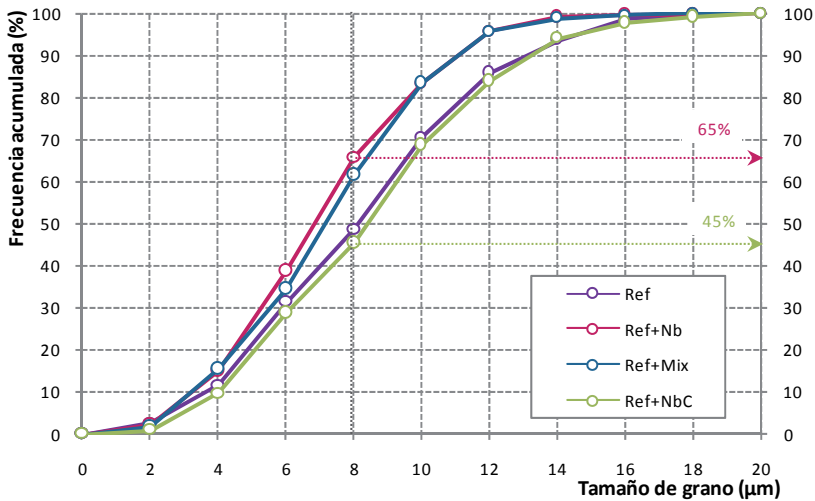


Figura VI-16: Distribución de tamaño de grano en términos de frecuencia acumulada de los materiales fabricados a partir de polvos aleados mecánicamente.

En cuanto a los carburos dispersos en la matriz de hierro, en los materiales en los que se incorporó NbC en la molienda se pueden apreciar pequeños carburos dispersos en la microestructura (Figura VI-17). La cantidad y el tamaño de los carburos son mayores en el material con mayor contenido de NbC de partida (Ref+NbC), lo que sugiere que son sólo estos carburos los que poseen un tamaño lo suficientemente grande como para apreciarse mediante microscopía electrónica de barrido. Los carburos que se hayan formado a partir de la reacción del niobio elemental con carbono durante la sinterización en el acero Ref+Mix no son visibles en la microestructura.

El tamaño de los carburos observados con SEM es similar al que tenían en el polvo tras la molienda. La solubilidad del carburo de niobio en la austenita es muy baja, y una vez que difunde el carbono hacia el interior de la red del hierro es prácticamente nula. Este hecho ha prevenido el crecimiento de los carburos durante la sinterización.

A la vista de los resultados de tamaño de grano obtenidos en el material que sólo contenía NbC de partida (Ref+NbC), es evidente que la combinación de tamaño/fracción en volumen de la distribución de carburos desarrollada de esta forma no ha conseguido inhibir el crecimiento de grano austenítico ni ferrítico, por lo que no se espera una mejora significativa de las propiedades mecánicas del material.

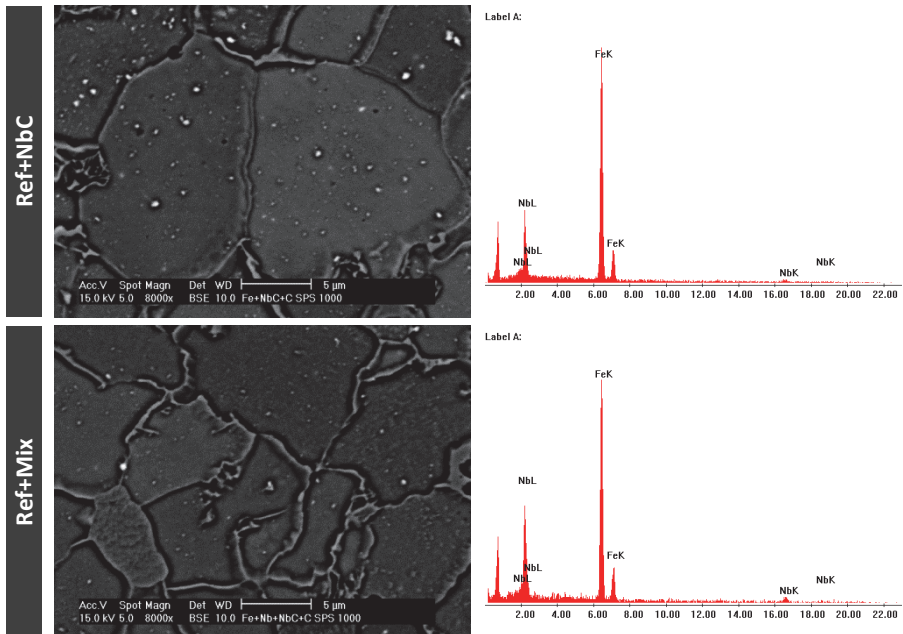


Figura VI-17: Micrografías de los materiales Ref+NbC y Ref+Mix en las que se pueden apreciar los carburos de niobio dispersos en la microestructura. Los análisis mediante EDAX confirman la composición de los carburos.

El material al que sólo se había introducido niobio en forma elemental (Ref+Nb) presenta una microestructura ferrítico-perlítica homogénea en la que no se aprecian carburos mediante microscopía electrónica de barrido (Figura VI-18, izquierda). La confirmación de que todo el niobio añadido ha reaccionado durante la sinterización para formar carburos se ha obtenido mediante análisis de difracción de rayos-X en la muestra de composición $Fe+3Nb+0,6C$ fabricada en las mismas condiciones de molienda y sinterización. En el difractograma (Figura VI-18, derecha) se aprecian claramente los picos correspondientes a NbC y ninguno correspondiente al Nb. En el caso de que parte del niobio hubiese quedado sin reaccionar debería aparecer el pico correspondiente al Nb en el difractograma, ya que la baja solubilidad del niobio en el hierro impediría que este quedara en solución sólida, y se encontraría en forma de niobio libre distribuido en la microestructura (ver apartado 6.4).

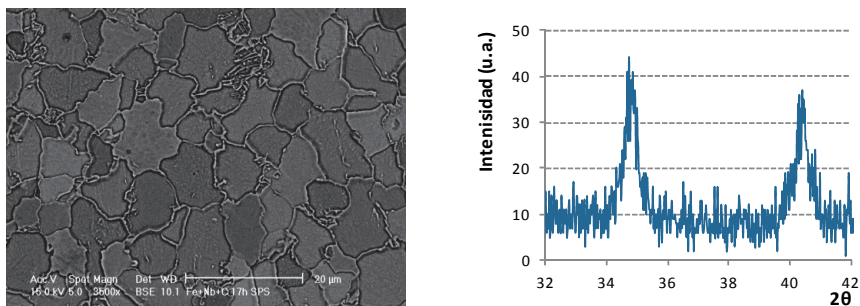


Figura VI-18: Micrografía del acero Ref+Nb (izquierda). Picos de difracción correspondientes a NbC en el material $Fe+3Nb+0,6C$ (derecha) [17].

Para poder observar los carburos formados en Ref+Nb fue necesario recurrir a microscopía electrónica de transmisión. El análisis mediante TEM muestra que se ha formado una distribución bimodal de carburos de tamaño nanométrico durante la sinterización a partir del niobio elemental añadido durante la molienda: carburos grandes, de entre 50-100nm, y carburos pequeños, mucho más numerosos, con un tamaño entre 5-20 nanometros. En las micrografías obtenidas mediante STEM recogidas en la Figura VI-19 pueden observarse con claridad los carburos de mayor tamaño, e intuirse algunos de los pequeños. La Figura VI-20 muestra el espectro EDS realizado en uno de los precipitados, que confirma su composición.

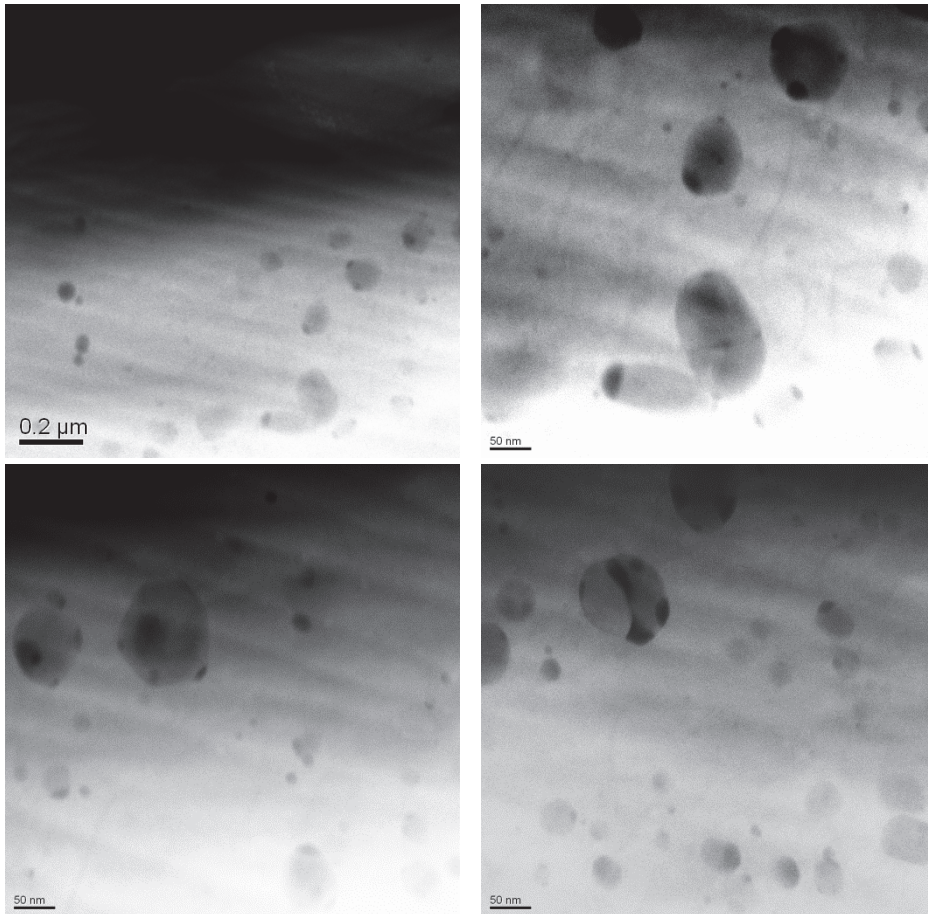


Figura VI-19: Micrografías obtenidas mediante STEM del acero Ref+Nb.

Ambos tipos de carburos tienen morfología redondeada y se encuentran uniformemente distribuidos en el interior de los granos de ferrita, sin que exista evidencia de ningún sitio de localización preferencial. Debido a la gran diferencia en los parámetros de red, los precipitados formados son incoherentes con la matriz del hierro, ya que no se observa deformación en la red de α -Fe en la intercara con el carburo (Figura VI-21)[19].

No se han encontrado carburos alineados que indiquen precipitación interfásica ($\gamma \rightarrow \alpha$), sin embargo no se puede descartar completamente ya que esta no aparece en todos los

granos y sólo es visible mediante TEM bajo determinadas orientaciones (cuando el haz de electrones incidente es paralelo a la dirección de movimiento de la intercara $\gamma \rightarrow \alpha$) [20-22].

Tampoco se ha podido comprobar en ninguno de los carburos observados más pequeños (Figura VI-21) que se cumplan las relaciones de Baker-Nutting ($(100)_{\text{NbC}} // (100)_{\text{Fe}}$; $[100]_{\text{NbC}} // [110]_{\text{Fe}}$), que confirmarían la formación del carburo en fase ferrítica [21, 23, 24]. Sólo en algunos se ha confirmado que $(100)_{\text{NbC}} // (100)_{\text{Fe}}$. La precipitación de NbC en ferrita poligonal es altamente improbable [21] incluso existiendo supersaturación, puesto que requiere una elevada cantidad de sitios potenciales de nucleación heterogénea (defectos) para formar nuevos precipitados. El potencial de precipitación en ferrita está controlado principalmente por la densidad de dislocaciones y en menor medida por la supersaturación. En ausencia de fases con elevada densidad de dislocaciones (bainita, ferrita acicular), la pequeña fracción de niobio que permanezca en solución sólida tras la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ tenderá a crecer los precipitados ya existentes antes que a nuclear nuevos carburos.

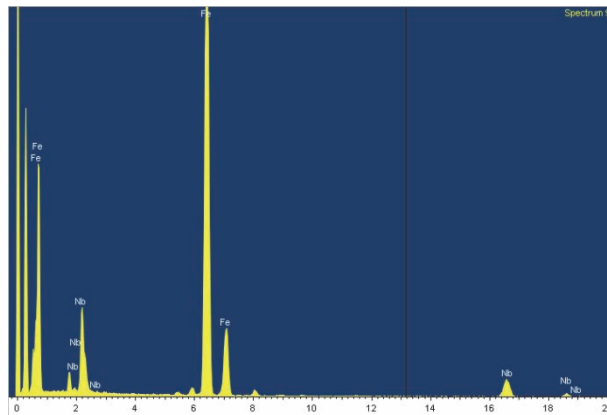


Figura VI-20: Espectro EDS obtenido al analizar uno de los carburos de menor tamaño.

Teniendo esto en cuenta, la práctica totalidad de los carburos de la microestructura habrán nucleado en austenita, y la diferencia de tamaños puede atribuirse a su distinta temperatura de precipitación. La solubilidad de NbC en austenita disminuye con la temperatura (figura I-13), por lo que la precipitación se irá produciendo paulatinamente durante todo el enfriamiento. Los carburos que se hayan formado antes tendrán más tiempo para crecer: considerando que su lenta cinética de precipitación requiere de nucleación heterogénea, una vez que se produce la precipitación de un carburo el niobio disuelto que se encuentre localmente cerca tenderá a crecer ese carburo antes que a nuclear un nuevo precipitado.

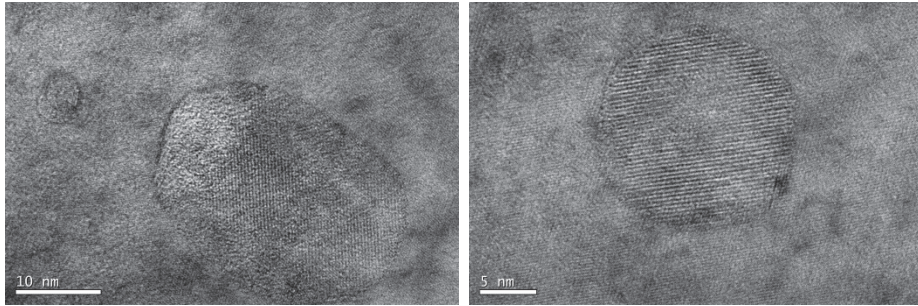


Figura VI-21: Micrografías obtenidas mediante TEM del acero Ref-Nb, donde se muestran los carburos de menor tamaño nucleados en ferrita.

El interés por conocer el origen de la nucleación de los precipitados en los aceros microaleados convencionales radica en que no se considera que los carburos formados en la austenita [24-26] (con un tamaño superior a 10nm) contribuyan al endurecimiento por dispersión descrito por Ashby-Orowan [27, 28]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el endurecimiento por dispersión no sólo depende del tamaño de los carburos sino también de su fracción en volumen. El contenido en niobio añadido en el acero Ref+Nb es de un 0,6% en masa, frente al 0,05% que se utiliza en aceros microaleados convencionales, por lo que la fracción en volumen de precipitados será mucho mayor y es posible que sí exista endurecimiento por dispersión, independientemente de dónde se hayan nucleado los carburos.

6.5.3 Caracterización mecánica y fractografía

Las curvas tensión-deformación obtenidas del ensayo de tracción (Figura VI-22) constituyen un buen ejemplo visual de lo que se consigue al actuar sobre el tamaño de grano. Teniendo en cuenta los resultados del apartado anterior, existe una clara dependencia entre el tamaño de grano del material y las propiedades obtenidas. A medida que disminuye el tamaño de grano se incrementa el área de bordes de grano que actúa como barrera al movimiento de dislocaciones, aumentando así el límite elástico y la resistencia del material. Evidentemente, al dificultar el paso de dislocaciones de un grano al adyacente se está restringiendo la capacidad de deformación del material, por lo que el aumento en resistencia y límite elástico va acompañado de cierta pérdida de ductilidad.

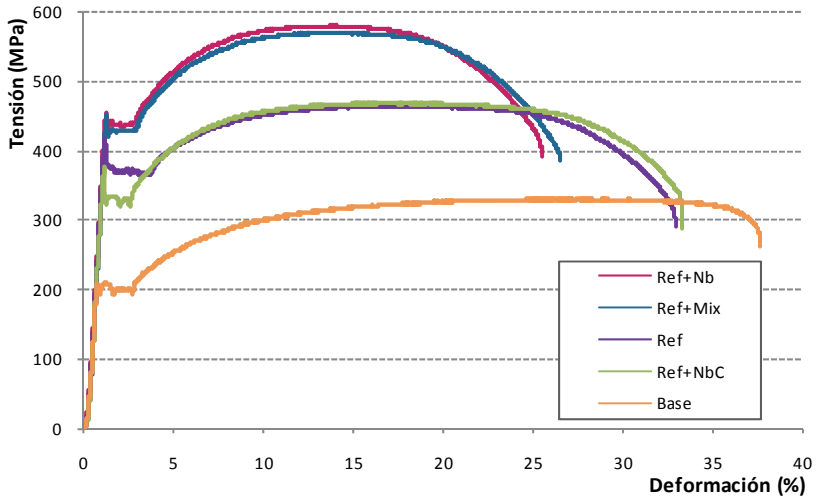


Figura VI-22: Ejemplos de las curvas de tracción de los distintos materiales estudiados.

Las propiedades mecánicas están representadas en la Figura VI-23. En ella se encuentran señaladas las variaciones en los valores que se han producido por utilizar polvos provenientes de molienda mecánica (Base \rightarrow Ref), y por la adición de Nb elemental durante la molienda (Ref \rightarrow Ref+Nb).

Si se comparan las propiedades del acero Ref con las del acero Base, el afino de grano (superior al 50%) ha derivado en un gran aumento de límite elástico (45%), resistencia (40%) y dureza (80%), con una pérdida de ductilidad del 5% en valores absolutos.

Además, la adición de Nb elemental durante la molienda también ha supuesto una mejora de las propiedades mecánicas. El acero con mejores propiedades es el que contenía un porcentaje mayor de niobio elemental (Ref+Nb, con un 0,6% de Nb), en el que se ha aumentado la dureza (un 25%), el límite elástico (un 20%) y la resistencia a tracción (un 25%) con respecto a la referencia (Ref), manteniendo una deformación a rotura por encima del 25%. La pérdida extra de ductilidad que se produce en este caso se debe a la presencia en la microestructura de una segunda fase dispersa (carburo de niobio). Por otro lado, las propiedades del acero al que sólo se añadió niobio en forma de carburos (Ref+NbC) son incluso peores que las de la referencia, lo que confirma que la distribución de carburos obtenida de esta forma (caracterizada por el tamaño medio de los carburos y su fracción en volumen) no sólo no tiene ningún impacto en el tamaño de grano, sino que además tampoco produce endurecimiento por dispersión. El material al que se añadió niobio tanto de forma elemental como de carburos (Ref+Mix) posee unas propiedades mecánicas muy similares a las del material que sólo se añadió niobio de forma elemental (Ref+Nb). Teniendo en cuenta que el niobio añadido como NbC no influye de ninguna manera ni en la microestructura ni en las propiedades, se están consiguiendo propiedades similares con un 0,3% de Nb y con un 0,6% de Nb. Este hecho sugiere que se llega a una cierta saturación, y que incrementar el contenido de niobio en la composición por encima de estos valores no va a suponer una mejora significativa en las propiedades mecánicas.

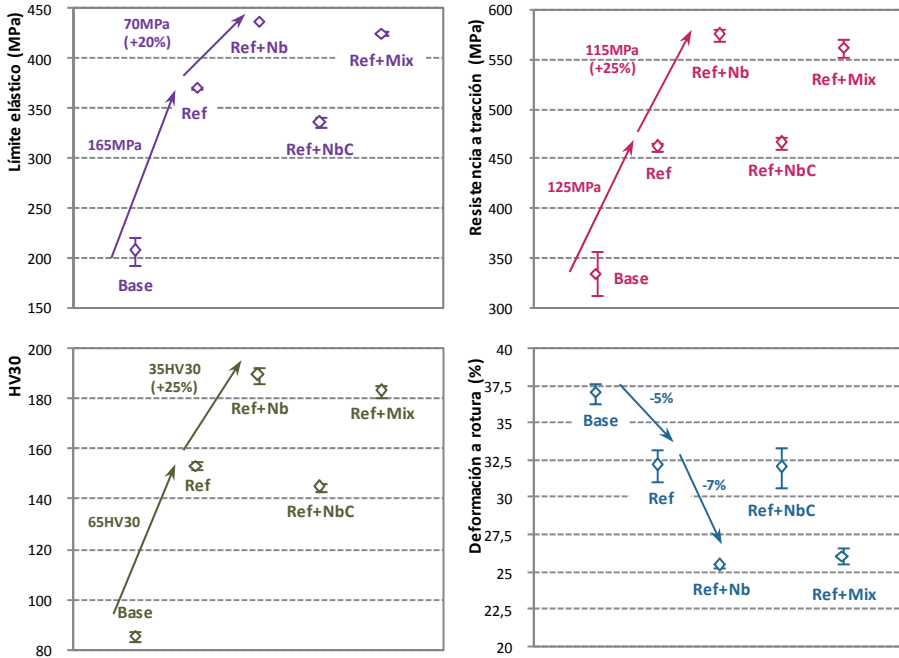


Figura VI-23: Propiedades mecánicas de los materiales estudiados.

El objetivo principal de buscar la mejora de propiedades a través de la aleación con niobio es que el incremento de resistencia y dureza no suponga una pérdida significativa de tenacidad. El módulo de tenacidad [29] (energía de deformación absorbida por el material traccionado hasta rotura) de los distintos materiales está representado en la Figura VI-24. La utilización de polvos aleados mecánicamente supone un incremento muy relevante de la tenacidad gracias a la reducción en el tamaño de grano. Además, la adición de niobio elemental consigue aumentar dureza y resistencia manteniendo la tenacidad al mismo nivel que la referencia (la pérdida relativa de tenacidad es inferior al 3%). En este caso, la pérdida de tenacidad que supone la presencia de pequeños carburos distribuidos en la microestructura se compensa por el incremento de la tenacidad producido gracias a la reducción extra del tamaño de grano.

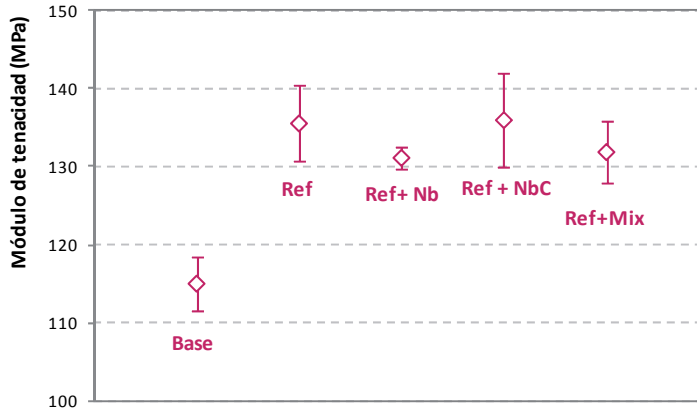


Figura VI-24: Módulo de tenacidad de los materiales estudiados.

Macroscópicamente, la superficie de fractura de todas las probetas ensayadas a tracción muestra una morfología tipo copa-cono característica de fractura dúctil (Figura VI-25). En la figura se puede observar la estricción que ha experimentado la probeta, reduciendo la sección transversal útil. La fractura se genera en el centro de la probeta y se propaga hacia el exterior, lo cual produce diferencias a nivel microscópico en la superficie de fractura. En el centro de la probeta la fractura se produce por coalescencia de microvacíos y la deformación es paralela al eje longitudinal de la probeta (esto es, a la dirección de aplicación de la fuerza de tracción), observándose la formación de aristas de deformación características de microfractura dúctil (Figura VI-26). Desde el centro de la probeta la grieta se propaga hacia el exterior en una dirección de 45° como consecuencia de un esfuerzo de cortadura, de manera que la deformación en el borde de la probeta sigue esa orientación (Figura VI-27).

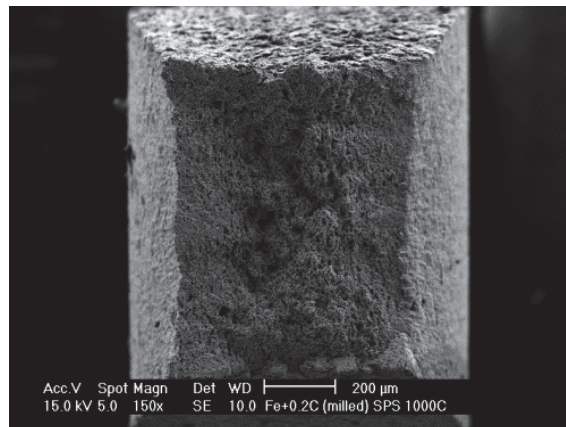


Figura VI-25: Superficie de fractura a pocos aumentos del material Ref.

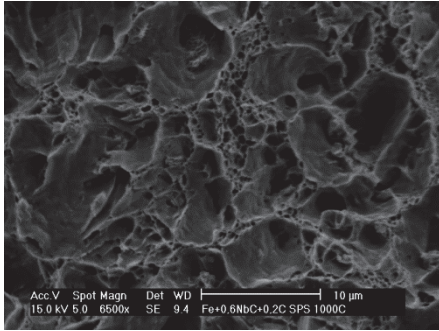


Figura VI-26: Ejemplo de superficie de fractura en el centro de la probeta de tracción.

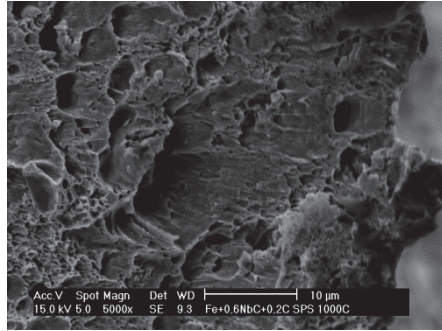


Figura VI-27: Ejemplo de superficie de fractura en el borde de la probeta de tracción.

Todos los materiales presentan un micromecanismo de fractura similar (Figura VI-28), con la única diferencia de que la deformación que se aprecia en la superficie es tanto mayor cuanto más blando es el material.

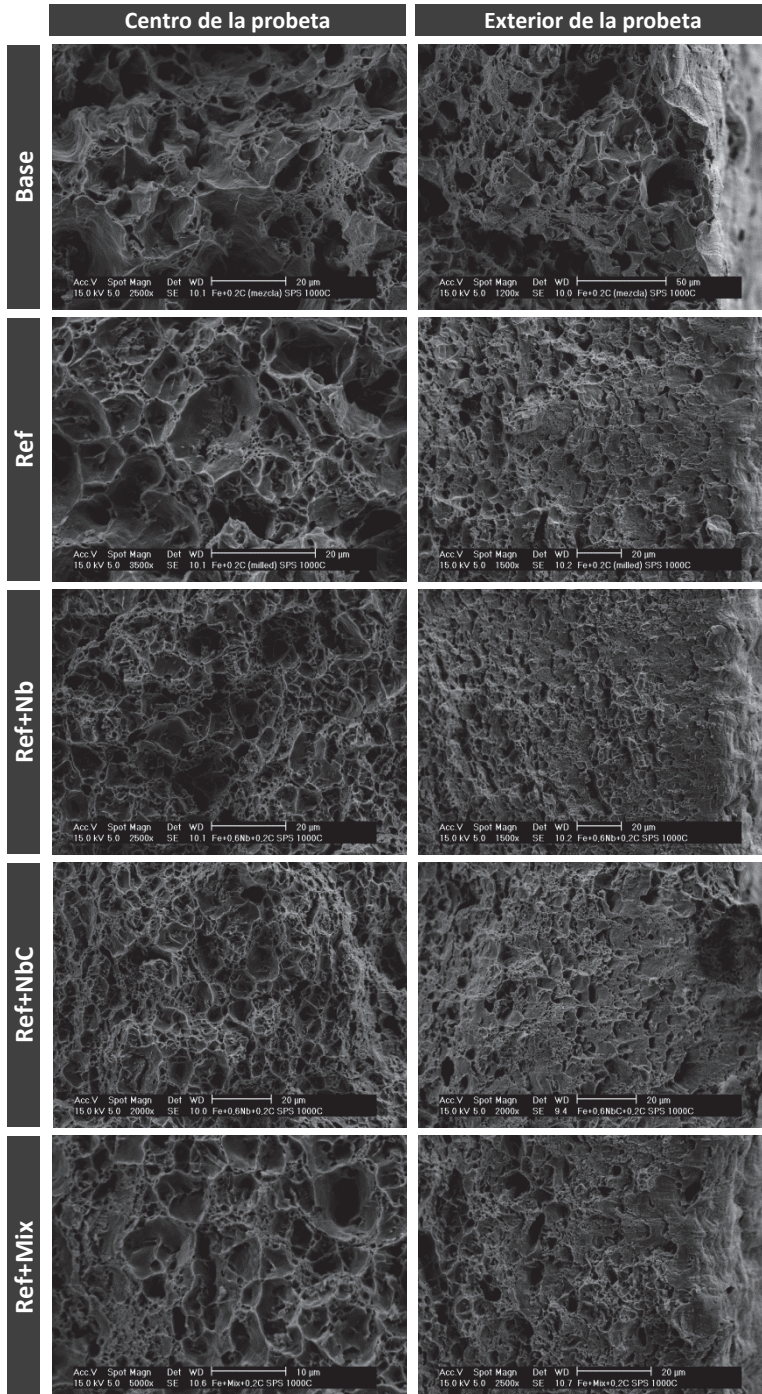


Figura VI-28: Superficie de fractura de las probetas ensayadas a tracción. Interior (izquierda) y exterior (derecha) de la probeta.

Como resumen de las propiedades mecánicas, en la Figura VI-29 se recogen las distintas contribuciones al límite elástico, resistencia a tracción y dureza de cada material. La primera de ellas, común a todos los materiales, es la contribución del "material base", (entendiendo como tal las propiedades el acero Fe+0,2C fabricado con los polvos tal y como los suministra el fabricante). La segunda contribución es la debida al afino de grano que se obtiene al utilizar polvos procesados mediante molienda mecánica. Y la tercera contribución es resultado de la aleación con niobio elemental. El efecto endurecedor del niobio puede atribuirse al afino de grano (tanto por *solute drag* inicialmente como por *particle pinning* una vez que reacciona para formar carburos), pero también hay que tener en cuenta una posible contribución debida a endurecimiento por dispersión.

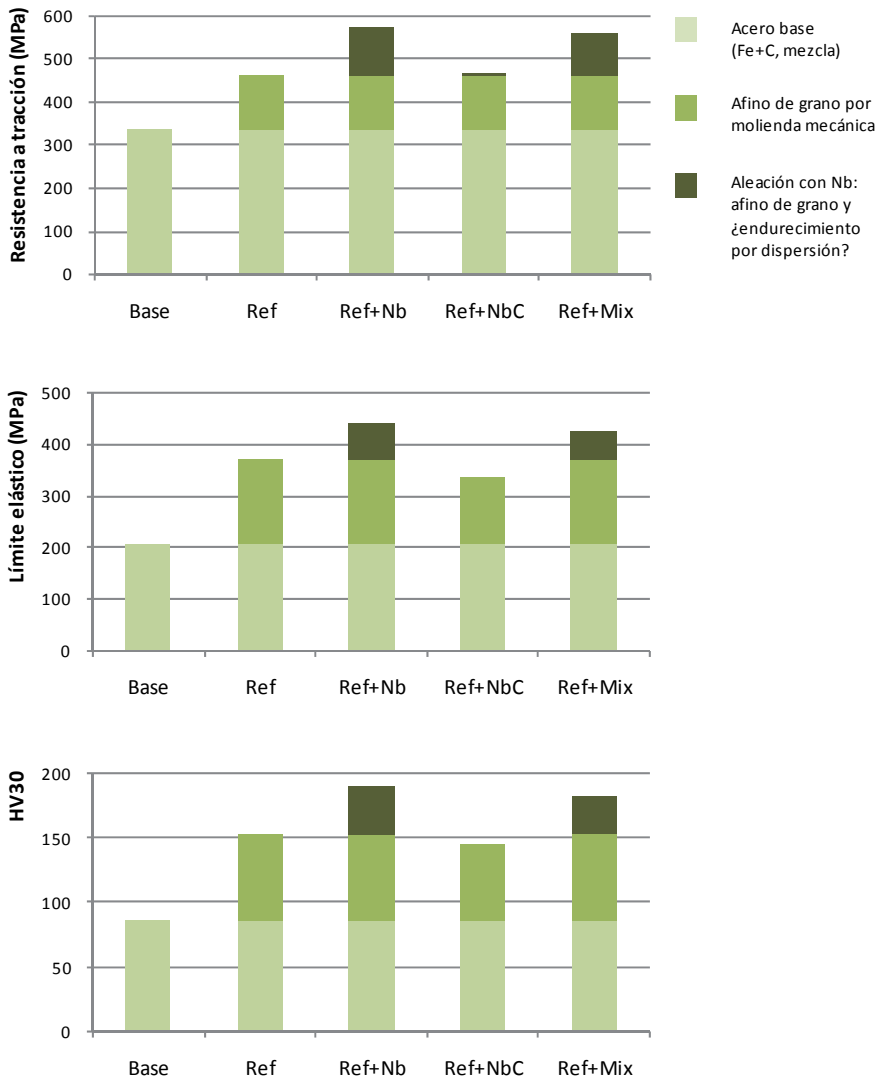


Figura VI-29: Diferentes contribuciones al límite elástico, la resistencia a tracción y la dureza.

En la Figura VI-30 aparecen representados el límite elástico (izquierda) y la dureza (derecha) de los materiales frente a la inversa de la raíz cuadrada del diámetro de grano. La relación de Hall-Petch predice una relación lineal entre el límite elástico y $d^{-1/2}$. Si se traza una recta por los puntos 1 y 3 correspondientes a los materiales Base y Ref, que son los que tienen la misma composición y, por tanto, todo el endurecimiento se atribuye a disminución del tamaño de grano, los puntos 4 y 5 (correspondientes a Ref+Mix y Ref+Nb respectivamente) quedan ligeramente por encima de la recta, indicando un posible endurecimiento por dispersión.

En los aceros microaleados convencionales los precipitados de tamaño superior a 10nm no producen endurecimiento por dispersión debido a la pequeña fracción en volumen que suponen en el material. Tal y como se ha sugerido previamente, esto no tiene por qué ser así en Ref+Nb, puesto que el contenido en niobio es muy superior y es posible que los carburos desarrollados en la microestructura tengan un tamaño lo suficientemente pequeño como para generar este tipo de endurecimiento con una mayor fracción en volumen.

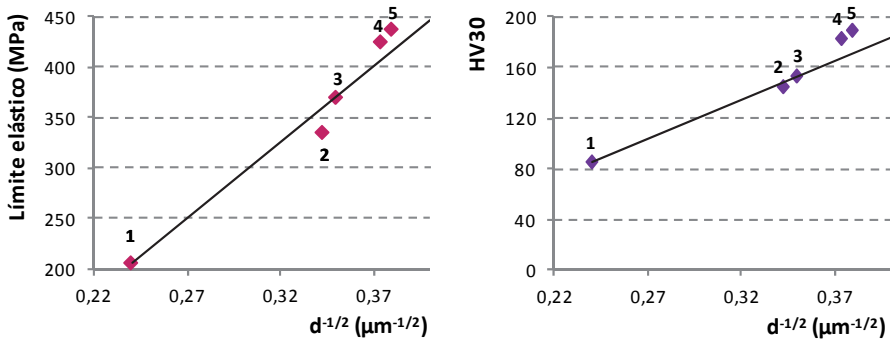


Figura VI-30: Límite elástico (izquierda) y dureza (derecha) frente a la inversa de la raíz cuadrada del diámetro de grano. 1 = base; 2 = Ref+NbC; 3 = Ref; 4 = Ref+Mix; 5 = Ref+Nb.

6.5.4 Estudio del endurecimiento por dispersión en Ref+Nb mediante nanoindentación.

Para comprobar si la distribución de carburos desarrollada en Ref+Nb contribuye al endurecimiento del material, se realizaron medidas de nanoindentación en Ref y Ref+Nb con el objetivo de comparar la dureza de la ferrita. Para ello se realizó una matriz de 10x10 indentaciones en cada material (Figura VI-31). En la Figura VI-32 se muestra un ejemplo de huella obtenido en cada material y dos de sus perfiles en las diagonales. No se observan fenómenos de *sink-in* (hundimiento) ni *pile-up* (apilamiento) en la superficie de la huella, por lo que la altura de la huella medida por el indentador coincide con la altura real de la huella.

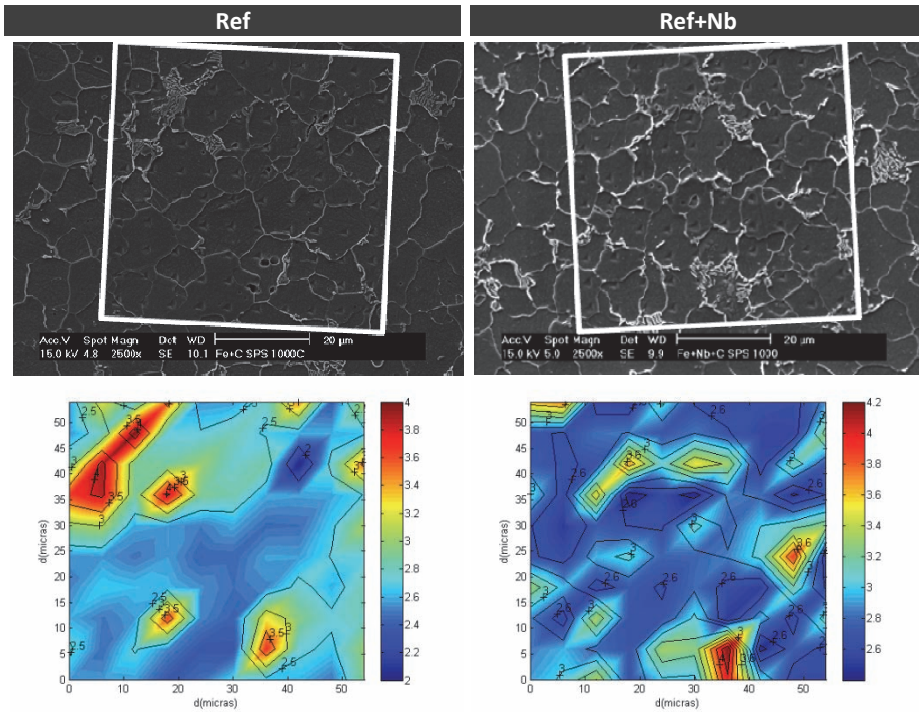


Figura VI-31: Matriz de nanoindentación (arriba) y mapa de nanodureza obtenido (abajo).

Los mapas de nanodureza obtenidos (Figura VI-31) concuerdan perfectamente con la microestructura del material: las zonas más duras coinciden con huellas que se han realizado en granos perlíticos. Para obtener un valor medio de nanodureza de la ferrita y eliminar la contribución de los bordes de grano se han tenido en cuenta sólo aquellas huellas que están en el interior de granos ferríticos con una distancia de al menos una huella al borde de grano.

