

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la morfología bainítica y procesos de precipitación
en aceros bainíticos bajos en C y aleados con Ti, Nb V y Mo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

David de Castro Mazariegos

Directores

Carlos Capdevila Montes
David San Martín Fernández

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA BAINÍTICA Y PROCESOS DE
PRECIPITACIÓN EN ACEROS BAINÍTICOS BAJOS EN C Y
ALEADOS CON Ti, Nb, V Y Mo**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

DAVID DE CASTRO MAZARIEGOS

DIRECTORES

Dr. Carlos Capdevila Montes

Dr. David San Martín Fernández

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



**ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA BAINÍTICA
Y PROCESOS DE PRECIPITACIÓN EN
ACEROS BAINÍTICOS BAJOS EN C Y
ALEADOS CON Ti, Nb, V Y Mo**

Doctorado en Física

David de Castro Mazariegos

Directores:

Dr. Carlos Capdevila Montes

Dr. David San Martín Fernández



Grupo de Investigación MATERIALIA

Departamento de Metalurgia Física

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

Madrid, 05 de julio de 2022

La presente Memoria constituye la Tesis Doctoral de D. David de Castro Mazariegos, presentada en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Este trabajo ha sido realizado en el Grupo Materialia del Departamento de Metalurgia Física del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), bajo la dirección del Dr. Carlos Capdevila Montes y del Dr. David San Martín Investigadores Científicos del CSIC.

“El cosmos está dentro de nosotros. Estamos hechos de materia estelar, y somos el medio para que el cosmos se conozca a sí mismo”

Carl Sagan

AGRADECIMIENTOS

Las primeras líneas de agradecimiento no pueden sino ir dirigidas a mis directores de tesis Carlos Capdevila y David San Martín. Muchas gracias a los dos por todo lo que me habéis enseñado y ayudado, no solo durante esta tesis doctoral, sino durante estos casi 7 años que he vivido en el CENIM y que me han ayudado a crecer tanto personal como profesionalmente. No quiero olvidarme en este punto de agradecer de igual manera a Francisca G. Caballero, pues, aunque no esté incluida oficialmente como directora de esta tesis, yo la considero como tal, y sin duda ha sido una de las personas de las que he tenido la suerte de aprender más de cerca durante estos años.

Han sido casi 7 años desde aquellas primeras prácticas de universidad en el CENIM y muchas las personas que me han ayudado y enseñado por el camino hasta la finalización de esta tesis doctoral. Muchas gracias a Rosalía, Carola, Lucía y especialmente María por toda la ayuda en mis primeros pasos en el CENIM y en el mundo científico. A mis gambiteros, Benito, Víctor, Javivas y Adriana por todas esas risas, viajes y buenos momentos. No creo que estuviera escribiendo estas líneas si no fuera por vuestro apoyo durante el transcurso de la tesis. También agradecer a los Chatarreros, el legado, por esos buenos ratos que hemos pasados cuando el Covid nos daba un respiro, gracias Vicente, Ana, Roger, Cesar y Erick. También quiero agradecer a Chus, Nacho y Nuria toda su ayuda en metalografía y preparación de muestras, a Mateo, Vara, Miguel y Dani por tantos ensayos de dilatometría realizados, a Antonio y Martín por tantas horas y micros en el SEM y a Esteban por su ayuda en las sesiones de TEM. Agradecer también al Doctor Jon Poplawsky por toda su ayuda en la realización de las medidas de APT y su hospitalidad en mis breves estancias en el centro nacional de OAK Ridge.

Por último, no quiero olvidarme de aquellas personas que, aunque no directamente, me han ayudado indirectamente a seguir adelante y finalizar la tesis doctoral. A mis amigos de siempre, Javivi, Tito e Ito, por todos los buenos momentos durante estos años que me ayudaban a desconectar. Y a mi familia (Patri, Judith, Natalia, Loli, Miriam, Hector...) que siempre han estado ahí cuando lo he necesitado, y siempre han sido un apoyo constante.

Las últimas líneas de agradecimiento son para mis padres. Sin ellos, nada de lo que he conseguido académicamente hubiera sido posible. Gracias por vuestro amor incondicional.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS	15
LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS	17
1. RESUMEN	21
2. SUMMARY	23
3. INTRODUCCIÓN	25
3.1 Una breve introducción al acero y sus transformaciones de fase	25
3.2 Generalidades de aceros bainíticos bajos en C	29
3.2.1 Composición química	29
3.2.2 Tratamiento termomecánico	33
3.2.3 Aplicaciones	35
3.3 Transformación bainítica en aceros	36
3.3.1 Termodinámica	36
3.3.2 Cristalografía	39
3.4 Clasificación de microestructuras bainíticas	41
3.4.1 Discrepancias en la definición de bainita granular	46
3.5 Mecanismos de endurecimiento en aceros bainíticos bajos en C	48
3.6 Precipitación en aceros bainíticos bajos en C	51
4. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	53
5. MATERIALES Y MÉTODOS	55
5.1 Materiales	55
5.2 Software de predicción termodinámica	55
5.2.1 Thermocalc®	55
5.2.2 Map_Steel_Mucg83	56
5.3 Dilatometría de alta resolución	56
5.4 Microscopía óptica	58

5.5	Microscopía electrónica de barrido.....	59
5.6	Difracción de electrones retrodispersados	60
5.7	Difracción de rayos X	63
5.8	Microscopía electrónica de transmisión.....	63
5.9	Durezas Vickers	64
5.10	Tomografía de sonda atómica	64
6.	DISEÑO DE LAS ALEACIONES MEDIANTE THERMOCALC Y CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA INICIAL.....	71
7.	TEMPERATURA DE AUSTENIZACIÓN Y DISOLUCIÓN DE LOS CARBUROS.....	83
8.	IDENTIFICACIÓN DE LAS TEMPERATURAS CRÍTICAS MEDIANTE TRATAMIENTOS DE ENFRIAMIENTO CONTINUO Y TRATAMIENTOS CON PARADA ISOTÉRMICA	89
9.	DIFERENCIAS ENTRE BAINITA GRANULAR Y BANITA LAJA.....	103
10.	ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE CARBUROS DENTRO DE LA PLACA FERRÍTICO BAINÍTICA EN CONDICIONES DE MANTENIMIENTO ISOTÉRMICO.....	127
11.	CONCLUSIONES.....	147
12.	TRABAJO FUTURO	151
13.	BIBLIOGRAFÍA.....	153
14.	Apéndice: CV	165

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación de la curva T_0 y T_0' en función de la temperatura y la concentración de C, y de la energía libre de la austenita, ferrita, y ferrita teniendo en cuenta la energía G_{SB} para una temperatura T_e en función del contenido en C. El punto donde la energía de la ferrita y la austenita es la misma para una temperatura T_e marca el punto de la curva T_0 . Figura adaptada del trabajo de Bhadeshia [83].	38
Figura 2. Representación de la deformación de Bain (a) y modificación de la red FCC a una BCT mediante una compresión a lo largo del eje a_y y una expansión a lo largo del eje $a_y/2$ de la FCC. Figura adaptada del trabajo de Bhadeshia [88].	39
Figura 3. Esquema de la jerarquía cristalográfica de la martensita y la bainita dentro un grano austenítico previo.....	41
Figura 4. Esquema de la clasificación de microestructuras bainíticas de acuerdo a su morfología propuesta por Bramfitt y Speer [95].	43
Figura 5. Ilustración de las morfologías bainíticas propuestas por Aaronson et al) [96]: Bainita nodular (a), bainita columnar (b), bainita superior (c), bainita inferior (d), bainita alotriomórfica (e) y bainita inversa (f).	43
Figura 6. Esquema de la clasificación de microestructuras bainíticas propuesta por Zajac et al. [98]. Bainita granular (a) y su correspondiente distribución de desorientaciones entre granos/lajas (b), bainita superior (c) y bainita superior degenerada (d) y su correspondiente distribución de desorientaciones (e), y bainita inferior (f) y bainita inferior degenerada (g) y distribución de desorientaciones (h).	45
Figura 7. Esquema de fuerzas que tienen lugar entre una partícula y una dislocación en movimiento. Esquema adaptado de [109].	51
Figura 8. Micrografía óptica donde se revela el tamaño de grano austenítico previo, mediante ataque térmico, del acero TiNbMoV, tras una austenización a 1150 °C y posterior temple.	59
Figura 9. Esquema de la técnica de EBSD. Figura adaptada de [135].	61
Figura 10. Micrografía de SEM donde se observa la zona extraída para la mecanización de puntas (a), y punta obtenida tras el proceso de anular milling (b).	65
Figura 11. Esquema de la técnica de APT, figura adaptada de [141].	66
Figura 12. Mapa atómico del C en una punta de APT (a), mismo mapa atómico representando superficies de isoconcentración en C del 1% at. (b) y distribución radial del C en función de la distancia (c).	68

Figura 13. Predicción de fases en el equilibrio en función de la temperatura calculada mediante Thermocalc® con sus correspondientes temperaturas críticas de equilibrio (Ae_1 y Ae_3), y las temperaturas de inicio de transformación bainítica y martensítica calculadas mediante MUCG83 (a), y la correspondiente composición química en fracción atómica de los carbonitruros de Ti (b), los carburos de Nb-Ti (c) y la cementita (d) en el acero TiNb. La fracción de volumen de ferrita y austenita no se representa para facilitar la visualización de las fracciones en volumen de las fases de interés.	74
Figura 14. Predicción de fases en el equilibrio en función de la temperatura calculada mediante Thermocalc® con sus correspondientes temperaturas críticas de equilibrio (Ae_1 y Ae_3), y las temperaturas de inicio de transformación bainítica y martensítica calculadas mediante MUCG83 (a), y la correspondiente composición química de los carbonitruros de Ti (b), los carburos de Nb-Ti (c) y carburos de Mo (d) en el acero TiNbMo. La fracción de volumen de ferrita y austenita no se representa para facilitar la visualización de las fracciones en volumen de las fases de interés.	76
Figura 15. Predicción de fases en el equilibrio en función de la temperatura calculada mediante Thermocalc® con sus correspondientes temperaturas críticas de equilibrio (Ae_1 y Ae_3), y las temperaturas de inicio de transformación bainítica y martensíticas calculadas mediante MUCG83 (a), y la correspondiente composición química de los carbonitruros de Ti (b), los carburos de Nb-Ti (c) y los carburos de V-Mo (d) en el acero TiNbMoV. La fracción de volumen de ferrita y austenita no se representa para facilitar la visualización de las fracciones en volumen de las fases de interés.	78
Figura 16. Microestructuras de partida de los aceros TiNb (a), TiNbMo (b) y TiNbMoV (c) observadas mediante microscopía óptica tras ataque químico con Nital 5%.....	80
Figura 17. Identificación mediante SEM-EDX de los carbonitruros de Ti (a y c) y los carburos de Nb-Ti (a y b), y apariencia de varios carbonitruros de Ti observados mediante microscopía óptica en una muestra previamente atacada con 5% Nital (d) en el acero TiNbMo.	81
Figura 18. Esquema de los tratamientos de ataque térmico llevados a cabo en el dilatómetro (a), resultados del tamaño de grano austenítico previo en función de la temperatura de austenización (b) y análisis SEM-EDX de un precipitado de Nb-Ti tras una austenización a 1100 °C (c y d).....	84
Figura 19. Esquema de los tratamientos CCT (a) y con parada isotérmica (b) llevados a cabo en los aceros diseñados.	90

Figura 20. Diagrama CCT (a), microestructuras observadas mediante SEM de las muestras enfriadas a 1 °C/s (b), 5 °C/s (c), 10 °C/s (d), 25 °C/s (e) y 100 °C/s (f) y evolución de las durezas de las muestras (g) del acero TiNb.....	93
Figura 21. Diagrama CCT (a), microestructuras observadas mediante SEM de las muestras enfriadas a 1 °C/s (b), 5 °C/s (c), 10 °C/s (d), 25 °C/s (e) y 100 °C/s (f) y evolución de las durezas de las muestras (g) del acero TiNbMo.	94
Figura 22. Diagrama CCT (a), microestructuras observadas mediante SEM de las muestras enfriadas a 1 °C/s (b), 5 °C/s (c), 10 °C/s (d), 25 °C/s (e) y 100 °C/s (f) y evolución de las durezas de las muestras (g) en el acero TiNbMoV.....	95
Figura 23. Curvas dilatómetricas (a) y sus correspondientes micrografías ópticas de muestras tratadas isotérmicamente a 610 °C (b) y 590 °C (c) durante 20 min y posterior temple, micrografías SEM de muestras tratadas isotérmicamente a 575 °C (d), 550 °C (e) y 500 °C (f), durante 20 min y posterior temple, y evolución de las durezas obtenidas (g) en el acero TiNb. Las flechas rojas señalan una posible identificación de ferrita poligonal y/o quasipoligonal, las flechas azules señalan la bainita.	98
Figura 24. Curvas dilatómetricas (a) y sus correspondientes micrografías ópticas de muestras tratadas isotérmicamente a 610 °C (b) y 590 °C (c) durante 20 min y posterior temple, micrografías SEM de muestras tratadas isotérmicamente a 575 °C (d), 550 °C (e) y 500 °C (f), durante 20 min y posterior temple, y evolución de las durezas obtenidas (g) en el acero TiNbMo.....	99
Figura 25. Curvas dilatómetricas (a) y sus correspondientes micrografías ópticas de muestras tratadas isotérmicamente a 610 °C (b) y 565 °C (c) durante 20 min y posterior temple, micrografías SEM de muestras tratadas isotérmicamente a 550 °C (d), 525 °C (e) y 500 °C (f), durante 20 min y posterior temple, y evolución de las durezas obtenidas (g) en el acero TiNbMoV.....	100
Figura 26. Curva T_o' teórica calculada mediante Thermocalc® para los aceros TiNb, TiNbMo y TiNbMoV.	102
Figura 27. Esquema de los tratamientos de temple y enfriamiento continuo llevados a cabo en el acero TiNbMoV con las temperaturas críticas B_s y M_s obtenidas tras los tratamientos CCT y de mantenimiento isotérmico marcadas mediante líneas discontinuas (a) y sus correspondientes curvas dilatómetricas de enfriamiento tras el temple inicial a 590 °C (b).....	105
Figura 28. Diagrama CCT de los tratamientos de temple y enfriamiento continuo llevados a cabo en el acero TiNbMoV (a) y sus correspondientes micrografías para un	

enfriamiento a 0.25 °C/s (b), 0.5 °C/s (c), 1 °C/s (d), 1.5 °C/s (e) y 2 °C/s (f). Las flechas de colores señalan a los diferentes tipos de M/A clasificados en función de su morfología y tamaño: grandes granos (morada), bloques groseros (azul), pequeños granos (verde) y láminas cortas y largas (amarillo).....	106
Figura 29. Esquema de los diferentes tipos de M/A observados en las muestras bainíticas tras los tratamientos de temple y enfriamiento continuo en el acero TiNbMoV mostrados en la Figura 26.	107
Figura 30. Clasificación final de las medidas de área y relación de aspecto de 1500 partículas de M/A mediante el algoritmo K-means en 4 grupos con sus correspondientes centroides (a) y representación de los datos de acuerdo a una velocidad de enfriamiento de 0.25 °C/s (b), 0.5 °C/s (b), 1 °C/s (b), 1.5 °C/s (b) y 2 °C/s en el acero TiNbMoV..	110
Figura 31. Imagen de SEM, mapa IPF, mapa de fases y mapa Kernel de un bloque de M/A (a, b, c y d), granos pequeños de M/A (e, f, g, h) y láminas de M/A (i, j, k, l). Las flechas rojas señalan granos o láminas compuestos principalmente de austenita, las flechas marrones granos o láminas compuestos principalmente de martensita.	112
Figura 32. Porcentaje en volumen de austenita en función del área para cada tipo de constituyente M/A.	114
Figura 33. Mapa IPF y su correspondiente microestructura observada mediante SEM de la muestra enfriada a 0.25 °C/s (a y b) y la muestra enfriada a 1.5 °C/s (c y d).	115
Figura 34. Zona recortada del mapa Kernel y su correspondiente microestructura observada mediante SEM de la muestra enfriada a 0.25 °C/s (a y b) y la muestra enfriada a 1.5 °C/s (b y c).	116
Figura 35. Reconstrucción del tamaño de grano austenítico previo de los mapas EBSD de bainita granular (a) y bainita laja (b). Las líneas rojas representan maclas de granos austeníticos previos.....	117
Figura 36. Longitud de límite por unidad de área (m^{-1}) en función del ángulo de desorientación ($^{\circ}$) para la condición de bainita granular (azul) y bainita laja (amarillo).	120
Figura 37. Frecuencia relativa del número de variantes dominantes dentro del grano austenítico previo (a) y frecuencia relativa del área de la variante más dominante dentro del grano austenítico previo para la bainita granular (azul) y la bainita laja (amarillo).	121

Figura 38. Área de extracción de las lamelas de TEM, microestructura de la correspondiente zona observada mediante TEM y patrones de difracción de la ferrita bainítica en la bainita granular (a, c, e, g) y la bainita laja (b, d, f, h).	124
Figura 39. Micrografías de SEM de las microestructuras bainíticas obtenidas tras la realización de los tratamientos isotérmicos llevado a cabo en el acero TiNbMoV en la sección 8, a una temperatura de 565 °C (a), 550 °C (b), 525 °C (c), 500 °C (d). Las flechas de colores señalan a los diferentes tipos de M/A clasificados en función de su morfología y tamaño: bloques groseros (azul), pequeños granos (verde) y láminas cortas y largas (amarillo). Las grandes zonas martensíticas sin transformar se identifican en las imágenes.	126
Figura 40. Tratamientos isotérmicos realizados en el acero TiNbMoV utilizando dos condiciones de austenización (1100 °C y 1250 °C) y posterior mantenimiento isotérmico a 500 °C durante 5, 20, 60, 120, 180 y 300 min. La temperatura de disolución teórica de los carburos de Nb-Ti y los V-Mo calculada mediante Thermocalc® se muestra con líneas discontinuas.	129
Figura 41. Evolución de las durezas Vickers (10 kg) en función del tiempo de tratamiento isotérmico a 500 °C para la condición de austenización de 1100 °C (negro) y 1250 °C (gris).	130
Figura 42. Microestructuras observadas mediante SEM de las muestras austenizadas a 1100 °C y sometidas a un tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 min (a), 20 min (c), 60 min (d), 180 min (g) y 300 min (i), y de las muestras austenizadas a 1250 °C y sometidas a un tratamiento isotérmico a 500 °C durante 20 min (b y d), 60 min (f), 180 min (h) y 300 min (j) junto con la cantidad de austenita medida mediante XRD.	132
Figura 43. Micrografías de SEM que revelan la presencia de láminas (flecha amarilla) y granos pequeños (flecha verde) de M/A de la muestra austenizada a 1100 °C y sometida a un tratamiento isotérmico a 500 °C 300 min (a), y de la muestra austenizada a 1250 °C y sometida a un tratamiento isotérmico a 500 °C durante 300 min (b).	133
Figura 44. Micrografías de TEM y patrón de difracción correspondiente realizado a la lámina de M/A señalada mediante el círculo rojo en las muestras tratadas a 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 minutos (a, b) y durante 180 minutos (c, d).	137
Figura 45. Micrografía de TEM (a), HR-TEM de la marcada con el cuadrado rojo (b) y mapas EDX de la zona del Ti (c), Nb (d), V (e) y Mo (f) en la muestra austenizada a 1100 °C y posterior tratamiento térmico a 500 °C durante 180 minutos.	138

Figura 46. Micrografía de TEM (a), HR-TEM de la marcada con el cuadrado rojo (b) y mapas EDX de la zona del Ti (c), Nb (d), V (e) y Mo (f) en la muestra austenizada a 1250 °C y posterior tratamiento térmico a 500 °C durante 180 minutos.	139
Figura 47. Puntas atómicas de APT con isoconcentraciones del 1% del C (a), V (b) y Mo (c), y del 0.4% del Nb (d), y la correspondiente función de distribución radial del C de la punta (e) para la condición de austenización a 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 minutos.....	141
Figura 48. Puntas atómicas de APT con isoconcentraciones del 1% del C (a), V (b), Mo (c) y del 0.4% del Nb (d), y la correspondiente distribución radial del C de la punta (e) para la muestra tratada a 1250 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 20 minutos.	141
Figura 49. Puntas atómicas de APT con isoconcentraciones del 1% del C (a), V (b), Mo (c) y del 0.4% del Nb (d), y la correspondiente distribución radial del C de la punta (e) para la muestra tratada a 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 180 minutos.	142
Figura 50. Puntas atómicas de APT con isoconcentraciones del 1% del C (a), V (b), Mo (c) y del 0.4% del Nb (d), y la correspondiente distribución radial del C de la punta (e) para la muestra tratada a 1250 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 180 minutos.	143
Figura 51. Valores del área bajo la curva de cada elemento de la función de distribución radial del C para cada punta analizada (cada color representa una punta) en la condición de austenización de 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 minutos (a) y 180 minutos (b), y para la condición de austenización de 1250 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 20 minutos (c) y 180 minutos (d).....	144

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Esquema de las nomenclaturas utilizadas para diferentes clasificaciones de microestructuras bainíticas y equivalencias entre ambas.	46
Tabla 2. Composición química diseñada y obtenida de los aceros a estudiar (% en peso).	55
Tabla 3. Temperaturas críticas y de disolución de los diferentes carburos obtenidas tras los cálculos termodinámicos realizados con Thermocalc®, y temperaturas Bs y Ms obtenidas mediante MUCG83 para cada una de las aleaciones diseñadas.....	79
Tabla 4. Temperatura de inicio (T_s) y final (T_f) de transformación, porcentaje en volumen (Vol.%), área promedio (S) y relación de aspecto (AR) promedio del constituyente M/A, porcentaje en volumen de los granos grandes de M/A, y porcentaje en volumen de austenita retenida (RA) calculada mediante XRD en función de la velocidad de enfriamiento (C.R.).....	108
Tabla 5. Relación de orientación entre la austenita previa y la ferrita bainítica para la bainita granular y la bainita laja, ángulo de desorientación entre la relación de orientación de ambas, y ángulo de desorientación entre la relación de orientación de cada una de ellas con las relaciones de orientación teóricas más típicas de aceros, i.e. Nishiyama–Wassermann’s (NW), Kurdjumov-Sachs’ (KS), Greninger-Troiano’s (GT) y Pitsch’s (P).	118
Tabla 6. Paralelismos de planos y direcciones asociados con cada una de las variantes (V_i) de acuerdo a la relación teórica de GT, donde las variantes están agrupadas en bloques (B_i), y en paquetes (P_i). La tabla incluye el ángulo de desorientación con respecto a la variante 1 (V_1).	119

LISTA DE SIGLAS Y ABREVIATURAS

ΔG_N	Fuerza impulsora crítica de nucleación bainítica
$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$	Fuerza impulsora del sistema
$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha}$	Fuerza impulsora de nucleación en condiciones de paraequilibrio
a_γ	Parámetro de red de la FCC
a.e.c	Antes de la Era Común
A_{e1}	Temperatura de final de transformación de austenita a ferrita en condiciones de equilibrio
A_{e3}	Temperatura de comienzo de transformación de austenita a ferrita en condiciones de equilibrio
Al	Aluminio
APT	Topografía de sonda atómica (del inglés, "Atom Probe Tomography")
AR	Relación de aspecto
B	Boro
b	Vector de Burguers
B_1	Ferrita acicular con precipitación dentro de las lajas
B_2	Ferrita acicular con partículas o láminas entre las lajas
B_3	Ferrita acicular con constituyente en forma de islas
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo (del inglés "Body-Centered Cubic")
BCT	Tetragonal centrada en el cuerpo (del inglés "Body-Centered Tetragonal")
BI	Ferrita bainítica libre de carburos por láminas de austenita o martensita
B_i	Bloque cristalográfica
BII	Ferrita bainítica libre de carburos separadas por láminas de cementita
BIII	Ferrita bainítica con carburos dentro de las lajas y láminas de cementita entre lajas
BOFs	Horno de oxígeno básico (del inglés "Basic Oxygen Furnance")
B_s	Temperatura de inicio de transformación bainítica

C	Carbono
C.R.	Velocidad de enfriamiento (del inglés, "Cooling Rate")
CCT	Tratamientos de enfriamiento continuo (del inglés, "Continuous Cooling Treatments")
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
d	Tamaño de grano
D _{eq}	Diámetro equivalente del tamaño de grano austenítico previo
EAFs	Horno de Arco Eléctrico (del inglés "Electric Arc Furnance")
EBSD	difracción de electrones retrodispersados (del inglés "Electron Backscatter Diffraction")
EDX	Espectroscopia de rayos X (del inglés "Energy Dispersive X-ray spectroscopy")
F	Fuerza de resistencia de una partícula al movimiento de una dislocación
FCC	Cúbica centrada en las caras (del inglés "Face-Centered Cubic")
Fe	Hierro
FEG	Caños de emisión de campo (del inglés "Field Emission Gun")
FIB	Sistema de iones focalizados (del inglés "Focused Ion Beam")
G _{SB}	Energía de deformación asociada a la transformación bainítica
GT	Greninger-Troiano
H	Hidrógeno
HSLA	Aceros de alta resistencia y de baja aleación (del inglés "High Strength Low Alloy")
IPF	Figura de polo inversa (del inglés "Inverse Pole Figure")
KS	Kurdjumov-Sachs
k _y	Coefficiente de refuerzo
M/A	Martensita/Austenita

m/n	Relación masa/carga de un ión
Mn	Manganeso
Mo	Molibdeno
M _S	Temperatura de inicio de transformación martensítica
Nb	Niobio
NbTi	Designación del acero bainítico bajo en carbono aleado con Nb y Ti
NbTiMo	Designación del acero bainítico bajo en carbono aleado con Nb, Ti y Mo
NbTiMoV	Designación del acero bainítico bajo en carbono aleado con Nb, Ti, Mo y V
Ni	Níquel
NW	Nishiyama–Wassermann
P	Pitsch
P _i	Paquete cristalográfico
RA	Austenita retenida
RDF	Función de distribución radial (del inglés, "Radial Distribution Fuction")
S	Área promedio del constituyente M/A
SEM	Microscopía electrónica de barrido (del inglés "Scanning Electron Microscopy")
Si	Silicio
STEM	Microscopía electrónica de transmisión y barrido (del inglés "Scanning Electron Microscopy")
T	Tensión generada entre una partícula y una dislocación
t	Tiempo de vuelo
T ₀	Línea que representa las temperaturas para el cual las energías libres de austenita y ferrita son iguales en función del contenido en C
T ₀ '	Línea que representa las temperaturas para el cual las energías libres de austenita y ferrita son iguales en función del contenido en C teniendo en cuenta la G _{SB}
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (del inglés "Transmission Electron Microscopy")

T_f	Temperatura de final de transformación
T_k	Temperatura en Kelvin
T_s	Temperatura de inicio de transformación
V	Vanadio
V_{fp}	Fracción en volumen de partículas
V_i	Variante cristalográfica
Vol	Voltaje de aceleración de los iones
Vol%	Porcentaje en volumen
x	Diámetro de partículas
XRD	Difracción de rayos X (del inglés “X-Ray Diffraction”)
z	distancia de la fuente de ionización al detector de APT
α	Ferrita
α_b	Ferrita bainítica
β	Constante
γ	Austenita
Θ	Ángulo entre la Fuerza de resistencia y la Tensión generada entre una partícula y una dislocación
ρ	Densidad de dislocaciones
σ_{dis}	Endurecimiento por dislocaciones
σ_{fe}	Resistencia intrínseca de la red cristalina del Fe
σ_{fs}	Endurecimiento por fase secundaria
σ_{gs}	Endurecimiento por tamaño de grano
σ_{ppt}	Endurecimiento por precipitación
σ_{ss}	Endurecimiento por solución sólida
σ_y	Límite elástico

1. RESUMEN

Los aceros bainíticos bajos en carbono (C) son una opción interesante en aquellas aplicaciones donde se requiere de una alta resistencia y tenacidad, una buena soldabilidad y formabilidad, y una baja temperatura de transición dúctil-frágil. En los últimos años, existe un interés en desarrollar nuevas composiciones que proporcionen una combinación de propiedades industrialmente interesantes a un precio competitivo. Las investigaciones realizadas sobre este tipo de aceros se han focalizado especialmente en el efecto que tiene una gran variedad de efectos aleantes en la microestructura final de la pieza. Sin embargo, todavía existen muchas incógnitas que resolver.

Las microestructuras bainíticas bajas en C son microestructuras complejas, compuestas por dos o más fases cuya naturaleza, morfología y tamaño puede variar significativamente en función de la composición química y los parámetros del procesado. Tal complejidad ha llevado a diferentes propuestas de clasificación de morfologías bainíticas. No obstante, existen todavía ciertas discrepancias a la hora de definir alguna de estas morfologías bainíticas y su mecanismo de transformación, como es el caso de la conocida como bainita granular.

En cuanto a los mecanismos de endurecimiento de las microestructuras bainíticas bajas en C, los esfuerzos en los últimos años se han centrado en incrementar la resistencia mediante diferentes mecanismos. En el caso del endurecimiento por precipitación de carburos, es habitual llevar a cabo un tratamiento térmico de revenido para promover la precipitación, aunque esto supone un sobrecoste asociado al necesario incremento de temperatura para realizar el tratamiento. En este contexto, no se ha estudiado en profundidad una posible precipitación de carburos en la ferrita bainítica durante la etapa de bobinado, es decir, sin necesidad de un calentamiento posterior.

Para dar respuesta a estas preguntas, en esta tesis se han diseñado tres aceros bainíticos bajos en C. Los aceros contienen diferentes cantidades de Molibdeno (Mo) y Vanadio (V), con el objetivo de estudiar su efecto sobre las transformaciones de fase y, especialmente, sobre una posible precipitación de carburos dentro de las lajas ferrítico bainíticas. Tras la fabricación de los aceros, se ha realizado un estudio del estado de precipitación inicial y de la influencia de la temperatura de austenización. Seleccionada una temperatura de austenización, se ha realizado un estudio de las temperaturas críticas de transformación utilizando tratamientos de enfriamiento continuo y tratamientos

isotérmicos. Con el objetivo de identificar las diferencias y similitudes entre la bainita granular y la bainita laja, se ha propuesto un nuevo tratamiento de temple y enfriamiento continuo en uno de los aceros diseñados que permite evitar la formación de cualquier transformación previa a la bainita y un posterior enfriamiento lento para estudiar de manera precisa la bainita granular y la bainita laja. El estudio detallado de la matriz ferrítica y el constituyente Martensita/austenita (M/A) presente en ambas microestructuras mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD, del inglés “Electron Backscatter Diffraction”), microscopía electrónica de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés “Transmission Electron Microscopy”) y microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés “Scanning Electron Microscopy”) ha mostrado que ambas matrices poseen la misma jerarquía cristalográfica, por lo que ambas microestructuras se rigen por el mismo mecanismo de transformación que la bainita convencional.

Por último, con el objetivo de explorar la precipitación de carburos dentro de la laja ferrítica, se ha llevado a cabo un estudio de la evolución de la distribución de los elementos aleantes dentro de las lajas de microestructuras bainíticas durante mantenimientos isotérmicos. Los resultados obtenidos mediante tomografía de sonda atómica (APT, del inglés Atom Probe Tomography) han mostrado una evolución de los elementos aleantes dentro de la placa, especialmente los elementos formadores de carburos como el V, Mo y Nb, que tienden a agruparse con el C dentro de la laja. La agrupación de tales elementos se ha asociado con un leve endurecimiento de la microestructura. No obstante, los resultados obtenidos mediante TEM indican que tal agrupamiento no puede considerarse un carburo debido a su falta de estructura cristalina. Los resultados han permitido concluir que los elementos formadores de carburos, especialmente aquellos con temperaturas de disolución relativamente bajas en el campo austenítico, como el V o el Mo, podrían utilizarse en nuevas aleaciones como elementos promotores de agrupaciones precursoras de carburos dentro de la laja ferrítico bainítica para un endurecimiento extra durante la etapa de bobinado sin la necesidad de una posterior etapa de revenido.

2. SUMMARY

Low carbon bainitic steels are an interesting option in those applications where high strength and toughness, good weldability and formability, and a low ductile-brittle transition temperature are required. Despite the high number of steel products offered by the steel market, the industry keeps requiring new compositions which provide a combination of industrially interesting properties at a competitive price. Research carried out on low carbon bainitic steels have focused especially on the effect of a wide variety of alloying effects on the final microstructure of the product. However, there are still many questions to answer.

Low-carbon bainitic microstructures are complex microstructures, composed of two or more phases whose nature, morphology and size can vary significantly depending on the chemical composition and the processing parameters. Such complexity has led to different versions of the classification of bainitic morphologies. However, there are still discrepancies when it comes to defining some of these bainite morphologies and their transformation mechanism, as it is the case of granular bainite.

Regarding the strengthening mechanisms of low-carbon bainitic microstructures, efforts have focused on increasing the strengthening through different mechanisms. In the case of precipitation strengthening, it is usual to perform a tempering treatment to promote precipitation, although this represents an extra cost associated with the temperature increase to carry out the treatment. In this context, precipitation of carbides within bainitic ferrite during the coiling stage, i.e., without the need for subsequent tempering, has not been deeply studied.

To answer these questions, in this thesis project, three low-carbon bainitic steels have been designed. The steels contain different amounts of Mo and V, with the goal of studying their effect on phase transformations and, especially, on the precipitation of carbides within the ferritic bainitic laths. After their manufacturing, a study of the state of initial precipitation has been carried out. Besides, the influence of the austenitization temperature on carbides dissolution and austenite grain size has been assessed. Once an austenitization temperature was chosen, a study of the critical transformation temperatures has been carried out using continuous cooling and isothermal treatments. To identify the differences and similarities between granular bainite and lath-like bainite, a new quenching and continuous cooling treatment has been proposed to study bainite

morphologies obtained during the continuous cooling treatments, while avoiding any phase transformation prior to the bainite transformation. The results have shown that both ferrite matrices have the same crystallographic hierarchy, so both microstructures are governed by the same transformation mechanism as conventional bainite.

Finally, to explore carbide precipitation within bainitic ferrite laths, a study of the evolution of the distribution of alloying elements within the bainitic ferrite during isothermal maintenance has been carried out. APT results have shown an evolution of the alloying elements within the laths, especially the carbide-forming elements such as V, Mo and Nb, which form clusters with C. The formation of these clusters has been associated with a slight hardening of the microstructure. However, TEM results indicate that such clusters cannot be considered as carbides due to its lack of crystalline structure. These results have allowed to conclude that the carbide-forming elements, especially those with relatively low dissolution temperatures in the austenitic field, such as V or Mo, could be used in new alloys to promote their clustering with C within the bainitic ferrite laths and get an extra hardening during the coiling step without additional an heat treatment.

3. INTRODUCCIÓN

3.1 Una breve introducción al acero y sus transformaciones de fase

Se conoce como acero a toda aquella aleación base hierro (Fe) aleada con carbono (C) hasta un máximo de 2.14% en peso. El acero habitualmente suele contener, además, diferentes cantidades de elementos aleantes. Por otro lado, un acero no solo está definido por su composición química, también por su procesado; es decir, el proceso de fabricación y los posterior/es tratamiento/s térmicos y/o mecánicos empleados. Un acero con una determinada composición química y un determinado procesado tendrá una determinada microestructura, cuyas características son las que condicionan las propiedades de la pieza final. Actualmente, el acero es uno de los materiales más utilizados e importantes del mundo. En el año 2021, de acuerdo con los datos publicados por la asociación mundial del acero, se produjeron en el mundo 1950 millones de toneladas de acero en crudo. Entre las principales razones de su gran importancia, se encuentran su enorme uso en aplicaciones estructurales, su reducido precio debido a la abundancia de Fe en la atmosfera terrestre (el cuarto más común detrás del O, Si y Al), su bajo coste de producción, su alta reciclabilidad (100% reciclable sin perder calidad en el proceso), y el gran abanico de propiedades disponible en función del tipo de acero (existen unos 3500 grados de acero comercial en uso hoy en día, el 75% de los cuales no existía hace 20 años) [1].

El origen del acero está ligado al origen del tratamiento de las menas de Fe mediante fundición y forja. Los primeros hallazgos de trabajo con Fe fundido se encuentran en la India actual y datan del año 1800 a.e.c (Antes de la Era Común). El imperio hitita de Anatolia comenzó a tratar el Fe mediante fundición en el año 1250 a.e.c, pero no fue hasta la caída del imperio hacia 1200 a.e.c que algunas de sus tribus se esparcieron por Europa y Asia llevando consigo el conocimiento del tratamiento del Fe y dando comienzo a la edad del Fe [2]. Dado que la fundición de Fe se realizaba en hornos de carbón, es inevitable que algunos de estos herreros de la antigüedad relacionaran algunos parámetros del proceso con las propiedades de la pieza final, tales como un mayor tiempo de tratamiento dentro del horno con una mayor resistencia final de la pieza, o el efecto beneficioso de la acción repetida de calentar y golpear la pieza. Aunque no eran conscientes de ello, el endurecimiento que obtenían se debía a la carburación del Fe por la presencia del carbón del horno, lo que daba lugar a una aleación Fe-C. Con el paso de

los años, se perfeccionó la técnica y se descubrieron nuevas técnicas de procesado. Un descubrimiento arqueológico en Chipre, permitió conocer que el proceso de endurecimiento del acero mediante temple ya se utilizaba para la fabricación de cuchillos en el año 1100 a.e.c [3]. Estos avances se basaban en la experiencia empírica que se iba transmitiendo de generación en generación. Así pues, la calidad final de la pieza podía ser muy diferente en función de la experiencia y conocimiento del herrero. Merecen especial mención los herreros de la India del siglo III a.e.c, cuyo procedimiento de fabricación daba lugar al conocido como acero wootz, un acero de una muy alta calidad, que sigue siendo hoy en día muy admirado, y que se utilizaba entre otras cosas para la fabricación de las legendarias espadas de Damasco [4]. El acero se fue convirtiendo poco a poco en un material importante para los imperios de la época por su ventaja militar, asociada a la calidad de las espadas y armaduras. Además, también se implementó su uso en herramientas cotidianas como hachas, sierras o cinceles, mejorando su durabilidad y eficiencia. Sin embargo, la fabricación de acero se mantuvo a escalas relativamente pequeñas debido a que el proceso de fabricación era largo, caro, y se requería de herreros con gran experiencia.

Los métodos para fabricar acero de manera más rápida y masiva progresaron lentamente. La tecnología de fusión en alto horno no llegó a Europa hasta el siglo XVII (aunque ya se conocía en Asia desde el siglo XII). La revolución Industrial del siglo XVIII permitió el remplazo de la madera por el Fe como material de construcción. La demanda de acero se incrementó, aunque debido a su alto precio y largos tiempos de fabricación se utilizaba solo en aplicaciones de alta exigencia. Durante esta etapa, se inventaron nuevas tecnologías de fabricación. En 1740, Benjamin Huntsmans introduce la tecnología de fabricación de acero mediante calentamiento en crisol, que aceleró considerablemente los tiempos de fabricación y la calidad del producto final [5]. En 1784, Henry Cort introdujo mejoras en el proceso de fabricación de acero, entre ellas, añadió una etapa de laminado [6]. Sin embargo, no fue hasta la década de 1850 que se dio comienzo la producción en masa de acero. Los logros más significativos fueron la introducción del proceso Bessemer en 1856 [7], que permitió la producción de acero de manera rápida, barata y en grandes cantidades, y la tecnología de proceso de hogar abierto Siemens-Martin [8], que permitía un mejor control de la temperatura. Debido a estos últimos avances, el acero empezó a sustituir al Fe como material de construcción principal. A comienzos del siglo XX, la industria del acero era la más importante del mundo.

Durante el siglo XX, los nuevos descubrimientos científicos y la necesidad de aceros con mejores prestaciones promovieron el desarrollo de nuevos aceros con nuevas composiciones químicas. Entre ellos, destaca el descubrimiento de los aceros inoxidables en 1912 por Benno Strauss y Eduard Maurer [9], así como la irrupción de los aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA, del inglés "High Strength Low Alloy") en la década de 1960 [10]. Dos nuevos métodos de fabricación irrumpieron en la mitad del siglo XX, el proceso de producción mediante horno de oxígeno básico (BOFs, del inglés "Basic Oxygen Furnance"), que reemplaza el aire utilizado para eliminar el exceso de C en el proceso Bessemer por oxígeno, y el horno de arco eléctrico (EAFs, del inglés "Electric Arc Furnance"), que utiliza electricidad para fundir chatarra y fabricar acero [11,12]. El proceso mediante BOF redujo mucho los tiempos de fabricación, por lo que fue el más implementado de los dos en los primeros años. Sin embargo, el EAFs ganó importancia a final de la década de 1960, cuando se incrementó enormemente la cantidad de chatarra disponible proveniente de viejos productos de acero. Junto a los nuevos métodos de producción de acero, se desarrollaron también nuevos métodos de colada y tratamiento en caliente. Hasta los años 50, el acero fabricado se colaba en grandes lingotes que posteriormente eran laminados o mecanizados en formas más pequeñas. A partir de los años 50, se implementó el proceso de colada continua, que consiste en introducir continuamente acero líquido en un molde que produce una hebra continua de acero que posteriormente se corta en planchas, mucho más finas que los lingotes, y, por lo tanto, más fáciles de tratar [13]. Junto con el proceso de colada continua, se desarrollaron procesos para reducir el espesor de las planchas, como el laminado en caliente, que reduce el espesor de la plancha mediante deformación con rodillos. Muchos otros métodos de procesado del acero que se aplican actualmente se fueron implementando, tales como la deformación en frío, tratamientos posteriores de revenido o el galvanizado de las piezas.

Desde finales de los 50 años hasta nuestros días los procesos de fabricación y procesado de acero han experimentaron una enorme evolución. Se implementaron nuevas tecnologías con el objetivo de producir aceros con una amplia combinación de buenas propiedades mecánicas, adaptadas para cada aplicación, a un precio competitivo y reduciendo la huella de C asociada al proceso de fabricación. En los últimos años, cabe destacar la reciente irrupción de la fabricación de piezas de acero mediante técnicas de fabricación aditiva, donde las piezas finales son impresas mediante la fusión y

solidificación de varias capas de polvo y/o cable de acero utilizando diferentes tecnologías [14].

A pesar de que a finales del siglo XIX el acero era uno de los materiales más utilizados del mundo, no se conocía apenas nada de su estructura atómica ni naturaleza química. No es hasta finales del siglo XIX y principios del XX cuando, debido a los grandes avances científicos de la época, se empieza a conocer. La primera persona en observar un acero bajo un microscopio y describir su microestructura (más concretamente, una microestructura perlítica) fue Henry Clifton Sorby en 1886, que observó una serie de placas paralelas que denominó “constituyente perlítico”, debido a que bajo el microscopio óptico observaba reflejos nacarados similares a los de las perlas [15]. Los avances científicos de la época, especialmente aquellos realizados en el campo de la termodinámica por Josiah Willard Gibbs entre 1874 y 1878 [16], sentaron las bases para la definición de las fases cristalinas observadas en aceros y sus transformaciones de fase en estado sólido. Como resultado, en 1900 Roozeboom utilizó la regla de fases de Gibbs para reformular, de manera bastante precisa, el primer diagrama Fe-C [17]. La invención de la difracción de rayos X (XRD, del inglés “X-Ray Diffraction”) en 1912 por Max von Laue y su posterior aplicación a los aceros en la década de 1920 permitió conocer las características cristalinas de la ferrita, la austenita y carburos, así como redefinir algunos conceptos de acuerdo a los nuevos resultados obtenidos, dando lugar a nuevas teorías y planteando nuevas preguntas [18]. En 1946, Zener publica una serie de importantes artículos científicos sobre el equilibrio de fases en aceros y las cinéticas de descomposición de la austenita [19,20]. Zener describió la descomposición de la austenita en las diferentes transformaciones de fase de acuerdo a principios fundamentales físicos y se considera un antes y un después en el campo de la metalúrgica física.

La posterior caracterización de metales mediante microscopía electrónica de transmisión en los años 50, así como la creciente coalescencia de ideas en el campo de la física del estado sólido en la década de los 60, sentaron las bases de las principales áreas de las transformaciones de fase, i.e., termodinámica, cristalografía, defectos, difusión, nucleación y crecimiento. Durante la década de los 70, estas teorías se aplicaron junto con la teoría de interacción de defectos cristalinos y su relación con la resistencia y ductilidad para producir aceros con mejores prestaciones [18]. Desde la década de los 70, estas bases se han seguido aplicando, validando y sistematizando en bases de datos termodinámicas. Sin embargo, a pesar de la gran información disponible actualmente,

todavía quedan muchas preguntas y fenómenos por explicar. La complejidad de las microestructuras reales continúa desafiando el entendimiento actual de las transformaciones fase en estado sólido. La amplia variedad de composiciones químicas y nuevas posibilidades de procesado del acero, plantea nuevas preguntas sobre la interacción de los diferentes elementos aleantes y el efecto de diferentes parámetros del procesado, como la deformación o la velocidad de enfriamiento, en las transformaciones de fase. Por otro lado, los mecanismos que rigen la nucleación y el crecimiento de algunas fases se encuentran todavía en proceso de ser adecuadamente explicados y son tema de discusión en la bibliografía actual. En este sentido, el campo de las transformaciones de fase es todavía un campo joven que despierta la curiosidad y la creatividad de los científicos del campo de la metalurgia física actual.

3.2 Generalidades de aceros bainíticos bajos en C

Los aceros bainíticos bajos en C son un tipo de acero HSLA (Alta Resistencia y Baja Aleación, de sus siglas en inglés “High Strength Low Alloy”) que proporcionan altos niveles de resistencia, tenacidad y formabilidad, manteniendo buenos niveles de soldabilidad y bajas temperaturas de transición dúctil-frágil [10,21–26]. Para obtener tales propiedades, se añade un contenido en C relativamente bajo, con un rango que varía entre 0.01% y un 0.1% en peso, en función de los requerimientos finales. El C no es, por lo tanto, el principal medio para aumentar la resistencia. La alta resistencia se consigue promoviendo una microestructura con una alta densidad de fronteras cristalinas y dislocaciones, como la bainita. Para conseguir una microestructura bainítica manteniendo bajos niveles de C, se utilizan algunos elementos aleantes, como el Mn, B o Mo, entre otros, que ayudan a evitar (retrasan su nucleación) la formación de fases difusionales, previas a la transformación bainítica, durante el enfriamiento. Además, es común añadir otros elementos aleantes para proporcionar una mayor resistencia mediante endurecimiento por solución sólida, refinamiento de la microestructura y/o el endurecimiento por precipitación.

3.2.1 Composición química

Desde la aparición de los primeros aceros bainíticos bajos en C en la década de 1960 [27], se han investigado y propuesto numerosas composiciones químicas, haciendo especial hincapié al efecto individual y/o conjunto de los elementos aleantes en la microestructura final [10,28]. Por esta razón, hoy en día está disponible una gran cantidad de información

respecto al efectos de los elementos aleantes más comunes y su efecto en la microestructura final en los aceros HSLA. A continuación, se resume el efecto de los elementos aleantes más habituales.

Carbono (C)

Como se ha comentado previamente, el rango de C varía entre un 0.01% y un 0.1% en peso, en función de la aplicación [29,30]. Normalmente un mayor contenido en C tiene el objetivo de incrementar la resistencia final de la pieza, a costa de una reducción de la soldabilidad y una mayor temperatura de transición dúctil-frágil [31,32]. El C incrementa la resistencia de la microestructura a través de tres mecanismos diferentes de endurecimiento: Por solución sólida, por formación de carburos y por favorecer la estabilización de la austenita y, por lo tanto, promover microestructuras martensíticas o bainíticas, e incrementar la cantidad de constituyente M/A en estas últimas. Para alcanzar altos niveles de resistencia utilizando un menor contenido en C, debe incrementarse la cantidad de elementos aleantes del acero, lo que supone un mayor coste [33].

Silicio (Si)

El Si es uno de los elementos más utilizados como aleante en aceros HSLA. Es el principal elemento endurecedor por solución sólida de la ferrita [34]. Además, se utiliza como desoxidante durante el proceso de fabricación en el metal fundido [35]. Un alto contenido en Si induce una reducción de la cinética de formación de la cementita y, por lo tanto, retrasa la descomposición de la austenita en ferrita y cementita [36]. Por otro lado, el exceso de Si disminuye la soldabilidad de la pieza y aumenta la temperatura de transición dúctil-frágil [37]. Además, resulta perjudicial en aquellos productos destinados a un tratamiento de galvanizado, ya que el exceso de Si provoca una cascarilla en la pieza que dificulta su tratamiento [38]. Debido a ello, el contenido en Si suele fijarse entre un 0.1% y un 0.3% en peso, aunque también se han propuesto composiciones en Si de hasta un 0.5% en peso.

Manganeso (Mn)

El Mn es un elemento fundamental para promover microestructuras bainíticas con un excelente balance de alta resistencia y baja temperatura de transición dúctil-frágil [39]. El Mn incrementa la templeabilidad de la pieza y es un importante estabilizador de la austenita [40], lo que retrasa las cinéticas de las transformaciones de fase (especialmente

de las reconstructivas) y, por lo tanto, permite un mayor control de las mismas durante el procesado del acero. Además, es un importante endurecedor de la ferrita por solución sólida [41]. Un exceso de Mn también puede ser perjudicial debido a un aumento excesivo de la templabilidad (que reduce la soldabilidad de la pieza), y también podría producirse segregación de Mn durante la colada continua del acero [31,42]. El rango de composición en Mn de los aceros bainíticos bajos en C suele variar entre un 1.3% y un 2% en peso, aunque en algunos casos se han propuesto composiciones con contenidos en Mn algo mayores del 2% en peso.

Aluminio (Al)

El Al es un elemento que se utiliza principalmente como desoxidante durante el proceso de fabricación del material fundido [43]. También proporciona un extra de resistencia mediante solución sólida [44]. En los últimos años, se está explorando la posibilidad de reemplazar el Si por Al como elemento supresor de la precipitación de la cementita y, por lo tanto, favorecer la presencia de austenita retenida en la microestructura [45].

Niobio (Nb)

El Nb es un elemento con una fuerte predisposición a formar carburos, nitruros y carbonitruros que normalmente se añade para promover la precipitación de estas fases durante la etapa de deformación a alta temperatura [46,47]. Estos precipitados pinzan los bordes de grano austenítico tras la recristalización evitando un crecimiento excesivo del tamaño de grano. Esto implica un menor tamaño de grano austenítico previo que se traduce en una microestructura final más refinada y, por lo tanto, con mayor resistencia y tenacidad. El contenido en Nb suele variar entre un 0.03% y 0.06% en peso. Se han propuesto composiciones con contenidos en Nb de hasta un 0.1% en peso, aunque un exceso de Nb reduce la soldabilidad de la pieza.

Titanio (Ti) y Nitrógeno (N)

El Ti es otro elemento con una fuerte predisposición a formar carburos y, más aún, a formar nitruros. Es habitual añadir Ti junto con N para formar nitruros de Ti y pinzar el tamaño de grano austenítico a alta temperatura [47–49]. Debido a la alta estabilidad térmica de los TiN, éstos también son beneficiosos para evitar el engrosamiento de grano en la zona afectada por el calor durante la soldadura y, por lo tanto, mejoran la soldabilidad de la pieza [50]. El N libre en el acero puede ser perjudicial para las

propiedades mecánicas finales por lo que el Ti se añade también para anclar el N libre. Es habitual añadir al menos 3.4 veces más Ti en relación al N en peso en aceros con B, debido a la importancia de neutralizar el N para evitar la formación de BN. En aceros actuales, la cantidad de N en el acero puede mantenerse en partes por millón, por lo que la cantidad de Ti añadida varía en un rango de entre 0.01% y 0.03% en peso. La proporción de Ti/N en el acero es importante. Una proporción muy alta de Ti/N provoca un crecimiento excesivo de las partículas de nitruros de Ti, perjudicando la tenacidad de la microestructura a bajas temperaturas [51]. Sin embargo, en algunos casos, el contenido en Ti se incrementa hasta un 0.1-0.2% en peso para conseguir un endurecimiento extra debido a la formación de carburos de Ti.