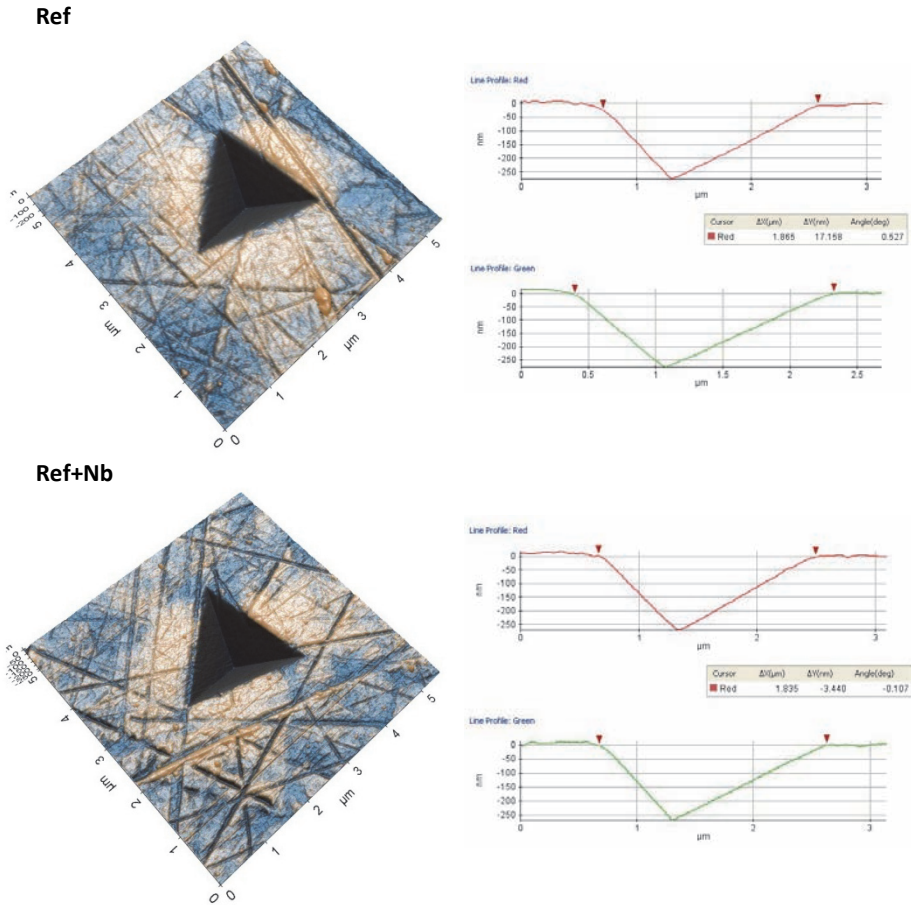


Figura VI-32: Ejemplo de las huellas de nanoindentación de Ref y Ref+Nb (izquierda). A la derecha, perfiles en dos de las diagonales de las huellas indicando que no existen fenómenos de *pile-up* ni *sink-in*.

Las distribuciones de nanodureza en granos ferríticos están representadas en la Figura VI-33. Hay un claro desplazamiento del máximo hacia valores más altos en el material Ref+Nb, lo que confirma que existe endurecimiento por dispersión que hace que el valor de nanodureza se incremente con respecto a la referencia un 8%. El incremento obtenido, sin embargo, es inferior al 20-25% registrado anteriormente para dureza, límite elástico o resistencia a tracción. Puede concluirse, por tanto, que el incremento de propiedades que se consigue al incorporar niobio elemental durante la molienda se debe a una doble contribución: al endurecimiento por dispersión de carburos y, en mayor medida, a la reducción del tamaño de grano.

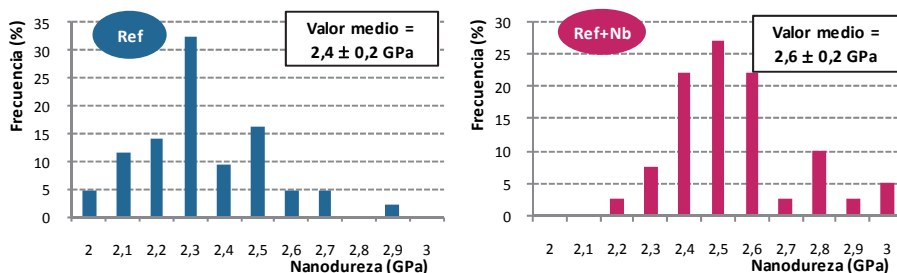


Figura VI-33: Distribuciones de nanodureza y valor medio obtenido en los materiales Ref y Ref-Nb.

Además de comprobarse que existe endurecimiento por dispersión, la distribución de nanodurezas del material Ref+Nb también confirma que no se ha producido precipitación interfásica de carburos durante la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$. La precipitación interfásica se produce aproximadamente en el 50% de los granos, por lo que de existir deberían observarse dos máximos de aproximadamente igual intensidad a distintos valores en la distribución de nanodurezas [22].

6.6 CONCLUSIONES PARCIALES

I. Relativas a la optimización del tiempo de molienda utilizando grafito como PCA.

- El grafito ha demostrado actuar eficazmente como agente controlador del proceso de molienda, permitiendo obtener polvos con las características deseadas tras 17 horas de molienda efectiva.
- Debido a que el grafito actúa como PCA de forma distinta a la cera utilizada en el capítulo IV, se observan diferencias tanto en el tiempo de molienda requerido como en las características del polvo molido. El grafito actúa como PCA favoreciendo la fractura una vez que se ha incorporado al polvo de hierro. Al no actuar sobre los procesos de soldadura, ésta está muy presente durante toda la molienda, incrementando la duración de las distintas etapas de la molienda (predominio de soldadura, predominio de fractura) y, por tanto, retrasando los tiempos necesarios para llegar al equilibrio.
- Con los parámetros de molienda utilizados, en 17 horas se alcanza el estado estacionario, obteniéndose un polvo de morfología regular y microestructura homogénea, con valores de TDC y microdeformación cerca del mínimo y máximo obtenibles respectivamente.

II. Relativas a la caracterización de los polvos de partida.

- En los polvos de composición Ref+Nb no se observan trazas de Nb libre visibles en la microestructura, lo que indica un eficaz proceso de aleación mecánica. En los polvos que contienen NbC (Ref+NbC y Ref+Mix) se aprecia la presencia de carburos de pequeño tamaño (<400nm) uniformemente distribuidos en el polvo de hierro.
- El menor tamaño de los polvos que contienen Nb elemental (Ref+Nb y Ref+Mix) con respecto al que sólo contiene NbC (Ref+NbC) indica que el endurecimiento

del polvo es mayor al alear con Nb que al incorporar una dispersión de partículas de NbC en la microestructura.

III. Relativas a la estabilidad térmica de la nanoestructura.

- El niobio incorporado de forma elemental a los polvos Ref+Nb y Ref+Mix permite controlar eficazmente el crecimiento de grano ferrítico mediante el mecanismo de *solute drag*. La reducción de la movilidad de los bordes de grano es proporcional al contenido de niobio añadido, ya que el tamaño de dominio cristalino tras el recocido a 600°C en los polvos de composición Ref+Mix (580nm) es aproximadamente el doble que el de los polvos Ref+Nb (295nm).
- El niobio incorporado en forma de carburos no parece tener ninguna influencia en la estabilidad térmica de la nanoestructura (si se comparan los resultados de Ref y Ref+NbC). La distribución de carburos desarrollada con las condiciones de molienda establecidas no cumple las condiciones de tamaño de partícula y fracción en volumen necesarias para inhibir el crecimiento de grano ferrítico de tamaño nanométrico.

IV. Relativas a la optimización de la temperatura de sinterización mediante SPS.

- El análisis de las muestras estudiadas indica que en el material sinterizado a 825°C no se alcanza la homogeneidad microestructural requerida y que aquellos sinterizados a 900°C y 950°C no poseen la condición de densidad total.
- En los materiales que sí cumplen las condiciones microestructurales y de densidad (los sinterizados a 1000, 1050 y 1100°C), la dureza disminuye linealmente con la temperatura de sinterización, por lo que se seleccionó la menor temperatura (1000°C) como temperatura de sinterización.
- La pequeña variación en el tamaño de grano de los materiales sinterizados a 1000, 1050 y 1100°C sugiere que la pérdida de dureza observada se debe a una disminución del endurecimiento por dispersión de carburos más que al crecimiento de tamaño de grano ferrítico.

V. Relativas a los aspectos microestructurales de los materiales sinterizados mediante SPS.

- Todos los materiales obtenidos tras la sinterización son completamente densos y poseen una microestructura ferrítico-perlítica con un contenido en perlita similar. Las principales diferencias microestructurales se encuentran en el tamaño de grano y en la distribución de carburos desarrollada.
- El tamaño de grano se ha reducido por dos vías distintas: por un lado al utilizar polvos aleados mecánicamente (reducción de más de un 50% con respecto al material fabricado mediante mezcla de polvos elementales) y por otro al alear el polvo con niobio elemental (reducción de un 15% del diámetro medio de grano y de un 30% del área media de grano al alear con un 0,6% de niobio).
- La incorporación en el polvo de partida de carburo de niobio (Ref+NbC) no ha producido ninguna variación en el tamaño de grano. Este hecho confirma que para obtener algún impacto en el tamaño de grano sería necesario bien disminuir el tamaño de los carburos o bien aumentar su contenido.

- La pequeña diferencia en el tamaño de grano de los aceros a los que se incorporaron distintos contenidos de niobio elemental (6,9 μ m de Ref+Nb y 7,2 μ m de Ref+Mix) hace pensar que se llega a una cierta saturación de niobio en borde de grano y que añadir mayores contenidos de Nb no supondrá un mayor afino de grano.
- En cuanto a la distribución de carburos desarrollada en la microestructura, el niobio añadido directamente como NbC (en Ref+NbC y Ref+Mix) produce una dispersión de carburos de tamaño ultrafino (<1 μ m) visible mediante microscopía electrónica de barrido. El niobio añadido de forma elemental reacciona con el carbono completamente durante la sinterización dando lugar a una distribución bimodal de carburos de tamaño nanométrico. Por un lado, carburos de mayor tamaño (50-100nm) y por otro, más numerosos, carburos de tamaño entre 5 y 20nm.

VI. Relativas a las propiedades mecánicas de los materiales sinterizados mediante SPS.

- Al igual que con el tamaño de grano, se pueden distinguir dos contribuciones a la mejora de las propiedades mecánicas (en términos de dureza, límite elástico y resistencia a tracción):
 - La utilización de polvos aleados mecánicamente, que contribuyen al endurecimiento al reducir el tamaño de grano. La reducción del tamaño de grano en más de un 50% (comparando el material Ref con el material Base) ha supuesto un aumento de la dureza (del 80%), del límite elástico (del 44%) y de la resistencia a tracción (38%).
 - La incorporación de niobio elemental mediante aleación mecánica, que genera tanto endurecimiento por afino de grano como endurecimiento por dispersión de carburos. La incorporación de un 0,6% de niobio (en Ref+Nb) ha supuesto un aumento adicional en la dureza (25%), en el límite elástico (20%) y en la resistencia a tracción (25%) con respecto a la referencia (Ref).
- La adición de NbC durante la molienda (Ref+NbC) no ha supuesto ningún efecto adicional frente a la referencia: no se ha producido afino de grano ni se ha influido en las propiedades del material. La distribución de carburos desarrollada de esta forma no es adecuada (en términos de tamaño de partícula y fracción en volumen) para producir inhibición de crecimiento de grano ni endurecimiento por dispersión.
- Las propiedades obtenidas en Ref+Nb y Ref+Mix son muy similares, de manera que el incremento en las propiedades no es lineal con el contenido en niobio, sino que se alcanza cierta saturación. Dado que el niobio añadido en forma de NbC no influye ni en la microestructura ni en las propiedades, los resultados obtenidos sugieren que se podría haber obtenido un nivel de propiedades similar utilizando un acero de composición Fe+0,3Nb+0,2C.
- Todo el niobio elemental añadido en Ref+Nb y Ref+Mix reacciona con el carbono durante la sinterización dando lugar a una distribución bimodal de carburos de tamaño nanométrico uniformemente distribuidos en la microestructura: carburos grandes, de entre 50-100nm, y carburos pequeños, de entre 5-20nm. La distribución de carburos así desarrollada es la responsable del endurecimiento por dispersión del material.

- Las medidas de nanodureza realizadas no sólo han permitido confirmar la existencia de endurecimiento por dispersión en Ref+Nb, sino que también han descartado la posibilidad de precipitación interfásica de NbC.

6.7 REFERENCIAS

1. Martínez-Blanco, D., et al., *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2008. **20**(33).
2. Tian, H.H. and M. Atzmon, *Kinetics of microstructure evolution in nanocrystalline Fe powder during mechanical attrition*. Acta Materialia, 1999. **47**(4): p. 1255-1261.
3. Zhao, Y.H., H.W. Sheng, and K. Lu, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*. Acta Materialia, 2001. **49**(2): p. 365-375.
4. Bonetti, E., et al., *Thermal evolution of ball milled nanocrystalline iron*. Nanostructured Materials, 1999. **12**(5-8): p. 685-688.
5. Oleszak, D. and P.H. Shingu, *Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(6): p. 2975-2980.
6. Malow, T.R. and C.C. Koch, *Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition*. Acta Materialia, 1997. **45**(5): p. 2177-2186.
7. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *Application of Mossbauer spectroscopy in the characterization of nanostructured materials*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998. **248**(1-2): p. 212-220.
8. Rawers, J.C., et al., *Differences in the microstructure of iron mechanically processed powder alloyed with interstitial and substitutional elements*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 145-148.
9. Rawers, J. and D. Cook, *Influence of attrition milling on nano-grain boundaries*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(3): p. 331-342.
10. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
11. Ruiz-Navas, E.M., et al., *Mechanical alloying: A method to obtain metallic powders and composite materials*. Revista De Metalurgia, 2000. **36**(4): p. 279-286.
12. Fogagnolo, J.B., et al., *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **342**(1-2): p. 131-143.
13. Gladman, T., *On theory of effect of precipitate particles on grain growth in metals*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1966. **294**(1438): p. 298-&.
14. Smith, C.S., *Grains, phases and interfaces - an interpretation of microstructure*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1948. **175**: p. 15-51.
15. Manohar, P.A., M. Ferry, and T. Chandra, *Five decades of the Zener equation*. Isij International, 1998. **38**(9): p. 913-924.
16. *Ficha JCPDS No. 35-0789 (1994) correspondiente a Nb*. International Centre for Diffraction Data.
17. *Ficha JCPDS No. 38-1364 (1999) correspondiente a NbC*. International Centre for Diffraction Data.
18. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *X-ray diffraction and Mossbauer characterization of attrition-milled nanostructured iron and iron-nitrogen powders*. Philosophical

- Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1998. **78**: p. 965-977.
19. Morales, E.V., J. Gallego, and H.J. Kestenbach, *On coherent carbonitride precipitation in commercial microalloyed steels*. Philosophical Magazine Letters, 2003. **83**(2): p. 79-87.
 20. Davenport, A.T., L.C. Brossard, and R.E. Miner, *PRECIPITATION IN MICROALLOYED HIGH-STRENGTH LOW-ALLOY STEELS*. Jom-Journal of Metals, 1975. **27**(6): p. 21-27.
 21. Kestenbach, H.J., *Dispersion hardening by niobium carbonitride precipitation in ferrite*. Materials Science and Technology, 1997. **13**(9): p. 731-739.
 22. Campos, S.S., E.V. Morales, and H.J. Kestenbach, *Detection of interphase precipitation in microalloyed steels by microhardness measurements*. Materials Characterization, 2004. **52**(4-5): p. 379-384.
 23. Thillou, V., et al., *Precipitation of NbC and effect of Mn on the strength properties of hot strip HSLA low carbon steel*, in *Proceedings of the International Conference on Microalloying in Steels*, J.M.G.I.L.B. Rodriguezlbabe, Editor. 1998. p. 311-318.
 24. DeArdo, A.J., *Niobium in modern steels*. International Materials Reviews, 2003. **48**(6): p. 371-402.
 25. DeArdo, A.J., et al., *On strength of microalloyed steels: an interpretive review*. Materials Science and Technology, 2009. **25**(9): p. 1074-1082.
 26. Panigrahi, B.K., S. Mishra, and S. Sen, *Microalloyed high-strength steels - Physical metallurgy and applications*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 1986. **39**(3): p. 241-272.
 27. Orowan, E., in *Internal Stress in Metals and Alloys*. 1948, The Institute of Metals: London. p. 451.
 28. Ashby, M.F., in *Oxide Dispersion Strengthening*. 1969, Gordon and Breach: New York. p. 143.
 29. Dieter, G.E., *8-1 Engineering stress-strain curve*, in *Mechanical Metallurgy*. 1988, McGraw-Hill. p. 275-283.

*Estudio de los materiales sin
ninguna fuente de carbono*

7.1	Caracterización de los polvos de partida	181
7.2	Estabilidad térmica	183
7.3	Estudio de los materiales sinterizados	184
7.4	Discusión	187
7.5	Conclusiones	187
7.6	Referencias.....	188

Capítulo 7

En los capítulos de resultados anteriores se ha comprobado que la incorporación de niobio elemental a los polvos de partida permite controlar el tamaño de grano durante la sinterización, dando lugar a materiales con una microestructura más fina y una mejora significativa de sus propiedades.

Durante la sinterización el niobio reacciona con el carbono presente en el acero y precipita en forma de NbC. De esta manera el control del tamaño de grano se produce primero mediante *solute drag* (mientras que está en solución sólida) y después mediante *particle pinning* (una vez que precipita). Los resultados del capítulo 5 y el capítulo 6 han demostrado que el niobio en solución sólida supersaturada retrasa en gran medida el crecimiento de grano ferrítico antes de la formación de NbC.

En este capítulo se plantea la producción de materiales sin ninguna fuente de carbono (lo cual implica también sin ningún PCA durante la molienda), para comprobar si el niobio añadido de forma elemental permite no sólo el control del tamaño de grano ferrítico durante el calentamiento, sino durante todo el ciclo térmico, incluyendo también la etapa austenítica. Las composiciones estudiadas son las mismas que en el capítulo 6, pero sin grafito (Tabla VII-1). Además, la ausencia de PCA supondrá incrementar significativamente los tiempos de molienda, de manera que se puede analizar la influencia de este hecho en la microestructura y dureza de los materiales.

Tabla VII-1: Composiciones utilizadas en el presente capítulo de resultados. Los porcentajes se corresponden a porcentajes en masa.

Nomenclatura	Composición
Fe	Fe
Fe+Nb	Fe + 0,6% Nb
Fe+NbC	Fe + 0,6%NbC
Fe+Mix	Fe + 0,3%Nb + 0,3%NbC

7.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS DE PARTIDA

Teniendo en cuenta que en este caso la molienda se lleva a cabo sin ningún tipo de agente controlador del proceso, se incrementó la velocidad de molienda a 900 rpm en el molino tipo attritor para aumentar la energía suministrada al sistema, y se estableció un tiempo de molienda de 50 horas. El resto de parámetros se mantuvieron igual que en los capítulos anteriores.

Las características de los polvos obtenidos tras la molienda están recogidas en la Tabla VII-2. Lo primero que llama la atención es que en este caso, y al contrario de lo que se había observado en el capítulo anterior, el polvo que tiene un menor tamaño medio de partícula es al que únicamente se le ha añadido NbC (Fe+NbC).

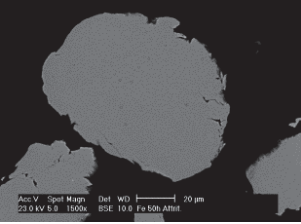
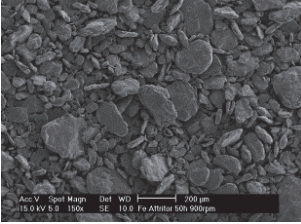
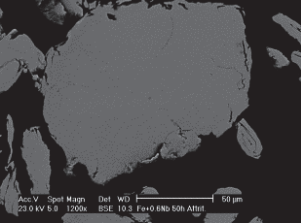
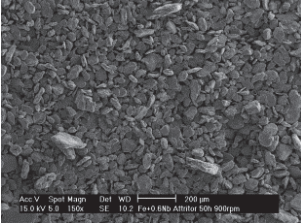
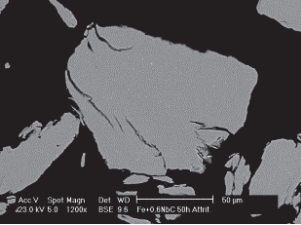
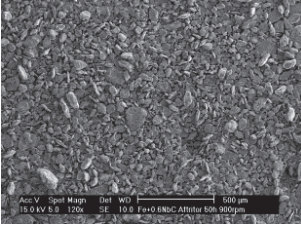
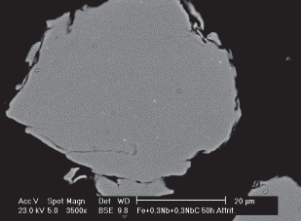
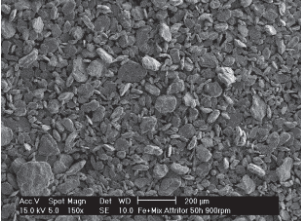
Fe			$\Phi_m = 130 \mu\text{m}$ TDC = 42,9 nm Microdef. = $3,3 \cdot 10^{-3}$ %O (%): $0,137 \pm 0,001$ %C (%): $0,0697 \pm 0,0004$
Fe+Nb			$\Phi_m = 115 \mu\text{m}$ TDC = 41,9 nm Microdef. = $3,0 \cdot 10^{-3}$ %O (%): $0,153 \pm 0,001$ %C (%): $0,0630 \pm 0,0003$
Fe+NbC			$\Phi_m = 67 \mu\text{m}$ TDC = 34,0 nm Microdef. = $3,5 \cdot 10^{-3}$ %O (%): $0,164 \pm 0,002$ %C (%): $0,142 \pm 0,001$
Fe+Mix			$\Phi_m = 102 \mu\text{m}$ TDC = 38,0 nm Microdef. = $3,3 \cdot 10^{-3}$ %O (%): $0,150 \pm 0,006$ %C (%): $0,110 \pm 0,001$

Tabla VII-2: Caracterización de los polvos obtenidos por molienda mecánica sin utilizar ninguna fuente de carbono.

Si se observan las curvas de distribución de tamaño de partícula de la Figura VII-1 la única diferencia que hay entre Fe y Fe+Nb es que en este último la cola de gruesos es menos pronunciada. En los materiales que contienen NbC, la distribución se va desplazando hacia la izquierda a medida que aumenta el contenido en carburos, y en Fe+NbC se ha

eliminado prácticamente la cola de gruesos, indicando que se ha alcanzado el equilibrio soldadura/fractura. Estos datos implican que con las nuevas condiciones de molienda y composición, los carburos han endurecido más al polvo que el niobio elemental.

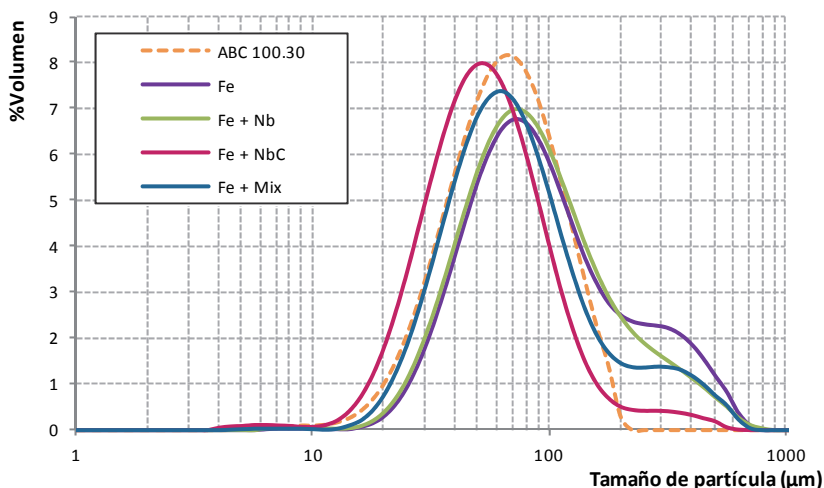


Figura VII-1: Distribución del tamaño de partícula en función de la composición del polvo.

Además del tamaño medio de partícula, la adición de NbC también ha modificado el tamaño de dominio cristalino alcanzado tras la molienda, observándose una reducción proporcional al contenido en NbC con respecto a la referencia (Fe). Es conocido que la incorporación de partículas nanométricas de segunda fase en un polvo mediante molienda mecánica disminuye el tamaño de dominio cristalino y aumenta la microdeformación al incrementar la densidad de dislocaciones almacenadas en borde de grano [1]. El hecho de que en los resultados de capítulos anteriores no se haya observado este efecto es indicativo de que la distribución de NbC obtenida con las condiciones de molienda establecidas no poseía las características adecuadas (en términos de tamaño de partícula fundamentalmente) para ello.

A pesar de que aún se pueden observar mediante SEM pequeños carburos en la microestructura de Fe+NbC y Fe+Mix (ver ejemplo en la Figura VII-2), el análisis de los resultados obtenidos sugiere que con las nuevas condiciones de molienda se ha debido de modificar la distribución de carburos generada en la microestructura del polvo. Al incrementar el tiempo de molienda una parte del NbC añadido se ha debido de dispersar en forma de carburos más pequeños, no apreciables mediante microscopía electrónica de barrido, cuya distribución cumple las condiciones al menos para influenciar significativamente en el endurecimiento del polvo y en la formación de su nanoestructura.

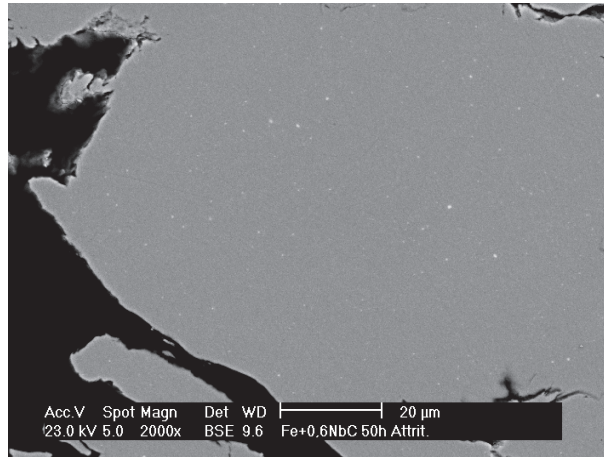


Figura VII-2: Dispersión de NbC obtenida en el polvo Fe+NbC tras la molienda

7.2 ESTABILIDAD TÉRMICA

A pesar de que el niobio añadido en forma de carburos era el que había tenido un mayor impacto en el endurecimiento del polvo y que, por tanto, el tamaño de dominio cristalino es el menor de todos los materiales a estudiar, su presencia en la nanoestructura no ha sido capaz de inhibir el crecimiento de grano ferrítico y el tamaño de dominio cristalino evoluciona de forma similar al de la referencia (Figura VII-3).

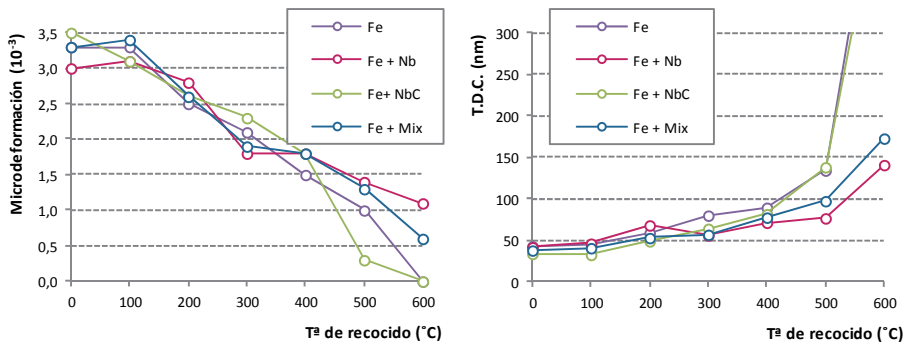


Figura VII-3: Evolución de la microdeformación (izquierda) y del tamaño de dominio cristalino (derecha) en función de la temperatura de recocido y la composición del polvo. En los polvos Fe y Fe+NbC el TDC tras el recocido a 600°C se encuentra fuera del rango medible mediante DRX.

De nuevo el niobio incorporado de forma elemental sí ha reducido la velocidad de crecimiento de grano mediante *solute drag* y el efecto es tanto mayor cuanto mayor es el contenido en Nb. El TDC tras el recocido a 600°C se mantiene en 140nm para Fe+Nb y 170nm para Fe+Mix

Si se comparan estos resultados con la Figura VI-7 del capítulo anterior, llama la atención que los valores de tamaño de dominio cristalino sean significativamente menores que los obtenidos previamente al utilizar grafito como PCA. A primera vista, la única diferencia entre ambos polvos es la presencia de carbono en la composición de Ref+Nb y Ref+Mix. Sin embargo, el efecto de los intersticiales en la movilidad de los bordes de grano mediante

arrastre de solutos es muy limitado [2]. Los estudios del impacto específico del carbono mediante *solute drag* en la movilidad de bordes de grano en aceros se han realizado en el ámbito de la recristalización y son contradictorios [3]: mientras que en [4] encuentran que el carbono puede disminuir la energía de activación para la recristalización y retrasar su aparición, en [5] observan que se acelera. En cualquier caso, cuantitativamente su influencia es mucho menor que la de otros elementos que forman solución sólida sustitucional, como el Nb o el Mo.

Debido a ello, parece más probable que la mejora de la estabilidad térmica de la nanoestructura venga derivada de la modificación de las condiciones de molienda. Tal y como se ha mencionado con anterioridad, mediante aleación mecánica los solutos se incorporan en bordes de grano en forma de átomos o clusters de átomos [6-8]. Si al incrementar el tiempo de molienda estamos favoreciendo que el Nb se distribuya mejor en el polvo, disminuyendo el tamaño de los clusters o favoreciendo que lo haga en forma de átomos individuales, la fuerza de arrastre que ejerza será mucho más efectiva para oponerse a la fuerza motriz del crecimiento de grano.

7.3 ESTUDIO DE LOS MATERIALES SINTERIZADOS

En la Figura VII-4 se encuentran las microestructuras de las probetas sinterizadas mediante SPS a 1000°C. En los materiales Fe, Fe+NbC y Fe+Mix existe cierta cantidad de perlita en la microestructura, lo que indica la presencia de carbono en el material. El contenido en carbono de las probetas sinterizadas (Tabla VII-3) coincide con el de los polvos después de la molienda mecánica. Teniendo en cuenta que el contenido en carbono del polvo de partida (ABC 100.30) es de 0,004% en masa, se puede concluir que ha existido contaminación con carbono del 0,06-0,07% durante la molienda. La ausencia de perlita en el material Fe+Nb confirma que el carbono se ha consumido en formar NbC y sólo una parte del Nb añadido permanecerá en solución sólida después de la sinterización (el carbono necesario para que el 0,6% en masa de Nb reaccione estequiométricamente para formar carburos es de 0,08% en masa).

	Fe	Fe+Nb	Fe+NbC	Fe+Mix
%C	0,0659	0,0700	0,131	0,115
Densidad (g/cm ³)	7,678±0,004	7,778±0,003	7,756±0,003	7,812±0,002
HV30	156±2	187±1 (+20%)	178±2 (+14%)	186±2 (+19%)

Tabla VII-3: Contenido en carbono, densidad de sinterizado y dureza de los materiales estudiados. Se muestra entre paréntesis el incremento de dureza con respecto al material de referencia (Fe).

Aunque no se puede comprobar el efecto del niobio en solución sólida en el control del tamaño de grano durante todo el ciclo térmico, sí se puede afirmar que aún permaneciendo parte de él disuelto se ha conseguido una reducción del tamaño de grano importante con respecto a la referencia. La distribución de tamaño de grano (Figura VII-5) muestra un incremento del número de granos de menor tamaño en detrimento de los más grandes, consiguiéndose una disminución en el diámetro medio de grano del 13% y en el área media de grano del 30% con respecto a la referencia.

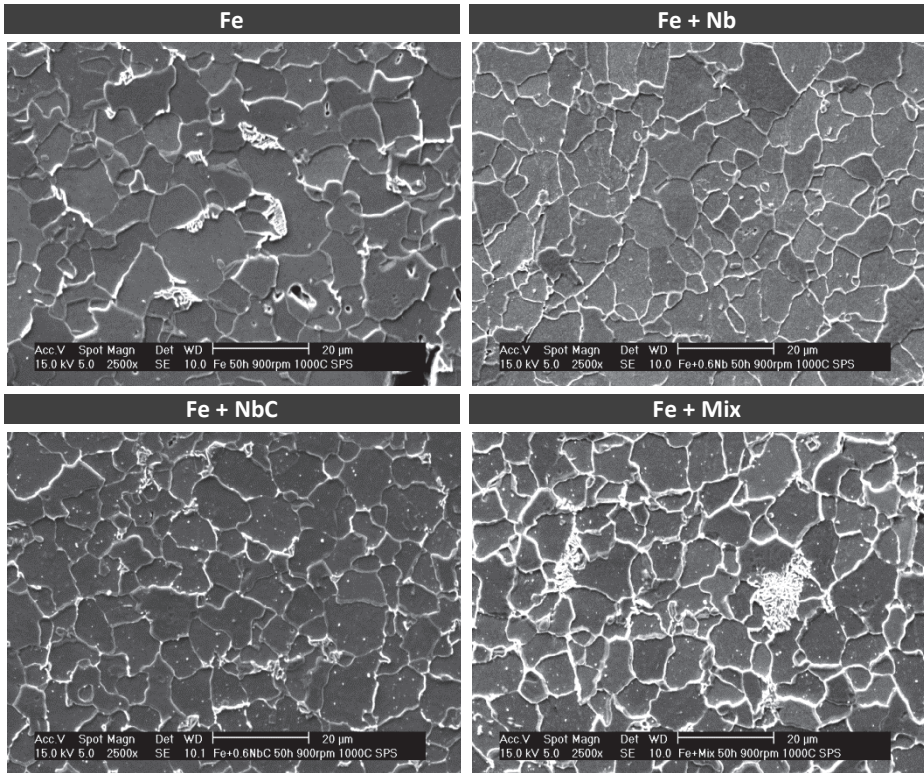


Figura VII-4: Microestructura de los materiales sinterizados mediante SPS a 1000°C.

Además, en este caso, la incorporación de NbC en los polvos de partida sí ha conseguido reducir significativamente el tamaño de grano en el material sinterizado (Fe+NbC), lo que confirma que aunque durante la fase ferrítica del calentamiento los carburos no han podido inhibir el crecimiento de grano, sí han sido capaces en etapas posteriores de la sinterización, una vez que los granos de la matriz han alcanzado mayor tamaño. Este hecho corrobora que al haber incrementado el tiempo de molienda se ha debido de modificar la distribución de carburos generada en el material, aumentando la cantidad de partículas de menor tamaño dispersas en la microestructura.

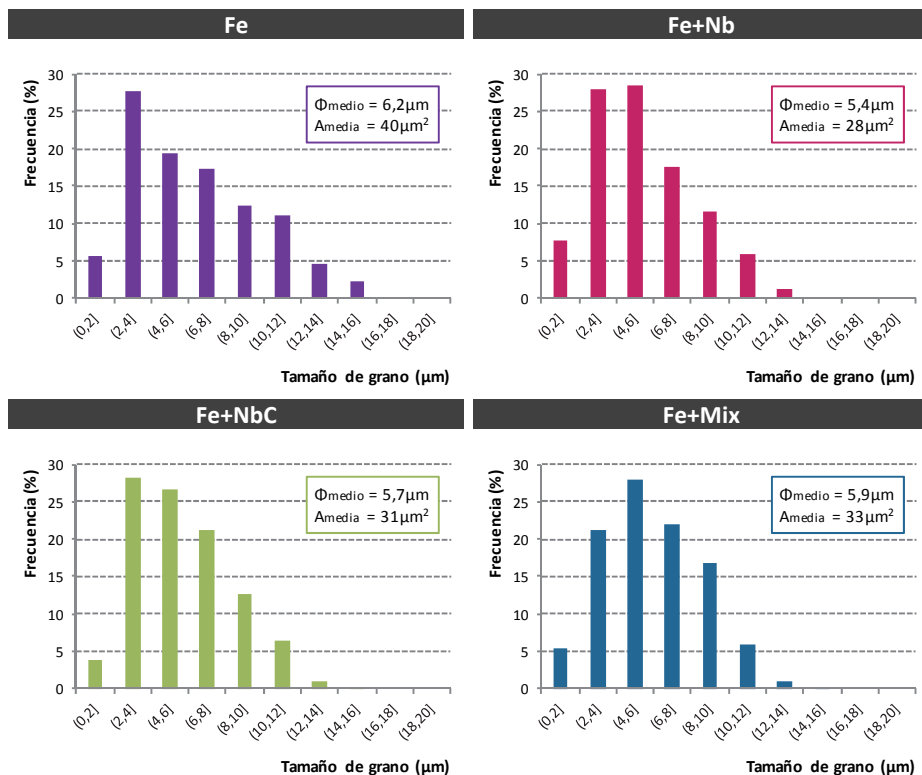


Figura VII-5: Distribución de tamaño de grano, diámetro de grano medio y área de grano media de los materiales estudiados.

Los valores de dureza (Tabla VII-3) muestran que tanto la incorporación de Nb como de NbC produce un incremento en la dureza del sinterizado. El material Fe+Nb es el que presenta una mayor dureza, incluso sin perlita en su microestructura, atribuible tanto al afino de grano como al endurecimiento por dispersión de carburos. El material Fe+NbC tiene una dureza intermedia entre el material de referencia y Fe+Nb, puesto que su tamaño de grano es intermedio. El material Fe+Mix posee mayor dureza que Fe+NbC a pesar de que su tamaño de grano es ligeramente superior, posiblemente como consecuencia del endurecimiento por dispersión generado por los carburos que se hayan formado a partir de la reacción del niobio elemental y el carbono presente en el acero.

Si se comparan los valores de dureza con los obtenidos en el capítulo anterior en los materiales en los que se añadió carbono durante la molienda (figura VI-23) puede sorprender que sean muy similares a pesar de que el porcentaje de perlita en la microestructura sea diferente. No obstante, es necesario considerar que el tamaño de grano obtenido ha sido inferior en los materiales estudiados en este capítulo. A pesar de que todos los parámetros de sinterización utilizados fueron los mismos, las probetas que se sinterizaron eran de menor tamaño (discos de 20mm de diámetro, frente a discos de 30mm de diámetro utilizados en el capítulo anterior), y también la matriz de sinterización. Al ser el enfriamiento un normalizado en el que las probetas se dejaron enfriar en el interior de la matriz de sinterización, la velocidad de enfriamiento es más elevada, lo cual ha permitido obtener un tamaño de grano menor.

7.4 DISCUSIÓN

Los resultados recogidos en este capítulo han puesto de manifiesto la influencia del tiempo de molienda en la distribución tanto de Nb como de NbC en los polvos de partida.

El tiempo óptimo de molienda en el desarrollo de esta tesis doctoral se ha establecido como el tiempo mínimo necesario para alcanzar el estado estacionario de la molienda y del desarrollo de la nanoestructura, asegurando siempre que no quedase niobio libre (visible mediante SEM) en el interior de los polvos. Sin embargo, los resultados relativos a la estabilidad térmica sugieren que incrementar el tiempo de molienda por encima de ese valor mejora la distribución del niobio a escala atómica. Desafortunadamente es difícil comprobar experimentalmente si el niobio se encuentra distribuido como átomos individuales o como *clusters* de mayor o menor tamaño en el polvo aleado mecánicamente y como consecuencia es difícil tener este hecho en cuenta directamente a la hora de establecer el tiempo óptimo de molienda. Sería necesario acudir a medidas indirectas, como el análisis de la estabilidad térmica o el tamaño de grano y las propiedades mecánicas de los sinterizados para considerar la influencia del tiempo de molienda en el proceso de aleación.

Al mejorar la distribución de Nb en la nanoestructura del polvo (incrementando el tiempo de molienda) se podría disminuir el contenido de Nb en la composición. De esta forma se conseguiría posiblemente una distribución de carburos más fina (ya que al disminuir el porcentaje de niobio en solución sólida se reduciría el contenido de niobio disponible para crecer los carburos) y se disminuiría el efecto negativo que tiene la existencia de una distribución de partículas de segunda fase en la ductilidad y la tenacidad del acero.

En cuanto a la dispersión de NbC durante la molienda, es evidente que también se beneficia al utilizar tiempos de molienda más elevados, generando una distribución de carburos más fina que permite controlar el crecimiento de grano ya dentro de un rango micrométrico. Sin embargo, este proceso es menos eficiente (requiere de mayores tiempos de molienda) que la incorporación de niobio de forma elemental.

Para mejorar el potencial del control del tamaño de grano mediante NbC la mejor opción sería incorporarlo al proceso de molienda directamente en forma de nanopartículas (con un tamaño de entre 10-20nm). De esta forma se reducirían los tiempos de molienda significativamente al aumentar el endurecimiento del polvo y se aseguraría una dispersión lo suficientemente fina de partículas de segunda fase para influir en el crecimiento de grano. Esta vía presenta excelentes perspectivas, ya que la baja solubilidad del NbC en la ferrita/austenita, más aún en presencia de exceso de intersticiales (C), asegura que los carburos no se van a disolver en la matriz de hierro. La ausencia de niobio en solución sólida garantiza que los carburos no crecerán durante el ciclo térmico, manteniendo así todo su potencial para controlar el crecimiento de grano.

7.5 CONCLUSIONES

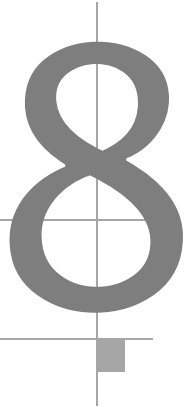
Los resultados recogidos en este capítulo han puesto de manifiesto la importancia del tiempo de molienda en la distribución de NbC y Nb en la nanoestructura del polvo. A pesar de partir de un tamaño de dominio cristalino mayor que en los materiales utilizados previamente (entre 33 y 43nm), el control en el tamaño de grano ha sido mejor, tanto mediante *solute drag* como mediante *particle pinning*.

Este hecho sugiere que las mejoras en las propiedades mecánicas registradas en el capítulo 6 podrían ser significativamente mayores si se incrementa el tiempo de molienda, gracias a una dispersión de carburos de menor tamaño en Ref+NbC y Ref+Mix y a una mejor distribución de los átomos de Nb en Ref+Nb y Ref+Mix.

7.6 REFERENCIAS

1. Molinari, A., et al., *Role of lattice strain on thermal stability of a nanocrystalline FeMo alloy*. Acta Materialia, 2010. **58**(3): p. 963-966.
2. Gleiter, H. and B. Chalmers, *Grain boundary migration*, in *Progress in materials science. Vol.16. High-angle grain boundaries*. 1973. p. 127-178.
3. Somani, M.C. and L.P. Karjalainen, *Validation of the new regression model for the static recrystallization of hot-deformed austenite in special steels*, in *Recrystallization and Grain Growth, Pts 1 and 2*, B.D.J.H. Bacroix, Editor. 2004. p. 335-340.
4. Medina, S.F. and A. Quispe, *Improved model for static recrystallization kinetics of hot deformed austenite in low alloy and Nb/V microalloyed steels*. Isij International, 2001. **41**(7): p. 774-781.
5. Collinson, D.C., P.D. Hodgson, and C.H.J. Davies, *The effect of carbon on the hot deformation and recrystallisation of austenite*. Thermec '97 - International Conference on Thermomechanical Processing of Steels and Other Materials, Vols I-II, ed. T. Chandra and T. Sakai. 1997. 483-489.
6. Rawers, J.C., et al., *Differences in the microstructure of iron mechanically processed powder alloyed with interstitial and substitutional elements*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 145-148.
7. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *Application of Mossbauer spectroscopy in the characterization of nanostructured materials*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998. **248**(1-2): p. 212-220.
8. Rawers, J. and D. Cook, *Influence of attrition milling on nano-grain boundaries*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(3): p. 331-342.

Conclusiones



CONCLUSIONES

Durante esta tesis doctoral se ha planteado el desarrollo de nuevos aceros sinterizados de alta resistencia mediante la aleación con niobio.

Gracias a la utilización de la molienda mecánica como vía de aleación se ha generado una solución sólida supersaturada en Nb en los polvos de partida que ha permitido controlar eficazmente el tamaño de grano durante todo el ciclo térmico, tanto en solución sólida mediante *solute drag* como en forma de carburos mediante *particle pinning* una vez que Nb y C reaccionan durante la sinterización. La distribución de carburos así desarrollada posee una combinación de tamaño de partícula y fracción en volumen que posibilita no sólo afinar el grano ferrítico sino también producir endurecimiento por dispersión de partículas. La combinación de ambos mecanismos de endurecimiento (afino de grano y endurecimiento por dispersión) ha dado como resultado un incremento en la dureza y la resistencia del material sin que esto suponga una pérdida significativa de tenacidad.

Las conclusiones obtenidas durante la investigación se resumen en los siguientes apartados:

Conclusiones relativas al proceso de aleación mecánica:

- A pesar del elevado coeficiente de difusión del niobio en el hierro, la vía de aleación mediante mezcla de polvos elementales no es adecuada debido a la elevada estabilidad de los óxidos de niobio que recubren las partículas y a la baja solubilidad del niobio en la austenita.
- La molienda mecánica ha demostrado ser una vía de aleación eficaz para asegurar una correcta distribución del niobio (tanto en forma elemental como de carburos) en los polvos de partida. Además, la formación de un polvo nanoestructurado y con una elevada microdeformación permite un control extra sobre el tamaño de grano final en el material.
- La utilización de cera como agente controlador del proceso de aleación mecánica no es adecuada, ya que dificulta los procesos de soldadura que son necesarios para generar la aleación y además se incorpora al polvo como fuente de carbono difícil de controlar en un material en el que el contenido en carbono es crítico tanto en el desarrollo de la microestructura como en las propiedades mecánicas.
- El grafito ha demostrado ser eficaz como agente controlador del proceso de molienda gracias a que favorece los procesos de fractura una vez que se ha incorporado al polvo de Fe. Además, su utilización permite un buen control composicional del acero.

Conclusiones relativas a la estabilidad térmica de la nanoestructura en fase ferrítica:

- En todas las condiciones estudiadas el niobio ha sido más eficiente que el NbC para estabilizar la nanoestructura durante los tratamientos térmicos realizados en fase ferrítica. Las diferencias en los mecanismos de aleación (dúctil-dúctil para Nb y dúctil-frágil para NbC) son las responsables de que el tiempo de

molienda óptimo no sea el mismo para los dos sistemas de "aleación" propuestos.

- Se observa una relación directa entre la reducción del tamaño de grano (con respecto a la referencia) y el contenido de Nb y NbC. Sin embargo, en los polvos que contienen Nb también se aprecia cierta saturación, indicando que la incorporación de cantidades de niobio superiores a las estudiadas tendrá un efecto pequeño en la estabilidad térmica.

Conclusiones relativas a los materiales sinterizados:

- Durante la sinterización, todo el niobio añadido de forma elemental reacciona para formar NbC. La distribución de carburos generada es bimodal, siempre dentro del rango nanométrico, como consecuencia de la distinta temperatura de formación de los carburos (durante el enfriamiento disminuye la solubilidad de los carburos en la austenita y estos precipitan progresivamente).
- La incorporación de niobio de forma elemental ha permitido reducir el tamaño de grano ferrítico (un 15% en términos de diámetro de grano y un 30% en términos de área de grano). Se han incrementado sustancialmente la dureza (un 25%), el límite elástico (un 20%) y la resistencia a tracción (un 25%) sin que se haya perdido tenacidad en el material. El endurecimiento del material se debe a un efecto conjunto de afino de grano y endurecimiento por dispersión.
- La incorporación de NbC en el polvo de partida en las condiciones del capítulo 6 no ha producido ningún efecto ni en el tamaño de grano ni en las propiedades del material. La distribución de carburos generada tras la molienda no cumple las condiciones necesarias en términos de tamaño de precipitados y fracción en volumen en la microestructura.
- Los resultados obtenidos en el capítulo 7 sugieren que tanto el afino de grano como las propiedades mecánicas obtenidas pueden mejorarse si se incrementa el tiempo de molienda. A pesar de que las condiciones están optimizadas para la formación de la nanoestructura, el aumento del tiempo de molienda asegura una mejor distribución de Nb y NbC a escala atómica, lo cual favorece los procesos de control del tamaño de grano.

Líneas futuras



Considerando las conclusiones obtenidas en esta tesis, se proponen las siguientes líneas de investigación como posible trabajo futuro:

- **Incorporación del NbC directamente en forma de nanopartículas.** El método de incorporación de NbC en este trabajo de investigación no ha dado resultados satisfactorios al generar una distribución de carburos de tamaño mayor al necesario para inhibir el crecimiento de grano y mejorar las propiedades mecánicas. Se propone por tanto incorporar los carburos de niobio directamente como nanopartículas al proceso de molienda, con un tamaño inferior a 20nm, y evaluar su influencia en la evolución del tamaño de grano y en las propiedades del material.
- **Estudio de la influencia del tiempo de molienda en la distribución del niobio como soluto en el material.** Los resultados recogidos en el último capítulo de resultados sugieren que el incremento de los tiempos de molienda ha propiciado una mejora de la estabilidad térmica de la nanoestructura y una mejor dispersión de los precipitados. El tiempo de molienda se ha optimizado teniendo en cuenta las características de la nanoestructura, pero queda por optimizar la distribución de los elementos de aleación (Nb) en el material. Aunque es difícil obtener evidencias experimentales sobre cómo se encuentra el niobio en los bordes de grano, sí se puede examinar de forma indirecta a través del estudio del tamaño de grano y las propiedades mecánicas de materiales fabricados a partir de polvos aleados mecánicamente utilizando distintos tiempos de molienda.
- **Utilización del niobio como elemento de aleación en aceros sinterizados bainíticos.** El niobio, además de controlar el crecimiento de grano, modifica la transformación bainítica, favoreciendo la formación de una bainita más fina e incrementando su porcentaje en la microestructura. Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral son una buena base para desarrollar aceros sinterizados bainíticos aleados con niobio utilizando los mismos conceptos.

Summary

1. Introduction	199
2. Objectives	201
3. Materials and experimental procedure.....	203
3.1 Methodology.....	203
3.2 Materials	204
3.3 Processing of the powders by mechanical alloying.	205
3.4 Study of the thermal stability of the nanostructure.....	206
3.5 Consolidation of the materials	207
3.6 Characterization of the sintered parts	208
4. Preliminary results	213
4.1 Microalloying from a mixture of elemental powders.....	213
4.2 Microalloying from prealloyed powders prepared by mechanical milling using wax as PCA	215
4.3 Discussion.....	231
5. Thermal stability of the nanostructure as a function of Nb/NbC content	233
5.1 Milling conditions.....	233
5.2 Study of the thermal stability of the nanostructure.....	234
6. Development of the steels using graphite as PCA	241
6.1 Optimization of the milling conditions.....	241
6.2 Characterization of the prealloyed powders.....	247
6.3 Thermal stability.....	249
6.4 Study of the sintered materials prepared by SPS.....	250
7. Study of the materials produced without any carbon source	269
7.1 Characterization of the mechanically alloyed powders	270
7.2 Thermal stability.....	272
7.3 Study of the sintered materials.....	272
7.4 Discussion.....	275
8. Conclusions	277
References	279

1. INTRODUCTION

Since their development, microalloyed steels have received plenty of attention due to their excellent properties, which have resulted in numerous scientific publications and in an extend of their use, from the initial pipe steels, to be generally used as structural steel in the building and automotive industries. The combination of high strength and toughness is the consequence of the refinement of its microstructure, obtained thanks to the use of thermomechanical treatments and to the addition of small amounts of microalloying elements (V, Nb, Ti) to its composition. The microalloying elements are carbide/nitride formers that precipitate in the microstructure and improve the properties of the steel through grain refining (by particle pinning) and/or dispersion strengthening.

In sintered steels, the loss of toughness due to the presence of porosity is one of their main handicaps, and the reduction of the grain size could attenuate this effect. However, the concepts applied in microalloyed steel have not been developed in PM steels, probably as a result of several difficulties.

In the first place, there is no possibility to perform thermomechanical treatments in a conventional sintering cycle. This means that austenite conditioning cannot be achieved through recrystallization nor through the increase of the points for heterogeneous nucleation of ferrite when the transformation is produced from deformed austenite. Besides, strain induced precipitation will not take place, which will have direct consequences in the composition of the steel. On the one hand, a **higher supersaturation** (microalloying content) **should be used** in order to favor precipitation. Otherwise, due to the slow kinetics of precipitation, it will not take place in reasonable times with such small amount of alloying elements. On the other hand, strain induced precipitation is responsible for the high local concentration of precipitates in the preferential sites of nucleation of new grains, which allows the control of both, recrystallization and austenite grain growth, with such small volume fraction of precipitates. In the absence of preferential precipitation, the volume fraction of carbides needed to avoid austenite grain growth would be much higher than that usually used in conventional microalloyed steels (in Nb microalloyed steels, the volume fraction of precipitates is smaller than 0,005).

Additionally, sintering itself is a diffusive process that requires time and temperature to take place, which leads inevitably to grain growth. The activation energies for sintering and grain growth are very similar: densification occurs mainly by diffusion along the grain boundaries, while grain growth is produced by diffusion through the grain boundaries, and it is very difficult that one thing happens without the other.

The microalloying elements have high affinity for oxygen, which hinders their use as alloying elements in sintered steels, at least through the route of mixture of elemental powders. Besides, it is difficult to ensure a homogeneous distribution of the alloying elements in such small quantity. Moreover, it is necessary that the microalloying elements and the interstitial atoms (C, N) diffuse into the iron lattice, react and precipitate during the sintering cycle.

However, powder metallurgy also offers some advanced techniques that can solve, at least in part, these difficulties. **Mechanical alloying** allows to obtain supersaturated alloys and ensures a homogeneous distribution of the alloying elements, in either elemental form to form a solid solution, or directly as compounds to form a homogeneous distribution of second phase particles. Besides, as a result of the high deformation, a highly strained nanostructured powder is obtained, which helps to begin the sintering process with a smaller grain size than that of the powders produced by other routes, like atomization. In addition, the development of **pressure assisted sintering techniques** (hot pressing, hot isostatic pressing, spark plasma sintering, etc.) has enabled to obtain fully dense materials using smaller sintering temperatures and times, which will reduce the grain growth in the material.

Among all the microalloying elements, niobium is the one that offers better prospects to control the grain growth in sintered steels. The vanadium carbides are less stable than that of niobium and titanium, and their higher solubility in austenite will favor its growth during sintering. Although the titanium compounds (carbides and nitrides) have the smallest solubility in austenite, their oxides are also more stable. Niobium has a high tendency to form carbides, which will favor their formation through the reaction with the carbon present in the composition, and their stability is high at the usual sintering temperatures, which will ensure their slow growth. Besides, the presence of an excess of interstitials (carbon) with respect to the stoichiometric values (for the formation of NbC) will reduce even more the solubility of niobium in austenite, and will avoid in a larger extent the growth of the carbides. Niobium is the microalloying element that produces a higher grain refining in conventional microalloyed steels, both in the form of carbides or in solid solution. In fact, in solid solution is one of the alloying elements of steels that produces a higher drag effect in the grain boundary mobility.

2. OBJECTIVES

The main objective of this work is the development of a high performance sintered steel whose grain size is controlled by small additions of niobium, without the need of mechanical treatments during or after consolidation. For this purpose, niobium is introduced into the starting iron powders by mechanical alloying in elemental form (Nb) and in the form of carbides (NbC), and the resulting powders are consolidated by sintering techniques that enable to obtain a material with adequate mechanical properties.

Este objetivo general se puede dividir en los siguientes objetivos parciales:

- Optimization of the milling process to obtain prealloyed powders with adequate features, including powder morphology, particle size distribution, uniform distribution of the alloying elements/compounds, crystallite size and internal strain.
- Evaluation of the thermal stability of the nanostructure of the prealloyed powders as a function of the content and the kind (Nb/NbC) of the alloying elements, as well as the process control agent used in the milling process.
- Optimization of the sintering process to obtain materials with a good combination of mechanical properties, including yield strength, hardness, ultimate tensile strength and toughness.

3. MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE

3.1 METHODOLOGY

This thesis involves the whole process of design of a new material, from the selection of the composition and the production of the prealloyed powder by mechanical alloying, to the evaluation and validation of the sintered materials. Fig. 1 represents a brief diagram of the experimental procedure.

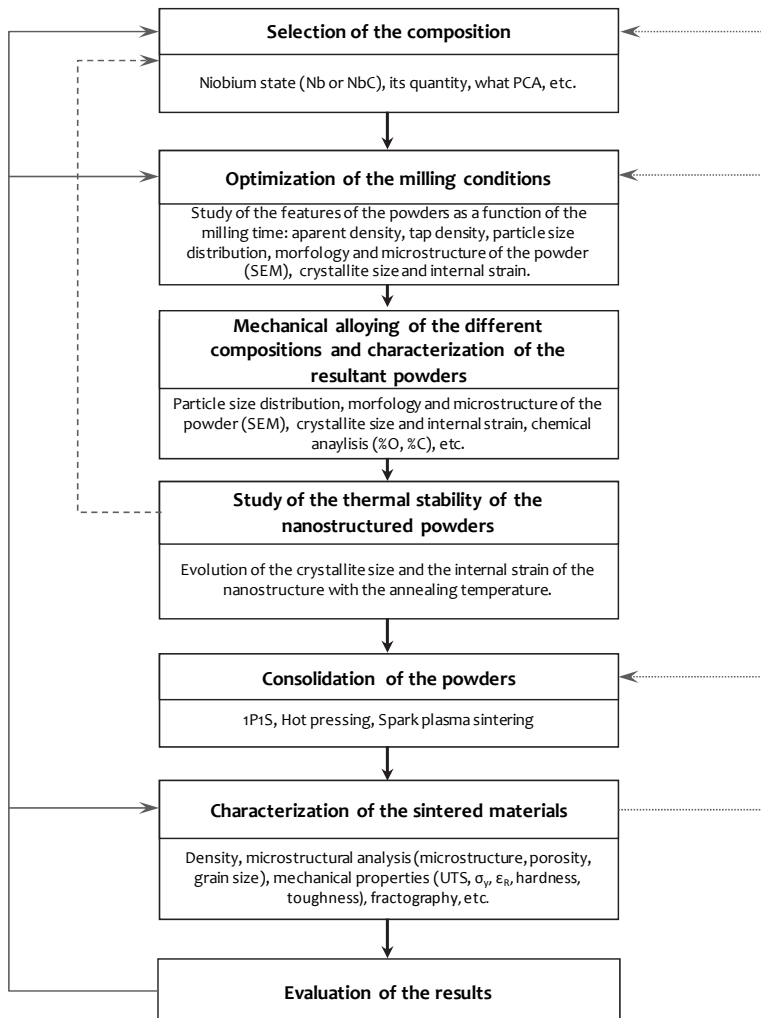


Fig. 1: Diagram of the experimental procedure.

The methodology used in the experimental work is based on the establishment of different stages (Fig. 1) that follow the logical order of the fabrication process. The evaluation of the results obtained in each stage helps to understand how niobium/niobium carbide is affecting the microstructure and properties of the material and suggests useful changes for the previous stages, which allows to optimize the whole process and improve the properties of the final material.

3.2 MATERIALS

In this work, powders of iron, niobium and niobium carbide were used, as well as the graphite and the wax used as carbon source and process control agent (PCA) during milling.

The iron powder was the grade ABC 100.30 (from Höganäs AB). It is a water atomized powder with high compressibility and high chemical purity. In Table 1 some of the powder characteristics are shown.

	ABC 100.30
Particle size range (μm)	30 – 200
Apparent density (g/cm^3)	3.02
Flow rate (s/50g)	24
%Carbon	0.002
Green density (pressure 600MPa)	7.27

Table 1: Properties of the powder ABC 100.30 provided by Höganäs AB

The niobium powders (purity of 99,8% and particle size range 1-5 μm) and the niobium carbide powders (purity over 99% and particle size under 10 μm) were supplied by Alfa Aesar (Table 2). The graphite was natural graphite (UF4) from Kropfmühl.

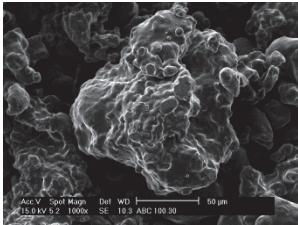
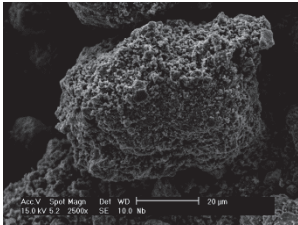
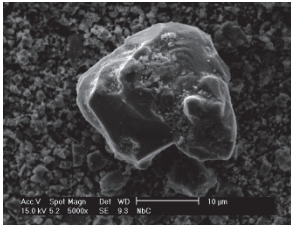
ABC 100.30	Nb	NbC
		
%O: 0,0385±0,0001	%O: 0,600±0,010	-

Table 2: Micrographs and measured oxygen content in the Fe, Nb and NbC powders.

The wax used as PCA during milling in the sections 4 and 5 of this document, was Microwax C (Hoechst). It is a wax commonly used as lubricant during pressing, to improve the ejection and the strength of the green compacts. According to the supplier, it has a density of 1 g/cm^3 at room temperature, melts at 140°C and combusts over 500°C leaving no residues.

3.3 PROCESSING OF THE POWDERS BY MECHANICAL ALLOYING.

3.3.1 Milling parameters

In this work two different kinds of mills were used, planetary ball mills (Pulverisette 6 [1] – for one milling bowl – and Pulverisette 7 [2] – for two milling bowls – from Fritsch) and horizontal attritor mill (Simoloyer CM01 [3], from ZOZ). Depending on the mill and on the powder composition (especially on the PCA used), different milling parameters were used. Table 3 and Table 4 summarize the milling conditions.

Table 3: Milling parameters used in the planetary ball mill (section 5).

Type of mill	Planetary
Grinding bowl	316L stainless steel bowl, 250 ml.
Grinding media	316L stainless steel ball, 15 mm diameter
Ball:powder ratio	15:1
Processed powder	20 g/milling
Milling rate	400 rpm
Milling atmosphere	Argon
PCA	Wax
Milling temperature	Under 80°C
Milling routine	15 min of effective milling, 45 min of resting time
Milling time	Optimized, 6,5 hours. (see section 5)

Table 4: Milling parameters used in the attritor mill (sections 4, 6 y 7).

Type of mill	Attritor
Grinding bowl	Stainless steel bowl, 2 l.
Grinding media	316L stainless steel ball, 5 mm diameter
Ball:powder ratio	15:1
Processed powder	150 g/milling
Milling rate	700 rpm
Milling atmosphere	Argon
PCA	Wax (section 4), graphite (section 6) and none (section 7)
Milling temperature	Room temperature (23-25°C)
Milling routine	1h of effective milling at 700 rpm, 8 min of resting at 200 rpm
Milling time	Optimized depending on the PCA (see section 4, 6 and 7).

3.3.2 Optimization of the milling time

The study of the evolution of the powder during milling enables to know the processes that take place during milling (deformation, welding and fracture) and to study the formation of the nanostructure. In this way, an optimum milling time could be set. The features studied for the characterization of the powders are detailed below.

a) Apparent density and tap density.

During mechanical milling, the powder particles undergo changes in their size and morphology due to deformation, cold welding and fracture. This changes can be easily monitored by the apparent or tap density of the powder [4-6]. The experimental determination of apparent density and tap density were made according with the standards MPIF 04:1985 [7] and MPIF 46:1986 [8] respectively.

b) Particle size distribution.

The particle size distribution was obtained using the Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd.) equipped with the wet sample dispersion unit Hydro SM (Malvern Instruments Ltd.). The Mastersizer 2000 uses the technique of laser diffraction to measure the size of particles according to the standard ISO 13320 [9]. It does this by measuring the intensity of light scattered as a laser beam passes through a dispersed particulate sample. This data is then analyzed to calculate the size of the particles that created the scattering pattern.

The average particle size $\bar{\phi}_{average}$ was calculated as :

$$\bar{\phi}_{average} = \sum_i \phi_i \omega_i$$

where ϕ_i is the average particle size of each interval and ω_i the relative frequency of that interval.

c) Scanning electron microscopy.

Through this technique, samples of loose powder as well as mounted powder were studied. The main goal of this study is to know the evolution of the size, morphology and microstructure of the powder as a function of the milling time.

The microscope used was a Philips XL-30 with W filament and an EDAX DX-4 electron dispersed spectroscopy (EDS) analyser. The accelerating potential was in the range of 15-25 kV.

d) Chemical analysis.

The oxygen and carbon content of the powders were obtained using a LECO TC-500 [10] and a LECO CS-200 [11, 12] respectively.

e) X-ray diffraction: crystallite size and internal strain.

The use of x-ray diffraction is very common to monitor the formation of the nanostructure [13, 14]. The diffractograms were performed in a X'Pert Philipps Diffractometer (Cu radiation, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) in the range of 40-50°, using an step size of 0,02° and a time per step of 2,4 s.

The crystal parameters (crystallite size and internal strain) were obtained using the software MAUD® (Materials Analysis Using Diffraction) [15], based on the Rietveld-Fourier method.

3.4 STUDY OF THE THERMAL STABILITY OF THE NANOSTRUCTURE

To evaluate the thermal stability of the nanostructure, annealing treatments were performed at different temperatures, and the evolution of the nanostructure was studied in terms of crystallite size and internal strain.

The annealing treatments were performed in a tubular lab furnace, under controlled atmosphere ($\text{N}_2\text{-}10\%\text{H}_2\text{-}0,1\%\text{CH}_4$), with a heating and cooling rate of 5°C/min and a holding time of 30 min at maximum temperature. The annealing temperatures ranged from 100°C to 600°C with an interval of 100°C.

3.5 CONSOLIDATION OF THE MATERIALS

During this work, different sintering techniques were used, in order to improve the properties of the materials.

a) Conventional sintering (1P1S, one pressing step, one sintering step)

The powders were compacted in a uniaxial press at 700 MPa and sintered in a tubular lab furnace at 1120°C for 30 min, under controlled atmosphere ($N_2-10H_2-0.1CH_4$), using a heating and cooling rate of 5°C/min.

Due to the hardening of the milled powders, an annealing treatment was necessary in order to be able to press the powders. The annealing was performed in the same conditions than the sintering process, using a maximum temperature of 800°C.

b) Hot pressing

Hot pressing was performed in the facilities of Abrasivos Gringing SA. Schematically, the green compacts were place among pieces of graphite inside of a graphite die. The pressure is applied over the whole surface and the temperature is reached by Joule effect when a current pass through the die and the compacts. In this way, sintered parts with higher density can be obtained using smaller sintering temperatures and times.

Since the process requires a green compact, it was necessary to anneal and press the powders in the same conditions explained above. The hot pressing cycles are shown in Fig. 2. The cooling was free inside of the sintering dies.

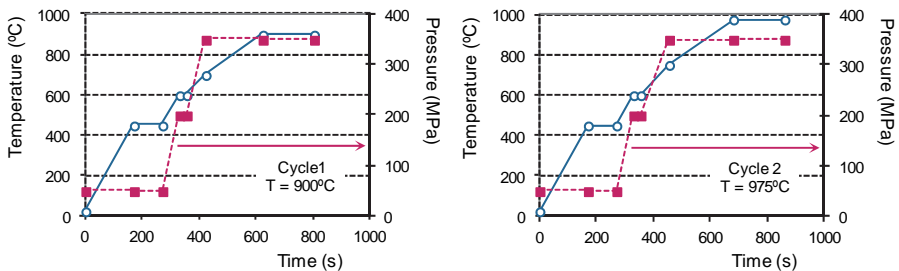


Fig. 2: Hot pressing pressure/temperature cycles.

c) Spark plasma sintering (SPS)

Spark plasma sintering [16-24] is considered an advance PM technique that can successfully consolidate even those materials difficult to sinter.

Spark plasma sintering (SPS) was performed in a DR.SINTER SPS1050 (Sumitomo Coal & Mining, now Syntex Inc.) apparatus with graphite die and punches. To determine the sintering temperature, samples were sintered at six different temperatures (from 825°C to 1100°C). The sintering treatment was pressure-assisted by a compressive load of 60 MPa and involved heating at 100°C/min up to the maximum temperature, with a holding time of 1 min followed by normalizing. Pressure was applied at 600°C within 2 min. Final density, hardness and grain size were considered to set the sintering temperature.

The sintered samples were cylindrical, with a thickness of 5-6 mm and a diameter of 20 mm (used in section 7 and in section 6 to determine the sintering temperature) or 30 mm (used in section 6 to study the mechanical properties of the materials).

3.6 CHARACTERIZATION OF THE SINTERED PARTS

3.6.1 Density

The density of the compacts was measured using a helium pycnometer AccuPyc 1330 (Micromeritics). This technique is appropriate to measure the density of porous materials when there is not open porosity.

3.6.2 Microstructural characterization.

Different microscopy techniques were used to characterize the microstructure of the materials:

- a) Light optical microscopy (LOM).
- b) Scanning electron microscopy (SEM).
- c) Transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM). This techniques were used in section 6 to characterize the distribution of carbides developed in the steels. The transmission electron microscope was a JEOL JEM 2100, and the scanning transmission electron microscope was a JEOL JEM 3000F, both equipped with a microanalysis system by XEDS (OXFORD INCA).

The samples were prepared following standard procedures and were etched with 2% nital to reveal the microstructure.

3.6.3 Grain size

To characterize quantitatively the ferrite grain size of the steels, two different methods were used: electron backscattered diffraction (EBSD) and image analysis.

- a) EBSD

This technique was used in section 6 to determine the grain size of the specimens as a function of the sintering temperature.

The measurements were performed in a high resolution Nova Nano SEM230 (FEG-SEM) microscope, equipped with a CCD DigiView III camera for EBSD and software Pegasus XM4. The scanned area was $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ with a tilt of 70° (20° respect to the incident beam), using a step size of $0,5 \mu\text{m}$ and setting the missorientation of the grain boundaries in 15° .

- b) Image analysis

The images obtained by LOM or SEM were binarized leaving the ferrite grains in white and the pores and perlite in black (Fig. 3). Through the image analysis software each grain is identified (only the interior grains) and its area is measured. From that value, an equivalent circular diameter can be calculated (ϕ_{cir}). The grain size distribution is

obtained from the analysis of all the grains, and the average grain size is calculated as the arithmetic mean of the diameters of the grains.

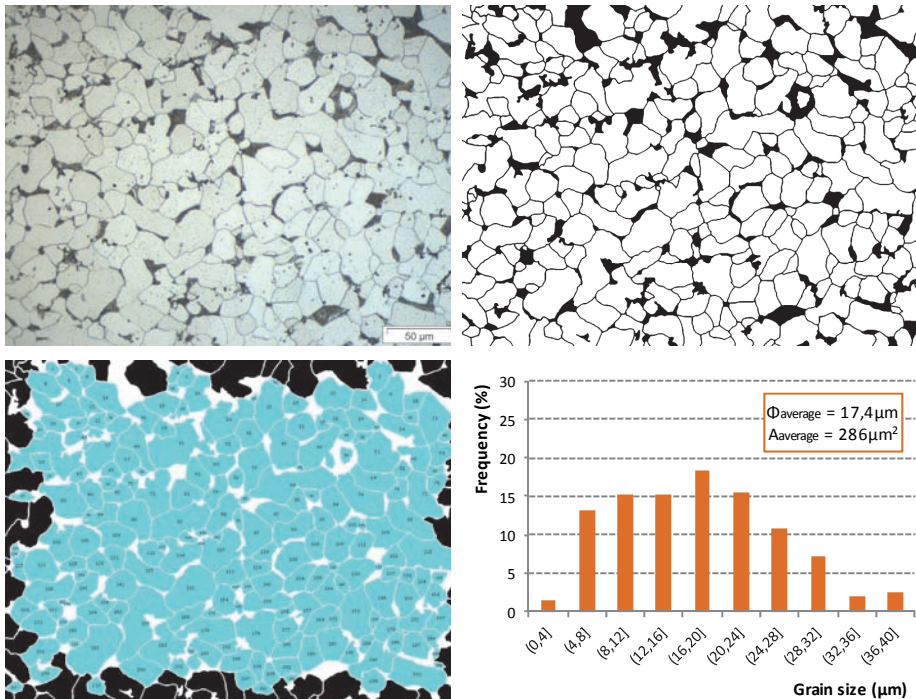


Fig. 3: Measurement of the grain size using image analysis. a) Original micrograph. b) Binarized image. c) Identification of the grains. d) Grain size distribution.

The software used for the image analysis was the freeware ImageJ (*Image Processing and Analysis in Java*) [25]. The number of grains analyzed to obtain the average grain size ranged from 250 to 450.

3.6.4 Porosity

In the section 4 the porosity was calculated by image analysis, using LOM images and the software ImageJ.

3.6.5 Verification of the formation of niobium carbide

In the powders where niobium was added in elemental form, it is expected to react with carbon during sintering to form niobium carbide. To verify the formation of niobium carbide, two different techniques were used: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD).

a) X-ray photoelectron spectroscopy

The X-Ray photoelectron spectrometer was a PHOIBOS 100 Hemispherical Analyzer equipped with a multichannel detector (MCD). The X-Ray source was a SPECS XR50 and an Mg anode (1253.6 eV) was used as the exciting radiation. The power was set at 125W (12.5kV) and the pass energy was 20 eV. The measurements were carried out in an ultra-

high vacuum chamber ($P < 10^{-9}$ mbar) at room temperature. The charge shift was corrected using the binding energy of graphite C 1s (285.5 eV).

b) X-ray diffraction

Due to the small amount of alloying elements, the presence of NbC or free Nb was impossible to detect by XRD. For that reason, powders and sintered samples were prepared with the same conditions but with a higher content of niobium (1%-3%) (and consequently of carbon).

3.6.6 Mechanical properties

a) Apparent hardness

The measurements of Vickers hardness (HV30) were performed in a *Universal Hardness Tester 930* from *Wilson Wolpert*, following the standard UNE-EN ISO 6507-1:2006 [26].

b) Mechanical properties from the tensile test

The tensile tests were performed using small tensile specimens [27], used commonly to characterize the mechanical properties of fine grained or nanostructured materials. The calculation of the properties from the stress-strain curve was done following the standard UNE-EN ISO 6892-1 [28].

The geometry of the specimens is schematized in Fig. 4. The tests were carried out in a electro-mechanical machine with a load cell of 10 kN and a displacement rate of 5 $\mu\text{m/s}$.

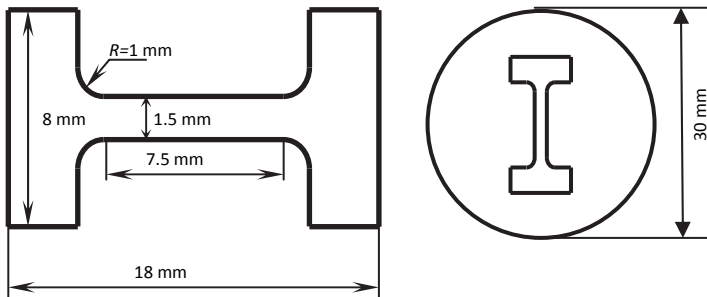


Fig. 4: Geometry of the tensile specimens.

c) Nano-indentation

The nanosized niobium carbides developed in the microstructure of the materials in which niobium was added in elemental form might be able to produce dispersion strengthening [29, 30]. In order to check if the ferrite grains are strengthened by the dispersion of carbides, nanohardness measurements were used.

For that purpose, a matrix of 10x10 indentations was performed in a TI 950 Triboindenter (Hysitron), with a separation among indentations of 6 μm and setting the maximum depth in 300nm for 5 s. The displacement curve used is represented in Fig. 5.

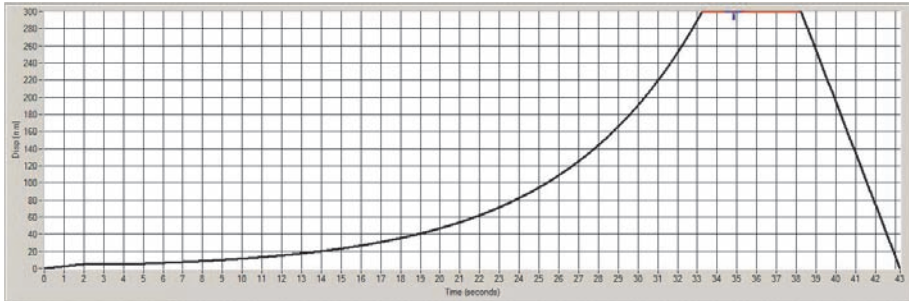


Fig. 5: Displacement curve used to perform the indentations.

The nano-hardness measurements were represented as maps using the software MATLAB 6.0, in order to compare the hardness with the microstructure of the material.

Atomic force microscopy (AFM) was used to evaluate the geometry of the indentations in order to check if some corrections of the results were needed [31, 32] as a consequence of the existence of pile-up or sink-in phenomena. The microscope was a XE-150 from *Park Systems*.

4. PRELIMINARY RESULTS

4.1 MICROALLOYING FROM A MIXTURE OF ELEMENTAL POWDERS

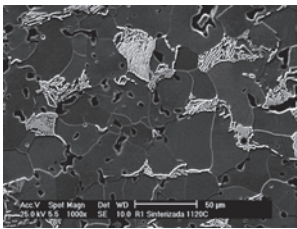
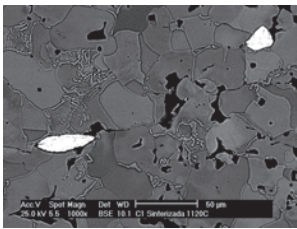
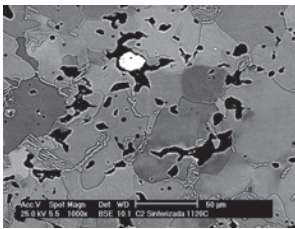
In order to explore the possibility of microalloying from a mixture of elemental powders, three compositions were chosen (Table 5). The first of them, used as the reference, only contains iron and carbon. In the other two compositions niobium has been added in elemental form (R+Nb) and directly in the form of carbides (R+NbC). The samples were consolidated by conventional sintering (1P1S), using a uniaxial pressure of 700MPa and a sintering temperature of 1120°C.

Table 5: Selected compositions to study the possibility of microalloying from a mixture of elemental powders. The percentages correspond to mass percentages.

Nomenclature	Composition
R (Reference)	Fe + 0,3% graphite
R+Nb	Fe + 0,2%Nb + 0,3% graphite
R+NbC	Fe + 0,2%NbC + 0,3% graphite

As can be observed in the micrographs of Table 6, both elemental niobium and niobium carbide remain isolated in the microstructure, and it does not exist any kind of interface between them and the iron matrix. Besides, the porosity of both steels is higher than the reference, which together with the lack of interdiffusion of Nb/NbC with the matrix lead to a decrease in apparent hardness.

Table 6: Micrographs, apparent hardness and porosity of the samples prepared from mixture of elemental powders.

Reference	Reference + Nb	Reference + NbC
		
App. hardness: 89HV30 (± 1)	App. hardness: 79HV30 (± 2)	App. hardness: 82HV30 (± 1)
Porosity: 7,0% ($\pm 0,4$)	Porosity: 9,6% ($\pm 0,6$)	Porosity: 8,4% ($\pm 0,5$)

There are works that support the traditional route of mixture, pressing and sintering as a suitable route to process this kind of steels [33-35]. In theory, the high diffusion coefficient of niobium in iron (even higher than the autodiffusion coefficient of Fe [36-38]) might ensure an elevated degree of homogenization in its distribution in the microstructure directly by solid state diffusion during sintering.