Vanadio (V)

El V es un elemento menos habitual que el Ti y Nb en los aceros bainíticos bajos en C, debido a su mayor coste y efecto perjudicial en la soldabilidad de la pieza. Suele añadirse en cantidades de entre un 0.03% y un 0.1% en peso [52,53]. El V es un elemento formador de carburos, nitruros y carbonitruros. Además, debido a que tiene una solubilidad alta en la austenita, tiene un gran potencial para una precipitación posterior en la ferrita [54]. Sin embargo, la precipitación de carburos o nitruros de V en microestructuras bainíticas no ha sido muy explorada. El V también es añadido para atrapar el hidrógeno (H) libre en el acero y reducir, por lo tanto, la fragilización por H del acero [55,56]. Por otro lado, la adición de V por encima de 0.1% en peso no es recomendable debido a que reduce la templabilidad y puede favorecer la aparición de ferrita poligonal en la microestructura [57].

Boro (B)

El B es un elemento utilizado debido a su gran efecto en aumentar la templabilidad del acero, favoreciendo microestructuras bainíticas formadas a baja temperatura o incluso martensíticas [57,58]. Las cantidades añadidas de B suelen ser muy pequeñas, entre 10 y 30 partes por millón en peso. Por encima de 20 ppm se reduce mucho la tenacidad de la pieza.

Cromo (Cr)

El Cr se utiliza principalmente por su efecto en promover microestructuras bainíticas mediante la supresión de la formación de la ferrita poligonal durante el enfriamiento

continuo [59]. Además, mejora la resistencia a la corrosión y a la fractura inducida por H [60]. No suele añadirse por encima de un 0.6% en peso porque puede perjudicar la soldabilidad de la pieza.

Níquel (Ni)

El Ni es un elemento que incrementa la resistencia de la pieza sin reducir la tenacidad. Sin embargo, es un elemento que hay que evitar debido a su alto coste. Suele utilizarse para alcanzar altos niveles de resistencia, con adicciones de entre un 0.5% y 1% en peso [61,62].

Molibdeno (Mo)

El Mo es un elemento que retrasa la formación de fases difusionales como ferrita y la perlita promoviendo indirectamente la formación de microestructuras bainíticas. Se utiliza en bajas concentraciones (entre un 0.1 y un 0.3% en peso) [63–66]. Mayores contenidos de Mo no son habituales porque se reduce la tenacidad de la pieza. Por otro lado, el Mo es un elemento que tiene una fuerte tendencia a formar carburos [67].

Cobre (Cu)

El Cu se utiliza también para promover microestructuras bainíticas en cantidades de entre un 0.1 y un 0.4% en peso [43]. Mayores cantidades también puede producir un incremento de la resistencia por solución sólida o precipitación de partículas de Cu [68]. El Cu además tiene un efecto beneficioso porque previene la fractura inducida por H y el agrietamiento por tensión por sulfuro [60]. Como ocurre con otros elementos, cantidades muy altas de Cu tienen un efecto perjudicial en la soldabilidad de la pieza, por lo que su límite suele fijarse en un 0.8 – 1.2% en peso.

3.2.2 Tratamiento termomecánico

Aunque la optimización de la composición química es imprescindible para conseguir las propiedades deseadas a un coste competitivo, por sí sola no determina la microestructura final y, por lo tanto, las propiedades finales. Es necesario acompañar la composición química de unas adecuadas condiciones de fabricación y procesado para cada acero. Los aceros bainíticos bajos en C se fabrican normalmente mediante un tratamiento termomecánico controlado de laminado en caliente, con diferentes pasadas de deformación para reducir el espesor de plancha de acero, y posterior enfriamiento rápido

hasta la temperatura de bobinado [69]. El proceso se puede dividir en cuatro etapas principales:

Austenización

En la etapa de austenización la plancha de acero se somete a una alta temperatura durante un tiempo determinado. Los objetivos de esta etapa son aumentar la ductilidad de la pieza para su posterior reducción de espesor, la homogenización de la microestructura, y, en algunos casos, la disolución de algunos carburos presentes en la microestructura para su posterior disponibilidad durante el tratamiento termomecánico [70].

Pasadas de laminación

Tras la austenización, la pieza se deforma bajo la influencia de una serie de pasadas de laminación mediante rodillos. Esta etapa suele dividirse en dos. Una serie de pasadas de deformación a alta temperatura donde se reduce significativamente el espesor de la pieza, y unas pasadas finales a menores temperaturas que determinaran el estado final de la microestructura antes de ser sometida al enfriamiento rápido [25]. En esta etapa, es fundamental el efecto de aquellos elementos aleantes que influyen en la cinética de recristalización y crecimiento del tamaño de grano austenítico y de aquellos que forman carburos estables a altas temperaturas, como el Nb o el Ti [71]. En función de los tiempos entre pasadas y las temperaturas a las que se lleva a cabo la laminación, pueden variar parámetros tan importantes como el tamaño de grano austenítico, la fracción de volumen de precipitados en la microestructura antes de la etapa de enfriamiento, o el grado de textura y deformación de la austenita previa al enfriamiento. La temperatura de las últimas pasadas de laminación es especialmente importante debido a que puede determinar si antes de la etapa de enfriamiento se parte de una austenita recristalizada y, por lo tanto, libre de tensiones residuales y defectos provocados por la deformación o, por el contrario, tienen lugar a temperaturas por debajo de la temperatura de no cristalización y se parte con una austenita con un cierto grado de deformación [72]. Esta diferencia es muy importante debido al gran efecto que tiene la deformación previa de la austenita en la termodinámica y cinética de las transformaciones de fase posteriores [73–77].

Enfriamiento rápido

En esta etapa, se realiza un enfriamiento rápido desde la temperatura donde se llevó a cabo la última pasada de laminación hasta la temperatura donde se llevará a cabo el

bobinado del material. Esta etapa es una de las más críticas en el caso de los aceros bainíticos bajos en C, ya que mayores velocidades de enfriamiento evitan la formación de cualquier transformación previa a la transformación bainítica [25,78,79]. Para conocer la velocidad crítica necesaria para obtener una microestructura 100% bainítica hay que conocer, entre otras cosas, la composición química y la microestructura de la austenita previa al enfriamiento. Por un lado, es posible que la composición en C y algunos elementos aleantes sea menor que la composición química inicial de la aleación por la precipitación de carburos durante la etapa de deformación. Por otro lado, parámetros como el tamaño de grano austenítico o el grado de deformación de la austenita tienen un efecto importante en las cinéticas de las transformaciones [80].

Bobinado

Tras el enfriamiento rápido, dependiendo del tipo de producto, la etapa final puede variar. Uno de los productos más habituales es el producto bobinado. En esta etapa, se produce el bobinado de la plancha. La temperatura de bobinado es un parámetro importante en la microestructura final [81]. En el caso de los aceros bainíticos, la temperatura de bobinado debe de estar siempre por debajo de la temperatura de inicio de transformación bainítica (B_s) y por encima de la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s). La temperatura exacta de tratamiento entre la B_s y la M_s también tiene un papel fundamental en la morfología y distribución de la fase secundaria (constituyente M/A, cementita y/o perlita), así como en las características cristalográficas de la ferrita bainítica. Debido a que el material se enrolla sobre sí mismo, el enfriamiento posterior al bobinado es muy lento, con valores de enfriamiento de alrededor de $0.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$, por lo que las primeras horas de tratamiento pueden aproximarse a un tratamiento isotérmico.

3.2.3 Aplicaciones

Los aceros bainíticos bajos en C se utilizan para aquellas aplicaciones donde se requiere una alta resistencia mecánica y tenacidad, manteniendo una baja temperatura de transición dúctil-frágil y una buena soldabilidad a un precio competitivo. Para cada aplicación, se selecciona un grado de acero con una composición química y procesado determinados, que proporciona un buen rendimiento a un bajo coste. Los avances de los últimos años en el entendimiento del efecto de los elementos aleantes y el procesado en la microestructura final y, por lo tanto, en las propiedades finales de la pieza, ha provocado el remplazo de viejas composiciones por algunas más novedosas.

Los aceros bainíticos bajos en C se utilizan hoy en día en varias aplicaciones como puentes, tanques de almacenamiento y plataformas en alta mar, entre otras. Una de sus aplicaciones más importante es como tuberías de transmisión de gas. Muchas de las tuberías de transmisión instaladas en Canadá y Europa tienen como base el acero bainítico X80. En Italia ya se está utilizando el acero X100 de alta resistencia, y en los últimos años se ha desarrollado un acero de tubería grado X120 con una mayor resistencia y tenacidad a baja temperatura. Por otro lado, en la industria del automóvil se han implementado también aceros bainíticos bajos en C para algunas partes de la carrocería del automóvil.

3.3 Transformación bainítica en aceros

La transformación bainítica es una de las transformaciones más controvertidas y debatidas en la historia de las transformaciones de fase en aceros [82]. Desde el descubrimiento de la microestructura bainítica por Daveport y Bain en 1930, se han propuesto diferentes teorías para explicar su mecanismo de transformación. Hoy en día, está aceptado por la comunidad científica que la transformación bainítica es una transformación displaciva que nuclea en condiciones de paraequilibrio. Sin embargo, existen todavía discrepancias en cuanto a si la placa o laja bainítica crece adifusionalmente, es decir, sin difusión de C a la austenita adyacente durante el crecimiento (sino posterior a este) [83], o si, por el contrario, la placa o laja bainítica crece en condiciones de paraequilibrio, es decir, con difusión de C a la austenita adyacente durante su crecimiento [84,85]. Estas teorías se encuentran enfrentadas y proporcionan resultados que apoyan sus correspondientes argumentos. La razón a tal contradicción de resultados reside en la dificultad de estudiar in situ el proceso de transformación y realizar medidas precisas de la concentración de C.

En esta tesis, el mecanismo de transformación de la bainita se describe de acuerdo a la teoría adifusional, es decir, aquella que argumenta que el crecimiento de la placa o laja ferrítica se produce en condiciones adifusionales, y es solo después del crecimiento de la laja o placa bainítica que se produce la difusión de C a la austenita adyacente.

3.3.1 Termodinámica

La transformación bainítica tiene lugar a temperaturas por debajo de las cuales no es termodinámicamente posible la difusión de los átomos durante la formación de la microestructura y por encima de la temperatura de inicio de transformación martensítica

Ms. Para que la transformación bainítica tenga lugar, deben satisfacerse las condiciones de nucleación y crecimiento.

La nucleación de la bainita se produce en condiciones de paraequilibrio, es decir, durante la nucleación tiene lugar la difusión de átomos de C, pero de ningún otro elemento. Por esta razón, la nucleación de la bainita solo se produce para unas condiciones tales que la fuerza impulsora para la nucleación en condiciones de paraequilibrio ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha}$) es menor a la fuerza impulsora crítica de la nucleación de la bainita (ΔG_N). La fuerza impulsora crítica puede calcularse de acuerdo a la ecuación [86]:

$$G_N [J \cdot mol^{-1}] = 3.5463 \cdot T_K - 3499.4 \quad (1)$$

La temperatura T_K es la temperatura por debajo de la cual se satisface la condición de nucleación para la transformación bainítica. Junto con la condición de nucleación, debe cumplirse la condición de crecimiento. El crecimiento de una laja o placa bainítica solo ocurrirá si la fuerza impulsora para la formación de ferrita a partir de una austenita con una misma composición ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$) es negativa. Sin embargo, en 1981 Bhadeshia concluyó que no es suficiente con que tal fuerza impulsora sea negativa, sino que existe una barrera energética asociada con la deformación provocada por la transformación displaciva [87]. Esta barrera energética se denomina G_{SB} , y en el caso de la transformación bainítica se ha propuesto un valor promedio de $400 J \cdot mol^{-1}$, aunque podría variar entre 200 y $600 J \cdot mol^{-1}$. Por lo tanto, la condición de crecimiento que debe cumplirse para que tenga lugar el crecimiento de la laja o placa ferrítica, es que la fuerza impulsora para la transformación de austenita a ferrita con una misma composición sea menor que la energía G_{SB} .

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} < G_{SB} \quad (2)$$

De acuerdo a la teoría adifusional de crecimiento de la ferrita bainítica [83], cuando se satisface la condición de nucleación y crecimiento, nuclea una placa o laja bainítica en un borde de grano austenítico y crece de manera displaciva y adifusional. El crecimiento de esta primera placa o laja, también conocida como subunidad, finaliza cuando el crecimiento es impedido por el incremento del módulo elástico de la austenita debido a la deformación plástica. Justo después de finalizar el crecimiento, la placa o laja ferrítica expulsa el exceso de C a la austenita adyacente, que se enriquece en C. La siguiente subunidad nuclea en la punta de la subunidad anterior, ya que la energía para la nucleación es menor. El crecimiento de subunidades una detrás de otra continua hasta que se

encuentran con un obstáculo que no pueden superar, como un borde de grano austenítico u otro grupo de lajas creciendo en otra dirección. Al conjunto de subunidades se le conoce habitualmente como pluma bainítica. El proceso se produce simultáneamente en otras regiones de la microestructura y se sigue repitiendo siempre que se sigan satisfaciendo las condiciones de nucleación y crecimiento. El avance del proceso provoca un enriquecimiento en C de la austenita remanente y, por lo tanto, se modifica la fuerza impulsora para la transformación ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$), siendo cada vez menos negativa. La transformación se detiene, por lo tanto, cuando la austenita alcanza un contenido en C tal que la energía libre de la austenita y la ferrita es mayor que la energía G_{SB} . A este fenómeno se lo conoce como fenómeno de reacción incompleta, debido a que la austenita nunca alcanza el contenido en C que le corresponde al equilibrio, dado por el límite de fase A_{e3} . La mejor esquematización del proceso de crecimiento de la bainita es la representación de la curva T_0 o T_0' (esta última considera la energía G_{SB}) (Figura 1). La curva T_0' representa, en función de la temperatura, y para una composición química y energía G_{SB} determinadas, el contenido en C de la austenita para el cual se satisface que la ferrita y la austenita poseen la misma energía libre. La temperatura más baja entre T_0' y T_K será la temperatura de inicio de transformación bainítica del acero (Bs).

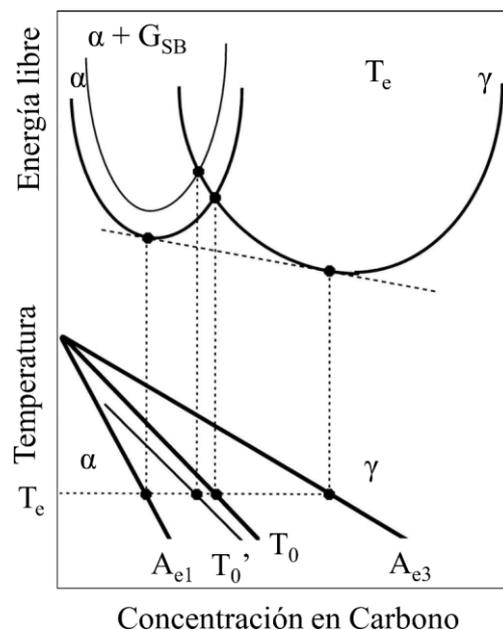


Figura 1. Representación de la curva T_0 y T_0' en función de la temperatura y la concentración de C, y de la energía libre de la austenita, ferrita, y ferrita teniendo en cuenta la energía G_{SB} para una temperatura T_e en función del contenido en C. El punto donde la energía de la ferrita y la austenita es la misma para una temperatura T_e marca el punto de la curva T_0 . Figura adaptada del trabajo de Bhadeshia [83].

3.3.2 Cristalografía

La cristalografía de la transformación bainítica posee muchas similitudes con la de la martensítica debido a que ambas transformaciones son displacivas, por lo que algunos de los conceptos cristalográficos aplicados a la transformación martensítica son válidos para la transformación bainítica [83]. Una transformación displaciva conlleva un cambio en la estructura cristalina sin difusión de los elementos. En 1924, Bain y Dunkirk trataron de explicar la descomposición de austenita a martensita mediante la deformación de Bain (Figura 2). De acuerdo a la explicación, una estructura cúbica centrada en las caras (FCC, del inglés “Face-Centered Cubic”) puede convertirse en una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (BCT, de sus siglas en inglés “Body-Centered Tetragonal) si se produce una compresión a lo largo del eje a_γ (parámetro de red de la FCC) y una expansión a lo largo del eje $a_\gamma/\sqrt{2}$ de la FCC (Figura 2b). La ratio entre ambos ejes representa el grado de tetragonalidad y depende del contenido en C. Para bajos contenidos en C, la estructura es cubica centrada en el cuerpo (BCC, del inglés “Body-Centered Cubic”).

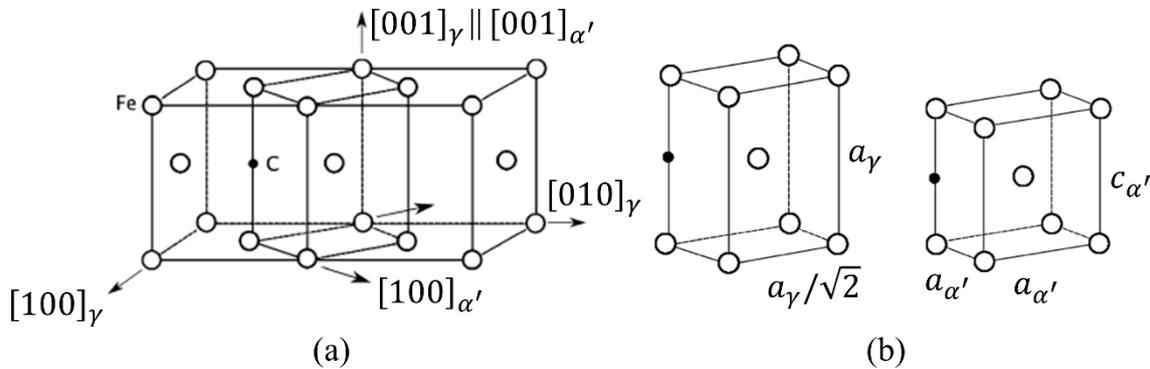


Figura 2. Representación de la deformación de Bain (a) y modificación de la red FCC a una BCT mediante una compresión a lo largo del eje a_γ y una expansión a lo largo del eje $a_\gamma/\sqrt{2}$ de la FCC. Figura adaptada del trabajo de Bhadeshia [88].

De acuerdo a la deformación de Bain, las relaciones de orientación entre la austenita y la bainita se pueden representar con los paralelismos:

$$(1\ 0\ 0)_\gamma \parallel (1\ 0\ 0)_\alpha$$

$$\langle 1\ 0\ 0 \rangle_\gamma \parallel \langle 1\ 1\ 0 \rangle_\alpha$$

Posterior al trabajo de Bain, se propusieron nuevas relaciones de orientación teóricas con el objetivo de ajustar las relaciones a los resultados experimentales obtenidos. Entre ellas, las más importantes son las propuestas por Kurdjumov-Sachs, Nishiyama-Wassermann,

y Greninger–Troiano. Sin embargo, estas relaciones eran inconsistentes con las relaciones de orientación observadas experimentalmente, que son irracionales.

Para que una transformación displaciva tenga lugar, es necesario que exista una línea invariante, esto es, una línea que no se vea ni distorsionada ni rotada debido a la deformación asociada a la transformación. La deformación de Bain aplicada por sí sola no permite mantener una línea invariante, sino que es necesario considerar una rotación para que permanezca una línea invariante y la transformación displaciva sea posible. Esta rotación necesaria explica las discrepancias entre las relaciones de orientación experimentales y las teóricas. Sin embargo, experimentalmente se observa que la descomposición de austenita a martensita mantiene, macroscópicamente, un plano invariante. No existe ninguna rotación aplicada a la deformación de Bain que permita formar un plano invariante, dado que requiere de dos líneas invariantes paralelas imposibles de obtener tras aplicar la deformación de Bain y una posterior rotación. Para explicar tales discrepancias, se desarrolló la teoría fenomenológica de la martensita.

La teoría fenomenológica desarrollada por Wechsler [89], y por Bowles y Machenzie [90], permite explicar las discrepancias entre la deformación de Bain, las relaciones de orientación experimentales y el cambio macroscópico de forma. La teoría soluciona el problema descomponiendo la deformación de Bain y posterior rotación en dos deformaciones. La primera deformación estaría compuesta de una dilatación y una deformación de cizalla, y sería la que provocaría el cambio de forma que genera un plano invariante, y que se observa macroscópicamente. La segunda deformación estaría compuesta de una deformación de cizalla que genera la red BCT, pero que no conlleva un cambio de volumen macroscópico porque se anula mediante maclado o deslizamiento [88]. La explicación fenomenológica de la martensita ha sido aplicada a la bainita tras comprobar que la componente de cizalla de la transformación bainítica era similar al de la martensítica [91].

En cuanto a la jerarquía cristalográfica, las microestructuras martensíticas y bainíticas poseen una jerarquía dividida en diferentes elementos cristalográficos [92]. La unidad más pequeña son las variantes o sub-bloques cristalográficos. Los sub-bloques son aquellas láminas o placas ferríticas que poseen la misma orientación cristalina. Los sub-bloques están agrupados en bloques cristalográficos y éstos, a su vez, están agrupados en paquetes cristalográficos. Dentro de un mismo paquete, todos los bloques tienen planos de hábito paralelos, mientras que no guardan ninguna correspondencia con los bloques

asociados a otros paquetes. Finalmente, los paquetes se encuentran dentro de un grano austenítico previo. Un esquema representativo de tal jerarquía se muestra en la Figura 3.

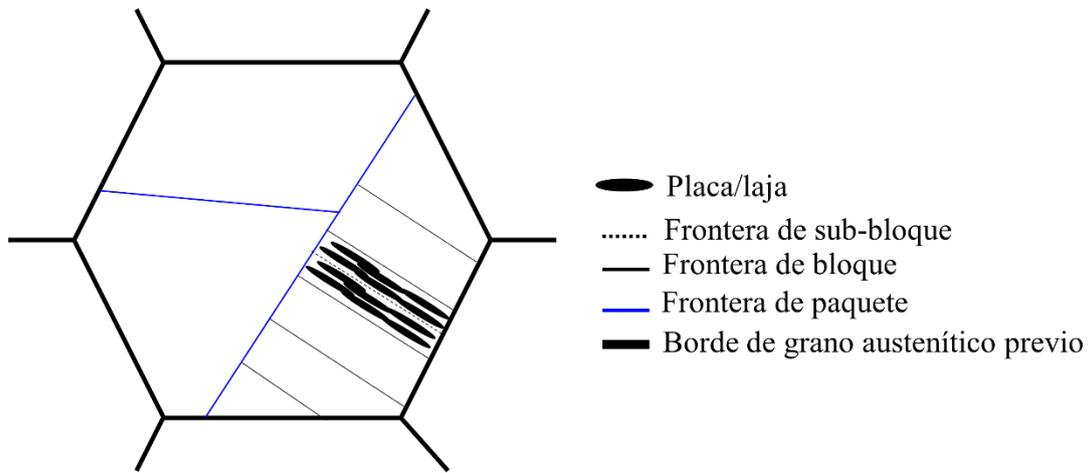


Figura 3. Esquema de la jerarquía cristalográfica de la martensita y la bainita dentro un grano austenítico previo.

3.4 Clasificación de microestructuras bainíticas

Tras el descubrimiento de la bainita por Davenport y Bain en 1930, se han propuesto diferentes clasificaciones de morfologías bainíticas, habitualmente basadas en la distribución y morfología de la fase secundaria. Una clasificación general y reconocida es la clasificación de la bainita en dos tipos: bainita superior y bainita inferior [83].

Se clasifica como bainita superior a una microestructura compuesta por placas o lajas de ferrita bainítica separadas por láminas de la fase secundaria, pudiendo ser esta austenita, martensita, cementita o una mezcla de ambas. La bainita superior se asocia con altas temperaturas de transformación, donde el C es rápidamente expulsado del interior de la laja o placa, y se alcanza rápidamente el contenido en C marcado por el paraequilibrio dentro de la laja o placa ferrítica. El C se expulsa a la austenita adyacente, que se enriquece en C y, en función de la composición química y de la cinética, puede transformar a cementita, quedar retenida a temperatura ambiente, o mantenerse estable hasta alcanzar la temperatura M_s y transformar a martensita durante el enfriamiento. Por otro lado, se conoce como bainita inferior a toda aquella microestructura bainítica compuesta por placas o lajas de ferrita bainítica donde se observa precipitación de carburos dentro de la laja. Además, las lajas pueden estar separadas (o no) por láminas de la fase secundaria. La bainita inferior se forma a bajas temperaturas, donde la

sobresaturación de C de la placa o laja ferrítica es mayor debido a la menor temperatura y se produce la precipitación de carburos dentro de la laja o placa [93].

Existen, sin embargo, otras clasificaciones propuestas de acuerdo a la morfología y distribución de la fase secundaria más allá de la clasificación entre bainita superior y bainita inferior. Estas clasificaciones incluyen morfologías bainíticas formadas en enfriamientos continuos o formadas en aceros con composiciones complejas. Una de las primeras clasificaciones de morfologías bainíticas en bibliografía es la clasificación propuesta por Ohmori et al. en 1971 [94]. Ohmori et al. clasifican las microestructuras bainíticas en tres grupos principales, denominados BI, BII y BIII. La bainita BI consiste en una ferrita bainítica libre de carburos con austenita retenida o martensita entre las lajas o placas. La bainita BII consiste en lajas o placas de ferrita bainítica libre de carburos separadas por láminas de cementita. Por último, se define la bainita BIII como una microestructura compuesta por placas o lajas de ferrita bainítica con carburos precipitados dentro de las lajas y con algunas láminas de cementita entre ellas. A pesar de la incorporación de la bainita libre de carburos, la clasificación de Ohmori no incluye la morfología de bainita granular típicamente observada en enfriamiento continuo.

En 1990 Bramfitt y Speer revisaron las diferentes clasificaciones de bainita propuestas hasta la fecha y propusieron una nueva clasificación [95]. Clasificaron la bainita en 3 grupos diferentes, B_1 , B_2 y B_3 (Figura 4). La bainita B_1 se define como toda aquella bainita compuesta de lajas o placas de ferrita con una precipitación dentro de la laja. En función del tipo de carburo que precipita dentro de la laja, se subclasifica en B_1^c (en caso de ser cementita) o en B_1^ϵ (en caso de ser carburos épsilon). La bainita B_2 engloba a todas aquellas microestructuras bainíticas compuestas por placas o lajas de ferrita bainítica separadas por partículas o láminas de fase secundaria. En función de si la fase secundaria se corresponde con cementita, austenita o martensita, se subclasifican en B_2^c , B_2^a y B_2^m , respectivamente. Por último, la bainita tipo B_3 se define como placas o lajas de ferrita bainítica con constituyente en forma de islas discretas. De nuevo, los subgrupos definen la naturaleza de las islas, ya sean austenita (B_3^a), martensita (B_3^m) o perlita (B_3^p).

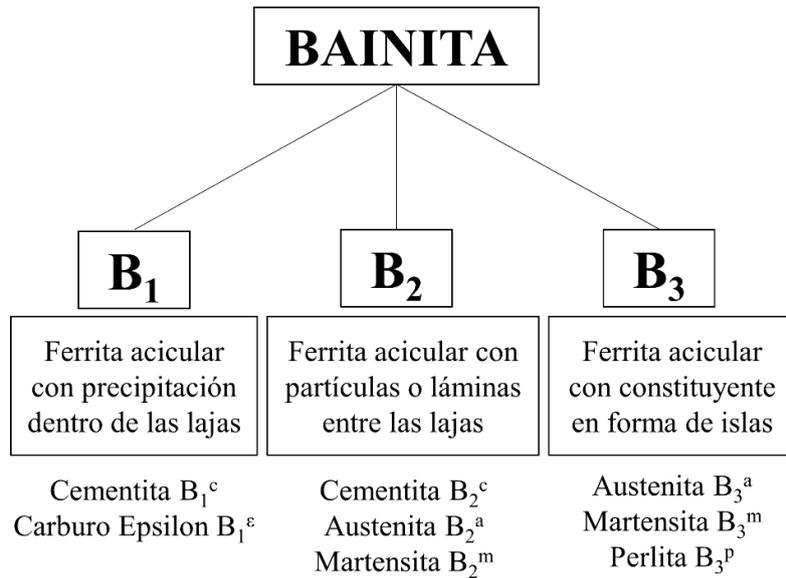


Figura 4. Esquema de la clasificación de microestructuras bainíticas de acuerdo a su morfología propuesta por Bramfitt y Speer [95].

En 1991, Aaronson et al. proponen además de la bainita superior (Figura 5c), y la bainita inferior (Figura 5d), otra serie de morfologías como la bainita nodular (Figura 5a), la bainita columnar (Figura 5b), la bainita alotriomórfica en límite de grano (Figura 5e), o la bainita inversa (Figura 5e) [96]. Algunas de estas morfologías son raramente observadas y no está claro si realmente todas ellas son microestructuras bainíticas o si se trata de microestructuras formadas a través de otro mecanismo de transformación.

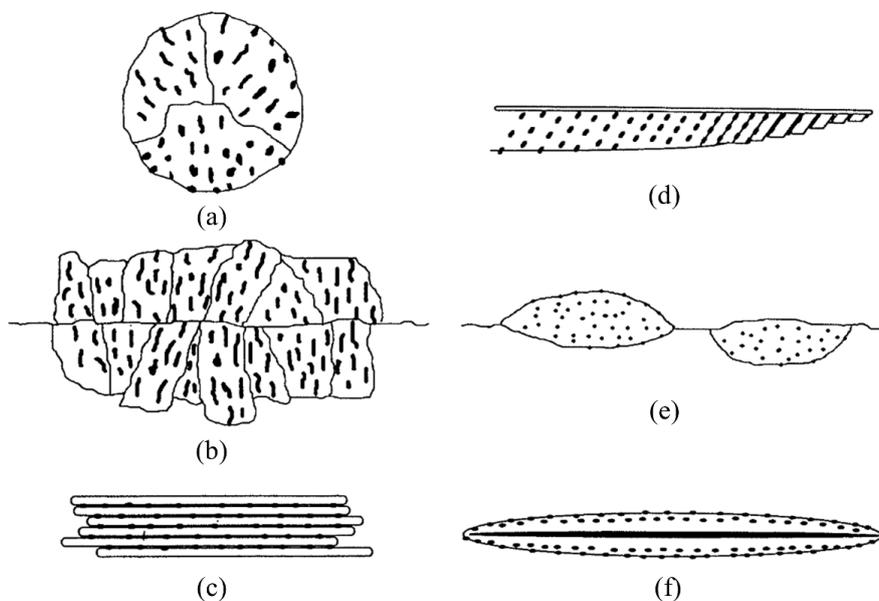


Figura 5. Ilustración de las morfologías bainíticas propuestas por Aaronson et al) [96]: Bainita nodular (a), bainita columnar (b), bainita superior (c), bainita inferior (d), bainita alotriomórfica (e) y bainita inversa (f).

En 1992, el comité bainítico de ISIJ propone una clasificación de microestructuras de aceros bajos en C y de baja aleación [97]. En esta clasificación, ampliamente utilizada en bibliografía para caracterizar microestructuras de aceros bajos en C y de baja aleación, se definen las fases más comúnmente obtenidas en este tipo de aceros, entre ellas, dos morfologías bainíticas, la ferrita granular y la ferrita bainítica. La ferrita granular se describe como plumas de cristales ferríticos elongados con baja desorientación y alta densidad de dislocaciones que contiene constituyentes M/A en forma de islas más o menos equiáxicas. Por otro lado, la bainita ferrítica se describe como paquetes de laminas paralelas de ferrita bainítica separadas entre sí por límites de bajo ángulo y que contienen una alta densidad de dislocaciones. El constituyente M/A se retiene entre las laminas de ferrita en forma de láminas.

Una de las últimas clasificaciones de morfologías bainíticas propuestas hasta la fecha y con una gran repercusión es la propuesta por Zajac et al. en 2005 [98]. En esta clasificación, se definen las diferentes microestructuras bainíticas observadas en aceros para tuberías de alta resistencia, aportando nueva información cristalográfica relativa a las desorientaciones de la ferrita en las microestructuras mediante EBSD. Las microestructuras bainíticas se clasifican en bainita granular (GB), bainita superior (UB) y bainita inferior (LB) (Figura 6). La bainita granular se define como una microestructura compuesta por granos de ferrita irregulares con una fase secundaria distribuida entre los granos. La fase secundaria puede variar en función de la composición química y el tratamiento entre perlita degenerada, debris de cementita, bainita, o una mezcla de diferentes productos de la transformación incompleta. En esta clasificación, se define la bainita granular como una microestructura asociada a una transformación difusional, no displaciva, y se argumenta que tal microestructura es la misma que la conocida en bibliografía como ferrita quasipoligonal. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante EBSD, la bainita granular tiene una distribución de límites de grano relativamente homogénea, con un mayor pico para desorientaciones mayores de 45° y un pequeño pico por debajo de los 20° asociado a su subestructura que poseen los granos de ferrita.

Por otro lado, la bainita superior se define como una bainita compuesta por laminas de ferrita bainítica separadas por laminas de cementita. En el caso de que la cementita no se forme entre las placas y se obtenga como resultado laminas de constituyente M/A, se define a la microestructura como bainita superior degenerada. La bainita superior posee una alta proporción de desorientaciones de bajo ángulo, y un pequeño pico para desorientaciones

por encima de 50° . Por último, la bainita inferior se define como láminas de ferrita bainítica que poseen carburos dentro de las láminas. En aquellos casos donde no se produzca la precipitación de cementita y se observen partículas de M/A dentro de las láminas, se clasifica a la microestructura como bainita inferior degenerada. La bainita inferior posee una alta proporción de desorientaciones en el rango de entre 50 y 60° , y un pequeño pico para desorientaciones por debajo de los 20° .

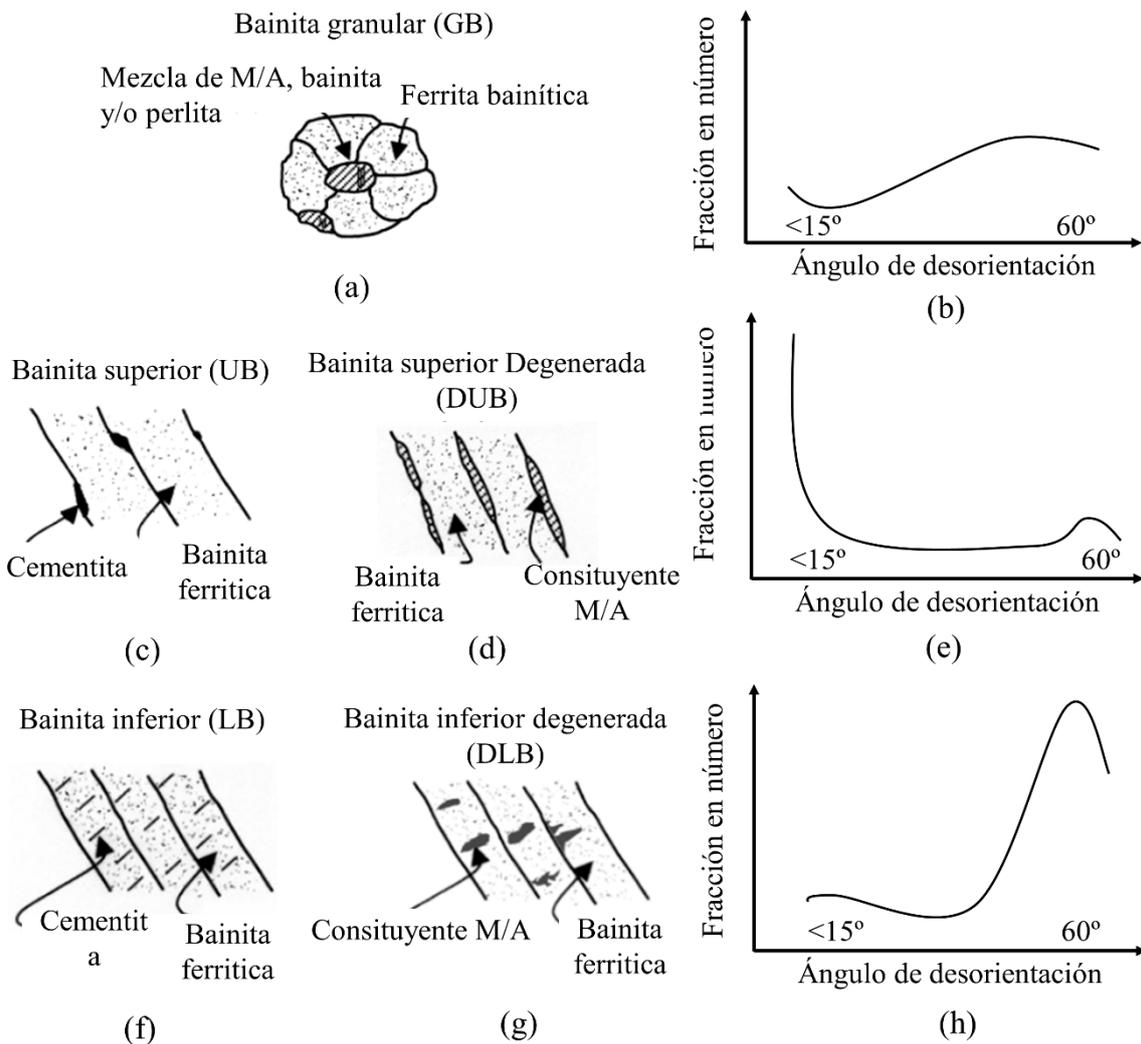


Figura 6. Esquema de la clasificación de microestructuras bainíticas propuesta por Zajac et al. [98]. Bainita granular (a) y su correspondiente distribución de desorientaciones entre granos/lajas (b), bainita superior (c) y bainita superior degenerada (d) y su correspondiente distribución de desorientaciones (e), y bainita inferior (f) y bainita inferior degenerada (g) y distribución de desorientaciones (h).

Así pues, existe en bibliografía un amplio número de clasificaciones propuestas para identificar los diferentes tipos de microestructuras bainíticas. Muchas de las microestructuras descritas en diferentes clasificaciones comparten las mismas

características, pero se utilizan diferentes nomenclaturas para nombrarlas. En la Tabla 1, se agrupan las diferentes microestructuras bainíticas en función de las diferentes nomenclaturas en función de la clasificación. A pesar de que existen ciertas similitudes entre las clasificaciones propuestas, existen algunas discrepancias, especialmente en la definición y clasificación de la bainita granular.

Tabla 1. Esquema de las nomenclaturas utilizadas para diferentes clasificaciones de microestructuras bainíticas y equivalencias entre ambas.

Convencional	Ohmori (1971)	Bramfitty Speer (1990)	ISIJ (1992)	Zajac (2009)
Bainita Granular	-	B_3^m B_3^a B_3^p	Ferrita Granular	Bainita Granular
Bainita Superior	BI	B_2^a/B_2^m	Ferrita Bainítica	Bainita superior degenerada
	BII	B_2^c	-	Bainita superior
	BIII	B_1^c		Bainita inferior
Bainita inferior	-	B_1^e	-	-
	-	-		Bainita inferior degenerada

3.4.1 Discrepancias en la definición de bainita granular

La bainita granular, también conocida como ferrita granular o bainita tipo B_3 , es una de las microestructuras más habituales en aceros bajos en C y de baja aleación procesados mediante enfriamiento continuo [99]. A pesar de su recurrencia en las microestructuras bainíticas bajas en C, a día de hoy todavía existen ciertas discrepancias a la hora de definir adecuadamente la microestructura y sus diferencias y similitudes con la bainita con morfología de laja (bainita superior o inferior). En este contexto, dos de las clasificaciones de microestructuras bainíticas más utilizadas en bibliografía discrepan sobre la naturaleza de su transformación.

Por un lado, la clasificación propuesta por Zajac et al. define a la bainita granular como una microestructura producto de una transformación controlada por difusión, y se identifica a la bainita granular como la misma microestructura que la conocida como ferrita quasipoligonal [98]. Por otro lado, la clasificación propuesta por el ISIJ define la bainita granular como una microestructura compuesta de lajas o plumas de cristales

ferríticos elongados con la fase secundaria retenida en forma de islas o granos pequeños, y trata a la ferrita quasipoligonal y a la bainita granular como dos microestructuras diferentes. La clasificación de microestructuras propuesta por el ISIJ define la ferrita quasipoligonal como “granos de ferrita con límites ondulados que pueden o no cruzar los bordes de grano austeníticos previos y que contienen una subestructura de dislocaciones y ocasionalmente constituyente M/A”. Además, se argumenta que la ferrita quasipoligonal es similar a la microestructura conocida en bibliografía como ferrita masiva [97].

Un motivo que puede explicar tal discrepancia en los resultados es que la bainita granular y la ferrita quasipoligonal poseen una apariencia muy similar cuando se observan en el microscopio óptico a bajas magnificaciones. Además, ambas transformaciones tienen lugar a temperaturas similares (el rango de temperaturas donde se forma la ferrita quasipoligonal es ligeramente superior al rango de temperaturas donde se forma la bainita granular) y, por lo tanto, es posible que ambas transformaciones solapen durante el enfriamiento continuo y que no sea posible diferenciarlas fácilmente. Esto implica que en aquellos trabajos donde no se realiza una caracterización avanzada se podrían estar considerando características de la ferrita quasipoligonal como inherentes de la ferrita granular y viceversa.

Dado que ambas clasificaciones son ampliamente populares a la hora de caracterizar microestructuras en aceros bajos en C y de baja aleación, puede encontrarse en la bibliografía una gran cantidad de publicaciones donde la bainita granular se define de acuerdo a diferentes criterios. En algunos trabajos, se considera que la bainita granular se forma a través de un mecanismo de transformación diferente de la bainita convencional [76,100]. En otros, se argumenta que la bainita granular se forma a través del mismo tipo de transformación que la bainita convencional [99,101,102]. Existen resultados enfrentados entre ambas partes. Por ejemplo, en el trabajo de Zajac et al. [98] se argumenta que la distribución de desorientaciones entre granos/lajas de una típica microestructura granular es relativamente homogénea con pequeños picos a bajos ángulos de desorientación asociados a la subestructura interna de los granos ferríticos (Figura 6b). Estos resultados discrepan con los resultados obtenidos por Pereloma et al. [101], donde se argumenta que la cristalografía de la bainita granular es similar a la de la bainita convencional. Debido a tales discrepancias y la dificultad de diferenciar entre ambas,

algunos trabajos deciden trabajar con ambas microestructuras como si fueran la misma [78,103–105].

3.5 Mecanismos de endurecimiento en aceros bainíticos bajos en C

Es posible estimar la resistencia de las microestructuras bainíticas (más concretamente el límite elástico, σ_y) mediante el análisis de la contribución de los diferentes mecanismos de endurecimiento que actúan en la microestructura. Estos mecanismos son: La resistencia intrínseca de la red cristalina del Fe (σ_{Fe}), el endurecimiento por solución sólida (σ_{ss}), el endurecimiento por tamaño de grano (σ_{gs}), el endurecimiento por dislocaciones (σ_{dis}), el endurecimiento por precipitación (σ_{ppt}) y, por último, el endurecimiento asociado a la fase secundaria presente en la microestructura (σ_{fs}):

$$\sigma_y = \sigma_{Fe} + \sigma_{ss} + \sigma_{gs} + \sigma_{dis} + \sigma_{ppt} + \sigma_{fs} \quad (3)$$

La predicción del límite elástico se ha expresado en varios trabajos como una simple suma lineal de los mecanismos de endurecimiento anteriormente nombrados [21,106]. Sin embargo, también se pueden encontrar otro tipo de relaciones no lineales que consideran la interacción de diferentes mecanismos de endurecimiento [107].

Endurecimiento intrínseco de la red cristalina del Fe y solución sólida

Se ha estimado que la resistencia asociada a la red cristalina del Fe sin la presencia significativa de impurezas está en el orden de 85 – 88 MPa en aceros microaleados [108]. A este valor hay que sumarle el asociado al endurecimiento por solución sólida. El endurecimiento por solución sólida se produce debido a la distorsión que provoca en la red la incorporación de un elemento con diferente radio atómico al Fe. Estas distorsiones interaccionan con las dislocaciones y, por lo tanto, afectan a la resistencia de la microestructura [109]. Sin embargo, existe otros mecanismos que influyen en el endurecimiento por solución sólida como las diferencias en el módulo de cizalladura. Por esta razón, el efecto de cada uno de los factores que influyen en el endurecimiento por solución sólida se extrae de relaciones empíricas entre la cantidad de elemento aleado con las propiedades mecánicas de la pieza final. En la bibliografía se han derivado diferentes fórmulas empíricas para estimar la resistencia de diferentes elementos aleantes en la red cristalina del Fe [109–111].

En el caso de las microestructuras bainíticas, especialmente de aquellas cuya transformación tiene lugar a bajas temperaturas, el endurecimiento por solución sólida asociado al C suele tratarse de manera separada. De acuerdo a la teoría adifusional de la transformación bainítica, una placa o laja de bainita expulsa el C a la austenita adyacente tras crecer hasta alcanzar el contenido en C marcado por el paraequilibrio con la austenita para esa temperatura [83]. Sin embargo, para bajas temperaturas, se ha demostrado que existe una cierta sobresaturación en C, es decir, un contenido en C dentro de la placa que es mayor que el marcado por el paraequilibrio, y que influye enormemente en la resistencia final de la microestructura [112].

Endurecimiento por tamaño de grano

El endurecimiento por refinamiento del tamaño de grano es uno de los mecanismos de endurecimiento mejor establecidos en aceros y otros metales. La conocida ecuación de Hall-Petch describe la relación entre tamaño de grano y límite elástico, de la que podemos deducir que:

$$\sigma_{gs} = k_y \cdot d^{-1/2} \quad (4)$$

Donde k_y es el coeficiente de refuerzo (una constante específica de cada material) y d es el tamaño de grano. En el caso de las microestructuras bainíticas, el tamaño de grano ferrítico se corresponde con la unidad más pequeña que supone un obstáculo al movimiento de dislocaciones, es decir, la placa o laja ferrítica. Sin embargo, las microestructuras bainíticas son microestructuras complejas con una jerarquía cristalográfica que incluye además de las lajas, paquetes y bloques cristalográficos [92]. Por esta razón, en las microestructuras bainíticas, la ecuación asociada al endurecimiento por tamaño de grano varía respecto a otras microestructuras (σ_{gs}) [83]:

$$\sigma_{gs} = k_y \cdot d^{-1} \quad (5)$$

Donde d se asocia al ancho de placa o laja bainítica, y k_y tienen el mismo significado que antes pero con un valor diferente.

Endurecimiento por densidad de dislocaciones

El incremento en la densidad de dislocaciones es uno de los mecanismos más conocidos para aumentar la resistencia de una pieza. Las microestructuras bainíticas poseen una

densidad relativamente alta de dislocaciones debido al carácter displacivo de la transformación bainítica. La densidad de dislocaciones en el caso de las microestructuras bainíticas bajas en C es muy dependiente de la temperatura a la que se produce la transformación, incrementando su densidad a menores temperaturas de transformación. La relación entre la densidad de dislocaciones y la resistencia puede describirse como:

$$\sigma_{dis} = \beta \cdot G \cdot b \cdot \sqrt{\rho} \quad (6)$$

Donde β es una constante, G es el módulo de cizalla, b es el vector de Burgers y ρ es la densidad de dislocaciones.

Endurecimiento asociado a la fase secundaria

La contribución de la fase secundaria no siempre se incluye en la predicción del endurecimiento de microestructuras bainíticas. Esto se debe a que, en algunos casos, el estudio del resto de mecanismos de endurecimiento incluye el valor promedio de la microestructura bainítica (incluyendo la fase secundaria y no solo la matriz ferrítico bainítica), mientras que en otros casos se trata de manera separada. Bhadeshia incluye de manera independiente la contribución de las partículas de cementita presentes en la microestructura en función de la distancia media entre las partículas así como la fracción de volumen [83]. Por otro lado, en otros trabajos se considera el efecto del constituyente M/A en la microestructura de acuerdo a su fracción de volumen [21,113].

Endurecimiento mediante precipitación

El endurecimiento mediante precipitación se debe a la presencia de partículas de segunda fase. Durante una deformación, estas partículas interaccionarían con las dislocaciones, obstaculizando su movimiento. Las características más importantes para evaluar el endurecimiento mediante precipitación es la fracción de volumen de precipitados, el tamaño de éstos, su coherencia con la matriz y la naturaleza de la interacción partícula – dislocación [109]. Uno de los primeros escenarios que hay que evaluar es la dureza de la partícula enfrentada a una dislocación. La Figura 7 representa el balance de fuerzas que actúa entre una partícula y una dislocación en movimiento, de donde se deduce que:

$$F = 2 \cdot T \cdot \sin \theta \quad (7)$$

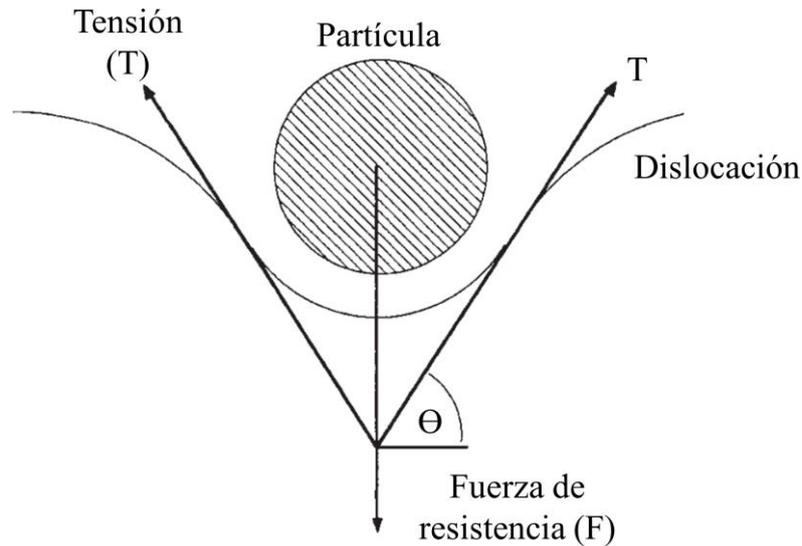


Figura 7. Esquema de fuerzas que tienen lugar entre una partícula y una dislocación en movimiento. Esquema adaptado de [109].

Si la partícula es lo suficientemente dura para que F sea mayor que “ $2 \cdot T$ ”, entonces la dislocación pasará por encima de la partícula mediante un lazo de Orowan. En este caso, la resistencia de las partículas es irrelevante, debido a que la dislocación pasa por encima de éstas. En cambio, si la resistencia ejercida por la partícula es menor que “ $2 \cdot T$ ”, entonces la dislocación pasará a través de la partícula y, por lo tanto, la resistencia para un interespaciado entre partículas determinado dependerá de la resistencia de las partículas.

En el caso de los aceros microaleados endurecidos mediante precipitación, la situación que siempre se da es aquella en la cual la dislocación pasa por encima de la partícula. Para esta situación, la ecuación de endurecimiento que hay que utilizar es la ecuación de Ashby Orowan [109]:

$$\sigma_{ppt} = \left(\frac{0.538 \cdot G \cdot b \cdot V_{fp}^{\frac{1}{2}}}{x} \right) \cdot \ln \left(\frac{x}{2 \cdot b} \right) \quad (8)$$

Donde G es el módulo de cizalla, b es el vector de Burgers, V_{fp} es la fracción en volumen de partículas, y x es el diámetro de las partículas.