However, the results shown in Table 6 confirm that there are other priority concepts that establish the microstructure (and therefore the properties) of the final product:

- The high thermal stability of niobium oxides. Although the diffusivity of niobium is high, it is necessary to eliminate the oxide layer on the surface of the niobium powders to allow diffusion to occur. For this to happen in conventional sintering conditions, high purity niobium powders would be needed.
- The low mutual solubility of niobium and carbon in austenite, even lower with an excess of interstitials. The more important effect of the addition of carbon into the Fe-Nb system is the drastic reduction of the solubility of niobium in austenite [39]. In conventional microalloyed steels, with contents of Nb and C around 0,05%wt and 0,1% respectively, the heating at 1200°C is enough to ensure the complete solubilization of the carbides (see Fig. 6). However, the higher content of Nb and C required in sintered steels makes almost impossible to get a homogeneous distribution of the alloying elements in the microstructure by solid state diffusion, even at high sintering temperatures.

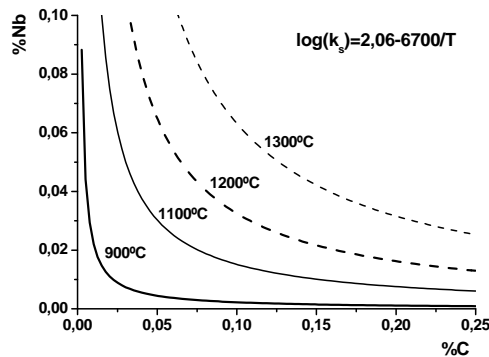


Fig. 6: Mutual solubility limits of niobium and carbon in austenite calculated in [40]. k_s : solubility product.

The previous results together with these two considerations suggest the use of prealloyed powders as a more favorable route to alloy with niobium in sintered steels.

4.2 MICROALLOYING FROM PREALLOYED POWDERS PREPARED BY MECHANICAL MILLING USING WAX AS PCA

Using the same compositions (Table 7), powders were prepared by mechanical milling in an attritor mill. 0,8%wt of wax was added as process control agent.

Table 7: Selected compositions to microalloy from prealloyed powders prepared by mechanical milling using wax as PCA.

Nomenclature	Milling Compositions	Graphite added after milling	Notes
M (Reference)	Fe	0,3%wt	
M+Nb	Fe+0,2%Nb	0,3%wt	Composition used to optimize mechanical milling.
M+NbC	Fe+0,2%NbC	0,3%wt	

The composition M+Nb was used to optimize the milling process, and the conditions obtained were applied to mill the rest of the compositions. 0,3% of graphite was added to the milled powders before consolidation as a carbon source for the steel.

4.2.1 Optimization of the milling time

In order to optimize milling time, all milling parameters were fixed and powder samples were taken after different milling times. The objective is to characterize the powder samples in terms of morphology, size and nanostructure to establish the minimum milling time to obtain a powder with the desired characteristics.

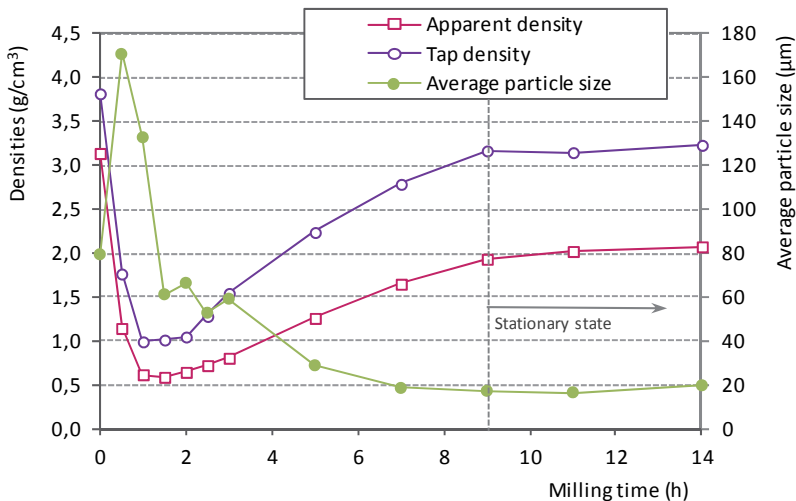


Fig. 7: Evolution of apparent density, tap density and average particle size during milling.

If enough powder is available, the study of apparent (or tap) density of the powder (Fig. 7) represents a simple method to evaluate the state of the milling process, since it includes information about the size and the morphology of the particles through the packing ability of the powder.

During mechanical milling, the powder particles undergo changes of size and morphology as a consequence of the processes of deformation, cold welding and fracture that take place. At short milling times, the main present mechanisms are deformation and welding: the particles deform, acquiring flake form (Fig. 8), and weld to each other, leading to an increase of the average particle size (Fig. 7). This way, the packing ability of the powders decreases and, as a result, the apparent density decreases too.

As milling continues, the hardening of the powders due to deformation favors the fragile fracture of the particles over cold welding: the flakes become smaller, reducing the particle size and increasing the packing ability of the powder, which produces an increment of the apparent density. The milling time at which the slope of the curve changes is quite short (1,5 hours) as a result of the use of wax as process control agent. Since wax reduces the effect of cold welding, the fracture of the particles begins to predominate at shorter times.

Finally, at higher milling times (over 9 hours), an equilibrium is attained between welding and fracture. The powders acquire a uniform equiaxial form, the average particle size remains stable and, therefore, the apparent and tap densities stay constant with further milling.

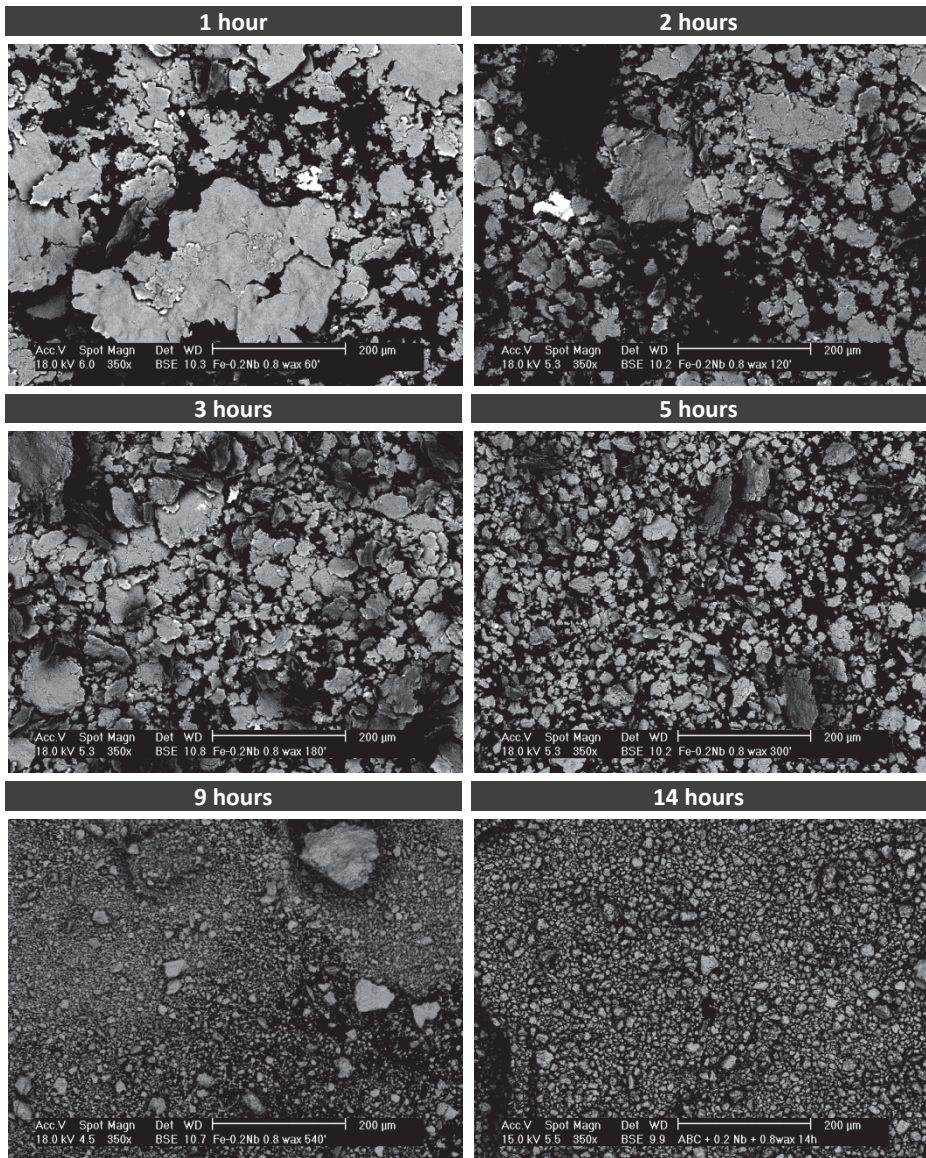


Fig. 8: Morphological and dimensional evolution of the powder particles during milling.

The microstructure of the cross section of the powders (Fig. 9) shows an alloying mechanism characteristic of ductile-ductile components [41, 42]. During the firsts hours of milling the powders get flattened and form lamellar conglomerates. As can be seen in the micrographs, after 2 and 3 hours of milling, the niobium deformed powders get trapped between the iron flakes. As milling progresses the powders get cold welded and, as a consequence of the work hardening, the brittleness increases and fragile fracture occurs. As a result of the continuous process of welding and fracture, the powder finally acquires a homogeneous composition and becomes alloyed. After 14 hours of milling, free niobium cannot be observed in the microstructure of the powder.

The use of wax as process control agent hinders the welding processes between particles, since it remains adsorbed in the powder surface, and it is necessary to extend milling beyond stationary state to ensure that the resulting powders have a homogeneous microstructure and are completely dense. Although the average particle size is similar after 11 h and 14 h of milling, in the cross section it can be observed that the particles after 11 h are form from smaller particles not completely weld together (their edges are perfectly visible). After 14 hours the powders are completely dense, and only present some cracks due to the impacts with the balls during milling.

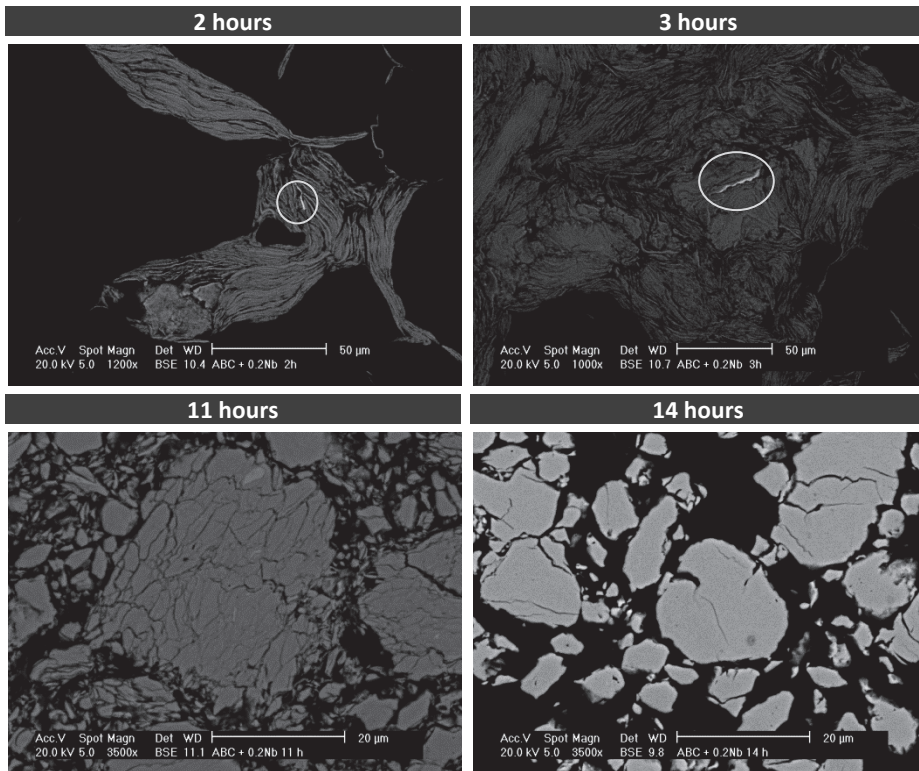


Fig. 9: Cross section of the powders after different milling times.

Through the analysis of the diffraction peaks obtained by X-ray diffraction, the formation of the nanostructure and the evolution of the internal strain in the iron lattice can be monitored. As milling time increases, the intensity of the peaks diminishes and the peaks become wider (Fig. 10). The widening of the peaks can be attributed to a decrease of the diffracting crystallite domain sizes and to an increase of the internal strain.

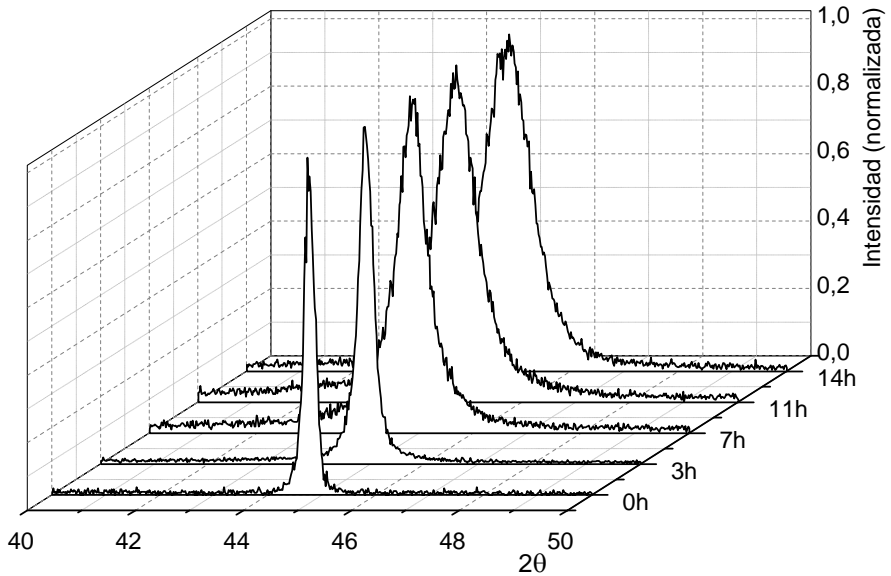


Fig. 10: Normalized X-ray diffraction peak corresponding to the Bragg diffraction reflection (110) of the sample Fe-0,2%Nb as a function of milling time.

In Fig. 11 the evolution of the crystallite size and the internal strain obtained from the analysis of diffraction peaks (using MAUD® software) is shown as a function of the milling time. The crystallite size decreases gradually until 7 hours of milling. From there on the value remains constant around 18 nm. The evolution of the internal strain shows a constant stage until 5 h (close to 10^{-3}), followed by fast growth. Over 9 h the growth rate diminishes and the curve approaches a maximum.

During the firsts hours of milling, the deformation induced in the powder is accumulated in form of shear bands with high dislocation density. If deformation continues, the dislocations recombine/annihilate to form a nanometric subgrain structure (<100nm) [43, 44]. In these initial stages of the formation of the nanostructure, the internal stresses of the lattice are due to defects inside of the grains (dislocations and stacking faults). This period correspond to the firsts 5 hours of milling represented in Fig. 11.

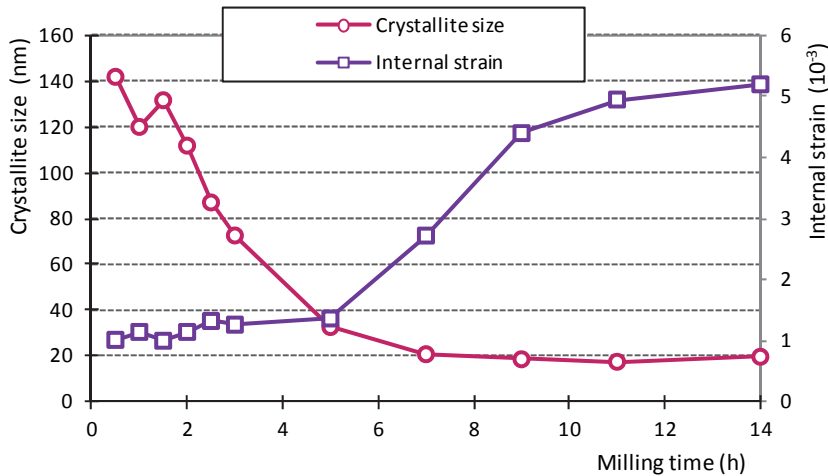


Fig. 11: Evolution of the crystallite size and the internal strain during milling.

As the crystallite size becomes smaller, the grain boundary area increases significantly and the grain boundaries acquire more relevance in the properties of the material [14, 43, 45-48]. In some point, the annihilation rate of dislocations equals the multiplication rate [43]. The interior of the nanometric grains remains free of defects and the origin of the lattice deformation is the stress stored in grain boundaries. The role of dislocations becomes then negligible and new deformation mechanisms arise, like grain boundary rotation and sliding [43, 49, 50]. These mechanisms increase the internal strain without any changes in the crystallite size [51]. The energy stored during mechanical milling in form of defects in grain boundaries largely exceeds the energy stored via dislocations after a conventional cold work process [43].

The change of the deformation mechanisms and of the source of stresses in the crystalline lattice can be seen in Fig. 11 after 5 hours of milling. Until then, dislocations and defects inside of the grains were responsible for the internal strain of the lattice (around 10^{-3}). Once the crystallite size is so small that the internal defects are negligible, the new deformation mechanisms begin to take place and the stresses from grain boundaries cause an important increase of the internal strain of the lattice without any significant change in crystallite size.

The crystallite size obtained after 14 hours of milling, 18 nm, is quite close to the minimum attainable for pure iron through mechanical milling (8 nm) [52]. Although the difference between them suggests that the dislocations can still play some role and that it is still possible to reduce the crystallite size, the evolution of the crystallite size shown in Fig. 11 indicates that the milling time, with the established milling conditions, should be much higher. On the other hand, the value of the internal strain ($5.2 \cdot 10^{-3}$) is inside of the range of maximum values published for iron ($4-6 \cdot 10^{-3}$) [14, 53]. The existence of a maximum of internal strain followed by relaxation as milling progresses is recurrently reported in literature [13, 14, 49, 51], and also that this maximum does not necessarily coincide with the minimum crystallite size [49, 51]. If the milling time is increased in order to further decrease the crystallite size, it would also produce a decrease in the internal strain. Since the internal strain and the defects stored in grain boundaries play

an important role in the thermal stability of the nanostructure [54], this fact is not desirable.

Taking into account all the results, the milling time under the studied conditions was established in 14 hours. In Table 8 the milling conditions established to process the prealloyed powders used in this chapter are summarized.

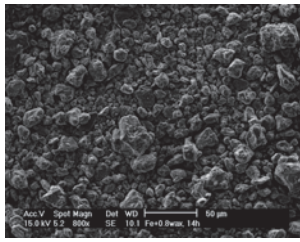
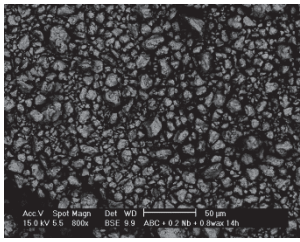
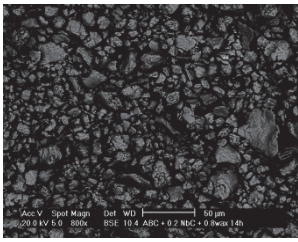
Table 8: Optimized milling conditions using an attritor mill and wax as process control agent.

Mill type	Horizontal attritor
Balls	5mm diameter balls, stainless steel 316L
Ball:powder ratio	15:1
Milling rate	700 rpm
Milling atmosphere	Argon
Milling temperature	Room temperature (23-25°C)
Milling routine	1h of effective milling at 700 rpm, 8 min of resting time 200 rpm
Milling time	14 hours
Process control agent	0,8%wt microwax

4.2.2 Characterization of the prealloyed powders

In Table 9, some features of the powders prepared by mechanical milling can be found. The small differences in the composition and the use of wax as PCA are responsible of the similarities of the developed nanostructure, with the crystallite size around 20nm and the internal strain level around $5 \cdot 10^{-3}$.

Table 9: Features of the mechanically alloyed powders.

Fe	Fe + 0,2%wt Nb	Fe + 0,2%wt NbC
		
<p>$\Phi_{av.}$: 16 μm Crystallite size: 21,1nm Int. strain: $4,9 \cdot 10^{-3}$ %O: $0,307 \pm 0,005$</p>	<p>$\Phi_{av.}$: 20 μm Crystallite size: 19,5nm Int. strain: $5,2 \cdot 10^{-3}$ %O: $0,371 \pm 0,004$</p>	<p>$\Phi_{av.}$: 24 μm Crystallite size: 20,2nm Int. strain: $5,0 \cdot 10^{-3}$ %O: $0,289 \pm 0,005$</p>

The obtained particle size distributions are represented in Fig. 12. All the powders have a distribution of sizes similar to that of the starting iron powders (ABC 100.30), but centered in smaller values due to the fracture of the powders during milling.

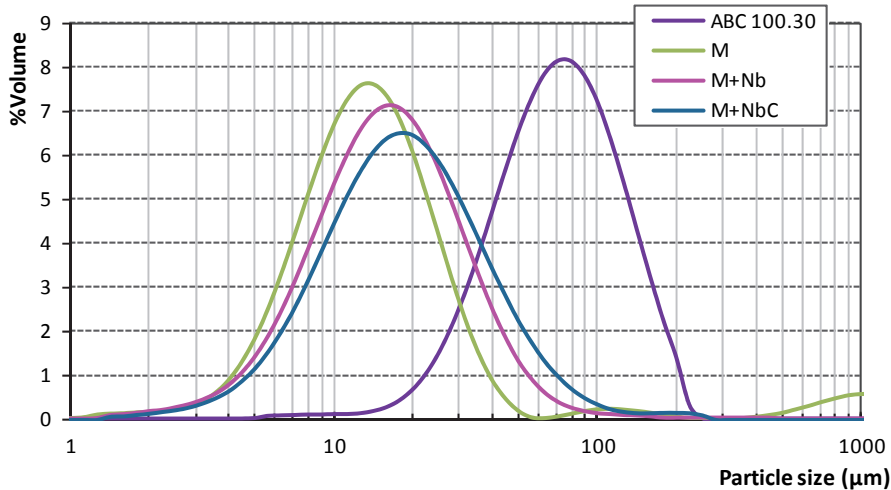


Fig. 12: Particle size distribution of the starting iron powders (ABC 100.30) and the three milled compositions (M, M+Nb, M+NbC).

4.2.3 Characterization of the materials prepared by conventional sintering (1P1S)

The resulting powders were pressed at 700MPa and sintered in a tubular lab furnace at 1120°C for 30min under controlled atmosphere ($N_2 + 10\%vol H_2 + 0,1\%vol CH_4$). The powders were so hardened after milling that an annealing treatment (800°C for 30min) was necessary in order to be able to press them.

The microstructures of the sintered materials (Fig. 13) show an important reduction of the ferritic grain size in the samples prepared from mechanically alloyed powders. Despite losing the hardening and the nanostructure of the powders during the annealing treatment, the smaller initial grain size allows to maintain a smaller grain size after sintering. But also it seems that there is some grain refining in the samples that contain niobium (M+Nb and M+NbC) if they are compared with the reference milled steel (M), that can only be attributed to the presence of this element in the composition.

The biggest problem that the materials prepared from mechanically alloyed powders have is their high porosity. Even after annealing, the compressibility of the powders is very low, which means that the green density of the compacts (83%) is much smaller than the green density obtained with the atomized non-milled powders (91%). The green density limits the density that can be attained after sintering, even more when the sintering process is not assisted with pressure. Consequently, the high residual porosity after sintering in the samples M, M+Nb and M+NbC is detrimental to the mechanical properties of the material.

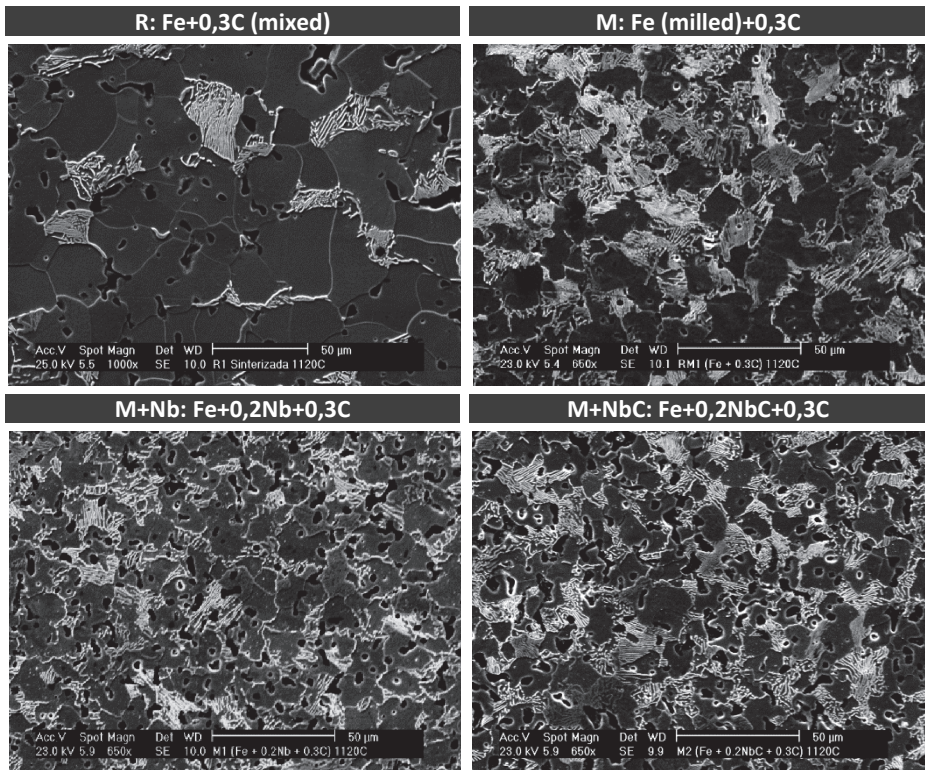


Fig. 13: Micrographs of the materials sintered at 1120°C.

Table 10: Properties of the samples prepared by conventional sintering (1P1S) at 1120°C. R: mixture of elemental powders. M: milled powders.

	Samples sintered at 1120°C (1P1S)					
	R	R+Nb	R+NbC	M	M+Nb	M+NbC
$\rho_{\text{green}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	7,15±0,06	7,16±0,09	7,13±0,05	-	6,54±0,01	6,49±0,01
$\rho_{\text{green}} \text{ (%)}$	91%	91%	91%	-	83%	83%
Dimensional change (%)	-0,5%	-0,6%	-1,0%	-	-1,1%	-0,9%
Mass change (%)	0%	-0,1%	0%	-	-0,6%	-0,5%
Porosity (%)	7%	9,5%	8,3%	10,4%	13,5%	16,8%
%C	0,280 ±0,01	-	-	0,330 ±0,04	0,438 ±0,01	0,492 ±0,01
HV30	89,1±0,9	78,9±1,6	82,1±0,7	115±2	90,9±0,5	84,7±0,7
$\sigma_R \text{ (MPa)}$	267±23	-	-	312±32	323±5	299±28
$\epsilon_R \text{ (%)}$	5,0±1,0	-	-	1,9±0,2	2,3±0,7	1,2±0,4

In Fig. 14, the apparent hardness of the sintered materials is represented against porosity. There is an inverse relationship between hardness and porosity, so in the samples M+Nb and M+NbC, with very high porosity, the grain refining does not lead to an increment of the apparent hardness. The impact of grain size in hardness can be evaluated comparing the samples R and M (both with the same composition). The disparities of porosity in the samples M, M+Nb and M+NbC can be explained by the different compressibility of the powders: the powders that contain niobium are hardened by solid solution (M+Nb) or by dispersion of carbides (M+NbC), which reduces their compressibility and the green density of the compacts. Porosity can also include a lot of dispersion in the results.

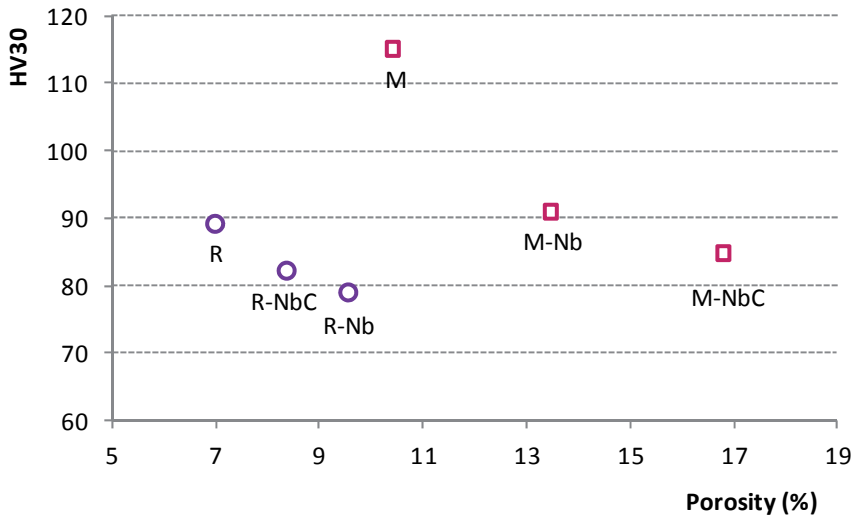


Fig. 14: Apparent hardness (HV30) vs. porosity (%) of the materials sintered at 1120°C.

In this point it is important to know if the niobium added in M+Nb has reacted with carbon to form the desired carbides, or if it remains solved in the iron matrix. For this purpose, X-Ray diffraction and XPS were carried out.

The Fig. 15 represents the XPS spectrum of the Nb 3d region of the M+Nb sample. The Nb 3d peak is a doublet with a 2.6 eV split. The spectrum shows that the niobium present in the material corresponds mainly to NbC, which presents a peak centred in 204,45 eV. There are also present smaller amounts of niobium oxides, in the form of Nb₂O₅ (centred in 207.7 eV) and NbO₂ (centred in 206.7 eV). According to [55], Nb₂O₅ is the oxide present in the starting Nb powders, and NbO₂ is the oxide developed during the milling process. The presence of small oxides well distributed in the microstructure could be also beneficial since they should pin the grain boundaries too. There is no evidence of the presence of metallic niobium (Nb⁰) in the material, which indicates that all the added niobium has reacted with carbon to form NbC as expected, or oxygen in a lower scale.

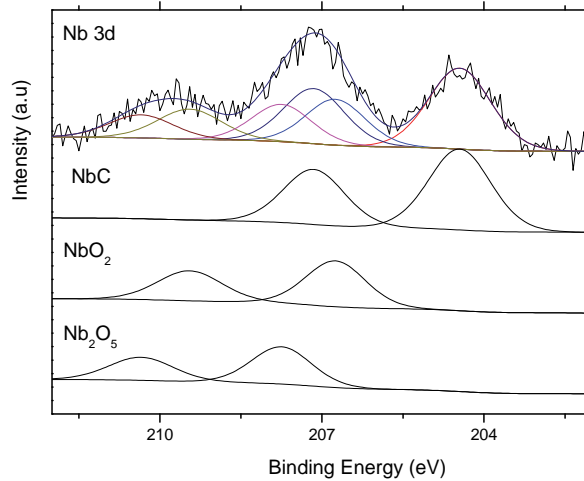


Fig. 15: XPS spectrum of the Nb-3d region (M+Nb specimen).

Despite XPS is an excellent technique to check the formation of the carbides, ultra-high vacuum conditions are not so easily achieved when studying porous materials. X-ray diffraction is a simpler way to characterize the composition, but the presence of niobium or carbides cannot be easily seen by X-Ray diffraction due to the low amount of alloying elements. For this reason, a new sample was prepared in the same way that M+Nb, but with 1%wt of niobium. The results (Fig. 16) show that all the niobium has turned to NbC (peaks at 34.7° and 40.3°). The small peak that appears around $2\theta=37.5^\circ$ may be associated to NbO_2 . In this case, Nb_2O_5 have not been detected, which indicates the small amount of oxides inherited from the raw Nb powders.

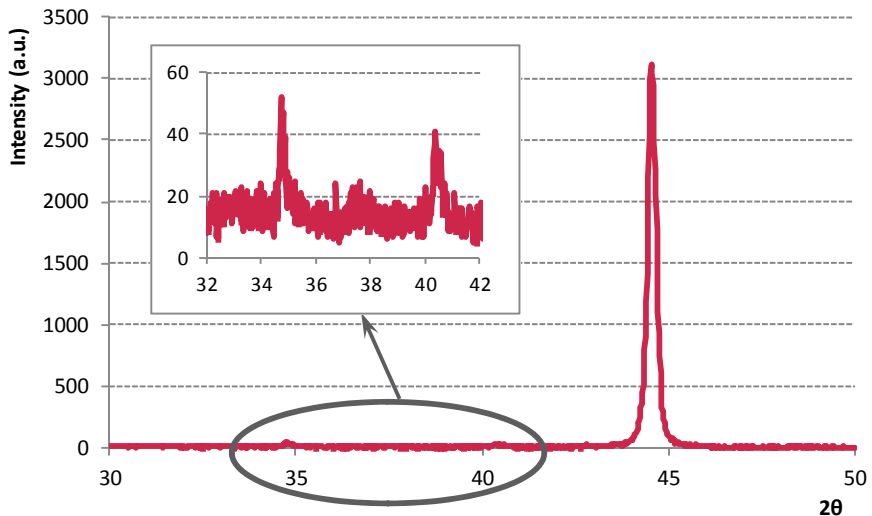


Fig. 16: Formation of NbC during sintering in the material that contains 1%Nb. X-ray diffraction.

Since the results obtained by XRD correspond with those of XPS, XRD will be used for this purpose in subsequent materials, using even a higher content of Nb (3%) to favor detection and identification of the diffraction peaks.

4.2.4 Characterization of the materials prepared by hot pressing.

To improve the behavior of the materials, the use of consolidation techniques that apply pressure and temperature simultaneously was considered. In this way, the powders processed by mechanical milling were consolidated by hot pressing.

The materials sintered by hot pressing have a smaller grain size as a consequence of the smaller temperature and time used during sintering, and also there is an important reduction of the porosity due to the application of pressure during the process (Fig. 17). Beside these facts, it seems that the fraction of perlite is much higher in the specimens prepared from mechanically alloyed powders.

The data regarding carbon content collected in Table 10 and Table 11 indicate that in the samples M-x sintered by hot pressing the percentage of carbon is significantly higher than in the rest of the materials. Although some of this carbon can be due to contamination from the die, the majority of it must come from the wax used as process control agent during milling.

	Samples sintered by hot pressing					
	900°C			975°C		
	R	M-Nb	M-NbC	R	M-Nb	M-NbC
ρ_{green} (g/cm ³)	7,14±0,01	6,49±0,03	6,37±0,05	7,02±0,05	6,50±0,02	6,37±0,01
ρ_{green} (%)	91%	83%	81%	90%	83%	81%
Dimensional change (%)	-5,4%	-10,8%	-13,3%	-7,4%	-13,5%	-16,6%
Mass change (%)	0%	+0,1%	+0,1%	+0,1%	+0,1%	+0,1%
Porosity (%)	-	-	-	6,2%	8,8%	7%
%C	0,276 ±0,002	0,711 ±0,040	0,788 ±0,060	0,349 ±0,020	0,728 ±0,004	0,836 ±0,009
HV30	-	-	-	100,7±1,5	207,2±4,7	248,3±1,8
σ_R (MPa)	291±5	634±8	720±3	358±11	744±19	820±15
ϵ_R (%)	8,8±1,2	1,4±0,3	2,1±0,05	4,2±0,6	2,4±0,6	3,5±0,5

Table 11: Properties of the samples prepared by hot pressing.

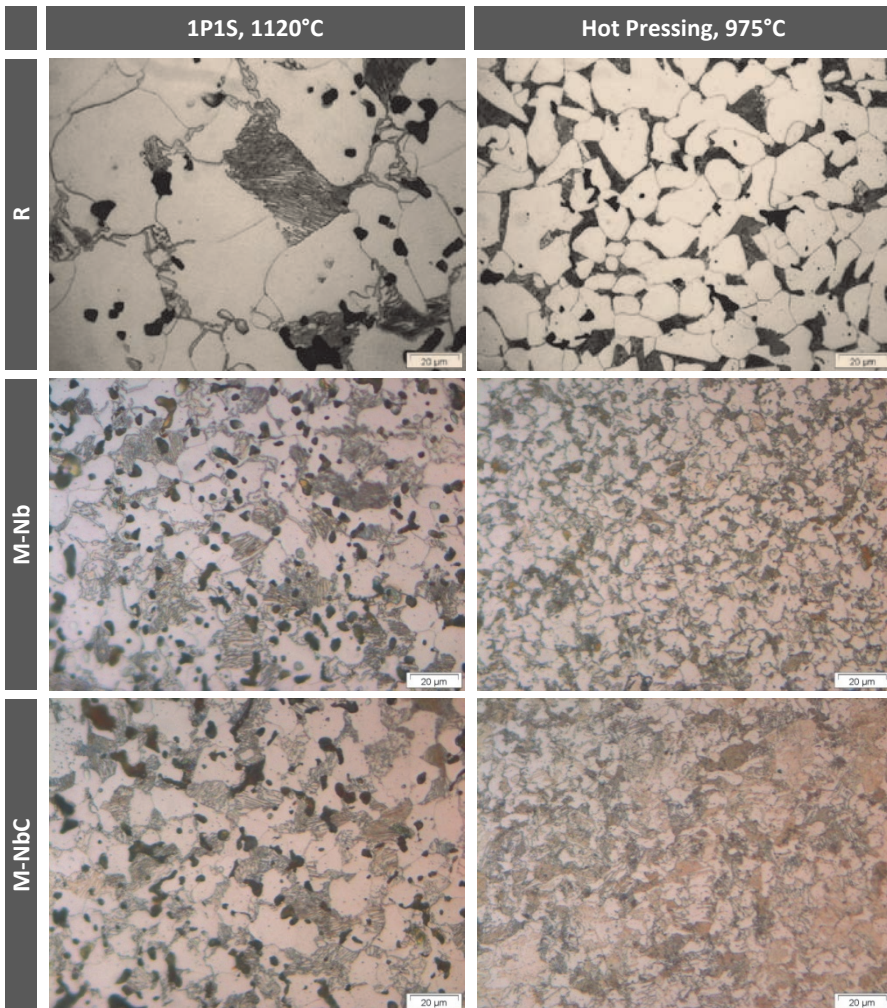


Fig. 17: Comparison of the microstructures developed by conventional sintering at 1120°C and by hot pressing at 975°C.

Despite some of the wax could be eliminated by decomposition during annealing (mainly the wax that was adsorbed in the powder surface), most of it seems to be incorporated inside of the powder particles due to the welding processes that takes place during milling. Fig. 18 shows that even after annealing some perlite is formed in the powders, using the wax as carbon source. This is possibly the reason for such small compressibility of the powders, even after annealing.

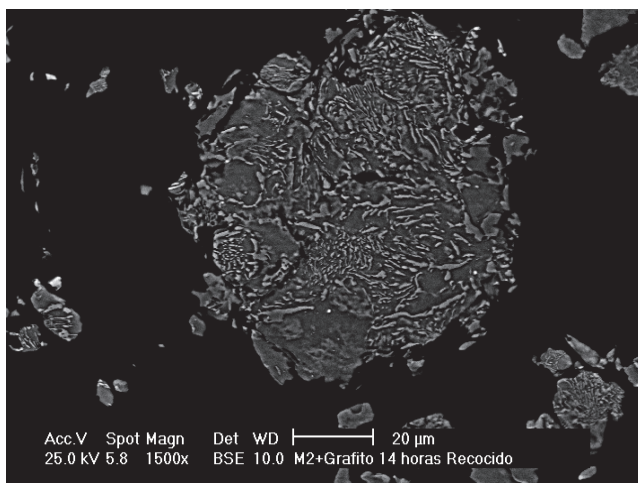


Fig. 18: Micrograph of the powder M+NbC after annealing.