3.6 Precipitación en aceros bainíticos bajos en C

La precipitación de carburos microaleados en aceros bainíticos bajos en C ha sido comúnmente explorada mediante tratamientos de revenido posterior a la formación de la microestructura [24,54,67,114–121]. Los tratamientos de revenido conllevan un

recalentamiento de la microestructura, comúnmente a temperaturas entre 500 °C y 650 °C, para promover la precipitación de carburos en la microestructura. El endurecimiento extra conseguido varía en función de la composición química y del tratamiento realizado. Los elementos aleantes más comúnmente utilizados para promover la precipitación durante el revenido de la bainita son el Ti, el V, el Nb y, en menor medida, el Mo.

A pesar de la ventaja del endurecimiento extra de la microestructura, los tratamientos de revenido poseen la desventaja de que es necesario elevar la temperatura de la pieza, lo que supone un importante coste que en ocasiones supera las ventajas asociadas al tratamiento. En este sentido, resulta de especial interés el estudio de la precipitación de microestructuras bainíticas sin la necesidad de un tratamiento de revenido posterior. En bibliografía existen algunos trabajos donde se estudia la precipitación en aceros microaleados tratados mediante enfriamiento continuo y posterior bobinado [21,52,122,123]. En alguno de ellos se identifican precipitados, pero no queda claro si se trata de precipitados en ferrita poligonal o quasipoligonal o en la bainita, debido a la mezcla de fases en la microestructura final, promovidas durante enfriamiento continuo hasta temperatura ambiente.

En otros trabajos se ha explorado la distribución de los elementos aleantes, especialmente del Nb, dentro de la placa ferrítico bainítica durante enfriamientos continuos o durante el bobinado en aceros microaleados [124,125]. En estos trabajos se observa la formación de cúmulos de átomos de Nb con C y N dentro de la laja ferrítico bainítica para algunas condiciones. Sin embargo, ninguno de estos trabajos se centra en la evolución de estos cúmulos dentro de la laja y su influencia en la resistencia de la microestructura final, así como el posible efecto de otros elementos aleantes formadores de carburo en la formación de tales agrupaciones. En este sentido, no existe una gran información de la evolución de la distribución de los elementos aleantes dentro de la laja ferrítico bainítica en aceros bainíticos bajos en C y su posible interacción con el C.

4. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La industria del acero demanda constantemente nuevos grados de aceros con nuevas combinaciones de propiedades no disponibles en el mercado actual a un precio competitivo. En este sentido, las microestructuras bainíticas bajas en C son microestructuras interesantes porque proporcionan una alta resistencia y tenacidad, una baja temperatura de transición dúctil-frágil y una buena soldabilidad y formabilidad. Para poder satisfacer tal demanda, es necesario seguir profundizando en el entendimiento del efecto de diferentes parámetros, tanto composicionales como del procesado, en este tipo de microestructuras.

Existe una gran información en bibliografía sobre el efecto de diferentes elementos aleantes en microestructuras bainíticas bajas en C. No obstante, el efecto conjunto de tales elementos en un mismo acero todavía requiere de un mayor entendimiento. En este sentido, es posible que los efectos negativos de algunos elementos aleantes, como el efecto de V en promover la ferrita poligonal en la microestructura, puedan ser neutralizados por el efecto de otros elementos aleantes que eviten tales transformaciones, como es el caso del Mo, y que sea posible un efecto sinérgico entre dichos elementos, que permita aprovechar al máximo el efecto positivo de ambos, minimizando sus efectos negativos. De la necesidad de conocer las interacciones entre varios elementos aleantes en un mismo acero, surge el primer objetivo de esta tesis:

1. Diseñar 3 aceros bainíticos bajos en C y de baja aleación, con diferentes combinaciones de elementos aleantes, y entender el efecto sinérgico de los distintos mecanismos involucrados, tales como la disolución de carburos, la termodinámica y cinética de las transformaciones de fase, y los fenómenos de precipitación.

Por otro lado, las microestructuras bainíticas bajas en C son microestructuras complejas, compuestas principalmente por una matriz ferrítico bainítica, con una fase secundaria dispersa en la microestructura. Las clasificaciones de microestructuras bainíticas propuestas hasta la fecha se centran en las diferencias en cuanto a la naturaleza, tamaño, morfología y dispersión de la fase secundaria. No obstante, existen todavía en la bibliografía una cierta discrepancia en cuanto a las similitudes y las diferencias entre algunas morfologías bainíticas, como es el caso de la bainita granular. De tales discrepancias surge el segundo objetivo de esta tesis:

2. Realizar un estudio riguroso de las morfologías bainíticas en aceros bajos en C y de baja aleación. Entender las diferencias entre la conocida en la bibliografía como bainita granular con la bainita laja convencional, ya sea bainita superior o bainita inferior, estudiando tanto la cristalografía de la matriz ferrítico bainítica como la naturaleza, fracción de volumen, distribución y morfología de la fase secundaria.

En cuanto al incremento de la resistencia de las microestructuras bainíticas, existen diferentes mecanismos para incrementar la resistencia de la microestructura final. Una de las estrategias más comunes es tratar de reducir la temperatura donde tiene lugar la transformación, debido a que una menor temperatura de transformación bainítica está asociada con una mayor densidad de dislocaciones y menor tamaño de grano ferrítico. En cuanto al endurecimiento de la microestructura por precipitación, existen trabajos donde para conseguir un endurecimiento extra mediante precipitación se lleva a cabo un tratamiento de revenido posterior a la transformación bainítica. Sin embargo, apenas se ha explorado la posibilidad de un endurecimiento por precipitación sin la necesidad de un tratamiento posterior, es decir, la precipitación en condiciones de mantenimiento isotérmico. Esta posibilidad es particularmente interesante porque ofrece un endurecimiento extra sin la necesidad de modificar el procesado convencional y, por lo tanto, sin la necesidad de incrementar el coste del tratamiento. El tercer objetivo de esta tesis doctoral surge de tal posibilidad:

3. Estudiar los fenómenos de precipitación dentro de la laja ferrítico bainítica en condiciones de mantenimiento isotérmico en aceros bajos en C y de baja aleación, haciendo especial hincapié a la evolución de los elementos formadores de carburo dentro de la laja ferrítico bainítica y su posible efecto en la dureza de la microestructura final.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Materiales

Tras el diseño de las aleaciones, los aceros fueron fabricados por la empresa alemana Salzgitter AG. Un lingote de aproximadamente $140 \times 150 \times 50 \text{ mm}^3$, de cada acero, fue producido en un horno de fusión por inducción en vacío. A continuación, los lingotes fueron sometidos a una homogenización a 1200 °C durante 2 horas y, posteriormente, sometidos a un proceso de laminado en caliente. Se aplicaron siete pasadas de deformación, obteniéndose así unas planchas de dimensiones $450 \times 150 \times 15 \text{ mm}^3$. La composición química de los aceros fue medida mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo y se muestra, junto con la composición química diseñada, en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición química diseñada y obtenida de los aceros a estudiar (% en peso).

Aceros	C	Si	Mn	Al	Cr	Mo	Ti	V	Nb	N	
Ti-Nb	Diseñado	0.06	0.5	1.9	0.08	0	0	0.1	0	0.04	0.006
	Obtenido	0.061	0.495	1.930	0.079	0.014	0.005	0.087	0.002	0.039	0.006
Ti-Nb-Mo	Diseñado	0.06	0.5	1.9	0.08	0	0.2	0.1	0	0.04	0.006
	Obtenido	0.062	0.504	1.910	0.065	0.013	0.212	0.085	0.002	0.039	0.006
Ti-Nb-Mo-V	Diseñado	0.08	0.5	1.9	0.08	0	0.2	0.05	0.2	0.04	0.006
	Obtenido	0.085	0.503	1.950	0.070	0.014	0.209	0.046	0.206	0.039	0.006

5.2 Software de predicción termodinámica

5.2.1 Thermocalc®

Thermocalc® es un potente software de cálculos termodinámicos de sistemas multicomponentes que permite obtener, para una aleación dada, la cantidad de fases y su

correspondiente composición química como función de la temperatura, las temperaturas de transformación de fase en el equilibrio, los límites de solubilidad, la fuerza impulsora para la formación de fases, los potenciales de actividad químicos o el diagrama de fases, entre otros [126]. En esta tesis doctoral, se utiliza Thermocalc® para llevar a cabo el diseño de las aleaciones mediante el estudio del efecto de diferentes elementos aleantes en la predicción de fases y su correspondiente composición química, en el equilibrio, en función de la temperatura.

Thermocalc® dispone de diferentes bases de datos basadas en la metodología CALPHAD (Cálculo de diagramas de fase, de sus siglas en inglés “CALcuation of PHAse Diagrams”). El método CALPHAD consiste en la recopilación de toda la información experimental sobre los equilibrios de fase en un sistema determinado así como de la información termodinámica basada en modelos matemáticos de base física con el objetivo de predecir propiedades termodinámicas y cinéticas en sistemas de materiales multicomponentes [127]. Los cálculos termodinámicos llevados a cabo en esta tesis se han realizado utilizando la versión 2021b de Thermocalc®, y la base de datos TCFE11, diseñada para una amplia variedad de aceros y aleaciones base Fe.

5.2.2 Map_Steel_Mucg83

Map_Steel_Mucg83 es un software desarrollado en la Universidad de Cambridge para el modelado de la termodinámica y la cinética de las transformaciones en estado sólido en aceros, [128]. El software permite el cálculo de las temperaturas iniciales de las transformaciones de ferrita Widmanstätten, bainita y martensita. En esta tesis doctoral, Mucg83 se ha utilizado de manera complementaria a Thermocalc® para conocer las temperaturas de inicio de transformación de esas fases para las aleaciones diseñadas.

5.3 Dilatometría de alta resolución

La dilatometría de alta resolución es una técnica experimental que permite el registro de las dilataciones y/o contracciones que se producen en una muestra de interés durante la aplicación de un tratamiento térmico previamente diseñado. Como las transformaciones de fase en estado sólido llevan asociado un cambio de volumen, que provoca una dilatación o contracción de la muestra, la dilatometría permite la identificación y análisis de la evolución de las transformaciones de fase para una muestra y tratamiento térmico específico [129,130]. En esta tesis doctoral, la dilatometría de alta resolución se ha utilizado para llevar a cabo los tratamientos térmicos de interés e identificar las

temperaturas críticas y las cinéticas de las transformaciones de fase durante los tratamientos térmicos.

Para la realización de los tratamientos térmicos en el dilatómetro, se han mecanizado probetas cilíndricas de 10 mm de longitud y 5 mm de diámetro extraídas de las planchas de acero recibidas, de tal manera que la dirección longitudinal de las probetas coincide con la dirección de laminación de las placas. En el caso de los tratamientos de ataque térmico, utilizados para revelar las fronteras de grano austenítico previo, se ha generado una cara pulida de 1-2 mm de anchura, a lo largo de la generatriz de la probeta. Posteriormente, la probeta ha sido sometida a un tratamiento térmico de austenización bajo las condiciones a las cuales se quería determinar el tamaño de grano. Durante este tratamiento térmico, se produce una difusión atómica preferente en la región de intersección entre la superficie pulida y la frontera de grano. Los átomos difunden de las regiones alrededor de los límites de grano, donde existe un gran desorden atómico y sus enlaces son más débiles, hacia la matriz, lo que provoca la aparición de unos surcos donde están localizados los límites de grano austeníticos [131,132]. Estos surcos son posteriormente visibles a temperatura ambiente en el microscopio óptico.

En esta tesis doctoral, se ha utilizado un dilatómetro modelo Bahr 805A de alta resolución. El dilatómetro está equipado con una cámara en la que el calentamiento se realiza con una bobina mediante inducción. Este sistema permite trabajar en un rango de temperaturas entre -150 °C y 1500 °C y velocidades de enfriamiento de hasta 4000 °C/s en probeta hueca. Dentro de la cámara, la probeta se coloca entre unos palpadores de sílice fundida conectados a un transductor lineal diferencial de última generación que permite medir cambios de longitud con una precisión de 50 nm. El equipo permite trabajar en alto vacío (10^{-5} mbar) o con atmósferas protectoras de Ar y/o He. La temperatura de la muestra se controla con una precisión de 0.05 °C a través de un termopar tipo K soldado en la superficie de la zona central de la probeta. El enfriamiento de la muestra se regula mediante una doble válvula autorregulada que permite un rango de velocidades de enfriamiento de entre 0.01 °C/s y 2500 °C/s. El enfriamiento se realiza mediante Helio.

Tras la realización de los tratamientos térmicos, las probetas se han cortado transversalmente por la zona central, generando una superficie circular, y se han embutido de tal manera que las observaciones de la microestructura se llevan a cabo en la superficie de corte (es decir, la zona central de la probeta). Se ha utilizado bakelita negra para la embutición de todas las muestras, salvo aquellas destinadas a la caracterización mediante

XRD, para las que se ha usado una resina acrílica transparente. Con posterioridad a la embutición, las muestras se han desbastado con diferentes lijas de carburos de Si, empezando por lijas con una granulometría de 320 y finalizando con una de 2000. Tras el desbaste, se ha llevado a cabo el pulido de las muestras con pasta de diamante de 3 μm y, posteriormente, 1 μm . En este punto, dependiendo de la técnica de caracterización a la que este destinada la muestra, el proceso de preparación final puede variar, por lo que se especificará el paso final de preparación de la probeta en el aparatado correspondiente de cada técnica experimental.

5.4 Microscopía óptica

La microscopía óptica es una técnica que utiliza un sistema de lentes ópticas para modificar la luz visible y permitir la observación de una imagen ampliada de una muestra de interés. En esta tesis doctoral, la microscopía óptica se ha utilizado para la identificación inicial de las fases presentes en la microestructura de las muestras de interés y para la caracterización del tamaño de grano austenítico previo en muestras tratadas mediante ataque térmico.

Para la observación de la microestructura mediante microscopía óptica, la probeta previamente desbastada y pulida hasta 1 μm debe ser atacada con Nital 5% durante unos segundos para revelar su microestructura. En el caso de las muestras ensayadas para revelar las fronteras de grano mediante ataque térmico, las probetas no se embuten y se observa directamente la superficie plana donde se ha producido el ataque térmico, como se ha descrito en la sección anterior, sin preparación metalográfica, posterior al tratamiento térmico, de ningún tipo.

La medición del tamaño de grano austenítico previo se realiza a partir de micrográficas obtenidas de las muestras sometidas a ataque térmico (Figura 8). Se utiliza el software de tratamiento digital de imagen ImageJ [133] para medir el área de los granos austeníticos previos revelados y se calcula el diámetro equivalente medio mediante la ecuación:

$$D_{eq} = 2 \cdot \sqrt{Area/\pi} \quad (9)$$

Para cada condición, se miden al menos 100 granos y se reporta el valor de diámetro equivalente promedio y su correspondiente desviación estándar. En el caso de las muestras tratadas a 1250 $^{\circ}\text{C}$, se midieron al menos 40 granos austeníticos previos, debido

a que el enorme tamaño de grano obtenido a esa temperatura de tratamiento imposibilitaba la medición de un número elevado de granos.

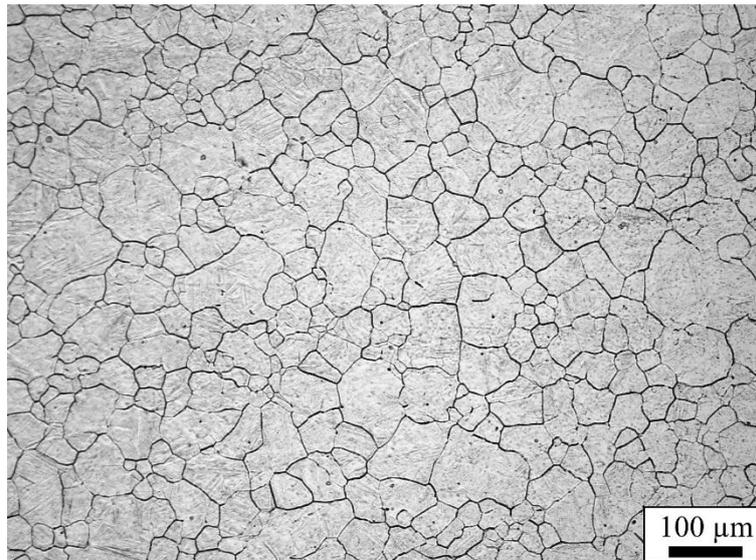


Figura 8. Micrografía óptica donde se revela el tamaño de grano austenítico previo, mediante ataque térmico, del acero TiNbMoV, tras una austenización a 1150 °C y posterior temple.

El microscopio utilizado es un microscopio óptico Nikon modelo Epiphot 200 de carga inversa. El microscopio permite utilizar una magnificación de hasta 1000 aumentos y trabajar con campo claro, campo oscuro, Nomarski (DIC) y luz polaridad. Además, está equipado con un sistema de adquisición de imágenes por cámara de video de 3 Mb. El sistema permite el tratamiento y la adquisición de la imagen en tiempo real mediante el software Perfect Image de Clara Vision.

5.5 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés "Scanning Electron Microscopy") es una técnica experimental que permite la caracterización topográfica de una muestra mediante electrones secundarios, y de las variaciones composicionales y/o cristalográficas de la muestra mediante electrones retrodispersados. En esta tesis doctoral, la microscopía electrónica de barrido ha sido utilizada para la observación detallada de las microestructuras mediante electrones secundarios y posterior análisis de la fracción en volumen, área y morfología del constituyente M/A presente en las microestructuras bainíticas. Además, se ha utilizado el modo de electrones retrodispersados en combinación con un análisis composicional mediante espectroscopía de rayos X (EDX, del inglés "Energy Dispersive X-ray spectroscopy") por energía dispersiva para

caracterizar el estado de precipitación de las muestras y determinar la composición de los precipitados que están presentes.

Para la observación de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido utilizando el modo de electrones secundarios, la probeta previamente desbastada y pulida hasta 1 μm debe ser atacada con Nital 5% durante unos segundos para revelar su microestructura. En cambio, para aquellas muestras destinadas a la caracterización del estado de precipitación mediante el modo de electrones retrodispersados y EDX, el paso final es un pulido con sílice coloidal con un tamaño de partícula de 0.04 μm .

La fracción en volumen de constituyente M/A en las microestructuras bainíticas se ha calculado utilizando micrografías de SEM mediante el método de conteo manual de puntos de acuerdo a la norma ASTM E-562. El método consiste en la superposición de una malla de puntos uniformemente espaciados sobre la micrografía de interés. En cada uno de esos puntos de la malla, se debe contar como 1 en el caso de que coincida con la fase de interés (en este caso el constituyente M/A), 0 si no coincide con la fase de interés, o 0.5 en el caso de encontrarse en una intercara entre la fase de interés y la fase matriz. La fracción en volumen se expresa como el valor calculado dividido por el número total de puntos superpuestos de la malla. En todas las condiciones se han realizado las medidas utilizando una malla de 100 puntos sobre al menos 10 micrografías.

El área y la morfología del constituyente M/A en las microestructuras bainíticas se han calculado midiendo el área y la relación de aspecto de, al menos, 300 bloques, islas o láminas de M/A seleccionados aleatoriamente por cada condición mediante el software de tratamiento digital de imagen ImageJ [133].

Las observaciones mediante SEM se llevaron a cabo en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). El microscopio electrónico utilizado en esta tesis doctoral es un Hitachi S4800 de cátodo frío equipado con un detector de rayos X acoplado que permite un análisis composicional de una zona de interés. Se ha utilizado un voltaje de 10 kV para la caracterización microestructural con electrones secundarios y un voltaje de 15 kV para la caracterización del estado de precipitación con EDX.

5.6 Difracción de electrones retrodispersados

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD, del inglés “Electron Backscatter Diffraction”) es una técnica que permite conocer la información cristalográfica de una

región determinada de una muestra de interés mediante el análisis de las bandas de Kikuchi, lo que permite, entre otras cosas, identificar las fases presentes en la microestructura y conocer la orientación cristalina y distribución de los granos de las fases.

Para obtener tal información, se incide con un haz de electrones en una determinada región de interés de la muestra. Esto provoca la retrodispersión de algunos de los electrones, que se recogen mediante un detector (Figura 9). La aceleración del haz está relacionada con la profundidad a la que penetran los electrones (entre 5 y 20 nm de profundidad), aumentando cuando aumenta la aceleración. Por otro lado, el tamaño de haz está relacionado con el área en el que penetran los electrones, de tal manera que un mayor tamaño de haz supone una mayor área de penetración. Por lo tanto, mayor aceleración y tamaño del haz supone un mayor volumen de electrones retrodispersados, lo que implica una mayor calidad de los patrones. Sin embargo, al provenir la información de un área mayor, se pierde resolución [134]. Los electrones retrodispersados generados al irradiar un material policristalino con un haz de electrones forman unos patrones conocidos como patrones de difracción de Kikuchi. Cada banda de estos patrones (conocidas como bandas de Kikuchi) representa la proyección de un plano cristalino, y su grosor es inversamente proporcional al espaciado interplanar de la fase estudiada. Mediante la indexación de estos patrones de Kikuchi, es posible conocer la fase asociada a esa región y su orientación cristalina. Tras obtener la información cristalográfica de un punto de interés, el haz se desplaza una distancia, conocida como tamaño de paso o step size, y el proceso se vuelve a repetir. El proceso se repite una y otra vez hasta que toda el área de interés ha sido barrida, obteniéndose un mapa EBSD.

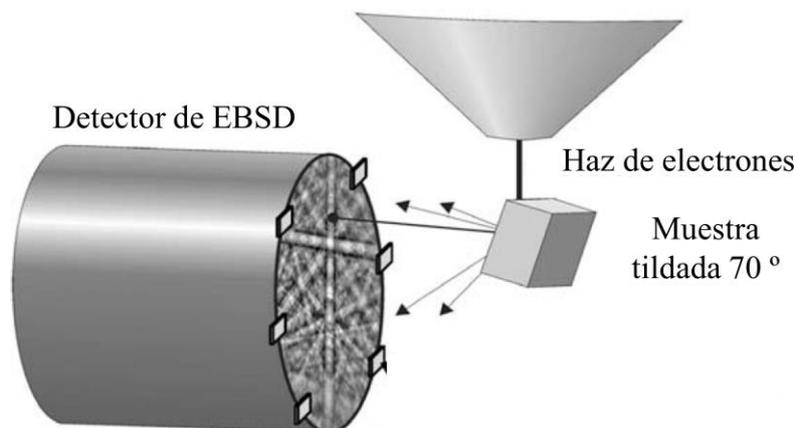


Figura 9. Esquema de la técnica de EBSD. Figura adaptada de [135].

El EBSD proporciona una gran cantidad de información cristalográfica de la zona estudiada. Esta información se procesa y se representa mediante diferentes mapas o representaciones. En esta tesis, se han utilizado mapas de fases, mapas de figura de polo inversa (IPF, del inglés “Inverse Pole Figure”) y mapas Kernel, así como la distribución de desorientaciones por unidad de área. Los mapas de fase identifican por colores las fases presentes en la zona de interés, lo que permite conocer su localización y tamaño. Los mapas IPF se representan para una fase determinada, y nos dan información sobre las orientaciones cristalinas de las fases de interés. Los mapas Kernel son una medida de la desorientación local de los granos de una fase, normalmente representados para bajas desorientaciones, lo que nos permite identificar zonas de la microestructura con elevada densidad de dislocaciones. Por último, la distribución de desorientaciones en esta tesis se representa en función de la longitud de desorientaciones por unidad de área. Esto permite conocer la cantidad de límites asociadas a una microestructura en función de su desorientación.

Para la realización de las medidas de EBSD, las muestras son previamente desbastadas y pulidas hasta 1 μm , acabando con un pulido final usando sílice coloidal con un tamaño de partícula de 0.04 μm .

En esta tesis se utilizan dos microscopios diferentes para la realización de los mapas EBSD en función de la fase que se desea caracterizar. Por un lado, se utiliza un microscopio SEM modelo JEOL JSM 6500 equipado con un cañón de emisión de campo (FEG, del inglés “Field Emission Gun”) operando a un voltaje de 15 kV, para la realización de mapas EBSD considerando solo la fase BCC. En estos casos, con el objetivo de incrementar la estadística de granos analizados, se realizan 4 mapas en zonas adyacentes que posteriormente son combinados utilizando el software AnyStich [136]. Estos mapas EBSD se llevaron a cabo en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. Por otro lado, cuando se desea analizar la distribución y cantidad de fase fases BCC, FCC y cementita en las microestructuras bainíticas, se utiliza un microscopio SEM modelo Zeiss Auriga Compact con un sistema de iones focalizados (FIB, del inglés “Focused Ion Beam) de mayor precisión y resolución, operando a un voltaje de 20 K y con un step size de 0.04 μm , que permite localizar e identificar pequeñas fracciones de fase FCC y cementita en la microestructura. Estos últimos mapas se llevaron a cabo en el servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia.

En todos los casos, se utiliza la herramienta de Matlab MTEX para el análisis y tratamiento de los datos obtenidos [137]. Para la reconstrucción del tamaño de grano austenítico previo de los mapas EBSD se utiliza MTEX junto con el software desarrollado por Nyssönen et al.[138].

5.7 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, del inglés “X-Ray Diffraction”) es una técnica experimental que permite la identificación de fases cristalinas en una muestra de interés. El material se irradia con rayos X y, posteriormente, se mide la intensidad y ángulos de dispersión de los rayos X que dejan el material, que se relaciona con una determinada fase cristalina. En este trabajo, se utiliza la XRD para conocer la fracción de ferrita, una fase cuya estructura cristalina es BCC, austenita, cuya estructura cristalina es FCC, y/o cementita presente en las microestructuras [139].

Para la realización de las medidas de XRD, las muestras son previamente desbastadas y pulidas hasta 1 μm , acabando con un pulido final usando sílice coloidal con un tamaño de partícula de 0.04 μm .

Las medidas de XRD se realizaron en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) utilizando un difractómetro Bruker AXS D8 equipado con una fuente de radiación de cobalto (Co), espejos ópticos Goebel y un detector lineal sensible a la posición Lynxeye. Las medidas se realizan en un rango del doble del ángulo de Bragg (2θ) entre 35 y 135° con un tamaño de paso de 0.015°. Los perfiles que se obtienen se tratan mediante el software TOPAS (Bruker AXS) y utilizando el método Rietveld.

5.8 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés “Transmission Electron Microscopy”) es una técnica experimental muy versátil y potente que, entre otras cosas, permite la observación la microestructura a escala nanométrica de una muestra de interés. Para ello, se incide con un haz de electrones la muestra, previamente preparada para obtener el menor espesor posible. Los electrones atraviesan la muestra en mayor o menor volumen en función de la densidad composicional y de la orientación cristalina de la microestructura de la muestra, lo que proporciona una imagen de zonas claras y oscuras que permite identificar las fases presentes en la microestructura con la ayuda de diagramas de difracción. En esta tesis, se ha utilizado TEM para la caracterización a escala

nanométrica de las fases presentes en la microestructura, especialmente la naturaleza del constituyente M/A y para la búsqueda de carburos dentro de las laminas ferrítico bainíticas.

Para la observación mediante TEM de las muestras, se ha preparado lamelas seleccionando las zonas de interés en las muestras. La preparación de las lamelas se ha llevado a cabo utilizando un microscopio FIB-SEM operando a 20 kV sobre muestras previamente pulidas hasta 1 μm y ligeramente atacadas para localizar zonas de interés.

Las observaciones de TEM se han llevado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la universidad Complutense de Madrid utilizando dos microscopios de transmisión diferentes. Para aquellas muestras destinadas a una caracterización general de las fases presentes en la microestructura se ha utilizado un microscopio de transmisión JEOL JEM 2100 operando a un voltaje de 200 kV. Por otro lado, en aquellas muestras cuyo objetivo es la búsqueda de carburos nanométricos dentro de las laminas de ferrita bainítica se ha utilizado un microscopio de transmisión JEOL JEM GRAND ARM300CF con aberración corregida en la lente objetivo operando a un voltaje de 200 kV. El equipo permite resoluciones de hasta 0.5 Å, permite la observación de imágenes de transmisión mediante barrido de sonda (STEM, del inglés “Scanning Transmission Electron Microscopy”) está equipado con un EDX para realizar análisis composicionales.

5.9 Durezas Vickers

La medida de durezas Vickers es una técnica experimental que permite conocer la dureza de una muestra de interés a través de la longitud de las diagonales de una huella generada tras la penetración de una punta piramidal de diamante, utilizando una carga determinada. En esta tesis se utilizaron las durezas Vickers para conocer la dureza de las microestructuras obtenidas.

Las durezas se llevan a cabo utilizando la misma carga para todos los ensayos (10 kg), y se realizan al menos tres medidas para cada condición, reportando la desviación estándar correspondiente.

5.10 Tomografía de sonda atómica

La tomografía de sonda atómica (APT, por sus siglas en inglés “Atom Probe Tomography”) es una técnica que permite reconstruir tridimensionalmente la distribución

atómica de una pequeña punta previamente extraída y mecanizada de una muestra de interés. En esta tesis, las medidas de APT se han realizado para conocer la distribución de los elementos dentro de las lajas ferrítico bainítica en microestructuras bainíticas e identificar aquellas condiciones donde se observa un agrupamiento de C con elementos formadores de carburos como el V, el Nb o el Mo.

Para la realización de las medidas de APT, las muestras previamente desbastadas y pulidas hasta 1 μm , se han atacado ligeramente con Nital 5% para revelar la microestructura. Posteriormente se han introducido en un microscopio SEM equipado con FIB y se han extraído unas finas láminas de material de una zona de interés en la muestra (en esta tesis, las lajas ferrítico bainíticas (Figura 10a)). Finalmente, estas láminas son cortadas y afinadas mediante un proceso conocido como *anular milling*, hasta obtener puntas con un rango de entre 20 a 200 nm (Figura 10b). Este proceso permite además eliminar las posibles capas superficiales de óxido en la punta de la muestra.

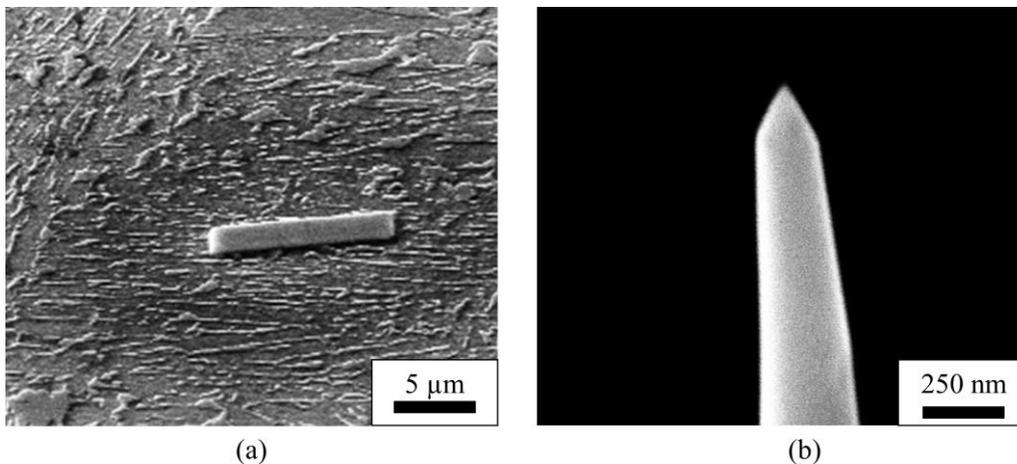


Figura 10. Micrografía de SEM donde se observa la zona extraída para la mecanización de puntas (a), y punta obtenida tras el proceso de *anular milling* (b).

La tomografía de sonda atómica se lleva a cabo mediante la combinación de dos equipos, un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo y un microscopio iónico. Para realizar las medidas, las muestras de interés, previamente preparadas para obtener agujas, se introducen en una cámara de ultra alto vacío a temperaturas criogénicas. A las puntas se les aplica un voltaje pulsado de entre 4 y 10 kV utilizando un electrodo local. Este voltaje genera un campo eléctrico intenso en la punta de la aguja que provoca que los átomos de la punta se evaporen como iones y sean acelerados hacia un detector que permite conocer cuando y donde han impactado esos iones (Figura 11). El tiempo de vuelo de estos iones es medido mediante el espectrómetro de masas. Dado que la energía cinética del ion es

igual a la energía potencial de este ion acelerado por un campo eléctrico conocido, se puede utilizar el tiempo de vuelo para calcular la relación masa-carga (m/n) de cada ion detectado mediante:

$$m/n = C \cdot Vol(t/z)^2 \tag{10}$$

donde C es una constante conocida (0.19), t es el tiempo de vuelo, z es la distancia de la fuente de ionización al detector en mm y Vol es el voltaje de aceleración de los iones en kV [140].

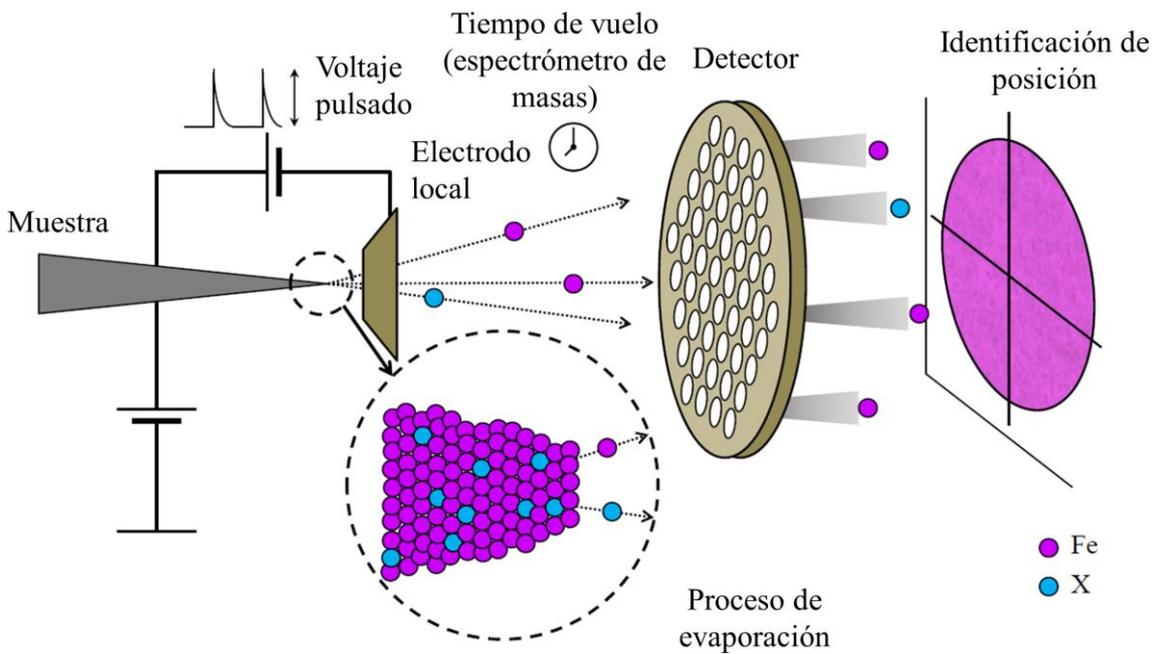


Figura 11. Esquema de la técnica de APT, figura adaptada de [141].

La relación masa-carga de los iones analizados expresada en Thompson, es decir, unidades de masa atómica o Dalton ($1 \text{ Da} = 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) dividido por la carga, se representa en un espectrómetro de masas, representando el número de iones totales en función de cada valor de masa-carga. A partir de esta representación, se identifica la naturaleza de los iones detectados de acuerdo a su relación masa/carga. Este espectrómetro de masas lleva siempre asociado un ruido de fondo conocido como background, que se identifica con aquellos eventos detectados fuera de los pulsos de voltaje de evaporación. Es importante remarcar que es posible el solapamiento de picos de masa-carga similares, lo que podría dificultar la identificación de algunos elementos [142]. Por esta razón, es habitual utilizar como referencia la composición de la muestra de interés junto con la intensidad de cada valor masa/carga para localizar los picos de interés de los elementos más abundantes de la muestra.

Conocida la naturaleza de los átomos ionizados, es posible construir un área 2D de las posiciones donde han impactado los átomos ionizados y, por lo tanto, conocer su distribución. La dimensión Z que permite la reconstrucción 3D de la punta se obtiene a partir de las diferentes secuencias de evaporación a la que se somete la muestra. La reconstrucción de las puntas en materiales multifase resulta complicada por lo que se conoce como fenómeno de magnificación local, que ocurre habitualmente entre las intercaras de dos fases [143]. El proceso se produce debido a los diferentes radios locales de curvatura entre ambas fases, de tal manera que aquellos átomos colocados en la intercara entre ambas fases se evaporan en trayectorias hacia dentro de la fase o hacia fuera de la fase, dependiendo de la situación. Esto implica que a la hora de estudiar la intercara y composición química de una fase de interés, la fase puede estar empobrecida de su composición real o enriquecida de la composición de la fase matriz. El efecto de este fenómeno se vuelve más significativo cuando menor tamaño tiene la fase de interés que deseamos estudiar.

Una vez reconstruida la punta, es posible observar a simple vista concentraciones de ciertos elementos en algunas zonas de la punta. No obstante, una herramienta útil que se suele utilizar a la hora de estudiar la distribución de los elementos dentro de las puntas es el uso de las superficies de isoconcentración [144]. Las superficies de isoconcentración delimitan las zonas dentro de la punta donde la concentración de un determinado elemento es igual o mayor al valor de isoconcentración que se desea estudiar. Por ejemplo, en la Figura 12a se representa el mapa atómico de una punta de APT, donde cada punto rojo corresponde a un átomo de C. A simple vista se observa que existe una cierta agrupación de C en la zona central de la muestra. En la Figura 12b se representa ese mismo mapa pero con las superficies de isoconcentración del 1% atómico en C. Esas superficies delimitan zonas con una concentración igual o mayor al 1% en C. Las superficies de isoconcentración son, por lo tanto, una primera aproximación al estudio de la distribución de los elementos dentro de la punta.

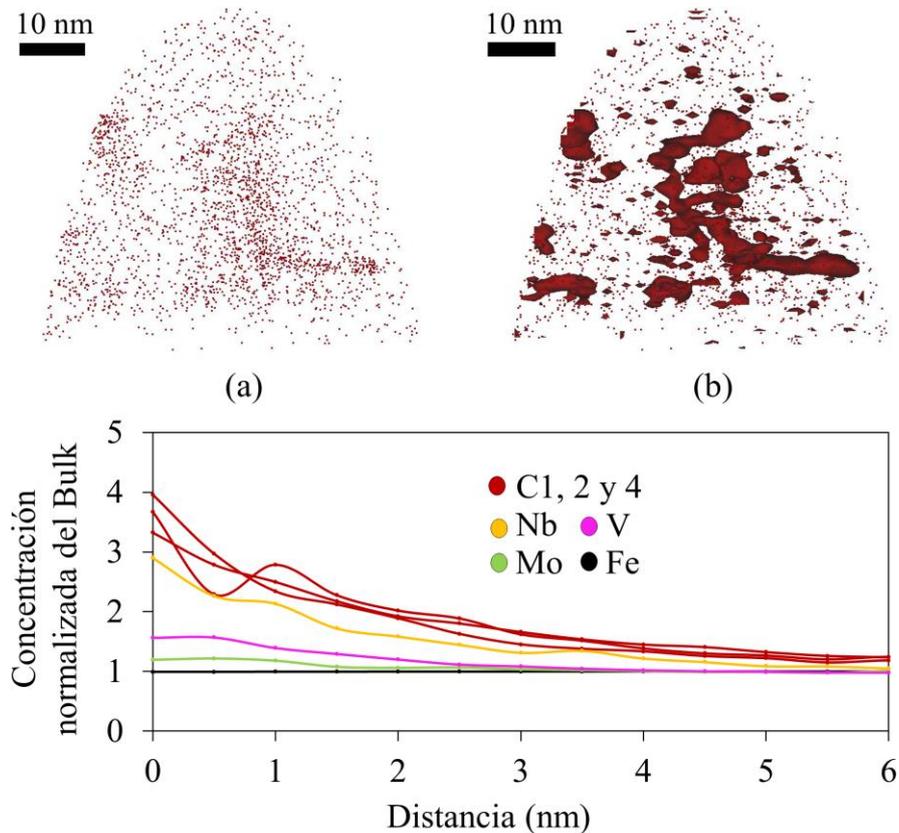


Figura 12. Mapa atómico del C en una punta de APT (a), mismo mapa atómico representando superficies de isoconcentración en C del 1% at. (b) y distribución radial del C en función de la distancia (c).

Una vez localizada una zona de interés mediante el uso de las superficies de isoconcentración, existen diferentes estrategias a la hora de estimar la composición química de esas zonas. En esta tesis, se decide estudiar la mayor o menor agrupación del C con los elementos formadores de carburo como el V, el Mo o el Nb en cada punta mediante el uso de las funciones radiales de distribución [145–147]. La función de distribución radial, o RDF, de sus siglas en inglés, “Radial Distribution Function”, aplicada a un sistema de partículas permite conocer, desde una partícula de referencia dada, la probabilidad de encontrar otra partícula a una distancia determinada. Para el caso de una punta de APT, la RDF de, por ejemplo, el C, consiste en un histograma normalizado donde se muestra la distribución del resto de elementos presentes en la punta respecto al C en función de la distancia (Figura 12c). Así pues, en el caso de que el elemento se encuentre homogéneamente distribuido respecto al C, se obtiene un valor constante de 1 (como es el caso del Fe en la Figura 12c). Por otro lado, en el caso de que el elemento se encuentre formando agrupaciones con el C, entonces a bajas distancias debería producirse un incremento del número de átomos cercanos al C (como ocurre con el propio C, el Nb,

el V y el Mo en menor medida en la Figura 12c). La comparativa entre las RDF de diferentes condiciones permite estudiar cómo la distribución de los elementos aleantes respecto al C para distintas condiciones de tratamiento.

Las medidas de APT fueron realizadas en el laboratorio nacional de Oak Ridge de Estados Unidos utilizando un equipo Cameca LEAP 4000X HR operando en modo de voltaje pulsado, con una frecuencia de 200 kHz y una fracción de pulso de 20%. Las muestras se enfrían a una temperatura de 50 K. La identificación de los picos en el espectro de masas, la reconstrucción de las puntas y los análisis de composicionales y de distribución de los elementos en las puntas de APT se realiza utilizando el software IVAS versión 3.8.9. La mecanización de las puntas se llevó a cabo en un microscopio de haz de iones focalizados FEI Nova 200.

6. DISEÑO DE LAS ALEACIONES MEDIANTE THERMOCALC Y CARACTERIZACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA INICIAL

En este capítulo, se aborda el diseño y fabricación de las aleaciones con el objetivo de promover microestructuras bainíticas durante los tratamientos térmicos y de estudiar el efecto de diferentes elementos aleantes formadores de carburos tanto en los fenómenos de precipitación dentro de las lajas ferríticas como en la cinética y termodinámica de las transformaciones de fase. Los resultados muestran que la presencia de N junto con Ti promueve la precipitación de carbonitruros de Ti con temperaturas de disolución por encima de los 1300 °C. La adición de Nb forma, junto con el Ti restante, carburos de Nb-Ti, con temperaturas de disolución cercanas a los 1200 °C. Por otro lado, la adición de V y/o Mo promueve precipitados de Mo o V-Mo a temperaturas de disolución en el rango de los 850 °C, por debajo de la temperatura Ae_1 . De acuerdo a los cálculos termodinámicos, se ha diseñado tres aceros con diferentes contenidos en Nb, Ti, Mo y V, y se ha caracterizado la microestructura inicial y el estado de precipitación de cada uno de ellos.

El diseño de las aleaciones se lleva a cabo utilizando tres herramientas principales: Una revisión bibliográfica de las composiciones químicas de aceros bainíticos HSLA y el efecto de diferentes elementos aleantes en las cinéticas de las transformaciones de fase en estado sólido, el uso del software termodinámico MUCG83 para la predicción de las temperaturas críticas de las transformaciones de fase displacivas (bainita y martensita), y el uso del software termodinámico Thermocalc® para predecir la fracción en volumen de las fases en el equilibrio para un amplio rango de temperaturas.

Tomando como referencia las composiciones máximas y mínimas de aceros bainíticos HSLA de la literatura [25,33,58,148–158], se ha diseñado un acero de referencia denominado “TiNb” (Tabla 2). A continuación, se ha explicado la adición y el efecto de cada uno de elementos aleantes añadidos al acero de referencia “TiNb”:

C: El C aumenta la templeabilidad del acero y promueve microestructuras displacivas (bainíticas y martensíticas) en enfriamientos continuos. Además, un mayor contenido en C se relaciona normalmente con una mayor resistencia final. Sin embargo, una mayor cantidad de C empeora la soldabilidad de la pieza final. Se decidió añadir una cantidad de referencia de 0.06% de C en peso.

Mn: El Mn se añade comúnmente para que reaccione con impurezas de S y forme MnS, neutralizando el efecto negativo del S en solución sólida sobre las propiedades mecánicas del acero. Además, el Mn aumenta la templeabilidad del acero y, por lo tanto, promueve las transformaciones displacivas durante enfriamientos continuos. Con el objetivo de promover microestructuras bainíticas durante los tratamientos térmicos, se añadió un 2% en peso de Mn.

Si: El Si es un importante endurecedor por solución sólida de la ferrita. Además, grandes adiciones de Si retrasan la descomposición de austenita en cementita. Sin embargo, una alta cantidad de Si es perjudicial en aquellos aceros donde se prevé un tratamiento de galvanizado, debido a la cascarilla que puede generar el Si durante este tipo de tratamientos. Se añadió un nivel de referencia máximo de 0.5% en peso.

Al: El Al es un elemento comúnmente usado por su carácter desoxidante. De acuerdo a composiciones química de otros aceros bainíticos de la literatura, se añadió un 0.07% en peso.

Ti: El Ti se añade para controlar el N en solución sólida y para formar carbonitruros de TiN. Además, se añade un exceso de Ti para que quede disponible en solución sólida para una posterior precipitación. Por esta razón, se añadió un 0.1% en peso de Ti.

Nb: Al igual que el Ti, el Nb se añade con el objetivo de formar carburos a alta temperatura para el pinzamiento del grano austenítico. Se añadió un 0.04% en peso de Nb.

Los cálculos termodinámicos realizados con Thermocalc® para la aleación diseñada TiNb predicen una fracción mayoritaria de ferrita y/o austenita en función de la temperatura. Estos cálculos muestran que la austenita aparece a temperaturas por encima de los 662 °C (A_{e1}) mientras que la ferrita se forma a temperaturas por debajo de los 852 °C (A_{e3}), entre ambas temperaturas, se encuentra el campo bifásico austenita/ferrita. Se predice una fracción en volumen de 0.006 de cementita por debajo de los 662 °C (A_{e1}), asociada con la descomposición de la austenita (Figura 13a).

En cuanto a la precipitación de carburos y nitruros de aleación, se predicen carbonitruros de Ti y carburos de Nb-Ti, ambos con una estructura cristalina FCC (Figura 13a). Los carbonitruros de Ti aparecen en todo el rango de temperaturas estudiado (400 – 1300 °C), en una fracción en volumen de aproximadamente un 0.001. La composición de estos carbonitruros posee una fracción atómica mayor de C que de N, sin embargo, a temperaturas por encima de los 1200 °C se observa un enriquecimiento de N a costa de un empobrecimiento de C en el carbonitruto (Figura 13b). Este enriquecimiento de N y empobrecimiento de C a alta temperatura se asocia con la mayor estabilidad del TiN a altas temperaturas, cuya temperatura de disolución se encuentran dentro del campo líquido. En cuanto a los carburos de Nb-Ti, la fracción de volumen es similar a la de los carbonitruros de Ti (0.001) hasta los 930 °C, temperatura a partir de la cual empieza a disminuir su fracción en volumen, alcanzando una disolución completa alrededor de los 1215 °C. Su composición química atómica es más rica en Ti que en Nb (Figura 13c).

De manera complementaria a los cálculos realizados por Thermocalc®, se ilustran las temperaturas B_s y M_s teóricas calculadas mediante el software MUCG83 (Figura 13a). La temperatura B_s predicha es de 602 °C, mientras que la M_s es de 458 °C, lo que proporciona un rango de temperaturas de transformación bainítica de 144 °C (458 – 602 °C). En este rango, los cálculos de Thermocalc® predicen una microestructura formada por ferrita, cementita, carburos de Nb-Ti y carbonitruros de Ti.

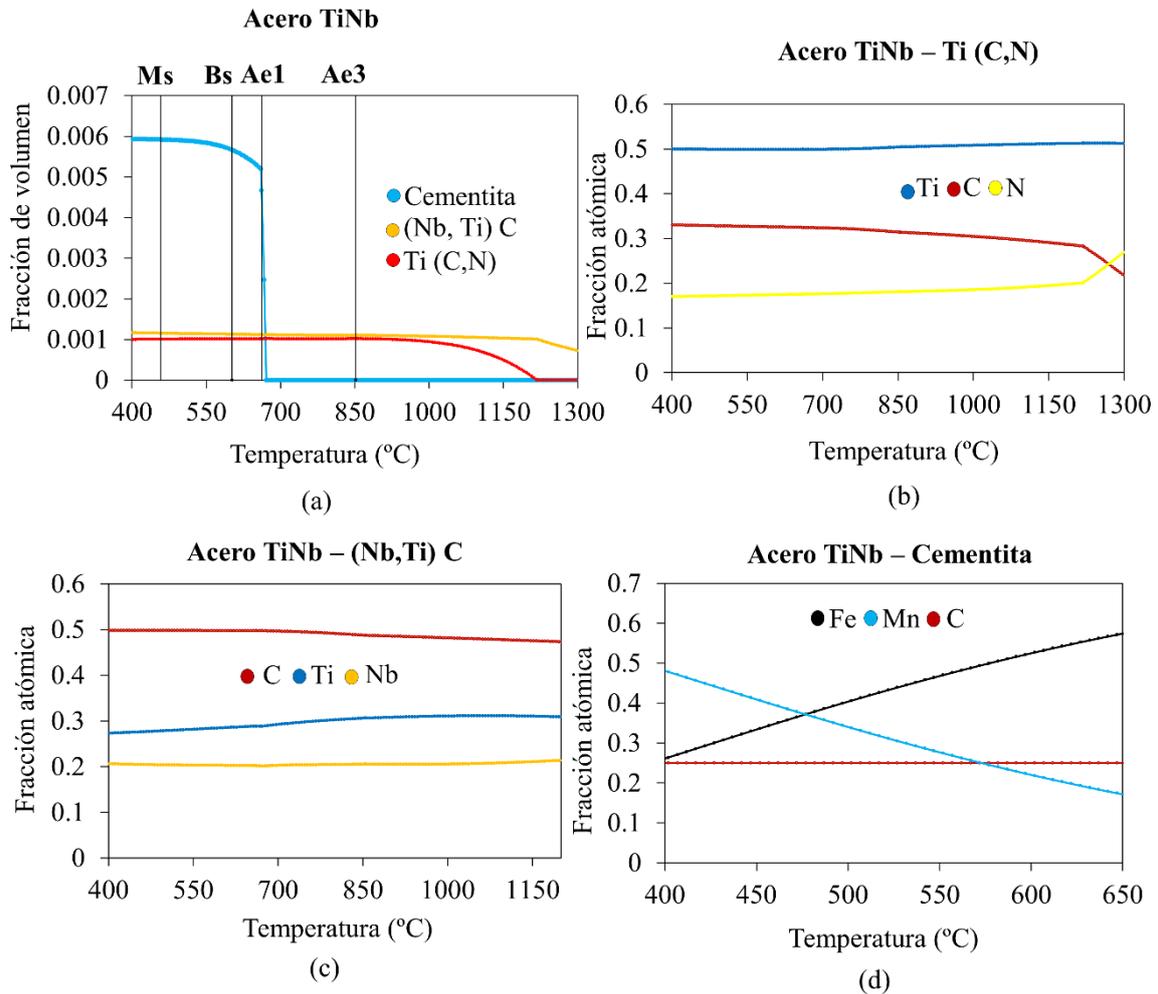


Figura 13. Predicción de fases en el equilibrio en función de la temperatura calculada mediante Thermocalc® con sus correspondientes temperaturas críticas de equilibrio (Ae_1 y Ae_3), y las temperaturas de inicio de transformación bainítica y martensítica calculadas mediante MUCG83 (a), y la correspondiente composición química en fracción atómica de los carbonitruros de Ti (b), los carburos de Nb-Ti (c) y la cementita (d) en el acero TiNb. La fracción de volumen de ferrita y austenita no se representa para facilitar la visualización de las fracciones en volumen de las fases de interés.