The differences in the carbon content between the materials sintered by 1P1S and the materials sintered by hot pressing must be due to the decarburation that occurs in the material as a consequence of carbothermic reduction ($\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{Me} + \text{CO}$) during sintering [56-58]. In conventional sintering (1P1S), the gasses produced during deoxidation of the powders are released to the sintering atmosphere, leading to carbon losses in the composition. Since the oxygen content of the milled powders is quite high, the loss of carbon is significant (see Table 10). In the specimens processed by hot pressing, the pressure applied during sintering prevents the degassing, which will influence negatively in the quality of the contacts established among particles during sintering and will hinder complete densification, since the reaction gases will remain in residual porosity.

Although it could be thought in using wax directly as carbon source, the final carbon content of the sintered specimens is very dispersed, having into account that all of them were processed in the same way and that there is not a direct relationship with initial oxygen content or average particle size. Therefore, it is difficult to control the final composition of the steel using wax as carbon source.

From the results, it seems clear that the use of wax as PCA during milling is not adequate to process alloys in which the carbon content is a critical matter. This does not mean that it is not useful in different applications, like reducing average particle size of fragile powders [59] or creating a nanostructured layer in the surface of the powders through low energy milling [60, 61]. The wax acts then avoiding welding and reduces greatly the milling times, and it can be eliminated in a later thermal treatment. But if the purpose of milling is mechanical alloying, welding is essential to produce the alloy and it is necessary to extend the milling process to that stage. It is, therefore, inevitable that some wax is trapped inside of the powders.

It is evident that the use of a pressure assisted sintering technique has improved the densification of the compacts, as it is suggested by the results of dimensional change and porosity (Table 11). However, it must be taken into account that densification does not involve necessarily proper consolidation or cohesion among particles. Fig. 19 shows the fracture surface of M+Nb after hot pressing at 900°C. In the lower right corner there is a large zone in which the initial particles are perfectly distinguishable and no contacts are formed among them.

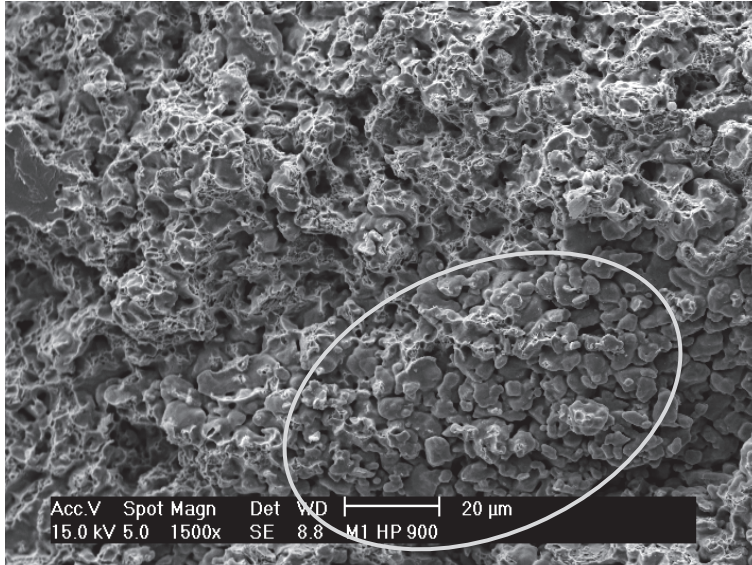


Fig. 19: Fracture surface of M+Nb processed by hot pressing at 900°C. In the lower right corner there is a zone where no contacts were formed during sintering.

At 975°C, all the materials are well consolidated, and the initial particles are no longer visible in the fracture surface (Fig. 20). Whereas in R and in M+Nb the main fracture micromechanism is ductile (by void coalescence), in M+NbC there are cleavage zones over the 50% of the fracture surface, which is reasonable since its microstructure is formed mainly by fine perlite.

In general, this technique has managed to improve the densification and consolidation of the materials produced from mechanically alloyed powders with low compressibility, but it has at least two disadvantages:

- i. Since an annealing treatment is needed to press the powders, the nanostructure developed during milling is lost and the benefits of using this alloying technique are reduced.
- ii. The application of pressure since the beginning of the sintering process hinders powder degassing, which deteriorates the quality of the contacts and leads to residual porosity.

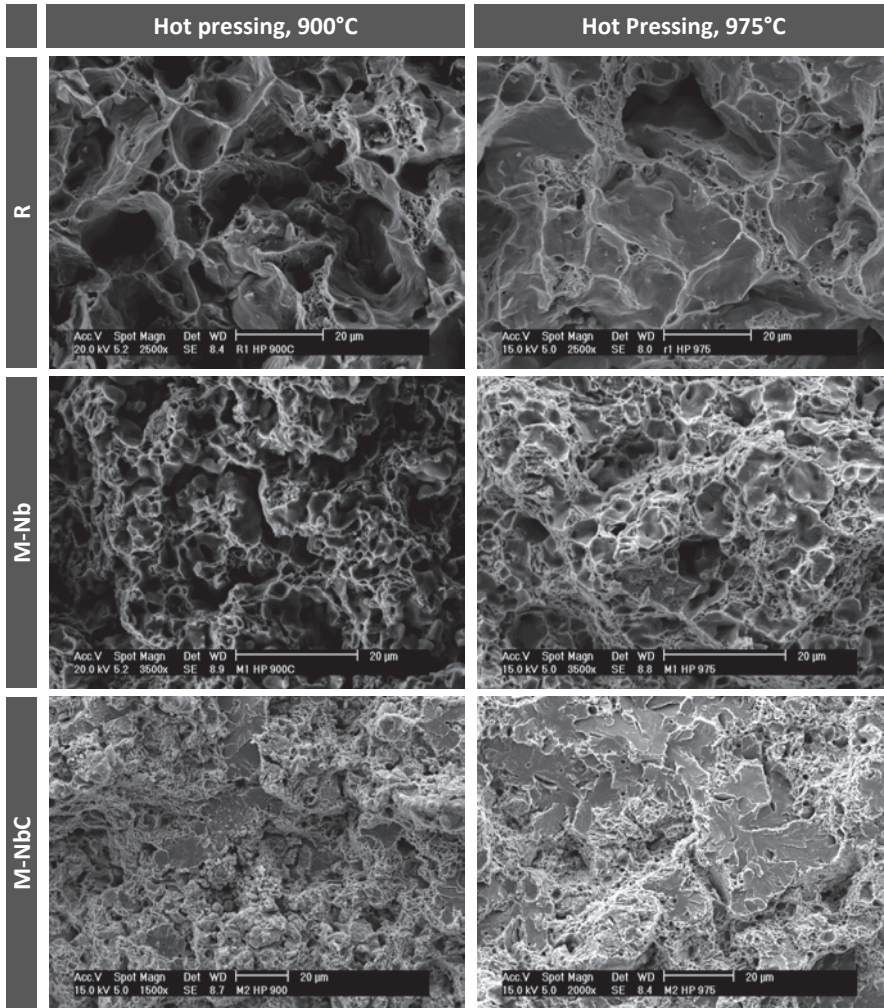


Fig. 20: Fracture surface of the materials sintered by hot pressing at 900°C (left) and at 975°C (right).

4.3 DISCUSSION

In conventional microalloyed steels, the key for such strong effect of niobium in the microstructure is the strain induced precipitation (which ensures that the carbides nucleate just where they are needed) and the small size of the precipitated carbides.

In absence of hot deformation, it is necessary to increase supersaturation in order to ensure precipitation of NbC in austenite; otherwise, the slow precipitation kinetics would require much longer heat treatment times. Even more, it is necessary that the precipitated carbides are able to inhibit or retard austenite grain growth. According with the theory of particle pinning, there is a direct relationship between the size of the second phase particles and the volume fraction of particles needed to inhibit grain growth (the smaller the particles, the smaller the volume fraction needed). Since the size of the NbC remains unknown, how to know the precise amount of Nb/NbC needed to control grain growth? Also, if the mechanism to control grain growth is solute drag, there is a relationship between the solute concentration in grain boundaries and the migration rate of grain boundaries.

It is, therefore, interesting to study the thermal stability of the nanostructure of the milled powders as a function of the Nb/NbC content, in order to know how and in what extent they are interacting with grain boundary mobility.

5. THERMAL STABILITY OF THE NANOSTRUCTURE AS A FUNCTION OF Nb/NbC CONTENT

In conventional microalloyed steels, the process of austenite conditioning does not start until the thermomechanical treatments are performed. It does not matter the initial microstructure nor its evolution during the first stage of the thermal cycle (heating until dissolution of carbonitrides), since the control of the austenitic grain size begins after the hot deformation and recrystallization of austenite.

However, if the powder metallurgy route is chosen, the microstructure of the initial powders and its evolution is essential during the whole thermal cycle. In absence of thermomechanical treatments that allow to reduce drastically the austenite grain size during the sintering cycle, the only mechanisms available to control grain size are solute drag [62-64] and particle pinning [65-67]. In this scenario, it is very important to have an initial austenitic grain size as small as possible. For that to happen, it is necessary that the ferritic grain size before the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation is as small as possible, so it is possible to talk about *ferrite conditioning*. Therefore, the mechanisms to control grain size not only have to work in austenite phase, but also in ferrite, ensuring that it begins to grow as late and as slow as possible.

The effect of niobium carbides in the inhibition of the recrystallization and the grain growth of austenite is well known, and its effect in the microstructure is stronger than that of niobium in solid solution. However, it is not clear which one of the two mechanisms will be more efficient to control the ferritic grain growth.

On the other hand, the effectiveness of both mechanisms depends on the amount of Nb/NbC in the steel: in the case of particle pinning (NbC), the volume fraction needed to inhibit grain growth depends on the size of the carbides, and in the case of solute drag (Nb), the growth rate will depend on the solute concentration in grain boundaries. For this reason, it is important to confirm that the added amount of Nb/NbC is adequate to prevent grain growth.

The aim of the study of the thermal stability of the powder nanostructure as a function of Nb/NbC content (through crystallite size and internal strain obtained by XRD analysis) is to know the evolution of the nanostructure at low temperatures, while it is still in ferritic phase. Depending on the results, an appropriate Nb/NbC content to prevent grain growth could be established.

5.1 MILLING CONDITIONS

On this occasion, in order to process smaller amounts of powder, a planetary ball mill was used, with a production of 20 grams per milling. To establish the optimum milling time, it was used the same composition (Fe+0,2Nb) and the same criteria than the ones used in the previous chapter. The analysis of the diffraction peak corresponding to the α -Fe (110) reflection at different milling times shows that after 6,5 h of milling the crystallite size is 21nm and the internal strain is $5 \cdot 10^{-3}$ (Fig. 21). These values are very similar to that obtained after 14 hours in the attritor mill.

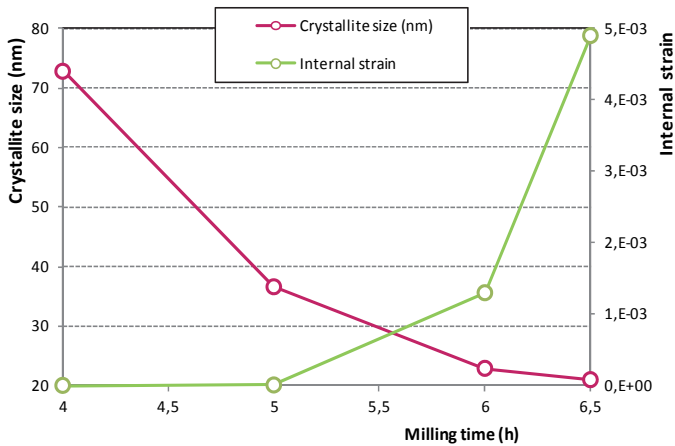


Fig. 21: Evolution of the crystallite size (left axis) and the internal strain (right axis) with milling time. Powder composition: Fe+0,2Nb. Planetary ball mill.

5.2 STUDY OF THE THERMAL STABILITY OF THE NANOSTRUCTURE

Once the milling parameters were established, seven compositions were prepared (Table 12). Annealing treatments were performed from 100°C to 600°C for 30 minutes in a tubular lab furnace under controlled atmosphere. The thermal stability was studied in terms of crystallite size and internal strain.

Steel	Composition (weight %)
Reference	Fe
Addition of elemental Nb	Fe + 0,2% Nb
	Fe + 0,6% Nb
	Fe + 1% Nb
Addition of NbC	Fe + 0,2% NbC
	Fe + 0,6% NbC
	Fe + 1% NbC

Table 12: Compositions used to study the thermal stability of the nanostructure.

Fig. 22 shows the evolution of the diffraction peaks with annealing temperature in the reference powder (Fe) and in the two compositions with higher content in Nb and NbC. The evolution of the peak as the temperature increases is contrary to that observed when increasing the milling time. As the annealing temperature increases the stress in the lattice is relaxed and the crystallite size grows. As a result, the peaks become higher and thinner. Although the tendency is the same in all the compositions, not all the studied materials evolve in the same way due to the presence of Nb or NbC in the composition.

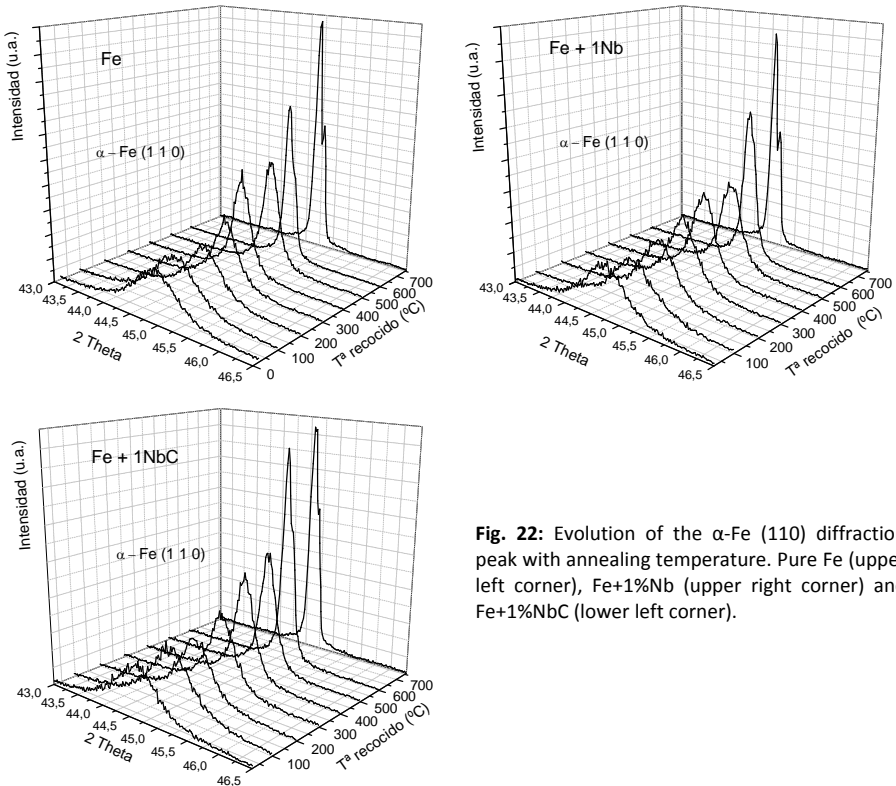


Fig. 22: Evolution of the α -Fe (110) diffraction peak with annealing temperature. Pure Fe (upper left corner), Fe+1Nb (upper right corner) and Fe+1NbC (lower left corner).

In Fig. 23, the internal strain and the crystallite size of the nanostructure of the different powders are represented as a function of the annealing temperature.

The evolution of internal strain is similar in all the compositions: decreases from the first annealing temperature to 400 $^{\circ}\text{C}$, there is a small plateau between 400 $^{\circ}\text{C}$ and 500 $^{\circ}\text{C}$ (which is easily observed in the compositions that contain Nb) and from there on significant decrease to values under 10^{-3} . There is not a clear difference between the powders with different contents of NbC. However, the internal strain of the powders that contain elemental Nb is higher than that of the reference, and the bigger the Nb content, the higher the internal strain.

The initial crystallite size of all the compositions is analogous (between 20 and 22 nm). After annealing at 100 $^{\circ}\text{C}$ the crystallite size remains constant, but from there on it starts to grow. From 100 $^{\circ}\text{C}$ to 500 $^{\circ}\text{C}$ the growth is small, and crystallite size increases slowly with annealing temperature. In the powders that contain NbC the crystallite size after annealing at 500 $^{\circ}\text{C}$ is around 80 nm, whereas in the rest of compositions it is around 70 nm, with the exception of the powder Fe+1Nb, where the growth slope is significantly smaller and the crystallite size remains under 50 nm. From there on, the slope increases fast and after annealing at 600 $^{\circ}\text{C}$ differences can be observed as a consequence of the composition.

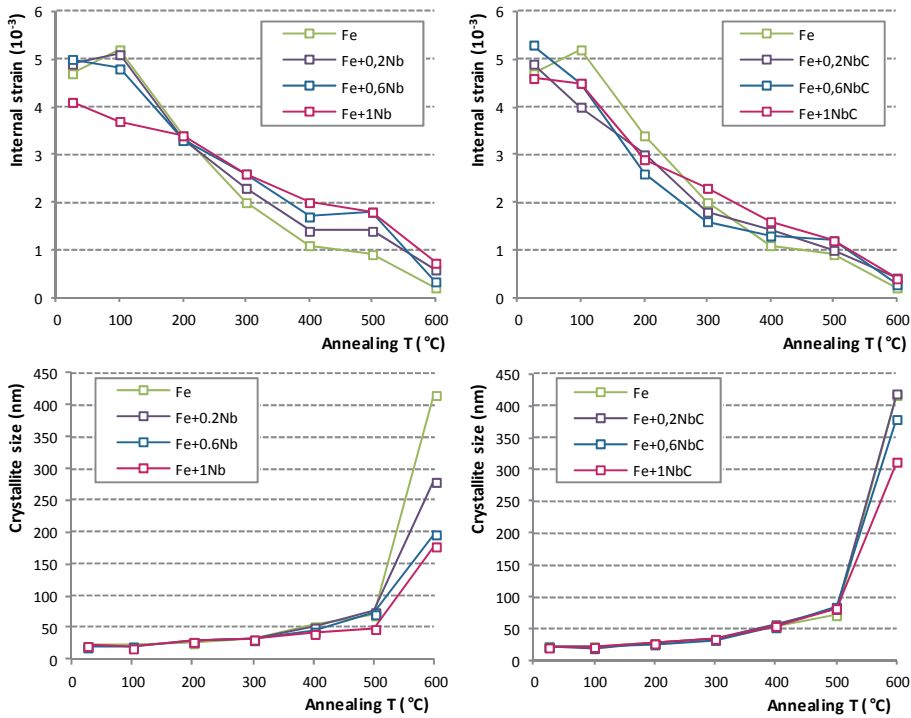


Fig. 23: Internal strain (top) and crystallite size (bottom) as a function of annealing temperatures. Compositions with Nb (left) and with NbC (right).

Despite it could seem that the values of internal strain and crystallite size do not have any direct relationship, the internal strain is almost proportional to the inverse of crystallite size (Fig. 24). As the crystallite size increases and the area of grain boundaries is reduced, the stresses transferred to the lattice from grain boundaries decreases.

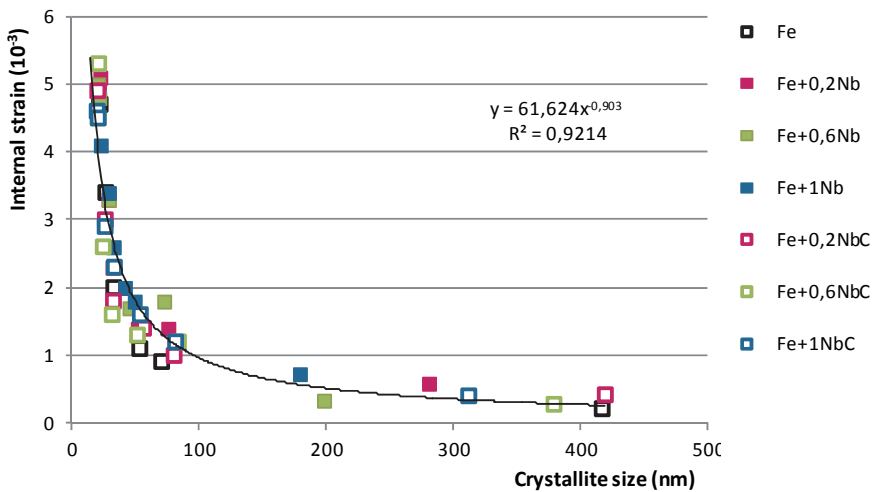


Fig. 24: Relationship between internal strain and crystallite size.

In the evolution of crystallite size with annealing temperature, three different regions can be established:

- Region I (until 100°C): grain growth inhibited by stresses in grain boundaries.
- Region II (from 200°C to 500°C): grain growth controlled by vacancy generation.
- Region III (over 500°C): fast grain growth due to the higher thermal energy.

Region I (until 100°C): grain growth inhibited by stresses in grain boundaries.

Nanostructured materials are heterogeneous materials at nanometric scale and grain boundaries are as important as crystalline domains for properties [45, 68-70]. The properties of two nanostructured materials with the same composition and crystallite size can be very different mainly due to the differences in the deformation energy stored in grain boundaries. The differences in the structure and the accumulated deformation in grain boundaries can be quantified by studying the internal strain of the lattice, since it is a consequence of the stresses transferred from grain boundaries.

Internal strain plays an important role in the thermal stability and it is responsible of the inhibition of grain growth at the smallest annealing temperatures [54]. The internal strain is the result of the defects accumulated in grain boundaries, and grain growth is not possible until some of these defects are recovered. As a consequence, the crystallite size cannot grow until internal strain decreases under a critical value. In the case of the studied powders, a small increment (4-6 nm) is observed after annealing at 200°C, which means that the critical internal strain must have been achieved between 100°C and 200°C. Since the study is not a test in-situ in which internal strain and crystallite size are monitored continuously with temperature, the critical internal stress cannot be accurately set. In any case, and according to the results, grain growth have been observed at internal stresses under $3,5 \cdot 10^{-3}$.

However, reaching the critical internal strain does not mean that it stop playing an important role in grain growth. In accordance with the model proposed by Molinari in [54], if the grain boundary is viewed schematically as an array of dislocations, the resistance offered by strain accumulated in the grains can be expressed by the stress required to move against dislocations (τ_s). This force is added to the rest of contributions that oppose grain growth (particle pinning, solute drag, pore drag, etc.) and it is far greater than any of them when the internal strain is high. When the critical internal strain is reached, the driving force for grain growth (τ_{growth}) exceeds τ_s and the grains can grow (assuming the rest of the contributions negligible), but while internal strain is still significant, it will reduce the effective driving force for grain growth:

$$\tau_{effective} = \tau_{growth} - \tau_s \quad (1)$$

This means that even if the internal strain is under the critical value and grain growth can progress, the growth rate ($v = m \cdot \tau_{effective}$) will be diminished by the presence of defects in grain boundaries while they still remain.

Region II (from 200°C to 500°C): grain growth controlled by vacancy generation.

Once the grain size begins to grow (from 200°C on), and in spite of the high driven force, the growth will be restricted by the great amount of vacancies generated to accommodate the excess of free volume that exists in grain boundaries. According to Estrin [71-73], the accumulation of vacancies over the equilibrium concentration will

increase the free energy of the system, and the grain growth will be inhibited while the vacancies are annihilated in the different sinks (mostly dislocations, deformation bands and grain boundaries). As a result, the grain growth will be intermittent, which will lead to the reduction of the effective growth rate.

In nanocrystalline materials, in which the only sinks of vacancies are grain boundaries since the grains are defect-free, the model predicts a constant growth rate for a given temperature, independent of the grain size and, therefore, of the annealing time. Consequently, there is a linear relationship between grain size and annealing time for a given temperature.

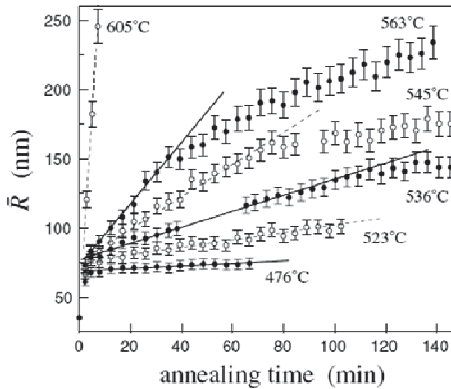


Fig. 25: Isothermal evolution of the crystallite size of nanostructured iron prepared by mechanical milling [74].

The experimental results obtained by Krill et al. in [74] support the linear model of vacancy controlled growth, and determine that in the specific case of nanostructured iron the linearity is lost when the crystallite size is around 150 nm (Fig. 25). Over this value, the grain growth is curvature driven and the growth rate is no longer constant in time ($v(t) \propto 1/R(t)$).

Thus, and since after annealing at 500°C the crystallite size of all the compositions is under 150 nm, the grain growth in all this region is controlled by the generation of vacancies and the capability of the material to drive them to sink points.

The annihilation rate of vacancies is determined by the autodiffusion coefficient of Fe, and this depends on temperature. The higher the temperature, the higher the autodiffusion coefficient, the higher the annihilation rate and, therefore, the faster the grain growth (slopes of the curves in Fig. 25). This fact explains why, in Fig. 23, the greater the temperature the greater the change in crystallite size.

In addition, the linear relationship of crystallite size and annealing time highlights another important fact. In literature there are several studies about thermal stability of nanostructured materials [14, 51, 54, 75-78]. However, there is not uniformity in the experimental conditions. The obtained crystallite size does not depend only on annealing temperature, but also on heating rate and holding time. Consequently, it is not possible to compare directly the results obtained by different studies if the conditions are not the same.

Region III (over 500°C): fast grain growth

After annealing at 600°C, there is a marked grain growth in all the materials and differences can be observed as a consequence of composition.

Since the thermal activation is high, the value of 150 nm (which limits the vacancy controlled stage) is exceeded fast. As the crystallite size grows, the free volume that needs to be accommodated decreases, and the force that opposes grain boundary motion as a result of the vacancy concentration tends to zero. On the other hand, the low internal strain (under 10^{-3} in all the materials) indicates that the opposing force due to deformation accumulated in grain boundaries has been eliminated.

In this context, in which the contributions of internal strain and vacancies stop being dominant, the grain growth is controlled by the curvature of grain boundaries (driving force) and the effects of solute drag (Nb) and particle pinning (NbC) begin to be relevant. In Fig. 26 the diffraction peaks corresponding to the (110) reflection are represented as a function of composition. While in the powders that contain Nb there is a clear dependence between Nb content and the width of the peak, in the powders that contain NbC the differences are not so evident.

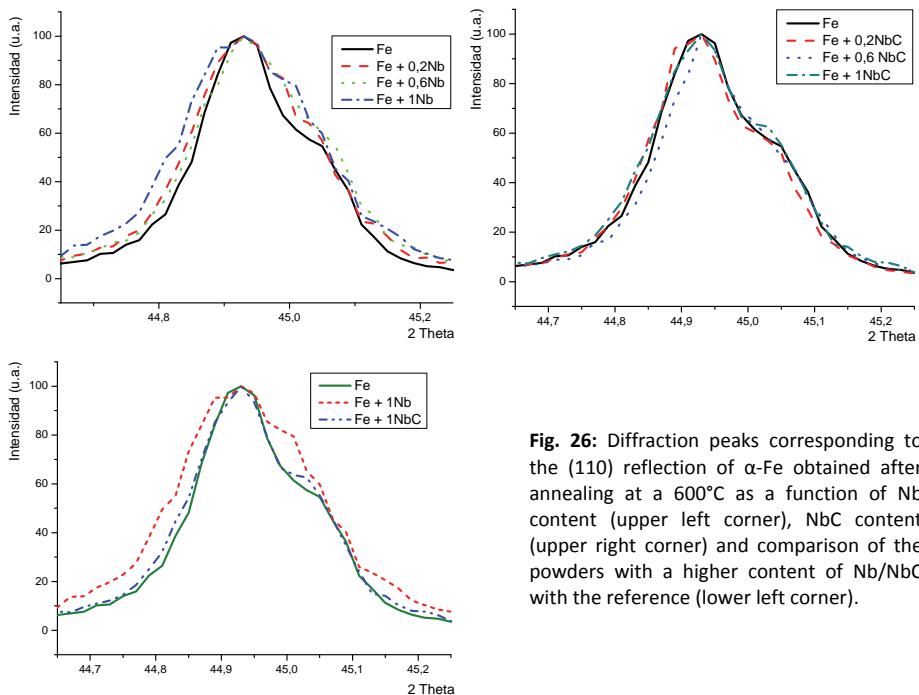


Fig. 26: Diffraction peaks corresponding to the (110) reflection of α -Fe obtained after annealing at a 600°C as a function of Nb content (upper left corner), NbC content (upper right corner) and comparison of the powders with a higher content of Nb/NbC with the reference (lower left corner).

The powder that contains 0,2%NbC evolves like the reference (Fe), which suggest that such small amount of carbides does not have any influence in grain boundary mobility. The presence of 0,6%NbC only produces a decrease of 35 nm in crystallite size with regard to the reference, and only with 1%NbC a significant reduction of 25% (around 100 nm) is reached.

The powders that contain elemental niobium evolve in a different way. The addition of 0,2%Nb results in a crystallite size reduction over the 30% (140 nm), and with a 0,6% the reduction of higher than the 50%, keeping the crystallite size under 200 nm. The crystallite size of the powder that contains 1%Nb barely differs from that of the powder that contains 0,6%Nb, which suggest that certain saturation is reached and that the use

of higher amounts of niobium will not have a significant effect on the thermal stability of the nanostructure.

The results lead to the conclusion that in ferritic phase, and with the given alloying parameters, the elemental niobium is more efficient to control grain size by solute drag than niobium carbide by particle pinning.

Among the more common alloying elements used in low alloyed and microalloyed steels, niobium is the element that has a stronger effect in grain size by solute drag [79-83], reducing both the activation energy of grain boundary motion and the migration rate. Besides, according with the results of Rawers in [48, 84, 85], in mechanically alloyed powders the concentration of substitutional solutes in equilibrium positions inside of the iron lattice is very small, and the majority of them remains in grain boundaries. From this perspective, and having into account that in the solute drag theory the relevant solute concentration is the concentration in grain boundaries, most of the niobium atoms will be available to oppose grain growth, and the drag force exerted will be much higher than that estimated for equilibrium alloys [62, 63, 86]. Moreover, the results agree with the theoretical calculations of Hutchinson et al. in [87], which conclude that although niobium carbide can be more effective to inhibit austenitic grain growth (depending on the particle size), niobium in solid solution is more efficient to delay grain boundary motion in ferrite phase.

Taking into account these results, it was decided to increase the amount of Nb and NbC to 0,6%wt, in order to improve the control of the grain growth during the sintering cycle.

6. DEVELOPMENT OF THE STEELS USING GRAPHITE AS PCA

The previous results suggested some changes in the initial compositions, like the elimination of wax as PCA (section 4) and the increase of the Nb/NbC content to 0,6%wt (section 5). In this section those changes are carried out: graphite is added during milling as process control agent and as carbon source for the steel, and the niobium content is increased, so the studied compositions are:

Table 13: Compositions studied in this results chapter.

Nomenclature	Composition	Method
Base	Fe + 0,2% graphite	Mixture of powders
Ref	Fe + 0,2% graphite	Mechanical alloying
Ref+Nb	Fe + 0,6% Nb + 0,28% graphite	Mechanical alloying
Ref+NbC	Fe + 0,6%NbC + 0,2% graphite	Mechanical alloying
Ref+Mix	Fe + 0,3%Nb + 0,3%NbC + 0,24% graphite	Mechanical alloying

The extra graphite content added in the compositions that contain elemental niobium correspond to the carbon needed to react stoichiometrically with niobium to form NbC. Thus, the carbon available to form perlite is the same in all the materials (0,2%wt).

In this section all the results regarding the new compositions are compiled, from the optimization to the milling conditions to the characterization of the sintered parts.

6.1 OPTIMIZATION OF THE MILLING CONDITIONS

For the optimization of the milling time, the composition Fe+0,6Nb+0,2C (Ref+Nb) was chosen and the features of the powder were studied at different milling times.

In Fig. 27 apparent density, tap density and average particle size are represented against milling time. Again, the three stages of milling can be observed: predominance of cold welding (until 3h), predominance of fracture (until 14h) and the equilibrium between them (from 14h on). If the results are compared with those obtained when wax was used as PCA (Fig. 7), some differences arise. On one hand, the average particle size in the steady state is higher, and, on the other hand, the times of change between stages are longer.

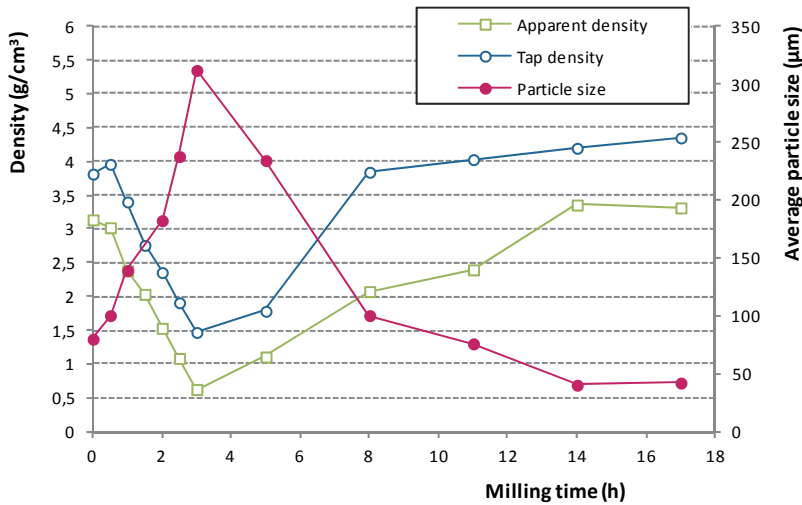


Fig. 27: Evolution of apparent density, tap density and average particle size during milling. Ref+Nb.

These differences are the consequence of the change of the process control agent. The wax used in section 4 acts as a surfactant agent hindering cold welding. The particle size grows only a little and mainly due to the change of the morphology of the powder, and as a result, the stage of predominance of cold welding is very short. The graphite, however, acts as PCA favoring fracture once it is introduced in the powder thanks to solid solution hardening. Therefore, it does not act as PCA during the firsts hours of milling, and welding progresses freely leading to very high particle sizes. Once the graphite is incorporated into the iron powder and the particles get work hardened, fracture is more relevant than welding, decreasing the average particle size and increasing apparent density. The average particle size obtained once the equilibrium is reached is higher when graphite is used as PCA, since the welding processes are very active during the whole milling cycle.

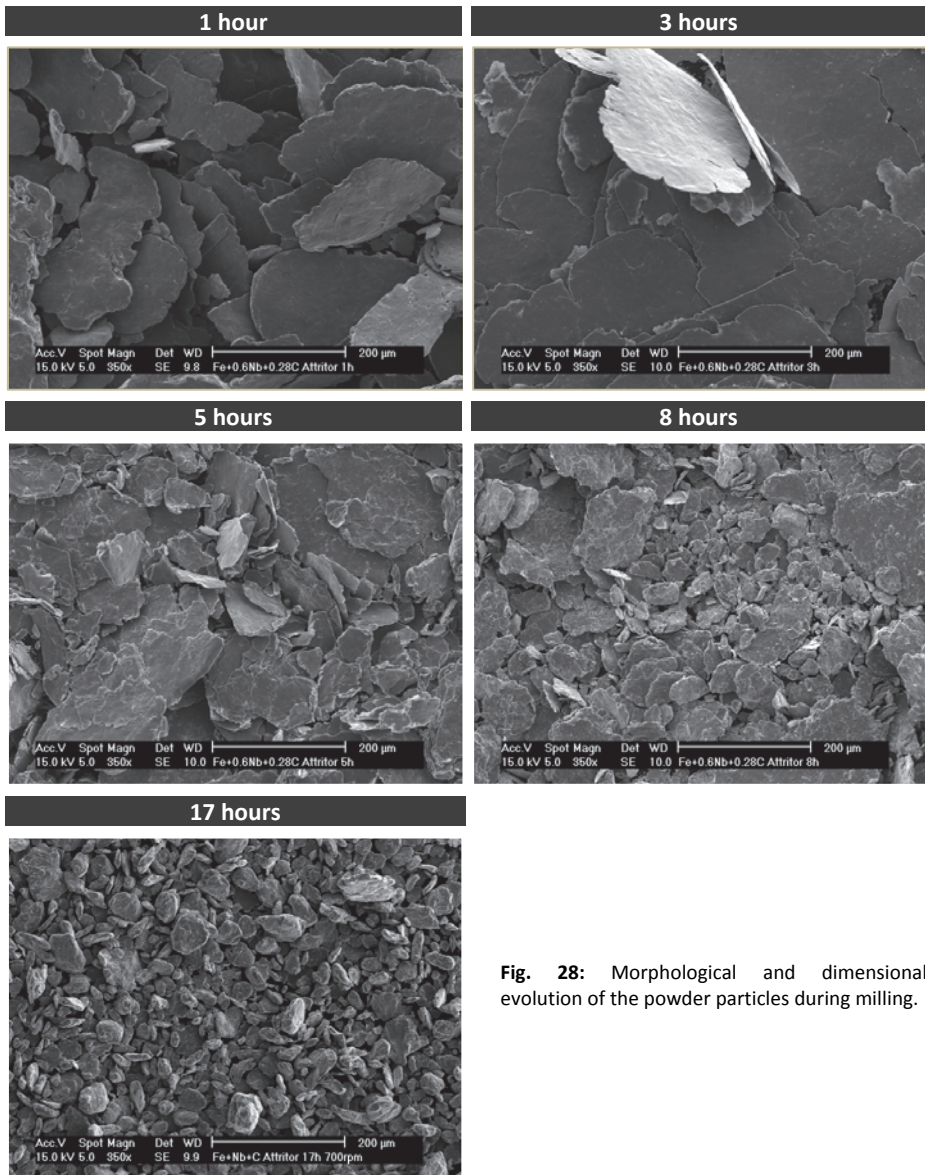


Fig. 28: Morphological and dimensional evolution of the powder particles during milling.

Fig. 28 shows the morphological and dimensional evolution of the powders during milling. For the firsts 3 hours, deformation and welding are predominant and, as a result, the particles are very large, highly deformed, with flake form. After 5 hours the firsts signs of fracture appears, and small particles (still deformed) coexist with others of bigger size. The surface of the powder reveals that the larger particles are formed from smaller particles already fractured, which exposes the importance of welding during the whole milling process, even if fracture is favored by the graphite addition. Once the steady state is reached, the particles has more uniform size and regular morphology (17hours).

The particle size distribution as a function of milling time (Fig. 29) confirms the results observed in the micrographs. The initial welding shifts the distribution to higher values (3h) and, as fracture takes place and the content of finer particles increases, the distribution become wider and shift to smaller values (5h, 8h, 11 h). After 17 h the distribution is symmetrical, similar to the original one, but with the maximum placed in 31 μm .