Tras el diseño de la aleación de referencia TiNb, se han diseñado dos aleaciones adicionales, una con adición de Mo y otra con adición de Mo y V, con el objetivo de estudiar el efecto de diferentes elementos aleantes formadores de carburos en la precipitación dentro de la placa ferrítica y la cinética y termodinámica de las transformaciones de fases. Los aceros se denominan TiNbMo y TiNbMoV, y poseen las siguientes modificaciones en la composición química respecto al acero de referencia (Tabla 2):

El acero TiNbMo se ha diseñado con la misma composición química que el acero TiNb, pero con la adición de un 0.2% en peso de Mo. En la bibliografía pueden encontrarse diversos trabajos donde concluyen el efecto beneficioso del Mo para promover microestructuras bainíticas en aceros bajos en C y de baja aleación [63,64,75,159]. Además, el Mo es un elemento formador de carburos, cuyo efecto resulta interesante estudiar en la formación de carburos dentro de la placa ferrita.

El acero TiNbMoV se ha diseñado para tener una composición química similar al acero TiNbMo, pero con la adición de un 0.2% en peso de V. El V es un elemento interesante para estudiar la precipitación dentro las lajas ferrítico bainíticas debido a que el carburo de V se disuelve fácilmente en la austenita y quedaría disponible, por lo tanto, para una precipitación posterior. El V no suele añadirse en grandes cantidades en aceros bainíticos bajos en C debido a que puede promover la aparición de ferrita poligonal durante los enfriamientos continuos [160]. En este caso, se espera que la adición de Mo sea suficiente para evitar la formación de ferrita poligonal a pesar de la adición de V. Debido a la gran cantidad de elementos formadores de carburos, se incrementa el contenido de C del acero de un 0.06% a 0.08% en peso para tener mayor C disponible para la precipitación. Además, con el objetivo de evitar niveles de aleación demasiado elevados que puedan perjudicar a la soldabilidad de la muestra, se reduce a la mitad el contenido en Ti del acero (0.5% en peso).

Los cálculos termodinámicos realizados mediante Thermocalc® muestran que la adición de Mo (Figura 14a) y, especialmente, de Mo y V (Figura 15a), cambian el estado de equilibrio de las fases, con la aparición de carburos de Mo y Mo/V en la microestructura.

Para el caso del acero TiNbMo, la adición de Mo no modifica ni las composiciones químicas, ni las fracciones de volumen de los carbonitruros de Ti (Figura 14a y b) ni las de los carburos de Nb-Ti (Figura 14a y c). La modificación principal que produce la adición de un 0.2% en peso de Mo en el equilibrio de las fases es la aparición de un carburo de Mo con estructura FCC a temperaturas por debajo de los 526 °C. Su fracción de volumen se incrementa al reducir la temperatura, con una fracción en volumen máxima de 0.0005 a 400 °C. Este carburo se encuentra en equilibrio con la ferrita y con la cementita. El C necesario para formar este carburo proviene de una reducción de la fracción de volumen de la cementita, la cual se disminuye su fracción de volumen a medida que aumenta la del carburo de Mo.

La adición de Mo no provoca cambios importantes en las temperaturas de equilibrio Ae_3 y Ae_1 (ambas incrementan 5 °C respecto de las temperaturas predichas para el acero TiNb). Lo mismo ocurre con las temperaturas Bs y Ms , que se reducen 1 y 2 °C, respectivamente. Sin embargo, es importante puntualizar que, a pesar de que la adición de Mo no modifica significativamente las temperaturas críticas, su efecto más significativo no es sobre la termodinámica sino sobre la cinética de las transformaciones de fase, ya que promueve la obtención de microestructuras bainíticas durante enfriamientos continuos en detrimento de las transformaciones difusionales, retrasando su aparición y favoreciendo, por lo tanto, la formación de la bainita.

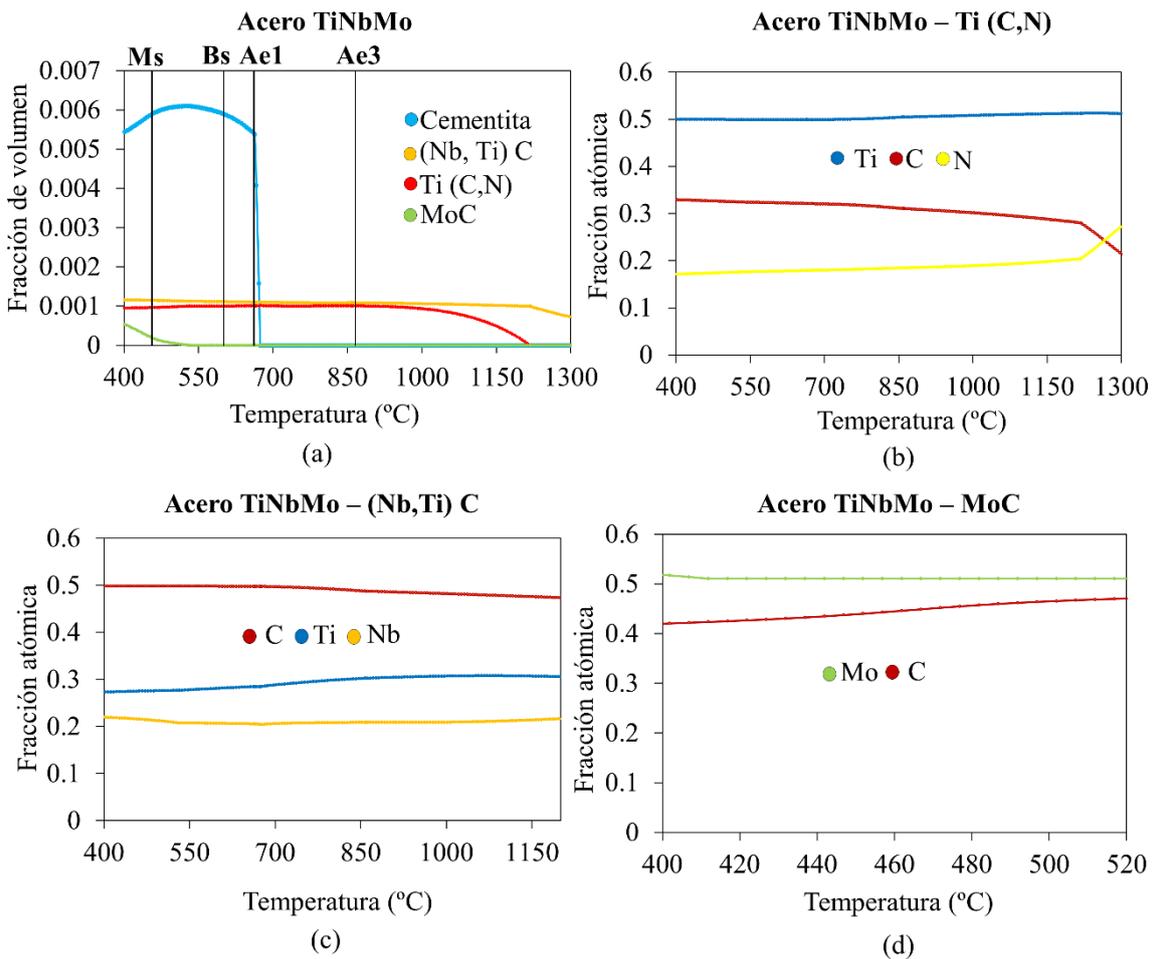


Figura 14. Predicción de fases en el equilibrio en función de la temperatura calculada mediante Thermocalc® con sus correspondientes temperaturas críticas de equilibrio (Ae_1 y Ae_3), y las temperaturas de inicio de transformación bainítica y martensítica calculadas mediante MUCG83 (a), y la correspondiente composición química de los carbonitruros de Ti (b), los carburos de Nb-Ti (c) y carburos de Mo (d) en el acero TiNbMo. La fracción de volumen de ferrita y austenita no se representa para facilitar la visualización de las fracciones en volumen de las fases de interés.

En el caso del acero TiNbMoV, la introducción de V en la composición química provoca cambios significativos en el equilibrio de fases (Figura 15a). El efecto más importante de la adición de V y Mo es la aparición de un carburo de V-Mo con estructura FCC a temperaturas por debajo de los 851 °C (Figura 15d). Su fracción en volumen se incrementa a medida que disminuye la temperatura, hasta una fracción en volumen máxima de 0.005 a 400 °C. Al contrario de lo que ocurre en el caso de los carburos de MoC, en este caso la fracción de volumen del carburo de V-Mo es mayor que la fracción predicha para la cementita, lo que es una buena señal de cara a la precipitación de carburos dentro de la placa ferrítica, ya que en condiciones de menor C el carburo más estable sería el de V-Mo y no la cementita. La reducción de Ti de 0.1% a 0.05% en peso en este acero modifica ligeramente la fracción en volumen de los carbonitruros de Ti y los carburos de Nb-Ti respecto a los otros dos aceros, reduciéndose de 0.001 a 0.0006. También se modifica la composición química de éstos. Para el caso de los carbonitruros de Ti (Figura 15b), la fracción atómica de N es mayor que la del C, incrementándose la proporción a temperaturas por encima de los 1200 °C. En cuanto a los carburos de Nb-Ti (Figura 15c), la fracción atómica de Nb es mayor que la de Ti y, además, se incorpora una pequeña cantidad de V en el carburo, con una fracción atómica máxima de V de 0.05 a 850 °C.

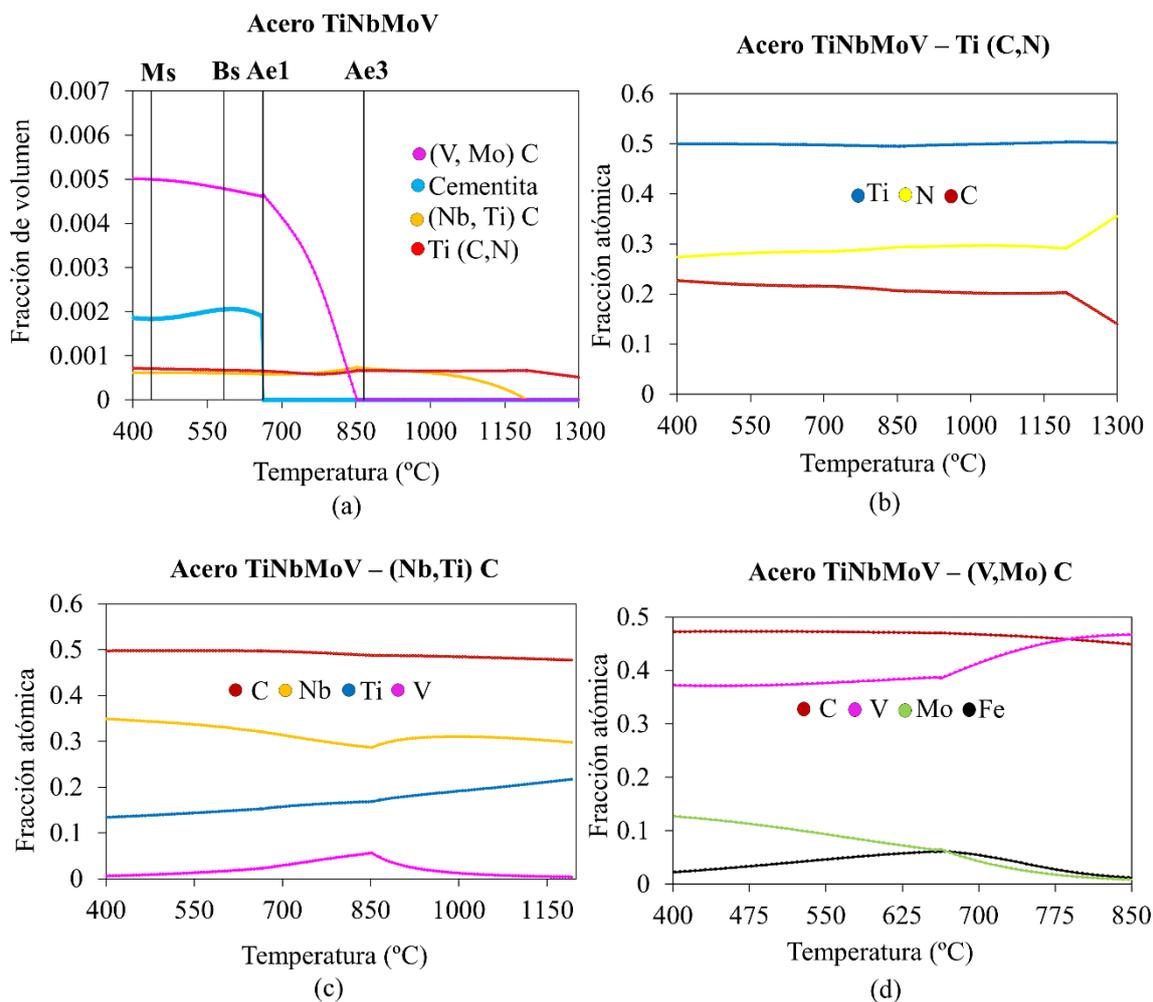


Figura 15. Predicción de fases en el equilibrio en función de la temperatura calculada mediante Thermocalc® con sus correspondientes temperaturas críticas de equilibrio (Ae1 y Ae3), y las temperaturas de inicio de transformación bainítica y martensíticas calculadas mediante MUCG83 (a), y la correspondiente composición química de los carbonitruros de Ti (b), los carburos de Nb-Ti (c) y los carburos de V-Mo (d) en el acero TiNbMoV. La fracción de volumen de ferrita y austenita no se representa para facilitar la visualización de las fracciones en volumen de las fases de interés.

Las temperaturas de equilibrio Ae₁ y Ae₃ se modifican ligeramente. La temperatura Ae₁ incrementa 9 grados respecto del acero TiNbMo, efecto asociado principalmente al incremento de C de 0.06 a 0.08% en peso. Por otro lado, la temperatura Ae₃ se reduce en 5 °C a pesar del incremento en C del acero. Esto se explica por el empobrecimiento en V, Mo y especialmente C de la ferrita a la temperatura Ae₃ debido a la coexistencia de la ferrita con los carburos de V-Mo. Las temperaturas Bs y Ms se modifican significativamente, reduciendo su temperatura en 17 y 19 °C respectivamente (584 y 437

°C), efecto, de nuevo, asociado principalmente al incremento del contenido en C en el acero.

A modo de resumen, se recogen las diferentes temperaturas críticas calculadas mediante Thermocalc® y MUCG83 para los tres aceros diseñados en la Tabla 3.

Tabla 3. Temperaturas críticas y de disolución de los diferentes carburos obtenidas tras los cálculos termodinámicos realizados con Thermocalc®, y temperaturas Bs y Ms obtenidas mediante MUCG83 para cada una de las aleaciones diseñadas.

Acero	Temperatura de disolución (°C)				Temperaturas críticas (°C)			
	Ti (C,N)	(Nb,Ti) C	MoC	(V,Mo) C	Ae3	Ae1	Bs	Ms
Ti-Nb	>1300	1217	-	-	852	662	602	458
Ti-Nb-Mo	>1300	1217	527	-	857	667	601	456
Ti-Nb-Mo-V	>1300	1192	-	852	867	662	584 °C	437

Una vez diseñadas las aleaciones, los aceros fueron fabricados por la empresa Salzgitter AG tal y como se especifica en el apartado Materiales. La composición diseñada y obtenida de cada aleación se muestra en la Tabla 2. Las diferencias entre las composiciones diseñadas y las composiciones obtenidas son pequeñas y se asume que no modifican significativamente las predicciones termodinámicas llevadas a cabo.

Tras la fabricación de los aceros, se ha realizado un estudio de la microestructura inicial de las muestras. El acero TiNb muestra una microestructura mayoritariamente compuesta de ferrita poligonal con pequeñas fracciones de bainita granular y martensita (Figura 16a). En el caso de los aceros TiNbMo y TiNbMoV se obtiene una microestructura de bainita granular (Figura 16b y 4c). En cuanto a las diferencias entre el acero TiNbMo y el acero TiNbMoV, la principal diferencia que se observa es que este último tiene, aparentemente, una mayor cantidad de constituyente M/A en la microestructura.

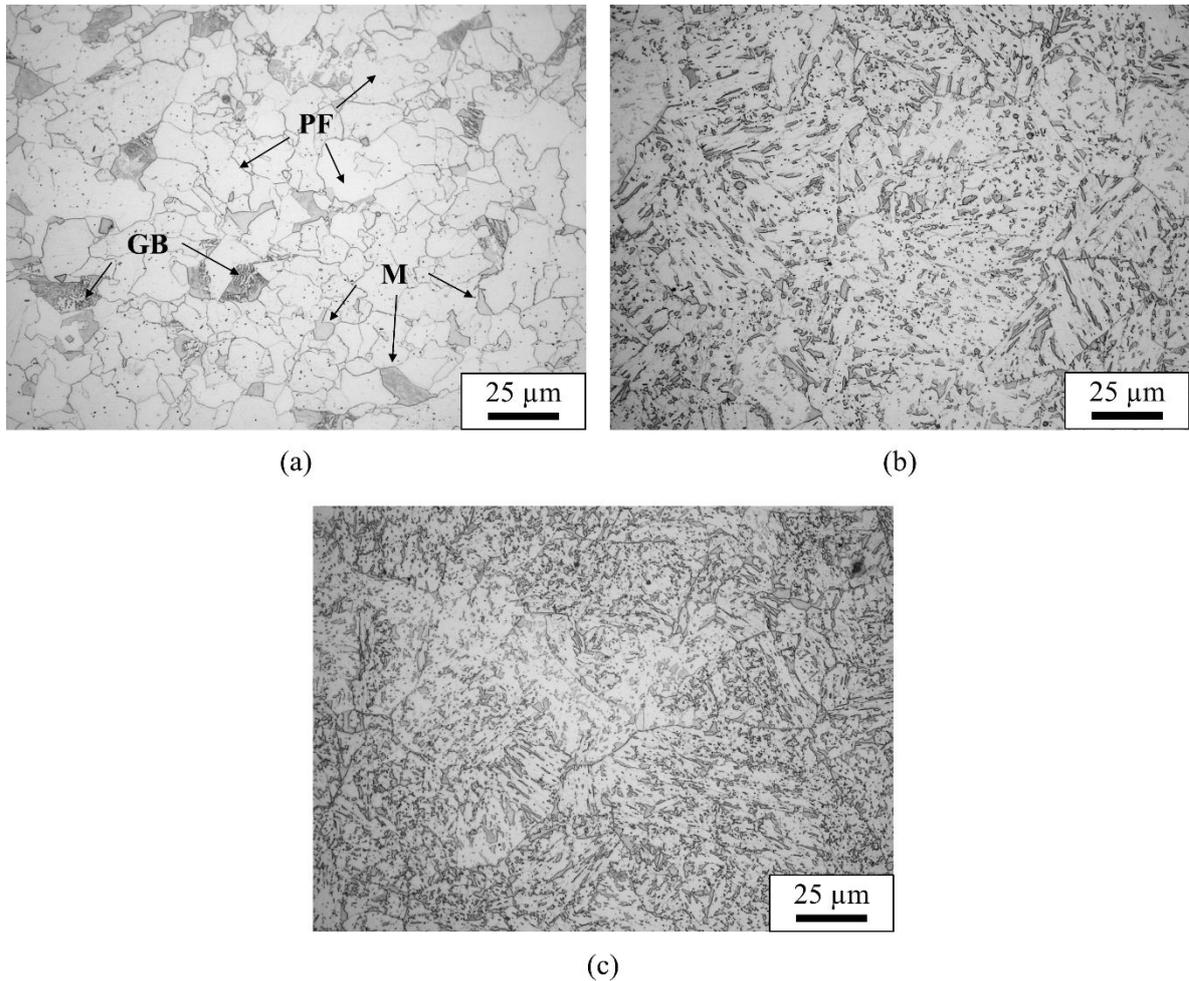


Figura 16. Microestructuras de partida de los aceros TiNb (a), TiNbMo (b) y TiNbMoV (c) observadas mediante microscopía óptica tras ataque químico con Nital 5%.

El estado de precipitación inicial de las muestras se ha caracterizado mediante un análisis conjunto de SEM y EDX. Todas las aleaciones muestran una gran cantidad de carbonitruros de Ti con forma cuadrada o rectangular en la microestructura (Figura 17a y c). Se han observado carbonitruros de Ti con una amplia variedad de áreas, que varían entre aproximadamente 1 y 60 μm^2 . Los carbonitruros de Ti se encuentran homogéneamente distribuidos en la microestructura, pudiendo ser fácilmente identificados aquellos de mayor tamaño mediante microscopía óptica debido a sus reflejos rosados (Figura 17d). Debido a su gran tamaño, se consideran inefectivos para el control del tamaño de grano austenítico a alta temperatura. En el caso del acero TiNbMoV, el rango de áreas de los carbonitruros de TiN es menor. Esto se asocia a la menor proporción Ti/N presente en la composición química del acero.

En todas las aleaciones se han observado también carburos de Nb-Ti, con tamaños entre 0.07 y 0.3 μm (Figura 17a y b). Ni en el acero TiNbMo ni en el acero TiNbMoV se han encontrado carburos de Mo y/o V-Mo.

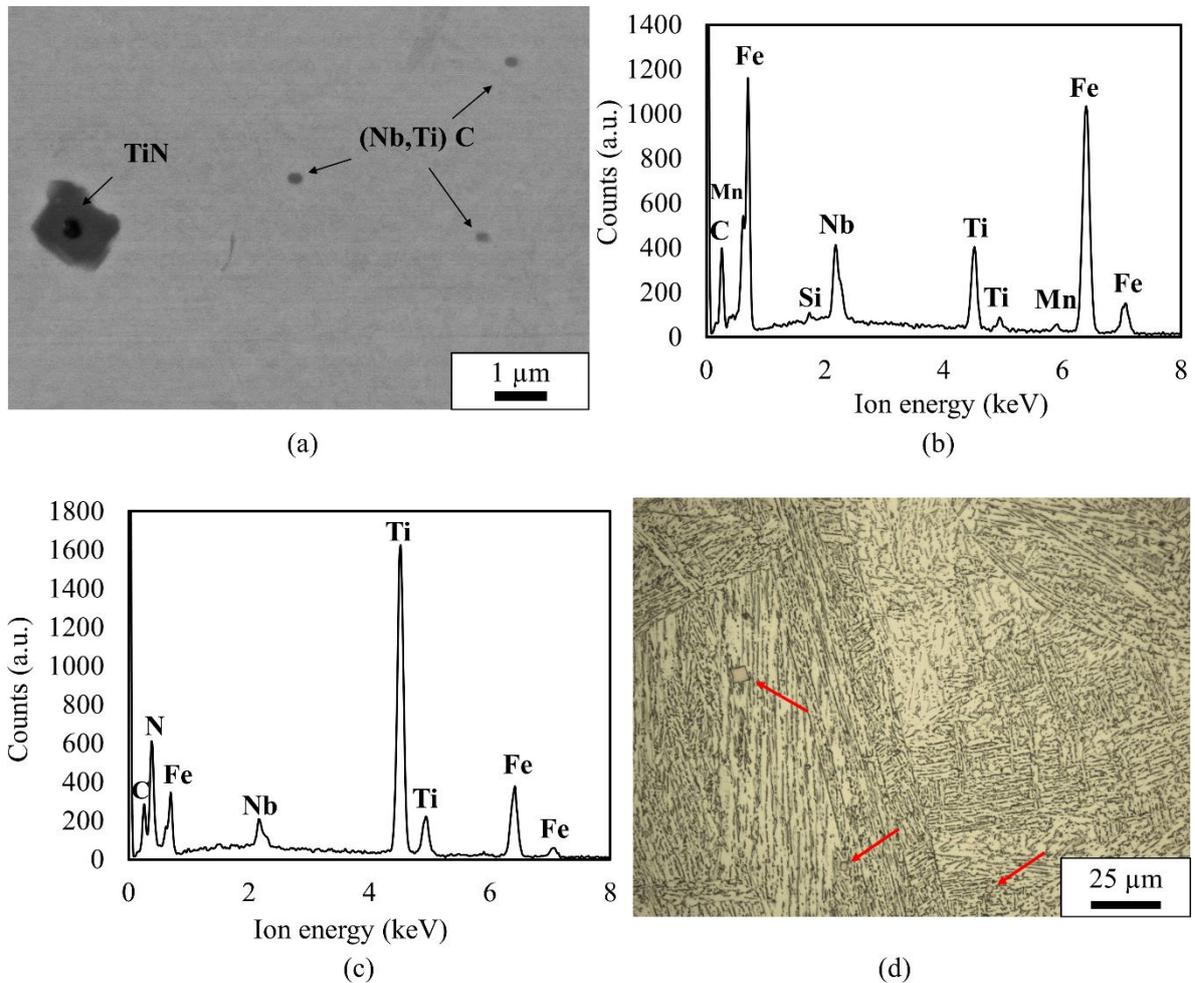


Figura 17. Identificación mediante SEM-EDX de los carbonitruros de Ti (a y c) y los carburos de Nb-Ti (a y b), y apariencia de varios carbonitruros de Ti observados mediante microscopía óptica en una muestra previamente atacada con 5% Nital (d) en el acero TiNbMo.

7. TEMPERATURA DE AUSTENIZACIÓN Y DISOLUCIÓN DE LOS CARBUROS

En este capítulo se ha realizado un estudio del efecto de la temperatura de austenización sobre el tamaño de grano austenítico previo y el estado de precipitación. Con este objetivo, se han revelado primero las fronteras de grano austenítico primigenio a diferentes temperaturas mediante tratamientos de ataque térmico y, posteriormente, se ha medido su tamaño por análisis de imágenes. También se ha estudiado el estado de precipitación para cada condición de austenización mediante un análisis conjunto de SEM y EDX. Basándonos en los resultados obtenidos, se selecciona una condición de austenización a una temperatura de 1100 °C durante 10 minutos, condición que proporciona un tamaño de grano relativamente pequeño (24 μm), carburos de Nb-Ti presentes en las microestructuras pinzando los bordes grano austenítico y asegura la presencia de V y Mo en solución sólida.

En todas las aleaciones se han realizado tratamientos de ataque térmico utilizando un dilatómetro para revelar las fronteras de grano y, posteriormente, medir el tamaño de grano austenítico previo en función de la temperatura de austenización mediante análisis de imagen (véase apartado 5.3 para más detalles). Se han estudiado 7 temperaturas de austenización, desde 950 a 1250 °C en pasos de 50 °C, con un mantenimiento de 10 minutos y posterior temple (Figura 18a). En el caso del acero TiNb, el estudio se redujo a temperaturas entre 1050 y 1250 °C, debido a los resultados similares que se obtuvieron en los otros dos aceros para temperaturas entre 950 y 1050 °C. Para la condición de 1250 °C, los tratamientos de ataque térmico no proporcionan buenos resultados debido a las altas temperaturas del tratamiento, por lo que el tamaño de grano austenítico previo para esta condición se mide en muestras pulidas y atacadas con Nital 5% tras el tratamiento de austenización.

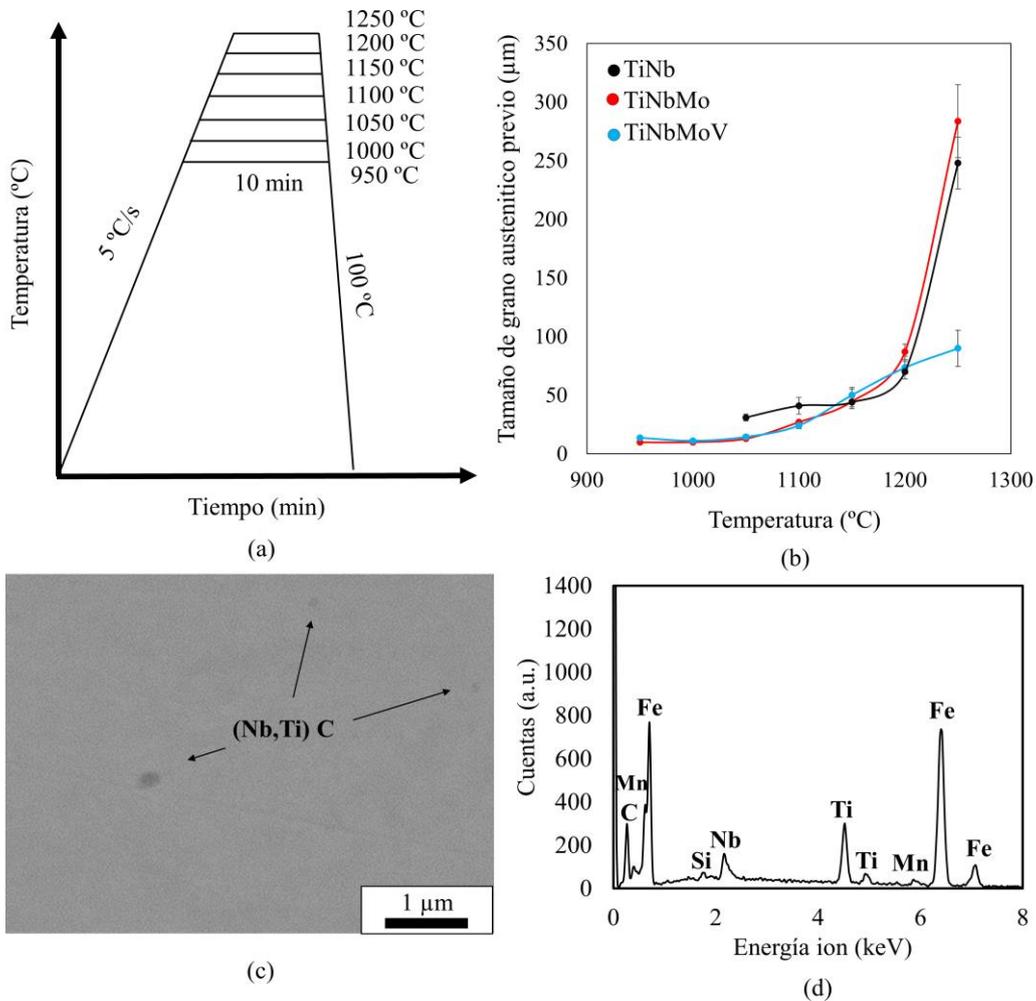


Figura 18. Esquema de los tratamientos de ataque térmico llevados a cabo en el dilatómetro (a), resultados del tamaño de grano austenítico previo en función de la temperatura de austenización (b) y análisis SEM-EDX de un precipitado de Nb-Ti tras una austenización a 1100 °C (c y d).

Los resultados muestran que el tamaño de grano austenítico se incrementa progresivamente desde una temperatura de austenización a 950 °C hasta una de 1200 °C en todos los aceros (Figura 18 b). A temperaturas de austenización por encima de 1200 °C, se produce un enorme incremento del tamaño de grano austenítico para los aceros TiNb y TiNbMo, con valores en torno a las 250 μm en ambos casos. Sin embargo, para el caso del acero TiNbMoV, el aumento del tamaño de grano es mucho menor, con un tamaño de grano de unas 60 μm.

Junto con el análisis del tamaño de grano austenítico previo, se realiza un estudio del estado de precipitación en función de la temperatura de austenización mediante SEM – EDX. En todos los aceros se observan precipitados de Nb-Ti para temperaturas iguales o inferiores a los 1200 °C (Figura 18c). Sin embargo, al examinar las muestras sometidas a una austenización de 1250 °C, no se observan carburos de Nb-Ti en los aceros TiNb y TiNbMo. En cambio, sí que se observan en el acero TiNbMoV. Para ninguna condición o acero se encontraron carburos de Mo o V presentes en la microestructura.

La combinación de los resultados obtenidos en el estudio de la evolución del tamaño de grano austenítico previo y la caracterización de los carburos presentes en la microestructura en función de la temperatura de austenización permite concluir que para temperaturas de austenización por encima de los 1200/1250 °C los carburos de Nb-Ti se encuentran disueltos en la microestructura en los aceros TiNb y TiNbMo. Esta temperatura de disolución coincide con la temperatura de disolución de los carburos de Nb-Ti predicha mediante Thermocalc® para estos aceros (Tabla 3). Son destacables los resultados obtenidos en el caso del acero TiNbMoV. De acuerdo a los cálculos termodinámicos realizados mediante Thermocalc®, la temperatura de disolución de los carburos de Nb-Ti predicha para el acero TiNbMoV es ligeramente inferior a la de los otros dos aceros (Tabla 3). Sin embargo, el acero TiNbMoV es el único acero en el que se observan carburos de Nb-Ti presentes en la microestructura tras una austenización a 1250 °C durante 10 min. La discrepancia entre los cálculos teóricos y la evidencia experimental pueden deberse a un amplio número de factores, desde diferencias en las cinéticas de disolución entre carburos, hasta el efecto de pequeñas variaciones composiciones de los carburos en las temperaturas de disolución de estos.

Basándonos en los resultados obtenidos, se planea qué temperatura de austenización sería la más óptima para los tratamientos térmicos posteriores. Por un lado, los resultados muestran que tras un tratamiento de austenización a 1250 °C durante 10 min los carburos

de Nb-Ti se disuelven total o parcialmente en la microestructura (en función del acero). Al estar el Nb y el Ti en solución sólida, puede estudiarse su efecto en las transformaciones de fase posteriores y, además, están disponibles para estudiar su efecto en una posterior precipitación dentro de la laja ferrítico bainítica en microestructuras bainíticas. Sin embargo, el tamaño de grano obtenido para esta condición de austenización es muy grande, especialmente en los aceros TiNb y TiNbMo, lo que imposibilita un estudio cristalográfico riguroso en microestructuras posteriores debido al bajo número de granos austeníticos previos que se podrían analizar. Además, debido a que este tipo de aceros son tratados industrialmente mediante un tratamiento de laminado en caliente, el tamaño de grano austenítico siempre se refina durante la etapa de deformación mediante recristalización, y los carburos de alta temperatura, como los carburos de Nb-Ti, precipitan para pinzar los bordes de grano austenítico y refinar la microestructura final. Por lo tanto, tamaños de grano austenítico previo tan grandes y la presencia de Nb y Ti disponibles en solución sólida en la ferrita no son condiciones realistas desde un punto de vista industrial. Por último, es importante destacar que, debido a la alta temperatura del tratamiento, no es posible un alto vacío en el dilatómetro por peligro de sublimación en la superficie de las muestras, por lo que se produce una pequeña descarburación de la superficie de las que han sido tratadas a 1250 °C. Aunque tal descarburación no afecta a la caracterización posterior de la microestructura porque ésta se realiza en la zona central de las muestras, sí que afecta a la identificación de las temperaturas críticas mediante dilatometría, pues la zona descarburada transforma a temperaturas superiores que la zona central para un mismo tratamiento térmico.

En el otro extremo, los resultados muestran que tras un tratamiento de austenización a 950 °C durante 10 min los carburos de Nb-Ti se encuentran presentes en la microestructura, pero no se observa ningún carburo de Mo o V para ninguna condición. No obstante, no podría descartarse la presencia de nanoprecipitados de Mo o V no observable mediante SEM-EDX, ya que su temperatura de disolución teórica está tan solo a 100 °C por debajo (850 °C). Además, el tamaño de grano es muy pequeño (menor de 20 μm), lo que reduce la templeabilidad del acero y obstaculiza la obtención de microestructuras bainíticas.

Por estas razones, se ha decidido seleccionar la temperatura de austenización de 1100 °C como la más óptima porque es la temperatura más alta a la cual es posible trabajar en condiciones de vacío en el dilatómetro, y es lo suficientemente baja como para obtener

un tamaño de grano previo austenítico adecuado para un estudio posterior de la microestructura.

8. IDENTIFICACIÓN DE LAS TEMPERATURAS CRÍTICAS MEDIANTE TRATAMIENTOS DE ENFRIAMIENTO CONTINUO Y TRATAMIENTOS CON PARADA ISOTÉRMICA

En este capítulo, se aborda el estudio de las cinéticas y temperaturas críticas de las transformaciones de fase en los aceros diseñados mediante la realización de tratamientos de enfriamiento continuo (CCT, de sus siglas en inglés “Continuous Cooling Treatments”) y tratamientos con parada isotérmica. El objetivo es conocer las temperaturas de transformación experimentales y las velocidades críticas para evitar la formación de fases difusiones previas a la transformación bainítica en función de la composición química, así como el efecto de la composición química en tales parámetros. Los resultados muestran que la adición de Mo y C+V juegan un papel importante en la velocidad de enfriamiento crítica, así como en la estabilidad de la austenita sin transformar en los tratamientos isotérmicos. La presencia de ferrita quasipoligonal en aquellas condiciones enfriadas a bajas velocidades es difícil de descartar debido a su similitud con la bainita granular. Por otro lado, de acuerdo a los tratamientos con parada isotérmica, el rango de temperaturas donde se obtiene microestructuras bainíticas varía entre un límite superior de 600 – 575 °C, y un límite inferior de 500 – 480 °C en función del acero.

Para llevar a cabo el estudio de las temperaturas críticas de cada acero, se ha realizado tratamientos CCT utilizando un amplio rango de velocidades de enfriamiento (Figura 19a). Además, teniendo en cuenta los cálculos teóricos obtenidos mediante MUCG83, se han realizado tratamientos con parada isotérmica a temperaturas entre 610 y 500 °C (Figura 19b) con el objetivo de identificar la temperatura Bs de cada acero y conocer el efecto de la temperatura de tratamiento isotérmico en la microestructura bainítica.

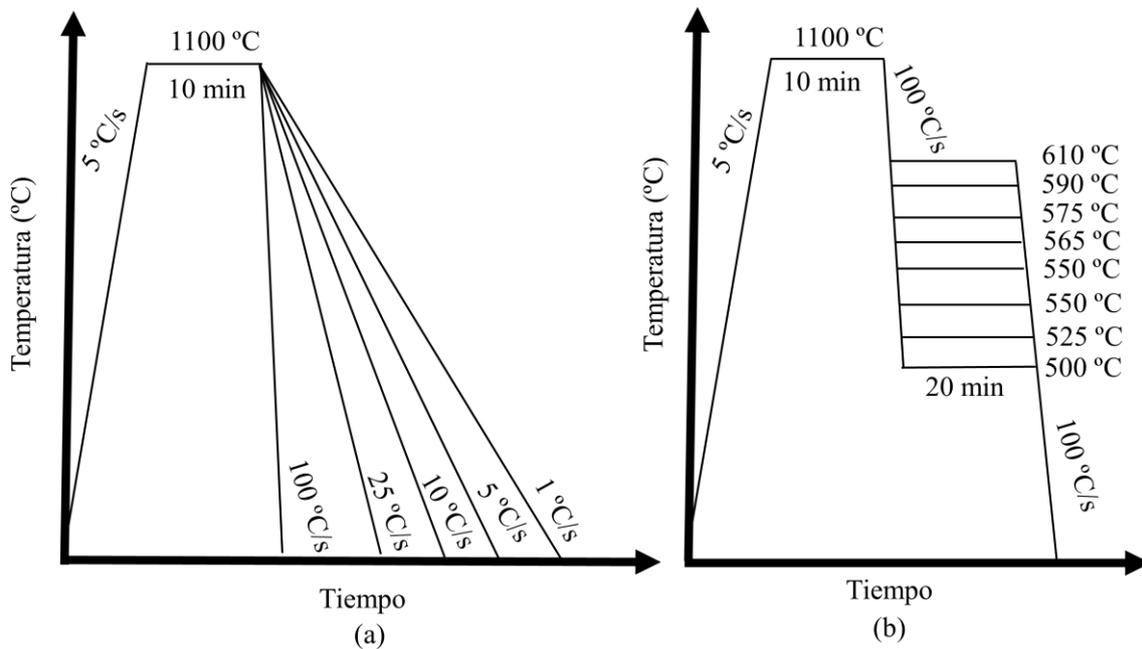


Figura 19. Esquema de los tratamientos CCT (a) y con parada isotérmica (b) llevados a cabo en los aceros diseñados.

Los diagramas CCT para cada uno de los aceros (Figura 20a, Figura 21a y Figura 22a) se han construido mediante el análisis conjunto de la observación de las microestructuras mediante OM y SEM, la identificación de las temperaturas críticas mediante dilatometría y los valores de durezas Vickers de cada una de las condiciones.

Para una velocidad de enfriamiento de 1 °C/s, en el acero TiNb se observa una microestructura compuesta por granos equiaxiales de ferrita poligonal (Figura 20b). En algunas zonas se observa también la presencia de bainita que, por su morfología, se clasifica como bainita granular. Se observan también algunos bloques de martensita en la microestructura. La secuencia de transformación de las fases durante el enfriamiento es la siguiente. Primero se forma la ferrita poligonal en los bordes de grano austeníticos, que crece expulsando el C y otros elementos sustitucionales a la austenita. Al ir disminuyendo la temperatura y alcanzar la temperatura Bs, la austenita remanente empieza a transformar

a bainita en aquellas zonas menos enriquecidas en C y/o elementos aleantes, expulsando el C hacia la austenita. Aquellas zonas austeníticas más enriquecidas en C y/o elementos aleantes tienen una cinética de transformación más lenta y, por lo tanto, no tendrán tiempo de transformarse a bainita, por lo que transforman a martensita cuando la temperatura alcanza la correspondiente temperatura M_s .

En el caso del acero TiNbMo, la adición de un 0.2% en peso de Mo es suficiente para evitar la transformación a ferrita poligonal para la misma velocidad de enfriamiento que en el acero TiNb. Se obtiene una microestructura aparentemente 100% bainítica, que consiste en una matriz ferrítico bainítica (que se corresponde con las zonas oscuras de las imágenes) y el constituyente M/A (zonas claras de las imágenes) (Figura 21b). Los granos que se aprecian en la imagen se asocian con los granos austeníticos previos, cuyas fronteras no pueden ser atravesadas por las lamelas ferríticas durante la transformación bainítica. Los M/A observados muestran diferentes morfologías y tamaños, observándose algunos con morfología granular de pequeño tamaño, otros más grandes con forma de bloque situados en las fronteras de los granos austeníticos previos, e incluso unos pocos con morfología de lámina (en la Figura 29 se representan las diferentes morfologías de M/A observadas, explicadas con mayor detalle en el siguiente capítulo). A pesar de que la microestructura es aparentemente bainítica, debido a la similar apariencia de la ferrita quasipoligonal y la bainita, observadas mediante OM o SEM, no se puede descartar la presencia de una cierta cantidad de la primera en la microestructura. En este punto, es necesario recordar la problemática concerniente a la identificación de fases bainíticas granulares y ferritas quasipoligonales comentada en la sección 3.4.1. Los bordes de grano que se observan en la microestructura se han asociado con las fronteras de los granos austeníticos previos, sin embargo, algunas de estas fronteras de grano podrían corresponderse con la presencia de pequeños granos de ferrita quasipoligonal. Para la misma velocidad de enfriamiento, el acero TiNbMoV muestra una templabilidad significativamente mayor que la del acero TiNbMo, reduciendo la temperatura a la que se detecta la transformación en 100 °C. Se obtiene también una microestructura aparentemente 100 % bainítica, consistente en una matriz ferrítico bainítica y constituyente M/A (Figura 22b). En este caso, la morfología en forma de lámina es más abundante que en el acero TiNbMo para la misma velocidad de enfriamiento.

Al aumentar la velocidad de enfriamiento a 5 °C/s, se evita la formación de ferrita poligonal en el acero TiNb y se obtiene una microestructura aparentemente 100%

bainítica (Figura 20c). Para esta condición, se observan dos zonas diferenciadas por el contraste en la matriz ferrítico bainítica. Por un lado, se observa una zona más oscura, cuyo constituyente M/A tiene una morfología mayoritariamente de pequeños granos. Por otro lado, una matriz ferrítico bainítica con un contraste más claro, y cuyos constituyentes M/A varían entre granos y láminas. Ambas microestructuras se consideran bainíticas. El contraste puede deberse a una diferente orientación cristalina que favorezca el ataque químico, o puede deberse a que se trata de dos microestructuras bainíticas formadas a diferentes temperaturas y, por lo tanto, diferente densidad de bloques cristalinos, lajas y/o dislocaciones, que afecta a cómo se produce el ataque en esas zonas. En el acero TiNbMo, se obtiene de nuevo una microestructura 100% bainítica, pero la proporción de constituyente M/A con morfología de lámina aumenta respecto a menores velocidades (Figura 21c). En el acero TiNbMoV se obtiene una microestructura martensítica con algunas zonas bainíticas (Figura 22c). Como ocurre con la bainita granular y la ferrita quiasipoligonal, diferenciar la bainita laja y la martensita no es tarea fácil debido a la aparente similitud entre ambas microestructuras. La bainita suele ser más grosera, y en la martensita es habitual, en este tipo de aceros, observar zonas donde se ha producido un autorevenido durante el enfriamiento. Una señal inequívoca de la aparición de la martensita en la microestructura es la evolución de las durezas. La martensita es significativamente más dura que la bainita y, por lo tanto, cuando aparece debería reflejarse en un incremento importante de la dureza. Esto es lo que ocurre en el caso de la muestra enfriada a 5 °C/s en el acero TiNbMoV (Figura 22d).

Para mayores velocidades de enfriamiento, se observa la misma evolución en las microestructuras bainíticas. Se obtienen microestructuras bainíticas con mayor fracción de láminas de M/A al incrementar la velocidad de enfriamiento en los aceros TiNb (Figura 20d y e) y TiNbMo (Figura 21d y e). La martensita se detecta en los aceros TiNb y TiNbMo para una velocidad de enfriamiento de 25 °C/s donde, de acuerdo a la observación de la microestructura y la evolución de las durezas (Figura 20g y Figura 21g), se obtiene una microestructura compuesta por bainita y martensita. A 100 °C/s se obtiene una microestructura 100% martensítica en ambos aceros. En el acero TiNbMoV, mayores velocidades de enfriamiento no modifican significativamente la dureza de la microestructura (Figura 22g), debido a que se obtienen microestructuras 100% martensíticas a partir de los 5 °C/s (Figura 22d, e, f).

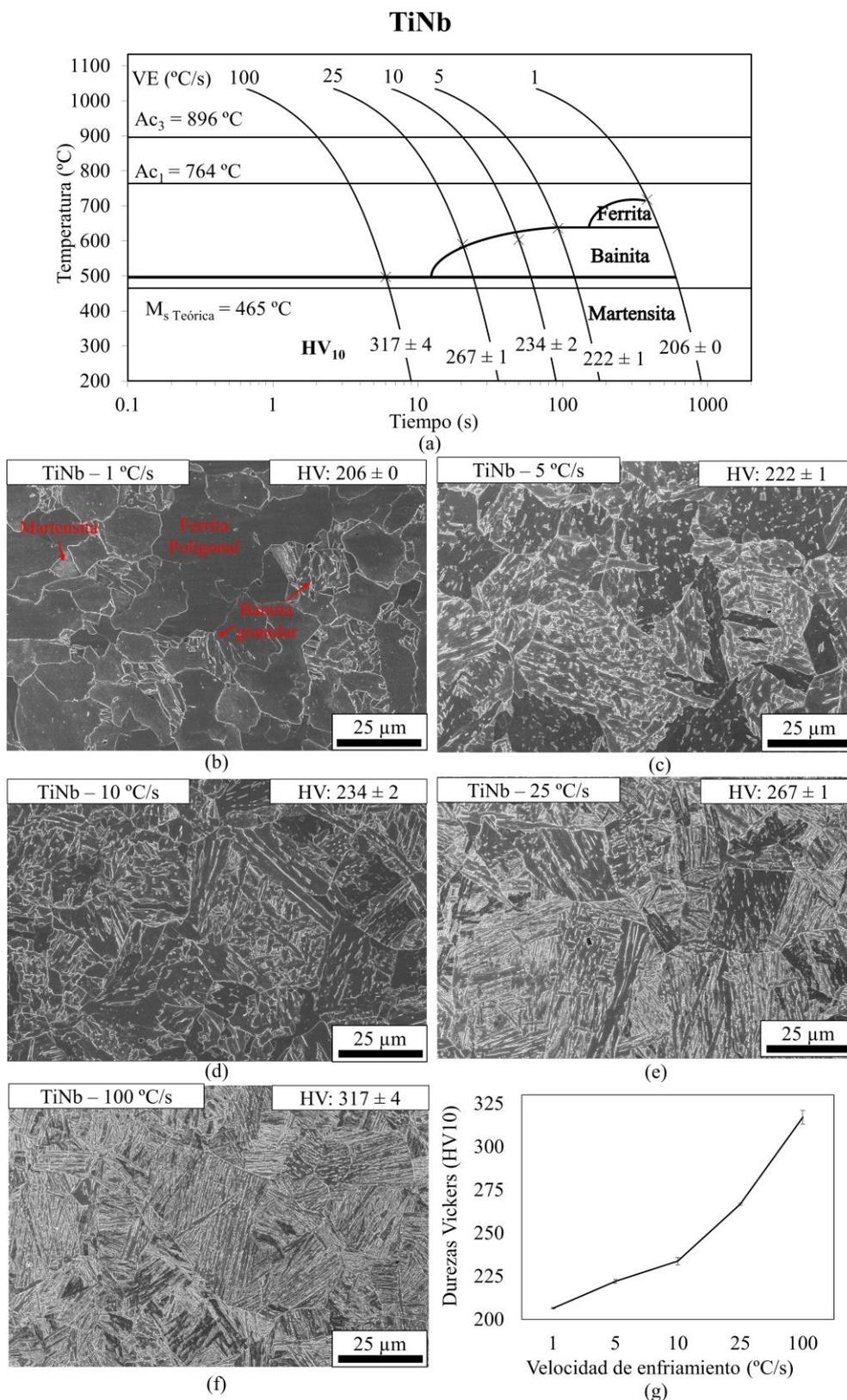


Figura 20. Diagrama CCT (a), microestructuras observadas mediante SEM de las muestras enfriadas a 1 °C/s (b), 5 °C/s (c), 10 °C/s (d), 25 °C/s (e) y 100 °C/s (f) y evolución de las durezas de las muestras (g) del acero TiNb.