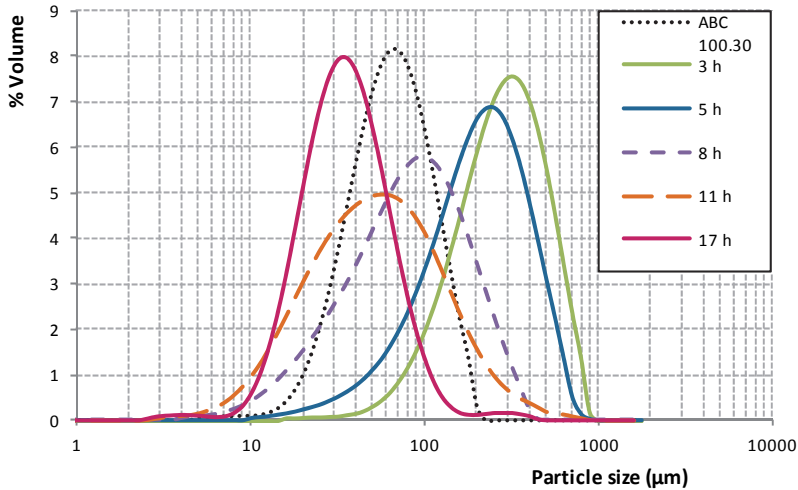


Fig. 29: Evolution of particle size distribution during milling.

The microstructure of the cross section of the powders (Fig. 30) shows how the initially independent Fe and Nb powders (2 hours) begin to weld among them and niobium get trapped inside of the iron powders (5, 8, 11 hours). After 17 h of milling, niobium is no longer visible in the microstructure, which ensures a correct distribution into the iron structure, and the powder particles are completely dense.

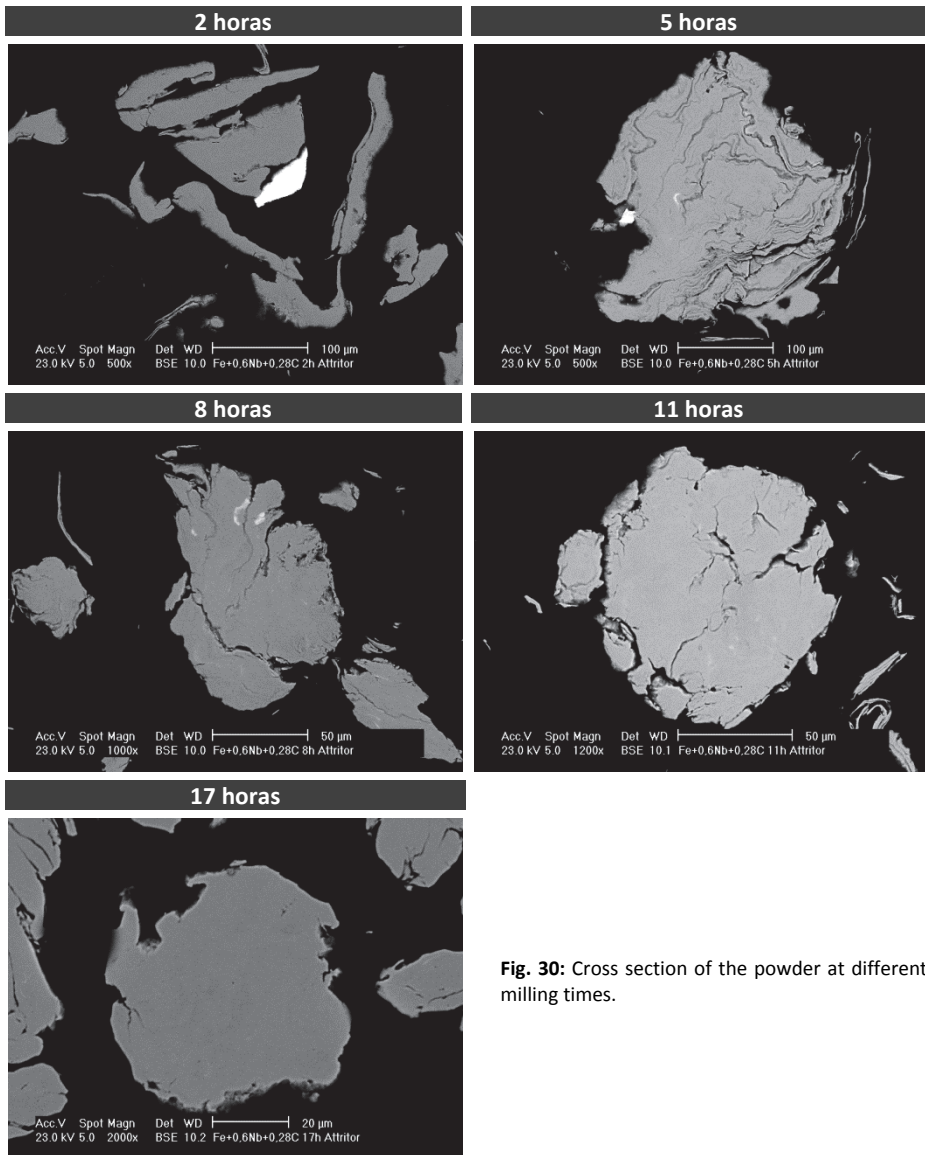


Fig. 30: Cross section of the powder at different milling times.

The evolution of crystallite size and internal strain (Fig. 31) is the typical evolution during milling already explained before. The crystallite size diminishes fast until 8 h and then more slowly until it stabilized around 25 nm after 17 h of milling. Internal strain grows during the whole process and from 11 h on it approaches a maximum, reaching a value of $3,2 \cdot 10^{-3}$ after 17 h.

If this figure is compared with that obtained when wax was used as PCA (Fig. 11), the biggest difference is found in internal strain. The internal strain reached during milling does not depend on the capacity of the material to accumulate defects inside of the crystalline lattice, but on the capability to store stresses (in the form of defects) in grain

boundaries. Unlike what happens with the minimum crystallite size attainable by milling, which is unique for every pure metal, the disparity of maximum values of the internal strain reported in literature [13, 14, 51, 53, 76, 78] suggests that the maximum amount of defects stored in grain boundaries depends on the milling conditions.

Besides, in this case it is evident that the change in the starting composition (from Fe+0,2%Nb+0,8%wax to Fe+0,6%Nb+0,28%C) has modified the maximum value attainable. It is necessary to take into account that although in mass percent the variation in the composition is small, the difference in volume percent is bigger due to the low density of wax. Considering that most of the elements incorporated to the iron powder during milling remain in grain boundaries [48, 84, 85], they can modify the grain boundary structure and, therefore, its capacity to accumulate defects. The results suggest that the presence of a higher volume content of alloying elements increase the amount of defects stored in grain boundaries, which leads to higher stresses transmitted into the ferrite nanograins.

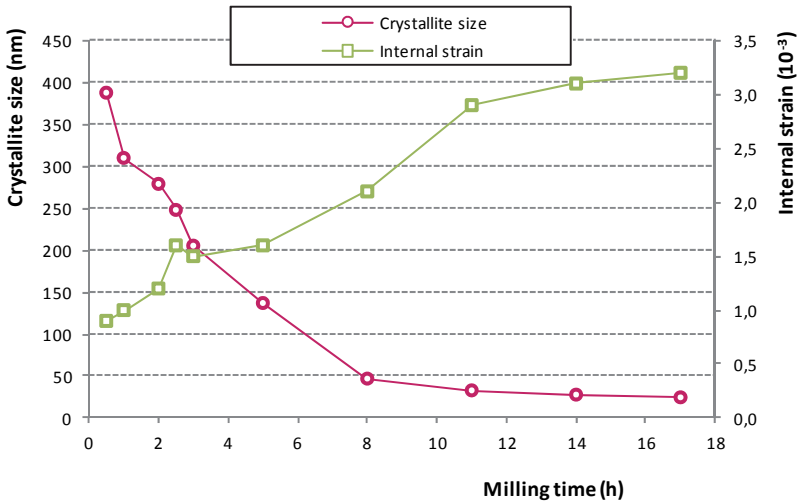


Fig. 31: Evolution of crystallite size (left axis) and internal strain (right axis) as a function of milling time.

The analysis of the results included in this section leads to the conclusion that graphite acts efficiently as process control agent during milling. With the given milling parameters, in 17 hours the steady state is reached, giving as a result a powder with regular morphology and homogeneous microstructure. The nanostructure developed is characterized by a crystallite size and an internal strain close to the minimum and the maximum attainable respectively.

6.2 CHARACTERIZATION OF THE PREALLOYED POWDERS

In Table 14, the characteristics of the mechanically alloyed powders are summarized.

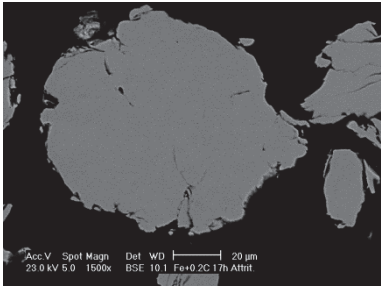
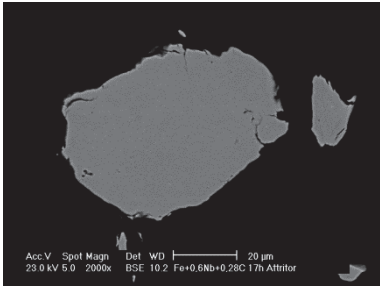
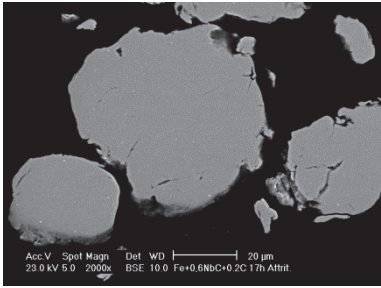
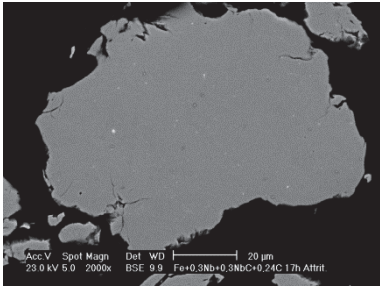
Ref	Ref+Nb
 <p> $\Phi_{\text{average}} = 81,05 \mu\text{m}$ Crystallite size = 27,7 nm Internal strain = $3,2 \cdot 10^{-3}$ %O = $0,135 \pm 0,008$ %C = $0,185 \pm 0,002$ </p>	 <p> $\Phi_{\text{average}} = 42,08 \mu\text{m}$ Crystallite size = 24,6 nm Internal strain = $3,2 \cdot 10^{-3}$ %O = $0,154 \pm 0,001$ %C = $0,257 \pm 0,001$ </p>
Ref+NbC	Ref+Mix
 <p> $\Phi_{\text{average}} = 51,20 \mu\text{m}$ Crystallite size = 25,7 nm Internal strain = $3,8 \cdot 10^{-3}$ %O = $0,156 \pm 0,003$ %C = $0,256 \pm 0,001$ </p>	 <p> $\Phi_{\text{average}} = 38,04 \mu\text{m}$ Crystallite size = 23 nm Internal strain = $4,3 \cdot 10^{-3}$ %O = $0,193 \pm 0,002$ %C = $0,265 \pm 0,001$ </p>

Table 14: Features of the mechanically alloyed powders.

As stated before, free niobium is not observed in the micrograph of the powder Ref+Nb, suggesting that it has been incorporated in solid solution during milling. However, in the compositions that contain NbC (Ref+NbC and Ref+Mix) the small bright points inside of the powders correspond to niobium carbides, with a particle size under 400 nm in every case.

The mechanisms to incorporate Nb and NbC in the iron powder are different. Niobium is incorporated through a ductile-ductile mechanism [41]: during milling both components (Fe and Nb) get deformed and weld together, and as the particles get work hardened the continuous processes of welding-fracture give as a result a completely alloyed powder. Niobium carbide does it through a ductile-fragile mechanism [4, 88]: while the ductile component (Fe) deforms and welds, the fragile (NbC) get fragmented due to the impact of the balls, and as milling progresses get trapped inside of the ductile component. The result is a dispersion of NbC particles uniformly distributed in the iron powders. Once the NbC particles are incorporated into the Fe powders, the possibility of reducing their size decreases, since the probability of direct impact of the balls diminishes and the majority of the supplied energy is absorbed by iron in form of deformation.

When wax was used as PCA, the carbides were not observed in the powder microstructure, not even after sintering. In that case, wax hindered the welding processes and the NbC particles could fragment much more before get trapped inside of the iron powders. When graphite is used as PCA, welding is very active since the beginning of the milling process and the carbides get trapped into the iron powders soon. As a result, their size is significantly larger and they can be observed by scanning electron microscopy.

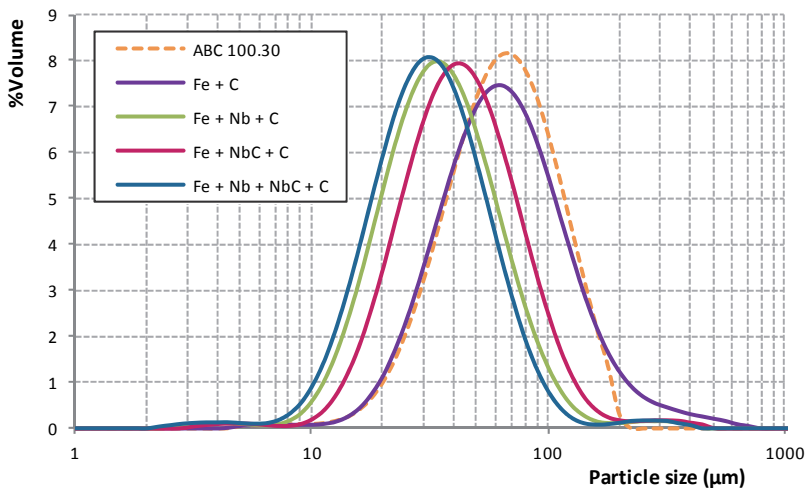


Fig. 32: Particle size distribution of the original iron powder (ABC 100.30) and the mechanically alloyed powders.

Fig. 32 shows the particle size distribution of the initial iron powder (ABC 100.30) and the mechanically alloyed powders. The fact that the compositions that contain elemental Nb possess a smaller particle size indicates that the powders get more hardened by solid solution of Nb than by the dispersion of NbC in the microstructure.

6.3 THERMAL STABILITY

The results obtained with regard to internal strain (left) and crystallite size (right) after the heat treatments at different temperatures are represented in Fig. 33.

The internal strain experiments almost a linear decrease with annealing temperature, and no differences are clear between compositions. The recovery of the defects stored in grain boundaries starts at very low temperatures (from 100°C), which means a gradual decrease of the stresses transferred to the iron lattice.

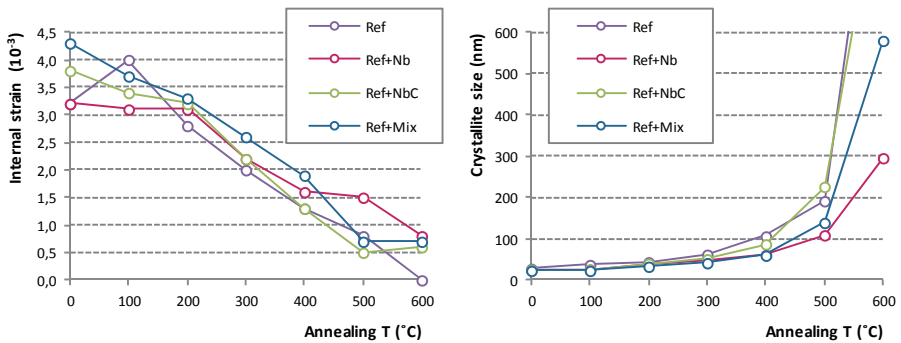


Fig. 33: Evolution of internal strain (left) and crystallite size (right) as a function of annealing temperature and composition.

The crystallite size of all the compositions evolves similarly until 200°C, increasing from the initial 25 nm to 40 nm (aprox.). From 300°C on, the grain growth of the powders Ref and Ref+NbC becomes faster, and their curves separate from those of the powders that contain Nb. Besides, after annealing at 500°C, a dependence can be seen between the niobium content (in Ref+Nb and Ref+Mix) and the crystallite size after annealing.

After annealing at 600°C, the crystallite size of the compositions Ref and Ref+NbC is out of the range measurable by XRD analysis. Regarding the compositions with elemental niobium, the crystallite size is inversely proportional to the niobium content: the crystallite size of Ref+Mix (0,3%Nb) is approximately twice the crystallite size of Ref+Nb (0,6%Nb).

The results demonstrate again that niobium in solid solution is an efficient grain refiner by solute drag, and that the higher the niobium content the slower the grain boundary migration.

Apparently, the addition of NbC has not had any influence in grain growth. According with the theory of particle pinning [65-67], the potential of a distribution of second phase particles to inhibit grain growth depends on the size of the particles, their volume fraction and the grain size of the matrix. In this case, and with the given milling conditions, it can be concluded that the NbC particles does not have the adequate size to ensure that the pinning force exerted is significant to delay grain growth. It must be taken into account that since the grain size is very small, the driving force for grain growth is especially high. However, the fact that this distribution of particles was not able to inhibit grain growth in such conditions does not mean that it is not able to do it once the grain size of the matrix grows and exceeds the critical radius or Zener's radius [65, 66].

6.4 STUDY OF THE SINTERED MATERIALS PREPARED BY SPS

6.4.1 Optimization of the sintering temperature

For the optimization of the sintering temperature using spark plasma sintering (SPS) technique, samples of the material Ref+Nb were sintered at different temperatures and microstructure (Fig. 34), grain size, density and apparent hardness were considered to study the influence of the sintering temperature in the characteristics of the steel.

The sample sintered at 825°C presents a ferritic microstructure with cementite in grain boundaries. With a carbon content over 0,25%wt, the transition temperature A_3 is placed around 825°C, which means that during sintering the almost complete austenization of the material should have been achieved (despite the short sintering time) and after cooling perlite, and not cementite in grain boundaries, should have appeared. The lack of perlite in the microstructure suggests that, as proposed by [48, 84, 85, 89], the carbon atoms during mechanical alloying are not incorporated in interstitial positions, but remain in grain boundaries as atoms or clusters of atoms. In this way, the carbon-free iron grains remain in ferritic phase at 825°C and, since the diffusion temperature for carbon is not reached, the carbon atoms only can diffuse along grain boundaries and react with their adjacent atoms to form cementite. The presence of cementite in grain boundaries can embrittle significantly the steel, and considering that the desired microstructural homogeneity was not achieved, this sintering temperature was dismissed.

The samples sintered at 900°C and 950°C have a ferritic-perlitic microstructure, ensuring that austenization occurred and that carbon diffused into the iron matrix. Besides, this two steels posses the higher values of apparent hardness (over 220 HV30). On the other hand, they are not completely dense and since the presence of porosity affects both ductility and toughness, these temperatures were also dismissed.

The samples prepared at 1000°C, 1050°C and 1100°C have full density and a very similar ferritic-perlitic microstructure. However, the apparent hardness decreases linearly with sintering temperature (Fig. 35). In order to check if the reduction of hardness is a consequence of grain growth, electron backscattered diffraction (EBSD) was used to quantify the grain size. In the Fig. 36 some examples of the scanned zones are shown.

All the grain boundaries detected were high angle grain boundaries (misorientation over 15°), which means that any smaller orientation change inherited from milling was eliminated during sintering. The average grain diameter obtained for the samples sintered at 1000°C, 1050°C and 1100°C is 5.79 μm , 6.38 μm , 6.22 μm respectively. The small differences in the grain size values suggest that at least part of the decrease in hardness might be due to the loss of dispersion hardening for the carbide coarsening during sintering.

After the evaluation of the results, the sintering temperature was established in 1000°C.

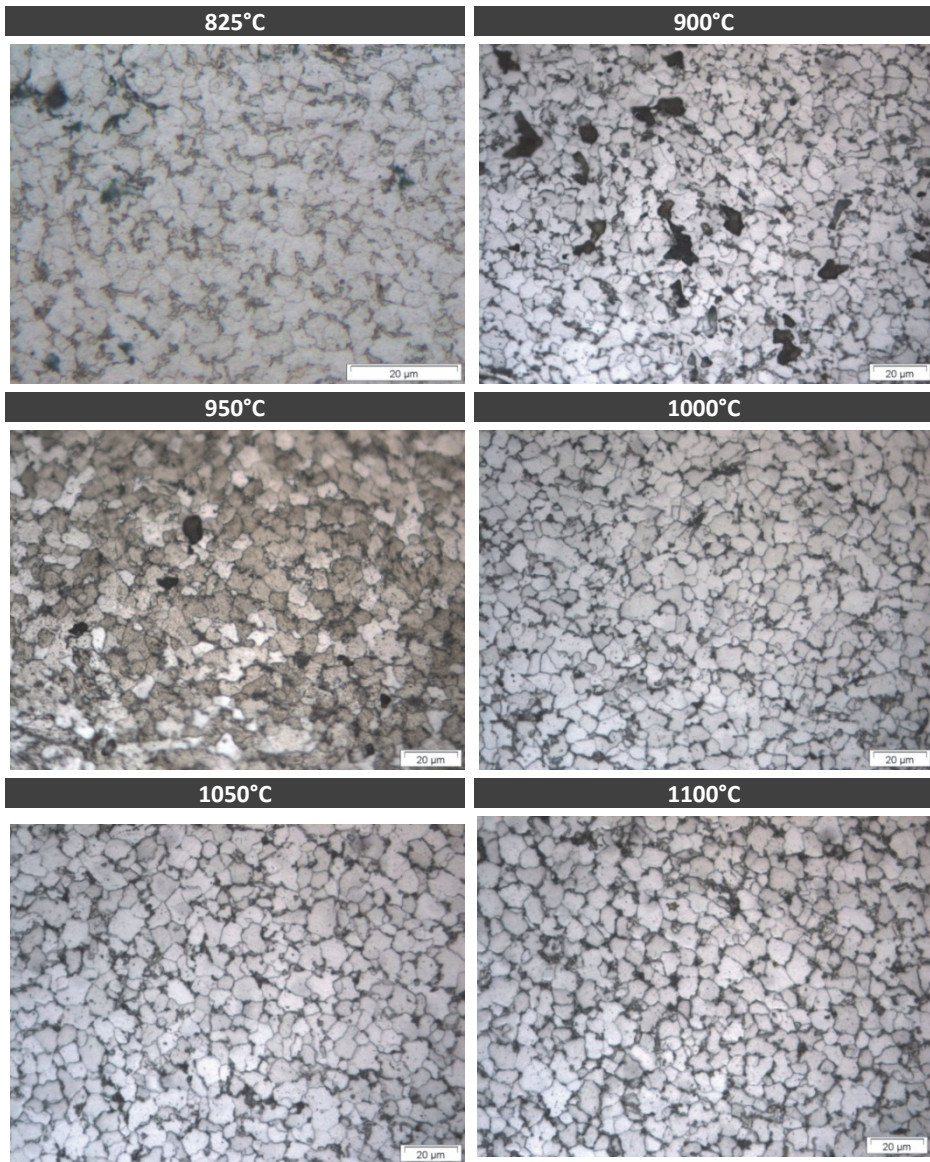


Fig. 34: Micrographs of Ref+Nb sintered by SPS at different temperatures.

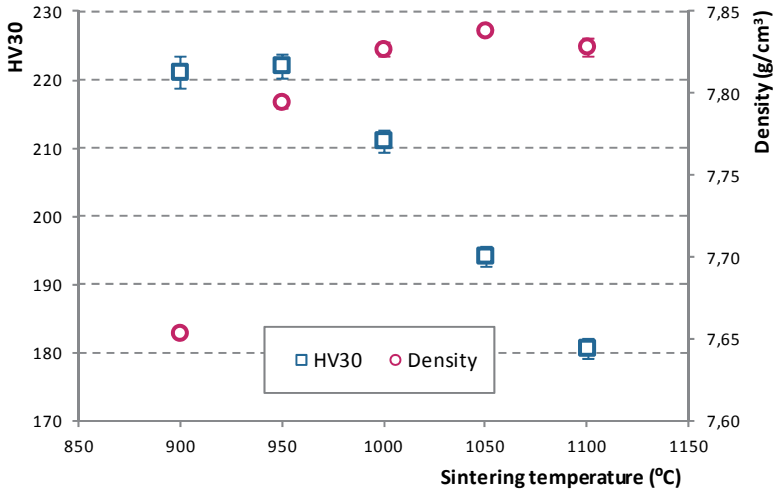


Fig. 35: Density and apparent hardness of Ref+Nb vs. sintering temperature.

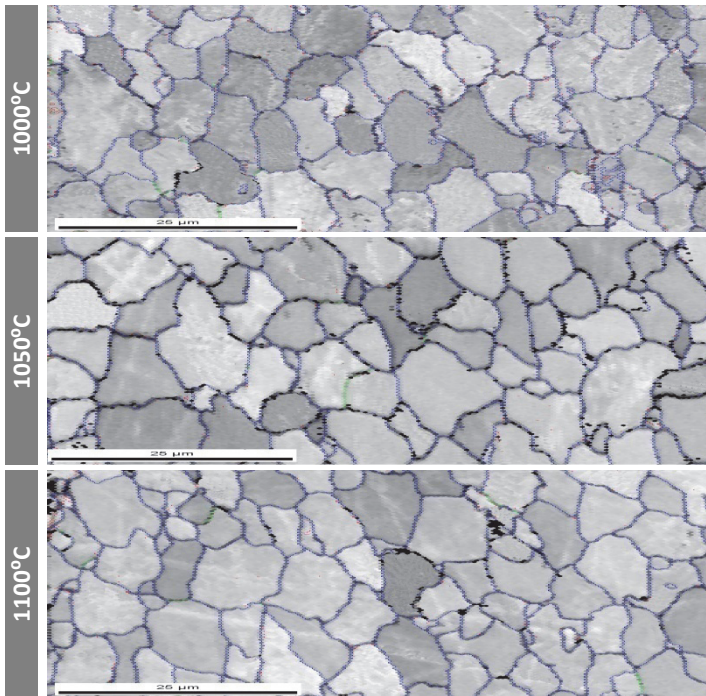


Fig. 36: Identification of the grain boundaries by EBSD in the samples sintered at 1000, 1050 and 1100°C.

6.4.2 Microstructural aspects and grain size.

In Fig. 37, the micrographs of the materials sintered by SPS are shown, as well as their density and the carbon content. All the materials are completely dense and have a ferritic-perlitic microstructure with a similar perlite content, since the carbon available to form the base steel is the same in all of them (the extra carbon content of the materials that contains Nb/NbC is combined to form NbC).

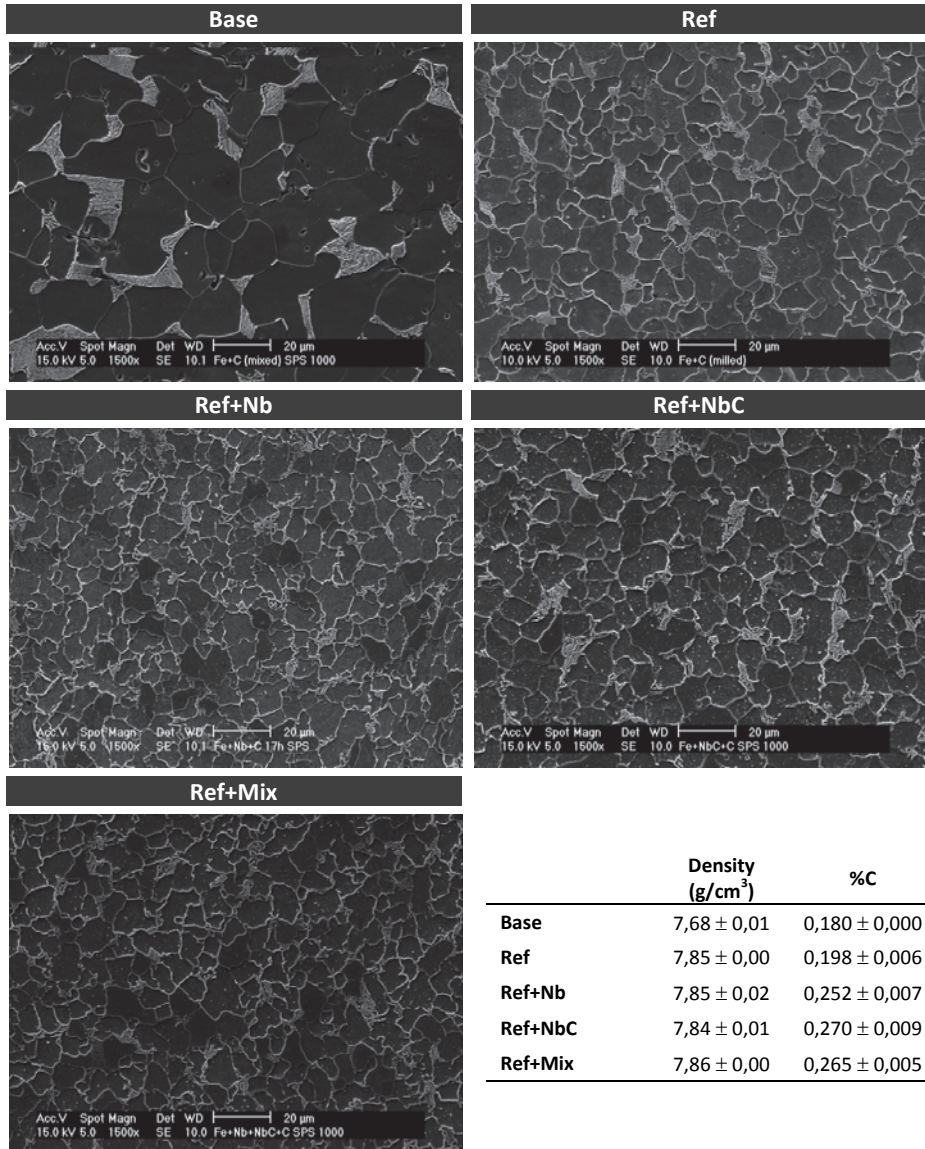


Fig. 37: Density, carbon content and micrographs of the materials sintered at 1000°C by SPS.

Through the images of the microstructure the modifications of grain size can be evaluated qualitatively. If the micrographs corresponding to Base and Ref (both with the same composition) are compared, there is an important grain refining due to the use of powders that have been processed by mechanical milling. Starting from a highly deformed nanostructured powder allows to maintain a finer microstructure after sintering, even if the driving force for grain growth (and, therefore, the grain growth rate) is much higher due to the smaller grain size. Besides, there is also a reduction of the grain size in the materials in which niobium was added in elemental form during milling (Ref+Nb and Ref+Mix), but not in the steel in which niobium was added only in carbide form (NbC).

Image analysis was used to quantify the grain size. The distribution of grain size, as well as the average values of grain diameter and grain area, are represented in Fig. 38. The base steel, prepared from a mixture of the elemental powders, has an average diameter size of $17,4 \mu\text{m}$ and a wide grain size distribution (the intervals considered in this distribution differ from that of the other materials), with the mode placed in the interval $(16,20]$, although the adjacent intervals have a similar frequency.

The distributions of the materials prepared from mechanically alloyed powders are considerably thinner and centered in smaller values. Those of the steels Ref and Ref+NbC are quite similar, with the maximum frequency in the interval $(8, 10] \mu\text{m}$, the average diameter over $8 \mu\text{m}$ and the average grain area above $60 \mu\text{m}^2$. In contrast, the distributions of the materials in which niobium was added in elemental form (Ref+Nb and Ref+Mix) are shifted to smaller values, with the maximum in the interval $(6,8] \mu\text{m}$, the average diameter around $7 \mu\text{m}$ and the average area around $45 \mu\text{m}^2$.

The differences in the distributions are more clear if the cumulative frequency is considered (Fig. 39). The distributions of Ref+Nb and Ref+Mix follow a different path, and their curves are shifted to the upper right corner. In the figure an example is shown with $8 \mu\text{m}$: whereas in the steel Ref+NbC the 45% of its grains have a diameter under that value, in the steel Ref+Nb the proportion is significantly higher (65%).

Although the reduction of the grain diameter might seem small (in relative terms the reduction of grain size of Ref+Nb with respect to Ref is around 15%), in terms of grain area is 30%. That means a considerably increment of the grain boundary area per unit volume of the material, which is responsible of the improvement of the mechanical properties, such as yield strength, tensile strength or hardness.

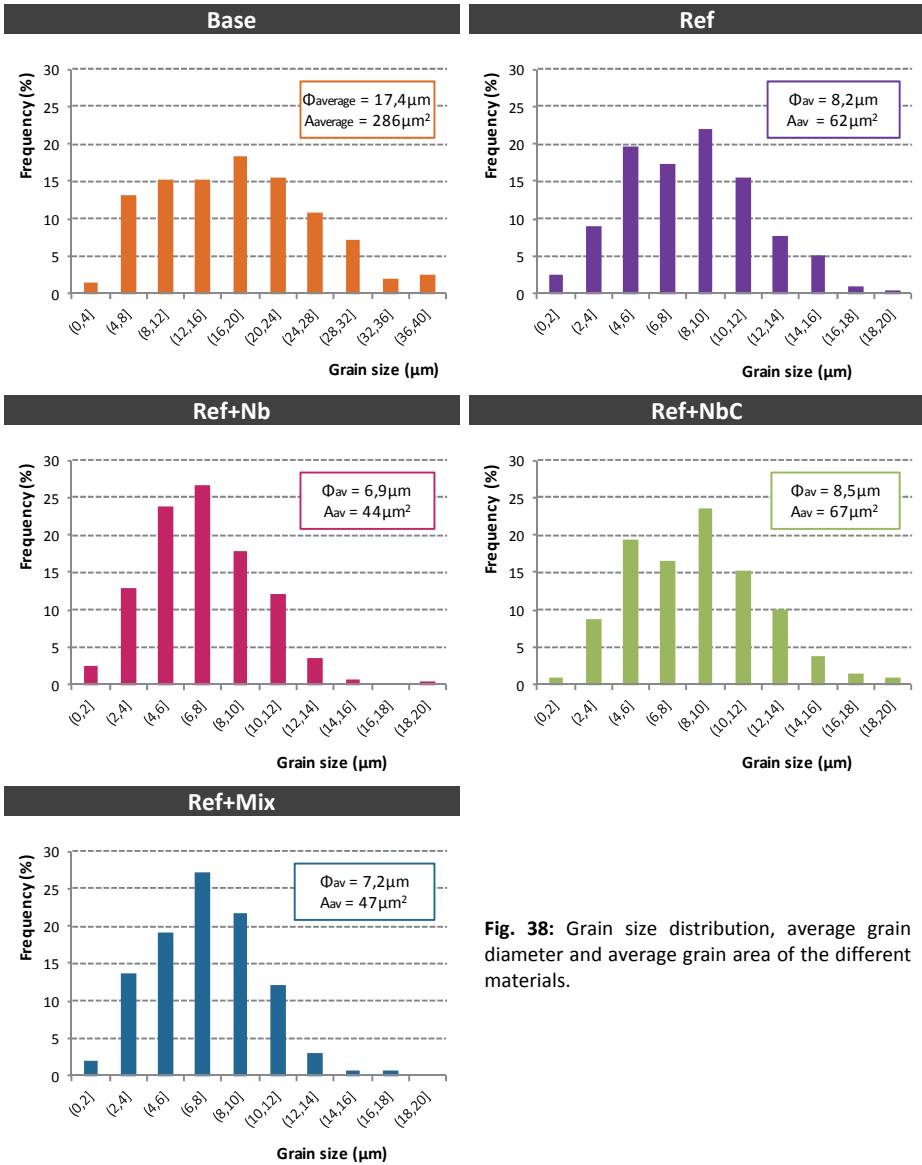


Fig. 38: Grain size distribution, average grain diameter and average grain area of the different materials.

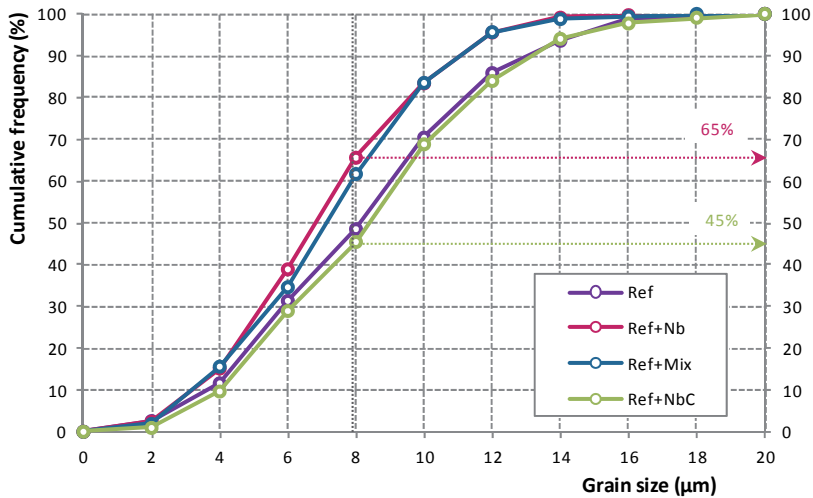


Fig. 39: Grain size distribution in terms of cumulative frequency of the materials prepared from mechanically alloyed powders.

Regarding the distribution of carbides, in the materials in which NbC was added directly during milling, small carbides can be seen uniformly distributed in the microstructure (Fig. 40). The amount and size of the carbides are larger in the material with a higher starting content of NbC (Ref+NbC), which suggest that only these carbides are large enough to be observed by scanning electron microscopy. The carbides formed during sintering as a consequence of the reaction of elemental niobium and carbon in the steel Ref+Mix are not visible in the microstructure by SEM.

The size of the carbides is similar to that observed in the powder after milling. The solubility of NbC in austenite is very low, and once carbon diffuses into the iron lattice, the solubility is almost non-existent. This fact have prevented the growth of the carbides during sintering.

In view of the results of grain size obtained in the material Ref+NbC, it is obvious that the combination of particle size/volume fraction of the distribution of carbides developed with this production route (addition of NbC directly to the starting powders) has not been able to inhibit neither austenite nor ferrite grain growth, and therefore a significant improvement of the mechanical properties is not expected.

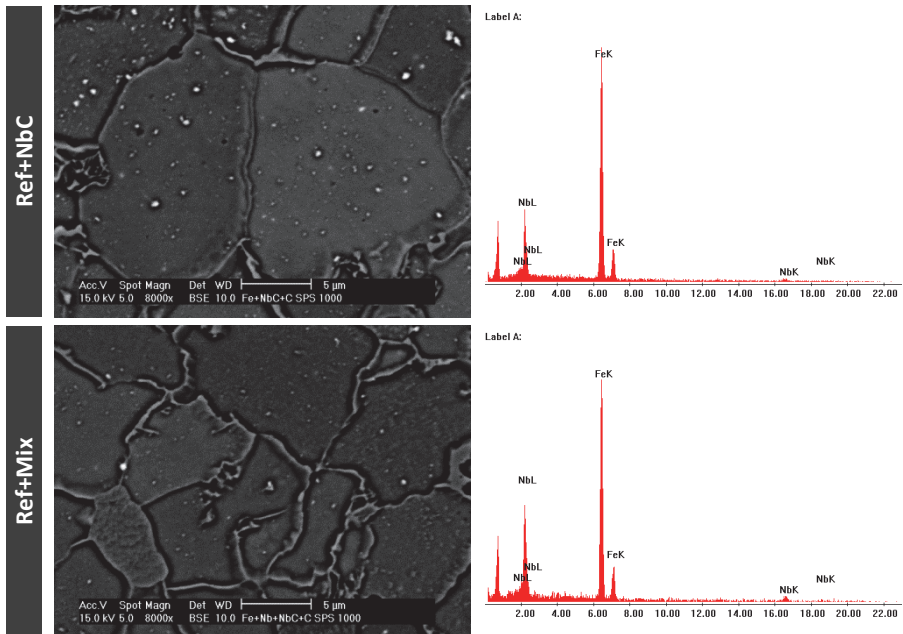


Fig. 40: Micrographs of the materials Ref+NbC and Ref+Mix where the NbC carbides are clearly distinguishable. The EDAX analysis confirm the composition of the carbides.

The material in which niobium was added only in elemental form (Ref+Nb) has an homogeneous ferritic-perlitic microstructure in which carbides are not noticeable by SEM (Fig. 41, left). The confirmation that all the niobium reacted to form carbides was obtained by XRD of the sample with composition Fe+3Nb+0,6C prepared under the same milling and sintering conditions. In the diffractogram (Fig. 41, right) two peaks corresponding to NbC are present, and none corresponding to Nb. If some significant amount of Nb had not reacted, the peak corresponding to Nb ($2\theta=38,4^\circ$) should appear in the diffractogram, since the low solubility of niobium in iron would prevent it to be in solid solution and it should be in form of free niobium distributed in the microstructure.

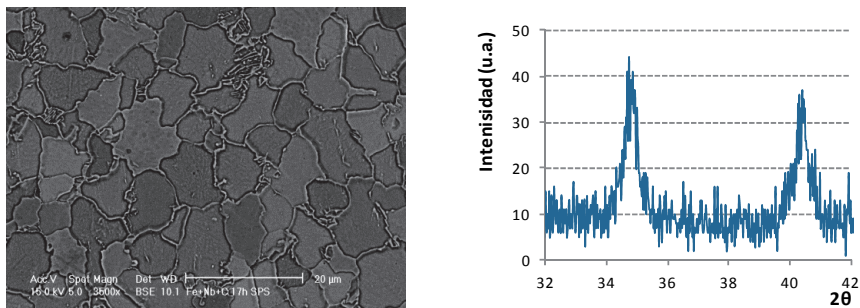


Fig. 41: Microstructure of Ref+Nb (izquierda). Diffraction peaks corresponding to NbC in the material Fe+3Nb+0,6C (right)[90].

In order to observe the carbides formed in Ref+Nb, transmission electron microscopy (TEM) and scanning-transmission electron microscopy (STEM) were used. The analysis of the microstructure shows the formation of a bimodal distribution of nanometric carbides during sintering from the niobium added during milling: large carbides, from 50 to 100nm, and small carbides (in a higher proportion), with sizes between 5-20 nm. In the micrographs of Fig. 42, the biggest carbides can be perfectly seen, as well as some of the smallest. Fig. 43 represents the EDS spectrum of one of the small precipitates, confirming its composition.

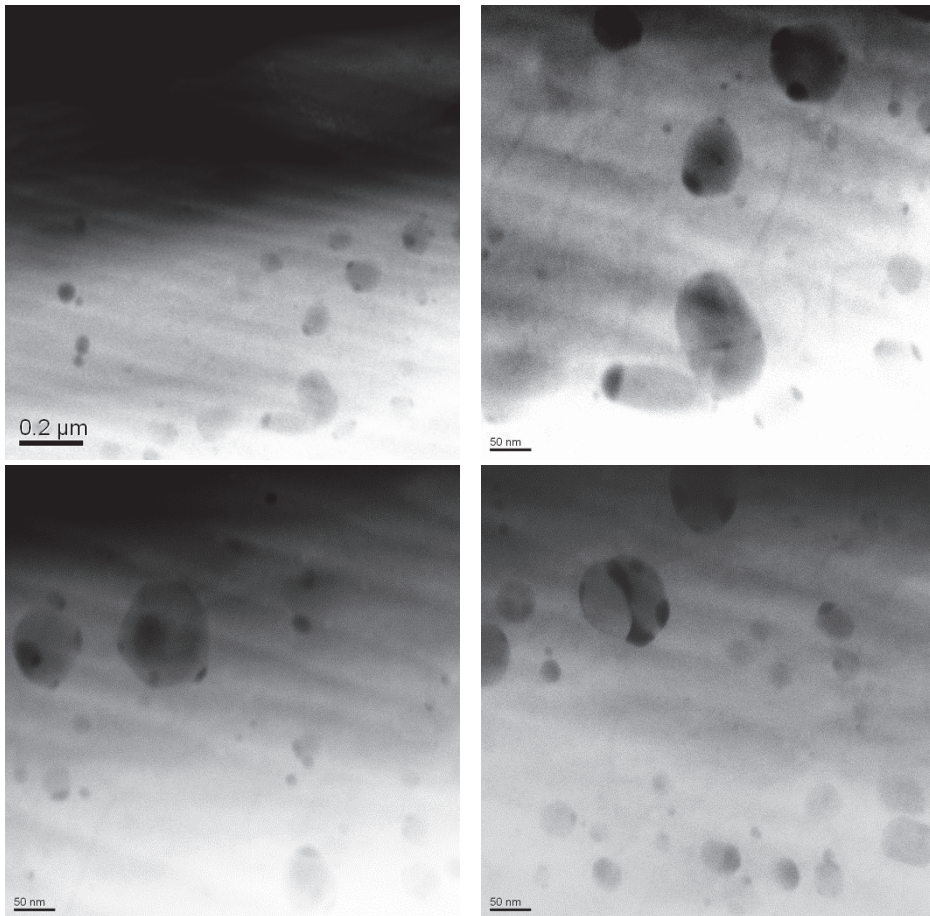


Fig. 42: STEM images of Ref+Nb.

Both types of carbides have rounded morphology and are uniformly distributed inside of the ferrite grains, with no evidence of any preferential location. Due to the great difference in the lattice parameters, the carbides are incoherent with the iron matrix, since there is not deformation in the lattice of α -Fe near the interface with the carbide (Fig. 44) [91].

Aligned carbides (typical of interphase precipitation) have not been observed. However, this kind of precipitation cannot be denied completely, since it does not take place in all

the grains, and can only be seen by TEM under certain orientations (when the electron beam is parallel to the moving $\gamma \rightarrow \alpha$ interphase) [92-94].

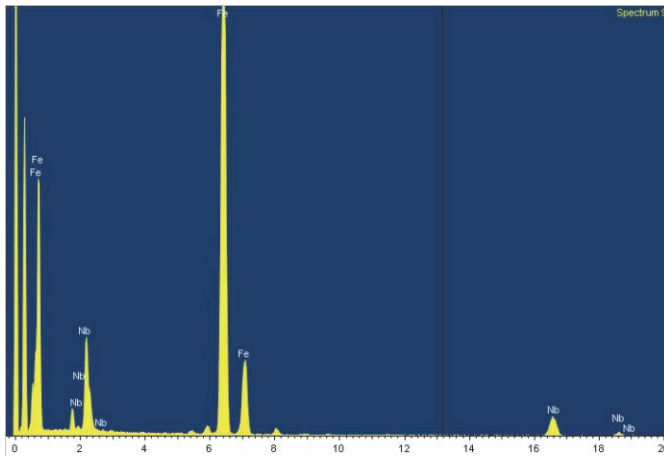


Fig. 43: EDS spectrum obtained in one of the small carbides.

In the smallest carbides, the Baker-Nutting relationship ($(100)_{\text{NbC}} // (100)_{\text{Fe}} ; [100]_{\text{NbC}} // [110]_{\text{Fe}}$), which would confirm the formation in ferrite [39, 93, 95], could not be proved neither. The precipitation of NbC in polygonal ferrite is very unlikely [93], even under supersaturation conditions, since it requires a high concentration of nucleation points (mostly defects) to form new precipitates. The nucleation potential in ferrite is controlled mainly by the dislocation density, and by supersaturation only in a less extend. In absence of phases with a high density of dislocations (bainite, acicular ferrite), the small fraction of niobium that still remains in solid solution after the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation will tend to grow the preexisting carbides, more than to nucleate new ones.

Having this into account, almost all the carbides will have nucleated in austenite, and the difference of sizes can be attributed to their precipitation temperature. The solubility of NbC in austenite decreases with temperature and, as a consequence, the precipitation takes place gradually during the cooling. The carbides with an earlier formation will have more time to grow: considering that their slow precipitation kinetics requires heterogeneous nucleation, once one carbide nucleates, the niobium in solid solution in the vicinity will grow that carbide rather than nucleate a new one.

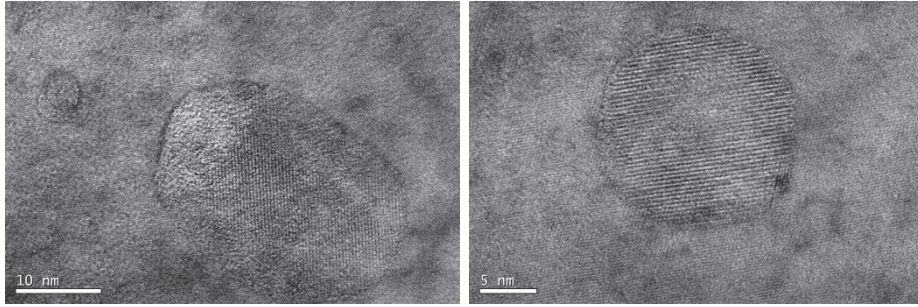


Fig. 44: Micrografías obtenidas mediante TEM del acero Ref-Nb, donde se muestran los carburos de menor tamaño nucleados en ferrita.

In conventional microalloyed steels, the interest of knowing the origin of the nucleation of the carbides is that the carbides nucleated in austenite [39, 96, 97] (with a particle size over 10 nm) are not considered to contribute to the dispersion strengthening described by Ashby-Orowan [29, 30]. However, it should be kept in mind that dispersion strengthening not only depends on particle size, but also on the volume fraction of carbides in the microstructure. The niobium content added in Ref+Nb (0,6%wt) highly exceed that usually added in conventional microalloyed steels (0,05%wt). Therefore, the volume fraction of precipitates is also much higher, and it is possible that the dispersion hardening contributes to the overall strength of the steel, regardless where the carbides have formed.

6.4.3 Mechanical characterization and fractography

The stress-strain curves obtained from the tensile test (Fig. 45) are a good visual example of the effect of grain size in mechanical properties. Having into account the results of the previous section, there is a clear dependence between the grain size and the properties. As the grain size decreases, the area of grain boundaries, which acts as a barrier to the dislocation movement, becomes larger, increasing both yield and ultimate tensile strength. Obviously, since the grain boundaries restrict the free movement of dislocations from one grain to the next one, the increase of strength is accompanied with certain loss of ductility.

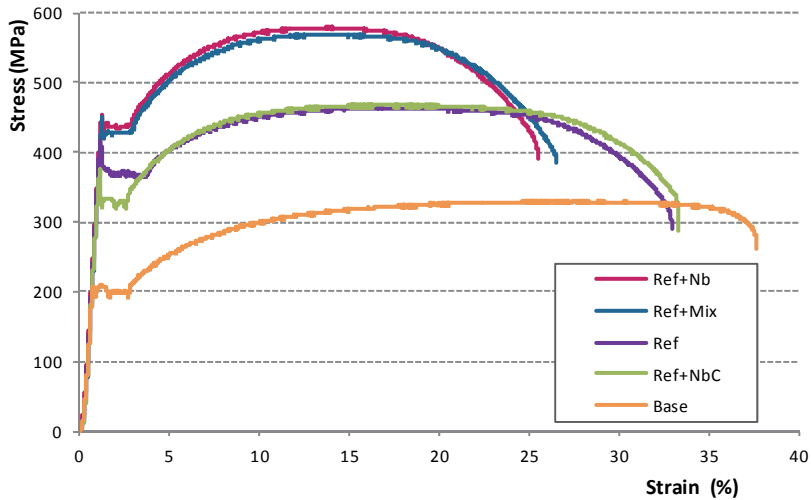


Fig. 45: Examples of the stress-strain curves of the studied materials.

The mechanical properties are represented in Fig. 46. In the graphs, the variation of the values due to the use of mechanically alloyed powders (Base → Ref) and to the addition of elemental Nb (Ref → Ref+Nb) are pointed.

If the properties of steels Ref and Base are compared, the grain refining (over the 50%) has produced a great increase of yield strength (45%), UTS (40%) and hardness (80%), with a loss of ductility of 5% in absolute terms.

Besides, the addition of elemental Nb during milling has also improved the mechanical properties. The steel with higher properties is the one that contained a higher amount of elemental niobium (Ref+Nb, with a 0,6%Nb), in which hardness (25%), yield strength (20%) and UTS (25%) have increased with respect to the reference steel (Ref), keeping the fracture strain over the 25%. The extra loss of ductility is due to the presence of a second phase dispersed in the microstructure (NbC). On the other hand, the properties of the steel Ref+NbC are even slightly smaller than that of the reference, which confirms that the distribution of carbides developed in this way (characterized by the average carbide size and their volume fraction) does not produce any influence in the properties of the material, neither by grain refining nor by dispersion hardening. The properties of Ref+Mix are quite similar to the properties of Ref+Nb. Having into account that the niobium added as NbC does not have any influence in the microstructure or the properties, similar properties are being attained with 0,3% and 0,6% of Nb. This fact suggest that some saturation is achieved, and that the increase of the niobium content over the studied values would probably not produce a significant improvement of the mechanical properties.

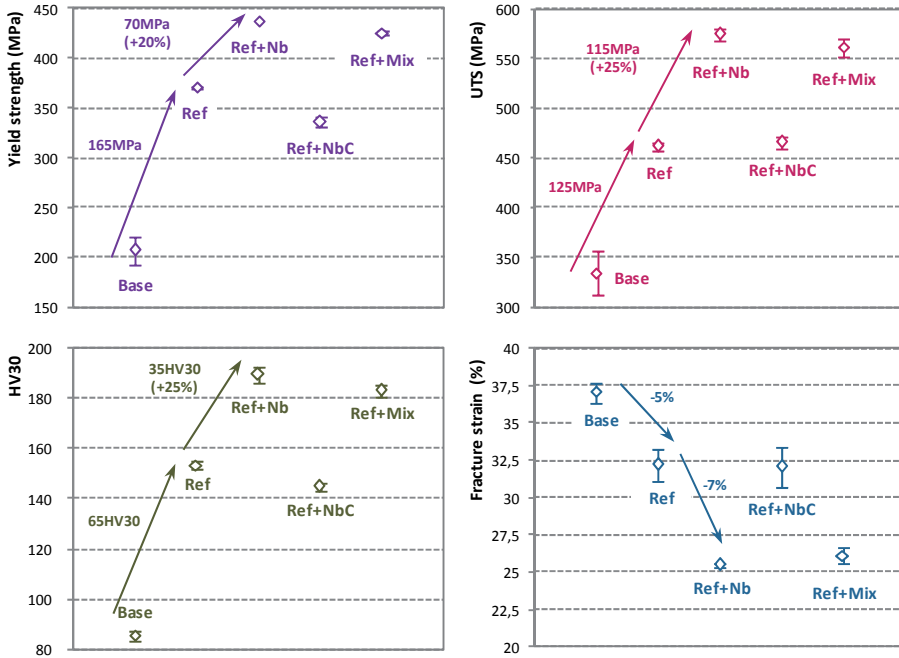


Fig. 46: Mechanical properties of the studied materials.

The main goal of improving the properties of the steel through grain refining is that the increase of hardness or strength does not lead to a significant loss of toughness. The modulus of toughness (amount of work per unit volume of a material required to carry that material to failure under static loading) of the different materials is represented in Fig. 47. The use of mechanically alloyed powders lead to a very high increase of toughness thanks to the reduction of the grain size. Besides, the addition of elemental niobium manage to increase both strength and hardness keeping the same level of toughness than the reference (the relative loss of toughness is inferior to 3%). In this case, the loss of toughness produced by the dispersion of carbides is almost completely compensated by the increase due to grain refining.

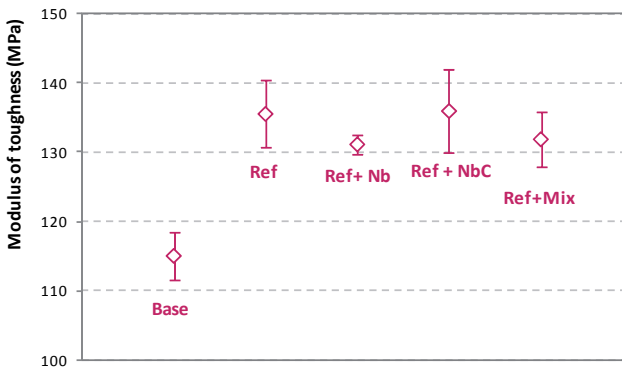


Fig. 47: Modulus of toughness of the studied materials.

Macroscopically, the fracture surface of all the tensile samples shows a "cup and cone" morphology typical of ductile fracture (Fig. 48). Fracture begins at the centre of the specimen and then extends by shear, which produces differences in a microscopic level in the fracture surface. In the centre of the specimen the fracture is caused by void coalescence and the deformation is parallel to the direction of the applied force (Fig. 49). From the center of the specimen, the crack is propagated in a direction of 45° as a consequence of a shear stress, and the deformation in the edge of the specimen follows that orientation (Fig. 50).

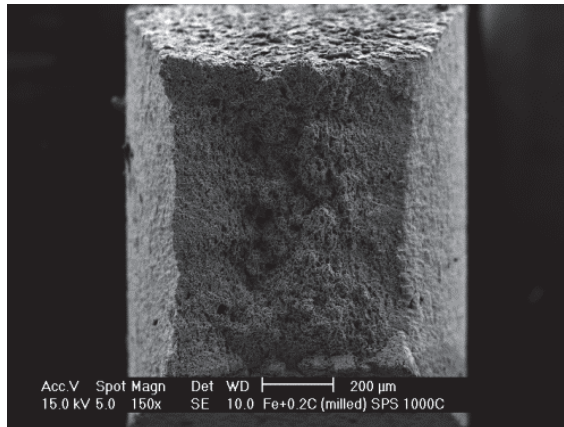


Fig. 48: Fracture surface of Ref steel. Low magnification.

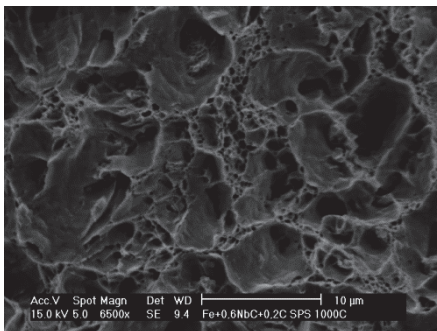


Fig. 49: Example of fracture surface in the centre of the tensile specimen.

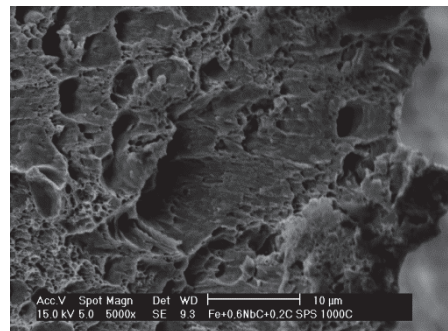


Fig. 50: Example of fracture surface in the edge of the tensile specimen.

All the materials have a similar fracture micromechanism (Fig. 51), with the only difference that the softer the material, the higher the deformation observed in the surface.

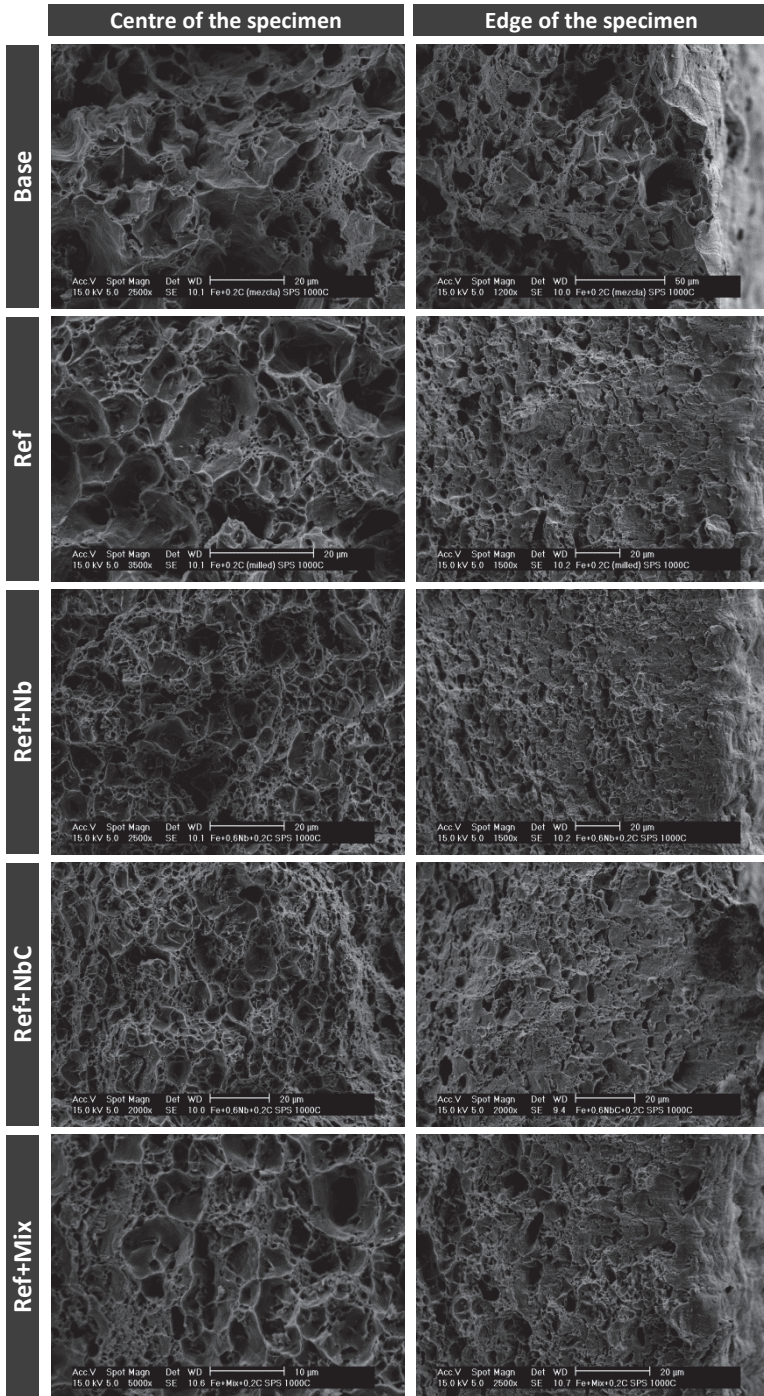


Fig. 51: Fracture surface of the tensile specimens.

As a summary of the mechanical properties, in Fig. 52 the different contributions to yield strength, ultimate tensile strength and hardness are shown. The first of them, common to all the materials, is the contribution of the base steel (that is, the properties of the steel Fe+0,2C produced with the powders as provided by the supplier). The second contribution is due to the use of powders processed by mechanical milling. And the third is the result of the addition of elemental niobium to the starting powders. The strengthening effect of niobium can be attributed to grain refining (initially by solute drag, and then by particle pinning once it reacts to form the carbides), but also some dispersion hardening should be considered.

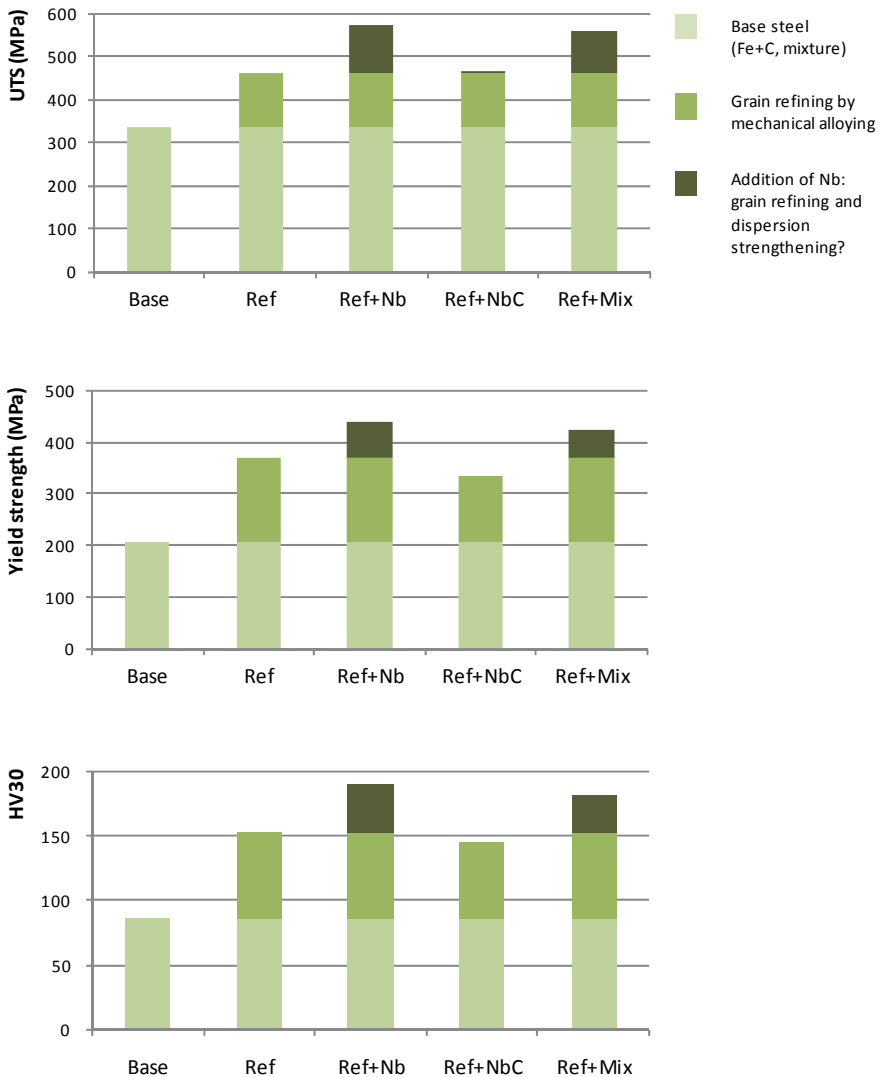


Fig. 52: Different contributions to yield strength, ultimate tensile strength and hardness.

As it was mentioned before, in conventional microalloyed steels, the precipitates with a particle size over 10 nm does not produce dispersion hardening due to the small amount of them in the microstructure. This might not be the case of Ref+Nb, since the niobium content is higher and it is possible that the carbides developed in the microstructure are small enough to generate this kind of strengthening with a larger volume fraction.

6.4.4 Study of the dispersion hardening in Ref+Nb through nanohardness measurements.

In order to prove if the distribution of carbides developed in Ref+Nb contributes to the hardening of the material, nanohardness measurements were carried out in the steels Ref and Ref+Nb. For this purpose, a matrix of 10x10 indentations was performed in each material (Fig. 53). In Fig. 54 an example of an indentation is shown for each material, as well as the profile of two of the diagonals of each indentation. Neither sink-in nor pile-up phenomena are observed in the indentation surface, and therefore no corrections are necessary in the nanohardness measurements [31, 32].

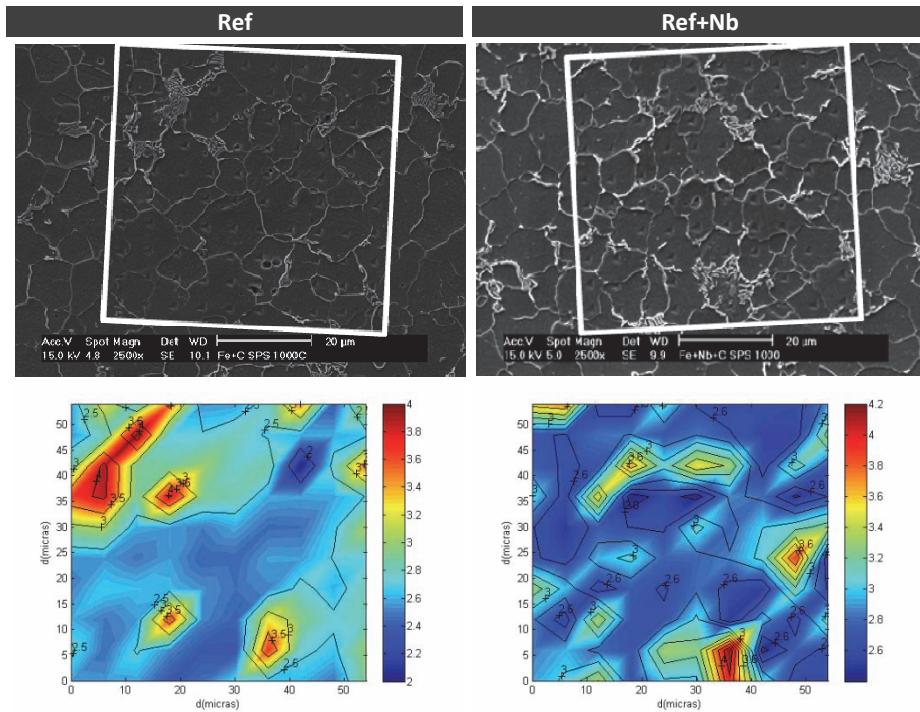


Fig. 53: Nanoindentation matrix and nanohardness map of Ref and Ref+Nb.

The nanohardness maps agree with the microstructure of the material (Fig. 53): the harder zones correspond with perlitic grains. In order to obtain an average value of the nanohardness of ferrite and to eliminate the contribution of grain boundaries, only the indentations inside of the ferrite grains with a distance to the closest grain boundary of at least the indentation dimensions were considered.

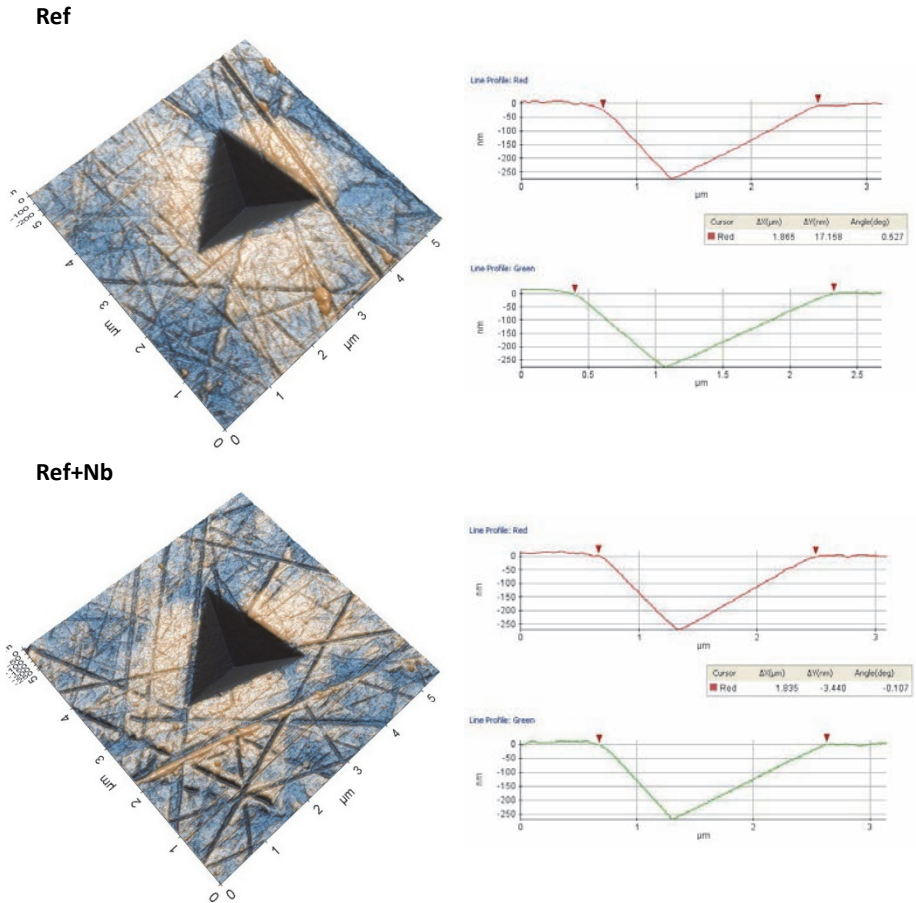


Fig. 54: Example of the indentations in Ref and Ref+NbC (left). Depth profiles of the indentations (right).

The nanohardness distributions obtained in ferrite grains are represented in Fig. 55. There is a displacement of the maximum of the distribution to higher values in the steel Ref+Nb, which confirms the existence of dispersion hardening. The nanohardness of the ferrite in Ref+Nb has increased an 8% with respect to the reference. This increment, however, is smaller than the 20-25% increase observed in hardness, yield strength and tensile strength. Consequently, it can be conclude that the strengthening produced by the addition of niobium is the result of the combined effect of grain refining and, in a less extend, dispersion strengthening.

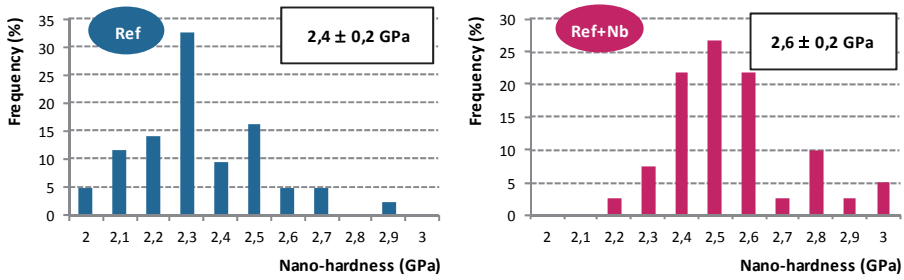


Fig. 55: Nano-hardness distributions and average nano-hardness obtained in the steels Ref and Ref+Nb.

The nano-hardness distribution of Ref+Nb also confirms that interphase precipitation did not occur during the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation. Commonly, interphase precipitation is observed in around the 50% of the grains and, in that case, two maxima of similar frequency should appear in the nano-hardness distribution [94].

7. STUDY OF THE MATERIALS PRODUCED WITHOUT ANY CARBON SOURCE

The previous results proved that the addition of elemental niobium to the starting powders allows to control the grain growth during sintering, leading to a finer microstructure and a significant improvement of the mechanical properties.

During sintering, niobium reacts with carbon and precipitate in form of NbC. In this way, the control of the grain growth is produced by solute drag (while niobium remains in solid solution) and by particle pinning (once it precipitates). The results collected in the sections 5 and 6 demonstrated that the presence of niobium in a supersaturated solid solution delays greatly the grain growth of ferrite before the formation of NbC.

In this section, the production of materials without any carbon source (which also means without any process control agent during milling) is considered, in order to check if the niobium in solid solution can control the grain growth effectively during the whole sintering cycle, including the austenitic phase. The chosen compositions were the same of the previous section, but without graphite (Table 15). Besides, the absence of PCA requires to increase the milling time, so the influence of the milling time in the microstructure and hardness of the materials can also be studied.

Table 15: Compositions considered in this section.

Nomenclature	Composition
Fe	Fe
Fe+Nb	Fe + 0,6% Nb
Fe+NbC	Fe + 0,6%NbC
Fe+Mix	Fe + 0,3%Nb + 0,3%NbC

7.1 CHARACTERIZATION OF THE MECHANICALLY ALLOYED POWDERS

Since in this case the milling is performed without any kind of process control agent, the milling rate was increased to 900 rpm in the attritor mill to increase the energy supplied to the system, and the milling time was established in 50 hours.

The features of the milled powders are summarized in the Table 16. The first fact noticeable is that, on the contrary of what was observed before, the powder with the smaller average particle size is the powder in which NbC was added (Fe+NbC).

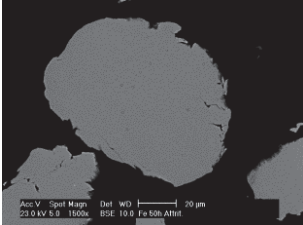
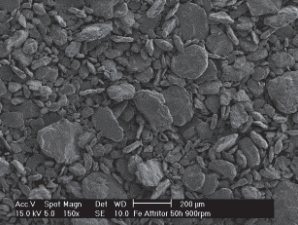
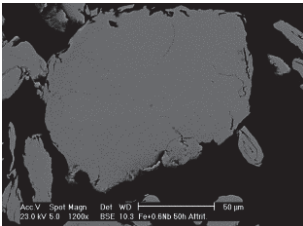
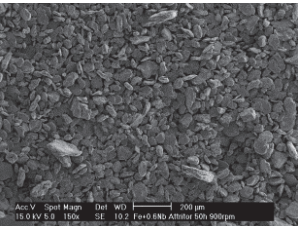
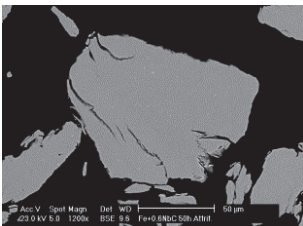
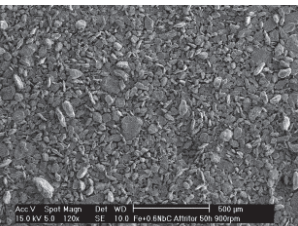
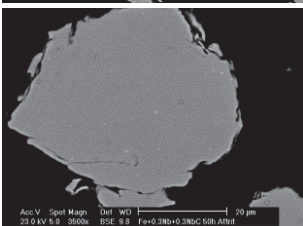
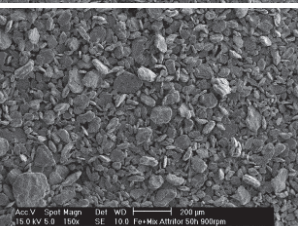
Fe			$\Phi_{av} = 130 \mu\text{m}$ Crystallite size = 42,9 nm Internal strain = $3,3 \cdot 10^{-3}$ %O (%): $0,137 \pm 0,001$ %C (%): $0,0697 \pm 0,0004$
Fe+Nb			$\Phi_{av} = 115 \mu\text{m}$ Crystallite size = 41,9 nm Internal strain = $3,0 \cdot 10^{-3}$ %O (%): $0,153 \pm 0,001$ %C (%): $0,0630 \pm 0,0003$
Fe+NbC			$\Phi_{av} = 67 \mu\text{m}$ Crystallite size = 34,0 nm Internal strain = $3,5 \cdot 10^{-3}$ %O (%): $0,164 \pm 0,002$ %C (%): $0,142 \pm 0,001$
Fe+Mix			$\Phi_{av} = 102 \mu\text{m}$ Crystallite size = 38,0 nm Internal strain = $3,3 \cdot 10^{-3}$ %O (%): $0,150 \pm 0,006$ %C (%): $0,110 \pm 0,001$

Table 16: Features of the powders obtained by mechanical milling without any carbon source.

If the particle size distributions are observed (Fig. 56), the only difference between Fe and Fe+Nb is that the tail of coarse particles is less pronounced in the last one. In the materials that contain NbC, the distribution is shifted to smaller values as the carbide content increases, and in Fe+NbC the tail of coarse particles is almost eliminated. These data suggest that with the new conditions of milling and compositions, the carbides hardened more the powder than elemental niobium.

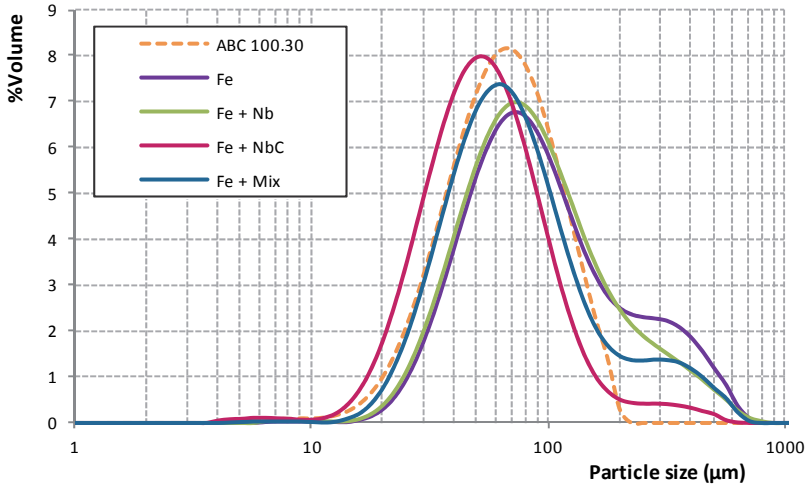


Fig. 56: Particle size distribution as a function of the composition of the powder.