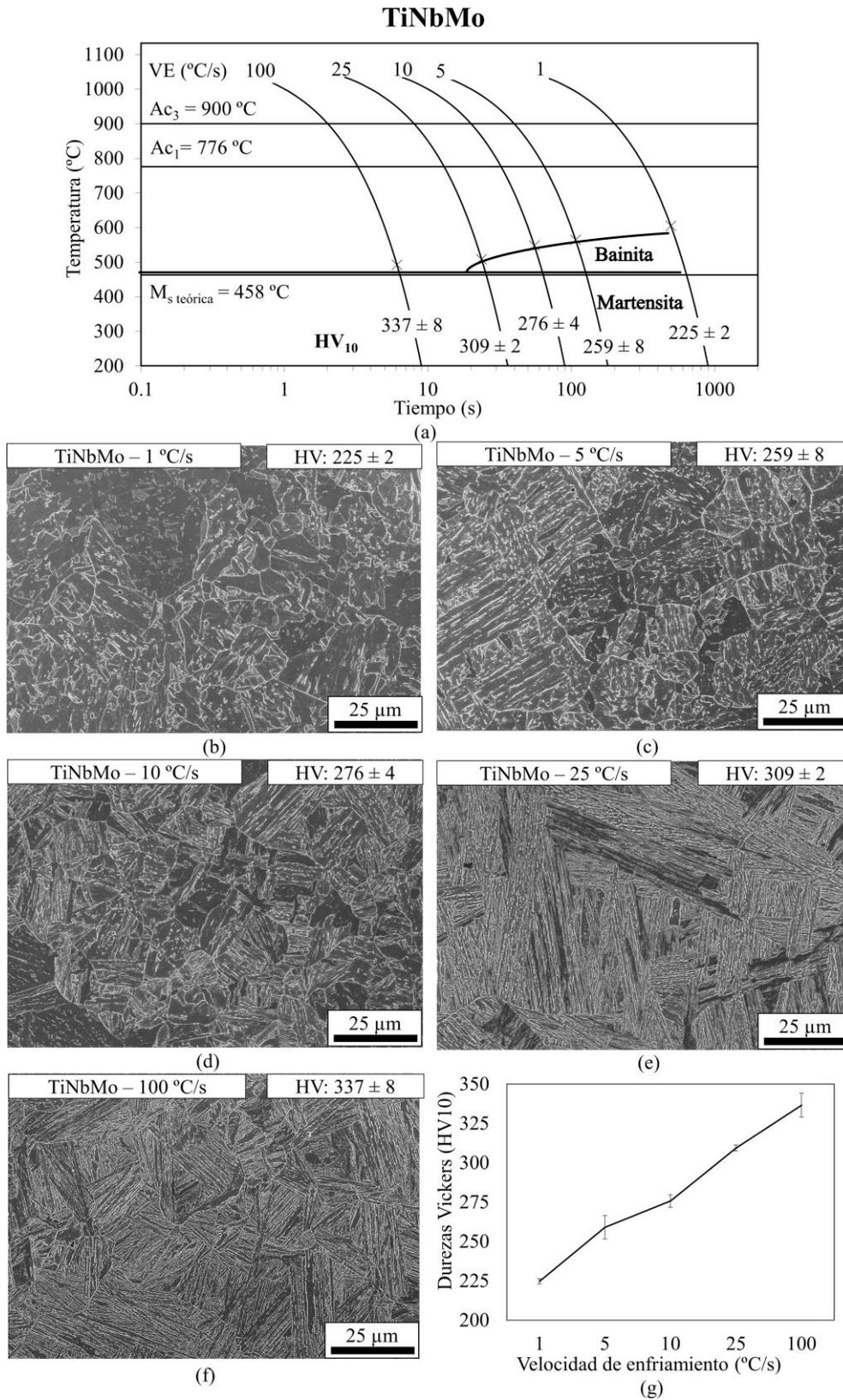


Figura 21. Diagrama CCT (a), microestructuras observadas mediante SEM de las muestras enfriadas a 1 °C/s (b), 5 °C/s (c), 10 °C/s (d), 25 °C/s (e) y 100 °C/s (f) y evolución de las durezas de las muestras (g) del acero TiNbMo.

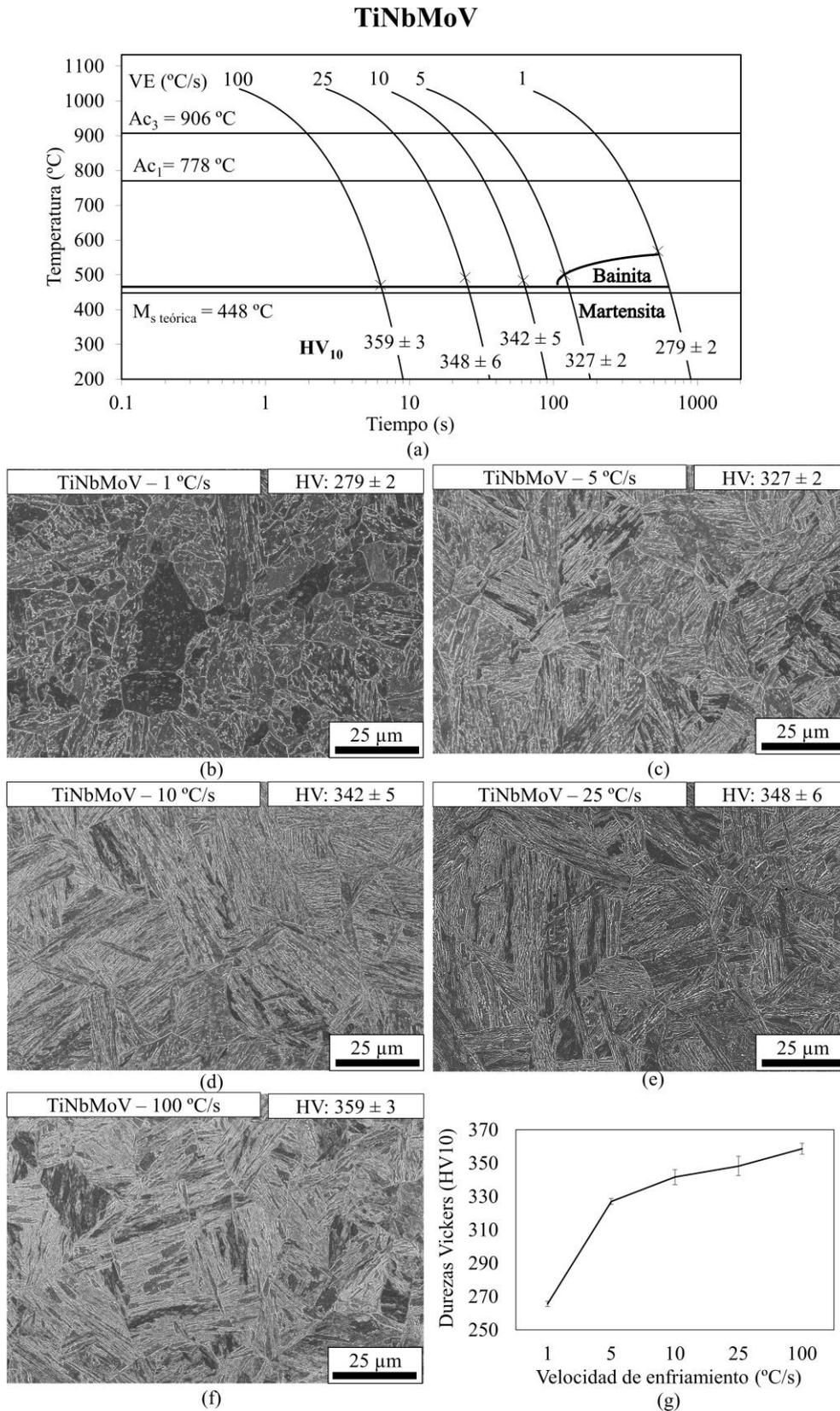


Figura 22. Diagrama CCT (a), microestructuras observadas mediante SEM de las muestras enfriadas a 1 °C/s (b), 5 °C/s (c), 10 °C/s (d), 25 °C/s (e) y 100 °C/s (f) y evolución de las durezas de las muestras (g) en el acero TiNbMoV.

Además de los tratamientos CCT, se llevan a cabo tratamientos con parada isotérmica mantenidos durante 20 minutos y posterior temple a temperaturas entre 610 °C y 500 °C en todos los aceros (Figura 19b). Para una temperatura isotérmica de 610 °C, los aceros TiNbMo y TiNbMoV muestran una microestructura compuesta por ferrita poligonal y martensita (Figura 24a, Figura 25a respectivamente). En el caso del acero TiNbMoV, la cantidad de ferrita poligonal en la microestructura es muy baja, y solo se observan trazas en la microestructura. Los resultados permiten concluir que para una temperatura de 610 °C ambos aceros se encuentran en el campo ferrítico. La martensita observada en la microestructura se corresponde con aquella austenita remanente que no transforma a ferrita a 610 °C y, por lo tanto, transforma a martensita durante el enfriamiento posterior. En el caso del acero TiNb, los resultados obtenidos no son tan concluyentes (Figura 23a). Por un lado, se observan granos ferríticos que, en algunos casos, tienen bordes irregulares (flechas rojas). Por otro lado, se observan zonas con morfología de laja y grandes bloques de M/A alrededor (fecha azul). Estas lajas ferríticas se han asociado con la bainita porque, para menores temperaturas de tratamiento, esta morfología se observa en mayor cantidad (Figura 25b). En el caso de los granos ferríticos observados, su pequeño tamaño hace pesar que se trata de una transformación difusional, que nuclea en los bordes de los granos austeníticos previos, como es el caso de la transformación a ferrita poligonal. No obstante, la observación de bordes irregulares está asociada con la transformación masiva de la ferrita y, por lo tanto, esos granos se identifican como ferrita quasipoligonal. La explicación de porqué ambas microestructuras se obtienen para una misma temperatura no está del todo clara. Una razón puede ser que se trate de una temperatura límite entre ambas transformaciones y, en consecuencia, cualquier pequeña diferencia entre una zona y otra de la microestructura que pueda afectar a la fuerza motriz para la transformación, provoque que en unas zonas se transformen a bainita y en otras a ferrita quasipoligonal. Por otro lado, podría ser posible que la primera microestructura que se forma sea la ferrita quasipoligonal y que su transformación afecte al resto de la austenita sin transformar, provocando un cambio en el sistema que favorece la transformación a bainita.

Para una temperatura isotérmica de 590 °C, se obtiene una microestructura bainítica en los aceros TiNb y TiNbMo (Figura 23a y Figura 24a, respectivamente). La microestructura consiste en lajas de ferrita bainítica (zonas claras en las imágenes de microscopía óptica), con grandes islas de constituyente M/A (zonas oscuras en las imágenes de microscopía óptica). Nótese que la diferencia entre la ferrita poligonal

obtenida a 610 °C en el acero TiNbMo con su correspondiente microestructura bainítica a 590 °C es evidente. Sin embargo, la diferencia entre la microestructura de ferrita quasipoligonal y bainita obtenida a 610 °C en el acero TiNb en comparación con su correspondiente microestructura bainítica a 590 °C no es tan evidente (se han utilizado micrografías ópticas porque las diferencias entre ambas microestructuras mediante SEM era aún menos evidente). Esta similitud entre ambas microestructuras es lo que habitualmente obstaculiza la correcta caracterización entre ambas fases, especialmente entre la ferrita quasipoligonal y la bainita granular. De acuerdo a estos resultados, la temperatura B_s experimental de ambos aceros se asume que es 590 °C.

Al reducir la temperatura isotérmica a 575, 550 y 500 °C, se observa una menor cantidad y tamaño de constituyente M/A en la microestructura, lo que implica una mayor cantidad de ferrita bainítica tanto en el acero TiNb (Figura 23c, d y e) como en el acero TiNbMo (Figura 24c, d y e). Además, la morfología de este constituyente cambia, observándose grandes bloques o islas a mayores temperaturas y pequeños granos y láminas a menores temperaturas. Esta evolución puede explicarse a través de la teoría termodinámica de la transformación bainítica, específicamente, con la curva T_0' de cada acero (Figura 26). De acuerdo con esta teoría, a medida que se reduce la temperatura, el C necesario para que la austenita y la ferrita con una misma composición química tengan la misma energía libre se incrementa. Esto se traduce en una mayor fracción de ferrita bainítica a menores temperaturas y, consecuentemente, una mayor cantidad de austenita remanente sin transformar (sección 3.3). Debido al bajo contenido en C de estos aceros, el enriquecimiento en C de esa austenita es bajo y, ni se descompone en cementita ni queda retenida a temperatura ambiente, sino que la mayor parte transforma a martensita durante el enfriamiento rápido posterior. Estos resultados están en concordancia con la evolución de las durezas de las microestructuras. En el acero TiNb se obtiene un incremento de dureza de 610 °C a 590 °C (Debido a la presencia de ferrita quasipoligonal a 610 °C), a partir de la B_s (590 °C), la dureza empieza a disminuir debido a la menor fracción de martensita en la microestructura. En el caso del acero TiNbMo, el incremento de dureza de 610 °C a 590 °C no es tan significativo. Esto se debe a la gran cantidad de martensita obtenida a 610 °C. A partir de 590 °C, la dureza disminuye progresivamente con la temperatura de tratamiento debido a la reducción en la cantidad de constituyente M/A.

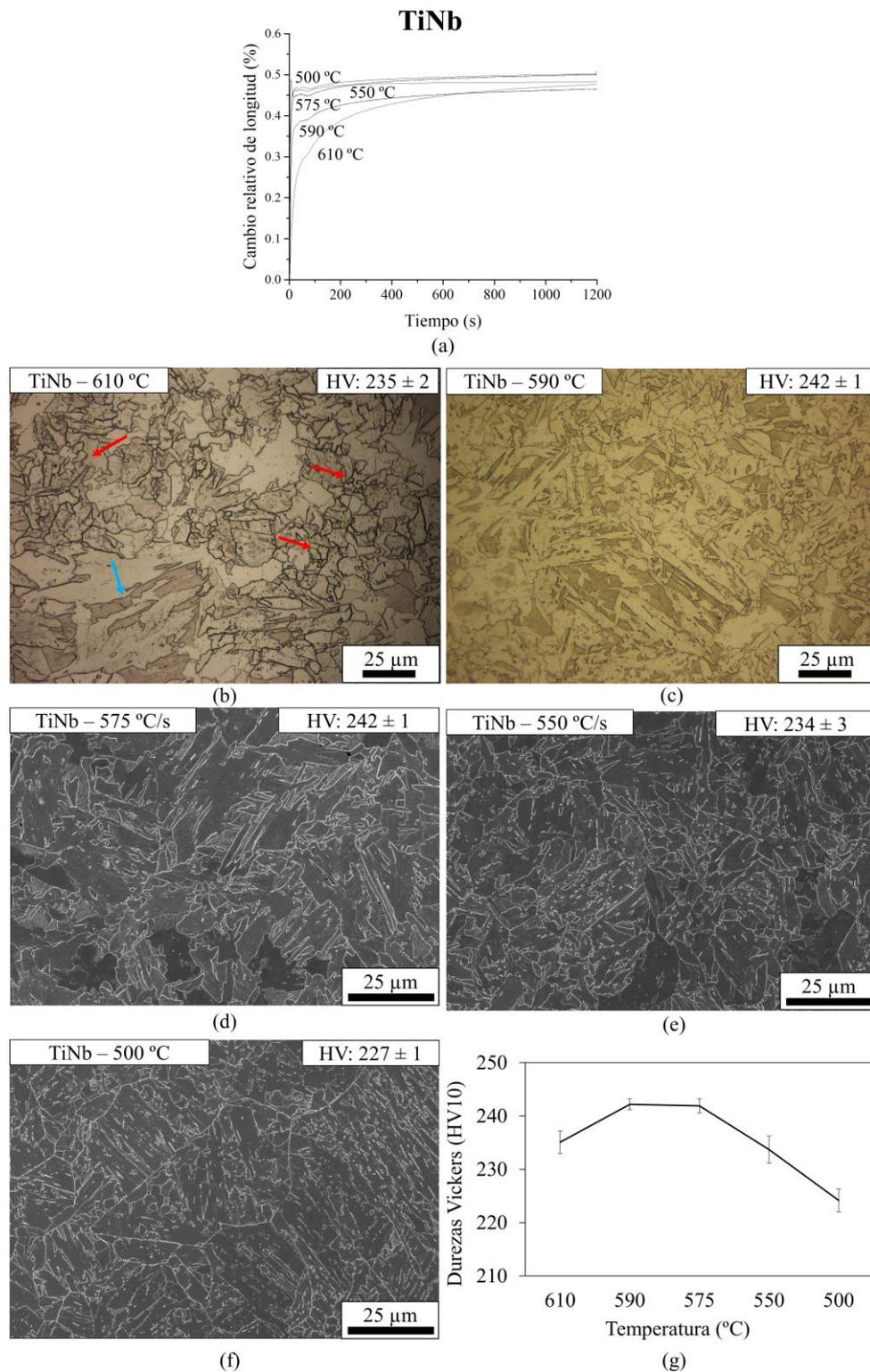


Figura 23. Curvas dilatométricas (a) y sus correspondientes micrografías ópticas de muestras tratadas isotérmicamente a 610 °C (b) y 590 °C (c) durante 20 min y posterior temple, micrografías SEM de muestras tratadas isotérmicamente a 575 °C (d), 550 °C (e) y 500 °C (f), durante 20 min y posterior temple, y evolución de las durezas obtenidas (g) en el acero TiNb. Las flechas rojas señalan una posible identificación de ferrita poligonal y/o quasipoligonal, las flechas azules señalan la bainita.

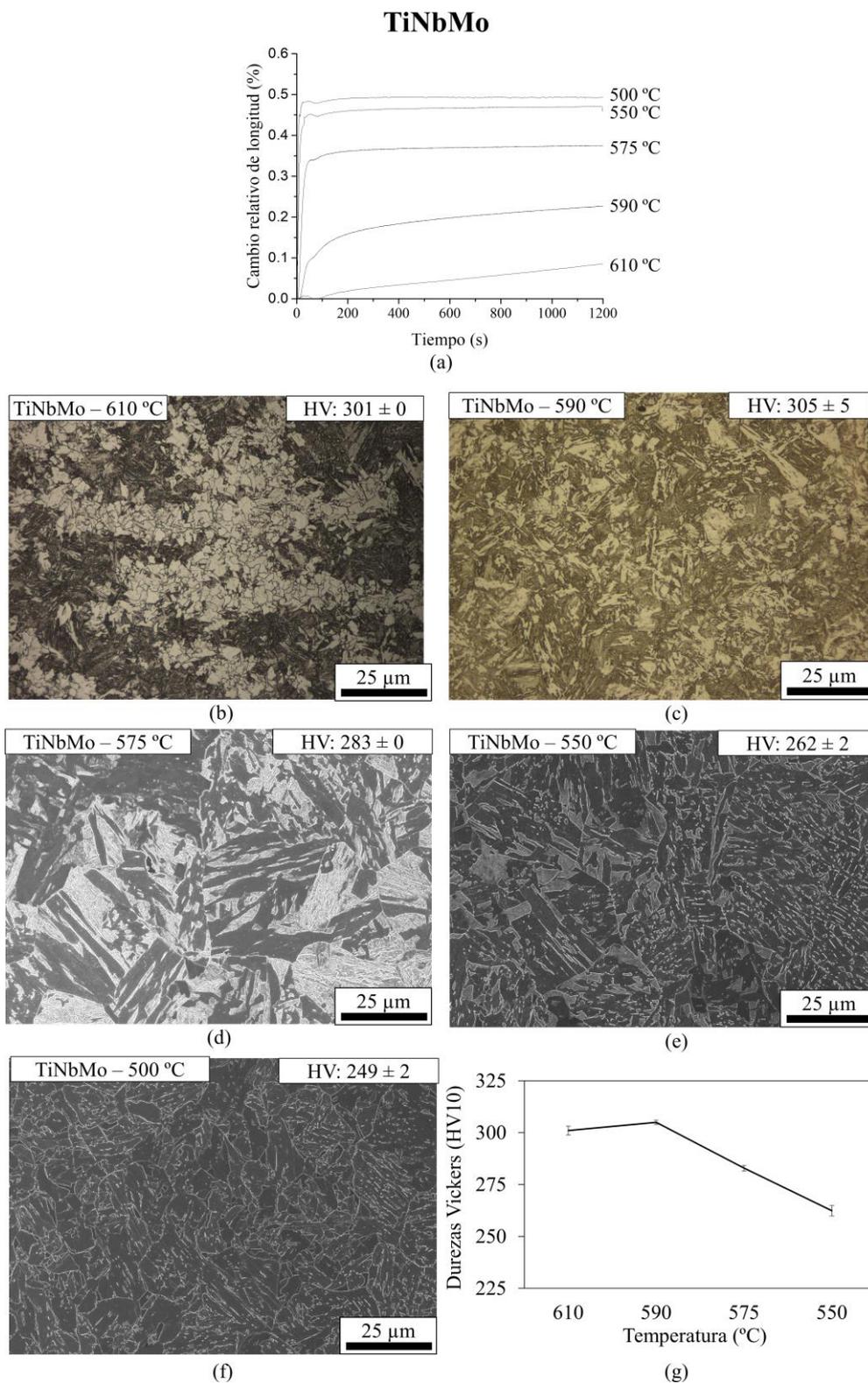


Figura 24. Curvas dilatométricas (a) y sus correspondientes micrografías ópticas de muestras tratadas isotérmicamente a 610 °C (b) y 590 °C (c) durante 20 min y posterior temple, micrografías SEM de muestras tratadas isotérmicamente a 575 °C (d), 550 °C (e) y 500 °C (f), durante 20 min y posterior temple, y evolución de las durezas obtenidas (g) en el acero TiNbMo.

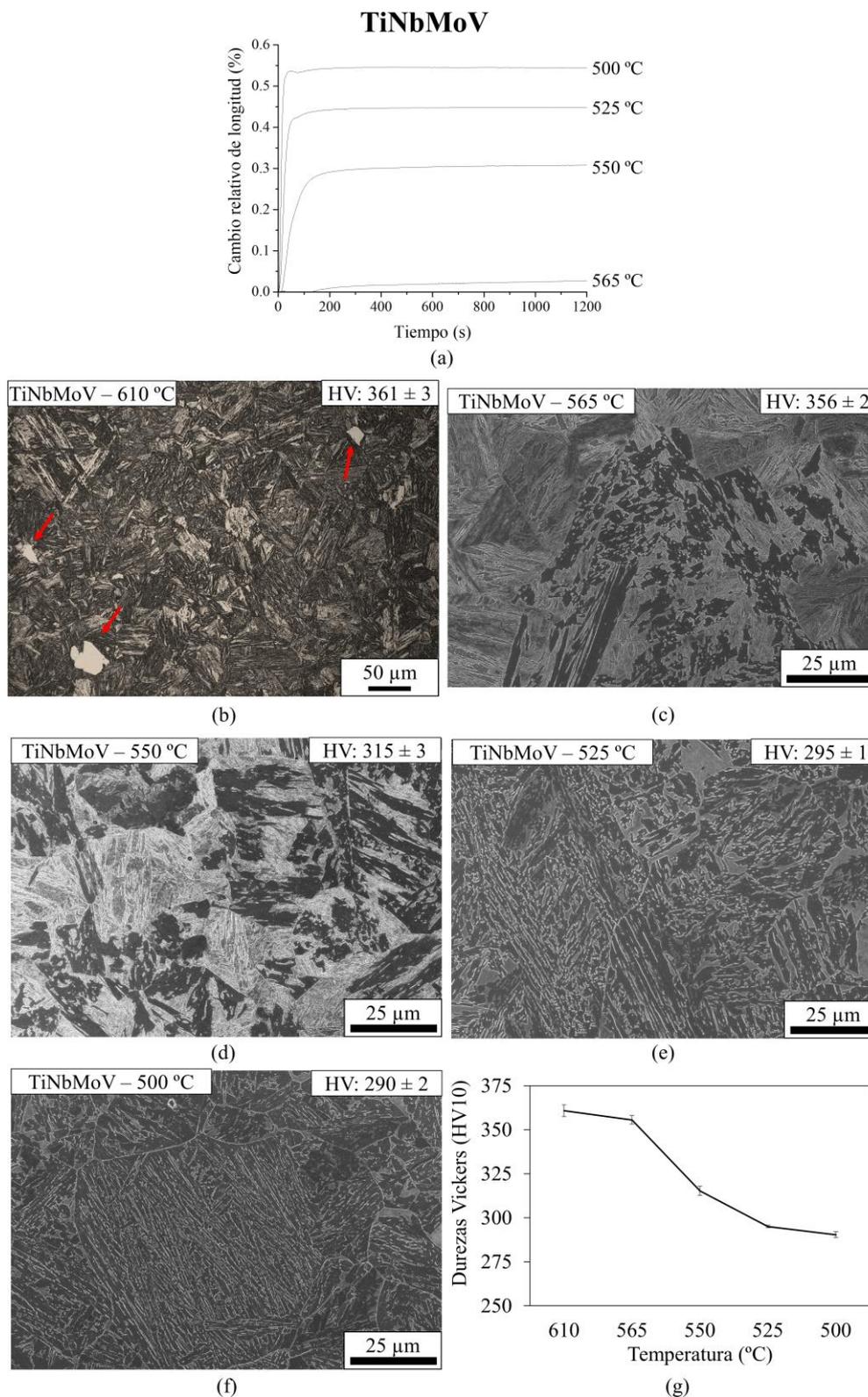


Figura 25. Curvas dilatométricas (a) y sus correspondientes micrografías ópticas de muestras tratadas isotérmicamente a 610 °C (b) y 565 °C (c) durante 20 min y posterior temple, micrografías SEM de muestras tratadas isotérmicamente a 550 °C (d), 525 °C (e) y 500 °C (f), durante 20 min y posterior temple, y evolución de las durezas obtenidas (g) en el acero TiNbMoV.

En el caso del acero TiNbMoV, no se detecta transformación de ningún tipo tras 20 minutos ni a 590 °C ni a 575 °C. Esto se ha asociado con un rango de temperaturas en el hiato entre la transformación ferrítica y la transformación bainítica, que para este acero es peculiarmente amplio. La transformación bainítica se identifica a 565 °C, donde se obtiene una pequeña fracción de bainita (Figura 25b). Como ocurría en los otros aceros, a medida que disminuye la temperatura de tratamiento isotérmico se incrementa la cantidad de bainita ferrítica en la microestructura, y la morfología del constituyente M/A cambia de grandes bloques a pequeños granos y láminas (Figura 25c, d y e). La evolución de durezas de nuevo confirma la caracterización de las microestructuras (Figura 25f).

A modo de resumen, podemos concluir que los resultados de los tratamientos CCT demuestran la alta templeabilidad de los tres aceros tras una austenización a 1100 °C durante 10 minutos, siendo posible evitar la transformación a ferrita poligonal para velocidades iguales o superiores a 5 °C/s en el acero TiNb, y para velocidades iguales o superiores a 1 °C/s en los aceros TiNbMo y TiNbMoV. La presencia de ferrita quasipoligonal en la microestructura es difícil de detectar debido a su apariencia similar con la bainita granular. De acuerdo con los tratamientos isotérmicos, temperaturas de transformación iguales o inferiores a 590 °C para los aceros TiNb y TiNbMo, e iguales o inferiores a 565 °C para el acero TiNbMoV proporcionan microestructuras bainíticas. Esto contrasta con el inicio de transformación detectado en los tratamientos CCT en microestructuras aparentemente 100% bainíticas, por lo que es probable que existe una pequeña fracción de ferrita quasipoligonal para velocidades de enfriamiento entre 5 y 10 °C/s para el acero TiNb, y para velocidades de enfriamiento entre 1 y 5 °C/s para el acero TiNbMo.

La cantidad de constituyente M/A disminuye al incrementar la velocidad de enfriamiento o reducir la temperatura de tratamiento isotérmico. Para una misma temperatura, los aceros más aleados poseen una mayor fracción de constituyente M/A en la microestructura. Como se ha comentado en párrafos previos, esto se explica cuando se estudia la curva T_0' calculada para los tres aceros (Figura 26), donde se observa que la adición de tales elementos modifica las energías de la ferrita y la austenita estabilizando esta última para una misma temperatura. Respecto a la morfología de las bainitas obtenidas, los resultados muestran como la morfología cambia de una aparente bainita granular a bajas velocidades de enfriamiento a una aparente bainita laja a altas velocidades. Estudiar las diferencias y similitudes entre ambas morfologías en

tratamientos de enfriamiento continuo resulta complejo porque, como se ha visto, a bajas velocidades de enfriamiento se detectan inicios de transformación a temperaturas por encima de la B_s experimental y, por lo tanto, no se puede descartar que exista una fracción de ferrita quasipoligonal en la microestructura. El gran rango de temperaturas de hiatus detectado en el acero TiNbMoV proporciona una gran oportunidad para estudiar las diferencias entre ambas microestructuras, asegurando evitar la transformación previa de cualquier otra fase. Por esta razón, en el siguiente capítulo se plantea un tratamiento térmico de temple y enfriamiento continuo en el acero TiNbMoV con el objetivo de estudiar las diferencias entre bainita granular y bainita laja.

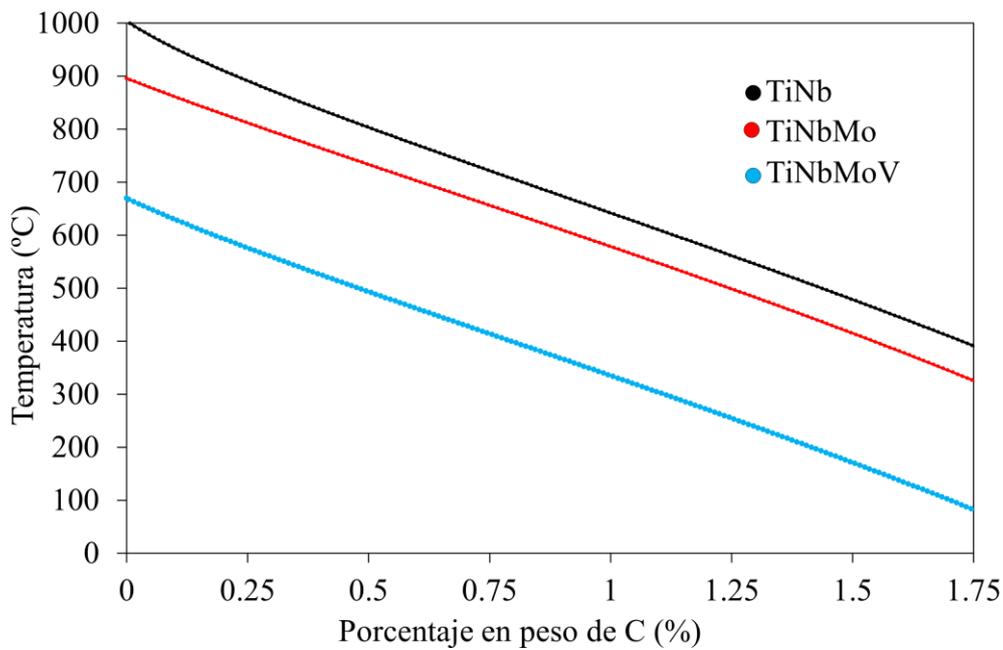


Figura 26. Curva T_0' teórica calculada mediante Thermocalc® para los aceros TiNb, TiNbMo y TiNbMoV.

9. DIFERENCIAS ENTRE BAINITA GRANULAR Y BAINITA LAJA

En este capítulo, se estudian las diferencias y similitudes entre microestructuras bainíticas granulares y en forma de laja en el acero TiNbMoV. Para ello, se propone un tratamiento térmico en dos pasos, donde primero se realiza un temple desde la temperatura de austenización a una temperatura situada en el hiatus de la transformación ferrítica y bainítica, y posteriormente se realizan los enfriamientos continuos a diferentes velocidades. Tras estos tratamientos, se realiza un estudio sistemático de las diferencias cristalográficas entre las matrices ferrítico bainíticas, y la evolución de la morfología, fracción de volumen, tamaño y naturaleza del constituyente M/A. Los resultados muestran que la matriz ferrítico bainítica de la bainita granular y la bainita en forma de laja posee la misma jerarquía cristalográfica, siendo sus unidades elementales lajas ferríticas. Existen diferencias en el tamaño cristalográfico de bloques asociados con la fuerza impulsora para la transformación en función de la temperatura. La diferencia morfológica más llamativa entre ambas microestructuras es la morfología del constituyente M/A, que evoluciona de granos y bloques a laminas. Los resultados permiten concluir que ambas microestructuras poseen mecanismos de transformación similares a los de la bainita convencional, y que sus diferencias cristalográficas se deben a la diferente temperatura donde se produce la transformación. Las diferencias observadas en la morfología y tamaño de los constituyente M/A entre ambas microestructuras se debe a que la austenita sin transformar evoluciona de manera diferente en función de la velocidad de enfriamiento.

Para estudiar adecuadamente las diferencias entre la bainita granular y bainita laja es necesario evitar cualquier fase difusional previa a la transformación bainítica. Debido a las similitudes entre la ferrita quasipoligonal y la bainita granular, es habitual tener dificultades para distinguir adecuadamente ambas microestructuras durante la realización de tratamientos de enfriamiento continuo. Por esta razón, se planea un nuevo tratamiento térmico en el acero TiNbMoV para este estudio. El acero TiNbMoV muestra un comportamiento peculiar en los tratamientos isotérmicos del apartado anterior. Existe un rango relativamente amplio de temperaturas (590 – 575 °C) asociado al hiatus entre la transformación ferrítica y la bainítica, es decir, temperaturas donde tras un largo tiempo de tratamiento (relativamente largo para este tipo de aceros, véase la cinética tan rápida de la transformación bainítica en los tratamientos isotérmicos Figura 20a, Figura 21a, y Figura 22a) no se produce transformación de ningún tipo porque se encuentra entre el campo ferrítico y el campo bainítico. Este peculiar hiatus permite que pueda realizarse un estudio de morfologías bainíticas asegurando que no se produce ninguna transformación previa a la bainítica. El estudio se lleva a cabo mediante la realización de un tratamiento térmico de dos pasos tras la austenización. Primero, se temple el acero desde la temperatura de austenización hasta una temperatura dentro del rango del hiato (590 °C) a una velocidad de 10 °C/s (velocidad más que suficiente para evitar cualquier transformación previa, como se ha demostrado en el apartado anterior), y posteriormente se realizan enfriamientos continuos desde esa temperatura hasta temperatura ambiente a 0.25, 0.5, 1, 1.5 y 2 °C/s (Figura 27a). Las temperaturas de inicio y final de transformación medidas mediante dilatometría se muestran en la Tabla 4.

La observación mediante SEM de las microestructuras muestra que el rango de velocidades de enfriamiento estudiado permite obtener microestructuras bainíticas cuya morfología evoluciona de granular a laja con el aumento de la velocidad de enfriamiento. En todos los casos, se obtiene una matriz ferrítico bainítica (zonas oscuras) y constituyente M/A (zonas claras) cuyo tamaño, cantidad y morfología depende de la velocidad de enfriamiento.

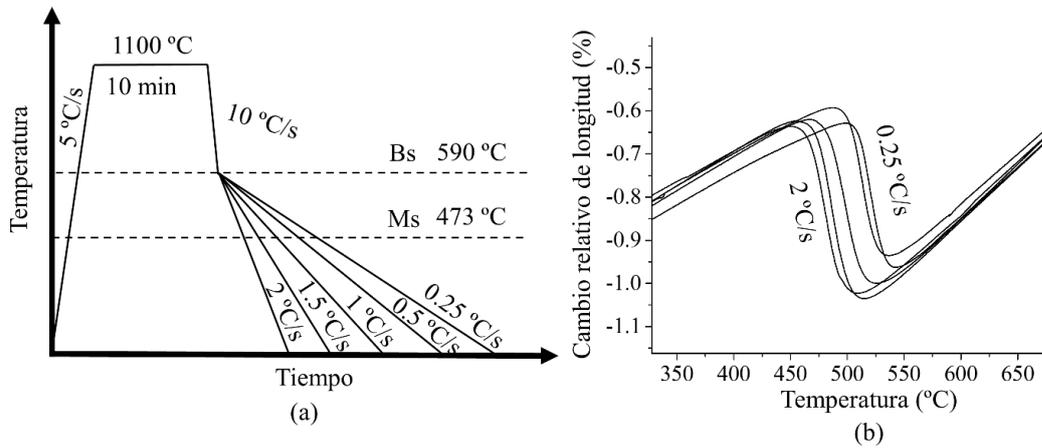


Figura 27. Esquema de los tratamientos de temple y enfriamiento continuo llevados a cabo en el acero TiNbMoV con las temperaturas críticas Bs y Ms obtenidas tras los tratamientos CCT y de mantenimiento isotérmico marcadas mediante líneas discontinuas (a) y sus correspondientes curvas dilatométricas de enfriamiento tras el temple inicial a 590 °C (b).

Para una velocidad de enfriamiento de 0.25 °C/s, se obtiene una aparente microestructura de bainita granular con diferentes tipos de M/A (Figura 28b). Se puede agrupar los tipos de M/A observados en 4 grupos de acuerdo a su morfología y tamaño. El tipo más abundante son los granos pequeños de M/A (flecha verde) observados en el interior de los granos austeníticos previos, con áreas que varían entre las 0.1 y las 3 μm^2 . Otro grupo que se observa en gran cantidad son bloques de M/A (flecha azul), normalmente localizados a lo largo de los bordes de grano austeníticos previos, con áreas de entre 5 y 30 μm^2 . En pequeña cantidad, se puede observar alguna lamina de M/A grosera y de pequeña longitud (flecha amarilla). Finalmente, se observa puntualmente algunos granos muy grandes de M/A que, debido a su gran tamaño, posiblemente sean 100% martensíticos (flecha morada).

Al aumentar la velocidad de enfriamiento de 0.25 °C/s a 0.5 °C/s la cantidad y tamaño de los granos grandes y bloques de M/A se reduce, e incrementa la cantidad de granos pequeños y láminas cortas en la microestructura. Tanto los granos grandes como los bloques de M/A desaparecen para una velocidad de 1 °C/s, y la morfología mayoritaria es de láminas finas cortas junto con algunos granos pequeños. A medida que aumenta la velocidad de enfriamiento a 1.5 °C/s y 2 °C/s, la proporción de láminas aumenta respecto a los granos pequeños de M/A, y se observa una mayor longitud de las láminas, lo que se asocia con una microestructura de bainita laja. En la Figura 29 se muestra un esquema de los diferentes tipos de M/A observados en la microestructura y su correspondiente rango aproximado por tamaño de área.

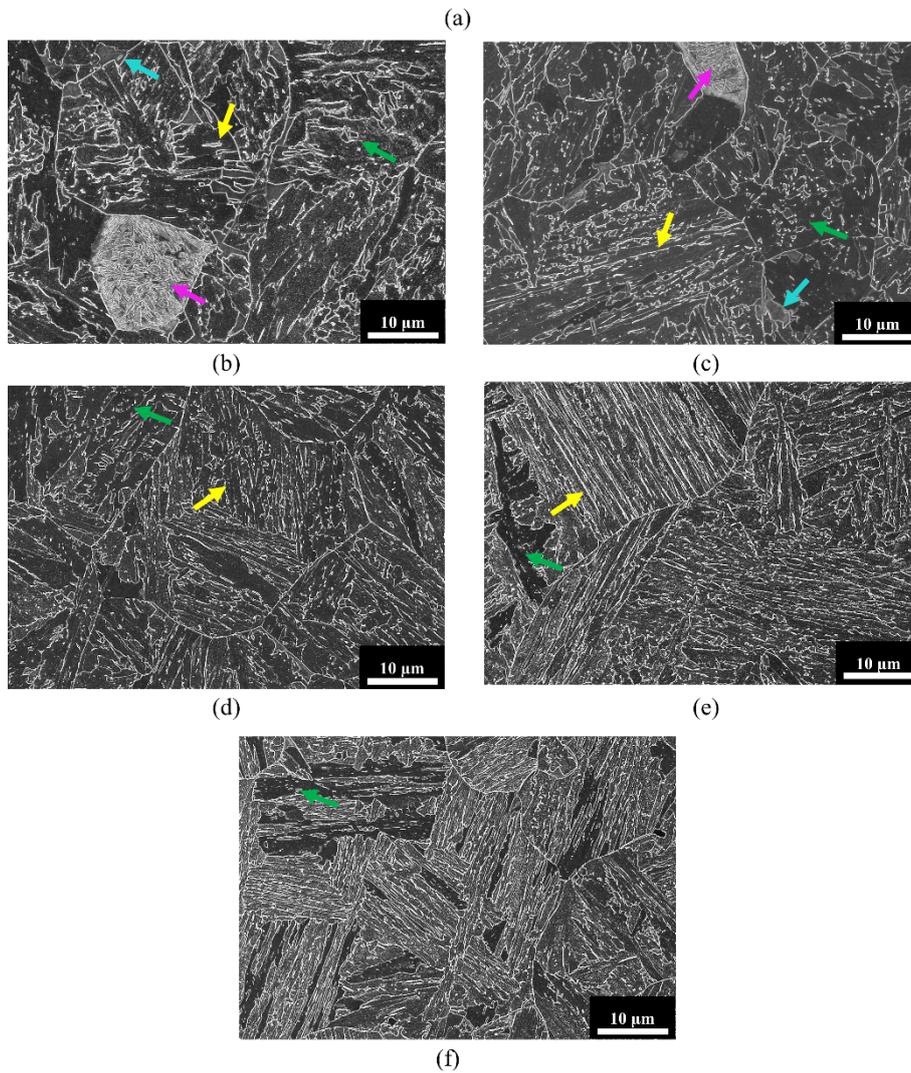
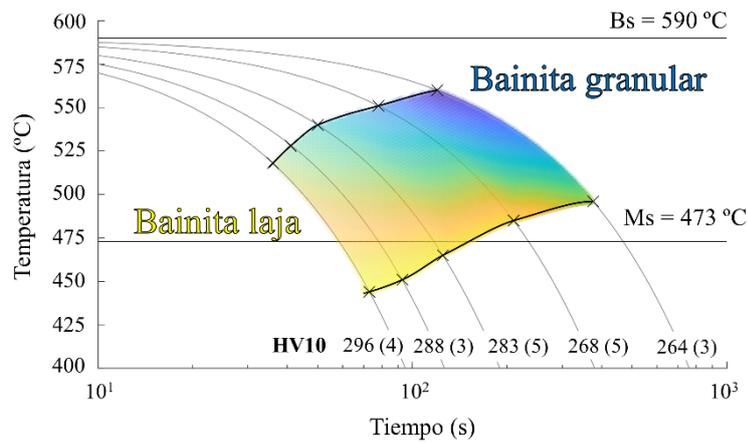


Figura 28. Diagrama CCT de los tratamientos de temple y enfriamiento continuo llevados a cabo en el acero TiNbMoV (a) y sus correspondientes micrografías para un enfriamiento a 0.25 °C/s (b), 0.5 °C/s (c), 1 °C/s (d), 1.5 °C/s (e) y 2 °C/s (f). Las flechas de colores señalan a los diferentes tipos de M/A clasificados en función de su morfología y tamaño: grandes granos (morada), bloques groseros (azul), pequeños granos (verde) y láminas cortas y largas (amarillo).

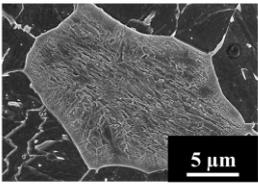
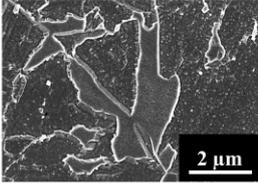
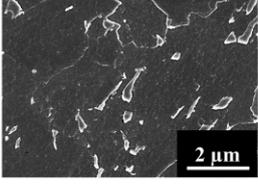
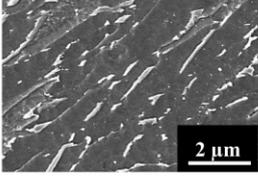
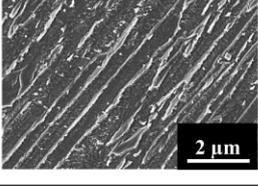
	Clasificación M/A	Velocidad de enfriamiento	Area
	Grandes granos de M/A	Muy bajas	$> 100 \mu\text{m}^2$
	Bloques grosos de M/A	Bajas	$\approx 5 - 30 \mu\text{m}^2$
	Granos pequeños de M/A	Bajas/intermedias	$\approx 0.1 - 3 \mu\text{m}^2$
	Láminas cortas de M/A	Intermedias/altas	$\approx 0.1 - 3 \mu\text{m}^2$
	Láminas largas de M/A	Altas	$\approx 0.5 - 5 \mu\text{m}^2$

Figura 29. Esquema de los diferentes tipos de M/A observados en las muestras bainíticas tras los tratamientos de temple y enfriamiento continuo en el acero TiNbMoV mostrados en la Figura 26.

Con el objetivo de cuantificar las diferencias observadas entre los diferentes tipos de M/A presentes en la microestructura, se mide manualmente el área y la relación de aspecto de 300 partículas seleccionadas de manera aleatoria mediante el software ImageJ en cada condición, y se calcula la fracción de volumen de M/A presente en cada condición mediante el método de conteo manual de puntos de acuerdo a la norma ASTM E-562. Debido a la pequeña fracción de volumen de los granos grandes de M/A y su gran tamaño, la medida de estos se realiza independiente del resto de tipos de M/A. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Temperatura de inicio (T_s) y final (T_f) de transformación, porcentaje en volumen (Vol.%), área promedio (S) y relación de aspecto (AR) promedio del constituyente M/A, porcentaje en volumen de los granos grandes de M/A, y porcentaje en volumen de austenita retenida (RA) calculada mediante XRD en función de la velocidad de enfriamiento (C.R.).

C.R (°C/s)	T_s (°C)	T_f (°C)	Vol.% M/A	S M/A (μm^2)	AR M/A	Vol.% granos grandes de M/A	S granos grandes de M/A (μm^2)	Vol.% RA (XRD)
0.25	560	496	20 ± 3	1.1 ± 2.9	3 ± 2	0.8 ± 0.1	389 ± 278	7 ± 3
0.5	551	485	19 ± 2	0.9 ± 1.4	3 ± 3	0.5 ± 0.3	315 ± 91	6 ± 3
1	540	465	18 ± 2	0.5 ± 0.6	4 ± 4	-	-	6 ± 3
1.5	528	451	16 ± 2	0.6 ± 0.6	6 ± 6	-	-	5 ± 3
2	518	444	16 ± 2	0.5 ± 0.6	7 ± 6	-	-	4 ± 3

Los resultados muestran como, a medida que disminuye el rango de temperaturas donde tiene lugar la transformación, se reduce ligeramente la cantidad de M/A presente en la microestructura, así como su área promedio, mientras que su relación de aspecto aumenta. Por otro lado, los granos grandes de M/A se observan solo en las dos condiciones de menor velocidad de enfriamiento, y su fracción en volumen es muy baja. En consecuencia, los granos grandes de M/A se excluyen de cálculos posteriores.

Las medidas obtenidas concuerdan con las observaciones de las microestructuras mediante SEM. Sin embargo, el cálculo promedio del área y la relación de aspecto promedio no son medidas representativas debido a los diferentes tipos de constituyentes M/A encontrados en la microestructura, cuya variabilidad queda reflejada en los altos valores de desviación estándar.

Con el objetivo de cuantificar la proporción de los diferentes tipos de M/A encontrados en la microestructura en función de la velocidad de enfriamiento, se decide utilizar el

algoritmo K-means a los datos medidos. K-means es un algoritmo de aprendizaje de máquina o Machine Learning de tipo clasificación no supervisada. El algoritmo agrupa los datos en K-grupos basándose en sus características comunes. El proceso es el siguiente. Primero se representa el área en función de la relación de aspecto de todos los datos medidos. Como son 300 medidas por condición, son un total de 1500 puntos. Posteriormente se aplica el modelo de K-means a esta representación. Como en el SEM se han observado principalmente 4 tipos de morfologías distintas (granos pequeños, bloques, láminas cortas y láminas largas), se aplica un $K=4$ (en este caso, no se incluyen los granos de M/A de gran tamaño observados a bajas velocidades de enfriamiento debido a su baja fracción de volumen). El algoritmo genera aleatoriamente 4 centroides en el espacio de datos, y asigna a cada dato su centroide más cercano. Tras este cálculo, se vuelven a generar 4 centroides, en este caso, tomando como nuevo centroide la posición promedio de los datos de cada grupo. El proceso se vuelve a repetir hasta que no se produce ninguna modificación de la posición de los centroides. Una vez finalizado el proceso, se asigna cada uno de los datos ya clasificados en su correspondiente grupo a su correspondiente condición de velocidad de enfriamiento (Figura 30).

Los resultados muestran como el algoritmo clasifica los datos en 4 grupos que coinciden en área y relación de aspecto con los cuatro grupos principales de M/A observados mediante SEM: granos pequeños, bloques groseros, laminas cortas y láminas finas. Se observa como a medida que la velocidad de enfriamiento aumenta, aumenta la proporción de láminas cortas y largas en las microestructuras. Los bloques aparecen solo para las dos velocidades de enfriamiento más bajas, con una fracción en volumen de alrededor del 5%. Resulta curioso que, para las velocidades de enfriamiento más altas, el porcentaje en volumen de granos finos sigue siendo la más alta, por encima de la de láminas. Esto se debe a que algunas de las láminas que se observan en la microestructura mediante SEM a baja magnificación son láminas cortas, algunas tan cortas que son clasificadas en el grupo de granos finos por el algoritmo.

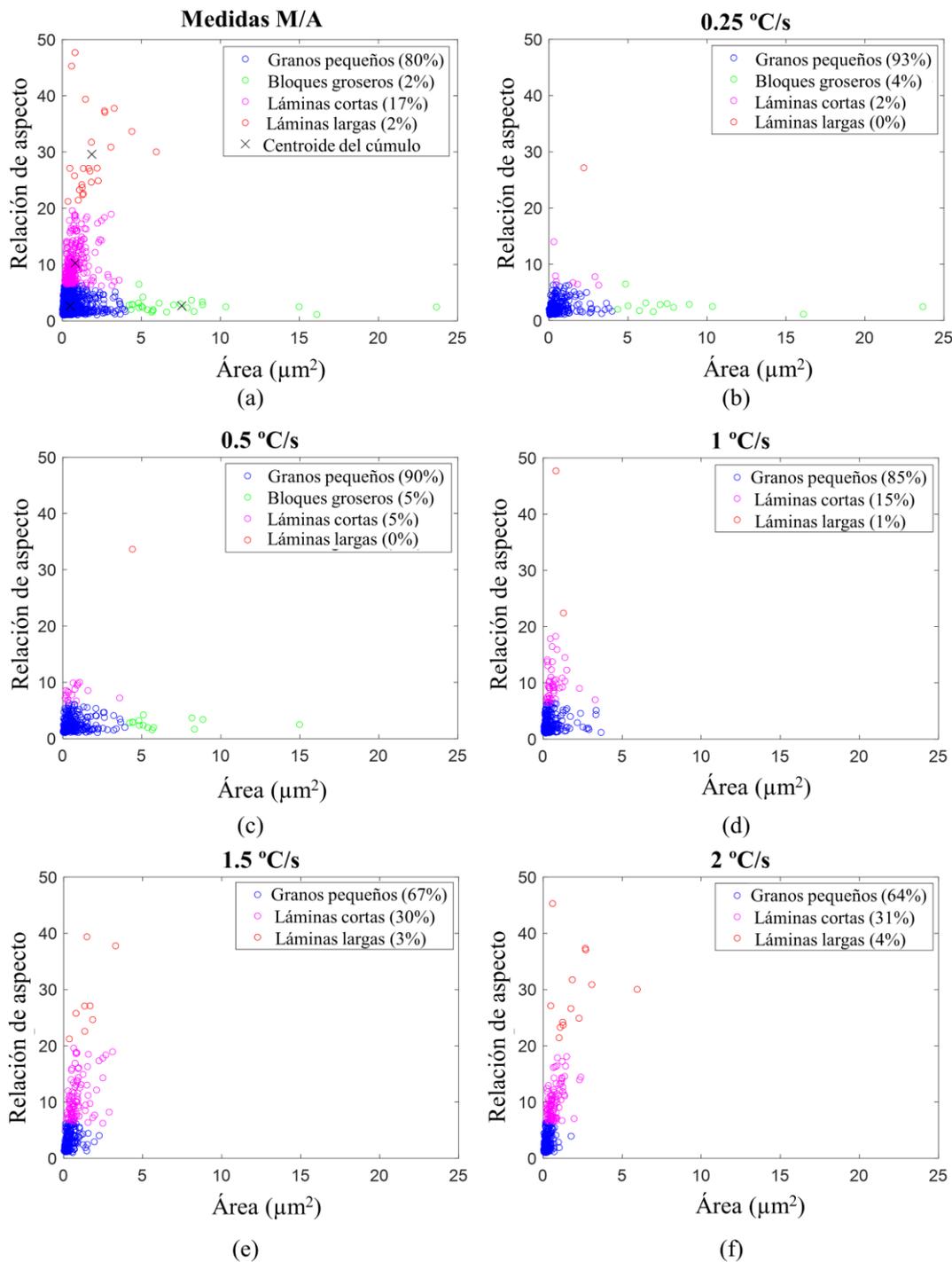


Figura 30. Clasificación final de las medidas de área y relación de aspecto de 1500 partículas de M/A mediante el algoritmo K-means en 4 grupos con sus correspondientes centroides (a) y representación de los datos de acuerdo a una velocidad de enfriamiento de 0.25 °C/s (b), 0.5 °C/s (b), 1 °C/s (b), 1.5 °C/s (b) y 2 °C/s en el acero TiNbMoV.