Besides the average particle size, the addition of NbC also modified the crystallite size obtained after milling, showing a reduction proportional to the NbC content as compared to the reference (Fe). It is known that the addition of nanometric second phase particles decreases the crystallite size and increases the internal strain [54]. The fact that this effect was not observed in the previous results indicates that the distribution of NbC developed with the given milling conditions did not have the adequate characteristics (mainly in terms of carbide size) for it.

Despite small carbides are still visible by SEM in the microstructures of Fe+NbC and Fe+Mix (see an example in Fig. 57), the analysis of the results suggest that the new milling conditions modified the distribution of carbides developed in the powder. By increasing the milling time, a fraction of the added NbC must be dispersed in the form of smaller carbides, not visible by SEM, and its distribution fulfill the conditions at least to influence significantly the hardening of the powder and, therefore, the formation of the nanostructure.

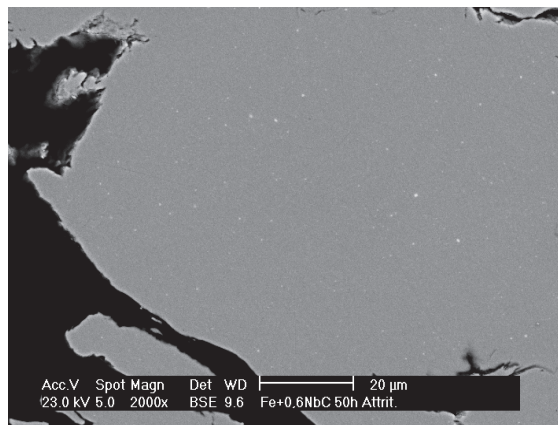


Fig. 57: Dispersion of NbC obtained after milling in the powder Fe+NbC

7.2 THERMAL STABILITY

Despite the niobium added in the form of carbides was the one which had a biggest influence in the hardening of the powder and, as a consequence, the initial crystallite size of Fe+NbC was the smallest of the studied materials, its presence on the nanostructure was not able to inhibit the grain growth of ferrite, and the crystallite size evolves just as the reference (Fig. 58).

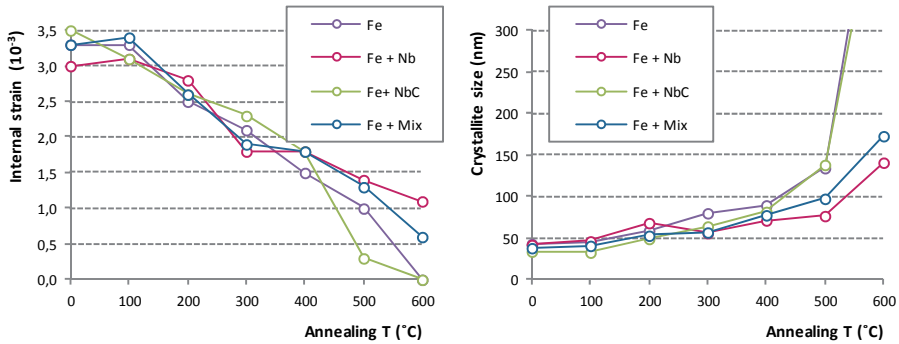


Fig. 58: Evolution of internal strain (left) and crystallite size (right) with annealing temperature as a function of the composition of the powder. In the powders Fe and Fe+NbC, the crystallite size after annealing at 600°C is out of the range measurable by X-ray diffraction.

Again, the niobium added in elemental form reduces the grain growth rate through solute drag, and its impact in the crystallite size increases with the niobium content. The crystallite size after annealing at 600°C is kept around 140 nm for Fe+Nb and 170 nm for Fe+Mix.

If the results are compared with those of the previous section (Fig. 33), the values of crystallite size are significantly smaller here than when graphite was used as PCA. At first glance, the only difference among the powders is the presence of carbon in the compositions of Ref+Nb and Ref+Mix. However, the effect of interstitial in grain boundary mobility through solute drag is limited [98]. Specific studies of the impact of carbon in grain boundary mobility were performed in the field of recrystallization and are contradictories [80]: while in [79] found that carbon could diminish the activation energy for recrystallization and delay its beginning, in [99] observed that it was accelerated. In any case, quantitatively, its influence is much smaller than that of other elements that form substitutional solid solution, like Nb or Mo.

Because of that, it seems more likely that the improvement in the thermal stability of the nanostructure is a consequence of the modification of the milling conditions. As it was mentioned before, through mechanical alloying the solute atoms are incorporated to the grain boundaries in the form of atoms or clusters of atoms [48, 84, 85]. If by increasing the milling time a better distribution of Nb is achieved, decreasing the size of the clusters or favoring the dispersion of single atoms, the drag force exerted by niobium will be much more effective to oppose the driving force for grain growth.

7.3 STUDY OF THE SINTERED MATERIALS

In Fig. 59 the microstructures of the different materials are shown, after sintering by SPS at 1000°C. In the samples Fe, Fe+NbC and Fe+Mix, some perlite can be seen in the

microstructure, which indicates the presence of carbon in the material. The carbon content in the sintered parts (Table 17) coincide with the carbon content of the powders after milling. Considering that the carbon content of the starting powder (ABC 100.30) is 0,004%wt, it can be concluded that some contamination with carbon occurred during milling. The absence of perlite in Fe+Nb means that in this case the carbon was consumed to form NbC and that only a part of the added niobium will remain in solid solution after sintering (the carbon stoichiometrically needed to react with 0,6%Nb is 0,08%).

	Fe	Fe+Nb	Fe+NbC	Fe+Mix
%C	0,0659	0,0700	0,131	0,115
Density (g/cm ³)	7,678±0,004	7,778±0,003	7,756±0,003	7,812±0,002
HV30	156±2	187±1 (+20%)	178±2 (+14%)	186±2 (+19%)

Table 17: Carbon content, sintered density and hardness of the studied materials. The relative increment of hardness with respect to the reference (Fe) is specified in brackets.

Although the contamination with carbon has prevented the study of the effect of niobium in solid solution during the whole sintering cycle, it can be affirmed that even if some niobium remains dissolved there is an important reduction of the grain size. The distribution of grain size (Fig. 60) shows an increase of the number of the smallest grains to the detriment of the largest ones, leading to a decrease in the average grain size of 13% and in the average grain area of 30% with respect to the reference.

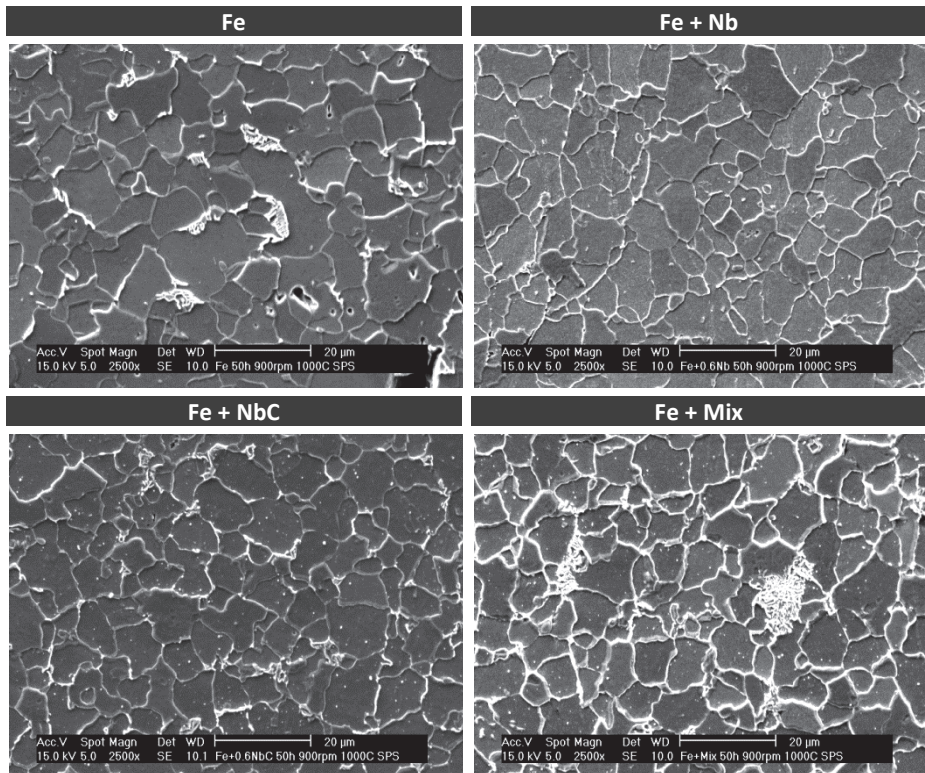


Fig. 59: Microstructures of the materials sintered by SPS at 1000°C.

Besides, in this case, the addition of NbC to the starting powders lead to a significant reduction of the grain size of the sintered part (Fe+NbC), which confirms that even though during heating, in the ferritic phase, the carbides were not able to inhibit grain growth, they pinned the boundaries in later stages of the sintering cycle, once the iron grains became larger and the driving force smaller. This fact supports the assumption that increasing the milling time the distribution of carbides developed in the material during milling was modified, increasing the amount of smaller particles dispersed in the microstructure.

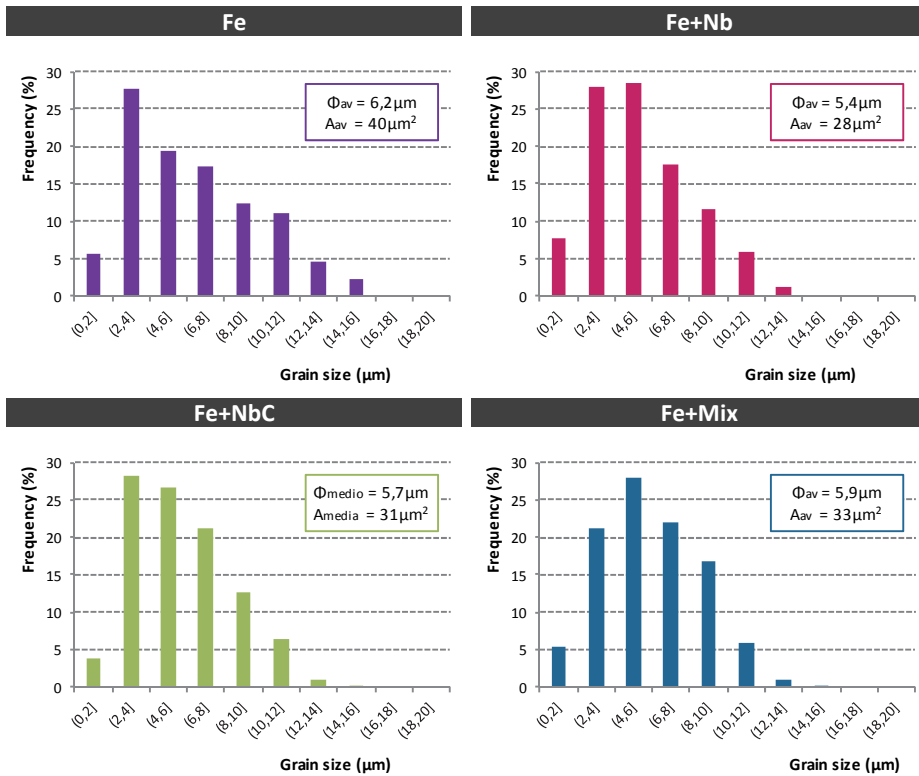


Fig. 60: Grain size distribution, average grain size and average grain area of the studied materials.

The values of hardness (Table 17) show that the addition of both, Nb and NbC, produces the hardening of the material. The material with higher hardness is Fe+Nb, even without perlite in its microstructure, thanks to grain refining and to dispersion strengthening. The material Fe+NbC has an intermediate hardness between the reference and Fe+Nb, since its grain size is also between them. The material Fe+Mix is harder than Fe+NbC even though its grain size is higher. This is possibly caused by the extra dispersion hardening produced by the carbides formed from the reaction of elemental niobium and carbon during sintering.

If the hardness measurements are compared with those obtained in the previous section (Fig. 46), it might be surprising that the values are quite similar even with different carbon contents. However, it must be considered that the grain size obtained here is also smaller. Despite all the sintering parameters were the same in both cases, the size of the

sintered specimens used in this section was smaller (discs of 20 mm diameter, in contrast to the 30 mm discs used in the previous section). Since the cooling was free inside of the sintering die (which was also smaller), the cooling rate in the small samples is higher, leading to a smaller grain size.

7.4 DISCUSSION

The results presented in this chapter have exposed the influence of the milling time in the distribution of Nb and NbC in the starting powders.

The optimum milling time considered in this thesis was established as the minimum milling time needed to reach the steady state in the milling process and in the development of the nanostructure, ensuring always that no free niobium was visible by SEM in the microstructure of the powders. However, the results regarding the thermal stability of the nanostructure suggest that increasing the milling time over that value improves the distribution of niobium in an atomic scale. Unfortunately, it not easy to check experimentally if niobium is distributed as individual atoms or as clusters of atoms of a certain size in the mechanically alloyed powder, and as a consequence it is difficult to have this fact into account when establishing the optimum milling size. It would be necessary to consider indirect measures, like the analysis of the thermal stability or the grain size and the properties of the sintered parts, to study the influence of the milling time in the alloying process.

Improving the distribution of Nb in the nanostructure of the powder (by increasing the milling time) could allow to decrease the niobium content in the composition. In this way, a finer distribution of carbides would be probably obtained (since the smaller the niobium content in solid solution, the smaller the amount of niobium available to grow the carbides), and the detrimental effect of the presence of a distribution of second phase particles in the ductility and the toughness of the material would be diminished.

Regarding the dispersion of NbC during milling, it seems clear that increasing the milling time is also beneficial, producing a finer distribution of carbides that can control the grain growth in the micrometric scale. However, this process is less efficient (requires larger milling times) than the addition of elemental niobium.

To improve the potential of NbC to control the grain growth, the best option would be introduce directly nanosized carbides (with a particle size between 10-20 nm) in the milling process. In this way, the milling time would be considerably smaller due to the hardening of the powder, and the dispersion of carbides would be fine enough to ensure the effective pinning of the grain boundaries. This route presents excellent prospects, since the low solubility of NbC in ferrite/austenite, even smaller in the presence of an excess of interstitials (C), ensures that the carbides will not get dissolved in the iron matrix. The absence of niobium in solid solution guarantees that the carbides will not grow during the thermal cycle, keeping all their potential to control grain growth.

8. CONCLUSIONS

This PhD thesis explores the development of new high strength sintered steels through the addition of niobium.

Thanks to the use of mechanical alloying, a supersaturated solid solution of Nb was generated in the starting powders. This fact allowed an effective control of the grain size during the whole thermal cycle, first by solute drag and then by particle pinning once Nb and C reacts to form the niobium carbides during sintering. The developed distribution of carbides possesses a combination of particle size and volume fraction that enables to reduce the final grain size and to produce dispersion strengthening. The combination of both strengthening mechanisms resulted in an important increase of the hardness and the strength of the material, without a significant loss of toughness.

The main conclusions of the research are summarized in the following sections.

Conclusions regarding mechanical alloying:

- Despite the high diffusion coefficient of niobium in iron, the conventional route of mixing elemental powders is not suitable to fabricate these steels, due to the high oxygen affinity of niobium and its low solubility in austenite.
- Mechanical milling has proven to be an effective route to ensure a correct distribution of niobium (both as elemental powder and as carbides) in the iron powder. Besides, through mechanical milling a nanostructured powder is obtained, which helps to maintain a finer final microstructure.
- The use of wax as process control agent during milling does not seem to be appropriate when alloying is required, since it prevents welding. Besides, it remains inside of the powder as a carbon source difficult to control, and this fact affects greatly the microstructure and the properties of the steel.
- Graphite can be used as a process control agent for steels, since it favors the fracture processes once it is introduced into the iron powders. Moreover, it allows a good compositional control of the steels.

Conclusions regarding the thermal stability of the ferritic nanostructure:

- Niobium in solid solution has been more efficient to prevent ferritic grain growth by solute drag than NbC by particle pinning in all the studied conditions. The difference of the alloying mechanism (ductile/ductile in the case of Nb and ductile/fragile in the case of NbC) is responsible for the different optimum milling time in the two alloying systems proposed.
- There is a direct relationship between reduction of the crystallite size (as compare to the reference) and the content of Nb and NbC. However, in the compositions that contain Nb some saturation is observed, suggesting that further addition of Nb would have little effect in the thermal stability.

Conclusions regarding the sintered materials:

- During sintering, all the niobium added in elemental form reacts to form NbC. The distribution of carbides obtained in this way is bimodal in the nanometric range. The heterogeneity in the carbide sizes can be explained by the different temperature of precipitation: the solubility of NbC in austenite decreases during cooling, and the carbides precipitate gradually as the temperature diminishes.
- The addition of elemental niobium to the starting powders has led to a reduction in the ferritic grain size (15% in terms of average grain diameter and 30% in terms of average grain area) and important increases in hardness (25%), yield strength (20%) and ultimate tensile strength (25%) without any significant loss of toughness. The strengthening of the material can be attributed to a combined effect of grain refining and dispersion hardening.
- The addition of NbC to the starting powders in the conditions of section 6 does not have any effect in the grain size or in the properties of the material. The carbide distribution developed through this route does not fulfill the conditions (in terms of carbide size and volume fraction) to inhibit grain or to produce any dispersion hardening.
- The results of section 7 suggest that if the milling time is increased beyond the steady state of milling, a better distribution of Nb and NbC can be expected, improving both the grain size control and the properties of the steel.

REFERENCES

1. <http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-planetarios/pulverisette-6-classic-line/>.
2. <http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-planetarios/pulverisette-7-classic-line/>.
3. <http://www.zoz-group.de/zoz.engl/zoz.main/content/view/38/51/lang,en/>.
4. Fogagnolo, J.B., et al., *Effect of mechanical alloying on the morphology, microstructure and properties of aluminium matrix composite powders*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **342**(1-2): p. 131-143.
5. Amador, D.R. and J.M. Torralba, *Morphological and microstructural characterisation of low-alloying Fe powder obtained by mechanical attrition*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **143**: p. 776-780.
6. Alizadeh, A., E. Taheri-Nassaj, and H.R. Baharvandi, *Preparation and investigation of Al-4 wt% B4C nanocomposite powders using mechanical milling*. Bulletin of Materials Science, 2011. **34**(5): p. 1039-1048.
7. *MPIF 04:1985. Determination of apparent density of free-flowing metal powders using the Hall apparatus*. 1985, Metal Powder Industries Federation.
8. *MPIF 46:1986. Determination of Tap Density of Metal Powders*. 1986, Metal Powder Industries Federation.
9. *ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods*. 2009, International Organization for Standardization.
10. *LECO TC-500 Nitrogen/Oxygen determination instruction manual*. LECO Corporation. 2001.
11. *LECO CS-200 Carbon and Sulfur Analyser Instruction Manual*. LECO Corporation. 2000.
12. *Carbon and Sulfur Determination - LECO Induction Furnace Instruments*. LECO Corporation. 2007.
13. Martinez-Blanco, D., et al., *Analysis of the diffraction-line broadening on nanostructured Fe: size-strain effects induced by milling and heating*. Journal of Physics-Condensed Matter, 2008. **20**(33).
14. Zhao, Y.H., H.W. Sheng, and K. Lu, *Microstructure evolution and thermal properties in nanocrystalline Fe during mechanical attrition*. Acta Materialia, 2001. **49**(2): p. 365-375.
15. Lutterotti, L., *MAUD*. CPD Newsletter (IUCr), 2000(24).
16. Anselmi-Tamburini, U., J.E. Garay, and Z.A. Munir, *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process III. Current effect on reactivity*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **407**(1-2): p. 24-30.
17. Anselmi-Tamburini, U., et al., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process - II. Modeling of current and temperature distributions*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **394**(1-2): p. 139-148.
18. Chen, W., et al., *Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process - I. Effect of dc pulsing on reactivity*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2005. **394**(1-2): p. 132-138.

19. Garay, J.E., *Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials*, in *Annual Review of Materials Research, Vol 40*, D.R. Clarke, M. Ruhle, and F. Zok, Editors. 2010. p. 445-468.
20. Groza, J.R. and A. Zavaliangos, *Sintering activation by external electrical field*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2000. **287**(2): p. 171-177.
21. Munir, Z.A., U. Anselmi-Tamburini, and M. Ohyanagi, *The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(3): p. 763-777.
22. Olevsky, E.A., S. Kandukuri, and L. Froyen, *Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(11).
23. Omori, M., *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2000. **287**(2): p. 183-188.
24. Saheb, N., et al., *Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review*. Journal of Nanomaterials, 2012.
25. <http://rsbweb.nih.gov/ij/>.
26. *UNE-EN ISO 6507-1:2006. Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: método de ensayo (ISO 6507-1:2005)*. 2006, Asociación Española de Certificación y Normalización (AENOR).
27. Zhao, Y.H., et al., *Influence of specimen dimensions and strain measurement methods on tensile stress-strain curves*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2009. **525**(1-2): p. 68-77.
28. *UNE-EN ISO 6892-1. Materiales metálicos. Ensayo de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente. (ISO 6892-1:2009)*. 2010, Asociación Española de Certificación y Normalización (AENOR).
29. Ashby, M.F., in *Oxide Dispersion Strengthening*. 1969, Gordon and Breach: New York. p. 143.
30. Rowan, E., in *Internal Stress in Metals and Alloys*. 1948, The Institute of Metals: London. p. 451.
31. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(6): p. 1564-1583.
32. Sicre-Artalejo, J., et al., *Quantification of hardening in Fe-Mn master alloys prepared by a mechanical alloying process via nanoindentation experiments*. Journal of Materials Research, 2011. **26**(14): p. 1726-1733.
33. Orban, M. and A. Palfalvi. *Some aspects of the structural sintered steels of an increased mechanical resistance obtained by microalloying*. in *Euro PM2001*. 2001. Nice, France: EPMA.
34. Orban, M. and A. Palfalvi. *On the application of microalloying technique to the sintered HSLA steels production*. in *RoPM 2000*. 2000. Cluj-Napoca, Romania.
35. Orban, M. *Sintered structural steels microalloyed with niobium and titanium*. in *PM2Tec 2002, World Conference of Powder Metallurgy and Particulate Materials*. 2002. Orlando, U.S.A.: MPIF, Metal Powder Industries Federation.
36. Gladman, T., *The physical metallurgy of microalloyed steels*. 1997, Maney for The Institute of Materials: London, UK. p. 185-211.
37. Kurokawa, S. and J.E. Ruzzante. *Niobium diffusion in iron and some iron base alloys*. in *36th Annual Congress of ABM*. 1981. Sao Paulo: Associação Brasileira de Metals.

38. Oono, N., H. Nitta, and Y. Iijima, *Diffusion of niobium in alpha-iron*. Materials Transactions, 2003. **44**(10): p. 2078-2083.
39. DeArdo, A.J., *Niobium in modern steels*. International Materials Reviews, 2003. **48**(6): p. 371-402.
40. Palmiere, E.J., C.I. Garcia, and A.J. Deardo, *Compositional and microstructural changes which attend reheating and grain coarsening in steels containing niobium*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1994. **25**(2): p. 277-286.
41. Suryanarayana, C., *Mechanical alloying and milling*. Progress in Materials Science, 2001. **46**(1-2): p. 1-184.
42. Benjamin, J.S. and T.E. Volin, *Mechanism of mechanical alloying*. Metallurgical Transactions, 1974. **5**(8): p. 1929-1934.
43. Fecht, H.J., *Nanostructure formation by mechanical attrition*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 33-42.
44. Fecht, H.J., *Nanophase materials by mechanical attrition: Synthesis and characterization*. Nanophase Materials: Synthesis - Properties - Applications, 1994. **260**: p. 125-144.
45. Gleiter, H., *Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure*. Acta Materialia, 2000. **48**: p. 1-29.
46. Valiev, R.Z., M.Y. Murashkin, and I.P. Semenova, *Grain Boundaries and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Metals*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2010. **41A**(4): p. 816-822.
47. Padmanabhan, K.A., *Mechanical properties of nanostructured materials*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2001. **304**: p. 200-205.
48. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *Application of Mossbauer spectroscopy in the characterization of nanostructured materials*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998. **248**(1-2): p. 212-220.
49. Koch, C.C., *Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 13-22.
50. Mohamed, F.A. and H. Yang, *Deformation Mechanisms in Nanocrystalline Materials*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2010. **41A**(4): p. 823-837.
51. Oleszak, D. and P.H. Shingu, *Nanocrystalline metals prepared by low energy ball milling*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(6): p. 2975-2980.
52. Mohamed, F.A. and Y.W. Xun, *Correlations between the minimum grain size produced by milling and material parameters*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2003. **354**(1-2): p. 133-139.
53. Tian, H.H. and M. Atzmon, *Kinetics of microstructure evolution in nanocrystalline Fe powder during mechanical attrition*. Acta Materialia, 1999. **47**(4): p. 1255-1261.
54. Molinari, A., et al., *Role of lattice strain on thermal stability of a nanocrystalline FeMo alloy*. Acta Materialia, 2010. **58**(3): p. 963-966.
55. Marques, M.T., et al., *XRD, XPS and SEM characterisation of Cu-NbC nanocomposite produced by mechanical alloying*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **109**(1): p. 174-180.
56. Danninger, H. and C. Gierl, *Processes in PM steel compacts during the initial stages of sintering*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 49-55.

57. Danninger, H., et al., *Degassing and deoxidation processes during sintering of unalloyed and alloyed PM steels*. Powder Metallurgy Progress, 2002. **2**(3): p. 125-140.
58. Kremel, S., H. Danninger, and Y. Yu, *Effect of sintering conditions on particle contacts and mechanical properties of PM steels prepared from 3%Cr prealloyed powder*. Powder Metallurgy Progress, 2002. **2**(4): p. 211-221.
59. Bolzoni, L., et al., *Inductive hot-pressing of titanium and titanium alloy powders*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **131**(3): p. 672-679.
60. Ameyama, K. and H. Fujiwara, *Creation of Harmonic Structure Materials with Outstanding Mechanical Properties*. Materials Science Forum, 2012. **706-709**: p. 9-1616.
61. Fujiwara, H., et al., *Effects of Nano/Meso Harmonic Microstructure on Mechanical Properties in Austenitic Stainless Steel Produced by MM/HRS Process*, in *Thermec 2009, Pts 1-4*, T. Chandra, et al., Editors. 2010, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 1790-1795.
62. Cahn, J.W., *Impurity-drag effect in grain boundary motion*. Acta Metallurgica, 1962. **10**(SEP): p. 789-798.
63. Mendeleev, M.I. and D.J. Srolovitz, *Impurity effects on grain boundary migration*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2002. **10**(6): p. R79-R109.
64. Hillert, M., *Solute drag in grain boundary migration and phase transformations*. Acta Materialia, 2004. **52**(18): p. 5289-5293.
65. Manohar, P.A., M. Ferry, and T. Chandra, *Five decades of the Zener equation*. Isij International, 1998. **38**(9): p. 913-924.
66. Smith, C.S., *Grains, phases and interfaces - an interpretation of microstructure*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1948. **175**: p. 15-51.
67. Gladman, T., *On theory of effect of precipitate particles on grain growth in metals*. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1966. **294**(1438): p. 298-&.
68. Suryanarayana, C., *Nanocrystalline materials*. International Materials Reviews, 1995. **40**(2): p. 41-64.
69. Gleiter, H., *Nanocrystalline materials*. Progress in Materials Science, 1989. **33**(4): p. 223-315.
70. Gleiter, H., *Nanostructured materials: State of the art and perspectives*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 3-14.
71. Estrin, Y., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, *Intermittent 'self-locking' of grain growth in fine-grained materials*. Scripta Materialia, 1999. **41**(4): p. 385-390.
72. Estrin, Y., G. Gottstein, and L.S. Shvindlerman, *Thermodynamic effects on the kinetics of vacancy-generating processes*. Acta Materialia, 1999. **47**(13): p. 3541-3549.
73. Estrin, Y., et al., *On the kinetics of grain growth inhibited by vacancy generation*. Scripta Materialia, 2000. **43**(2): p. 141-147.
74. Krill, C.E., et al., *Size-dependent grain-growth kinetics observed in nanocrystalline Fe*. Physical Review Letters, 2001. **86**(5): p. 842-845.
75. Moelle, C.H. and H.J. Fecht, *Thermal stability of nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition*. Nanostructured Materials, 1995. **6**(1-4): p. 421-424.
76. Bonetti, E., et al., *Thermal evolution of ball milled nanocrystalline iron*. Nanostructured Materials, 1999. **12**(5-8): p. 685-688.
77. Shen, T.D., J.Z. Zhang, and Y.S. Zhao, *What is the theoretical density of a nanocrystalline material?* Acta Materialia, 2008. **56**(14): p. 3663-3671.

78. Malow, T.R. and C.C. Koch, *Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition*. Acta Materialia, 1997. **45**(5): p. 2177-2186.
79. Medina, S.F. and A. Quispe, *Improved model for static recrystallization kinetics of hot deformed austenite in low alloy and Nb/V microalloyed steels*. Isij International, 2001. **41**(7): p. 774-781.
80. Somani, M.C. and L.P. Karjalainen, *Validation of the new regression model for the static recrystallisation of hot-deformed austenite in special steels*, in *Recrystallization and Grain Growth, Pts 1 and 2*, B.D.J.H. Bacroix, Editor. 2004. p. 335-340.
81. Karjalainen, L.P., M.C. Somani, and D.A. Porter, *Regression and solute drag models for the activation energy of static recrystallisation in hot-worked steels*, in *Thermec'2003, Pts 1-5*, T.T.J.M.S.T. Chandra, Editor. 2003. p. 1181-1187.
82. Luton, M.J., R. Dorvel, and R.A. Petkovic, *Interaction between deformation, recrystallization and precipitation in niobium steels*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1980. **11**(3): p. 411-420.
83. Andrade, H.L., M.G. Akben, and J.J. Jonas, *Effect of molybdenum, niobium and vanadium on static recovery and recrystallization and on solute strengthening in microalloyed steels*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1983. **14**(10): p. 1967-1977.
84. Rawers, J.C., et al., *Differences in the microstructure of iron mechanically processed powder alloyed with interstitial and substitutional elements*. Nanostructured Materials, 1997. **9**(1-8): p. 145-148.
85. Rawers, J. and D. Cook, *Influence of attrition milling on nano-grain boundaries*. Nanostructured Materials, 1999. **11**(3): p. 331-342.
86. Vilenkin, A., *Interaction of solute impurity with grain boundary: The impurity drag effect*. Interface Science, 2001. **9**(3-4): p. 323-329.
87. Hutchinson, C.R., et al., *The comparative effectiveness of Nb solute and NbC precipitates at impeding grain-boundary motion in Nb steels*. Scripta Materialia, 2008. **59**(6): p. 635-637.
88. Ruiz-Navas, E.M., et al., *Mechanical alloying: A method to obtain metallic powders and composite materials*. Revista De Metalurgia, 2000. **36**(4): p. 279-286.
89. Rawers, J., D. Cook, and T. Kim, *X-ray diffraction and Mossbauer characterization of attrition-milled nanostructured iron and iron-nitrogen powders*. Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties, 1998. **78**: p. 965-977.
90. *Ficha JCPDS No. 38-1364 (1999) correspondiente a NbC*. International Centre for Diffraction Data.
91. Morales, E.V., J. Gallego, and H.J. Kestenbach, *On coherent carbonitride precipitation in commercial microalloyed steels*. Philosophical Magazine Letters, 2003. **83**(2): p. 79-87.
92. Davenport, A.T., L.C. Brossard, and R.E. Miner, *PRECIPITATION IN MICROALLOYED HIGH-STRENGTH LOW-ALLOY STEELS*. Jom-Journal of Metals, 1975. **27**(6): p. 21-27.
93. Kestenbach, H.J., *Dispersion hardening by niobium carbonitride precipitation in ferrite*. Materials Science and Technology, 1997. **13**(9): p. 731-739.
94. Campos, S.S., E.V. Morales, and H.J. Kestenbach, *Detection of interphase precipitation in microalloyed steels by microhardness measurements*. Materials Characterization, 2004. **52**(4-5): p. 379-384.
95. Thillou, V., et al., *Precipitation of NbC and effect of Mn on the strength properties of hot strip HSLA low carbon steel*, in *Proceedings of the International Conference on Microalloying in Steels*, J.M.G.I.L.B. Rodriguezlabe, Editor. 1998. p. 311-318.
96. DeArdo, A.J., et al., *On strength of microalloyed steels: an interpretive review*. Materials Science and Technology, 2009. **25**(9): p. 1074-1082.

97. Panigrahi, B.K., S. Mishra, and S. Sen, *Microalloyed high-strength steels - Physical metallurgy and applications*. Transactions of the Indian Institute of Metals, 1986. **39**(3): p. 241-272.
98. Gleiter, H. and B. Chalmers, *Grain boundary migration*, in *Progress in materials science. Vol.16. High-angle grain boundaries*. 1973. p. 127-178.
99. Collinson, D.C., P.D. Hodgson, and C.H.J. Davies, *The effect of carbon on the hot deformation and recrystallisation of austenite*. Thermec '97 - International Conference on Thermomechanical Processing of Steels and Other Materials, Vols I-II, ed. T. Chandra and T. Sakai. 1997. 483-489.

Publicaciones y contribuciones a congresos



PUBLICACIONES EN REVISTAS

Título: *Thermal stability of nanostructured iron powder as a function of amount and nature of reinforcement (Nb or NbC)*

Autores: L. Fuentes-Pacheco, M. Campos, J.M. Torralba

Publicación: Revista de metalurgia
Vol. 47, Iss. 5, Pp. 373-380
Sep-Oct 2011

Abstract

In structural steels, an effective strategy to succeed in increasing both strength and toughness is the grain refining, like in microalloyed steels. To delay or even inhibit the grain growth there are two basic mechanisms: particle pinning and solute drag. The effect of the presence of small particles of NbC to inhibit the austenitic grain growth is well known. However, it is not so clear which mechanism will be more effective to delay ferritic grain growth. In order to confirm it, nanostructured iron powders reinforced with Nb and NbC have been prepared by mechanical alloying. The main objective of this work is, therefore, to study the thermal stability of the nanostructured powder as a function of the reinforce type (elemental Nb or NbC) and its content.

Título: *Microalloying in sintered steels by mechanical alloying: evolution of the nanostructure during attrition and thermal stability*

Autores: L. Fuentes-Pacheco, M. Campos

Publicación: Powder Metallurgy
Vol. 55, Nº 4, Pp. 287-293
2012

Abstract

Microalloying as a technique to improve mechanical properties has been used for decades in bulk steels. In order to transfer some of the benefits of microalloying to sintered steels, microalloying elements (Nb in this case) are introduced in the iron powder by mechanical alloying. Since mechanical alloying is a solid state alloying technique, the microalloying elements can be added not only in elemental form (Nb) but also in the form of carbides (NbC). Besides, the use or not of wax as a process control agent (PCA) during milling is considered. This work studies the evolution of the powder characteristics and nanostructure during milling and the thermal stability of the resultant powder (since for further consolidation the powder will be exposed to temperature). The evolution of the powder characteristics as a function of milling time is monitored by apparent and tap density, SEM, particle size distribution, DRX, crystallite size and internal strain. The thermal stability of the resultant nanostructured powder is analyzed by means of DRX (crystallite size and internal strain) after annealing the milled powder at different temperatures. The purpose of this study is to investigate the temperature influence on crystallite features and the release of the stored deformation energy.

Título: *Development of high performance powder metallurgy steels by high energy milling*

Autores: José M. Torralba, Luz Fuentes-Pacheco, Nerea García-Rodríguez and Mónica Campos

Publicación: Advanced powder technology
Aceptado con fecha 03/11/2012

Abstract

High energy milling can be considered one of the most efficient techniques to produce materials with a well-controlled chemical composition as well with microstructural features difficult to obtain by any other synthesis route. In this work, the mechanical alloying technique (MA) was used to develop special powder metallurgy (PM) steels with two different kinds of properties, but where the use of this technique is essential to reach the microstructural target which assures the pursued performance. By one side, oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels were produced by MA based on the prealloyed grade Fe-20Cr-5Al and Fe-14Cr-5Al-3W with the additions of Ti and Y_2O_3 as reinforcement. The incorporation of Y_2O_3 enables an homogeneous dispersion of nano-oxides and nanoclusters in a submicron-grained structure that should enhance the mechanical properties up to 600°C. Besides, considering the base alloying system Fe-Cr-Al (Ti) it should enables the development of protective oxide layers by high temperature treatments, improving the compatibility with the environment, avoiding liquid metal embrittlement and contributing to the increase of the mechanical response up to 600°C. On other side, trying to control the final grain size, to achieve as microalloyed steels, an extraordinary balance of properties, microalloyed powders can be obtained by MA and consolidated with a pressure assisted sintering.

PUBLICACIONES EN LIBROS DE CONGRESOS

Autores(p.o. de firma): L. Fuentes-Pacheco, M. Campos, I. Colera

Título: "Improvement of sintered steels properties by microalloying and grain size decrease"

Publicación: Proc. Of. Euro PM' 2009

Editor: The European Powder Metallurgy Association

ISBN: 987-1-899072-06-4 Vol. 1 Pg: 29-34

Año: 2009

Autores (p.o. de firma): L. Fuentes-Pacheco, M. Campos.

Título: "Influencia del contenido de Nb en el tamaño De grano de aceros sinterizados preparados Mediante polvos aleados mecánicamente"

Publicación: Actas del III Congreso Nacional de PM

Editor: Vicente Amigó. Editorial de la Universitat Politècnica de València

ISBN: 978-84-8363-564-3 Vol. 1 Pg: 187-196 **Año:** 2010

Autores: L. Fuentes-Pacheco, M. Campos, A. Molinari.

Título: Microalloying in sintered steels by mechanical alloying: influence of the alloying elements nature on the grain size control and properties of the steel.

Publicación: Proc. EuroPM 2011.

ISBN: 978-1-899072-23-1 Pg.:49-54

Año: Oct. 2011

CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

Autores: L. Fuentes-Pacheco, M. Campos

Título: "Influencia del contenido de Nb en el tamaño de grano de aceros sinterizados preparados mediante polvos aleados mecánicamente"

Tipo de participación: Comunicación Oral

Congreso: III Congreso Nacional de PM

Lugar de celebración: Valencia, España

Año: Junio, 2010

Autores: L. Fuentes-Pacheco, M. Campos, I. Colera

Título: "Improvement of sintered steels properties by microalloying and grain size decrease"

Tipo de participación: Comunicación Oral.

Congreso: EURO PM'09.

Lugar de celebración: Copenhagen, Dinamarca

Año: 2009

Autores: L. Fuentes-Pacheco, M. Campos

Título: Sintered steel properties modified by microalloying and grain size decrease

Tipo de participación: Póster

Congreso: 3rd International Symposium on Nanostructures (OZ-10)

Lugar de celebración: Welden/Olpe (Germany)

Año: 2010

Autores: L. Fuentes-Pacheco, M. Campos.

Título: Microalloying in sintered steels by mechanical alloying: evolution of the nanostructure during attrition and thermal stability

Tipo de participación: Oral

Congreso: Euromat 2011

Lugar de celebración: Montpellier, Francia **Año:** Sep. 2011

Autores: L. Fuentes-Pacheco, M. Campos, A. Molinari

Título: Microalloying in sintered steels by mechanical alloying: influence of the alloying elements nature on the grain size control and properties of the steel.

Tipo de participación: Oral

Congreso: EuroPM 2011

Lugar de celebración: Barcelona, España **Año:** Oct. 2011

Autores: J.M. Torralba, L. Fuentes-Pacheco, M. Campos, N. Garcia-Rodriguez

Título: Development of high performance powder metallurgy steels by high energy milling.

Tipo de participación: Conferencia invitada

Congreso: ICCI 2012 - The fourth international conference on the characterization and control of interfaces for high quality advanced materials

Lugar de celebración: Kurashiki, Japón **Año:** Oct. 2012