Para conocer las fases presentes en las microestructuras y su porcentaje en volumen, se llevan a cabo medidas de XRD en cada una de las condiciones. Los resultados muestran que la fase mayoritaria es la BCC, asociada tanto a la ferrita bainítica como a la martensita

del constituyente M/A. La fracción de austenita retenida es muy baja, y parece disminuir a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento (Tabla 4). No se detectó cementita en las medidas de XRD para ninguna condición, algo esperado teniendo en cuenta que la cantidad máxima de cementita en el equilibrio para este acero es de 0.2% en volumen (Figura 15a), y el error de las medidas de XRD es de un 3%.

Tras el análisis del porcentaje en volumen, área, morfología y distribución del constituyente M/A, se decide explorar la naturaleza interna del constituyente en cada uno de los cuatro tipos detectados. Con este objetivo, primero se seleccionan las muestras enfriadas a las velocidades de 0.25 °C/s y 1.5 °C/s como las más representativas de las morfologías granular y laja, respectivamente. El estudio cristalográfico y de distribución de fases de los granos pequeños y los bloques de M/A se lleva a cabo en la muestra enfriada a 0.25 °C/s, mientras que el de las láminas cortas y largas de M/A se lleva a cabo en la muestra enfriada a 1.5 °C/s.

El estudio se lleva a cabo realizando mapas de EBSD en ambas muestras utilizando un step size de 0.04 μm . Posteriormente, las zonas donde se realizaron los mapas EBSD se localizan manualmente y se observa la microestructura mediante SEM. Tras la identificación del constituyente M/A en SEM (Figura 31a, e, i), se recortan y estudian de manera aislada los diferentes tipos de constituyente M/A caracterizados mediante EBSD. Se utiliza el mapa IPF para el estudio de la orientación cristalográfica de las fases (Figura 31b, f, j), el mapa de fases para conocer el porcentaje de volumen de BCC, FCC y CEM (Figura 31c, g, k) así como su distribución, y los mapas de desorientación promedio Kernel (KAM) para identificar la martensita en la microestructura (Figura 31d, h, l). Se analizan un total de 7 bloques de M/A, 18 granos pequeños y 23 láminas cortas y largas.

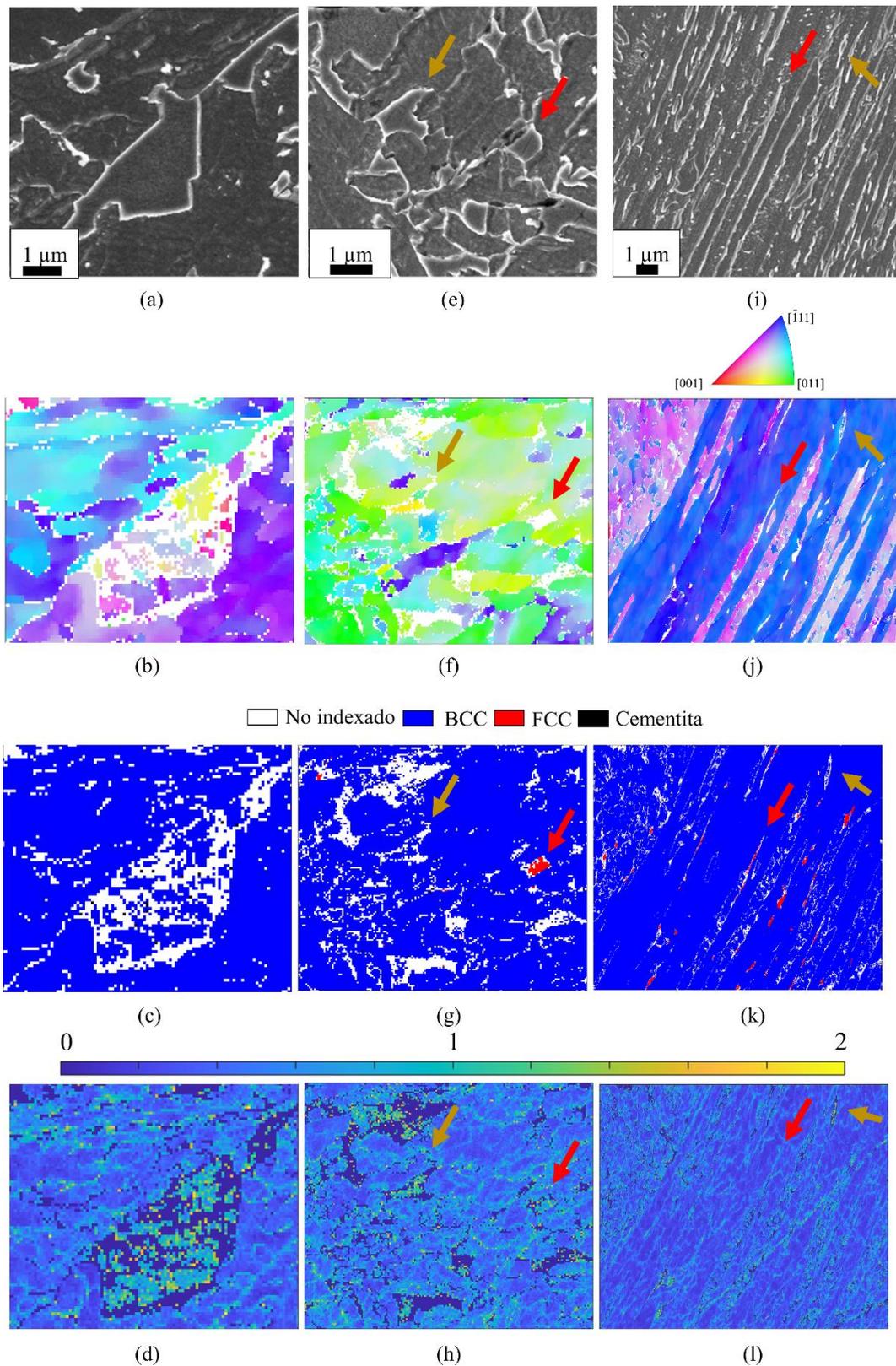


Figura 31. Imagen de SEM, mapa IPF, mapa de fases y mapa Kernel de un bloque de M/A (a, b, c y d), granos pequeños de M/A (e, f, g, h) y láminas de M/A (i, j, k, l). Las flechas rojas señalan granos o láminas compuestos principalmente de austenita, las flechas marrones granos o láminas compuestos principalmente de martensita.

En los bloques de M/A estudiados no se encuentra austenita (FCC) en ningún caso (Figura 31c). La mayor parte del constituyente M/A de los bloques es martensita (Figura 31d). En cuanto a su orientación cristalina, se observan varias orientaciones de la martensita dentro del constituyente M/A (Figura 31b). Por otro lado, solo unos pocos píxeles son indexados como cementita.

Las fases presentes en los granos pequeños de M/A varían en función del grano estudiado. Cuanto menor tamaño, mayor es la cantidad de austenita (Figura 31g). Como ocurría con los bloques, solo unos pocos píxeles son indexados como cementita. En cuanto a la orientación cristalográfica de la martensita, se observan muchas menos orientaciones (2-3), efecto asociado al menor espacio disponible (Figura 31f). Además, la orientación cristalográfica de la martensita es en todos los casos próxima a la de la ferrita bainítica preexistente, lo que sugiere que la transformación a martensita asociada a los constituyentes M/A está influida por la orientación previa de la ferrita bainítica. Finalmente, las láminas de M/A son las que muestran una mayor cantidad promedio de austenita en su subestructura (Figura 31k). Solo unos pocos píxeles de algunas láminas fueron indexados como cementita. Las láminas de martensita encontradas suelen ser más gruesas, y solo muestran una orientación cristalina muy cercana a la de la ferrita bainítica que la rodea (Figura 31j). Para una misma área, las láminas poseen un mayor porcentaje de austenita que los granos pequeños (Figura 32).

De los resultados se puede concluir que la mayoría del constituyente M/A observado en la microestructura es martensita. La martensita formada posee varias orientaciones en el caso de tener espacio para la transformación, como es en el caso de los bloques, pero en aquellas zonas donde el espacio es más reducido solo se observa una o dos orientaciones cristalinas. Además, la orientación suele ser la misma o cercana a la de la ferrita bainítica que la rodea. Esto se debe a que al transformar con una orientación similar se reduce la energía necesaria para la transformación. La cementita se encuentra presente en una cantidad muy baja. Tan solo unos pocos píxeles son indexados como cementita en la mayoría de los casos estudiados. En el caso de los bloques, la cementita se observa homogéneamente repartida dentro de éstos. Esta cementita se asocia con el autorevenido de la martensita durante el enfriamiento continuo posterior a su transformación. Por otro lado, en algunos granos pequeños y láminas se observan algunos píxeles de cementita, situados siempre en la intercara entre la ferrita bainítica y la austenita del M/A. Esta cementita se asocia con una fracción pequeña de transformación de austenita a ferrita y

cementita que, debido al poco contenido en C y el reducido tiempo, es prácticamente imperceptible. La austenita sin transformar solo se enriquece lo suficiente en C para reducir su M_s por debajo de la temperatura ambiente y quedar retenida en aquellos granos o laminas con menor tamaño. Para la misma área, las láminas muestran mayor cantidad de austenita retenida que los granos pequeños. Esto se debe a que las láminas están asociadas a una temperatura de transformación menor, lo que supone que la matriz que rodea esa lámina es más resistente que la asociada a la de los granos pequeños. Esto obstaculiza la transformación martensítica e incrementa la estabilidad de la austenita para una misma área y contenido en C.

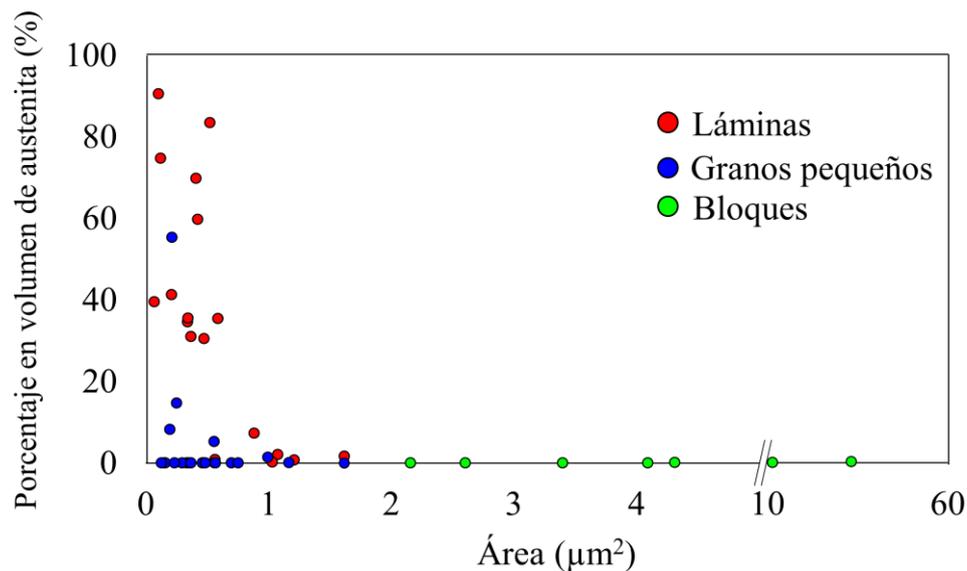


Figura 32. Porcentaje en volumen de austenita en función del área para cada tipo de constituyente M/A.

Tras el análisis en detalle del constituyente M/A en función de la velocidad de enfriamiento, todavía queda una pregunta por responder. ¿Por qué cambia el tamaño, morfología y porcentaje en volumen del constituyente M/A en función de la velocidad de enfriamiento? Antes de responder esta pregunta, conviene estudiar y comparar la matriz ferrítico bainítica de una bainita granular y una bainita laja. La respuesta a la pregunta anterior dependerá de si podemos concluir que ambas microestructuras se obtienen mediante el mismo mecanismo de transformación que la bainita convencional o si, especialmente en el caso de la bainita granular, existe alguna diferencia que pueda explicar la morfología y aspecto de la fase residual, es decir, la austenita sin transformar que posteriormente se asocia con el constituyente M/A.

Debido a que la subestructura de la matriz ferrítico-bainítica no se revela mediante un ataque químico y observación en el SEM (Figura 28), el estudio de la matriz se lleva a cabo mediante EBSD y TEM, técnicas que permiten un análisis cristalográfico de la ferrita bainítica. Las muestras enfriadas a 0.25 °C/s y 1.5 °C/s se seleccionan como representativas de una microestructura de bainita granular y de laja, respectivamente.

Se realizan mapas EBSD en ambas microestructuras utilizando un step size de 0.43 μm en una área amplia, de aproximadamente $170 \times 130 \mu\text{m}^2$. El área medida es suficiente para llevar a cabo un estudio representativo de cada condición. Los mapas IPF de ambas microestructuras, junto con su correspondiente microestructura observada mediante SEM, tras ataque de las muestras, se presentan en la Figura 33. Un primer vistazo al mapa IPF de ambas microestructuras permite concluir que la matriz ferrítico bainítica de la bainita granular parece tener una estructura cristalográfica más grosera que la de la bainita laja.

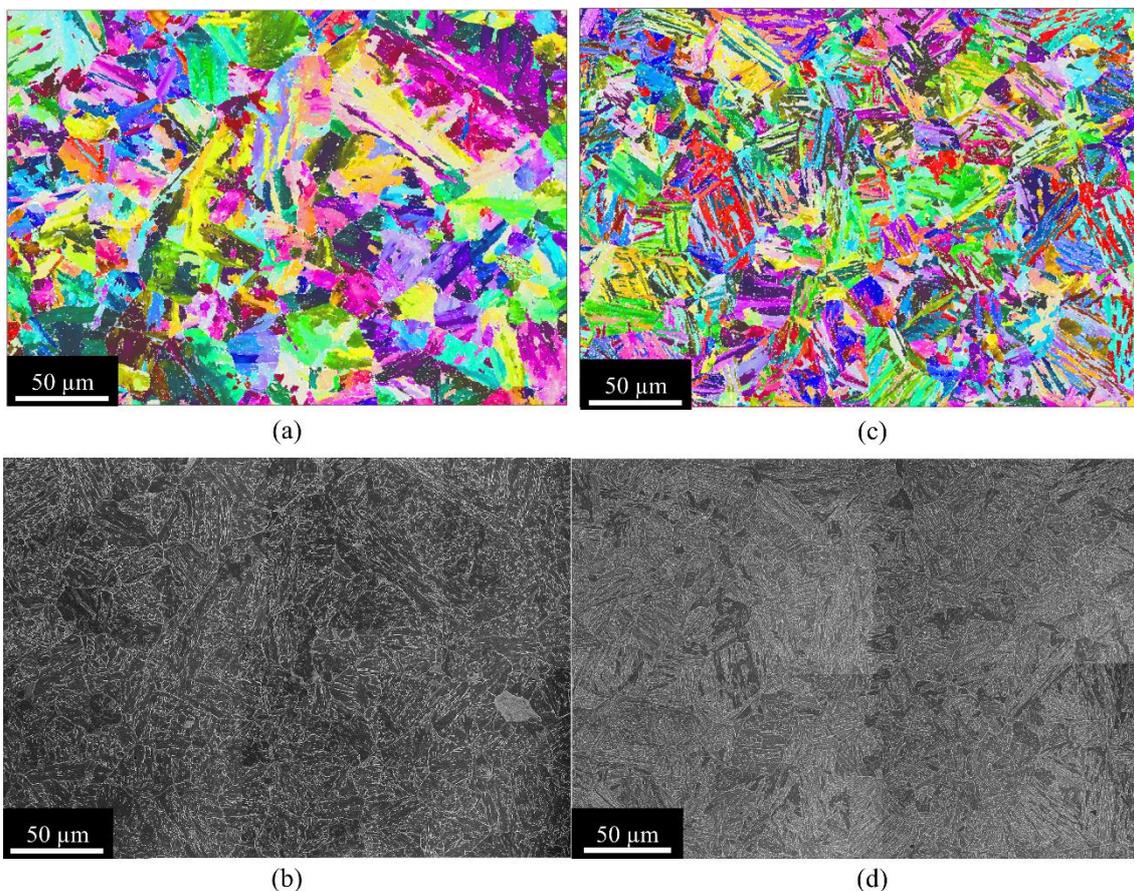


Figura 33. Mapa IPF y su correspondiente microestructura observada mediante SEM de la muestra enfriada a 0.25 °C/s (a y b) y la muestra enfriada a 1.5 °C/s (c y d).

Antes de realizar cualquier medida o cálculo en los mapas obtenidos, se eliminará la contribución del constituyente M/A. Debido al pequeño tamaño de los constituyentes M/A y su refinada cristalografía interna (Figura 31), la mayor parte del constituyente M/A no se indexa correctamente en los mapas realizados con un step size de $0.43\ \mu\text{m}$ (su subestructura requiere un step size menor). Gran parte del constituyente aparecerá como no indexado, pero es probable que una parte sea indexada como BCC con una orientación errónea. Con el objetivo de eliminar el constituyente M/A indexado en estos mapas, se representa el mapa Kernel de cada condición junto con la misma zona observada mediante SEM (Figura 34). Se puede apreciar que, como ocurría en los anteriores mapas EBSD (Figura 31), aquellas zonas con desorientaciones entre $2\text{-}5^\circ$ en el mapa Kernel se corresponden en su mayoría con zonas donde se identifica el constituyente M/A mediante SEM. Basándonos en este análisis, todas aquellas zonas indexadas como fase BCC con desorientaciones entre $2\text{-}5^\circ$ se redefinen como zonas no indexadas. Tras ello, la cantidad de área no indexada de los mapas está en torno al 19%, que es cercana al porcentaje en volumen de constituyente M/A calculado para ambas condiciones (Tabla 4).

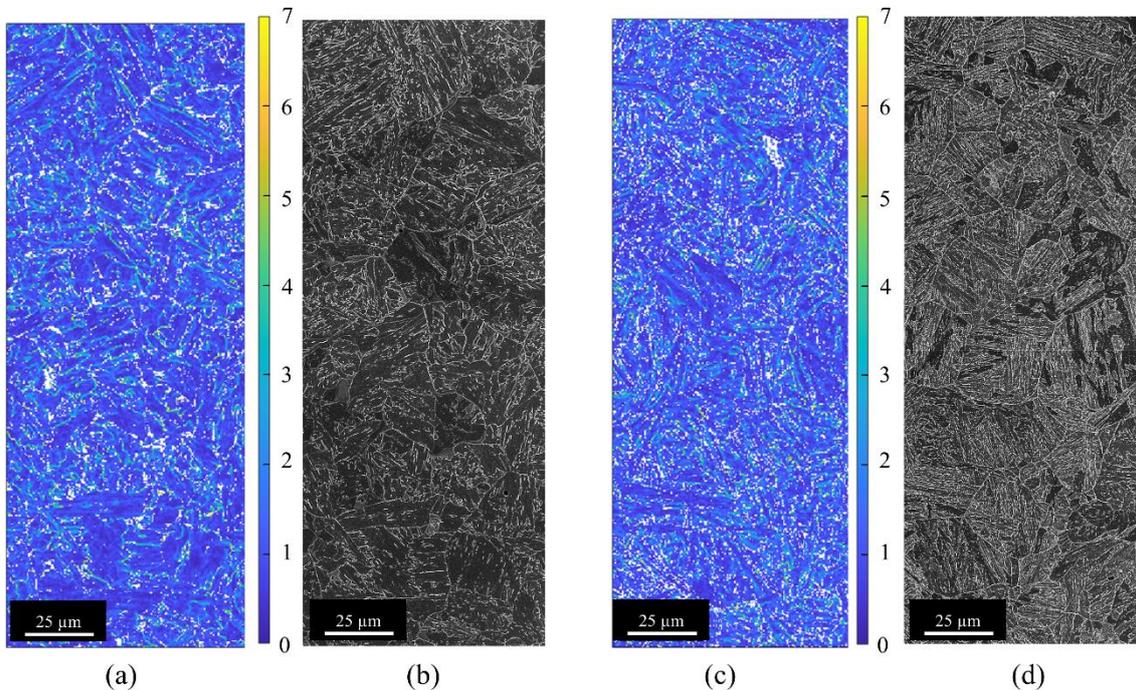


Figura 34. Zona recortada del mapa Kernel y su correspondiente microestructura observada mediante SEM de la muestra enfriada a $0.25\ \text{°C/s}$ (a y b) y la muestra enfriada a $1.5\ \text{°C/s}$ (b y c).

Tras el tratamiento previo de los mapas de EBSD para eliminar la contribución del constituyente M/A, se procede a estudiar la cristalografía de la ferrita bainítica en ambas microestructuras. Para ello, se calculan primero las relaciones de orientación entre la

austenita previa y la ferrita bainítica que poseen ambas microestructuras. El primer paso es la reconstrucción del grano austenítico previo mediante la herramienta PAG_GUI desarrollada por Nyssönen et al [138]. La reconstrucción da como resultado un tamaño de grano medio de 21.7 μm con una desviación estándar de 13.5 μm para la condición de bainita granular (Figura 35a) y un tamaño de grano medio de 19.7 μm con una desviación estándar de 9.9 μm para la condición de bainita laja (Figura 35b) ambas medidas cercanas al tamaño de grano austenítico previo medido en el acero TiNbMoV mediante ataque térmico para una temperatura de austenización de 1100 °C (Figura 18b). Los límites con desorientaciones mayores que 58° y menores que 62° se identifican como maclas de acuerdo a la bibliografía [161]. Ambos mapas poseen un tamaño de grano austenítico previo similar y, por lo tanto, podemos eliminar el factor del tamaño de grano como posible influencia en las diferencias que se observen entre ambas microestructuras. Es importante destacar que la herramienta de reconstrucción solo es aplicable si se utiliza en transformaciones displacivas, es decir, en microestructuras bainíticas o martensíticas, debido a que son microestructuras que guardan una relación de orientación con la austenita previa y es posible la reconstrucción previa de esta. Por lo tanto, el hecho de que se pueda reconstruir el grano en ambas microestructuras significa que tanto la bainita granular como la bainita laja se forman a través de una transformación displaciva, como es la bainita convencional.

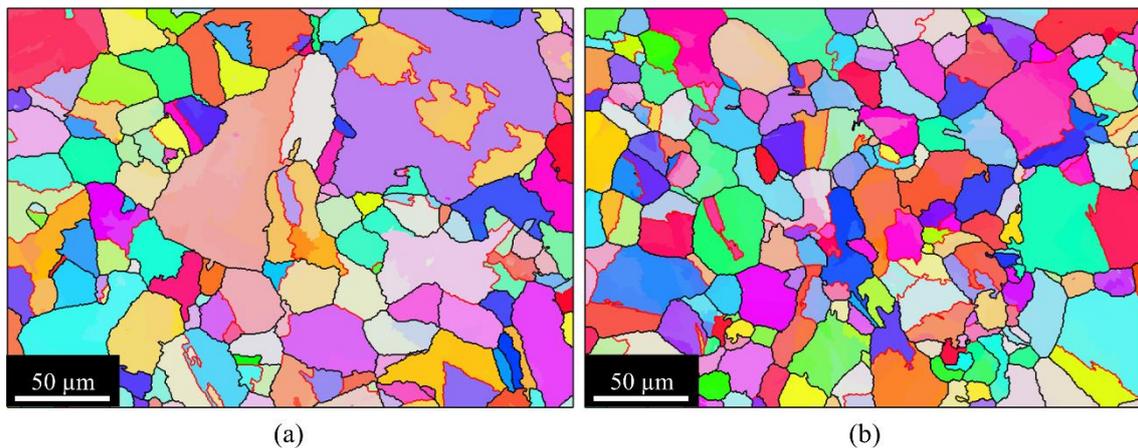


Figura 35. Reconstrucción del tamaño de grano austenítico previo de los mapas EBSD de bainita granular (a) y bainita laja (b). Las líneas rojas representan maclas de granos austeníticos previos.

La herramienta de reconstrucción del tamaño de grano austenítico previo proporciona también la relación de orientación entre la austenita previa y la ferrita bainítica de cada microestructura (Tabla 5). Conocida la relación de orientación entre la austenita previa y

la ferrita bainítica para cada microestructura, se calcula el ángulo de desorientación entre las relaciones de orientación de la bainita granular y la bainita laja, así como el correspondiente de cada una de las microestructuras con las relaciones de orientación más comunes en aceros y aleaciones, esto es, la Nishiyama–Wassermann’s (NW), la Kurdjumov-Sachs’ (KS), la Greninger-Troiano’s (GT) y la Pitsch’s (P).

En ambas microestructuras, la relación de orientación más cercana es la GT, resultado similar a otros trabajos con aceros con contenidos de C similares [162]. El ángulo de desorientación entre la bainita granular y la bainita laja es de 0.98 °, una diferencia no despreciable y que sugiere que la relación de orientación es dependiente del tipo de morfología bainítica.

Tabla 5. Relación de orientación entre la austenita previa y la ferrita bainítica para la bainita granular y la bainita laja, ángulo de desorientación entre la relación de orientación de ambas, y ángulo de desorientación entre la relación de orientación de cada una de ellas con las relaciones de orientación teóricas más típicas de aceros, i.e. Nishiyama–Wassermann’s (NW), Kurdjumov-Sachs’ (KS), Greninger-Troiano’s (GT) y Pitsch’s (P).

Condición	Relación de orientación	Angulo de desorientación con las relaciones de orientación teóricas (°)				
		GB/LB	NW	KS	GT	P
Bainita Granular (0.25 °C/s)	< 0.12 0.14 0.98 > 44.62°	0.98	3.59	3.41	2.07	4.39
Bainita laja (1.5 °C/s)	< 0.12 0.16 0.98 > 44.61°	0.98	2.91	3.00	1.11	4.98

Dado que la relación de orientación teórica más cercana a ambas microestructuras es la GT, se utiliza los paralelismos de planos y direcciones entre la ferrita bainítica y la austenita previa correspondientes a la relación de orientación de GT como referencia de ambas microestructuras (Tabla 6).

Tabla 6. Paralelismos de planos y direcciones asociados con cada una de las variantes (Vi) de acuerdo a la relación teórica de GT, donde las variantes están agrupadas en bloques (Bi), y en paquetes (Pi). La tabla incluye el ángulo de desorientación con respecto a la variante 1 (V1).

Paquete	Bloque	Variante	Paralelismos de la relación de orientación GT		Angulo de desorientación con respecto a V1 (°)
			Planos paralelos	Direcciones paralelas	
P1	B1	V1	$(1\ 1\ 1)_\gamma // (011)_{\alpha_B}$	$[\overline{17}\ \overline{5}\ \overline{12}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	0.00
		V2		$[\overline{17}\ \overline{12}\ \overline{5}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	5.72
	B2	V3		$[\overline{12}\ \overline{17}\ \overline{5}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	60.00
		V4		$[\overline{5}\ \overline{17}\ \overline{12}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	54.28
	B3	V5		$[\overline{5}\ \overline{12}\ \overline{17}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	60.00
		V6		$[\overline{12}\ \overline{5}\ \overline{17}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	60.17
P2	B4	V7	$(1\ \overline{1}\ 1)_\gamma // (011)_{\alpha_B}$	$[\overline{17}\ \overline{5}\ \overline{12}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	11.28
		V8		$[\overline{17}\ \overline{12}\ \overline{5}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	14.10
	B5	V9		$[\overline{12}\ \overline{17}\ \overline{5}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	57.52
		V10		$[\overline{5}\ \overline{17}\ \overline{12}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	51.91
	B6	V11		$[\overline{5}\ \overline{12}\ \overline{17}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	50.18
		V12		$[\overline{12}\ \overline{5}\ \overline{17}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	49.59
P3	B7	V13	$(1\ 1\ \overline{1})_\gamma // (011)_{\alpha_B}$	$[\overline{17}\ \overline{5}\ \overline{12}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	17.26
		V14		$[\overline{17}\ \overline{12}\ \overline{5}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	14.10
	B8	V15		$[\overline{12}\ \overline{17}\ \overline{5}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	50.18
		V16		$[\overline{5}\ \overline{17}\ \overline{12}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	50.83
	B9	V17		$[\overline{5}\ \overline{12}\ \overline{17}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	50.03
		V18		$[\overline{12}\ \overline{5}\ \overline{17}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	55.57
P4	B10	V19	$(\overline{1}\ 1\ 1)_\gamma // (011)_{\alpha_B}$	$[\overline{17}\ \overline{5}\ \overline{12}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	19.95
		V20		$[\overline{17}\ \overline{12}\ \overline{5}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	19.81
	B11	V21		$[\overline{12}\ \overline{17}\ \overline{5}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	50.03
		V22		$[\overline{5}\ \overline{17}\ \overline{12}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	51.91
	B12	V23		$[\overline{5}\ \overline{12}\ \overline{17}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	57.52
		V24		$[\overline{12}\ \overline{5}\ \overline{17}]_\gamma // [\overline{7}\ \overline{17}\ \overline{17}]_\alpha$	55.57

Tras el análisis de la relación de orientación entre la austenita previa y la ferrita bainítica, se estudia la distribución de las desorientaciones de cada microestructura. Con el objetivo de comparar la diferencia entre ambas, se representa la longitud de límites por unidad de área en función del ángulo de desorientación (Figura 36).

Los resultados muestran una gran diferencia en la longitud de los límites por unidad de área en aquellos límites con ángulos de desorientación por encima de los 50°, con una diferencia máxima en los límites entre 58-60°. Utilizando como referencia el ángulo de desorientación entre la variante 1 (V1) con el resto de variantes de acuerdo a la relación de orientación teórica GT (Tabla 6), vemos que aquellos límites que se corresponden con desorientaciones con ángulos por encima de 50° son los límites entre bloques cristalográficos. Por lo tanto, de los resultados obtenidos se puede concluir que la bainita laja muestra una mayor longitud de límites de bloque por unidad de área que la bainita granular. Estos resultados concuerdan con la aparente microestructura más grosera de la

bainita granular observada en los mapas IPF (Figura 33). Ahora bien ¿Por qué la bainita laja posee una mayor longitud de límites de bloque por unidad de área que la bainita granular? Para contestar a esta pregunta, se realiza un estudio de selección de variantes en ambas microestructuras.

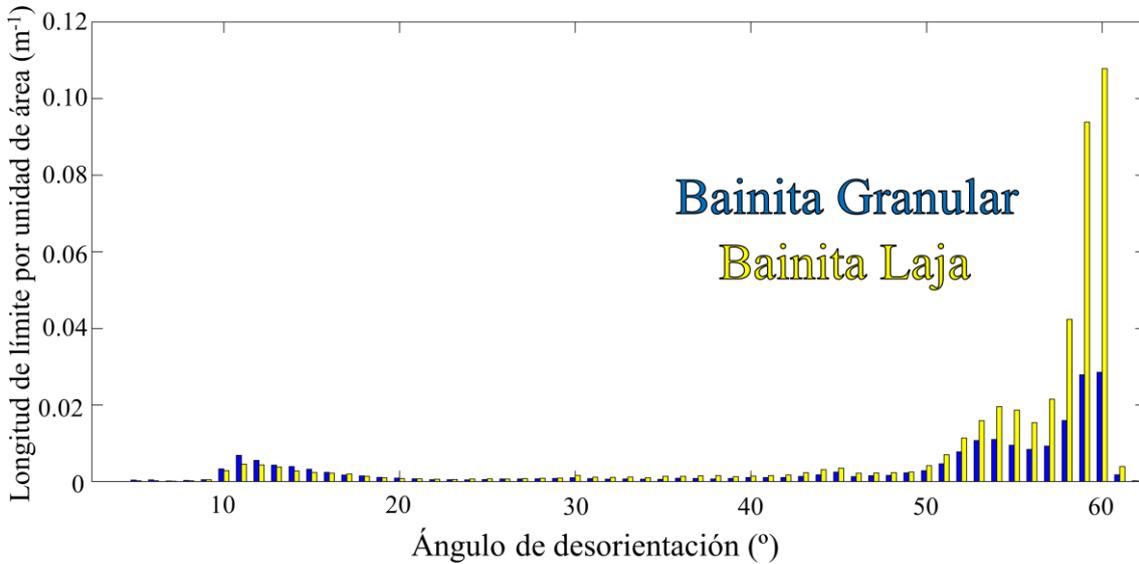


Figura 36. Longitud de límite por unidad de área (m^{-1}) en función del ángulo de desorientación ($^{\circ}$) para la condición de bainita granular (azul) y bainita laja (amarillo).

La selección de variantes puede referirse en relación a un análisis global de la microestructura o en relación al análisis dentro de cada grano austenítico previo. En el primer caso, el análisis cristalográfico de la microestructura general demuestra que algunas variantes se ven favorecidas y se encuentran en mayor proporción que otras en la microestructura (lo que suele asociarse con un grado de lo que se conoce como textura cristalográfica). En el segundo caso, el análisis cristalográfico demuestra que, en promedio, dentro de los granos austeníticos previos el número de variantes se encuentra por debajo del número de variantes teórico (24), debido a que alguna de las variantes ocupa un espacio mayor que el que le correspondería en una situación donde no se produce selección de variantes, que sería el área del tamaño de grano austenítico previo dividido entre 24.

En este trabajo, se estudiará la segunda condición, es decir, el fenómeno de selección de variantes dentro de cada grano austenítico previo y su frecuencia relativa. El estudio se lleva de acuerdo a la metodología propuesta por Eres-Castellanos et. al [163]. De acuerdo a esta metodología, primero se define el término de “Variante dominante” como toda aquella variante que ocupa un área mayor que el área del tamaño de grano austenítico

previo dividido entre 24. Para cada grano austenítico previo, se calcula el número de variantes dominantes y si registra el área de la variante dominante con mayor área de todas, es decir, la que ocupa un mayor espacio dentro del grano austenítico previo. A esta variante dominante con mayor área ocupada de todas se la define como variante más dominante. Los resultados de todos los granos austeníticos previos para una condición se analizan mediante la frecuencia relativa de los resultados, de tal manera que se obtienen dos representaciones. Por un lado, se representa la frecuencia relativa del número de variantes dominantes dentro de los granos austeníticos previos para una condición dada (Figura 37a), y por otro, la frecuencia relativa del área de la variante más dominante (Figura 37b). En una situación donde no se produce selección de variantes, el número de variantes dominantes sería 0 (las 24 variantes ocuparían el mismo espacio), y el área de la variante más dominante sería igual al área del tamaño de grano austenítico previo dividido entre 24. En nuestro caso, vemos que la microestructura de bainita laja posee un número de variantes dominantes más alto que en el caso de la microestructura de bainita granular. Sin embargo, el espacio que ocupa el área de la variante más dominante es menor. Esto se traduce en que en la bainita granular tenemos unas pocas variantes dominantes que ocupan un gran espacio, lo que está relacionado con mayor fenómeno de selección de variante dentro del grano austenítico en la bainita granular.

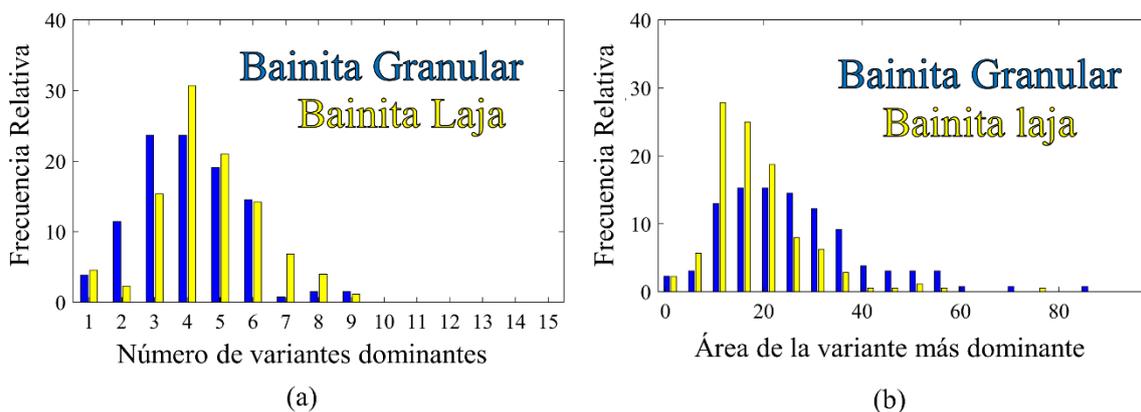


Figura 37. Frecuencia relativa del número de variantes dominantes dentro del grano austenítico previo (a) y frecuencia relativa del área de la variante más dominante dentro del grano austenítico previo para la bainita granular (azul) y la bainita laja (amarillo).

Del estudio anterior de la cristalografía de la ferrita bainítica se puede concluir que la bainita granular y la bainita laja muestran la misma jerarquía cristalográfica, es decir, los granos austeníticos previos se dividen en paquetes, que a su vez se dividen en bloques, que a su vez se dividen en sub-bloques o variantes cristalográficas. Las diferencias más

significativas entre ambas es que la relación de orientación entre la austenita previa y la ferrita bainítica difiere en 0.98° , aunque en ambos casos la relación de orientación teórica más próxima ha sido la de GT. Por último, la longitud de límites por unidad de área para desorientaciones mayores de 50° es mucho mayor en la bainita laja que en la bainita granular. Esto se ha asociado con un mayor fenómeno de selección de variantes dentro de los granos austeníticos previos en la microestructura de bainita granular que se traduce en una menor densidad de bloques cristalográficos.

De los resultados anteriores surge una nueva pregunta. ¿Por qué la bainita granular muestra un mayor fenómeno de selección de variantes que la bainita laja? La respuesta a esta pregunta reside en el rango de temperaturas donde tiene lugar la transformación bainítica para cada microestructura (Tabla 4). La bainita granular transforma a mayores temperaturas. Esto provoca que la energía impulsora para la transformación sea menor que en el caso de la bainita laja, cuya transformación sucede a menores temperaturas. Al tener una menor fuerza motriz para la transformación, la energía de activación para la nucleación entre las variantes de la bainita ferrítica es mayor. Por esta razón, a altas temperaturas algunas variantes más favorecidas son activadas y crecen ocupando una mayor área, lo que se traduce en una selección de variantes más acusada en la microestructura final. Estos resultados han sido previamente obtenidos en otro tipo de aceros [164]. Es importante destacar que la variante más favorecida es diferente dentro de cada grano austenítico previo y, al contrario de lo que ocurre cuando se tiene un fenómeno de selección de variante global en la microestructura, no se obtiene ningún tipo de textura cristalográfica.

Finalmente, se realiza un último estudio sobre las unidades elementales de la bainita ferrítica en la bainita granular y la bainita laja mediante TEM. Uno de los debates en relación a la naturaleza de la bainita granular es su unidad elemental. Los que defienden que su transformación es la misma que la bainita convencional, apoyan la idea de que su unidad elemental son lasjas de ferrita bainítica. En cambio, aquellos que defienden que la bainita granular debería ser considerada una transformación diferente de la bainita convencional, argumentan que la subunidad de ésta no son las lasjas sino granos.

Con el objetivo de estudiar ambas morfologías mediante TEM, se utilizaron las muestras 0.25°C/s y 1.5°C/s como muestras representativas de bainita granular y bainita laja. Además, para estar seguro del área exacta de examinación de cada muestra, se extraen lamelas de áreas previamente seleccionadas, con una clara morfología de bainita granular

(Figura 38a) y bainita laja (Figura 38b). La examinación mediante TEM de ambas morfologías muestra que a alta magnificación ambas matrices muestran rasgos parecidos. Pueden apreciarse lajas de ferrita bainítica tanto en la bainita granular (Figura 38c, e, g) como en la bainita laja (Figura 38d, f, h).

El estudio llevado a cabo mediante EBSD y TEM de la matriz ferrítico bainítica de ambas microestructuras confirma que tanto la bainita granular como la bainita laja son la misma transformación que la bainita convencional. Las diferencias observadas entre ambas microestructuras se pueden explicar por el efecto de la temperatura de transformación en la morfología.

Tras el análisis de la matriz ferrítico bainítica de ambas microestructuras, todavía queda una pregunta por responder en cuanto a las diferencias entre ambas morfologías. ¿Por qué cambia el tamaño, morfología y porcentaje en volumen del constituyente M/A en función de la velocidad de enfriamiento? Una vez confirmado que ambas morfologías transforman de acuerdo a los mecanismos de transformación de la bainita convencional, podemos explicar las diferencias morfológicas y de área del constituyente M/A.

Cuando tiene lugar la transformación bainítica en condiciones isotérmicas, se produce la nucleación y el crecimiento de lajas de ferrita en los bordes de grano austeníticos en algunas zonas preferentes. Tras el crecimiento, éstas expulsan el C a la austenita adyacente, que se enriquece en C. El enriquecimiento en C de la austenita produce un cambio en el equilibrio entre la ferrita bainítica y la austenita. La transformación continúa y el proceso se repite hasta que el enriquecimiento en C de la austenita es suficiente para igualar la energía libre de la ferrita bainítica y la austenita sin transformar, momento en el cual se detiene la transformación hasta que ocurra un cambio en el sistema. El contenido en C de la austenita necesario para igualar la energía de la ferrita bainítica y la austenita depende de la composición química del acero, de la temperatura y del valor de energía extra necesaria para llevar a cabo la transformación displaciva debido a la deformación provocada por ésta. Este equilibrio normalmente se representa mediante curva T_0' (sección 3.3.1). La fracción de ferrita bainítica es inversamente proporcional a la de la austenita que queda sin transformar. Si esta austenita no transforma a cementita o perlita durante el tratamiento isotérmico, quedará retenida en la microestructura si su contenido en C es suficiente para reducir la M_s por debajo de temperatura ambiente o transformará a martensita durante el enfriamiento. Esta austenita sin transformar o

martensita si se transforma se corresponde, por lo tanto, con los M/A observados en la microestructura.

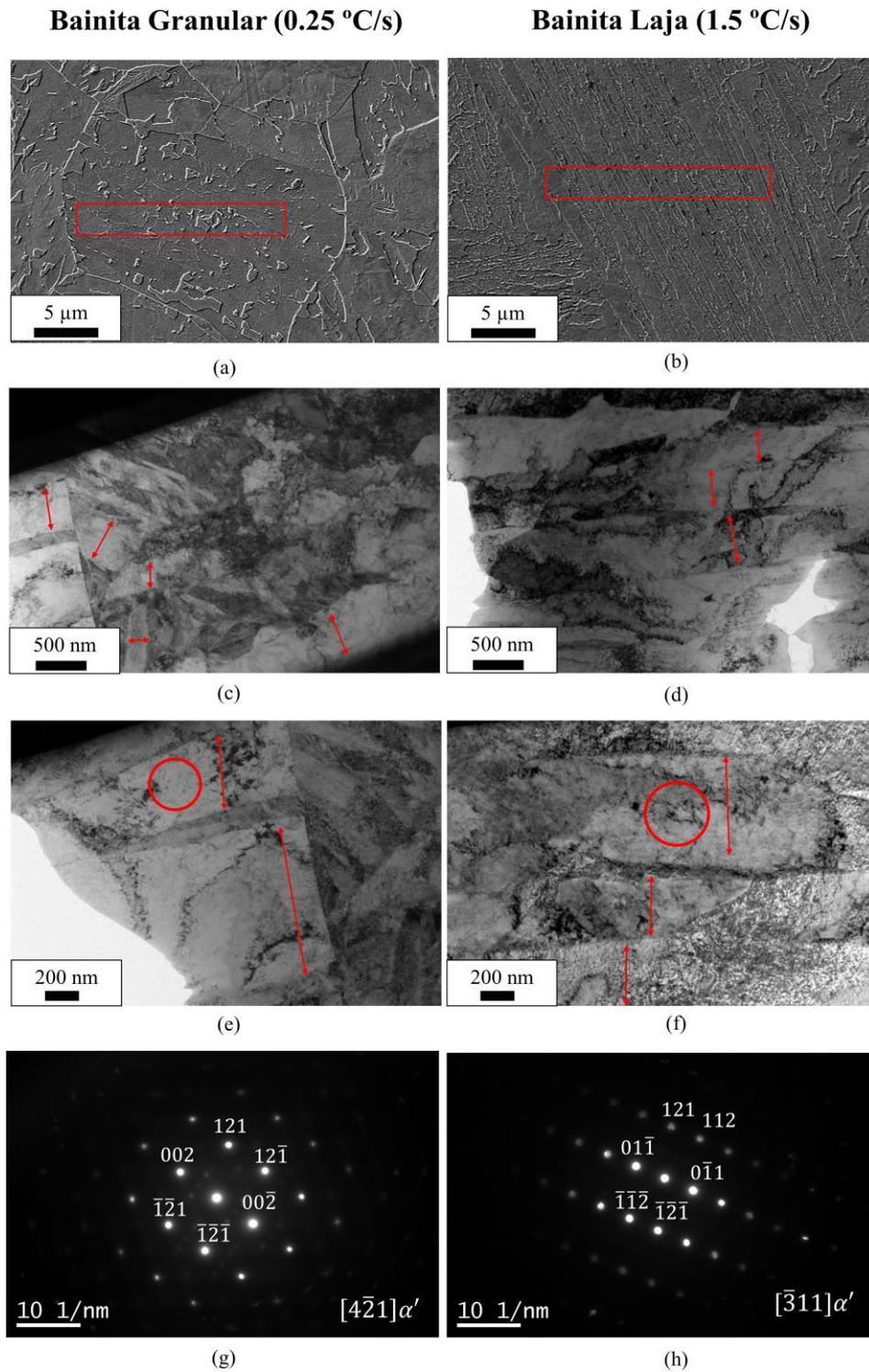


Figura 38. Área de extracción de las lamelas de TEM, microestructura de la correspondiente zona observada mediante TEM y patrones de difracción de la ferrita bainítica en la bainita granular (a, c, e, g) y la bainita laja (b, d, f, h).

La representación de la curva T_0' (Figura 26) muestra que a mayores temperaturas la cantidad de ferrita bainítica será menor, pues es necesario un menor enriquecimiento de la austenita para que la transformación se detenga. La relación entre la cantidad de ferrita bainítica y austenita sin transformar afecta significativamente a la morfología y tamaño de esta última y, por lo tanto, a la de las islas de M/A. Si analizamos la morfología de los M/A de los tratamientos isotérmicos realizados en el acero TiNbMoV en el apartado anterior, podemos observar como a altas temperaturas se obtienen morfologías de granos y bloques de M/A similares a las observadas en la bainita granular (Figura 39a y b). Además, se obtienen grandes áreas de martensita que se asocian con grandes áreas de austenita sin transformar durante el tratamiento. Estas temperaturas de tratamiento isotérmico coinciden con el inicio de transformación detectado en la microestructura de bainita granular (Tabla 4). En cambio, para menores temperaturas, se obtienen mayoritariamente M/A con morfología de lámina (Figura 39c y d), temperaturas que coinciden con el rango de donde tiene lugar la transformación en la muestra de bainita laja (Tabla 4).

Debido a que la bainita granular se obtiene durante un tratamiento de enfriamiento continuo, algunas zonas de la austenita de mayor área que quedan sin transformar (que en el caso de los tratamientos isotérmicos se corresponden con las grandes áreas de martensita), transforman a bainita a menores temperaturas, dando como resultado una microestructura compuesta por diferentes morfologías de M/A. Por lo tanto, podemos concluir que la evolución del constituyente M/A con la velocidad de enfriamiento se debe al rango de temperaturas donde tiene lugar la transformación bainítica para cada condición.

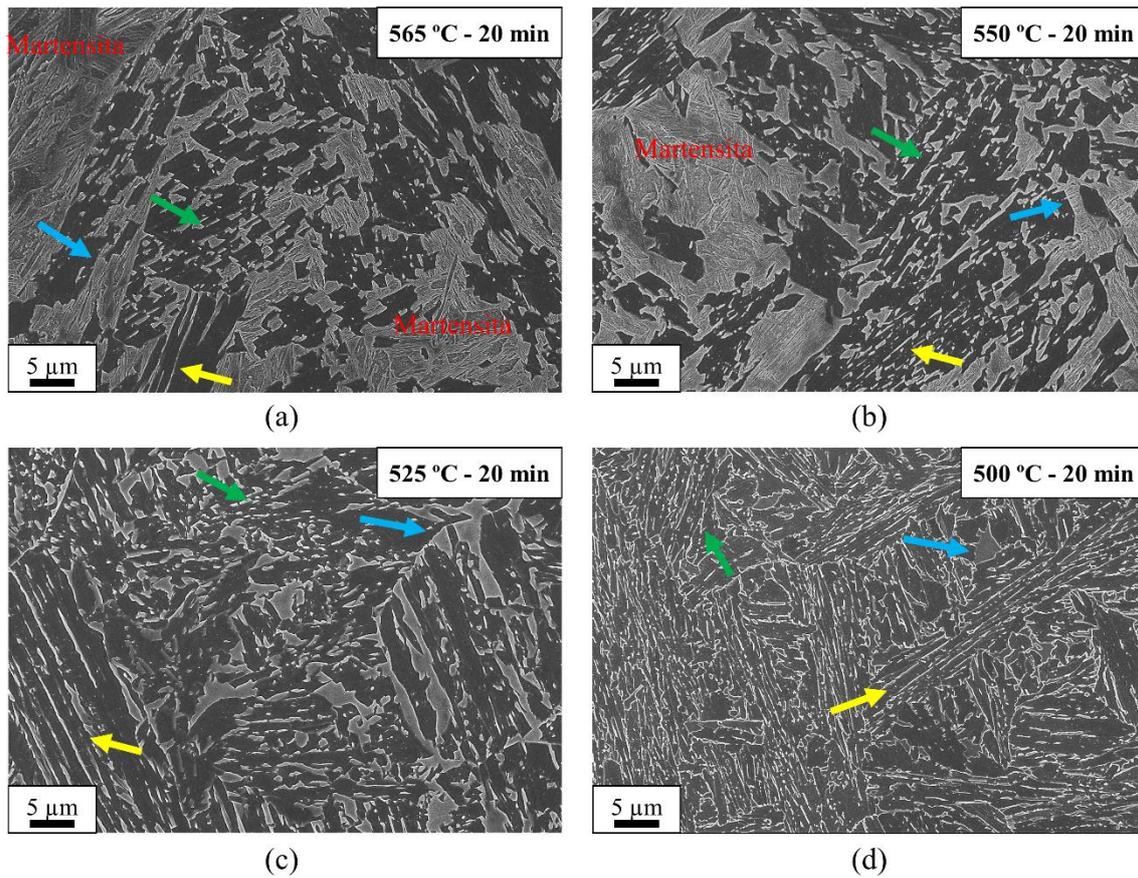


Figura 39. Micrografías de SEM de las microestructuras bainíticas obtenidas tras la realización de los tratamientos isotérmicos llevado a cabo en el acero TiNbMoV en la sección 8, a una temperatura de 565 °C (a), 550 °C (b), 525 °C (c), 500 °C (d). Las flechas de colores señalan a los diferentes tipos de M/A clasificados en función de su morfología y tamaño: bloques groseros (azul), pequeños granos (verde) y láminas cortas y largas (amarillo). Las grandes zonas martensíticas sin transformar se identifican en las imágenes.

10. ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE CARBUROS DENTRO DE LA PLACA FERRÍTICO BAINÍTICA EN CONDICIONES DE MANTENIMIENTO ISOTÉRMICO

En este capítulo, se explora la posibilidad de promover la precipitación de carburos de Nb, V y/o Mo dentro de la placa ferrítico bainítica en condiciones de mantenimiento isotérmico. Con este objetivo, se estudia la evolución de la dureza y la microestructura con el tiempo de mantenimiento isotérmico en el acero TiNbMoV para una temperatura de 500 °C. Aquellas muestras donde se identifica un pico de endurecimiento en la microestructura, que puede asociarse con fenómenos de precipitación, se seleccionan para un estudio más detallado mediante SEM, TEM y APT. De los resultados que se mostrarán a continuación, se puede concluir que el endurecimiento de la microestructura se debe a fenómenos de agrupación de C con V, Nb y Mo dentro de la placa ferrítica como muestran los mapas de APT. Estas agrupaciones no se consideran precipitados debido a que no pudieron ser identificados mediante TEM, sino que se consideran agrupaciones precursoras de tal precipitación, que contribuyen a un incremento de la dureza de la microestructura final.

Sobre la base de los resultados obtenidos en la sección 7, sabemos que para la condición de austenización estudiada (1100 °C - 10 min), la mayor parte de los carburos de Nb-Ti se encuentran precipitados en la microestructura (Figura 18). En consecuencia, se asume que el acero TiNb no posee elementos formadores de carburos en solución sólida para la precipitación de carburos dentro de la placa ferrítico bainítica en esta condición. Por otro lado, el acero TiNbMo tiene un 0.2% en peso de Mo en solución sólida, pero la cantidad de carburos de Mo para las temperaturas donde se produce la transformación bainítica es baja, de acuerdo con los cálculos realizados con Thermocalc® (Figura 14). Por lo tanto, el acero con mayor interés para el estudio de la precipitación dentro de la placa ferrítica es el acero TiNbMoV. El acero TiNbMoV posee un 0.2% en peso de Mo y un 0.2% en peso de V en solución sólida tras la austenización. Para esta composición química, se predice una cantidad relativamente alta de carburos de V-Mo a las temperaturas donde la transformación bainítica tiene lugar, de acuerdo a los cálculos realizados con Thermocalc® (Figura 15).

Una vez que hemos seleccionado el acero que queremos estudiar, se elige la temperatura de tratamiento que se utiliza para el estudio de la precipitación. De acuerdo con los tratamientos isotérmicos realizados en el capítulo 8 para el acero TiNbMoV (Figura 25), el rango de temperaturas donde se detecta la transformación bainítica está entre los 565 °C y los 500 °C. Una mayor temperatura de tratamiento supone una mayor movilidad para los elementos formadores de carburos dentro de la placa ferrítica, lo que se traduce en una cinética más rápida para la formación de los carburos, siempre y cuando sea termodinámicamente posible su formación dentro de la laja ferrítica. Sin embargo, una menor temperatura de tratamiento está asociada con una ferrita bainítica con mayor densidad de dislocaciones y, por lo tanto, con mayor posibilidad de atrapar C en tales dislocaciones formando atmósferas de Cottrell (necesario para la formación de los carburos). Por otro lado, el método más directo para identificar la precipitación es la detección de un pico de endurecimiento en la microestructura durante la evolución del tiempo de tratamiento. Las microestructuras bainíticas formadas a temperaturas por encima de 500 °C poseen una cantidad de M/A muy alta en el acero TiNbMoV. Una alta cantidad de constituyente M/A en la microestructura supone un obstáculo para la identificación de los carburos mediante la evolución de las durezas, debido a la contribución del constituyente M/A en el valor de la dureza de la microestructura. Por esta razón, se decide que la temperatura del tratamiento para el estudio de la precipitación

sea de 500 °C, donde se obtiene una microestructura bainítica con morfología de laja y con una alta fracción en volumen de matriz ferrítico bainítica (Figura 25e).

Se han realizado tratamientos isotérmicos a 500 °C utilizando diferentes tiempos de mantenimiento, siendo el menor tiempo ligeramente superior al tiempo necesario para la finalización de la transformación bainítica, de acuerdo a las curvas de dilatómetricas (Figura 25a). De manera adicional, se incluye una condición diferente de austenización, con una temperatura de austenización de 1250 °C y un mantenimiento de 10 minutos. A pesar de que no se produce la disolución completa de los carburos de Nb-Ti en el acero TiNbMoV (véase sección 7), tras 10 minutos a una temperatura de austenización de 1250 °C se espera una disolución parcial de los carburos que provoque un aumento de la cantidad de Nb y Ti presente en solución sólida y que, por lo tanto, esté disponible para la precipitación (Figura 40).

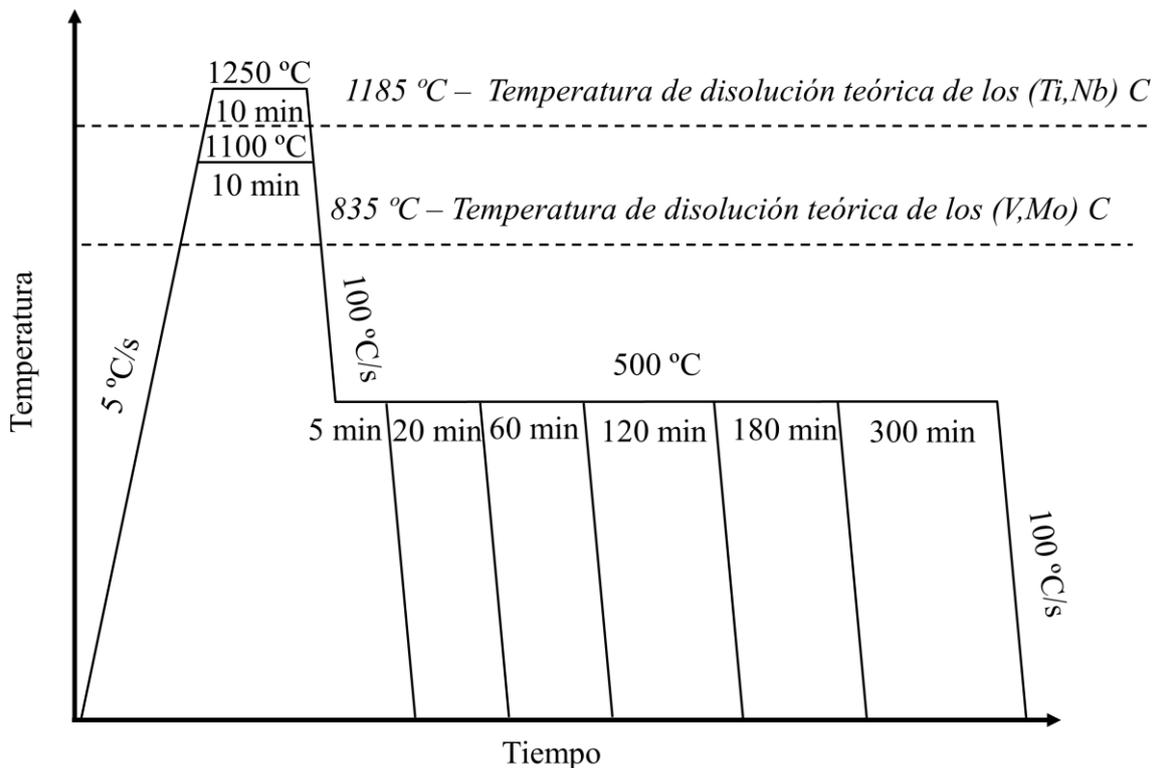


Figura 40. Tratamientos isotérmicos realizados en el acero TiNbMoV utilizando dos condiciones de austenización (1100 °C y 1250 °C) y posterior mantenimiento isotérmico a 500 °C durante 5, 20, 60, 120, 180 y 300 min. La temperatura de disolución teórica de los carburos de Nb-Ti y los V-Mo calculada mediante Thermocalc® se muestra con líneas discontinuas.

En la Figura 41 se muestra la evolución de la dureza en función del tiempo de tratamiento isotérmico a 500 °C para cada condición de austenización. En ambas condiciones de

austenización, se observa como la dureza decae en los primeros 60 minutos del tratamiento. Sin embargo, a partir de los 60 minutos se produce un endurecimiento de la microestructura, hasta alcanzar un pico máximo de endurecimiento de 10 Vickers a los 180 minutos. Para la condición de austenización de 1100 °C, la dureza vuelve a decaer tras 300 min de tratamiento, mientras que para la condición de austenización a 1250 °C, el pico de dureza se mantiene.

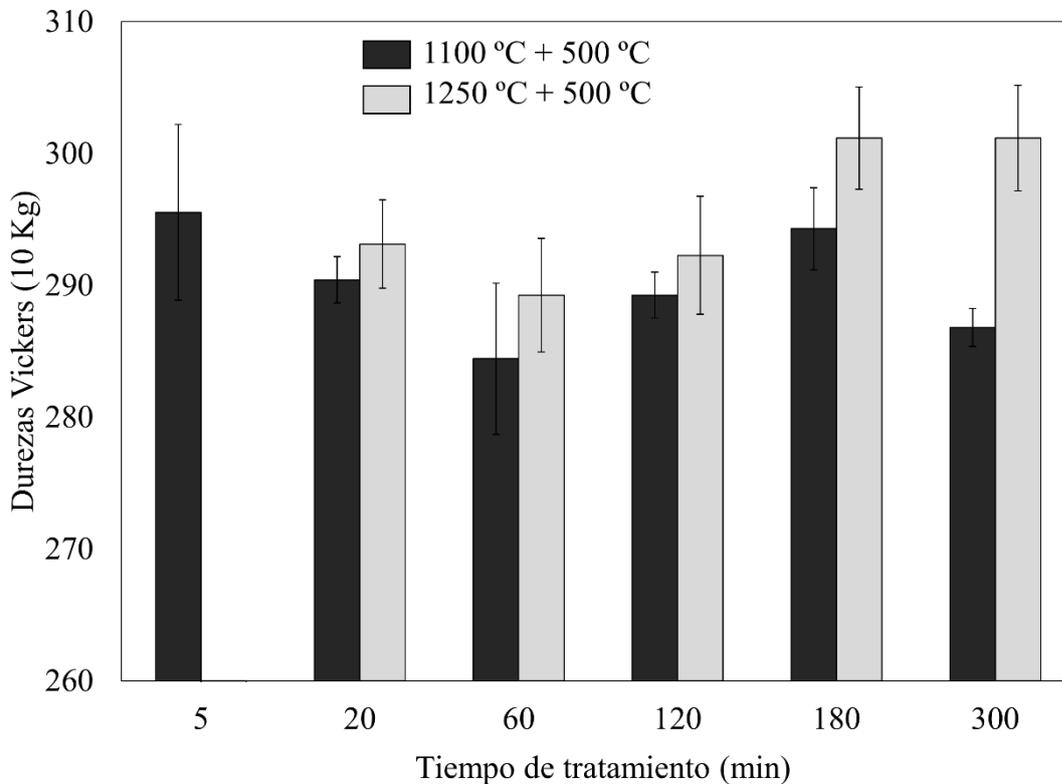


Figura 41. Evolución de las durezas Vickers (10 kg) en función del tiempo de tratamiento isotérmico a 500 °C para la condición de austenización de 1100 °C (negro) y 1250 °C (gris).

Con el objetivo de explicar las variaciones observadas en la evolución de las durezas como función del tiempo de tratamiento, se lleva a cabo una caracterización mediante SEM de las microestructuras obtenidas. Para la condición de austenización de 1100 °C, tras 5 minutos de tratamiento isotérmico (pocos segundos después de finalizar la transformación bainítica), se obtiene una microestructura bainítica compuesta de una matriz ferrítico bainítica junto con una alta fracción de láminas de M/A (flecha amarilla), algunos granos pequeños de M/A (flecha verde) y algunos bloques groseros de M/A situados habitualmente en los bordes de grano austenítico previo (flecha azul claro), aunque también se observan en el interior de los granos austeníticos previos (flecha azul oscuro) (Figura 42a). Tras 20 minutos de tratamiento isotérmico (Figura 42c), algunos de

los bloques austeníticos sin transformar situados en los bordes de grano austeníticos previos empiezan a transformar a perlita, lo que supone una sustitución de una cierta cantidad de M/A por perlita en la microestructura final. A medida que se prolonga el tiempo de tratamiento, la cantidad de bloques austeníticos situados en el borde de grano austenítico previo que se descomponen en perlita se incrementa (Figura 42e, g, i), aumentando la cantidad de perlita en la microestructura final. En cuanto al resto de zonas de austenita sin transformar, tras 300 minutos de tratamiento no se observa descomposición aparente de los bloques situados dentro de los granos austeníticos previos, ni de los granos pequeños, ni de las láminas (Figura 43a). Los resultados obtenidos para la condición de austenización de 1250 °C siguen una tendencia similar. La cinética de transformación es más lenta y es necesario 20 minutos de tratamiento para asegurar el final de la transformación bainítica (Figura 42b y d). Esta cinética más lenta se puede explicar por el mayor tamaño de grano austenítico de esta condición de austenización. Como ocurría anteriormente, a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento tras finalizar la transformación, se produce la descomposición de aquellos bloques de austenita situados en los bordes de granos austeníticos previos (Figura 42f, h y j), pero no de las láminas ni los granos pequeños (Figura 43b). La diferencia principal entre ambas condiciones es que, debido a que el tamaño de grano austenítico previo es significativamente más grande tras una austenización a 1250 °C, la superficie por unidad de área de bordes de granos austeníticos previos es menor para esta condición y, por lo tanto, también la cantidad de perlita en la microestructura final.

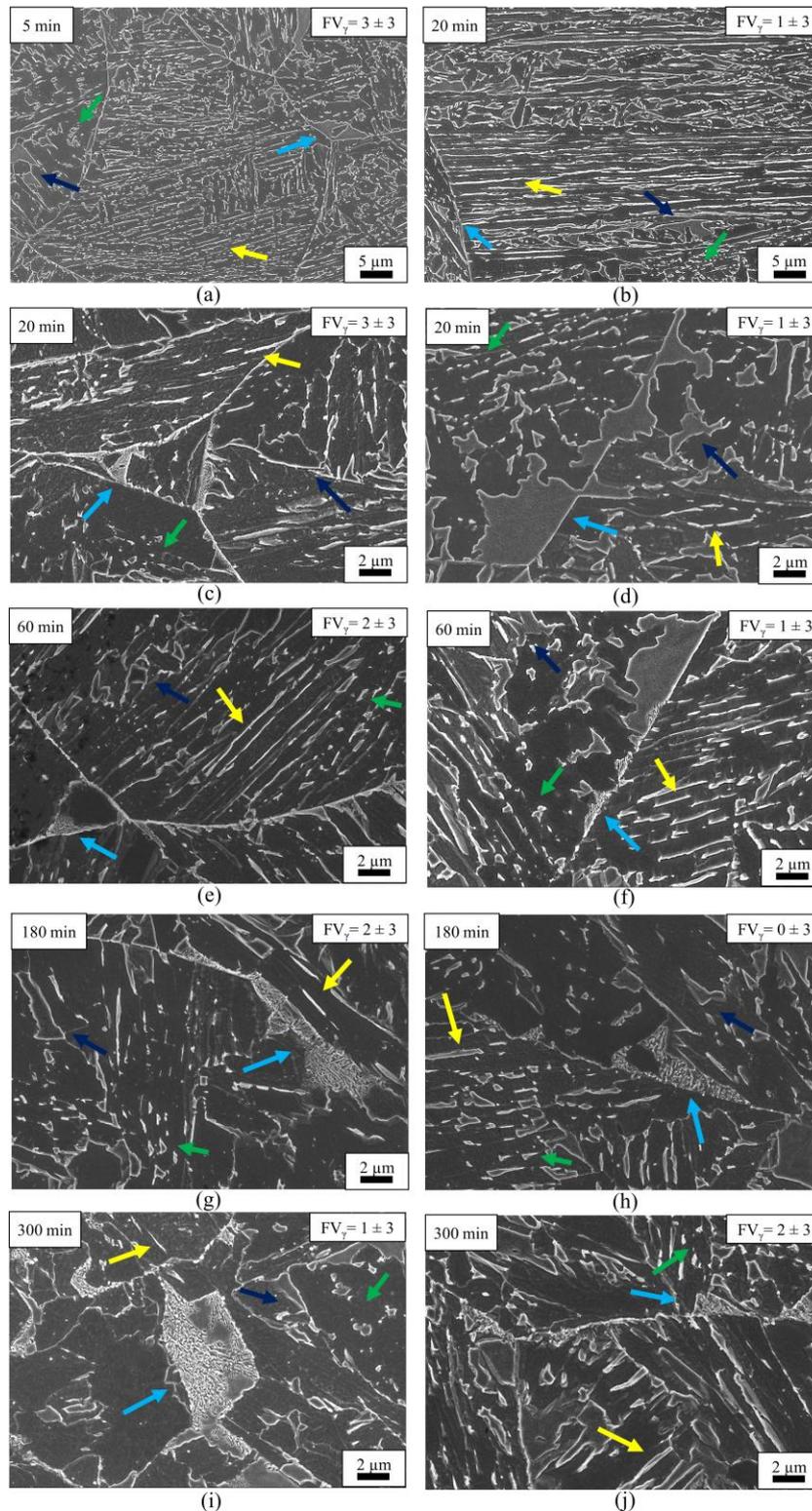


Figura 42. Microestructuras observadas mediante SEM de las muestras austenizadas a 1100 °C y sometidas a un tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 min (a), 20 min (c), 60 min (d), 180 min (g) y 300 min (i), y de las muestras austenizadas a 1250 °C y sometidas a un tratamiento isotérmico a 500 °C durante 20 min (b y d), 60 min (f), 180 min (h) y 300 min (j) junto con la cantidad de austenita medida mediante XRD.

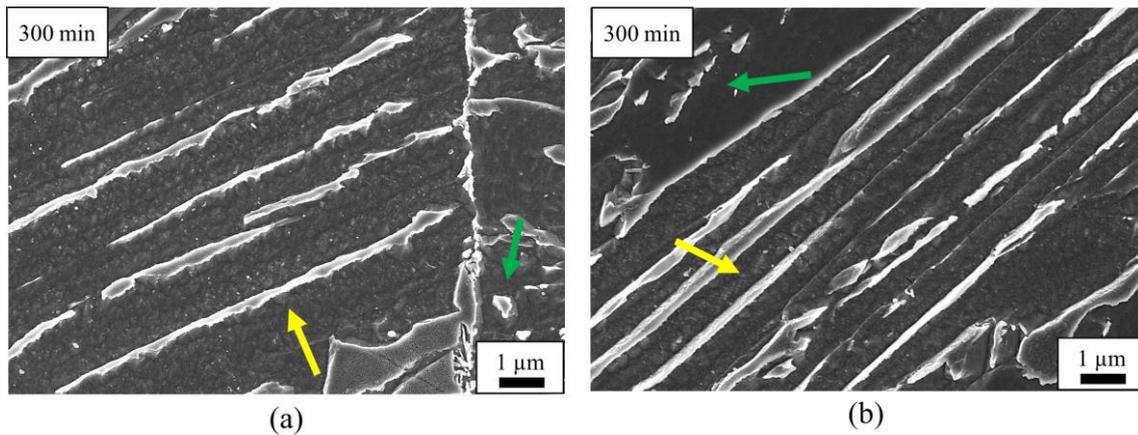


Figura 43. Micrografías de SEM que revelan la presencia de láminas (flecha amarilla) y granos pequeños (flecha verde) de M/A de la muestra austenizada a 1100 °C y sometida a un tratamiento isotérmico a 500 °C 300 min (a), y de la muestra austenizada a 1250 °C y sometida a un tratamiento isotérmico a 500 °C durante 300 min (b).

Tras la observación de las microestructuras mediante SEM, se puede concluir que la dureza debería disminuir con el tiempo de tratamiento debido a la sustitución de una parte de la martensita por perlita en la microestructura final. El incremento del tiempo de tratamiento no parece provocar cambios significativos más allá de la sustitución de M/A por perlita en la microestructura final, por lo que no es posible explicar el endurecimiento observado en ambas condiciones tras 180 minutos de tratamiento con el estudio de la evolución de la microestructura realizado mediante SEM.

Con el objetivo de identificar el mecanismo que provoca el endurecimiento de la microestructura, a continuación, se discute la previsible evolución de los mecanismos de endurecimiento de la microestructura con el tiempo de tratamiento. La resistencia de microestructuras bainíticas bajas en C ha sido descrita en la bibliografía como la suma de varias contribuciones (véase sección 3.5). De acuerdo a la bibliografía, la contribución principal al límite elástico de las microestructuras bainíticas bajas en C depende de 6 factores diferentes: La resistencia asociada a la red del Fe, la resistencia por solución sólida, la resistencia asociada al tamaño de grano de la microestructura, la resistencia asociada a densidad de dislocaciones, la resistencia asociada a la presencia de fases secundarias en la microestructura y la resistencia asociada a la precipitación de carburos.

Debido a que los tratamientos isotérmicos se han realizado con el mismo acero y a la misma temperatura de tratamiento, la contribución al endurecimiento asociada a la red del Fe y la resistencia por solución sólida debe ser la misma para cualquier tiempo de

tratamiento. Por otro lado, la resistencia asociada al tamaño de grano de la microestructura se relaciona con la unidad de grano más pequeña de esta que, en este caso, se corresponde con el espesor de las lamelas ferríticas. De acuerdo con las observaciones de las microestructuras mediante SEM, no hay cambios significativos en cuanto al estado de las lamelas de ferrítico bainítico y láminas de M/A. Esto supone que todavía no se ha empezado a producir la descomposición de estas zonas y se puede asumir que el espesor de las lamelas no varía apreciablemente con el tiempo de tratamiento. Por lo tanto, podemos asumir que la resistencia asociada al tamaño de grano de la microestructura es también la misma para todos los tiempos del tratamiento isotérmico.

Quedan pues tres contribuciones a la resistencia de la microestructura que podrían explicar el endurecimiento detectado. Por un lado, la resistencia asociada a la densidad de dislocaciones. La densidad de dislocaciones de las microestructuras bainíticas es alta debido al carácter displacivo de la transformación. Es lógico pensar que a mayores tiempos de mantenimiento isotérmico la densidad de dislocaciones disminuya debido a una recuperación de la microestructura. Sin embargo, se ha demostrado que las microestructuras bainíticas muestran una gran resistencia al revenido [83]. Esta resistencia al revenido implica que la recuperación de la microestructura no es tan importante como cabría esperar y podemos asumir que la densidad de dislocaciones no varía significativamente con el tiempo de tratamiento. En cualquier caso, en caso de modificarse el valor de la densidad de dislocaciones con el tiempo de tratamiento, sería reduciendo su valor y, por lo tanto, la contribución a la dureza de la microestructura de la densidad de dislocaciones sería menor y esperaríamos una leve disminución continua de la dureza con el tiempo.

Por otra parte, se encuentra la contribución asociada a la fase secundaria presente en la microestructura. La fase secundaria que se obtiene en la microestructura final a los pocos minutos de finalizar la transformación bainítica es el constituyente M/A en diferentes morfologías y tamaños. De acuerdo con los resultados de XRD, la cantidad de austenita en la microestructura es muy baja en todas las condiciones, y se encuentra dentro del error de detección del equipo ($\pm 3\%$) (Figura 42). Es correcto asumir entonces que la mayor parte del constituyente M/A es martensita. A medida que incrementa el tiempo de tratamiento, vemos como algunos bloques de austenita sin transformar situados en los bordes de grano austeníticos transforman a perlita, lo que supone que una cierta cantidad de martensita que se formaría después de enfriar la austenita hasta temperatura ambiente,

no lo hace porque se ha transformado a perlita. La perlita es más blanda que la martensita y, por lo tanto, la dureza de la microestructura final debería disminuir, como ocurre tras los primeros 20 y 60 minutos de tratamiento en ambas condiciones. Debido a que la condición de 1250 °C poseen un tamaño de grano austenítico previo más grande y, por lo tanto, una menor superficie por unidad de área de bordes de grano austeníticos en la microestructura, el descenso de dureza es menor.

A pesar de que la cantidad de perlita se sigue incrementando con el tiempo de tratamiento, se observa un pico de endurecimiento en ambas condiciones con un máximo a los 180 minutos. De acuerdo con la discusión anterior, la única contribución a la resistencia de la microestructura que podría explicar el aumento de la dureza es la resistencia debido a la precipitación. De acuerdo a los cálculos teóricos realizados con Thermocalc, a una temperatura de 500° C podría producirse precipitación de cementita o de carburos (presumiblemente ricos en V-Mo, o de Nb si queda disponible en solución sólida). Esta precipitación podría producirse en la austenita sin transformar y/o dentro de las lajas de ferrita bainítica. En caso de producirse la precipitación en la austenita sin transformar, esto significaría una cierta descomposición de la austenita y, por lo tanto, debería apreciarse una cierta descomposición de las lajas o islas de M/A en la microestructura. Sin embargo, los resultados de SEM confirman la estabilidad de estas zonas tras 300 minutos de tratamiento. Por otro lado, en caso de que se produjera una descomposición de la austenita retenida, supondría también una disminución de la martensita en la microestructura final y, en consecuencia, de la dureza. Así pues, la hipótesis para explicar la subida de dureza tras 180 minutos de tratamiento es la precipitación de cementita o carburos de V, Mo y/o Nb dentro de la placa ferrítico bainítica.

Para dar una respuesta a la hipótesis planteada, se seleccionan las muestras de ambas condiciones de austenización tratadas isotérmicamente a 500 °C durante 180 minutos para un estudio de precipitación a escala nanométrica de la microestructura mediante TEM. Además del estudio de precipitación, se incluye la muestra austenizada a 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 minutos (justo después de finalizar la transformación) para estudiar y comparar la evolución de fases dentro de las láminas de M/A tras 5 y 180 minutos de tratamiento.

Para el estudio de las microestructuras mediante TEM, se han extraído lamelas de áreas donde se observa lajas de ferrita bainítica y láminas de M/A, evitando extraer las lamelas de zonas con grandes bloques de M/A. En todos los casos, la microestructura está

compuesta de laminas de ferrita bainítica con algunas finas laminas de M/A entre las laminas. Para estudiar la naturaleza de las laminas de M/A con el tiempo de tratamiento isotérmico, se ha realizado patrones de difracción en las laminas de M/A observadas, tanto para la condición de 5 minutos como para la condición de 180 minutos. Los patrones de difracción muestran que las laminas de M/A están compuestas, para ambas condiciones, de martensita (indexado como BCC) y una cierta precipitación de cementita. La cementita detectada en las laminas de M/A en ambos tiempos de mantenimiento podría formarse en dos momentos diferentes del tratamiento. Por un lado, es posible que parte de las laminas de austenita enriquecidas en C durante la transformación posean un contenido en C lo suficientemente alto para que se produzca la descomposición a cementita. Por otro lado, podría ser producto de un autorevenido de la martensita formada durante el enfriamiento. En cualquiera de los casos, en ambas condiciones se obtiene el mismo resultado, por lo que se puede concluir que no existen cambios significativos en las laminas de M/A con el tiempo de tratamiento.

Para la identificación de nanocarburos dentro de las laminas ferrítico bainítica, se estudia mediante TEM de alta resolución (HR-TEM) el interior de las laminas y se realizan mapas de EDX en aquellas zonas donde se aprecia un contraste que pudiera estar asociado a la presencia de carburos. Tras el análisis de varias zonas, no es posible la caracterización de nanocarburos dentro de la placa ferrítica para ninguna de las dos condiciones de austenización (Figura 45 y Figura 46). En todas las zonas estudiadas, los resultados de EDX muestran mapas homogéneos de los elementos aleantes formadores de carburos presentes en la composición química, i.e, V, Nb, Mo y Ti. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante TEM, no podemos confirmar la presencia de precipitados dentro de la lamina ferrítico bainítica.

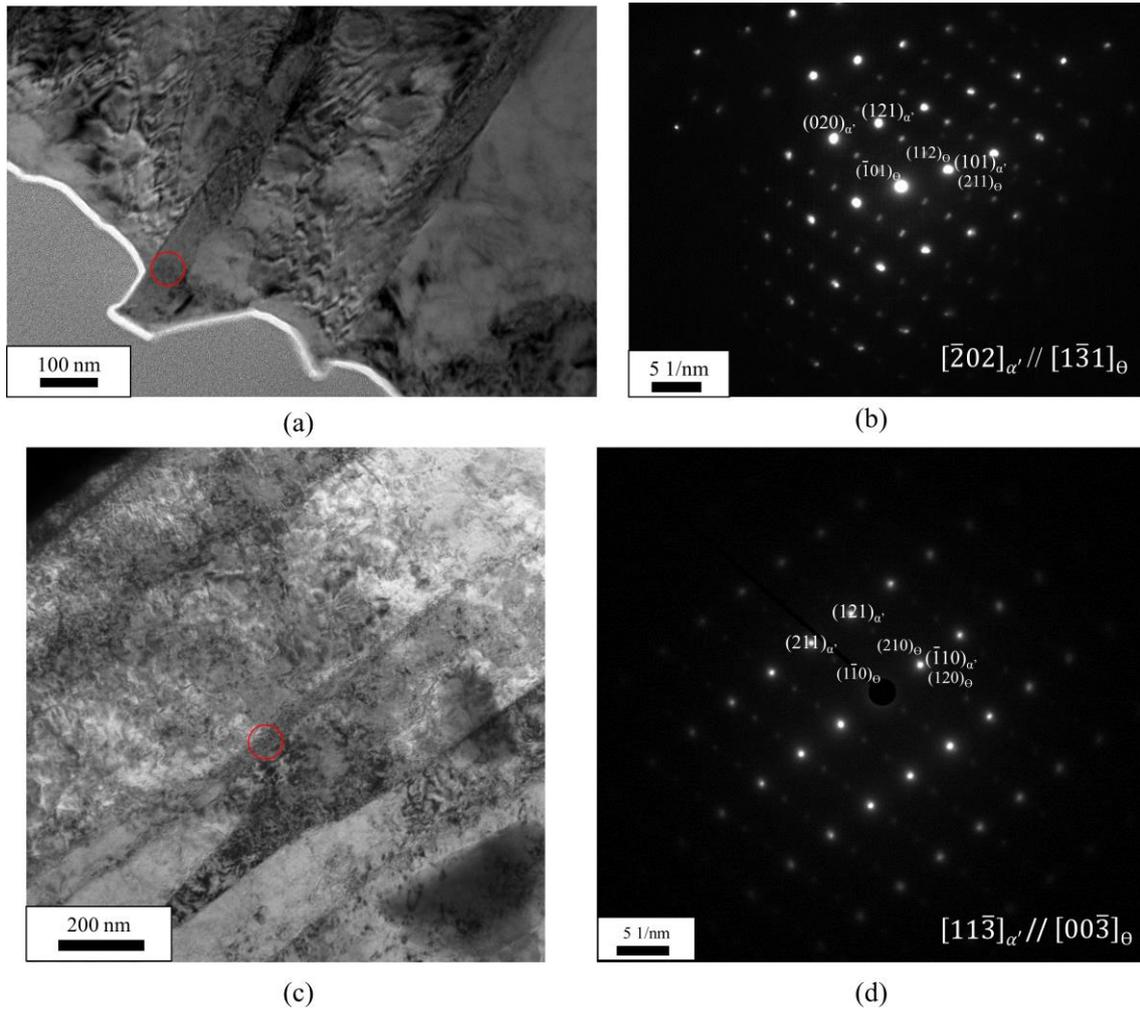


Figura 44. Micrografías de TEM y patrón de difracción correspondiente realizado a la lámina de M/A señalada mediante el círculo rojo en las muestras tratadas a 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 minutos (a, b) y durante 180 minutos (c, d).

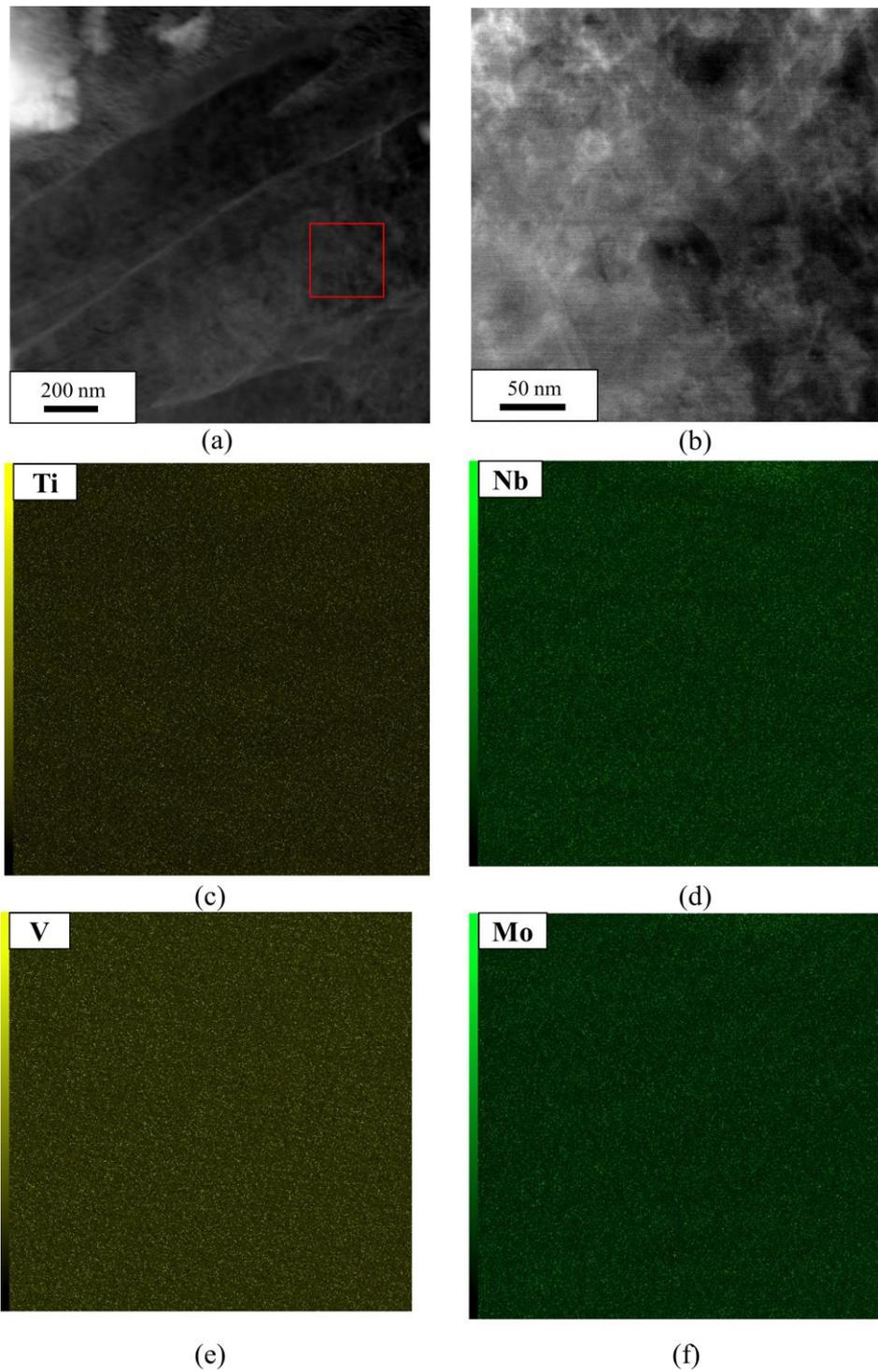


Figura 45. Micrografía de TEM (a), HR-TEM de la marcada con el cuadrado rojo (b) y mapas EDX de la zona del Ti (c), Nb (d), V (e) y Mo (f) en la muestra austenizada a 1100 °C y posterior tratamiento térmico a 500 °C durante 180 minutos.

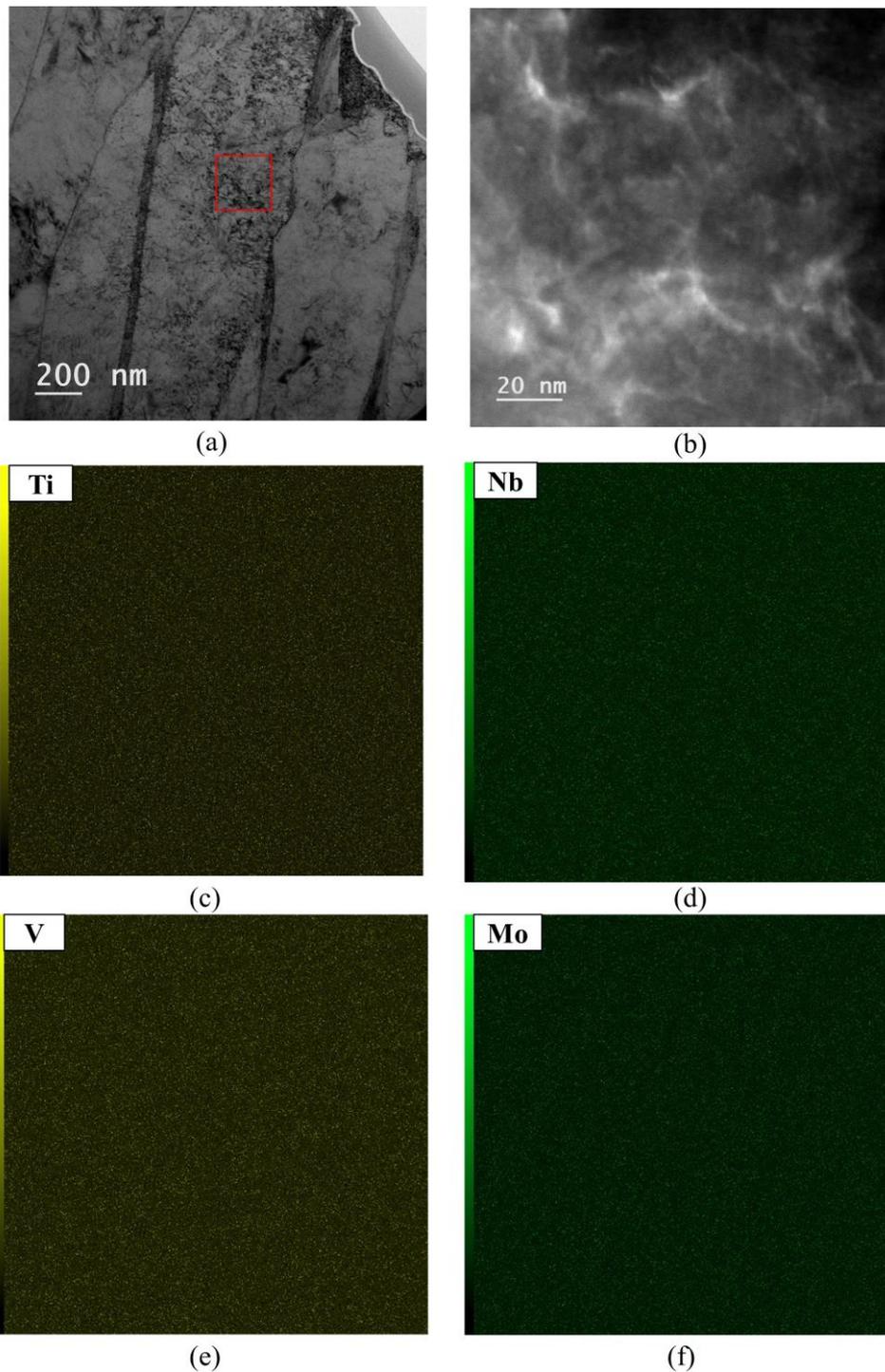


Figura 46. Micrografía de TEM (a), HR-TEM de la marcada con el cuadrado rojo (b) y mapas EDX de la zona del Ti (c), Nb (d), V (e) y Mo (f) en la muestra austenizada a 1250 °C y posterior tratamiento térmico a 500 °C durante 180 minutos.

De los resultados obtenidos en TEM surge un nuevo interrogante. Si no hay precipitación dentro de las lajas ¿están los elementos aleantes homogéneamente distribuidos en su interior? ¿no existe evolución en la distribución de los elementos microaleantes con el tiempo de tratamiento? Para responder a estas preguntas, se ha realizado un estudio de la

evolución de la distribución de los elementos dentro de la placa ferrítico bainítica con el tiempo de tratamiento mediante APT. Las muestras seleccionadas son las mismas que para el estudio de TEM, incluyendo la muestra austenizada a 1250 °C y tratada a 500 °C durante 20 minutos (poco tiempo después de finalizar la transformación). El espectro de masas de las puntas evaporadas permite identificar los elementos aleantes presentes en cada punta y conocer su composición química. Para las condiciones de austenización de 1100 °C, el contenido en Nb en todas las puntas fue siempre menor que para las condiciones de austenización de 1250 °C, lo que confirma una disolución parcial de los carburos de Nb-Ti para una austenización de 1250 °C. Por otro lado, en ningún caso se detecta la presencia de Ti. Esto se ha asociado a dos motivos. Por un lado, la cantidad de Ti en solución sólida es muy baja debido al gran número de carbonitruros de Ti y carburos de Nb-Ti presentes en la microestructura sin disolver. Por otro lado, la relación masa-carga de algunos iones de Ti evaporados coincide con algunos del C, por lo que la identificación de Ti en puntas con bajos contenidos de Ti resulta muy complicada.

Tras pocos segundos después de finalizar la transformación, los resultados de APT muestran algunas zonas ricas y pobres en C dentro de las placas ferríticas, tanto para la condición de austenización de 1100 °C (Figura 47) como para la condición de 1250 °C (Figura 48). Por otro lado, los elementos formadores de carburo se encuentran aparentemente homogéneamente distribuidos dentro de las laminas bainíticas. Si analizamos la agrupación del C con el V, Mo y Nb mediante la función de distribución radial de C respecto a los elementos (ver sección 5.10), se confirma la presencia de pequeñas zonas ricas en C dentro de la punta. Además, podemos observar que el V y Nb muestran un muy ligero agrupamiento con el C.

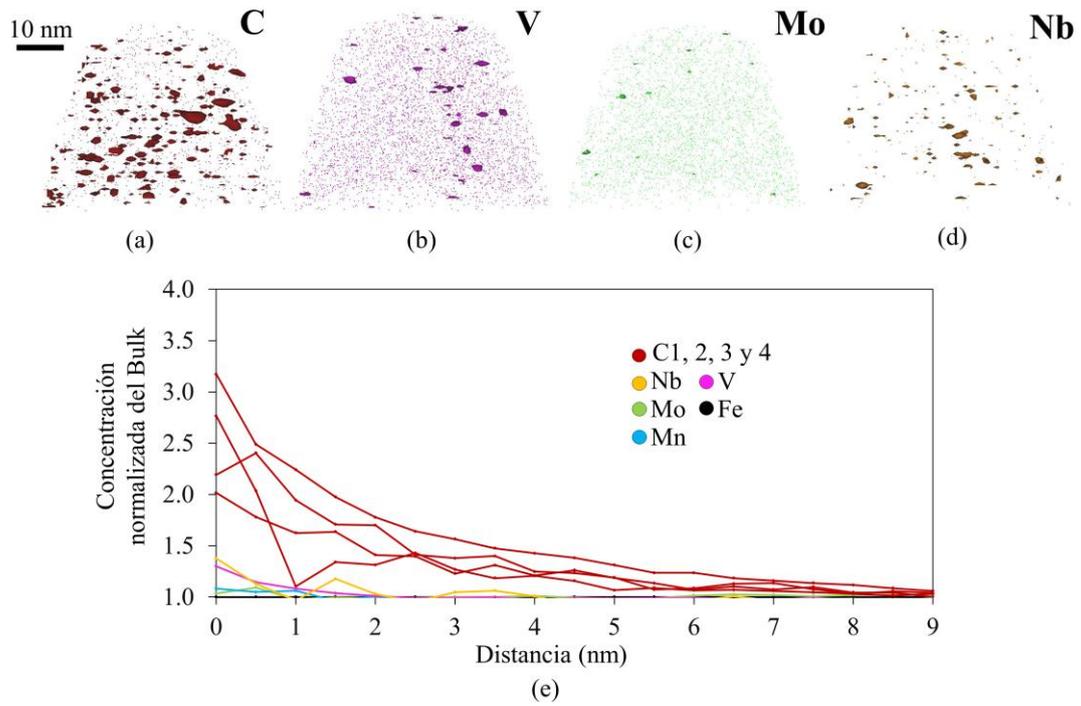


Figura 47. Puntas atómicas de APT con isoconcentraciones del 1% del C (a), V (b) y Mo (c), y del 0.4% del Nb (d), y la correspondiente función de distribución radial del C de la punta (e) para la condición de austenización a 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 minutos.

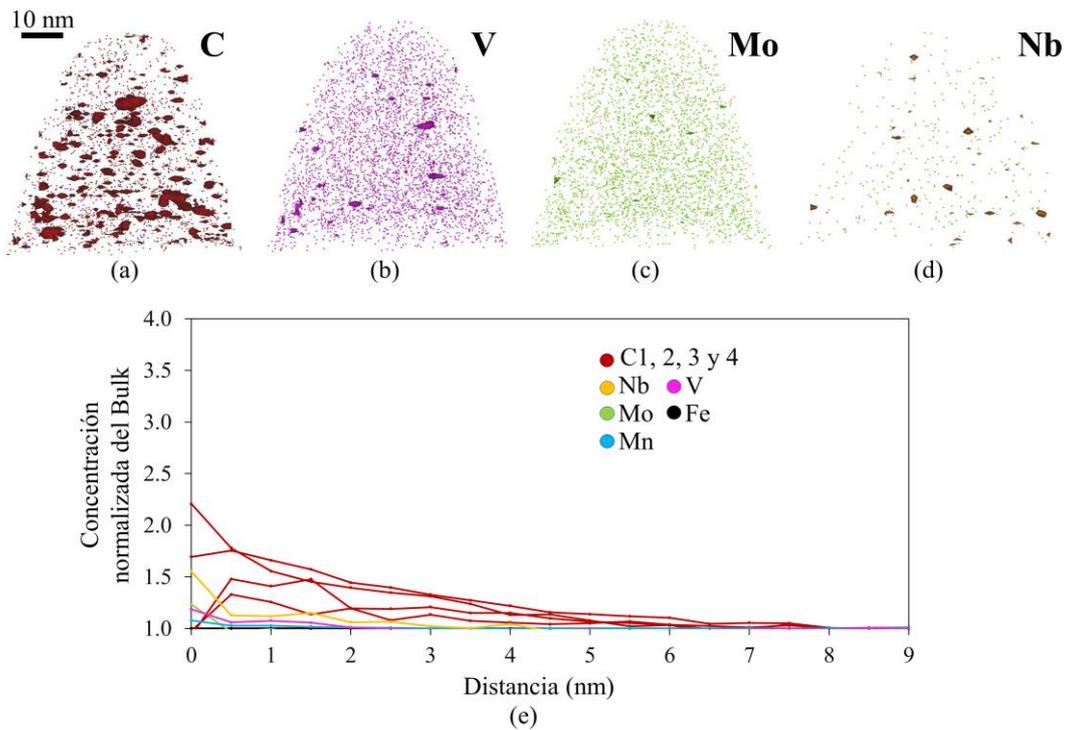


Figura 48. Puntas atómicas de APT con isoconcentraciones del 1% del C (a), V (b), Mo (c) y del 0.4% del Nb (d), y la correspondiente distribución radial del C de la punta (e) para la muestra tratada a 1250 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 20 minutos.

El análisis de las puntas de APT correspondientes a un tiempo de tratamiento de 180 minutos (donde se detecta el pico de dureza en la Figura 40) muestra una evolución de los elementos con el tiempo de tratamiento. Tanto en la condición de austenización a 1100 °C (Figura 49), como a 1250 °C (Figura 50), se observa claramente una mayor cantidad de zonas enriquecidas en C, que coincide también con zonas donde se observa un ligero enriquecimiento en V, Nb y, en menor medida, Mo. La función de distribución radial del C en ambas condiciones confirma la presencia de zonas ricas de C junto con V, Nb y, en menor medida Mo (Figura 49d, Figura 50d).

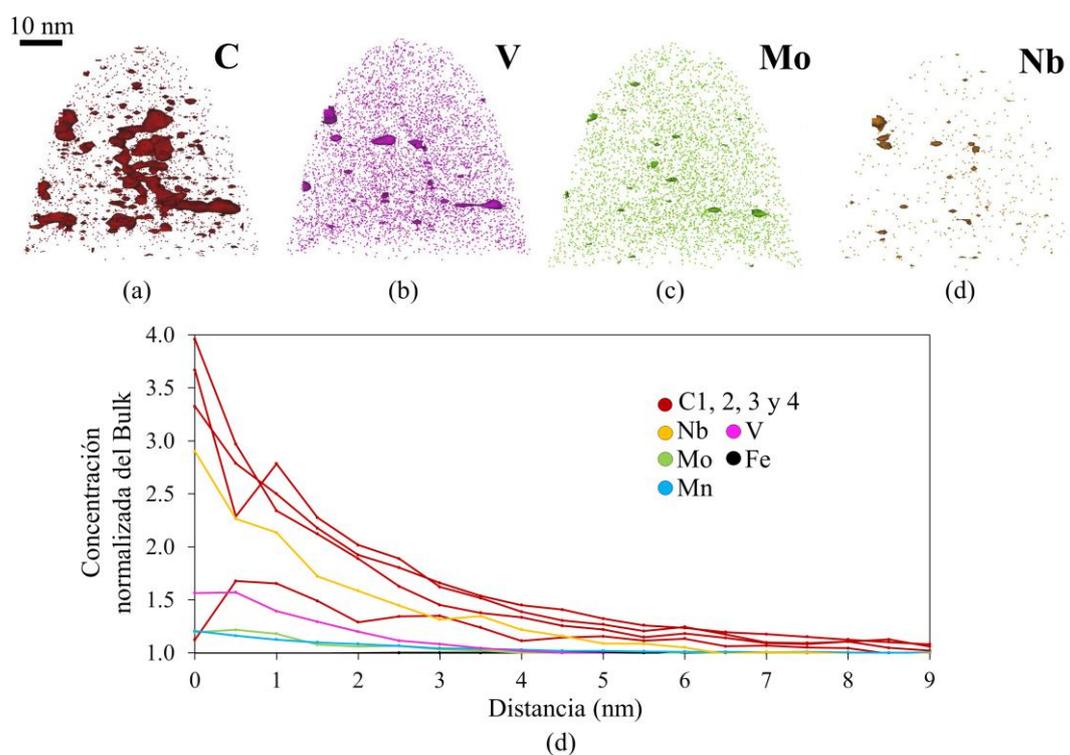


Figura 49. Puntas atómicas de APT con isoconcentraciones del 1% del C (a), V (b), Mo (c) y del 0.4% del Nb (d), y la correspondiente distribución radial del C de la punta (e) para la muestra tratada a 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 180 minutos.

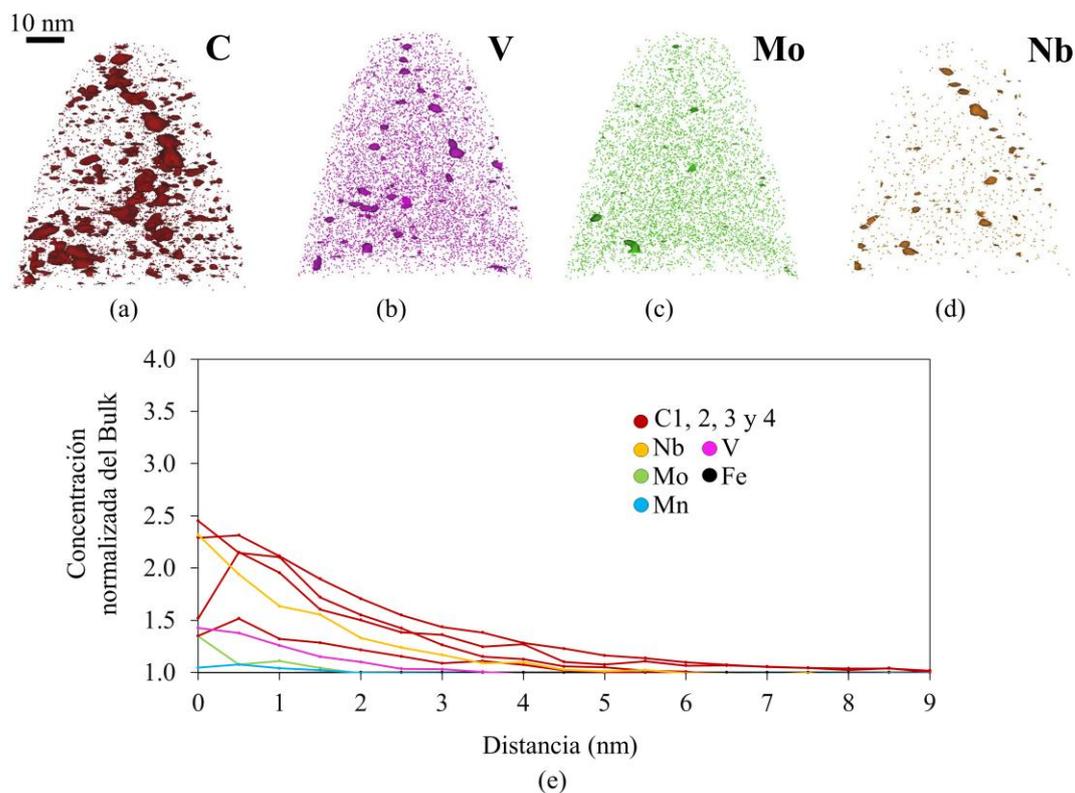


Figura 50. Puntas atómicas de APT con isoconcentraciones del 1% del C (a), V (b), Mo (c) y del 0.4% del Nb (d), y la correspondiente distribución radial del C de la punta (e) para la muestra tratada a 1250 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 180 minutos.

Se evaporan varias puntas por cada condición, y se estudia la distribución de los elementos dentro de cada punta mediante isoconcentraciones y funciones de distribución radial del C con el resto de elementos. Con el objetivo de comparar cualitativamente la evolución de la distribución de los elementos aleantes con el tiempo de tratamiento isotérmico, se representan los valores de las áreas bajo la curva de cada uno de los elementos de interés de las distribuciones radial del C para cada punta estudiada (Figura 51).

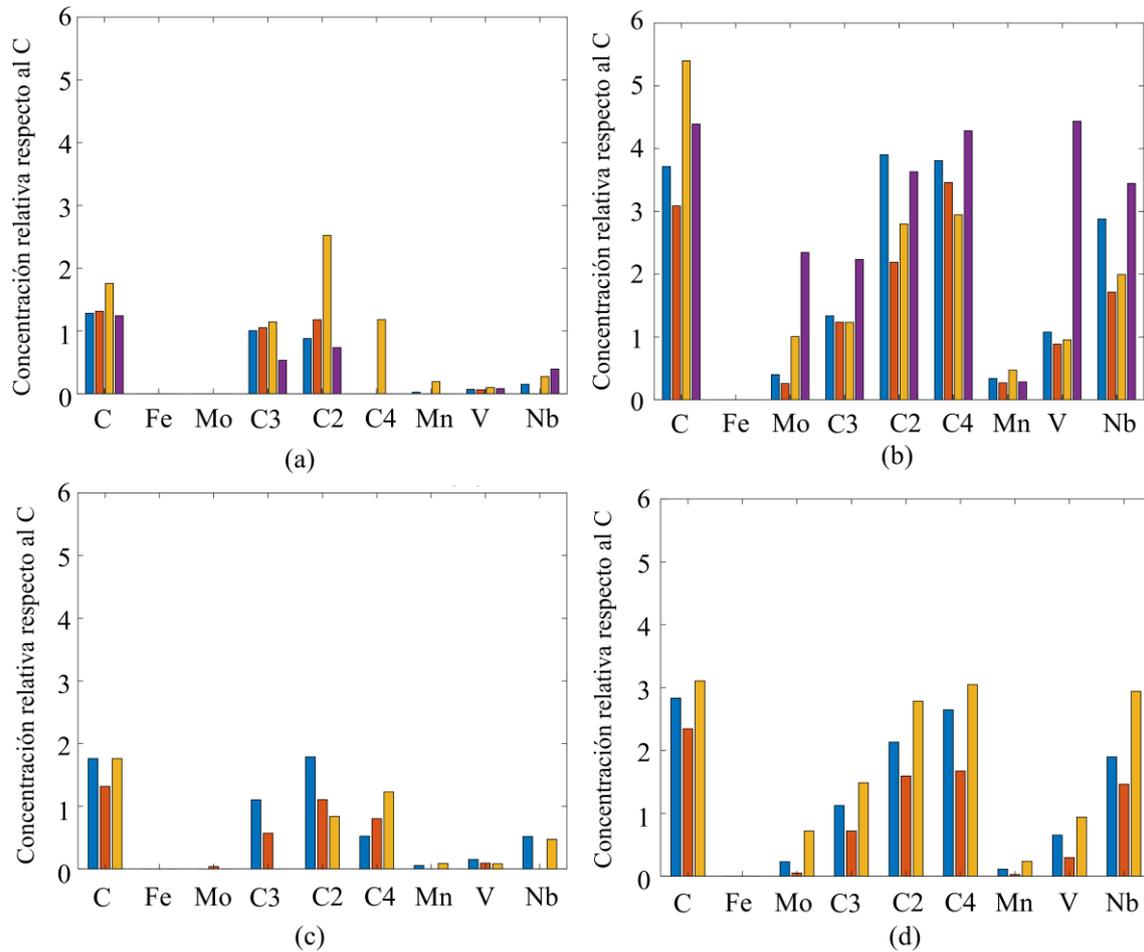


Figura 51. Valores del área bajo la curva de cada elemento de la función de distribución radial del C para cada punta analizada (cada color representa una punta) en la condición de austenización de 1100 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 5 minutos (a) y 180 minutos (b), y para la condición de austenización de 1250 °C y posterior tratamiento isotérmico a 500 °C durante 20 minutos (c) y 180 minutos (d).

Los resultados muestran que las condiciones donde se detecta un endurecimiento de la microestructura (180 minutos de tratamiento), dentro de la laja ferrítica bainítica se observa una mayor agrupación del C con el V, Nb y, en menor medida, el Mo. Los resultados obtenidos mediante APT demuestran una evolución de los elementos formadores de carburo dentro de la placa ferrítica con el tiempo de tratamiento isotérmico dentro de las lajas, formando agrupaciones con el C. A pesar de que la condición de austenización a 1250 °C posee una mayor cantidad de Nb en solución sólida, no hay evidencias de una mayor agrupación de zonas precursoras de carburos, lo que es una señal de que la ausencia de precipitación de los carburos está asociada a la falta de C dentro de las lajas ferrítico bainíticas. Las isoconcentraciones de C llevadas a cabo en las puntas permiten identificar la morfología de las zonas ricas en C, cuya apariencia se asocia con

la de dislocaciones. Por lo tanto, estas zonas ricas son dislocaciones dentro de la laja ferrítico bainítica donde se segrega el C formando atmosferas de Cottrell. Al incrementar el tiempo de tratamiento isotérmico, los elementos aleantes formadores de carburos empiezan a agruparse con el C en estas zonas, y forman pequeños cúmulos en la red con el C. La fuerza impulsora para la formación de estas partículas es la precipitación de los carburos de V-Mo y Nb predichos mediante Thermocalc® para la temperatura de tratamiento (Figura 15). Debido al poco contenido en C dentro de la laja, estas agrupaciones no llegan a precipitar y, por lo tanto, no es posible observarlos mediante TEM en la microestructura. No obstante, de acuerdo a todo el análisis llevado a cabo, estas agrupaciones serían las responsables del pequeño endurecimiento detectado en la microestructura durante el mantenimiento isotérmico.

11. CONCLUSIONES

En esta tesis se han diseñado tres aceros bainíticos bajos en C con diferentes composiciones químicas. Se ha llevado a cabo un estudio del efecto de la composición química sobre las transformaciones de fase en estado sólido, desde la disolución de carburos y evolución del tamaño de grano durante la austenización, hasta la termodinámica y cinética de las transformaciones de fase durante tratamientos de enfriamiento continuo y tratamientos isotérmicos. Tras el estudio, se ha caracterizado en detalle la morfología bainítica obtenida en uno de los aceros, haciendo hincapié en las diferencias entre la bainita granular y la bainita laja. Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio de los mecanismos de precipitación dentro de la placa ferrítico bainítica en condiciones de mantenimiento isotérmico. Los resultados más relevantes de cada uno de los apartados han sido los siguientes:

Respecto al diseño de los aceros, y el efecto de la composición química y los tratamientos térmicos en la termodinámica y cinética de las transformaciones de fase:

1. Los aceros diseñados poseen una alta templabilidad. La adición de Mo aumenta significativamente la templabilidad, promoviendo microestructuras bainíticas formadas a menores temperaturas. Además, en presencia de V, evita la formación de ferrita poligonal asociada a un alto contenido en V.
2. La cantidad de constituyente M/A obtenido en la microestructura, para una misma temperatura de mantenimiento isotérmico, es mayor con la adición de Mo y V. Esto se ha asociado al efecto de los elementos aleantes en la energía libre de la ferrita y la austenita, que modifican la curva T_0' y, por lo tanto, la cantidad de austenita remanente sin transformar para una misma temperatura.
3. La composición diseñada para el acero TiNbMoV proporciona un amplio hiatus a temperaturas entre 590 y 575 °C, donde tras 20 minutos de tratamiento no se detecta ninguna transformación. Este hiatus puede suponer una gran ventaja debido a la posibilidad de llevar a cabo un mayor control para el diseño de tratamientos térmicos.

El estudio detallado de la bainita granular y la bainita laja llevado a cabo en el acero TiNbMoV permite extraer las siguientes conclusiones:

4. La morfología de bainita granular se obtiene a bajas velocidades de enfriamiento y está caracterizada por bloques de M/A localizados a lo largo de los límites de

grano austenítico y granos de M/A pequeños dentro de los granos austeníticos previos, mientras que la morfología de bainita laja se obtiene a altas velocidades de enfriamiento y está caracterizada por granos pequeños de M/A y láminas cortas y largas de M/A

5. Los diferentes tipos de constituyente M/A están compuestos mayoritariamente de martensita. La austenita solo ha sido observada en aquellos granos y láminas con áreas menores de $1 \mu\text{m}^2$. Para una misma área, las láminas muestran una mayor cantidad de austenita retenida que los granos pequeños.
6. No existen diferencias significativas entre la matriz ferrítico bainítica de una microestructura de bainita granular y una microestructura de bainita laja cuando ambas son observadas a alta magnificación mediante TEM. Ambas matrices están compuestas de lajas ferríticas, lo que confirma que ambas microestructuras se forman mediante el mismo mecanismo de transformación que la bainita convencional.
7. Tanto la matriz ferrítico bainítica de la bainita granular como de la bainita laja poseen la misma cristalografía, asociada a una transformación displaciva. Sin embargo, la bainita granular muestra un mayor fenómeno de selección de variantes que la bainita laja, que afecta a la densidad de límites de ángulos mayores de 50° . Esta diferencia se ha asociado a la menor fuerza motriz de la transformación en el rango de temperaturas donde se forma la microestructura de bainita granular.

Por último, el estudio de precipitación de carburos dentro de las lajas ferrítico bainíticas en condiciones de mantenimiento isotérmico llevado a cabo en el acero TiNbMoV utilizando dos condiciones diferentes de austenización permite extraer las siguientes conclusiones:

8. Se ha observado una redistribución de los elementos formadores de carburos V, Nb, y en menor medida Mo, dentro de la placa ferrítico bainítica tras un tratamiento de mantenimiento isotérmico de 180 minutos respecto al estado inicial tras finalizar la transformación bainítica. Estos elementos se redistribuyen formando agrupaciones con el C.
9. La caracterización microestructural y mecánica (durezas) a diferentes tiempos del tratamiento de mantenimiento isotérmico permite concluir que las agrupaciones

de V, Nb y Mo con el C dentro de la placa provocan un ligero endurecimiento de la microestructura final.

10. De acuerdo al estudio realizado mediante TEM, tales agrupaciones no poseen estructura cristalina propia, por lo que se consideran agrupaciones precursoras de carburos de V-Mo y Nb.
11. Un mayor contenido de Nb en solución sólida no aumenta el volumen o enriquecimiento de tales carburos, lo que indica que es la falta de C dentro de la laja ferrítico bainítica lo que limita la precipitación del carburo de equilibrio.

12. TRABAJO FUTURO

A partir del desarrollo de esta tesis, y basándonos en los resultados y conclusiones del trabajo llevado a cabo, han surgido nuevos interrogantes que deben ser respondidas:

1. El estudio de la temperatura de austenización y disolución de los carburos presentes en la microestructura ha dado como resultado un comportamiento no esperado del acero TiNbMoV. En este acero los carburos de Nb-Ti seguían presentes en la microestructura tras un tratamiento a 1250 °C durante 20 minutos, al contrario que en el acero TiNb y TiNbMo. Los cálculos teóricos termodinámicos no pueden explicar estas diferencias, ya que la temperatura de disolución de los carburos de Nb-Ti del acero TiNbMoV está por debajo de los 1250 °C. Sería interesante estudiar en detalle porque pequeñas diferencias en la composición química pueden provocar cambios tan significativos en cuanto a la disolución de los carburos.
2. Se ha realizado un estudio riguroso de las morfologías bainíticas obtenidas mediante enfriamientos continuos, llevadas a cabo en aceros bainíticos bajos en C. Sin embargo, con este objetivo, ha sido necesario el diseño de tratamientos térmicos que eviten la posible presencia de ferrita quasipoligonal en la microestructura. En este sentido, sería interesante realizar un estudio centrado en las características intrínsecas de la ferrita quasipoligonal mediante el diseño de un tratamiento térmico para evitar la bainita granular. De esta manera, ambas microestructuras quedarían claramente caracterizadas e identificadas y se podría proponer un método riguroso para su identificación en tratamientos de enfriamiento continuo.
3. La precipitación dentro de la laja ferrítico bainítica ha sido estudiada en condiciones de mantenimiento isotérmico en el acero TiNbMoV. A pesar de que se han detectado agrupaciones de C con V, Nb y Mo con el tiempo de tratamiento, no ha sido posible promover una precipitación evidente dentro de las lajas. Sería interesante llevar a cabo nuevos tratamientos térmicos que puedan promover tal precipitación mediante la aplicación de una deformación previa o posterior a la transformación, una menor temperatura de tratamiento para una posible sobresaturación de C dentro de la laja, un aumento del contenido en C o una combinación de tales estrategias.

4. El diseño de las aleaciones llevadas a cabo en esta tesis doctoral tenía el objetivo de estudiar el efecto de la composición química en las transformaciones de fase en estado sólido y, para el caso del acero TiNbMoV, promover una precipitación dentro de la placa ferrítico bainítica. Los resultados muestran que los elementos más interesantes para promover esta precipitación han sido el V y el Nb. La presencia de N en solución sólida no ha sido posible debido a la presencia de Ti en todos los aceros. Resulta interesante estudiar una nueva composición que explore la precipitación de nitruros de Nb y/o V dentro de la placa ferrítico bainítica y su posible efecto en la resistencia de la microestructura final.

13. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Association, Steel facts, (2022). <https://worldsteel.org/about-steel/steel-facts/>.
- [2] World Steel Association, The White Book of Steel, 2012.
- [3] R.M. Ogilvie, Ingrid Pohl: The Iron Age Necropolis of Sorbo at Cerveteri. (Skr. utg. av Svenska Institutet i Rom, 4°, xxxii.) Pp. 306; 294 figs; 1 plan. Stockholm: Swedish Institute in Rome, 1972. Paper, kr.200., *Classical Rev.* 24 (1974) 160–161. <https://doi.org/10.1017/S0009840X00242595>.
- [4] J.D. Verhoeven, Damascus steel, part I: Indian wootz steel, *Metallography.* 20 (1987) 145–151. [https://doi.org/10.1016/0026-0800\(87\)90026-7](https://doi.org/10.1016/0026-0800(87)90026-7).
- [5] E.W. Hulme, The Pedigree and Career of Benjamin Huntsman, Inventor in Europe of Crucible Steel, *Trans. Newcom. Soc.* 24 (1943) 37–48. <https://doi.org/10.1179/tns.1943.004>.
- [6] C. Alfred Edwards, Henry Cort Harold Carpenter, 1875-1940, *Obit. Not. Fellows R. Soc.* 3 (1941) 611–625. <https://doi.org/10.1098/rsbm.1941.0025>.
- [7] W.K. V Gale, The Bessemer Steelmaking Process, *Trans. Newcom. Soc.* 46 (1973) 17–26. <https://doi.org/10.1179/tns.1973.003>.
- [8] A. Williams, Les fours Siemens-Martin, *Rev. Métallurgie.* 17 (1920) 49–55. <https://doi.org/10.1051/metal/192017020049>.
- [9] J. Jewkes, D. Sawers, R. Stillerman, *Stainless Steels*, in: *Sources Invent.*, Palgrave Macmillan UK, London, 1969: pp. 299–301. https://doi.org/10.1007/978-1-349-00015-9_45.
- [10] T.N. Baker, Microalloyed steels, *Sci. Prog.* (1933-). 65 (1978) 493–542. <http://www.jstor.org/stable/43423738>.
- [11] D.M. Proctor, K.A. Fehling, E.C. Shay, J.L. Wittenborn, J.J. Green, C. Avent, R.D. Bigham, M. Connolly, B. Lee, T.O. Shepker, M.A. Zak, Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1576–1582. <https://doi.org/10.1021/es9906002>.
- [12] H.-J. Odenthal, A. Kemminger, F. Krause, L. Sankowski, N. Uebber, N. Vogl, Review on Modeling and Simulation of the Electric Arc Furnace (EAF), *Steel Res. Int.* 89 (2018) 1700098. <https://doi.org/10.1002/srin.201700098>.
- [13] M.M. Wolf, History of continuous casting, in: *Steelmak. Conf. Proceedings.*, 1992: pp. 83–137.
- [14] W.E. Frazier, Metal additive manufacturing: A review, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014) 1917–1928. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0958-z>.
- [15] H.C. Sorby, On the microscopical structure of iron and steel., *J. Iron Steel Inst.* 30 (1887) 255–288. <https://catalog.hathitrust.org/Record/%0A007910190>.
- [16] J.W. Gibbs, On the equilibrium of heterogeneous substances., *Trans. Connect. Acad. Arts Sci.* 111 (n.d.) 108–520.
- [17] W.B. Roozeboom, Iron and steel from the point of view of the phase-doctrine., *J.*

- Iron Steel Inst. 58 (1900) 311–316.
- [18] R.E. Hackenberg, The historical development of phase transformations understanding in ferrous alloys, *Phase Transform. Steels*. 1 (2012) 3–55. <https://doi.org/10.1533/9780857096104.1.3>.
- [19] C. Zener, Equilibrium relationships in medium-alloy steels, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 167 (n.d.) 550–595. <https://catalog.hathitrust.org/Record/009378747>.
- [20] C. Zener, Kinetics of the decomposition of austenite., *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 167 (n.d.) 550–595.
- [21] G. Larzabal, N. Isasti, J. Rodriguez-Ibabe, P. Uranga, Evaluating Strengthening and Impact Toughness Mechanisms for Ferritic and Bainitic Microstructures in Nb, Nb-Mo and Ti-Mo Microalloyed Steels, *Metals (Basel)*. 7 (2017) 65. <https://doi.org/10.3390/met7020065>.
- [22] H.F. Lan, L.X. Du, X.H. Liu, Microstructure and mechanical properties of a low carbon bainitic steel, *Steel Res. Int.* 84 (2013) 352–361. <https://doi.org/10.1002/srin.201200186>.
- [23] J. Hu, L.-X. Du, J.-J. Wang, Q.-Y. Sun, Cooling process and mechanical properties design of hot-rolled low carbon high strength microalloyed steel for automotive wheel usage, *Mater. Des.* 53 (2014) 332–337. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.07.036>.
- [24] M. Soliman, H. Palkowski, Influence of hot working parameters on microstructure evolution, tensile behavior and strain aging potential of bainitic pipeline steel, *Mater. Des.* 88 (2015) 759–773. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.040>.
- [25] P.C.M. Rodrigues, E. V. Pereloma, D.B. Santos, Mechanical properties of an HSLA bainitic steel subjected to controlled rolling with accelerated cooling, *Mater. Sci. Eng. A*. 283 (2000) 136–143. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(99\)00795-9](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(99)00795-9).
- [26] L. Lan, X. Kong, C. Qiu, Characterization of coarse bainite transformation in low carbon steel during simulated welding thermal cycles, *Mater. Charact.* 105 (2015) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.05.010>.
- [27] M.S. Rashid, High-Strength, Low-Alloy Steels, *Science (80-.)*. 208 (1980) 862–869. <https://doi.org/10.1126/science.208.4446.862>.
- [28] J.C. Villalobos, A. Del-Pozo, B. Campillo, J. Mayen, S. Serna, Microalloyed steels through history until 2018: Review of chemical composition, processing and hydrogen service, *Metals (Basel)*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/met8050351>.
- [29] J.R. Yang, C.Y. Huang, S.C. Wang, The development of ultra-low-carbon bainitic steels, *Mater. Des.* 13 (1992) 335–338. [https://doi.org/10.1016/0261-3069\(92\)90003-Z](https://doi.org/10.1016/0261-3069(92)90003-Z).
- [30] H.K.D.H. Bhadeshia, High Performance Bainitic Steels, *Mater. Sci. Forum*. 500–501 (2005) 63–74. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.500-501.63>.
- [31] S. Jindal, R. Chhibber, N.P. Mehta, Issues in Welding of HSLA Steels, *Adv. Mater. Res.* 365 (2011) 44–49. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.365.44>.
- [32] H. Eom, S.K. Cho, Y.W. Cho, G. Shin, Y. Kwon, J.G. Lee, S.Y. Shin, Effect of

- Carbon and Nickel on Microstructure and Low Temperature Charpy Impact Properties of HSLA Steels, *Korean J. Mater. Res.* 30 (2020) 184–196. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2020.30.4.184>.
- [33] J.Y. Yoo, S.S. Ahn, D.H. Seo, W.H. Song, K.B. Kang, New development of high grade X80 to X120 pipeline steels, *Mater. Manuf. Process.* 26 (2011) 154–160. <https://doi.org/10.1080/10426910903202534>.
- [34] R.R. Preston, The Solid Solution Hardening of Steel by Silicon, in: *Strength Met. Alloy.*, Elsevier, 1979: pp. 1025–1030. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-8412-5.50171-5>.
- [35] T. TOGE, T. WATANABE, The Deoxidation Ability of Silicon in the Molten Stainless Steel, *Trans. Iron Steel Inst. Japan.* 15 (1975) 580–588. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.15.580>.
- [36] H.K.D.H. Bhadeshia, D. V. Edmonds, The bainite transformation in a silicon steel, *Metall. Trans. A.* 10 (1979) 895–907. <https://doi.org/10.1007/BF02658309>.
- [37] A. Brownrigg, *Structure and Properties of Low-Carbon Bainitic Fe-Mn-Si Alloys*, (1975).
- [38] N.Y. Tang, Control of silicon reactivity in general galvanizing, *J. Phase Equilibria Diffus.* 29 (2008) 337–344. <https://doi.org/10.1007/s11669-008-9321-0>.
- [39] H. Tamehiro, H. Asahi, T. Hara, Y. Terada, High strength line pipe steel having low yield ratio and excellent in low temperature toughness, 5755895, 1998.
- [40] R.L. Klueh, P.J. Maziasz, E.H. Lee, Manganese as an austenite stabilizer in FeCrMnC steels, *Mater. Sci. Eng.* 102 (1988) 115–124. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90539-3](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90539-3).
- [41] H. Zhang, B. Johansson, R. Ahuja, L. Vitos, First-principles study of solid-solution hardening in steel alloys, *Comput. Mater. Sci.* 55 (2012) 269–272. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.12.020>.
- [42] M.G. Lage, A.L.V. Da Costa E Silva, Evaluating segregation in HSLA steels using computational thermodynamics, *J. Mater. Res. Technol.* 4 (2015) 353–358. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.06.002>.
- [43] Suikkanen, Pasi, Development and Processing of Low Carbon Bainitic Steels, University of Oulu, 2009. http://cc.oulu.fi/~kamahei/y/casr/vk/Suikkanen_vk.pdf.
- [44] B. Mintz, W.D. Gunawardana, H. Su, Al as solid solution hardener in steels, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2008) 596–600. <https://doi.org/10.1179/174328407X248460>.
- [45] A. El-Sherbiny, M.K. El-Fawkhry, A.Y. Shash, T. El-Hossany, Replacement of silicon by aluminum with the aid of vanadium for galvanized TRIP steel, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 3578–3589. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.096>.
- [46] S.G. Hong, K.B. Kang, C.G. Park, Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels, *Scr. Mater.* 46 (2002) 163–168. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01214-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01214-3).
- [47] Y. Lee, B.C. De Cooman, TiN/NbC Compound Particle Formation during Thin Slab Direct Rolling of HSLA Steel, *Steel Res. Int.* 85 (2014) 1158–1172. <https://doi.org/10.1002/srin.201300280>.

- [48] M. Charleux, W.J. Poole, M. Militzer, A. Deschamps, Precipitation behavior and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 32 (2001) 1635–1647. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0142-6>.
- [49] Y. Zhang, X. Li, Y. Liu, C. Liu, J. Dong, L. Yu, H. Li, Study of the kinetics of austenite grain growth by dynamic Ti-rich and Nb-rich carbonitride dissolution in HSLA steel: In-situ observation and modeling, *Mater. Charact.* 169 (2020) 110612. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110612>.
- [50] G.R. Wang, T.W. Lau, G.C. Weatherly, T.H. North, Weld thermal cycles and precipitation effects in Ti-V-containing HSLA steels, *Metall. Trans. A.* 20 (1989) 2093–2100. <https://doi.org/10.1007/BF02650295>.
- [51] W. Yan, Y.Y. Shan, K. Yang, Effect of TiN inclusions on the impact toughness of low-carbon microalloyed steels, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 37 (2006) 2147–2158. <https://doi.org/10.1007/BF02586135>.
- [52] F. Fazeli, B.S. Amirkhiz, C. Scott, M. Arafin, L. Collins, Kinetics and microstructural change of low-carbon bainite due to vanadium microalloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 720 (2018) 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.042>.
- [53] B. Hutchinson, T. Siwecki, J. Komenda, J. Hagström, R. Lagneborg, J.E. Hedin, M. Gladh, New vanadium-microalloyed bainitic 700 MPa strip steel product, *Ironmak. Steelmak.* 41 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1179/1743281213Y.0000000118>.
- [54] O. V. Sych, A.A. Kruglova, V.M. Schastlivtsev, T.I. Tabatchikova, I.L. Yakovleva, Effect of vanadium on the precipitation strengthening upon tempering of a high-strength pipe steel with different initial structure, *Phys. Met. Metallogr.* 117 (2016) 1270–1280. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16120152>.
- [55] H. Asahi, D. Hirakami, S. Yamasaki, Hydrogen trapping behavior in vanadium-added steel, *ISIJ Int.* 43 (2003) 527–533. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.527>.
- [56] L. Li, B. Song, J. Cheng, Z. Yang, Z. Cai, Effects of vanadium precipitates on hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking resistance in X80 pipeline steel, *Int. J. Hydrogen Energy.* 43 (2018) 17353–17363. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.110>.
- [57] A. V. Nazarov, E. V. Yakushev, I.P. Shabalov, Y.D. Morozov, T.S. Kireeva, Comparison of weldability of high-strength pipe steels microalloyed with niobium, niobium and vanadium, *Metallurgist.* 57 (2014) 911–917. <https://doi.org/10.1007/s11015-014-9821-6>.
- [58] H.J. Jun, J.S. Kang, D.H. Seo, K.B. Kang, C.G. Park, Effects of deformation and boron on microstructure and continuous cooling transformation in low carbon HSLA steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 422 (2006) 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.05.008>.
- [59] J. Tian, G. Xu, M. Zhou, H. Hu, X. Wan, The effects of Cr and Al addition on transformation and properties in low-carbon bainitic steels, *Metals (Basel).* 7 (2017) 12–17. <https://doi.org/10.3390/met7020040>.

- [60] Y.S. Choi, J.J. Shim, J.G. Kim, Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water, *J. Alloys Compd.* 391 (2005) 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.07.081>.
- [61] M.A. Razzak, Heat treatment and effects of Cr and Ni in low alloy steel, *Bull. Mater. Sci.* 34 (2011) 1439–1445. <https://doi.org/10.1007/s12034-011-0340-9>.
- [62] B.Y. Kang, H.J. Kim, S.K. Hwang, Effect of Mn and Ni on the variation of the microstructure and mechanical properties of low-carbon weld metals, *ISIJ Int.* 40 (2000) 1237–1245. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.40.1237>.
- [63] L. Jiang, R.K.W. Marceau, T. Dorin, P.D. Hodgson, N. Stanford, Effect of molybdenum on phase transformation and microstructural evolution of strip cast steels containing niobium, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 1769–1784. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2908-x>.
- [64] H. Hu, G. Xu, M. Zhou, Q. Yuan, Effect of mo content on microstructure and property of low-carbon bainitic steels, *Metals (Basel)*. 6 (2016). <https://doi.org/10.3390/met6080173>.
- [65] N. Isasti, P.M. García-Riesco, D. Jorge-Badiola, M. Taheri, B. López, P. Uranga, Modeling of CCT Diagrams and Ferrite Grain Size Prediction in Low Carbon Nb–Mo Microalloyed Steels, *ISIJ Int.* 55 (2015) 1963–1972. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2015-036>.
- [66] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M.L. Taheri, P. Uranga, Phase transformation study in Nb-Mo microalloyed steels using dilatometry and EBSD quantification, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2013) 3552–3563. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1738-3>.
- [67] B.M. Huang, J.R. Yang, H.W. Yen, C.H. Hsu, C.Y. Huang, H. Mohrbacher, Secondary hardened bainite, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. 30 (2014) 1014–1023. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000536>.
- [68] S.K. Sen, A. Ray, R. Avtar, S.K. Dhua, M.S. Prasad, P. Jha, P.P. Sengupta, S. Jha, Microstructure and Properties of Quenched-and-Aged Plates Produced from a Copper-Bearing HSLA Steel, *J. Mater. Eng. Perform.* 7 (1998) 504–510. <https://doi.org/10.1361/105994998770347657>.
- [69] J. Zhao, Z. Jiang, Thermomechanical processing of advanced high strength steels, *Prog. Mater. Sci.* 94 (2018) 174–242. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.006>.
- [70] A. Graux, S. Cazottes, D. De Castro, D. San Martín, C. Capdevila, J.M. Cabrera, S. Molas, S. Schreiber, D. Mirković, F. Danoix, M. Bugnet, D. Fabrègue, M. Perez, Precipitation and grain growth modelling in Ti-Nb microalloyed steels, *Materialia*. 5 (2019) 100233. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100233>.
- [71] J.G. Jung, J.S. Park, J. Kim, Y.K. Lee, Carbide precipitation kinetics in austenite of a Nb-Ti-V microalloyed steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 5529–5535. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.086>.
- [72] C. Nicole Homsher, Determination of the Non-recrystallization Temperature (TNR) in Multiple Microalloyed Steels, Colorado School of Mines, 2013. <https://books.google.es/books?id=RkiHngEACAAJ>.

- [73] A.K. Lis, J. Lis, Effect of Hot Deformation and Cooling Rate on Phase Transformations in Low Carbon HN5MVNb Bainitic Steel, *Mater. Sci. Forum.* 539–543 (2007) 4620–4625. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.539-543.4620>.
- [74] T. Kumnorkaew, J. Lian, V. Uthaisangskuk, W. Bleck, Effect of ausforming on microstructure and hardness characteristics of bainitic steel, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 13365–13374. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.016>.
- [75] N. Isasti, D. Jorge-Badiola, M.L. Taheri, B. López, P. Uranga, Effect of composition and deformation on coarse-grained austenite transformation in Nb-Mo microalloyed steels, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 3729–3742. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0624-0>.
- [76] P. Cizek, B.P. Wynne, C.H.J. Davies, B.C. Muddle, P.D. Hodgson, Effect of composition and austenite deformation on the transformation characteristics of low-carbon and ultralow-carbon microalloyed steels, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 33 (2002) 1331–1349. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0059-8>.
- [77] L.X. Du, H.L. Yi, H. Ding, X.H. Liu, G.D. Wang, Effects of deformation on bainite transformation during continuous cooling of low carbon steels, *J. Iron Steel Res. Int.* 13 (2006) 37–39. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(06\)60041-1](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(06)60041-1).
- [78] Y. Tian, H. Wang, Y. Li, Z. Wang, G. Wang, The Analysis of the Microstructure and Mechanical Properties of Low Carbon Microalloyed Steels after Ultra Fast Cooling, *Mater. Res.* 20 (2017) 853–859. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0627>.
- [79] E. V Pereloma, J.D. Boyd, Effects of simulated on line accelerated cooling processing on transformation temperatures and microstructure in microalloyed steels Part 1 – Strip processing, *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996) 808–817. <https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.10.808>.
- [80] S. Yamamoto, H. Yokoyama, K. Yamada, M. Niikura, Effects of the Austenite Grain Size and Deformation in the Unrecrystallized Austenite Region on Bainite Transformation Behavior and Microstructure, *ISIJ Int.* 35 (1995) 1020–1026. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.1020>.
- [81] T. Dorin, K. Wood, A. Taylor, P. Hodgson, N. Stanford, Effect of coiling treatment on microstructural development and precipitate strengthening of a strip cast steel, *Acta Mater.* 115 (2016) 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.05.043>.
- [82] M. Hillert, Preface to the Viewpoint Set on: Bainite, *Scr. Mater.* 47 (2002) 137–138. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00118-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00118-5).
- [83] H.K.D.H. Bhadeshia, *Bainite in Steels: Theory and Practice*, 2015. <https://books.google.ca/books?id=kzjyrQEACAAJ%0Ahttps://www.crcpress.com/Bainite-in-Steels-Theory-and-Practice-Third-Edition/Bhadeshia/p/book/9781909662742>.
- [84] M. Enomoto, Partition of carbon and alloying elements during the growth of ferrous bainite, *Scr. Mater.* 47 (2002) 145–149. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00120-3).

- [85] H.I. Aaronson, G. Spanos, W.T. Reynolds, A progress report on the definitions of bainite, *Scr. Mater.* 47 (2002) 139–144. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00119-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00119-7).
- [86] C. Garcia-Mateo, H.K.D.H. Bhadeshia, Nucleation theory for high-carbon bainite, *Mater. Sci. Eng. A.* 378 (2004) 289–292. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.355>.
- [87] H.K.D.H. Bhadeshia, Diffusion of carbon in austenite, *Met. Sci.* 15 (1981) 477–479. <https://doi.org/10.1179/030634581790426525>.
- [88] H. Bhadeshia, R. Honeycombe, *Formation of Martensite*, 4th ed., Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100270-4.00005-6>.
- [89] M.S. Wechsler, On the theory of the formation of martensite, *Trans Aime.* 197 (1953) 1503–1515.
- [90] J.S. Bowles, J.K. Mackenzie, The crystallography of martensite transformations I, *Acta Metall.* 2 (1954) 129–137. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(54\)90102-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90102-9).
- [91] G.R. Srinivasan, C.M. Wayman, Transmission electron microscope study of the bainite transformation in iron-chromium-carbon alloys, *Acta Metall.* 16 (1968) 609–620. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(68\)90135-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(68)90135-1).
- [92] S. Morito, H. Tanaka, R. Konishi, T. Furuhashi, T. Maki, The morphology and crystallography of lath martensite in Fe-C alloys, *Acta Mater.* 51 (2003) 1789–1799. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00577-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00577-3).
- [93] M. Takahashi, H.K.D.H. Bhadeshia, Model for transition from upper to lower bainite, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 592–603. <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.7.592>.
- [94] Y. Ohmori, H. Ohtani, T. Kunitake, Bainite in low carbon low alloy high strength steels, *Trans Iron Steel Inst Jap.* 11 (1971) 250–259.
- [95] B.L. Bramfitt, J.G. Speer, A perspective on the morphology of bainite, *Metall. Trans. A.* 21 (1990) 817–829. <https://doi.org/10.1007/BF02656565>.
- [96] R. WT, H.I. Aaronson, G. Spanos, others, A summary of the present diffusionist views on bainite, *Mater. Trans. JIM.* 32 (1991) 737–746.
- [97] T. Araki, I. Kozasu, H. Tankechi, K. Shibata, M. Enomoto, H. Tamehiro, *Atlas for bainitic microstructures*, ISIJ, Tokyo, Japan. 1 (1992).
- [98] S. Zajac, V. Schwinn, K.H. Tacke, Characterisation and Quantification of Complex Bainitic Microstructures in High and Ultra-High Strength Linepipe Steels, *Mater. Sci. Forum.* 500–501 (2005) 387–394. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.500-501.387>.
- [99] H.K.D.H. Bhadeshia, Other Morphologies Of Bainite, in: *Bainite in Steels*, Third edit, 2019: pp. 287–302. <https://doi.org/10.1201/9781315096674-11>.
- [100] G. Krauss, S.W. Thompson, Ferritic Microstructures in Continuously Cooled Low - and Ultralow- carbon Steels, *ISI J Int.* 35 (1995) 937–945. <https://doi.org/10.1361/pht2006p097>.

- [101] E. V. Pereloma, F. Al-Harbi, A.A. Gazder, The crystallography of carbide-free bainites in thermo-mechanically processed low Si transformation-induced plasticity steels, *J. Alloys Compd.* 615 (2014) 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.123>.
- [102] A.L. Tenuta Azevedo, Mössbauer study of retained austenite in a low C low alloy steel, *J. Chem. Inf. Model.* 01 (2013) 1689–1699.
- [103] K. Zhu, D. Barbier, T. Iung, Characterization and quantification methods of complex BCC matrix microstructures in advanced high strength steels, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 413–423. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6756-9>.
- [104] H. Zhao, B.P. Wynne, E.J. Palmiere, Conditions for the occurrence of acicular ferrite transformation in HSLA steels, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 3785–3804. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1781-3>.
- [105] J.S. Kang, J.B. Seol, C.G. Park, Three-dimensional characterization of bainitic microstructures in low-carbon high-strength low-alloy steel studied by electron backscatter diffraction, *Mater. Charact.* 79 (2013) 110–121. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.02.009>.
- [106] Z. Peng, L. Li, J. Gao, X. Huo, Precipitation strengthening of titanium microalloyed high-strength steel plates with isothermal treatment, *Mater. Sci. Eng. A.* 657 (2016) 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.064>.
- [107] H.W. Yen, P.Y. Chen, C.Y. Huang, J.R. Yang, Interphase precipitation of nanometer-sized carbides in a titanium-molybdenum-bearing low-carbon steel, *Acta Mater.* 59 (2011) 6264–6274. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.037>.
- [108] X.Y. Cheng, H.X. Zhang, H. Li, H.P. Shen, Effect of tempering temperature on the microstructure and mechanical properties in mooring chain steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 636 (2015) 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.03.102>.
- [109] T. Gladman, Precipitation hardening in metals, *Mater. Sci. Technol.* 15 (1999) 30–36. <https://doi.org/10.1179/026708399773002782>.
- [110] P. FB, Physical metallurgy and the design of steels, London: Applied Science Publishers Ltd, 1978.
- [111] W.C. Leslie, Interstitial atoms in alpha iron, Leslie WC. *Phys. Metall. Steels.* New York McGraw-Hill. (1982) 85–91.
- [112] R. Rementeria, J.D. Poplawsky, M.M. Aranda, W. Guo, J.A. Jimenez, C. Garcia-Mateo, F.G. Caballero, Carbon concentration measurements by atom probe tomography in the ferritic phase of high-silicon steels, *Acta Mater.* 125 (2017) 359–368. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.013>.
- [113] M.E. Bush, P.M. Kelly, Strengthening mechanisms in bainitic steels, *Acta Metall.* 19 (1971) 1363–1371. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90074-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90074-5).
- [114] N. Kamikawa, K. Sato, G. Miyamoto, M. Murayama, N. Sekido, K. Tsuzaki, T. Furuhashi, Stress-strain behavior of ferrite and bainite with nano-precipitation in low carbon steels, *Acta Mater.* 83 (2015) 383–396. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.10.010>.
- [115] Y. Zhou, T. Jia, X. Zhang, Z. Liu, R.D.K. Misra, Investigation on tempering of

- granular bainite in an offshore platform steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 626 (2015) 352–361. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.074>.
- [116] Z.J. Xie, X.P. Ma, C.J. Shang, X.M. Wang, S. V. Subramanian, Nano-sized precipitation and properties of a low carbon niobium micro-alloyed bainitic steel, *Mater. Sci. Eng. A.* 641 (2015) 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.101>.
- [117] I. Timokhina, H. Beladi, X.Y. Xiong, P.D. Hodgson, On the low temperature strain aging of bainite in the TRIP steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2013) 5177–5191. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1864-y>.
- [118] G.L. Dunlop, R.W.K. Honeycombe, Ferrite morphologies and carbide precipitation in a Cr-Mo-V creep-resisting steel, *Met. Sci.* 10 (1976) 124–132. <https://doi.org/10.1179/030634576790431976>.
- [119] J. Klemm-Toole, J. Benz, S.W. Thompson, K.O. Findley, A quantitative evaluation of microalloy precipitation strengthening in martensite and bainite, *Mater. Sci. Eng. A.* 763 (2019) 138145. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138145>.
- [120] K.Y. Xie, T. Zheng, J.M. Cairney, H. Kaul, J.G. Williams, F.J. Barbaro, C.R. Killmore, S.P. Ringer, Strengthening from Nb-rich clusters in a Nb-microalloyed steel, *Scr. Mater.* 66 (2012) 710–713. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.029>.
- [121] X. Sun, J. Kang, Q. Yong, Revealing the difference of precipitation kinetics between TiC and VC in low-carbon tempered martensitic steels, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 16018–16032. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05176-3>.
- [122] Y. Tian, H. Wang, X. Xu, Z. Wang, R.D.K. Misra, G. Wang, The impact of isothermal treatment on the microstructural evolution and the precipitation behavior in high strength linepipe steel, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13030634>.
- [123] S. Nafisi, M. Arafin, B.S. Amirkhiz, R. Glodowski, L. Collins, J. Szpunar, Effect of Vanadium Addition on API X100 Linepipe Steel, *HSLA Steels 2015, Microalloying 2015 Offshore Eng. Steels 2015 Conf. Proc.* 56 (2015) 715–720. <https://doi.org/10.1002/9781119223399.ch88>.
- [124] E. V. Pereloma, I.B. Timokhina, M.K. Miller, P.D. Hodgson, Three-dimensional atom probe analysis of solute distribution in thermomechanically processed TRIP steels, *Acta Mater.* 55 (2007) 2587–2598. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.12.001>.
- [125] K.Y. Xie, L. Yao, C. Zhu, J.M. Cairney, C.R. Killmore, F.J. Barbaro, J.G. Williams, S.P. Ringer, Effect of Nb microalloying and hot rolling on microstructure and properties of ultrathin cast strip steels produced by the CASTRIP® process, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 2199–2206. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0622-2>.
- [126] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science, *Calphad*. 26 (2002) 273–312. [https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(02\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(02)00037-8).
- [127] B. Sundman, Q. Chen, Y. Du, A Review of Calphad Modeling of Ordered Phases, *J. Phase Equilibria Diffus.* 39 (2018) 678–693. <https://doi.org/10.1007/s11669->

018-0671-y.

- [128] M. Peet, H. Bhadeshia, Program MAP_STEEL_MUCG83, (2006). <http://www.msm.cam.ac.uk/map/steel/programs/mucg83.html>.
- [129] M. Gómez, S.F. Medina, G. Caruana, Modelling of Phase Transformation Kinetics by Correction of Dilatometry Results for a Ferritic Nb-microalloyed Steel, *ISIJ Int.* 43 (2003) 1228–1237. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.1228>.
- [130] D. San Martín, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, C. García-de-Andrés, In situ study of austenite formation by dilatometry in a low carbon microalloyed steel, *Scr. Mater.* 58 (2008) 926–929. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.01.019>.
- [131] C. García de Andrés, F.G. Caballero, C. Capdevila, D. San Martín, Revealing austenite grain boundaries by thermal etching: advantages and disadvantages, *Mater. Charact.* 49 (2002) 121–127. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1044-5803\(03\)00002-0](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00002-0).
- [132] C. García de Andrés, M.J. Bartolomé, C. Capdevila, D. San Martín, F.G. Caballero, V. López, Metallographic techniques for the determination of the austenite grain size in medium-carbon microalloyed steels, *Mater. Charact.* 46 (2001) 389–398. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1044-5803\(01\)00142-5](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1044-5803(01)00142-5).
- [133] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [134] A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field, eds., *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Springer US, Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-88136-2>.
- [135] M. Gee, K. Mingard, B. Roebuck, Application of EBSD to the evaluation of plastic deformation in the mechanical testing of WC/Co hardmetal, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 300–312. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.09.003>.
- [136] A.L. Pilchak, A.R. Shiveley, J.S. Tiley, D.L. Ballard, AnyStitch: A tool for combining electron backscatter diffraction data sets, *J. Microsc.* 244 (2011) 38–44. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2011.03496.x>.
- [137] F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben, Texture analysis with MTEX- Free and open source software toolbox, *Solid State Phenom.* 160 (2010) 63–68. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.160.63>.
- [138] T. Nyyssönen, P. Peura, V.T. Kuokkala, Crystallography, Morphology, and Martensite Transformation of Prior Austenite in Intercritically Annealed High-Aluminum Steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 49 (2018) 6426–6441. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4904-9>.
- [139] E.S. Ameh, A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 105 (2019) 3289–3302. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-04508-1>.
- [140] D.J. Larson, T.J. Prosa, R.M. Ulfing, B.P. Geiser, T.F. Kelly, *Local Electrode Atom Probe Tomography*, Springer New York, New York, NY, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8721-0>.

- [141] R. Rementeria, Carbon distribution in low temperature bainite doctoral dissertation, 2017.
- [142] T.F. Kelly, Kinetic-Energy Discrimination for Atom Probe Tomography, *Microsc. Microanal.* 17 (2011) 1–14. <https://doi.org/10.1017/S1431927610094468>.
- [143] M.K. Miller, M.G. Hetherington, Local magnification effects in the atom probe, *Surf. Sci.* 246 (1991) 442–449. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90449-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90449-3).
- [144] A. Lopes, K. Brodlie, Interactive Approaches to Contouring and Isosurfacing for Geovisualization, in: *Explor. Geovisualization*, Elsevier, 2005: pp. 345–361. <https://doi.org/10.1016/B978-008044531-1/50435-8>.
- [145] L.T. Stephenson, M.P. Moody, P. V. Liddicoat, S.P. Ringer, New techniques for the analysis of fine-scaled clustering phenomena within Atom Probe Tomography (APT) data, *Microsc. Microanal.* 13 (2007) 448–463. <https://doi.org/10.1017/S1431927607070900>.
- [146] J. Zhou, J. Odqvist, M. Thuvander, P. Hedström, Quantitative Evaluation of Spinodal Decomposition in Fe-Cr by Atom Probe Tomography and Radial Distribution Function Analysis, *Microsc. Microanal.* 19 (2013) 665–675. <https://doi.org/10.1017/S1431927613000470>.
- [147] C.A. Williams, D. Haley, E.A. Marquis, G.D.W. Smith, M.P. Moody, Defining clusters in APT reconstructions of ODS steels, *Ultramicroscopy*. 132 (2013) 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2012.12.011>.
- [148] A.M. Elwazri, R. Varano, F. Siciliano, D. Bai, S. Yue, Effect of cool deformation on mechanical properties of a high-strength pipeline steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 36 (2005) 2929–2936. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0066-7>.
- [149] J.S. Kang, C.G. Park, Characterization of bainitic microstructures in low carbon hsla steels, *Int. J. Mod. Phys. B.* 22 (2008) 5965–5970. <https://doi.org/10.1142/s0217979208051443>.
- [150] R. Hou, G. Xu, H. Hu, M. Zhou, Effects of Nb Addition on Transformation Kinetics and Microstructure Properties in Low-Carbon Bainitic Steels, *Metallogr. Microstruct. Anal.* 6 (2017) 158–163. <https://doi.org/10.1007/s13632-017-0345-x>.
- [151] S. Kang, J.G. Speer, R.W. Regier, H. Nako, S.C. Kennett, K.O. Findley, The analysis of bainitic ferrite microstructure in microalloyed plate steels through quantitative characterization of intervariant boundaries, *Mater. Sci. Eng. A.* 669 (2016) 459–468. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.111>.
- [152] J.M. Zhang, W.H. Sun, H. Sun, Mechanical properties and microstructure of X120 grade high strength pipeline steel, *J. Iron Steel Res. Int.* 17 (2010) 63–67. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(10\)60185-9](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(10)60185-9).
- [153] S. jun Jia, B. Li, Q. you Liu, Y. Ren, S. Zhang, H. Gao, Effects of continuous cooling rate on morphology of granular bainite in pipeline steels, *J. Iron Steel Res. Int.* 27 (2020) 681–690. <https://doi.org/10.1007/s42243-019-00346-3>.
- [154] A. Guo, R.D.K. Misra, J. Xu, B. Guo, S.G. Jansto, Ultrahigh strength and low yield ratio of niobium-microalloyed 900MPa pipeline steel with nano/ultrafine bainitic lath, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 3886–3892.

<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.02.067>.

- [155] X. Li, C. Shang, X. Ma, B. Gault, S. V. Subramanian, J. Sun, R.D.K. Misra, Elemental distribution in the martensite–austenite constituent in intercritically reheated coarse-grained heat-affected zone of a high-strength pipeline steel, *Scr. Mater.* 139 (2017) 67–70. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.017>.
- [156] X. Li, C. Shang, X. Ma, S. V. Subramanian, R.D.K. Misra, J. Sun, Structure and crystallography of martensite–austenite constituent in the intercritically reheated coarse-grained heat affected zone of a high strength pipeline steel, *Mater. Charact.* 138 (2018) 107–112. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.01.042>.
- [157] H. Zhao, B.P. Wynne, E.J. Palmiere, Effect of austenite grain size on the bainitic ferrite morphology and grain refinement of a pipeline steel after continuous cooling, *Mater. Charact.* 123 (2017) 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.11.025>.
- [158] T.T. Nguyen, J.S. Park, W.S. Kim, S.H. Nahm, U.B. Beak, Environment hydrogen embrittlement of pipeline steel X70 under various gas mixture conditions with in situ small punch tests, *Mater. Sci. Eng. A.* 781 (2020) 139114. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139114>.
- [159] J. Kong, C. Xie, Effect of molybdenum on continuous cooling bainite transformation of low-carbon microalloyed steel, *Mater. Des.* 27 (2006) 1169–1173. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2005.02.006>.
- [160] A.P. Coldren, J.L. Mihelich, Acicular ferrite HSLA steels for line pipe, *Met. Sci. Heat Treat.* 19 (1977) 559–572. <https://doi.org/10.1007/BF00673546>.
- [161] H. Terasaki, Y.I. Komizo, Morphology and crystallography of bainite transformation in a single prior-austenite grain of low-carbon steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2013) 2683–2689. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1610-5>.
- [162] P.M. Kelly, A. Jostsons, R.G. Blake, The orientation relationship between lath martensite and austenite in low carbon, low alloy steels, *Acta Metall. Mater.* 38 (1990) 1075–1081. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(90\)90180-O](https://doi.org/10.1016/0956-7151(90)90180-O).
- [163] A. Eres-Castellanos, L. Morales-Rivas, J.A. Jimenez, F.G. Caballero, C. Garcia-Mateo, Effect of Ausforming on the Macro- and Micro-texture of Bainitic Microstructures, *Metall. Mater. Trans. A.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06363-w>.
- [164] T. Furuhashi, H. Kawata, S. Morito, T. Maki, Crystallography of upper bainite in Fe-Ni-C alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 431 (2006) 228–236. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.06.032>.